

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук

На правах рукописи



**Банних Игорь Олегович**

**МЕТАЛЛОВЕДЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ  
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ СТАЛЕЙ  
АУСТЕНИТНОГО КЛАССА**

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка  
металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант  
доктор физико-математических наук, профессор  
Глезер Александр Маркович

Москва–2020

<b>Введение</b>	4
<b>Глава 1. Современное состояние исследований и применения высокоазотистых аустенитных сталей</b>	12
1.1. Введение .....	12
1.2. Основные факторы, определяющие актуальность создания высокоазотистых аустенитных сталей .....	12
1.3. Исторический экскурс .....	15
1.4. Способы введения азота в сталь .....	20
1.5. Формирование структуры высокоазотистых аустенитных сталей при термической обработке .....	23
1.6. Физико-механические свойства высокоазотистых аустенитных сталей	28
1.7. Свариваемость высокоазотистых аустенитных сталей .....	38
1.8. Коррозионные свойства высокоазотистых аустенитных сталей .....	41
1.9. Применение высокоазотистых аустенитных сталей .....	43
1.10. Выводы по главе 1 .....	53
<b>Глава 2. Основные закономерности структурообразования в высокоазотистых аустенитных сталях</b>	54
2.1. Особенности формирования зеренной структуры аустенита .....	54
2.2. Влияние высокоградиентной направленной кристаллизации на структуру высокоазотистых аустенитных сталей .....	66
2.3. Влияние режима горячей прокатки на структуру ВАС.....	71
2.4. Изучение кинетики роста зерен аустенитной фазы .....	75
2.5. Влияние энергии дефектов упаковки на структуру и свойства высокоазотистых сталей .....	86
2.6. Влияние концентрации азота на фазовый состав высокоазотистых сталей ....	95
2.7. Процессы старения высокоазотистых аустенитных сталей .....	100
2.8. Влияние легирования бором на структуру и свойства высокоазотистой аустенитной стали .....	108
2.9. Выводы по главе 2 .....	116
<b>Глава 3. Особенности механических свойств высокоазотистых аустенитных сталей</b>	120
3.1. Закономерности влияния структуры, сформированной термической и термопластической обработками, на механические свойства высокоазотистых аустенитных сталей.....	120
3.2. Вязко-хрупкий переход и особенности разрушения ВАС при ударном нагружении .....	135
3.3. Особенности циклической прочности и усталостной долговечности высокоазотистых аустенитных сталей .....	151
3.4. Выводы по главе 3 .....	161

<b>Глава 4. Анализ коррозионной стойкости высокоазотистых сталей</b>	164
4.1. Структурные особенности коррозионного поведения высокоазотистых аустенитных и мартенситных сталей .....	164
4.2. Исследование коррозионной стойкости высокоазотистых аустенитных сталей 04X22AG17N8M2Ф и 07X20AG9N8MФ .....	168
4.3. Влияние состояния поверхности на коррозионную стойкость ВАС 05X22AG15N8M2Ф в агрессивных средах .....	172
4.4. Выводы по главе 4 .....	177
<b>Глава 5. Развитие количественных методов анализа влияния легирования на поведение азотистых аустенитных сталей при коррозионном и деформационном воздействиях</b>	178
5.1. Анализ влияния легирования на стабильность аустенита азотистых сталей	178
5.2. Анализ количественных корреляций температуры вязко-хрупкого перехода с легирующими элементами в азотистых сталях .....	182
5.3. Анализ влияния содержания азота на механизм деформации и усталостные свойства ВАС .....	185
5.4. Количественная оценка объемного эффекта мартенситного превращения в ВАС	188
5.5. Построение фазовой диаграммы стали Cr–Mn–N с переменным содержанием марганца расчетным методом .....	197
5.6. Контролируемое ионное азотирование коррозионностойких сталей аустенитного и мартенситного классов .....	201
5.7. Выводы по главе 5 .....	212
<b>Глава 6. Основные принципы рационального легирования и деформационно-термической обработки высокопрочных азотистых сталей со структурой аустенита</b>	215
6.1. Направления дальнейших исследований высокоазотистых аустенитных сталей .....	215
6.2. Основные принципы создания перспективных ВАС .....	220
6.3. Предпочтительные области применения перспективных высокоазотистых аустенитных сталей .....	226
6.4. Выводы по главе 6 .....	227
<b>Заключение</b> .....	228
<b>Список литературы</b> .....	232
<b>Приложения. Акты опробывания результатов диссертационной работы</b> .....	251

**Актуальность работы**

Коррозионностойкие аустенитные стали на протяжении многих лет являются важным конструкционным материалом практически для всех отраслей промышленности – от пищевой и медицинской до авиакосмической и атомной энергетики. В то же время возможности повышения физико-механических и коррозионных свойств традиционных низкоуглеродистых хромоникелевых аустенитных сталей в настоящее время практически исчерпаны. По сравнению с ними высокоазотистые аустенитные стали (ВАС) обладают более высокими показателями статической и циклической прочности, вязкости разрушения, коррозионной стойкости и стабильности аустенита при существенно меньшем содержании никеля, что делает их перспективным конструкционным материалом, отвечающим современным требованиям промышленности.

Несмотря на то что к настоящему времени разработано значительное количество ВАС различных составов, некоторые их свойства, связанные с принципиальной особенностью ВАС – с использованием в качестве основного легирующего элемента азота, образующего с железом и другими легирующими элементами твердый раствор внедрения, ограничивают их реальное применение. Представляется важной научной задачей установить закономерности формирования структурно-фазового состояния ВАС и его влияния на их физико-механические характеристики и служебные свойства, определить границы легирования, оптимальные параметры термической и термомеханической обработки, что позволит в максимальной степени реализовать уникальные свойства ВАС и в то же время избежать проявления негативных особенностей данных сталей в условиях применения их в качестве конструкционного материала.

В настоящей работе проведено систематическое исследование влияния легирования на физико-механические свойства и коррозионную стойкость ВАС, определены границы их рационального легирования и условия их применения в зависимости от структурно-фазового состояния.

**Цель работы** – детальное и систематическое изучение структуры и свойств рационально легированных азотистых аустенитных сталей для разработки материаловедческих основ создания высокопрочных азотсодержащих коррозионностойких сталей с уникальным комплексом эксплуатационных характеристик и для уточнения сферы их целесообразного использования.

В работе были поставлены и решены следующие **основные научные задачи**:

1. Детально исследованы закономерности структурообразования в ВАС на различных этапах технологического передела.
2. Проанализированы особенности формирования важных для практического применения механических свойств ВАС.
3. Изучены условия реализации высокой коррозионной стойкости в зависимости от химического состава и способов деформационной и термической обработок ВАС.
4. Проанализированы факторы, влияющие на деформационную стабильность аустенитной структуры и эксплуатационных характеристик ВАС.
5. Сформулированы основные принципы рационального легирования и термомодеформационной обработки ВАС для реализации комплекса высоких механических и коррозионных свойств.
6. Уточнены основные области целесообразного применения ВАС и проведено опробование оптимально легированных сталей для получения заданного комплекса свойств.

### **Методы исследования**

Экспериментальные плавки проводили в открытых индукционных печах, металл разливали в слитки массой 25 и 48 кг. Применялся последующий электрошлаковый переплав. Горячую деформацию осуществляли ковкой на молотах и прокаткой на стане ДУО с получением полосы шириной 100 мм. Заготовки стали переплавляли в специализированной вакуумной установке УВНЭС-4 для высокоградиентной кристаллизации. Выплавку и направленную кристаллизацию проводили в среде аргона при температурном градиенте на фронте роста

200 град/см. Рентгеноструктурные исследования выполняли с использованием рентгеновских дифрактометров Shimadzu в фильтрованном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении и ДРОН-4-07 в фильтрованном  $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Твердость по Виккерсу определяли с помощью твердомера Wolpert 402 MVD, а твердость по Роквеллу – с помощью твердомера WILSON 3JR. Структурные исследования проводили на световых микроскопах Neophot-2 и OLYMPUS GX51, оснащенных компьютерной системой анализа изображений, на сканирующем электронном микроскопе LEO 430i с приставкой Oxford Instruments для локального рентгеноспектрального анализа, на просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100л при ускоряющем напряжении 100 кВ, на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160 кВ. С применением светового микроскопа МБС-10 измеряли параметры изломов – полуширину губ среза и глубину зоны стабильного роста трещины на поверхности изломов.

Испытания на растяжение осуществляли на цилиндрических образцах диаметром 4 мм с длиной рабочей части 20 мм на установке Instron 3382 в соответствии с ГОСТ 1497. Для испытаний на ударную вязкость использовали стандартные образцы Шарпи с V-образным надрезом и образцы Менаже с U-образным надрезом. Испытания на ударный изгиб проводили в соответствии с ГОСТ 9454 при температурах 20, -20, -60, -80, -100, -115, -196 °С на копре Zwick/Roell РКР 450 с записью диаграммы деформирования. Испытания на усталость в условиях изгиба с вращением с частотой 50 Гц выполняли с использованием гладких цилиндрических образцов и образцов с концентратором напряжений – V-образным надрезом.

Изменение массы образцов при коррозионных исследованиях оценивались с помощью весов фирмы Sartorius с точностью до пятого знака. Скорость растворения пластин определяли методом непрерывного измерения веса по наклону нормированной кривой. Нормирование осуществляли делением текущих значений массы на значение, зафиксированное в начале эксперимента (через 10–15 с, в течение которых устанавливалось равновесное состояние в жидкой среде после подвешивания ячейки). Испытания на коррозионное растрескивание под

напряжением проводили в 3,5%-ном водном растворе NaCl по схеме чистого изгиба при постоянной нагрузке (по методу Брауна) на базе 100 ч при 20 °С. Использовали призматические образцы размером 55×10×10 мм с V-образным надрезом.

Энергию дефекта упаковки (ЭДУ) оценивали по измеренной равновесной ширины расщепления полных скользящих дислокаций в ГЦК-решетке на две частичные дислокации Шокли [87]:  $a/2\langle 110 \rangle \rightarrow a/6\langle 112 \rangle + a/6\langle 112 \rangle$ . Использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM-200СХ (ускоряющее напряжение 160 кВ).

### **Научная новизна диссертационной работы:**

1. Построена фазовая диаграмма хром-марганцевой высокоазотистой аустенитной стали с переменным содержанием марганца и зависящего от него равновесным содержанием азота. Установлены положения границ аустенитной области для диапазона температур 500–1600 °С в зависимости от содержания марганца и азота. Показано, что с повышением концентрации марганца снижаются температуры солидус и ликвидус, при этом температурный интервал между ними изменяется немонотонно, достигая максимума (68 °С) при 12% Mn и минимума (47 °С) при 20% Mn. Обнаружена сильная зависимость от содержания марганца температуры существования охрупчивающей  $\sigma$ -фазы.

2. На примере стали 05X20Г10НЗАМФ показано, что основным механизмом разрушения в интервале вязко-хрупкого перехода стали после закалки от 1100 °С и выдержки при 850 °С является образование ГЦК-фасеток внутризеренного разрушения, сдвиговых и плоских ямок, языков сдвига и фасеток межзеренного разрушения. Предложена модель образования ГЦК-фасеток скола в высокоазотистых аустенитных сталях, заключающаяся в облегчении скольжения дислокаций в предшествующем разрушению состоянии и последующего разрушения при напряжении ниже предела текучести материала.

3. Определена энергия дефектов упаковки для высокоазотистых аустенитных сталей различного химического состава. Для всех исследованных составов повышение содержания элементов внедрения, а также суммарного содержания марганца и никеля повышает энергию дефектов упаковки.

4. Определена энергия активации роста зерен аустенита высокоазотистых аустенитных сталей различного состава в процессе высокотемпературной термической обработки. Установлено, что энергия активации роста зерна аустенита при рекристаллизации в интервале температур 900–1100 °С определяется преимущественно зернограничной диффузией основных компонентов сплава, а в интервале температур 1100–1200 °С преобладают процессы объемной диффузии.

5. Применительно к высокоазотистым аустенитным сталям продемонстрирована эффективность прогнозирования температуры вязко-хрупкого перехода и коррозионной стойкости по параметру деформационной нестабильности аустенита Md30. Показано, что в отличие от традиционных аустенитных сталей, для которых этот параметр соответствует температуре превращения 50% аустенита в мартенсит при 30% деформации растяжением, для высокоазотистых аустенитных сталей он является условной величиной вследствие повышения стабильности аустенита.

6. Впервые показано, что для высокоазотистых аустенитных сталей объемный эффект превращения при распаде метастабильного аустенита может быть отрицательным и приводить к формированию растягивающих напряжений, что отличает высокоазотистые аустенитные стали от традиционных аустенитных сталей, для которых этот объемный эффект всегда положительный. Показано, что хром и никель практически не влияют на объемный эффект превращения, который целиком и полностью определяется содержанием азота и марганца.

7. Установлено, что при высоком содержании марганца (около 17%) аустенитная фаза сохраняет стабильность при охлаждении до криогенных температур. При более низком содержании этого элемента охлаждение до криогенных температур вызывает протекание мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -превращения.



Установлено, что старение высокоазотистых аустенитных сталей в интервале температур 500–800 °С приводит к гомогенному распаду пересыщенного  $\gamma$ -твердого раствора с образованием изоморфных частиц нитрида CrN.

8. Показано, что в процессе горячей деформации и отжига Cr-Mn-Ni высокоазотистой аустенитной стали, содержащей 0,11% бора, образуется карбонитридная фаза  $B_{13}N_{13}C_{74}$  с ГПУ-решеткой, обладающая низкими прочностными и упругими свойствами, что существенно снижает ударную вязкость исследованной стали по сравнению с аналогичными Cr-Mn-Ni высокоазотистыми аустенитными сталями, не содержащими бора.

9. Определены температурный интервал нагрева и длительность изотермической выдержки для процесса собирательной рекристаллизации сталей типа 0X20AG12H4 и высокоазотистых аустенитных сталей, дополнительно легированных молибденом, ванадием и ниобием, обеспечивающие требуемые прочность и твердость за счет формирования необходимого размера зерна  $\gamma$ -фазы.

10. Установлено максимальное содержание марганца и азота в высокоазотистых аустенитных сталях, способствующие формированию сжимающих остаточных напряжений при распаде метастабильного аустенита в процессе старения составляющее 3,8; 14,2 и 24,8% Mn при содержании азота 1,1; 0,9 и 0,7% соответственно.

11. Разработана оригинальная рентгеновская методика определения остаточных напряжений и содержания азота в  $\gamma$ -твердом растворе высокоазотистых аустенитных сталей и азотированных аустенитных сталей, основанная на разделении вкладов в величину периода решетки  $\gamma$ -фазы упругих напряжений и содержания внедренного азота с использованием особенностей упругой анизотропии ГЦК-решетки аустенита.

### **Практическая значимость работы состоит в следующем:**

1. Разработаны сталь 05X16Г7АМФ (патент РФ № 2425905) и сталь 02X20AG10H4МФБ (патент РФ № 2421538) и режимы их термической и термопластической обработок, в соответствии с которыми проведена их выплавка и

горячая деформация в НИЦ «Курчатовский институт»–ЦНИИ КМ «Прометей». Сталь 05X16Г7АМФ по уровню прочности и коррозионной стойкости превосходит применяющуюся аналогичную сталь 10X14Г92СА, а сталь 02X20АГ10Н4МФБ по сочетанию прочностных, пластических и магнитных свойств значительно превосходит применяющуюся аналогичную немецкую сталь типа 05X24АГ7Н18М4, что позволило рекомендовать эти стали в качестве материала перспективных немагнитных деталей судовых конструкций. В соответствии с проведенными испытаниями получен Акт внедрения от 19.08.2019 г.

2. Разработана сталь 04X21Г11Н3АМФ (патент РФ № 2367710), предложены режимы ее термической и термопластической обработок, в соответствии с которыми проведена выплавка и горячая деформация во ФГУП «ВИАМ». Установлено, что по уровню прочности сталь 04X21Г11Н3АМФ превосходит аналогичные полуфабрикаты из применяющихся в настоящее время отечественных и зарубежных аналогов немагнитных сталей AISI 304 и серийной немагнитной стали 07X21Г7АН5. В соответствии с проведенными испытаниями получен Акт опытного опробывания от 12.09.2019 г.

3. Разработана технология высокоградиентной направленной кристаллизации стали 05X22АГ15Н8М2Ф, позволившая получить слитки с повышенными прочностью, пластичностью и более однородным распределением микротвердости по сечению по сравнению с литыми заготовками, полученными традиционным способом.

**Личный вклад автора** заключается в инициативе постановки, планирования и выполнения работы по теме диссертации, основывающейся на результатах собственных экспериментов и аналитическом рассмотрении современных научных знаний о химическом составе, структурных превращениях, физико-механических, коррозионных и технологических свойствах ВАС. Большая часть результатов, изложенных в диссертации, получены лично автором, другая часть – при его активном участии в работе совместно с коллективами соавторов.

**Положения, выносимые на защиту**

1. Развитие принципов формирования структурно-фазовых состояний при термических и деформационных воздействиях и подходов к выбору легирующих элементов для управления структурой и свойствами ВАС Fe–Cr–Mn–Ni, Fe–Cr–Mn–Ni–Mo–V–Nb.
2. Зависимость от состава легирующих элементов чувствительности характеристик зеренной структуры аустенита ВАС к температуре и времени отжига.
3. Существование температурно-временных режимов термической обработки ВАС, при которых структура зерен аустенита Fe–Cr–Mn–Ni стали становится сравнимой со структурой зерен аустенита стали Fe–Cr–Mn–Ni–Mo–V–Nb, дополнительно легированной Mo, V и Nb, при сопоставимой прочности.
4. Установление взаимосвязи энергии активации роста зерен аустенита ВАС с величиной энергии дефектов упаковки.
5. Количественная оценка влияния легирования аустенитообразующими элементами внедрения (углерод и азот) и замещения (никель и марганец) на величину ЭДУ во взаимосвязи с прочностными свойствами исследованных ВАС.
6. Получение количественных данных о влиянии режима термической обработки в температурном интервале 550–1200 °С, выполняемой послековки, на механические свойства ВАС.
7. Установление структурных особенностей механизма разрушения ВАС в интервале вязко-хрупкого перехода.
8. Установление эффективности использования параметра деформационной стабильности аустенита  $Md_{30}$  (температуры превращения 50% (об.) аустенита в мартенсит при деформации на 30%) для прогнозирования температуры вязко-хрупкого перехода и количественной оценки влияния легирующих элементов на коррозионную стойкость ВАС.
9. Установление факта отсутствия склонности ВАС 04X22AG17H8M2Ф и 07X20AG9H8MФ к коррозионному растрескиванию под напряжением в 3,5%-ном водном растворе NaCl.

10. Установление влияния легирования ВАС на величину объемного эффекта распада метастабильного аустенита  $\gamma \rightarrow (\alpha + Cr_2N)$ , определение условий легирования, при которых в ВАС возникает нежелательный отрицательный объемный эффект.

11. Определение влияния легирования бором на структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства ВАС.

12. Построение основанной на термодинамических расчетах фазовой диаграммы Fe–Cr–Mn ВАС с переменным содержанием марганца и соответствующим ему равновесным содержанием азота.

### **Степень достоверности результатов**

Обоснованность и достоверность результатов исследований, содержащихся в диссертационной работе, определяются выполнением всех фазово-структурных исследований с использованием комплекса современных приборов и оборудования для изучения структуры и фазового состава, проведением экспериментов по определению механических и технологических свойств на стандартных образцах с применением для этого высокоточных испытательных машин производства всемирно известных фирм. Для сопоставления собственных экспериментальных результатов со сведениями, известными из зарубежных и российских научных публикаций, использовались современные методы компьютерной обработки.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы доложены на следующих международных и российских конференциях: IV Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур», Москва, 8–10 апреля 2008 г.; XIV Международная научно-техническая конференция «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов и конструкций», Санкт-Петербург, 28–29 октября 2008 г.; XIV Международная научно-техническая конференция «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов и конструкций», Санкт-Петербург, 28–29 октября 2008 г.; 3-я Международная научно-техническая конференция

«Металлодеформ-2009», Самара, 3–5 июня 2009 г.; VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва, 7–10 ноября 2017 г.; IX Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур», Москва, 24–26 апреля 2018 г.; Всероссийская научно-техническая конференция «Высокопрочные стали для аэрокосмической техники и технологии их производства», Москва, 6 сентября 2019 г.; VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва, 19–22 ноября 2019 г.; XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 1-4 октября 2019 г.; Научные чтения, приуроченные к 115-летию члена-корреспондента РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов», Москва, 17–18 сентября 2020 г.

# ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

## 1.1. Введение

Высокоазотистыми аустенитными сталями (ВАС) обычно называют стали, содержащие не менее 0,3% N. Для получения аустенитной ГЦК-структуры у таких сталей требуется легирования элементами, увеличивающими растворимость азота и стабилизирующими ГЦК-решетку. Основными элементами, обладающими этими качествами, являются хром и марганец, которые имеют высокую (более 20%) растворимость в железе. Эффективность большого числа элементов аустенитообразователей и стабилизаторов аустенита хорошо изучена. Типичные ВАС содержат менее 0,1% С, 18–22% Cr, 16–22% Mn, а нередко также добавки ванадия, молибдена и других нитридообразующих элементов.

Два последних десятилетия исследования структуры, фазовых превращений и физико-химических свойств ВАС занимают большое место в научной деятельности материаловедов практически всех промышленно развитых и особенно развивающихся стран мира. Сталям этого класса помимо нескольких сотен научных публикаций посвящено более десяти международных конференций.

## 1.2. Основные факторы, определяющие актуальность создания высокоазотистых аустенитных сталей

Развитие большинства важнейших областей техники невозможно реализовать без использования маломагнитных, стойких к воздействию коррозионно-активных сред материалов с высокими технологическими свойствами, позволяющими наиболее экономичными методами изготавливать детали и конструкции различных размеров и форм. В течение многих десятилетий основным материалом, удовлетворяющим этим качествам, остаются коррозионностойкие стали аустенитного класса.

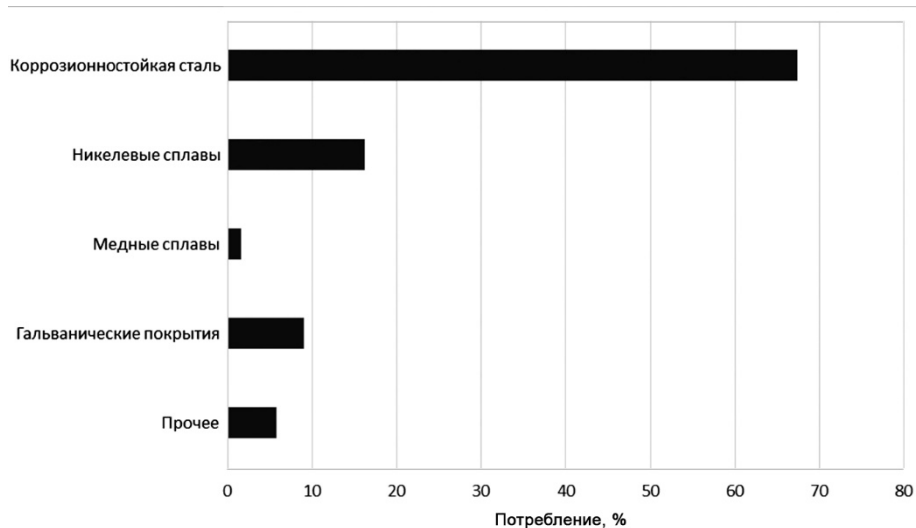
В 2009 г. в мире было произведено коррозионностойких сталей более

30 млн т, из них доля сталей аустенитного класса составила около 55%. Темпы роста рынка коррозионностойких сталей достигли 6% в год, существенно опережая темпы роста общего производства стали в мире. Для их производства использовалось, по данным компании International Nickel Study Group (INSG), 67,4% всего добываемого в мире никеля (рисунок 1-1). Можно отметить, что данное соотношение за последнее десятилетие изменилась незначительно. По имеющимся в открытой публикации данным, к концу 2020 г. мировое производство никеля составит 2,426 млн т., а потребление оценивается на уровне 2,278 млн т. (в 2016 г. произведено 1,694 тыс. т никеля, а потребление составило 1,601 млн т). Избыток произведенного никеля по отношению к затребованному промышленностью никогда не приводил к снижению цены на этот металл. За последнее десятилетие стоимость 1 т никеля на лондонской бирже металлов возросла с 9 до 16 тыс. дол.

Изложенное определяет необходимость разработки новых экономичных аустенитных сталей нового типа с пониженным содержанием никеля по сравнению с традиционными аустенитными сталями, легированными 8–12% Ni. Одним из эффективных решений получения и стабилизации аустенитной структуры у этих сталей является введение в их состав азота, обладающего значительной растворимостью в железе. Известно, что увеличивать растворимость азота в низкоуглеродистых высокохромистых сталях можно целенаправленным легированием, плавкой под повышенным давлением азота и другими способами.

К основным факторам, определившим целесообразность разработки аустенитных сталей с низким содержанием никеля, легированных азотом, можно отнести экономические, экологические, технологические и физико-химические.

*Экономические* причины обусловлены ростом потребности в использовании никеля для новых направлений техники (жаропрочные материалы, материалы для криогенной техники, электронная техника и др.) при одновременном росте объема его потребления в производстве коррозионностойких аустенитных сталей.



**Рисунок 1-1.** Использование никеля в различных отраслях промышленности (2009 г.)

Из данных, приведенных на рисунке 1-1 следует, что именно коррозионно-стойкие аустенитные стали, на производство которых расходуется около двух третей всего добываемого никеля, являются главным источником экономии никеля.

## *2. Экологические*

Нарушение природных условий, а также неизбежность вредных воздействий на организм людей, осуществляющих добычу никеля, возрастают с ростом потребности в использовании этого металла. Этим вредным воздействием не проявляет азот, который в неограниченных количествах доступен из воздуха.

## *3. Технологические*

Добыча никеля и технология его переработки с целью получения требуемой чистоты по содержанию примесей более трудоемки и энергоемки, чем изготовление азотированного хрома или нитрида кремния, которые применяются как шихтовые материалы для введения в состав стали азота.

## *4. Физико-химические*

Азот растворяется в железе, образуя с ним твердый раствор внедрения, что вызывает рост прочности сплавов при незначительном влиянии на пластичность и вязкость разрушения. По уровню прочности такие сплавы могут существенно



(в 2-3 раза и более) превосходить традиционные аустенитные стали, не уступая им в коррозионной стойкости, особенно в таких средах, как морская вода.

### **1.3. Исторический экскурс**

Идея использовать азот, способствующий образованию и стабилизации аустенита, для легирования сталей различных типов имеет длительную историю.

Как было показано, первым стимулом, не потерявшим своего значения до сегодняшних дней, было стремление экономить дорогой никель, являющийся основным легирующим элементом в коррозионностойких сталях аустенитного класса. Этот стимул вызвал практически во всех промышленно развитых странах активные исследования с целью создания экономно-легированных никелем или вообще не содержащих этого элемента аустенитных сталей.

Поскольку никель является сильным аустенитообразующим элементом, наиболее очевидным представлялась его замена таким эффективным аустенитообразующим элементом, как марганец. В стандарты ряда стран были введены стали, содержащие до 10% Mn, а также до 0,25% N, растворявшегося в металле, содержащем много марганца. В таких сталях было уменьшено содержание никеля: например, содержание никеля в аустенитных сталях серии 200 (AISI, США) составляет 3,5–6%, что в 2-3 раза ниже, чем в традиционных аустенитных сталях серии 300. Интенсивно проводились разработки по замене в аустенитных сталях никеля марганцем в 1930–1940 гг. в Германии, которая, не имея на контролируемых ей территориях месторождений, представляющих интерес для добычи никеля, в довоенные годы покупала никель за рубежом, а с началом войны потеряла эту возможность.

Однако высокомарганцевые стали с пониженным содержанием никеля все же заметно уступали по сопротивлению коррозии традиционным хромоникелевым аустенитным сталям. При этом было отмечено, что механические свойства и коррозионная стойкость Cr–Ni, и особенно Cr–Ni–Mn, аустенитных сталей улучшались при наличии в их составе азота.

Опыты по легированию стали азотом в печах с повышенным давлением азота над расплавом, проводились еще в начале XX в., однако только к середине

этого века были получены целенаправленно легированные азотом стали [1, 2]. Тогда же были выплавлены и Cr–Ni–Mn–N стали аустенитного класса. На такие стали в 1970-е гг. было получено немало патентов. По большей части держателями патентов были крупные металлургические компании США. Большинство из этих патентов имели «зонтичный» характер и не повлекли за собой в то время создание промышленного производства ВАС. Освоенные в производстве хромомарганцевые стали с относительно невысоким содержанием азота не были полноценными заменителями хромоникелевых аустенитных сталей для важных практических назначений.

Рассматривая ранние этапы развития работ по аустенитным высокоазотистым сталям, необходимо коротко напомнить об исследованиях, которые оказали значительное влияние на практические возможности создания таких сталей. К ним относятся работы по оценке влияния химического состава стали и давления азота, контактирующего с расплавом и кристаллизующимся металлом, на получение в значимых количествах азота в жидкой и затвердевшей стали. Стимулом для всесторонних исследований стало не только стремление к экономии никеля с целью снижения стоимости стали, но и возможность обеспечения многих бурно развивающихся направлений промышленности более надежными в эксплуатации материалами. Многочисленные исследования продемонстрировали большие возможности получения у таких сталей уровня и сочетания физико-механических и коррозионных свойств, превосходящих характерные для традиционных Cr–Ni и Cr–Ni–Mn аустенитных сталей. Можно напомнить, что прочность ВАС, как правило, в 2-3 раза и более превышает прочность традиционных хромоникелевых аустенитных сталей, например типа X18H9, при близких по величине показателях пластичности и вязкости.

В 1969 г. в СССР вышла в свет монография М. В. Приданцева с соавторами «Высокопрочные аустенитные стали», в которой были обобщены полученные к тому времени данные о растворимости азота в расплавах и слитках хром-марганец-никелевых сталей, а также о их фазовых превращениях, структуре и свойствах [3]. Из рассмотренных в этой монографии сталей наибольшее

использование нашла коррозионностойкая сталь 08X18H5Г12ФБ (ННЗБ) в качестве сортового проката, поковок и штамповок. А еще через два года была опубликована монография [4], в которой, в частности, рассмотрена высокоазотистая сталь 0X21Г17АН5.

Можно отметить успешно развивавшиеся с начала 1970-х гг. работы болгарских ученых А. Балеvского и И. Димова, создавших установку для литья с газовым противодавлением, запатентованную в ряде стран, в том числе и в СССР [5]. Такая установка обеспечила получение повышенного содержания азота не только в жидком, но и в закристаллизованном металле, для которого оно было «сверхравновесным» (по сравнению с «равновесным», то есть получаемым при нормальном давлении азота) [6]. На основе этих разработок по инициативе Ц. В. Рашева на заводе при научно-исследовательском институте «НИПКИТОКС» (Болгария, г. Перник) были построены промышленные установки для литья с противодавлением азота, позволявшие выплавлять слитки массой до 5 т, в дополнение к которым впоследствии были добавлены установки для электрошлакового переплава под давлением [7, 8]. Появилась возможность получать заготовки из высокоазотистых сталей с равномерным распределением азота по всему объему.

В исследованиях влияния давления и азота и условий термической обработки на структуру и физико-химические свойства сталей, выплавленных по болгарской технологии, активное участие приняли и советские ученые. Трое из них в 1981 г. были удостоены награды академии наук Болгарии «Земля и технические науки». К сожалению, возможности разработок болгарских ученых не были в должной мере реализованы, однако имели большой международный резонанс. В Болгарии в 1989 г. состоялась вторая международная конференция по высокоазотистым сталям. По исследованию выплавленных в Болгарии сталей со сверхравновесным содержанием азота было опубликовано несколько совместных работ [9, 10]. Определенным итогом исследований таких сталей явилась работа О.А. Банных и В.М. Блинова, опубликованная в журнале «Steel Research» [11]. В ней рассмотрена кинетика процесса прерывистого распада аустенита с

образованием перлитоподобных колоний нитрид хрома–феррит, предложены способы подавления, или ослабления этого эффекта, отрицательно влияющего на комплекс механических свойств.

К началу 1980-х гг. в СССР, ряде стран Европы и США было выполнено много исследований, посвященных низкоуглеродистой стали, легированной 18% Cr, 18% Mn и содержащей 0,5% N. На заводах компании Energietechnik Essen GmbH (Германия) эта сталь производится под маркой P900N и ее модификаций P900NMo и P 2000. Она с успехом применяется для бандажных колец электрогенераторов. Она изготавливается методом электрошлакового переплава под давлением азота (ЭШПД) [12].

В 1980-е гг. начали активно развиваться исследования азотистых сталей также в Швейцарской высшей технической школе Цюриха под руководством проф. М. Шпейделя [13-17]. Особо следует отметить выполненные в этой организации систематические исследования растворимости азота в жидком железе и легированных сталях при повышенном давлении [18]. В результате этих работ для железа и его сплавов более чем ста составов были получены количественные данные о влиянии марганца, хрома, молибдена, никеля и ванадия (как при раздельном, так и при комплексном введении) на растворимость азота при температуре 1600 °С и давлениях азота до 100 бар. Данные впоследствии были учтены при разработке технологии получения высокоазотистых аустенитных сталей с необходимым комплексом свойств. Однако использование плавки под давлением приводит к удорожанию производства, и этот метод затруднительно применять в промышленном масштабе, особенно если такая плавка выполняется в индукционной печи. В связи с этим до настоящего времени в условиях масштабного промышленного производства метод плавки под давлением для ВАС, как правило, используется, только в таких случаях, когда требуются особо высокие эксплуатационные свойства изделия.

В это же время в СССР (а позже в России) активно развивались исследования, направленные на разработку и производство немагнитных высокопрочных легированных азотом сталей для конструкций специального судостроения.

Основная роль в этих работах принадлежала Институту конструкционных материалов «Прометей» при участии Института металлургии им. А.А. Байкова. Сложность при решении задачи заключалась в ограничении использования для легирования не только дорогого никеля, но и марганца, который, испаряясь в процессе дуговой сварки, образует с кислородом летучие окислы, оказывающие вредное воздействие на организм сварщика. Сталь с равновесным содержанием азота, удовлетворяющая требованию ограничения содержания марганца 9%, с необходимым уровнем прочности была создана [19]. Выплавка легированной азотом стали выполнялась наиболее распространенным методом: с использованием азотированного феррохрома в качестве шихтового материала, что обеспечивало заданное содержания азота.

Можно отметить выполненные в России исследования высокохромистых сталей с очень низким содержанием углерода и сверхравновесным содержанием азота (полученным в Болгарии), в которые марганец как легирующая добавка вообще не вводился, а стабилизация аустенитной структуры осуществлялась хромом и азотом. Первый вариант такой стали содержал 2% Ni, а последующие исследования показали возможность вообще исключить никель и создать сталь на основе Fe–Cr–(1,0–1,4%) N [20, 21]. После гомогенизации при 1200 °С и отпуска при 400 °С прочность стали составляла 1250 МПа при относительном удлинении до 50% и сужении поперечного сечения до 40%.

В Институте электросварки им Е.О. Патона был развита эффективная технология введения азота в аустенитные экономичные стали с помощью плазменно-дугового метода [22, 23]. Для легирования стали азотом использовалась азотно-аргонная плазма заданного состава, при этом отпадала необходимость включать в число шихтовых материалов азотированные ферросплавы, а содержание азота в затвердевшем металле могло быть достаточным для получения аустенитной структуры. Слитки по рассматриваемой технологии начали изготавливать уже в 1983 г. [24].

В Институте металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины проф. В.Г. Гаврилюком успешно развивались исследования особенностей

распределения азота и углерода в аустените, результаты которых нашли обобщение в монографии «Высокоазотистые стали: структура, свойства, производство, применение», изданной в Германии в 1999 г. [25]. В этой монографии содержится термодинамический анализ взаимодействия растворенных атомов азота с элементами замещения, дислокациями и дефектами упаковки в многокомпонентных твердых растворах. Показано принципиальное различие в распределении азота и углерода в кристаллической решетке аустенита, проведена оценка физико-химических свойств сталей рассматриваемого типа. Заслуживают внимания также сведения о способах производства и применении высокоазотистых сталей.

Развитие работ по целенаправленному легированию азотом сталей, в частности коррозионностойких, во многом базировалось на диаграммах состояния, построенных экспериментально, а начиная с 1990-х гг., и расчетными методами (например, с помощью программы ThermoCalc). Диаграммы состояния Fe–N, Fe–Cr–N, Fe–Cr–Ni–N, Fe–Cr–Mn–N стали незаменимым подспорьем для установления влияния химического состава и температуры на растворимости азота в ГЦК- и ОЦК-решетке сталей [26]. Можно отметить, что справочник «Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа», изданный в России в 1986 г., выдержал в Японии два издания.

#### **1.4. Способы введения азота в сталь**

К настоящему времени разработаны способы промышленного получения коррозионностойких сталей с весьма низким содержанием углерода (элемента резко уменьшающего растворимость азота в расплавах), такие, например, как аргонно-кислородное обезуглероживание (AOD). Это упростило технологические возможности промышленного производства высокоазотистых сталей и применение ряда методов введения азота в сталь. Перечислим наиболее эффективные (часть методов выплавки ВАС подробно рассмотрены в работах Фойхтингера и Штайна [27], а также Рашева [28]).

1. *Использование азотированных ферросплавов* (прежде всего ферромарганца и феррохрома), а в некоторых случаях – нитридов (например, нитрида кремния). Реже используются азотированные металлы – марганец и хром. Существует несколько способов введения азота посредством азотированных ферросплавов или сплавов: в качестве шихтовых материалов, добавляемых в расплав или в ковш непосредственно перед разливкой, выплавка отдельно в двух печах основного металла и азотированных ферросплавов и смешение этих расплавов при одновременной разливке. Для снижения потери азота в процессе плавки и затвердевания слитка может быть использовано повышенное давление азота над расплавом.

2. *Электрошлаковый переплав под давлением азота (ЭШПД)* с использованием электродов, в которые азот не вводился. При этом в шлак вводятся азотсодержащие материалы, например  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Распространен также метод ЭШПД с использованием комбинированных электродов, в которые механически вводятся (обычно в виде гранул) азотированные ферросплавы, упомянутые выше.

3. *Плавка с противодавлением азота*, упомянутая в предыдущем разделе, которая может совмещаться с последующим ЭШПД.

4. *Плазменный дуговой переплав (ПДП)* с использованием азотной, а чаще азотно-аргонной плазмы. Этот метод позволяет не применять азотированные ферросплавы, при этом регулируя концентрацию азота в плазмообразующем газе, а также его давление в плавильной камере, получать в стали сверхравновесное содержание азота.

5. *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)* с использованием в качестве исходных материалов, необходимых для осуществления СВС, железной окалины, нитрида и оксида хрома. Реактор для получения методом СВС высокоазотистой стали в количестве более 1 кг был изготовлен и успешно опробован на заводе «Ижсталь».

6. *Методы порошковой металлургии* в различных вариантах. К их числу, прежде всего, можно отнести газовое азотирование стальных гранул с

последующими прессованием, спеканием и гомогенизирующими отжигами, механоактивацию смесей порошков стали и азотированных ферросплавов.

Получение в расплавленном металле высоких концентраций азота – лишь первая часть процесса производства ВАС. Более сложной задачей является необходимость сохранить азот в затвердевшей стали в концентрациях, необходимых для стабилизации аустенита. Затвердевание стали, как правило, начинается с образования кристаллов  $\delta$ -феррита, в котором растворимость азота невелика, что приводит к развитию деазотирования. В результате не только снижается содержание азота, но и по причине образования пористости ухудшается качество слитка. На растворимость азота в  $\delta$ -феррите можно воздействовать введением легирующих элементов, которые эту растворимость увеличивают, а также путем создания повышенного давления азота над кристаллизующимся металлом. Так, для стали, содержащей 18 % Cr и 18 % Mn, повышение давления над расплавом до 1,2 бар приводит к тому, что кристаллизация протекает, минуя область образования  $\delta$ -феррита [29] (рисунок 1-2).

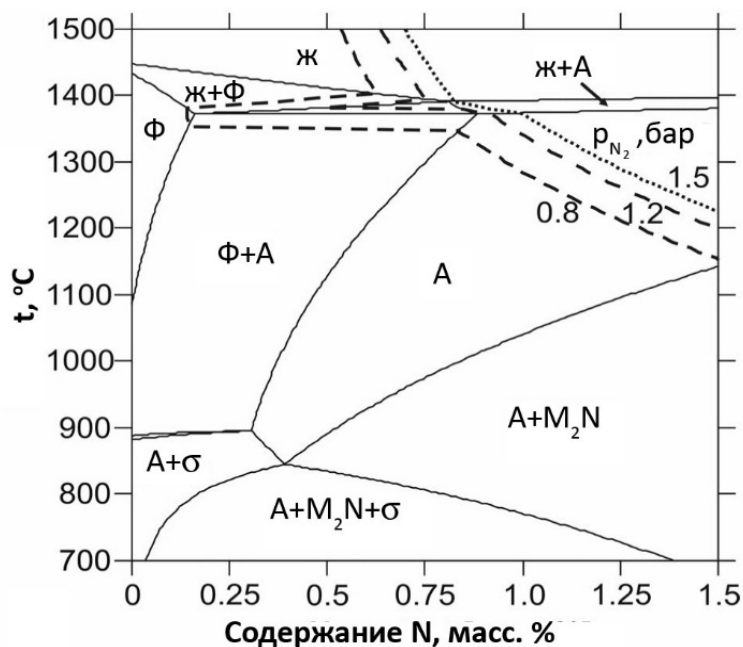


Рисунок 1-2. Расчетная фазовая диаграмма ВАС, содержащей 18% Cr и 18% Mn [29]

Желаемый результат можно получить также увеличением скорости

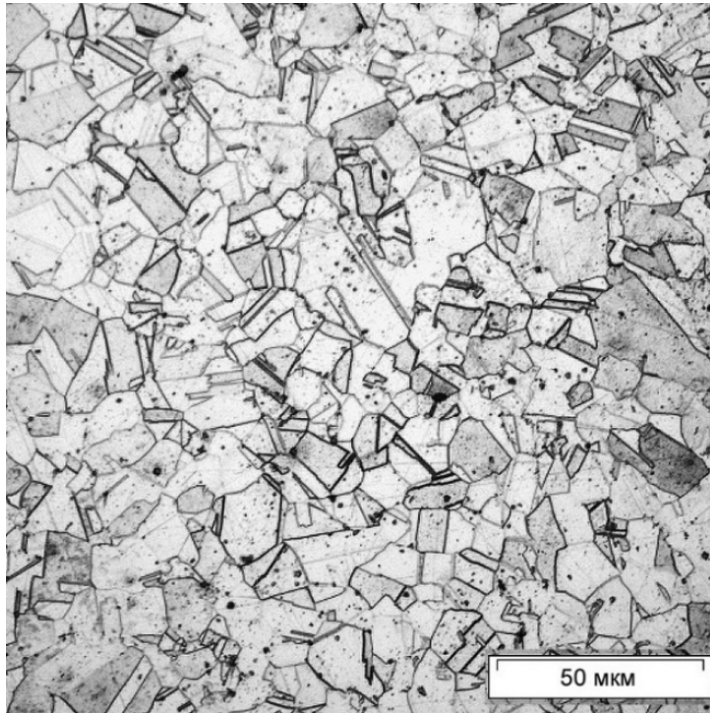


затвердевания стали до значений, приводящих к «неравновесной» кристаллизации, что практически может быть достигнуто при переохлаждении расплава в процессе затвердевания в область «жидкость + феррит + аустенит» или «жидкость + аустенит» в соответствии с диаграммой состояния. Благоприятным для осуществления этого является факт, что область «жидкость + феррит» занимает узкий интервал температур. Весьма эффективно для корректировки состава ВАС с целью получение наиболее высокого содержания азота использовать термодинамические расчеты с применением программы ThermoCalc. Это хорошо иллюстрируют диаграммы, приведенные в работе [30].

Многочисленные лабораторные эксперименты и опыты промышленного масштаба показали отрицательные качества сталей с «чрезмерным» содержанием азота (за исключением случаев необходимости получения особых функциональных свойств, например таких, как коррозионная стойкость изделий медицинского назначения). Повышение содержания азота сверх достаточного для стабилизации аустенитной структуры стали в условиях охлаждения в область низких температур или под действием холодной пластической деформации нежелательно, а часто и недопустимо. Оно, не обеспечивая значимого повышения прочности, вызывает, по крайней мере, четыре эффекта, резко ухудшающих позиции ВАС в качестве конкурентов традиционных коррозионностойких сталей: повышение температуры вязко-хрупкого перехода; затруднение свариваемости; уменьшение технологической пластичности при повышенных температурах; снижение коррозионной стойкости.

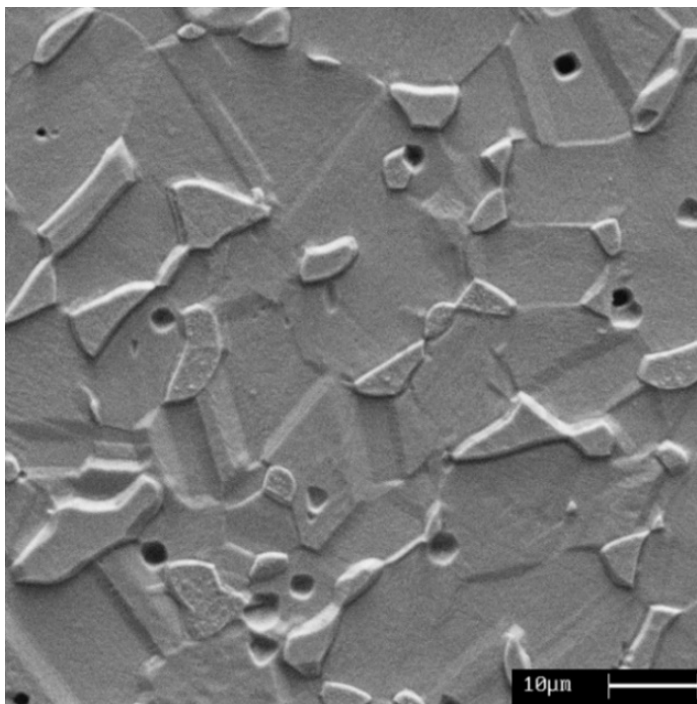
### **1.5. Формирование структуры высокоазотистых аустенитных сталей при термической обработке**

Влияние условий термической обработки на структурно-фазовое состояние ВАС рассматриваются в большинстве анализируемых работ (влияние термопластических воздействий на формирование мартенситных фаз обсуждается в последующих разделах обзора).



**Рисунок 1-3.** Структура ВАС после отжига при 1100 °С, 1ч

0,45–0,5%) приводит к образованию  $\delta$ -феррита по границам зерен аустенита.



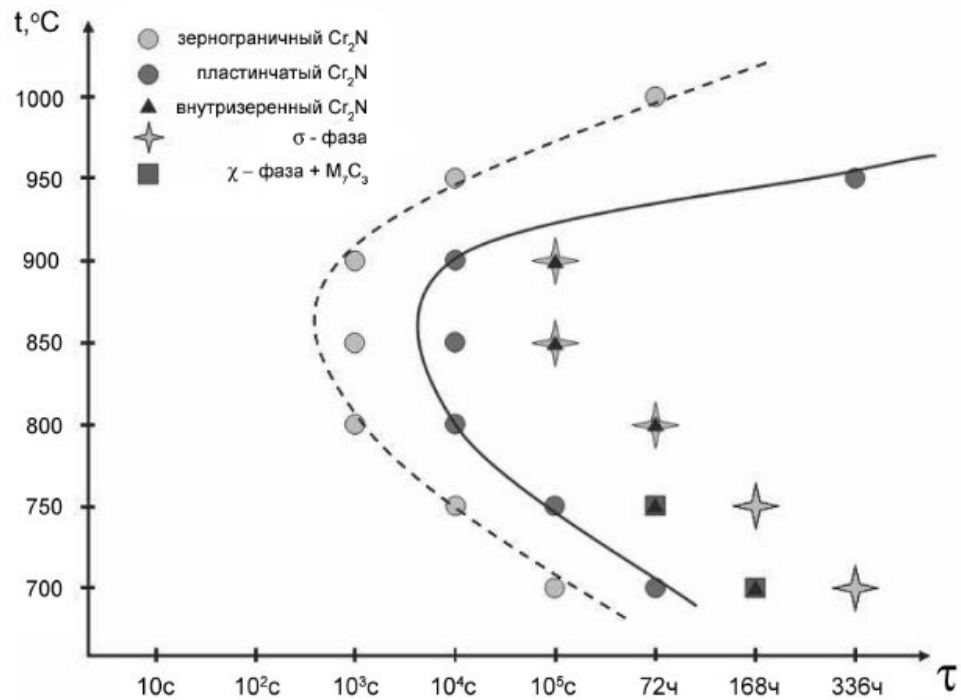
**Рисунок 1-4.** Выделение  $\delta$ -феррита по границам аустенитного зерна ВАС, содержащей 0,4% N, после отжига при 1200 °С, 2 ч

После изотермического отжига в области температур образования однофазной структуры  $\gamma$ -твердого раствора у типичных ВАС наблюдаются рекристаллизованные зерна аустенита с большим количеством двойников отжига (рисунок 1-3).

Повышение температуры в случае наличия в составе ВАС значительного количества ферритообразующих элементов – Mo, V, Nb – при достаточно низком содержании азота (менее

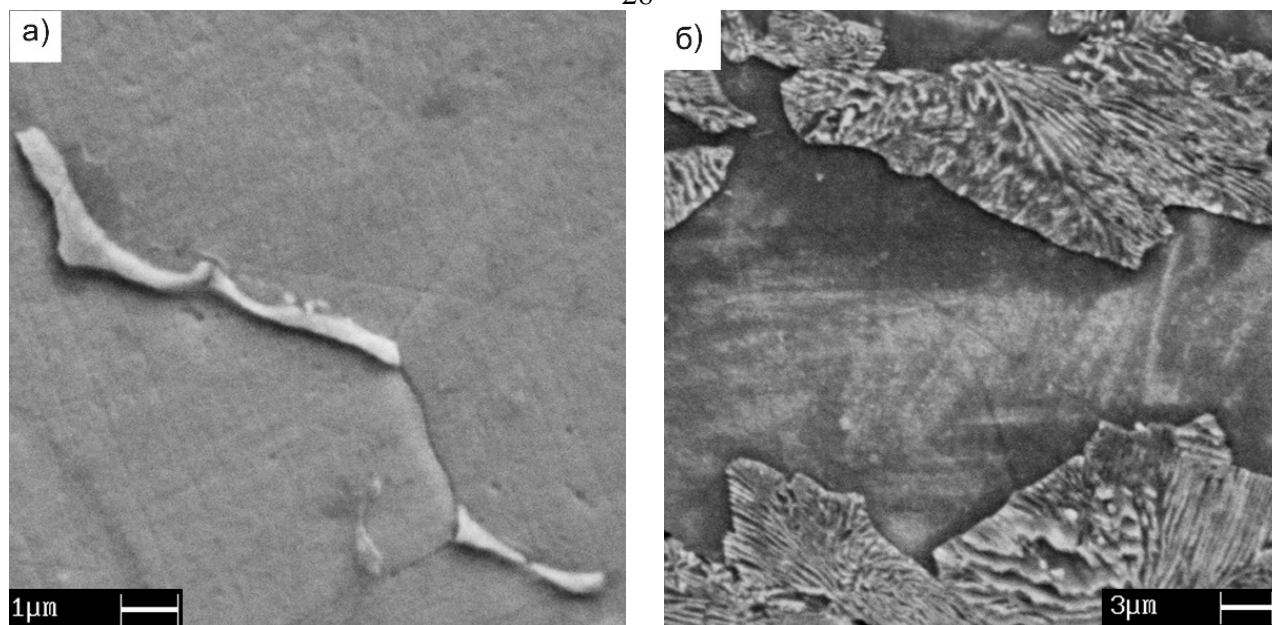
На рисунке 1-4 приведена полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-430i во вторичных электронах структура ВАС состава 0,05% C – 19,8% Cr – 10,3% Mn – 3,9% Ni – 0,9% Mo – 0,2% V – 0,4% N после высокотемпературного отжига. Наблюдаются выделения второй фазы по границам зерна аустенита. Рентгенофазовый анализ показал наличие более 10% ферритной фазы.

При температурах отжига ниже границы стабильности  $\gamma$ -твердого раствора формирование структурно-фазового состояния ВАС происходит по трем вариантам (рисунок 1-5) [31].



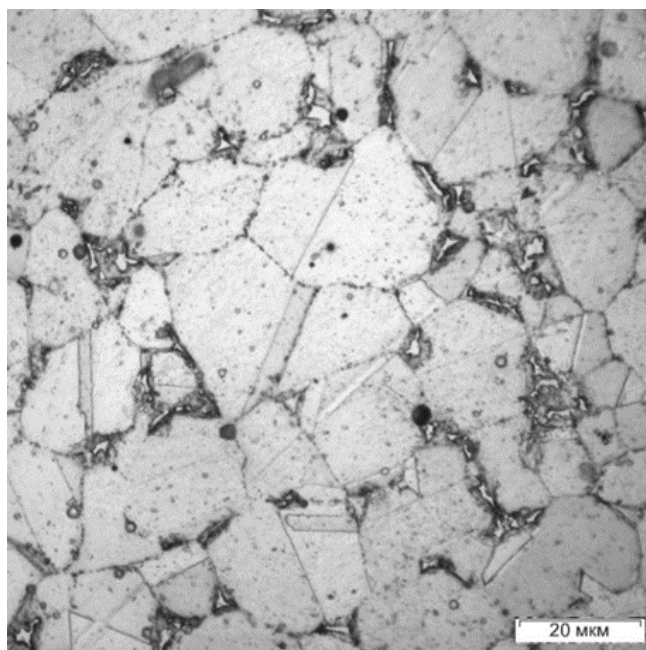
**Рисунок 1-5.** Изменение фазового состава ВАС 18Cr-18Mn-2Mo-0,9N в процессе изотермических отжигов [31]

В области температур отжига, граничащих с температурой рекристаллизации зерна аустенита (900 °C и выше), с увеличением времени выдержки наблюдается последовательное выделение зернограничных частиц (рисунок 1-6а) и перлитоподобных колоний (рисунок 1-6б). При выдержках несколько десятков часов выделение дисперсных внутрезеренных колоний нитрида хрома Cr₂N в сочетании с большим количеством ферритообразующих элементов приводит к изменению фазового состава в этих областях. Образовавшаяся  $\sigma$ -фаза обладает высокой твердостью ( $HV_{0,5} > 600$ ).



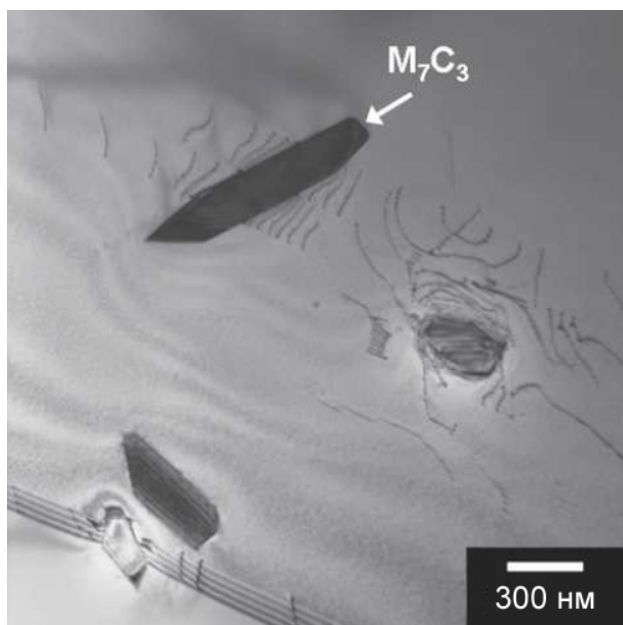
**Рисунок 1-6.** Выделения нитридов хрома в ВАС: а – зернограничные нитриды, сталь 20% Cr–14% Mn–3% Ni–1% Mo–0,2% V–0,53% N, отжиг при 1000 °С, 3 ч; б – перлитоподобные нитриды, сталь 21% Cr–15% Mn–8% Ni–0,8% Mo–0,2% V–0,57% N, отжиг при 950 °С, 6 ч

При температурах вблизи пика на ТТ-кривой к процессу распада  $\gamma$ -твердого раствора присоединяется выделение  $\sigma$ -фазы, в основном на границах зерен и на тройных стыках вследствие обеднения этих участков азотом.



**Рисунок 1-7.** Структура ВАС, содержащей 0,62% N, после отжига при 700 °С, 5 ч Выделение  $\sigma$ -фазы, прерывистый распад аустенита

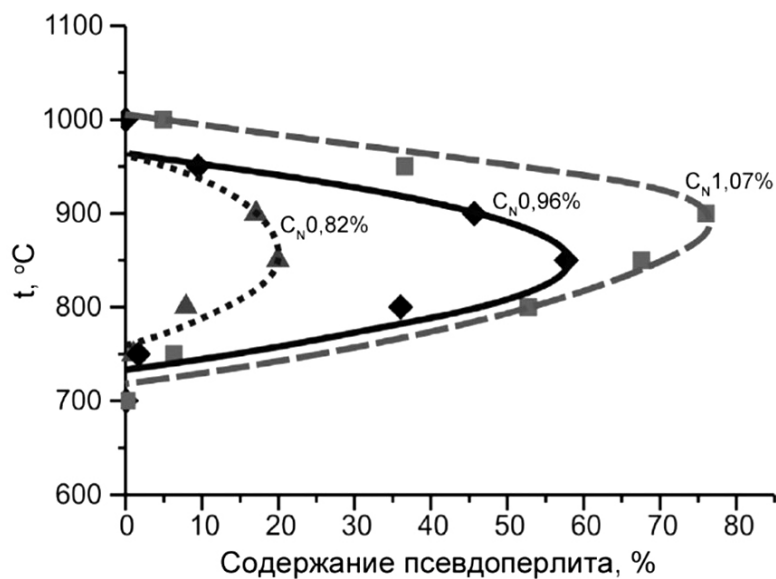
На рисунке 1-7 приведена структура ВАС состава 0,05% С – 21,0% Cr – 10,2% Mn – 3,2% Ni – 1,2% Mo – 0,15% V – 0,62% N после изотермического отжига при 700 °С в течение 5 ч. Связывание азота в перлитоподобных колониях нитрида хрома в сочетании с большим количеством ферритообразующих элементов привело к изменению фазового состава в этих областях. Образовавшаяся  $\sigma$ -фаза обладает высокой твердостью ( $HV_{0,5} > 600$ ).



**Рисунок 1-8.** Частицы карбида  $M_7C_3$  на границе зерна аустенита [32]

При температурах отжига ниже  $650^\circ C$  кроме рассмотренных фаз выделяются карбиды типа  $M_7C_3$  и  $\chi$ -фаза. При малых количествах избыточных фаз прочностные свойства ВАС сохраняются или даже несколько возрастают, а ударная вязкость значительно снижается [32]. При дальнейшем распаде  $\gamma$ -твердого раствора с образованием большого количества перлитоподобных колоний ухудшается весь комплекс механических свойств. Выделение карбидов типа  $M_7C_3$  и  $\chi$ -фазы может оказать некоторое положительное влияние на механические свойства при условии малого размера частиц этих фаз (рисунок 1-8).

Главным фактором, определяющим скорость выделения нитрида хрома из аустенита по механизму прерывистого распада, является степень пресыщенности аустенита азотом, которая зависит от содержания в стали и других легирующих элементов.



**Рисунок 1-9.** Прерывистый распад азотистого аустенита с выделением перлитоподобной структуры нитридов хрома [29]

Как правило, элементы, повышающие растворимость азота в аустените, замедляют скорость формирования нитрида хрома, сдвигая в сторону больших выдержек температурную зависимость степени распада аустенита с образованием перлитоподобной феррито-нитридной смеси (рисунок 1-9) [29, 33–35].

## 1.6. Физико-механические свойства высокоазотистых аустенитных сталей

Горячая технологическая пластичность ВАС, оцениваемая способностью к деформации необходимой величины методами прокатки,ковки,штамповки и другими, в основном определяется возможностью сохранять в условиях деформирования гомогенную аустенитную структуру. Формирование ферритной составляющей, выделение частиц нитрида хрома, а при температурах ниже 900 °С образование также  $\sigma$ -фазы может существенно снизить деформационную способность стали. Таким образом, на фазовых диаграммах химический состав стали, по возможности, должен соответствовать точкам, удаленным вглубь области аустенита. Так, согласно результатам термодинамических расчетов в среде программы ThermoCalc можно полагать, что при содержании 0,7–1,1% N и 17–21% Cr горячая технологическая пластичность стали, легированной 18% Mn, будет высокой [29]. Для этого температура нагрева перед деформированием должна быть достаточной для растворения нитрида хрома, но недостаточной для попадания в температурный интервал существования  $\delta$ -феррита.

Для многих ВАС, содержащих не более 0,6–0,7% N, время до начала прерывистого распада составляет многие сотни секунд [33]. Это позволяет качественно осуществлять пластическую обработку слитков массой несколько тонн, а также полуфабрикатов и изделий средних размеров в широком диапазоне температур. Однако при «чрезмерном» содержании азота замедлить процесс прерывистого распада невозможно, поэтому температурный интервал высокой технологической пластичности стали не превышает 150–200 °С, что при необходимости высоких степеней деформирования требует частых промежуточных подогревов, особенно в случае обработки массивных заготовок и изделий.

При высокотемпературной пластической деформации имеет место развитие процессов динамических возврата и рекристаллизации, которые могут изменять прочность и пластичность металла [34]. Динамическая рекристаллизация (у стали состава 22,58% Cr, 14,94% Mn, 0,42% Ni, 0,56% N, 0,14% C она проявилась после деформации на величину более 40%), измельчая структуру зерен аустенита, может

оказывать положительное воздействие на соотношение между прочностью и пластичностью (таблица 1-1) [35].

**Таблица 1-1.** Механические свойства ВАС при различных температурах прокатки и степенях обжатия [35]

Температура, °С	Степень деформации, %	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$A_U$ , Дж
950	20	1070	855	42,5	139
	40	1090	850	40,3	180
	60	1150	925	38,0	129
1000	20	1070	825	46,3	173
	40	1060	795	44,8	207
	60	1100	845	44,0	165
1050	20	1065	828	45,3	207
	40	1035	760	44,8	217
	60	1125	898	39,3	145
Гомогенизационный отжиг при 1150 °С		918	548	59,0	285

Деформация стабильных ВАС, например стали 18,76% Cr–11,8% Mn–0,48% N–0,041% C–0,02% Al, при температурах 850–750 °С (в случае если время, затраченное на деформацию, еще не вызывает образования нитрида хрома) приводит к упрочнению в результате формирования субструктуры [36].

Как показано в работе [10], уменьшение или подавление прерывистого распада можно осуществить легированием ВАС ванадием, при котором вместо нитридов хрома образуется нитрид ванадия, который выводит из аустенита относительно меньшее количество хрома и равномерно распределяется в объеме металла. Эффективна в этом плане также высокотемпературная термомеханическая обработка, приводящая к формированию «микродуплексной» структуры в результате пластической деформации при температурах, не захватывающих нижнюю ветвь ТТТ-диаграммы прерывистого распада. Такая обработка может быть осуществлена, только если практически возможно (для размеров и массы обрабатываемого образца или детали) переохладение металла ниже «носа» параболы прерывистого распада.

Холодная (при температурах ниже температур развития возврата и рекристаллизации) технологическая пластичность ВАС после термической обработки, которая гомогенизирует структуру аустенита (например, после нагрева до 1100–1150 °С с необходимой выдержкой и быстрым охлаждением), как правило, высокая. В нашей практике удавалось деформировать стабильно аустенитную ВАС прокаткой при комнатной температуре с обжатием 90% за один проход через валки прокатного стана. На пластичность ВАС при комнатной и минусовых температурах деформации влияют (кроме температуры и скорости деформирования) еще, по крайней мере, четыре взаимосвязанных фактора: 1) наклеп (нагартовка) аустенита без изменения фазового состава; 2) химический состав, определяющий энергию образования и связанную с ней величину энергии дефектов упаковки; 3) образование мартенсита деформации; 4) наличие вязко-хрупкого перехода при снижении температуры.

Первый фактор, характеризующийся увеличением плотности дефектов кристаллической решетки в объеме деформируемого тела с увеличением степени деформации, давно и подробно исследован. С ростом плотности дислокаций, вносящих наибольший вклад в увеличение прочностных характеристик, до критического значения  $10^{15}$ – $10^{16}$  м<sup>-2</sup> происходит исчерпание запаса пластичности (если исключить из рассмотрения наноструктурированные стали). Можно напомнить, что плотность дислокаций определяется как суммарная длина линий дислокаций в единице объема деформируемого тела. На практике при наиболее распространенных в технике видах пластической деформации плотность дислокаций по сечению деформируемого тела не является постоянной. Так, например, при прокатке плотность дислокаций уменьшается от поверхности к центральной части деформируемого тела. При этом градиент плотности дислокаций возрастает с уменьшением степени обжатия за проход через валки. Достижение критической плотности дислокаций в поверхностном слое приводит к исчерпанию пластичности. Если в эксплуатационных условиях может иметь место пластическая деформация предельно упрочненной наклепом детали или конструкции, возникают поверхностные трещины, которые в большинстве случаев,



недопустимы в связи с риском разрушения. Однако стабильно аустенитные ВАС, не пересыщенные азотом, способны выдерживать высокие степени холодной пластической деформации без образования макроскопических дефектов.

Второй фактор в настоящее время подвергается интенсивному изучению с детальной оценкой влияния азота на энергию дефектов упаковки (ЭДУ) [37, 38]. Установлено, что при относительно невысоком содержании азота (менее 0,4%) преимущественным механизмом пластического деформирования является скольжение дислокаций всех возможных ориентировок, а процесс двойникования практически подавлен упорядоченным распределением внедренных атомов азота. При содержании в ВАС более 0,7% N наблюдается интенсивное развитие процесса двойникования. В исследовании [39] показано, что знание химического состава позволяет оценить ЭДУ стали только приблизительно.

Однако влияние легирующих элементов на ЭДУ весьма сложное и существенно зависит от основного состава стали. Так, например, нужно учитывать сильное взаимодействие хрома и марганца с углеродом и азотом, трансформацию структуры и фазового состава стали под влиянием изменения концентрации хрома, никеля и марганца. Результаты исследования дали возможность авторам работы [40] заключить, что простых и универсальных уравнений для оценки ЭДУ не существует. Тем не менее в качестве ориентировочной оценки величины ЭДУ предлагается использовать выражение, учитывающее влияние содержаний азота и углерода в ВАС и величины их соотношения [41]:

$$\text{ЭДУ (мДж/м}^2\text{)} = -5,97 + 39,94(\%C + \%N) + 3,81(\%C/\%N).$$

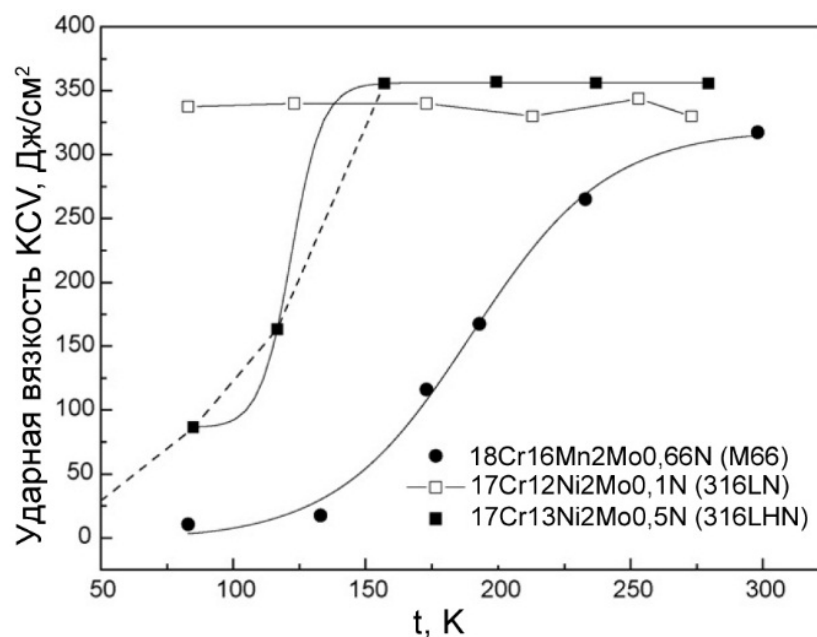
В работе [42] показано немонотонное воздействие азота на величины ЭДУ ВАС в зависимости от других легирующих элементов. Так для Cr–Ni ВАС при малых концентрациях азота происходит снижение ЭДУ, но она растет с повышением содержания азота, для Cr–Mn ВАС влияние азота имеет обратный характер: рост ЭДУ при низких концентрациях азота и уменьшение ЭДУ при повышении концентрации азота.

При недостатке в составе ВАС легирующих элементов, понижающих нижнюю границу стабильности аустенита в область отрицательных температур,

создаются условия, при которых для преодоления активационного барьера превращения аустенита в мартенсит с гексагональной кристаллической решеткой ( $\epsilon$ -мартенсит), или тетрагональной кристаллической решеткой ( $\alpha'$ -мартенсит), требуется дополнительная энергия, источником которой может быть пластическое деформирование. Показано, что объемная доля  $\alpha'$ -мартенсита зависит от величины отношения энергии деформирования к величине ЭДУ. Таким образом, величина ЭДУ в процессе образования мартенсита деформации «управляет» механизмом образования того, или иного типа мартенсита [43]. В первом приближении, при низких значениях ЭДУ преобладающим является образование  $\epsilon$ -мартенсита. При ЭДУ более 20 мДж/м<sup>2</sup> возникают условия для создания дефектов кристаллической решетки, которые являются зародышами  $\alpha'$ -мартенсита. Как правило, образование  $\epsilon$ -мартенсита подавляется при содержании в стали не менее 4% Ni и более 0,1% C, которые резко повышают ЭДУ, при этом  $\epsilon$ -мартенсит может формироваться в безникелевых низкоуглеродистых ВАС, содержащих не менее 10–12% Mn. При значениях ЭДУ, близких к 20 мДж/м<sup>2</sup>,  $\epsilon$ -мартенсит образуется в результате холодной пластической деформации растяжением относительно небольшой величины (5–10%). Деформации большей величины приводят к образованию  $\alpha'$ -мартенсита, замещающего  $\epsilon$ -мартенсит. С увеличением степени деформации при постоянной температуре количество  $\alpha'$ -мартенсита при деформации прокаткой на 40–50% обычно возрастает по линейному закону.

Наличие вязко-хрупкого перехода (ВХП) у ВАС является следствием того факта, что их аустенитная структура сформирована в результате действия азота – элемента внедрения, и ее свойства, прежде всего, зависят от содержания азота (подробно ВХП будет рассмотрен в третьей главе диссертации). Результаты ряда современных исследований показали, что ВХП может иметь место как при недостаточной стабильности аустенита, вызывающей образование мартенсита при охлаждении или пластической деформации, так и при высокой стабильности аустенита и сохранении до криогенных температур ГЦК-структуры.

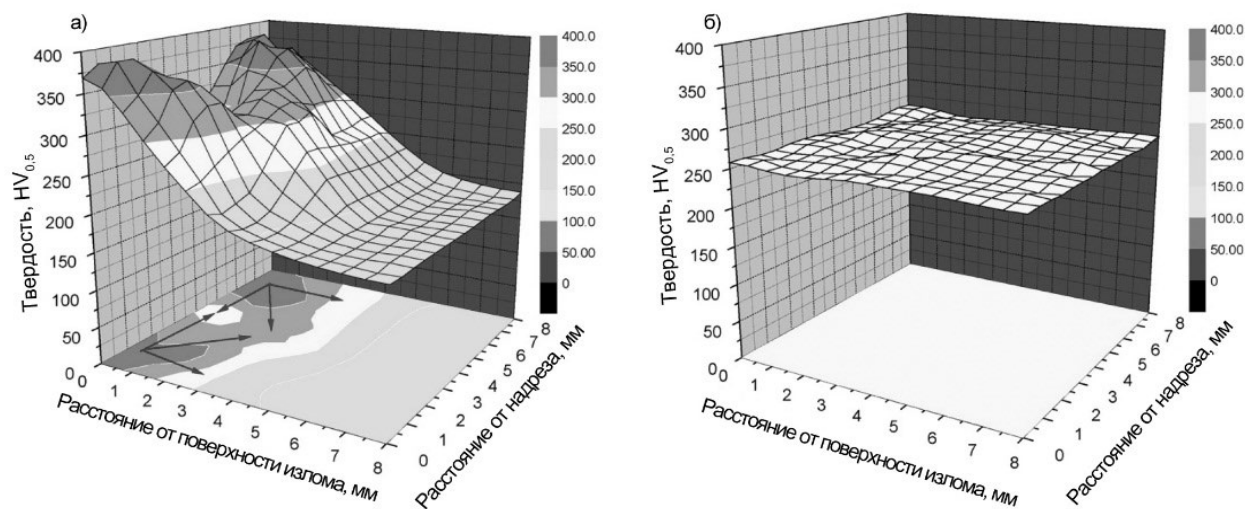
На рисунке 1-10 приведена температурная зависимость работы разрушения при испытании на ударную вязкость образцов типа Шарпи для гомогенизированных стали 316LN состава 17% Cr–12% Ni–2% Mo–0,1% N, стали М66 состава 18% Cr–16% Mn–2% Mo–0,66% N и стали 316LHN состава 17% Cr–13% Ni–2% Mo–0,5% N [44].



**Рисунок 1-10.** Зависимость ударной вязкости от температуры для аустенитных сталей с различным содержанием азота [44]

Рентгенофазовый анализ показал, что у стали 316LN после испытания на ударную вязкость при 77 К обнаруживается значительное количество мартенсита деформации, тогда как сталь М66 сохраняет полностью аустенитную структуру. Ее ударная вязкость при 77 К близка к нулю, у стали 316LN она составляет более 340 Дж/см<sup>2</sup>, а у стали 316LHN (легированной 0,05% N) не превышает 90 Дж/см<sup>2</sup>.

Представляет интерес рассмотреть содержащиеся в работе [44] результаты измерения микротвердости в области, примыкающей к клиновидному надрезу, в том числе на поверхности разрушения (рисунок 1-11).



**Рисунок 1-11.** Микротвердость аустенитных сталей 316LN (а) и М66 (б) после испытания на ударный изгиб при 77 К в зависимости от расстояния от надреза и от поверхности излома [42]

Микротвердость стали 316LN, составлявшая после гомогенизации 185 HV<sub>0.5</sub>, в объеме, примыкающем к поверхности излома на расстояние до 2 мм, увеличивалась почти до 380 HV<sub>0.5</sub>, а с удалением на расстояние до ≈5 мм от излома уменьшилась до исходного (после гомогенизации) значения (рисунок 1-11а). В то же время микротвердость во всем изученном объеме образца ВАС М66, содержащей 0,66% N, оставалась постоянной и равной достигнутой в результате гомогенизации, т.е. 255 HV<sub>0.5</sub> (рисунок 1-11б). Результаты эксперимента являются прямым доказательством хрупкого разрушения исследованной ВАС при сохранении ГЦК-решетки.

Можно отметить, что положение ВАС внутри области аустенита на диаграмме Шеффлера не является критерием, позволяющим однозначно оценивать вероятность вязко-хрупкого перехода. Это заключение вытекает из результатов работы [45]. В ней показано на основании ударных испытаний с последующим электронно-микроскопическим анализом структуры поверхностей излома ВАС двух составов (24% Mn–13% Cr–1% Ni–0,44% N и 24% Mn–18% Cr–3% Ni–0,62% N), что сталь первого состава при –100 °С разрушалась вязко, в то время как сталь второго состава имела явно выраженный характер хрупкого разрушения. Энергия разрушения первой стали при указанной температуре составляла 150 Дж, а второй стали – всего 25 Дж. Между тем сталь второго состава на

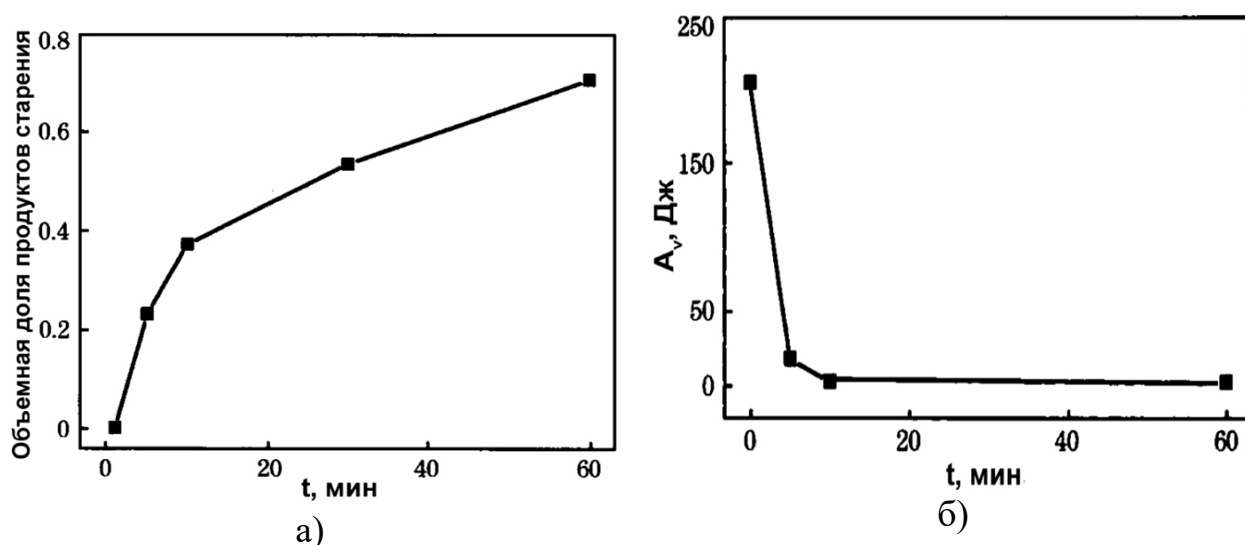
диаграмме Шеффлера располагается существенно дальше от границ аустенитной области.

Учитывая доминирующее влияние содержания азота и значительное влияние углерода в составе ВАС, ряд исследователей предлагают воспользоваться для оценки температуры вязко-хрупкого перехода ( $t_{\text{ВХП}}$ ) эмпирической формулой:

$$t_{\text{ВХП}} = 300[\%N] + 100[\%C] - 303.$$

Из этого выражения следует, что ВАС, предназначенные для эксплуатации в условиях низких климатических температур, должны содержать менее 0,7% N, если содержание углерода в них не превышает 0,1% [46].

Отрицательное влияние «избыточного» азота на комплекс механических свойств и, прежде всего, на проявление вязко-хрупкого перехода рассмотрено в работе [47] на примере ВАС 18Cr–16Mn–12Mo–1,1N. Эта сталь после гомогенизирующего отжига при 1100 °С с последующим охлаждением в воде получила однофазную аустенитную структуру. Построенная по результатам последующих отжигов диаграмма «температура–время–степень превращения» показала, что выдержка при 850 °С в течение 1 мин приводит к развитию распада аустенита с образованием гексагонального нитрида хрома ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). Зависимость объемной доли претерпевшего прерывистый распад аустенита от длительности выдержки при 850 °С приведена на рисунке 1-12а, а изменение величины ударной вязкости



**Рисунок 1-12.** Зависимость объемной доли продуктов прерывистого распада аустенита (а) и работы удара при испытании на ударный изгиб (б) от длительности старения при 850 °С для ВАС 18Cr-16Mn-12Mo-1,1N [47]

при этом – на рисунке 1-12б. Десятиминутная выдержка приводит к полностью хрупкому разрушению. Относительное удлинение при испытании на растяжение составляет менее 2% при резком снижении прочности.

Эффект вязко-хрупкого перехода при температурах ниже температуры этого перехода, когда у ВАС, имеющих стабильную ГЦК-структуру, происходит смена механизма разрушения с вязкого на хрупкий, исследовали многократно. Предлагался ряд механизмов этого «парадоксального» явления. Наиболее обоснованными, по-видимому, являются представления о решающем воздействии на проявление эффекта вязко-хрупкого перехода при сохранении ГЦК-структуры ВАС двух факторов, действующих при высоком содержании азота: резким увеличением предела текучести и упрочнением границ зерен при понижении температуры испытания.

Анализ воздействия условий термической обработки на основные механические свойства ВАС содержится в разделе диссертации 3-1. В этом разделе обзора приведены лишь некоторые результаты, полученные в некоторых исследованиях, которые представляются интересными с точки зрения диссертанта.

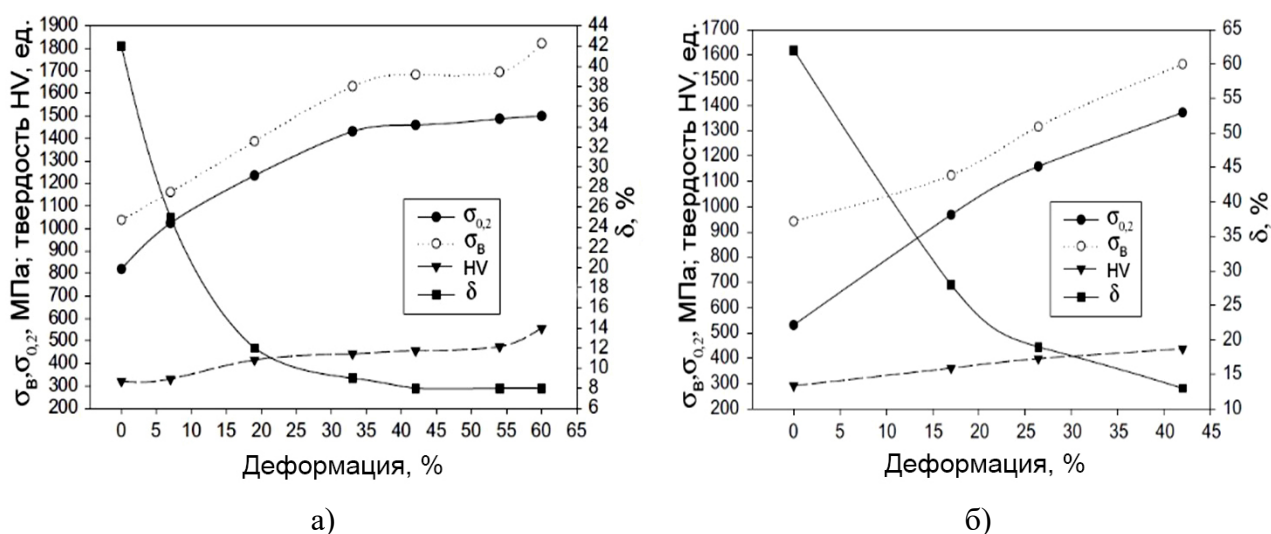
Наиболее распространенной термической обработкой ВАС является отжиг в интервале температур, обеспечивающих протекание процесса рекристаллизации зерна аустенита, с последующим быстрым охлаждением, обычно в воде. Образовавшаяся при таком отжиге зеренная структура аустенита определяет механические свойства ВАС согласно соотношению Холла–Петча ( $D$  – средний размер зерна аустенита):

$$\sigma = \sigma_0 + kD^{-1/2}.$$

Это соотношение выполняется как для предела текучести  $\sigma_{0,2}$ , так и для временного сопротивления разрыву  $\sigma_b$  [48–50].

Для получения высокой прочности в сочетании с достаточной для практических применений пластичностью может быть применена термическая обработка, состоящая из горячей пластической деформации (например прокатки) с окончанием ее при температурах 1000–1050 °С, последующей гомогенизацией и холодной прокатки либо холодной прокаткой без промежуточной

гомогенизации. Указанные виды термопластических воздействий при сохранении на всех стадиях обработки структуру стабильного аустенита использованы в работе [51], в которой изучалась сталь, содержащая 0,04% С, 18,8% Мн, 18,9% Сr, 0,68% N, 0,27% Si, 0,02% Р, 0,001% S. Как следует из данных рисунка 1-13, для рассматриваемой стали можно получить предел прочности более 1400 МПа, предел текучести не ниже 1200 МПа и относительное удлинение около 12%, если не использовать послековки гомогенизацию, и близкие к этим значения с использованием гомогенизации.



**Рисунок 1-13.** Механические свойства ВАС, содержащей 19% Сr, 18% Мн и 0,68% N, после холодной деформации (а) и холодной деформации с промежуточными гомогенизационными отжигами (б) [51]

Для специалистов, работающих над созданием ВАС с заданными свойствами, представляется полезным использовать эмпирические выражения, позволяющие оценивать прочностные свойства сталей, которые содержат 12–21% Сr; 12–22% Мн; 0,01–0,6% С; 0,01–1,5% N; 0–3% Мо; 0,1% V; 0,2–1,15% Si, не менее 0,8% Ni после отжига, обеспечивающего однофазную структуру γ-твёрдого раствора, по химическому составу, среднему размеру зерна аустенита и степени холодной деформации [52]:

*механические свойства как функция состава*

$$\sigma_B = 121,20 [C] + 337,04 [N] - 0,20 [Mn] + 7,74 [Cr] - 4,14 [Si] - 303,47 [P] - 2962,42 [S] - 3,63 [Mo] - 73,42 [Ni] - 46,22 [Cu] - 267,20 [V] + 647,29;$$

$$\sigma_{0,2} = 3,03 [C] + 335,60 [N] + 5,08 [Mn] + 8,41 [Cr] - 9,39 [Si] - 172,71 [P] - 94,95 [S] - 21,94 [Mo] - 15,19 [Ni] - 94,25 [Cu] - 3188,33 [V] + 176,62.$$

*механические свойства как функция состава и размера зерна ( $d$ , мкм):*

$$\sigma_B = 266,08 [C] + 441,1 [N] + 32,41 [Mn] + 21,92 [Cr] - 54,73 [Si] - 602,23 [P] + 1156,23 [S] - 0,82d + 234,57;$$

$$\sigma_{0,2} = 257,69 [C] + 479,49 [N] + 5,74 [Mn] + 1,46 [Cr] - 92,58 [Si] - 449,09 [P] + 7354,36 [S] - 1,07d + 235,17;$$

*механические свойства как функция состава и степени холодной деформации ( $\varepsilon$ , %):*

$$\sigma_B = 680,35 [C] + 603,27 [N] - 19,33 [Mn] - 5,05 [Cr] - 19,04 [Si] + 102,73 [P] - 3066,21 [S] - 75,08 [Mo] - 16,33\varepsilon + 904,87;$$

$$\sigma_{0,2} = 952,39 [C] + 655,23 [N] + 34,28 [Mn] + 1,56 [Cr] - 7,41 [Si] - 736,13 [P] + 7829,12 [S] - 9,95 [Mo] + 22,36\varepsilon + 535,48.$$

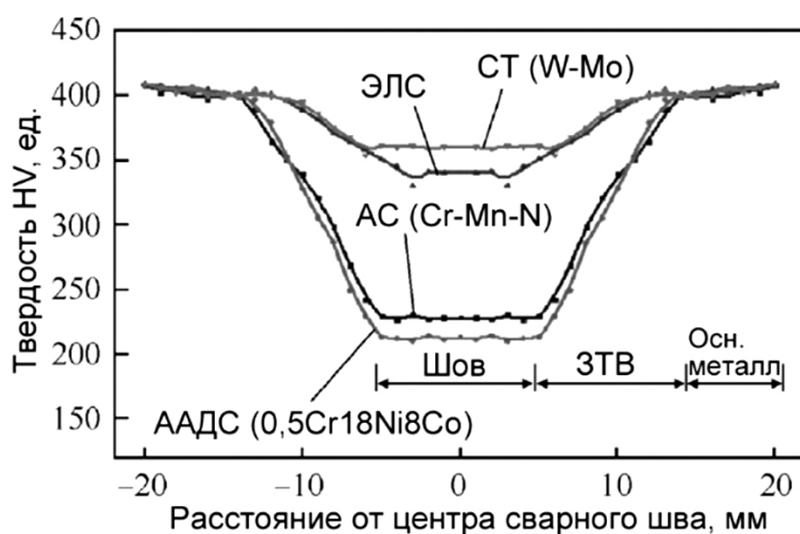
### **1.7. Свариваемость высокоазотистых аустенитных сталей**

Проблемы, возникающие при сварке ВАС, наряду с весьма большими экономическими затратами, практически неизбежными при создании и эксплуатации крупнотоннажных агрегатов для производства и сварки, являются обстоятельствами до настоящего времени лимитирующим применение ВАС в ряде важных отраслей промышленности, в частности для большинства конструкций в тяжелом, энергетическом и транспортном машиностроении, станкостроении и горнодобывающей промышленности. Традиционная сварка плавлением приводит к развитию деазотирования ВАС, образованию трещин в наплавленном металле при затвердевании, трещин в зоне термического влияния (ЗТВ), вызванных ликвационными процессами, а также к пористости. Эти дефекты проявляются тем интенсивнее, чем выше содержание азота в стали.

Сравнение степени влияния различных видов сварки на механические свойства ВАС, содержащей 0,076% С, 19,780% Мн, 17,960% Cr, 0,543% N, 0,340% Si, 0,007% S, 0,051% P можно оценить по данным, приведенным на



рисунке 1-14. Так, дуговая сварка вольфрамовым электродом (ААДС) приводит к снижению в два раза твердости сварного шва по сравнению с основным металлом. Близкие к твердости основного металла значения позволяет получить дуговая сварка электродом из основного металла с покрытием (АС). Существенно меньшее различие в уровне твердости сварного шва и основного металла обеспечивает электронно-лучевая сварка (ЭЛС). Наилучшие показатели механических свойств сварного шва имеет сварка трением (СТ).



**Рисунок 1-14.** Изменение твердости сварного соединения ВАС в зависимости от расстояния от центра шва и типа сварки [53]: АС (SMAW) – автоматическая дуговая сварка; ААДС (GTAW) – автоматическая аргонно-дуговая сварка; ЭЛС (EBW) – электронно-лучевая сварка; СТ (FSW) – сварка трением

Влияние способа сварки на механические свойства ВАС можно оценить по данным таблицы 1-2. В исходном состоянии сталь имела предел прочности 982 МПа, предел текучести 810 МПа, удлинение 45% и ударную вязкость 240 Дж.

**Таблица 1-2.** Механические свойства и твердость сварных соединений безникелевой ВАС [48]

Тип сварки	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	Область разрушения	Твердость, HV
Основной металл	1215	1190	22	Основной металл	410
АС	667	233	10	Шов	228
ААДС	655	411	9,2	Шов	211
ЭЛС	1050	790	10,2	Шов	340
СТ	1065	811	9	Шов	364

Плавление при сварке обуславливает снижение коррозионной стойкости, прочности и вязкости металла ЗТВ. Воздействуя на технологические параметры различных процессов сварки плавлением, можно до некоторой степени уменьшать эти отрицательные эффекты. Таким образом, для получения удовлетворительных

физико-механических свойств ограниченных по размерам деталей и конструкций, состоящих из нескольких соединяемых частей, могут быть эффективными специальные виды сварки, такие как сварка электронным лучом или сварка трением. Сварка трением в тех случаях, когда ее использование возможно, могла бы обеспечить не понижение прочностных свойств соединений, но даже их улучшение, по сравнению с основным металлом, что определяется измельчением зеренной структуры в зоне контакта. Такие результаты сравнительно просто достигаются при сварке трением легкоплавких металлов и сплавов, однако применение этого метода для сталей затруднено рядом неблагоприятных факторов, к ним относятся: высокая температура процесса (1000 °C и выше); необходимость использования специальных устройств, требующихся для жесткого закрепления соединяемых частей, а также защитной атмосферы; износ и разрушение вольфрамовых или молибденовых рабочих инструментов при взаимодействии с содержащей кислород атмосферой при вышеуказанных температурах; деазотирование в зоне контакта рабочего инструмента с соединяемыми частями ВАС, приводящее к ухудшению комплекса механических свойств [53].

Как показано в работе [54], даже при условии минимизации воздействия неблагоприятных факторов, присущих сварке трением (с перемешиванием либо без него), практически бездефектные соединения имеют пониженные, по сравнению с основным металлом, ударную вязкость и сопротивление образованию питтингов, доля которых возрастает с увеличением усилия трения. Следует упомянуть, что в рассматриваемой работе были проведены полномасштабные эксперименты.

Одним из перспективных современных методов сварки является лазерная. В работе [56] показано, что сварка ВАС с использованием CO<sub>2</sub>-лазера уменьшает испарение азота из свариваемого металла по сравнению с использованием лазера на основе иттрий-алюминиевого граната.

### 1.8. Коррозионные свойства высокоазотистых аустенитных сталей

В ВАС азот является легирующим элементом, наиболее эффективно повышающим сопротивление коррозионным воздействиям. В числовых эквивалентах, которые ориентировочно характеризуют стойкость против образования питтингов (PREN) и против общей коррозии (MARC) азот имеет больший положительный коэффициент, чем хром и молибден:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + a\text{N},$$

$$\text{MARC} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 20\% \text{C} + 20\% \text{N} - 0,5\% \text{Mn} - 0,25\% \text{Si},$$

где  $a$  – коэффициент, по данным различных исследований принимающий значения от 16 до 30.

Для ВАС условие сохранения аустенитной структуры ограничивает верхние пределы содержания хрома и молибдена, лимитируя возможность использования положительного воздействия этих элементов на коррозионную стойкость.

Указанные эквиваленты не отражают влияния никеля на коррозионную стойкость. Известно, однако, что никель облегчает образование защитного слоя на подвергающейся коррозионному воздействию поверхности стальных изделий. В то же время, по данным компании Deutsche Edelstahlwerke GmbH, никель неоднозначно влияет на сопротивление ВАС коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН). Не легированные никелем стали имеют высокие значения КРН, а увеличение содержания никеля до 8-10% делает сталь нестойкой против коррозионного растрескивания, особенно в присутствии хлоридов, внешних напряжений или повышенной температуры. При дальнейшем увеличении концентрации никеля сопротивление КРН возрастает.

Большое значение, например для применения в судостроении, имеет коррозионная стойкость ВАС. При этом велика роль холодной пластической деформации и сенсibiliзирующей обработки в развитии коррозионных процессов. В [57] показано, что у стали, содержащей 0,04% С, 0,66% N, 18,4% Cr, 15,6% Mn, 2,19% Mo, 0,24% Si, в 3,5%-ном водном растворе NaCl с увеличением степени холодной деформации (вплоть до 60%) происходит непрерывное уменьшение

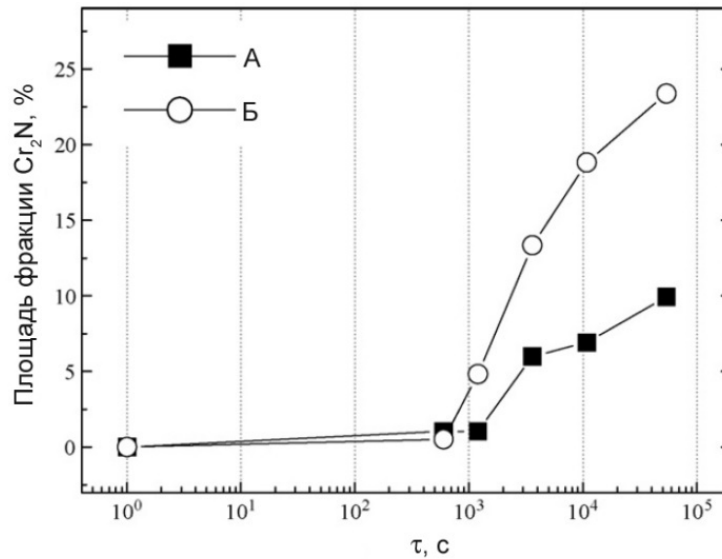
коррозионной стойкости. Частицы  $\chi$ -фазы, образующиеся на границах и в теле зерен при сенсibiliзирующей обработке, вызывают деградацию пассивирующей пленки. Значительное снижение сопротивления коррозии этой стали отмечено в растворах 3,5%-ной NaCl или 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl. Однако выдержка в растворе 0,5M NaOH + 0,5M NaCl не оказала заметного влияния на образование и распределение питтингов.

Азот способствует усилению защитных функций пассивной пленки, препятствуя образованию питтингов, что проявляется, например, в водных растворах 3,5% NaCl и 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl [58, 59]. С увеличением концентрации азота в ВАС уменьшается ее растворение в этих средах. Это связывается с эффектом блокирования точек активного растворения в пассивирующей пленке.

**Таблица 1-3.** Составы исследуемых ВАС и их стойкость к питтинговой коррозии [60]

Сталь	Cr	Mn	Ni	Mo	Si	C	N	PREN
А	17,74	19,04	0,15	3,20	0,20	0,03	0,87	35,756
Б	17,76	19,06	0,14	3,31	0,23	0,03	1,07	41,273

В работе [60] исследовано влияние термических воздействий на питтинговую коррозию ВАС, приводящих к выделению частиц нитрида хрома. Химический состав этих сталей приведен в таблице 1-3. Сталь Б на стадии старения, когда происходит выделение нитрида хрома только вдоль границ зерен, обладает более высоким сопротивлением к образованию питтингов, чем сталь А. С началом формирования перлитоподобных колоний, нарастание которых во времени идет быстрее (рисунок 1-15), у содержащей больше азота стали плавки Б, чем у стали плавки А с более низким содержанием азота, сталь плавки Б теряет указанное преимущество. Электрохимическое исследование показало, что фаза Cr<sub>2</sub>N, входящая в состав перлитоподобных колоний, является наиболее сильным фактором, инициирующим снижение сопротивления образованию питтингов.



**Рисунок 1-15.** Зависимость площади поверхности шлифа, занятой фазой  $\text{Cr}_2\text{N}$ , от длительности старения для ВАС составов А и Б [60]

Для ВАС, имеющих недостаточное количество стабилизирующих аустенит легирующих элементов, например исследованной в работе [55]  $\text{Fe-17,96Cr-9,74Mn-0,03Si-0,33N-0,03C}$  (мас. %), сопротивление образованию питтингов в ЗТВ зависит от содержания и распределения в этой зоне феррита. Образование питтингов происходит на обедненных хромом границах раздела между аустенитом и ферритом и определяется их протяженностью, которая зависит не столько от количества феррита, сколько от формы ферритных зерен.

## 1.9. Применение высокоазотистых аустенитных сталей

### *Использование ВАС в медицине*

Многочисленные эксперименты показали, что ВАС имеют значительно более высокую совместимость с основными элементами крови и живыми клетками человеческого организма, чем традиционные хромоникелевые стали, например, типа AISI316 или 317 [61-66]. Высокая прочность, высокая технологическая пластичность, коррозионная стойкость, усталостная прочность и относительно низкая стоимость открывают для ВАС широкое поле использования в медицине в

качестве ортопедических и зубных имплантов, искусственных суставов и других элементов костной ткани.

Следует отметить, что не содержащие никеля ВАС лишены присущих никельсодержащим сталям эффектов, вызывающих аллергические реакции у более, чем 20% женщин и 5% мужчин в возрасте до 30 лет [62]. Компанией Böhler разработана не легированная никелем сталь P558 (Fe–17Cr–12 Mn–3Mo) для медико-биологических материалов. В настоящее время создана более высокопрочная биосовместимая сталь BIOSSN4, предназначенная для медицинских имплантов [63, 64].

С увеличением содержания азота перечисленные положительные свойства ВАС возрастают. Это объясняется развитием процесса пассивации поверхностного слоя стали, контактирующего с кровью и живыми клетками, увеличивающего сопротивление биокоррозии. Высокая способность ВАС к деформационному упрочнению, сочетающаяся с отсутствием ферромагнитности, позволяет также использовать их для изготовления медицинского инструмента различного назначения.

Важную роль для успешного использования медицинских имплантов играет их стойкость при воздействии многократных нагрузок. Так, согласно данным работы [65], при амплитуде приложенных напряжений 250 МПа ВАС, которая уступает в прочности стали P558, не разрушается при числе циклов нагружения не менее  $2 \cdot 10^6$ .

### ***Применение ВАС для электрогенераторов***

Возможность получения высокой прочности в сочетании с немагнитностью ВАС являются стимулом к развитию работ по применению их для деталей электрогенераторов. Бандажные узлы роторов электрогенераторов являются наиболее нагруженным элементом конструкции турбогенераторов. В США, Японии, Германии и ряде других стран проводились и продолжаются работы по созданию технологичного материала для указанного назначения. Стопорные

кольца электрических генераторов из низкоуглеродистой стали 18Mn–18Cr, легированной азотом в количестве 0,6–0,7%, обладающие немагнитностью, высокой статической и циклической прочностью и пластичностью, а также отличным сопротивлением, разработаны и используются японскими металлургическими компаниями [67]. В результате фундаментальных исследований показано [68, 69] что величина предела текучести 1400МПа у таких сталей достигается после небольшой холодной деформации. При этом имеет место незначительное увеличение пластичности и снижение анизотропии механических свойств. Отмечено отрицательное воздействие углерода на сопротивление коррозионному растрескиванию.

Для деталей электрогенераторов, а также других применений в общем машиностроении, компания Energietechnik Essen GmbH рекомендует ВАС P2000. Эта сталь может содержать до 0,15% С, 18% Cr, 14%Mn, 3% Мо, 0,75-1,0% N, до 1% Si, до 0,3% Ni, до 0,2% V, до 0,25% Nb. Сталь P2000 выплавляют методом ЭШПД, получая слитки массой до 20 т. После гомогенизирующего отжига при 1120–1150 °С в печи с инертной атмосферой сталь имеет предел текучести 615 МПа при относительном удлинении не менее 56,2%. Прочность стали увеличивают холодной деформацией. У образцов, изготовленных из полированных прутков, после прокатки с суммарным обжатием 40% достигается предел текучести 1440 МПа и относительное удлинение 10,2%. После холодной деформации прутки подвергают нагреву до 300-400 °С с регламентированной скоростью 40°С/ч и выдержке 6-12 ч. Работа разрушения стали при испытании на ударную вязкость после вышеописанной обработки составляет, однако, всего 33 Дж, или лишь 10% работы разрушения после гомогенизирующего отжига.

### ***Применение ВАС для утяжеленных бурильных труб***

Австрийская компания SBO/Bohler разработала серию ВАС для немагнитных утяжеленных бурильных труб (таблица 1-4). Стали P530, P550 и P580 находят применение в качестве материала для инструмента для направленного бурения при добыче нефти и газа благодаря сочетанию повышенной прочности,

немагнитности и коррозионной стойкости. Для повышения предела текучести утяжеленных буровых труб более 1000 МПа используется процесс тепловой ковки.

**Таблица 1-4.** Химический состав и механические свойства сталей для немагнитных утяжеленных буровых труб

Сталь	C, %	Cr, %	Mn, %	Mo, %	Ni, %	N, %	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	A, Дж	HRC
P530	< 0,05	13,0–14,0	18,5–20,0	0,4–0,6	<2,0	0,25–0,40	690	830	25	50	122	27,0–37,8
P530 HS	< 0,05	13,0–14,0	18,5–20,0	0,4–0,6	<2,0	0,25–0,40	830	900	25	50	122	30,3–39,3
P540	< 0,05	17,0–19,5	19,0–21,0	0,3–0,8	0,8–1,2	>0,50	830	900	20	50	122	30,3–42,8
P580	< 0,06	20,5–22,0	22,0–24,5	<1,5	<2,5	>0,75	965	1035	20	50	82	37,8–47,0
P650	< 0,06	18,0–19,0	19,5–20,5	1,7–2,0	3,0–4,5	0,55–0,65	965	1035	20	50	82	35,6–45,3
P650 HS	< 0,06	18,0–19,0	19,5–20,5	1,7–2,0	3,0–4,5	0,55–0,65	1242	1277	12	50	110	35,7–46,9
P670	< 0,06	19,5–22,0	19,5–22,0	>2,2	8,5–10,0	>0,6	1103	1172	20	50	108	37,8–47,0

Введение в состав сталей рассматриваемой серии некоторого количества никеля и молибдена, по мнению производителей этих ВАС, способствует повышению коррозионной стойкости, усталостных характеристик и стабилизации аустенитной структуры, позволяя применять их для добычи нефти и газа в экстремальных условиях, в частности при глубоководных разработках. В этих условиях для долгосрочной безопасной службы утяжеленных буровых труб требуются не только немагнитные свойства и коррозионная стойкость, но и повышенная статическая и циклическая прочность, устойчивость к коррозионному растрескиванию под напряжением.

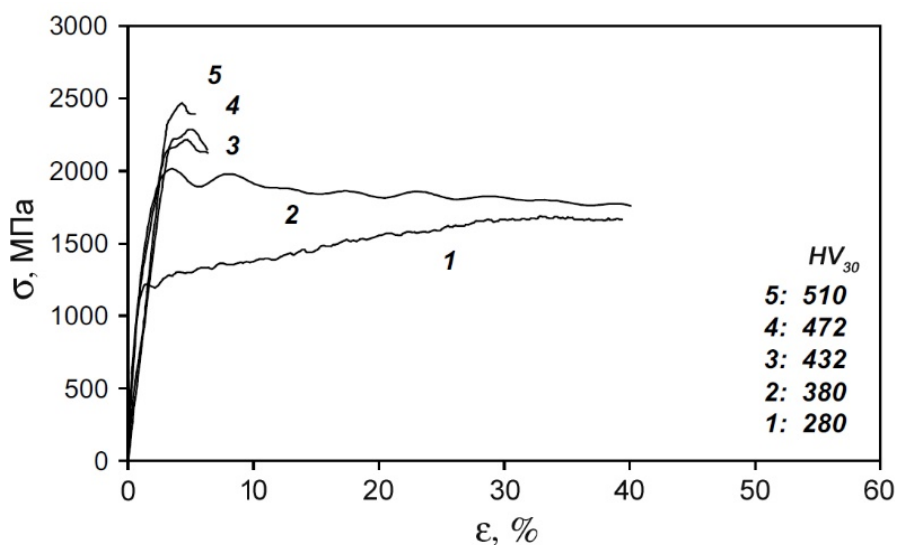
### ***Применение ВАС в условиях ударных воздействий***

В последние 10–15 лет ВАС активно исследуются как перспективные материалы, способные к значительному упрочнению при высоких скоростях нагружения. Их пробуют применять в качестве материала, имеющего высокое сопротивление скоростным ударным нагрузкам, вплоть до скоростей, существенно



превышающих скорость звука [70]. Чувствительность механических свойств ВАС с полностью аустенитной структурой (после гомогенизации) к скорости деформации, которая определяет их эффективность, например, как материала для брони, зависит от трех наиболее важных факторов: 1) содержания азота в пределах, не вызывающих хрупкое разрушение; 2) высокотемпературной термопластической обработки, приводящей к образованию небольшого количества нитридов хрома; 3) холодной пластической деформации (наклепа).

ВАС со структурой стабильного аустенита является высокочувствительной как к квазистатической, так и к динамической пластической деформации на растяжение и сжатие. Испытания на сжатие в условиях динамического деформирования резко увеличивают предел текучести. Упрочнение в таких условиях вызывает снижение пластичности вплоть до хрупкого разрушения для стали P900 0,033% C–0,62% N–18,4% Cr–19,2% Mn–0,3% Si (рисунок 1-16) [71].



**Рисунок 1-16.** Результаты испытаний на сжатие стали P900 после термомеханических обработок на различную твердость

Влияния на механические свойства ВАС двух составов с различным содержанием азота исследовалось при скоростях нагружения  $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-1}$  с<sup>-1</sup>. При этом сталь с 0,88% N исследовалась после аустенитизации при 1100 °С и после

выдержки при 1050 °С, вызвавшей образование в аустенитной структуре некоторого количества нитридов (таблица 1-5).

**Таблица 1-5.** Химический состав ВАС для механических испытаний с различной скоростью деформации

Сталь	Химический состав, % (мас.)							Температура отжига, °С
	С	N	Cr	Mn	Ni	Mo	Si	
0,51 N-γ	0,02	0,51	17,45	13,31	5,14	3,12	0,21	1100
0,88 N-γ	0,02	0,88	17,40	13,90	4,91	3,43	0,22	1100
0,88 N-(γ+Cr <sub>2</sub> N)	0,02	0,88	17,40	13,90	4,91	3,43	0,22	1050

Авторы работы [72] сделали заключение, что гомогенизированная ВАС имеет относительно слабую чувствительность к скорости нагружения, тогда как после термической обработки, приводящей к образованию даже небольшого количества нитрида хрома, с увеличением скорости деформации прочность значительно возрастает, а пластичность уменьшается уже при скорости  $5 \times 10^{-2}$  1/с (таблица 1-6).

**Таблица 1-6.** Результаты испытаний ВАС на статическое растяжение с различной скоростью

Сталь	Скорость деформации, с <sup>-1</sup>	Механические свойства при растяжении		
		σ <sub>0,2</sub> , МПа	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %
0,51 N-γ	$5 \cdot 10^{-5}$	372,5	769,3	45
	$5 \cdot 10^{-4}$	438,1	783,4	42
	$5 \cdot 10^{-3}$	421,7	809,2	38
	$5 \cdot 10^{-2}$	453,1	746,4	35
	$5 \cdot 10^{-1}$	466,3	785,1	38
0,88 N-γ	$5 \cdot 10^{-5}$	484,8	942,2	43
	$5 \cdot 10^{-2}$	650,1	944,8	36
0,88 N-γ + Cr <sub>2</sub> N	$5 \cdot 10^{-5}$	372,6	835,5	31
	$5 \cdot 10^{-4}$	397,3	865,7	33
	$5 \cdot 10^{-3}$	412,1	865,2	31
	$5 \cdot 10^{-2}$	633,3	1064,2	23
	$5 \cdot 10^{-1}$	667,8	1075,7	23

В работе [73] приведены результаты оценки возможности использования в качестве материала для защиты от воздействия элемента метания (ЭМ) при

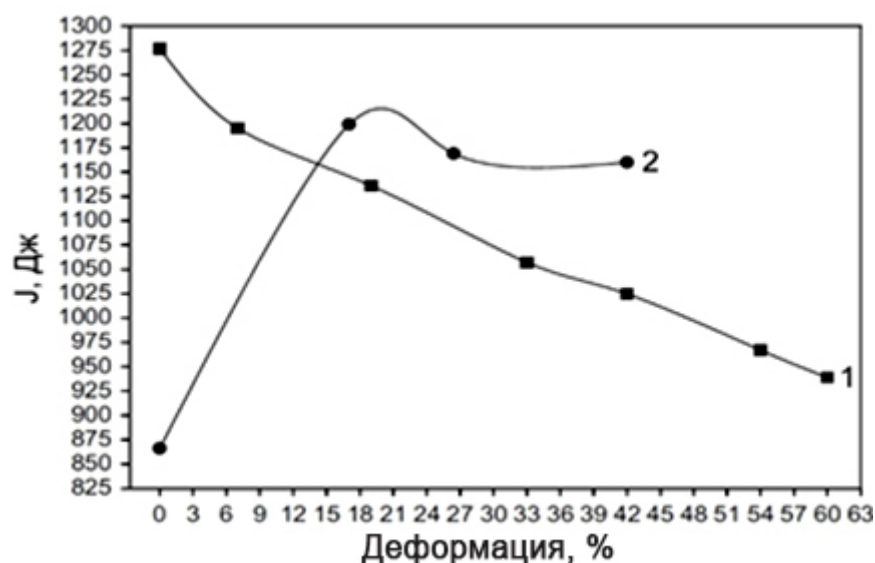
скорости 2500 м/с ВАС, обладающей высокой степенью упрочнения в процессе пластического деформирования. Было осуществлено сравнение эксплуатационных качеств, как защитного материала, хорошо изученной низкоуглеродистой безникелевой ВАС 18Cr–18Mn, содержащей 0,62% N (P900), и высокопрочной броневой стали типа 30ХГНМ. Оно показало, что твердость ВАС перед испытанием составляла 380 HV<sub>30</sub>, а стали 30ХГНМ – 500 HV<sub>30</sub>. После гиперзвукового динамического удара твердость ВАС у вершины кратера была близкой к твердости мартенситной стали, составляя 500 и 530 HV<sub>30</sub> соответственно. Кратер, образовавшийся в пластине из ВАС толщиной 100 мм при скорости динамического сжатия 2500 м/с, имел слабо коническую форму. Пластина не была пробита насквозь, тогда как преграда из двух пластин оружейной стали (70 мм + 30 мм) имела цилиндрический кратер и сквозное пробитие первой пластины. Полная глубина кратера у обеих сталей была одинакова и составляла 73 мм.

Следует отметить, что когда стержни имели диаметр 3 мм и длину 30 мм, авторам работы [71] при использовании в качестве ЭМ вольфрам удавалось достичь скорости не более 2000 м/с. Скорость 2500 м/с достигалась только в случае использования для ЭМ тяжелого металла (94% W плотностью 17,85 г/см<sup>3</sup>).

Результаты ударных испытаний показали, что при гиперзвуковых скоростях сжатия, сохраняющихся на первых этапах пластической деформации, коэффициент упрочнения в узкой зоне металла, граничащей с формирующимся кратером, весьма велик. Внедрение ЭМ в сталь вызывает появление полос скольжения (адиабатических сдвигов) в ЭМ. Материал ЭМ сильно смягчается в результате адиабатического нагрева и теряет исходную форму, что можно считать причиной конической формы кратера для ВАС. Металл, расположенный перед внедряющимся в него ЭМ, сильно упрочняется, лимитируя глубину проникновения ЭМ в стальную преграду [71].

Влияние холодной пластической деформации на работу разрушения брони, изготовленной из ВАС (18% Cr, 18% Mn, 0,68% N) под действием динамического сжатия при выстреле исследована в работе [51]. Пластины толщиной 20мм подвергались испытанию после обработки, состоящей из горячей

пластической деформации прокаткой (при температурах 1050–1100 °С) до толщин 10,8 и 6мм и последующей холодной пластической деформации с различными степенями обжатия, вплоть до 60% (вариант 1). Проводились также испытания после горячей пластической деформации, гомогенизирующего отжига и последующей холодной деформации со степенями 0–42% (вариант 2) рисунок 1-17.

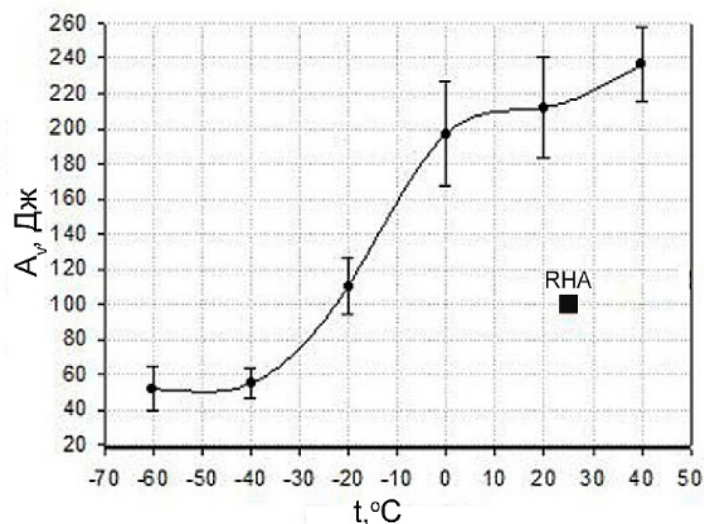


**Рисунок 1-17.** Зависимость энергии, поглощенной при пробитии пластин, от степени холодной деформации после горячей деформации (1) и горячей деформации с последующим гомогенизирующим отжигом (2)

Энергия, поглощенная при пробитии пластин ( $J$ ), обработанных по первому варианту с увеличением степени холодной деформации, монотонно уменьшалась в то время, как испытанные по второму варианту образцы показали рост  $J$  с ростом степени холодной деформации до 15–18% и сохранение ее величины при дальнейшем росте деформации в указанных пределах. Абсолютная величина  $J$  при испытаниях по второму варианту и холодной деформации более 15% была выше, чем после испытаний по варианту 1. Авторы работы [51] связывают величину энергии, затраченной на пробитие пластин, с влиянием вида обработки на состояние микроструктуры ВАС, в частности с развитием процесса рекристаллизации.

Оценка воздействия степени горячей пластической деформации на бронестойкость ВАС содержится в работе [73]. Баллистические испытания выполнялись на пластинах из стали Р900, содержащей 0,04% С, 19% Cr, 19% Mn, 0,65% N, 0,27% S, 0,02% P, 0,001% S. В качестве тела, пробивающего броню из указанной стали, были использованы стандартные пули калибра 7,62 мм и бронебойные пули 7,62AP. Кованые заготовки подвергали горячей пластической деформации прокаткой с различными степенями обжатия в диапазоне от 9 до 87% при условии обеспечения окончательной толщины пластин 5,9–7,7 мм для стандартных пуль и 15,8–17,3 мм для бронебойных.

Баллистические испытания проводили для определения условий обработки, которые могут обеспечить полную защиту пластин от пуль общего назначения 7,62. Аналогичным образом были проведены баллистические испытания для определения условий обработки, обеспечивающих полную защиту пластин от выстрелов бронебойными пулями 7,62AP. По мере увеличения степени обжатия при горячей прокатке обнаружено значительное улучшение баллистических характеристик пластин при обстреле снарядами обоих типов. Полная защита от боевых пуль общего назначения калибра 7,62 мм получена при использовании пластин толщиной 6,6 мм после горячей прокатки с обжатием приблизительно 66%. Пластина толщиной 17,3 мм после горячей прокатки с обжатием примерно 60% обеспечивала полную защиту от бронебойных пуль 7,62AP. Следует отметить, что предел текучести для исследованной ВАС при указанных степенях горячей деформации составляет приблизительно 1100 МПа.



**Рисунок 1-18.** Энергия удара при испытании на ударный изгиб при различных температурах ВАС Р900 и стандартной катаной гомогенизированной броневой стали RHA с  $\sigma_B = 975$  МПа

Перечисленные характеристики обычно достижимы на пластинах из стандартных броневых сталей с высокой твердостью, отпущенных при низкой температуре. Однако эти стали не обладают ударной вязкостью, сравнимой с ударной вязкостью ВАС, имеют высокую температуру вязко-хрупкого перехода, а также низкой стойкостью против коррозионных воздействий (рисунок 1-18).

### *Другие области применения ВАС*

В автомобильной промышленности ВАС находят применение для относительно мелких деталей, таких как хомуты крепления ремней безопасности и шлангов грузовых автомобилей и автобусов, части для рам и бамперов, систем водоснабжения, рулевого управления, включения двигателя, а так же целого ряда других назначений [74]. В США была стандартизирована серия сталей AISI 200 (18% Cr–8% Mn–5% Ni–0,15 Si–0,3% N). Эти стали с определенным допуском можно отнести к категории ВАС. Области их применения являются различные предметы домашнего обихода, такие как кухонные раковины и др., автомобильная отделка. Сообщается об использовании сталей серии 200 в качестве материала тубингов и фитингов для железнодорожных вагонов и цистерн.

В последние годы в результате интенсивных исследований произошли некоторые усовершенствования химического состава (например, введение в состав стали до 3–4% молибдена) и оптимизация процессов производства, прежде всего прокатки сталей серии AISI 200. Можно отметить, что имеются все основания для значительного расширения областей применения этих сталей.

### 1.10. Выводы по главе 1

Несмотря на большой объем исследований ВАС различных систем легирования, в настоящее время недостаточно изучен ряд вопросов, связанных с формированием структуры, свойств и, как следствие, возможности рационального применения ВАС.

1. Практически не исследованы закономерности формирования зеренной структуры Fe–Cr–Mn–Ni, Fe–Cr–Mn–Ni–Mo–V, Nb ВАС в зависимости от режимов термической и термопластической обработки.

2. Не оценена чувствительность характеристик зеренной структуры аустенита ВАС к воздействию температуры и времени отжига.

3. Имеется весьма ограниченное количество экспериментальных данных о влиянии легирования на энергию дефектов упаковки ВАС Fe–Cr–Mn–Ni, Fe–Cr–Mn–Ni–Mo–V, Nb.

4. Не изучено влияние объемного эффекта распада метастабильного аустенита ( $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ ) на формирование физико-механических свойств ВАС.

5. Не исследованы ВАС, легированные бором.

6. Отсутствуют сведения об интегральных характеристиках, позволяющих описать сочетание физико-механических и физико-химических свойств ВАС в зависимости от состава и концентрации легирующих элементов.

Исходя из этого было определено направление исследований, составляющих основу данную диссертационную работу.

## ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В АЗОТИСТЫХ СТАЛЯХ

### 2.1. Особенности формирования зеренной структуры аустенита

В настоящее время отсутствуют систематические количественные данные о характере зеренной структуры ВАС в зависимости от параметров термической и термопластической обработок [48, 75–77]. Нами рассмотрено влияние способа кристаллизации расплава, режима кратковременных тепловых выдержек перед последующей закалкой, а также режимов горячей прокатки на структуру аустенитных сталей 02X20AG14H8MФ с (0,024% С; 0,57% N; 20,5% Cr; 14,5% Mn; 7,9% Ni; 0,84% Mo; 0,25% Si; 0,19% V) и 02X20AG12H4 (0,021% С; 0,53% N; 20,7% Cr; 12,0% Mn; 3,95% Ni) [78].

Слитки ковали в интервале температур 1150–950 °С с промежуточными подогревами и суммарном обжатии 70% на прутки сечением 14×14 мм. Полученные заготовки подвергали термической обработке по режимам, приведенным в таблице 2-1. Температура нагрева под закалку была выбрана равной 1000 °С, поскольку предварительные эксперименты показали, что при этом можно достичь практически однородной структуры рекристаллизованных зерен аустенита.

**Таблица 2-1.** Режимы термической обработки сталей 02X20AG14H8MФ и 02X20AG12H4

Обработка	Режим
ТО1	Выдержка при 1000 °С, 15 мин, охлаждение в воде
ТО2	Выдержка при 1000 °С, 15 мин, охлаждение в воде + выдержка при 1000 °С, 165 мин, охлаждение в воде
ТО3	Выдержка при 1000 °С, 180 мин, охлаждение в воде

Испытания на растяжение проводили с помощью разрывной машины Instron 3382. Поверхность металлографических шлифов травили смесью кислот HCl и HNO<sub>3</sub> в соотношении 3:1. Структуру шлифов исследовали с помощью светового микроскопа OLYMPUS GX51, измеряли поперечный размер зерна



(500 измерений для каждого образца). Твердость по Виккерсу определяли при нагрузке 100 Н с помощью твердомера WOLPERT 402 MVD.

**Таблица 2-2.** Твердость (HV, МПа) сталей 02X20AG14H8MФ и 02X20AG12H4

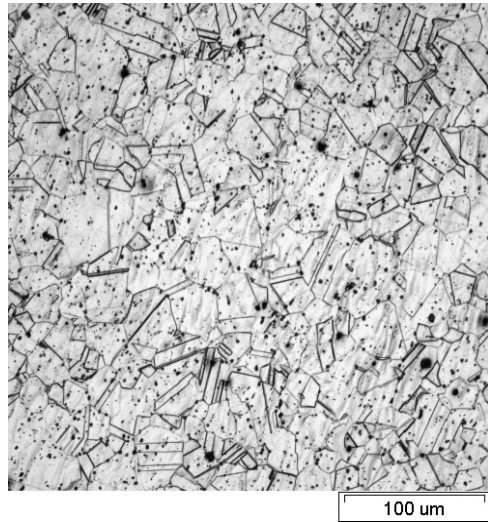
Обработка	02X20AG14H8MФ	02X20AG12H4
ТО1	3210±20	3290±30
ТО2	3150±20	3210±20
ТО3	3180±30	3150±30

В таблице 2-2 приведены результаты измерения твердости. При всех режимах закалки значения HV для сталей 02X20AG14H8MФ и 02X20AG12H4 примерно одинаковы. Это обусловлено, по нашему мнению, эффектом компенсации различных факторов, определяющих значение HV при различных выбранных режимах закалки. К таким факторам следует отнести более высокое содержание азота, растворенного в аустените, а также наличие более мелкого зерна во второй стали и образование нитридной фазы в легированной молибденом и ванадием стали первого состава.

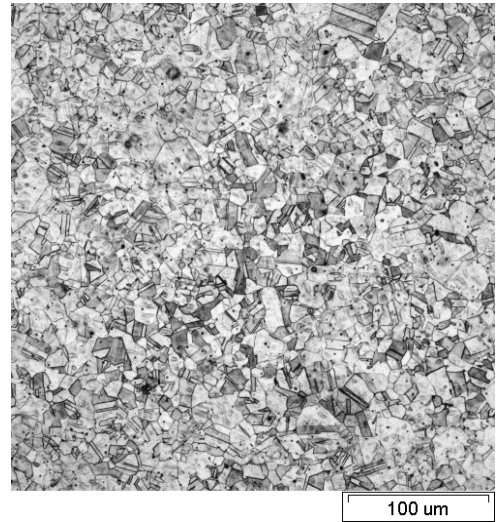
В таблице 2-3 приведены результаты механических испытаний на растяжение при комнатной температуре. Как и следовало ожидать, обе стали имеют сопоставимые прочностные свойства. Вместе с тем показатели пластичности стали 02X20AG12H4 выше, что связано, скорее всего, с более мелким зерном аустенита и практически полным растворением нитридных фаз. В качестве доказательства на рисунке 2-1 приведены световые изображения шлифов изученных сталей. Наиболее мелкие зерна наблюдаются в стали 02X20AG12H4 после термической обработки по режиму ТО1 (см. рисунок 2-1б). При других режимах обработки зерно аустенита в этой стали заметно более крупное (см. рисунок 2-1г, е). Характер зеренной структуры стали 02X20AG14H8MФ практически не зависит от режимов термической обработки (см. рисунок 2-1а, в, д).

**Таблица 2-3.** Механические свойства сталей 02X20AG14H8MФ и 02X20AG12H4

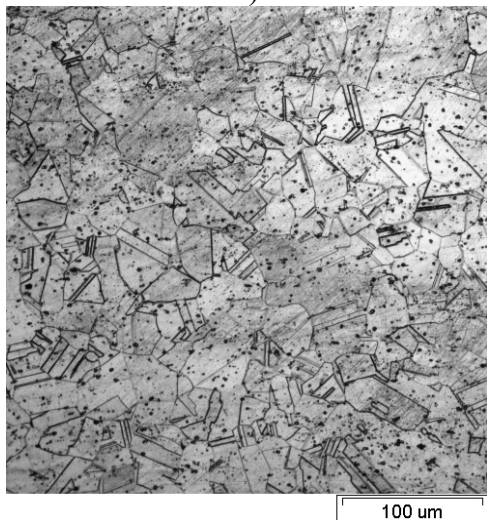
Сталь	$\sigma_{0,2}$ , МПа			$\sigma_B$ , МПа			$\delta$ , %			$\psi$ , %		
	ТО1	ТО2	ТО3	ТО1	ТО2	ТО3	ТО1	ТО2	ТО3	ТО1	ТО2	ТО3
02X20AG14H8MФ	520	496	498	891	853	868	45	49	48	46	43	41
02X20AG12H4	526	496	494	877	847	852	48	53	53	51	50	45



а)



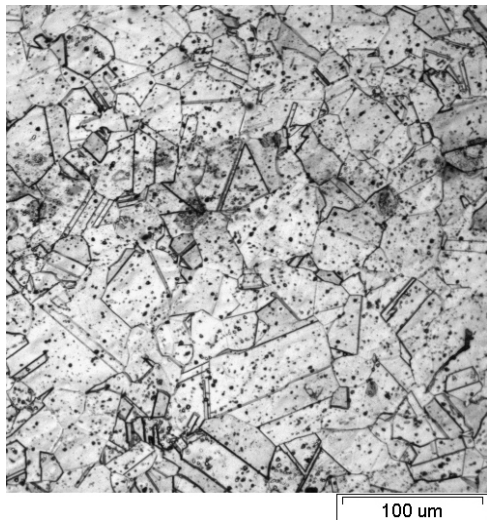
б)



в)



г)



д)

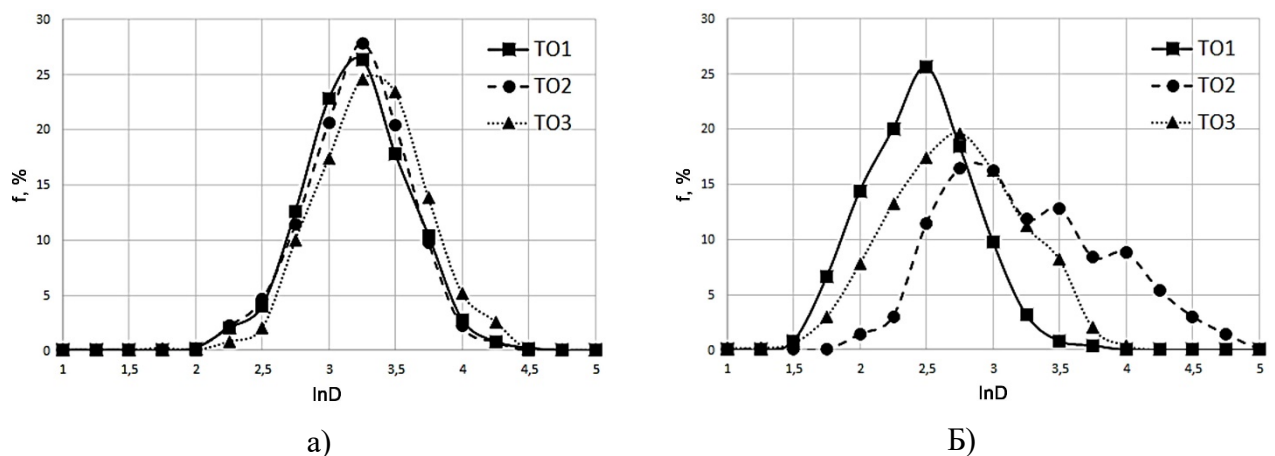


е)

**Рисунок 2-1.** Микроструктура сталей 02X20AG14H8MФ (а, в, д) и 02X20AG12H4 (б, г, е) после закалки по различным режимам: а), в), д) – сталь 02X20AG14H8MФ после ТО1, ТО2 и ТО3 соответственно; б), г), е) – сталь 02X20AG12H4 после ТО1, ТО2 и ТО3 соответственно

Выбранные для исследования режимы закалки позволяют управлять структурой зерен аустенита. Малая выдержка при нагреве под закалку должна привести к формированию первично рекристаллизованных зерен аустенита. При этом в стали 02X20AG14H8MФ будут присутствовать также нитриды ванадия и молибдена. Повторный нагрев под закалку должен вызвать, очевидно, рост зерна аустенита. Однако наличие нитридных фаз в стали 02X20AG14H8MФ должно тормозить рост зерен по типу собирательной рекристаллизации. Поскольку в стали 02X20AG12H4 ингибиторная нитридная фаза отсутствует, при повторном нагреве этой стали могут наблюдаться нежелательные эффекты вторичной рекристаллизации [79] и, как следствие, формирование более неоднородной структуры, чем у стали, легированной молибденом и ванадием.

На рисунке 2-2 приведены кривые распределения аустенитных зерен по размерам после термической обработки для изученных сталей. Для стали 02X20AG14H8MФ после различных режимов термической обработки кривые распределения практически не различаются (см. рисунок 2-2а). При этом для стали 02X20AG12H4 зависимость распределения зерен по размерам от режима обработки существенна (см. рисунок 2-2б). Так, например, после обработки ТО2 на кривой распределения наблюдается второй пик в области больших размеров зерен  $\ln D = 3,5$ . В случае режима ТО3 кривая смещается в область более крупных зерен по сравнению с обработкой по режиму ТО1 (максимумы на этих кривых соответствуют значениям  $\ln D = 2,75$  и  $\ln D = 2,5$ ).



**Рисунок 2-2.** Кривые распределения зерен по размерам в сталях 02X20AG14H8MФ (а) и 02X20AG12H4 (б) после закалки по различным режимам

Полученные результаты подтверждают сформулированные ранее предположения о характере процессов рекристаллизации стали 02Х20АГ12Н4 при различных режимах обработки. В частности, второй пик на кривой распределения после ТО2 свидетельствует о протекании процессов вторичной рекристаллизации. Стабильность структуры стали 02Х20АГ14Н8МФ после различных обработок связана с тормозящим воздействием на зеренную структуру дисперсных частиц нитридов ванадия и молибдена.

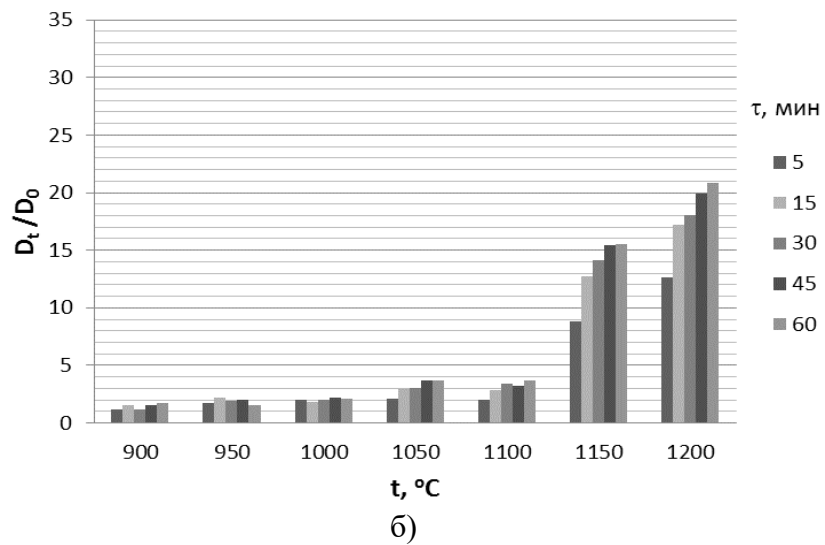
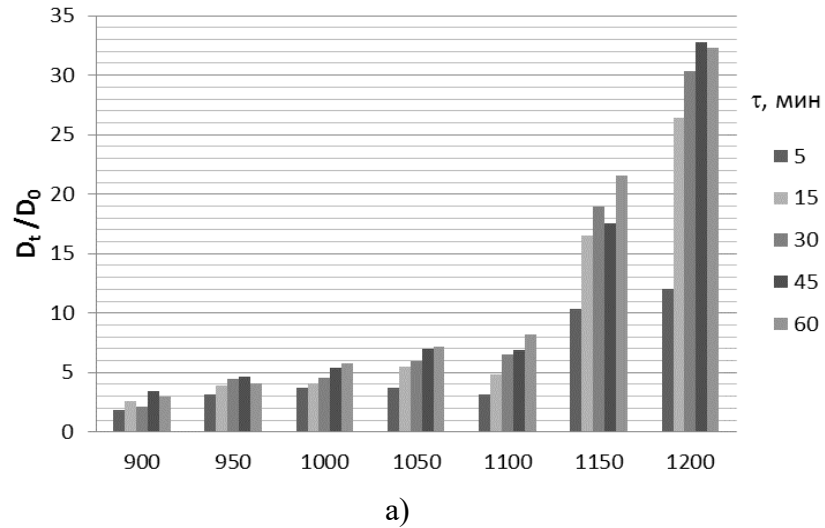
При выбранных параметрах высокотемпературной обработки была исследована также высокоазотистая хромистая сталь аустенитного класса 0Х20Г12Н4 двух плавков (А и Б), различающихся тем, что в сталь плавки Б дополнительно вводили микродобавки молибдена, ванадия и ниобия (таблица 2-4) [80].

**Таблица 2-4.** Содержание элементов в стали 0Х20Г12Н4 плавков А и Б, % (мас.)

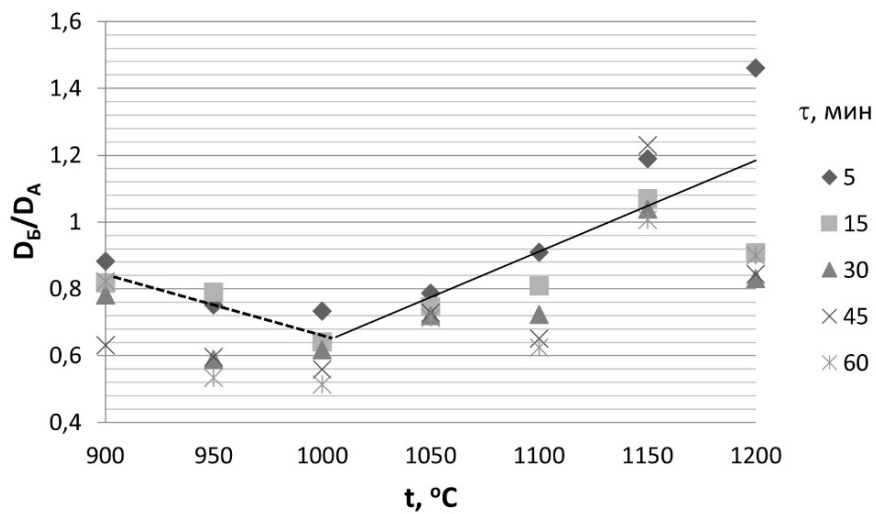
Плавка	С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Nb	S	N
А	0,021	0,26	12,0	20,7	3,95	–	–	–	0,011	0,53
Б	0,023	0,29	10,1	19,9	3,97	0,8	0,18	0,14	0,009	0,58

Установлено, что средний размер зерна аустенита  $D_t$  при максимальных тепловых выдержках под закалку (60 мин) для плавки А увеличивается более чем в 30 раз относительно соответствующего среднего размера зерна  $D_0$  послековки. Для плавки Б отношение  $D_t / D_0 \leq 21$ . При этом рост зерна зависит от увеличения длительности тепловой выдержки перед закалкой в меньшей степени, чем от температуры нагрева под закалку. Наибольшая скорость роста зерна аустенита для стали обеих плавков наблюдается при температуре нагрева выше 1100 °С (рисунок 2-3).

Сравнение среднего размера зерна в стали плавков А ( $D_A$ ) и Б ( $D_B$ ) при различных режимах термической обработки показало, что в интервале температур 900–1000 °С с увеличением длительности выдержки соотношение  $D_B / D_A$  уменьшается (рисунок 2-4).



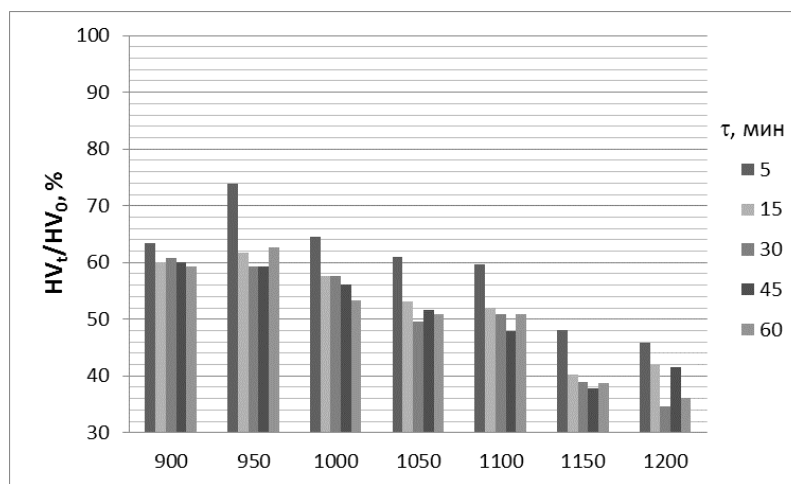
**Рисунок 2-3.** Зависимость отношения  $D_t/D_0$  от температуры нагрева под закалку для стали 0X20Г12Н4 плавков А (а) и Б (б)



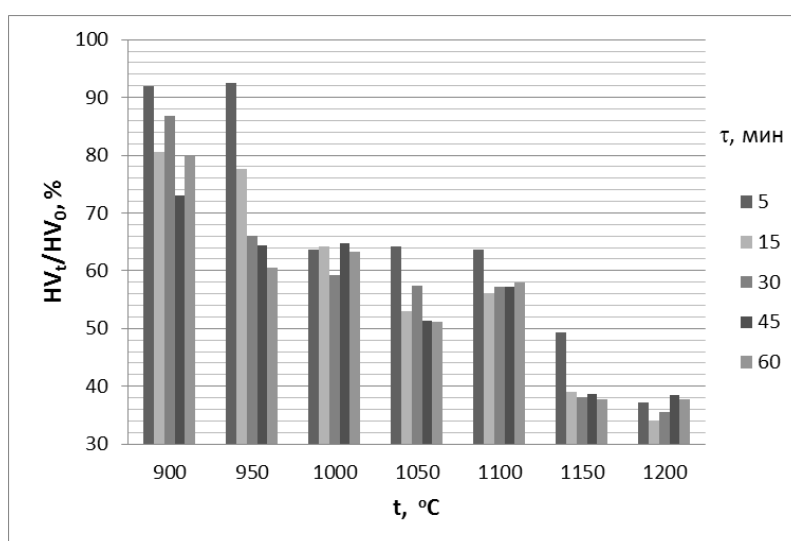
**Рисунок 2-4.** Зависимость соотношения среднего размера зерен в стали 0X20Г12Н4 плавков Б и А от температур нагрева под закалку

Это свидетельствует о том, что в указанном температурном интервале при одинаковых параметрах обработки в стали плавки А зерна крупнее, чем в стали плавки Б. Подобное различие достигает максимума при 1000 °С. Можно предполагать, что при этой температуре в стали обеих плавок происходит полное растворение нитридов хрома. Таким образом, в стали плавки А полностью исчезают дисперсные частицы ингибиторной фазы, тормозящие рост зерен, в то время как в стали плавки Б сохраняются более тугоплавкие нитриды ванадия и ниобия. При температуре нагрева под закалку выше 1000 °С наблюдается увеличение соотношения  $D_B/D_A$ , причем в случае температуры закалки 1150 °С зерна аустенита в стали плавки А мельче, чем в стали плавки Б ( $D_B/D_A > 1$ ) при любой длительности выдержки. Таким образом, существуют режимы термической обработки, при которых процессы рекристаллизации протекают таким образом, что менее легированная сталь плавки А имеет более дисперсную структуру по сравнению со сталью плавки Б.

Результаты измерения механических свойств (твердости) показывают, что термическая обработка в большей степени снижает твердость стали плавки А (рисунок 2-5). При этом максимальное снижение твердости отмечено для сталей обеих плавок после выдержки при температурах выше 1100 °С. В большей степени этот эффект проявляется у стали плавки Б. Это следует рассматривать, как результат более эффективного упрочнения стали, содержащей азот в аустенитной матрице, при указанных температурах выдержки под закалку, чем упрочнение, обусловленное частицами нитридов ванадия и ниобия. Степень дисперсности этих частиц значительно уменьшается в результате высокотемпературной коалесценции, что приводит к снижению твердости. Следует также учитывать, что тугоплавкие нитриды продолжают связывать определенное количество азота, препятствуя проявлению эффектов твердорастворного упрочнения в стали плавки Б.



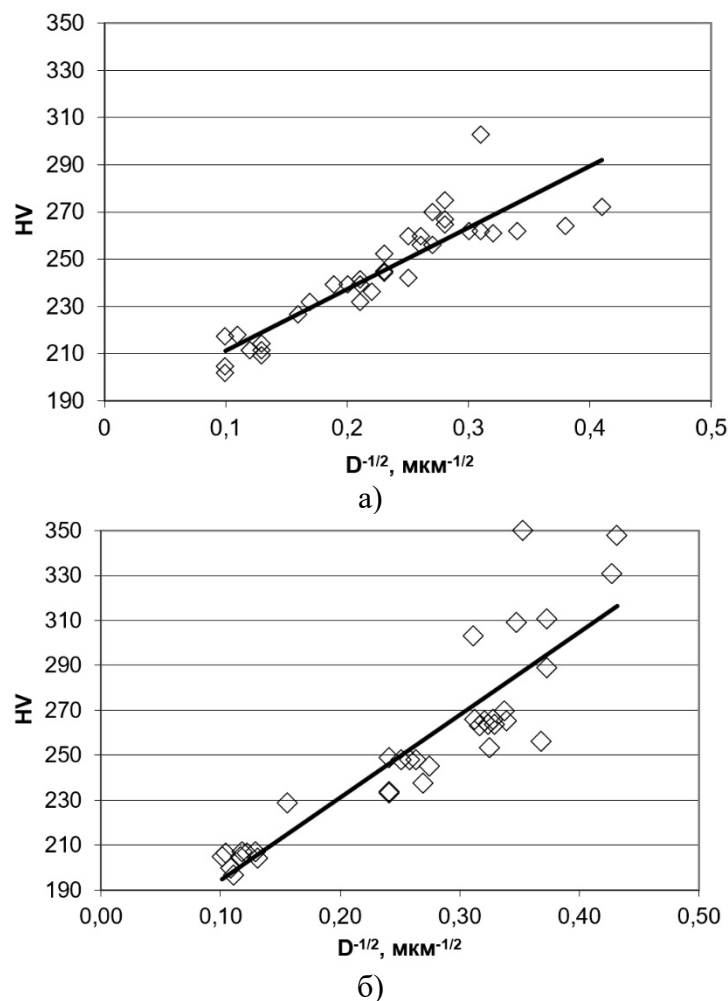
а)



б)

**Рисунок 2-5.** Зависимость отношения твердости стали 0Х20Г12Н4 плавки А (а) и Б (б) после закалки к твердости после ковки от температуры нагрева под закалку

Вместе с тем при температуре закалки 900 °С сталь плавки Б имеет более высокую твердость по сравнению со сталью плавки А, что свидетельствует о наличии в ней большого количества твердых тугоплавких частиц нитрида хрома и других частиц нитридобразующих элементов. Сопоставление значений твердости с соответствующим средним размером зерна аустенита позволило нам установить зависимости, полностью описываемые соотношением Холла–Петча:  $HV \sim D^{-1/2}$  (рисунок 2-6) [80]. Этот факт дает возможность считать, что основной вклад в прочность исследуемой стали вносит аустенитная матрица (зернограничный ансамбль твердого раствора азота в  $\gamma\text{-Fe}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni})$ ).



**Рисунок 2-6.** Зависимость твердости HV ( $\text{кгс}/\text{мм}^2$ ) стали 0X20Г12Н4 плавков А (а) и Б (б) от среднего размера зерна аустенитной фазы

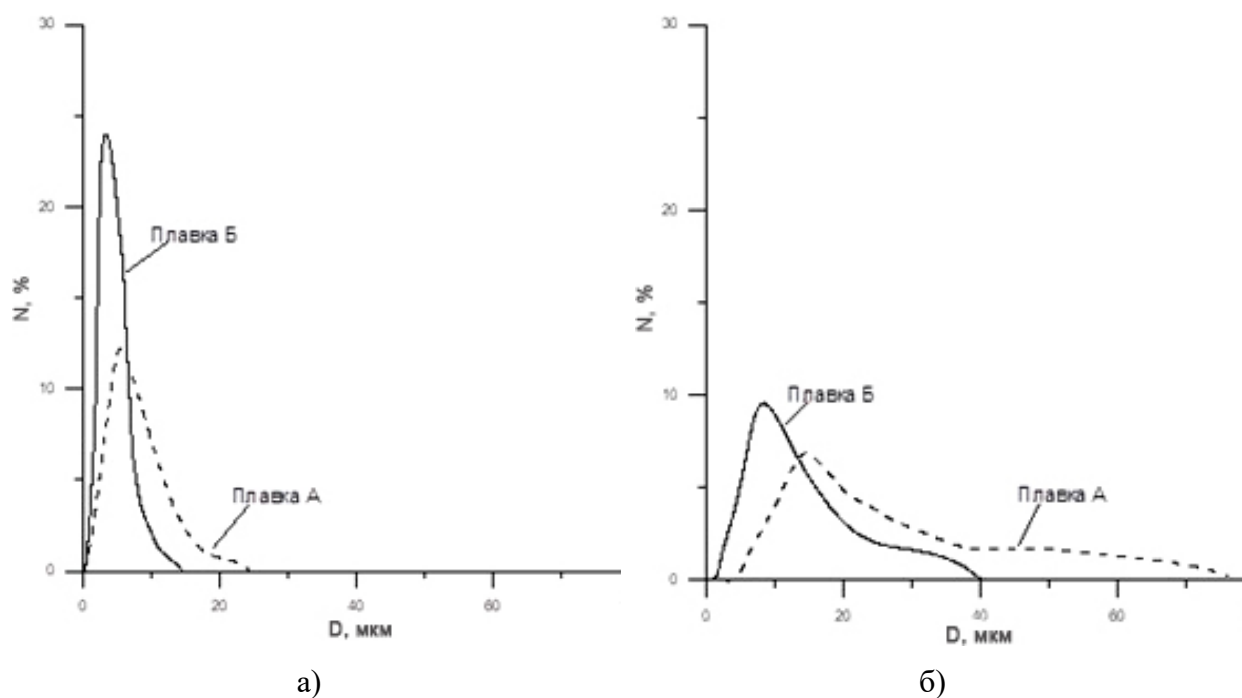
Таким образом, результаты исследования открывают возможность широкого использования кратковременных тепловых выдержек после ковки перед закалкой для получения заданных прочностных свойств азотистых сталей. При этом существуют температурно-временные режимы нагрева под закалку, при которых структура аустенитной фазы у менее легированной стали 0X20Г12Н4 сравнима со структурой стали более легированной при близких значениях прочности (твердости) при комнатной температуре.

Изучение характера распределения зерен по размерам показало [75], что после всех заданных температурно-временных режимов термической обработки распределение зерен имеет принципиальное сходство и характеризуется наличием на кривых одного максимума ( $N_M$ ). Высота этого максимума уменьшается



с увеличением продолжительности и температуры тепловой выдержки, а размер зерна  $D_M$ , соответствующий этому максимуму, смещается в сторону больших значений.

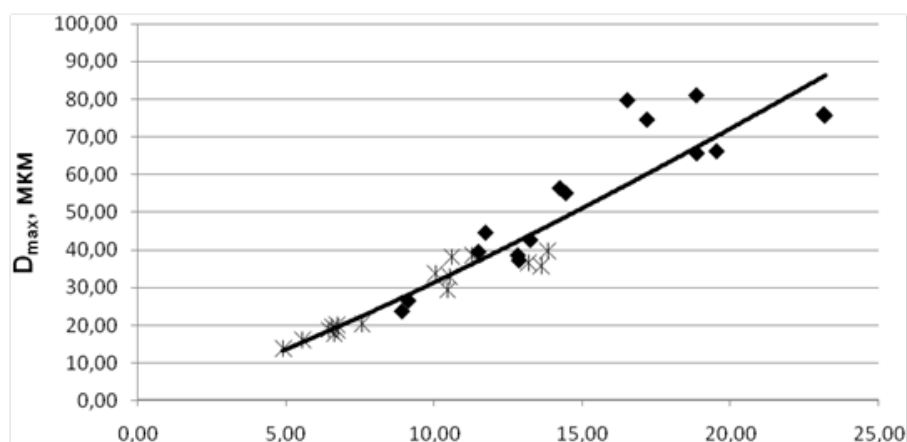
На рисунке 2-7 приведены кривые распределения зерен по размерам для минимальных (1040 °С, 20 мин) и максимальных (1130 °С, 50 мин) значений температуры и длительности тепловой выдержки. Видно, что для стали плавки А высота пика  $N_M$  меньше, а размер зерен  $D_M$ , соответствующий этому максимуму, и интервал их значений ( $D_{min}$  и  $D_{max}$ ) больше, чем для стали плавки Б. Таким образом, при одинаковых температуре и длительности тепловой выдержки зерно стали плавки А крупнее и менее однородно по размеру, чем зерно стали плавки Б.



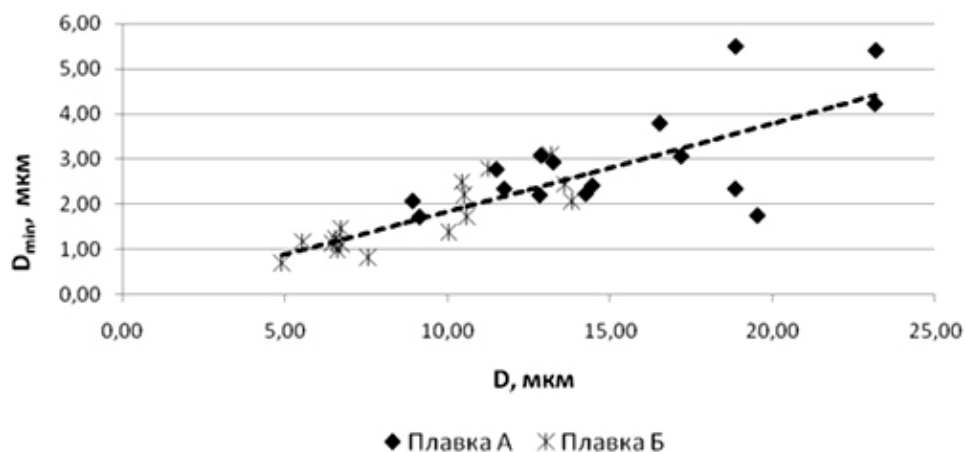
**Рисунок 2-7.** Распределение зерен по размерам в стали 0Х20Г12Н4 плавки А и Б после выдержки при 1040 °С, 20 мин (а) и 1130 °С, 50 мин (б)

Для более полной характеристики зеренной структуры интересно определить наличие взаимосвязи между величинами  $D$ ,  $D_{min}$ ,  $D_{max}$ , а также  $N_M$  и  $D_M$ . При наличии таких взаимосвязей полную размерную характеристику зеренной структуры можно будет получить по значению лишь одной из указанных величин.

Представляется, что значение  $D$  (размер зерна в интервале от  $D_{\min}$  до  $D_{\max}$ ) является наиболее статистически достоверным по сравнению с  $D_{\min}$  и  $D_{\max}$ , поскольку маловероятно, что в пределах исследуемого участка металлографического шлифа находятся самые крупные и самые мелкие зерна. В то же время определение величины  $D_A$  не требует сложных вычислений и графических построений в отличие от  $D_M$  и  $N_M$ . Таким образом,  $D_A$  является наиболее удобной и точной характеристикой для оценки зеренной структуры по размеру зерен.



а)

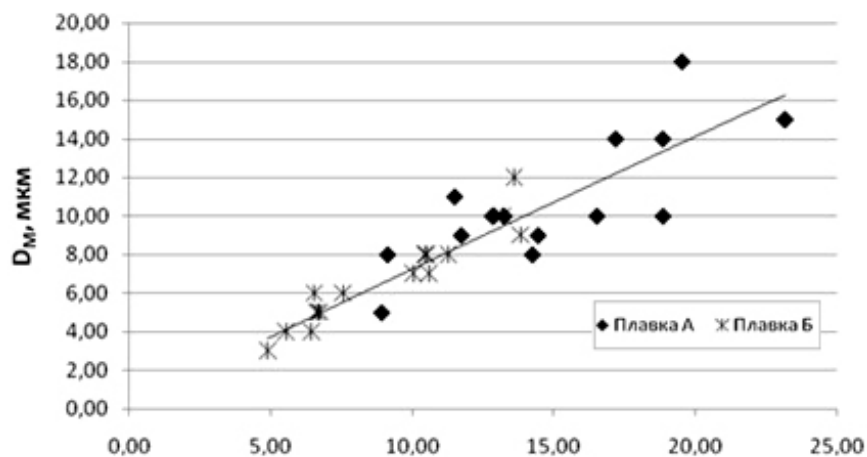


б)

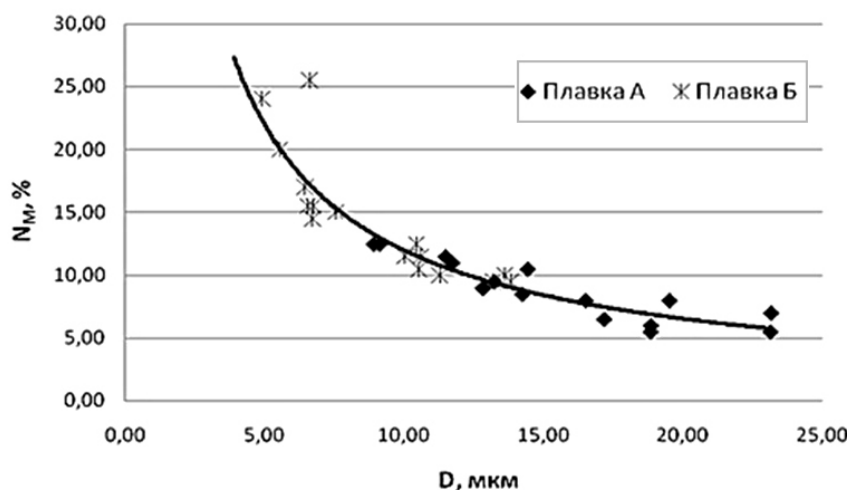
**Рисунок 2-8.** Зависимость параметров  $D_{\min}$  (а) и  $D_{\max}$  (б) от  $D$  для стали 0Х20Г12Н4 плавки А и Б

Исследование показало существование взаимосвязи между исследуемыми величинами в заданном температурно-временном интервале (рисунок 2-8). Так, наблюдается зависимость между  $D$  и  $D_{\min}$  (рисунок 2-8а) а также  $D$  и  $D_{\max}$

(рисунок 2-8б). Также наблюдается зависимость между  $D_A$  и  $D_M$  (рисунок 2-9а), а также  $N_M$  (рисунок 2-9б). Важно, что эти зависимости практически идентичны для стали обеих плавков.



а)

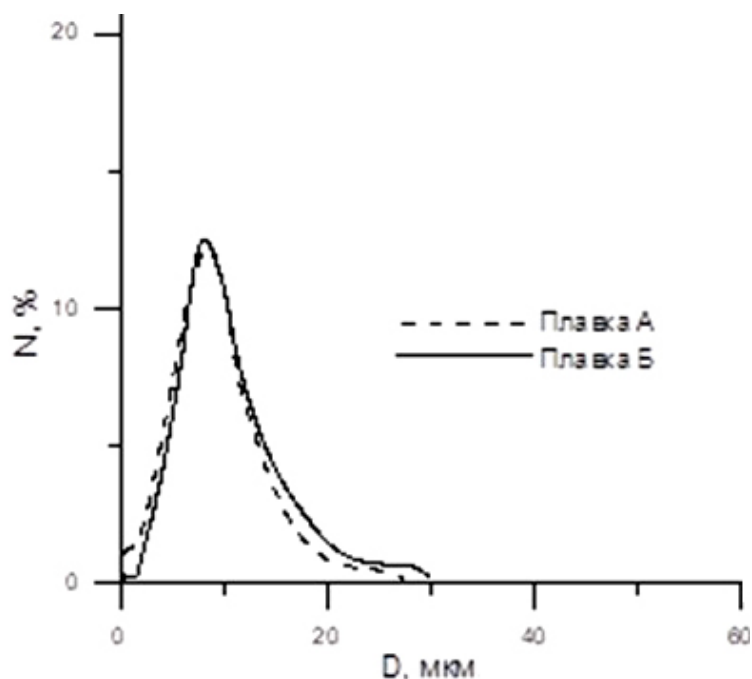


б)

**Рисунок 2-9.** Зависимость параметров  $D_M$  (а) и  $N_M$  (б) от  $D$  для стали 0X20Г12Н4 плавков А и Б

Также необходимо отметить, что существуют области размера зерен (в данном случае  $D \approx 7\text{--}12$  мкм, в которой значения обсуждаемых величин одинаковы для металла обеих плавков (см. рисунок 2-9). Из этого следует, что существуют режимы закалки, различные для металла плавков А и Б, при которых можно получить сходную зеренную структуру (рисунок 2-10). Это справедливо и для металла одной плавки: можно получать одинаковую зеренную структуру, варьируя температуру и длительность выдержки при нагреве под закалку. Такой

результат может быть важен при необходимости увеличить продолжительность выдержки в случае закалки массивных металлических изделий.



**Рисунок 2-10.** Кривые распределения зерен по размерам для стали 0X20Г12Н4 плавки А и Б: плавка А – закалка при 1040 °С, 30 мин, плавка Б – закалка при 1070 °С, 50 мин

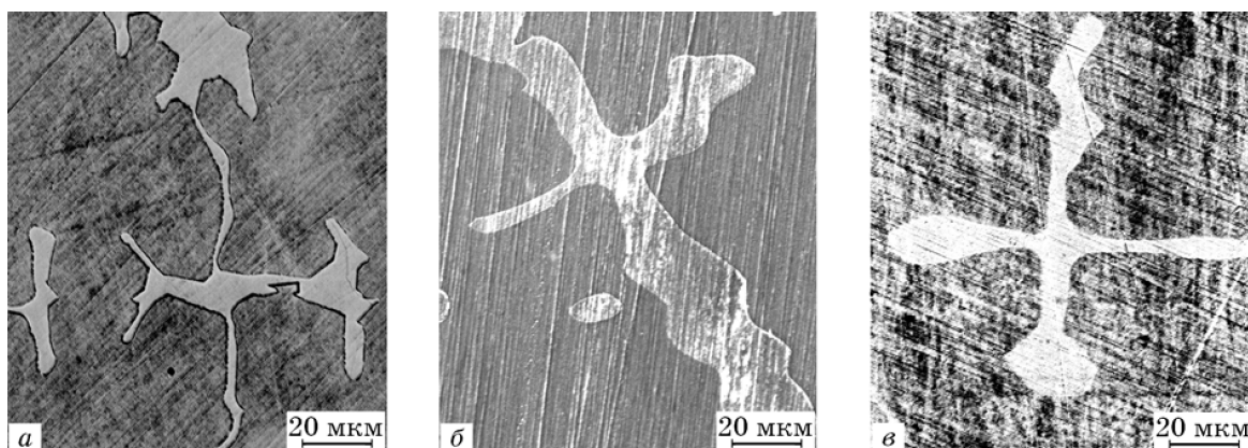
Выявленные зависимости характеризуют примерную температурно-временную область влияния нитридов легирующих элементов на формирование зеренной структуры. При превышении интервала тепловой выдержки, соответствующего  $D_A \approx 7$  мкм, сталь плавки Б приобретает идентичную со сталью плавки А структуру, что, вероятно, свидетельствует либо о процессе растворения содержащих рост зерна нитридов ванадия и ниобия, либо о их коагуляции до таких размеров, что уже не могут влиять на скорость роста зерна. Также следует отметить, что укрупнение нитридных частиц может отрицательно сказаться на вязкости металла.

## **2.2. Влияние высокоградиентной направленной кристаллизации на структуру ВАС**

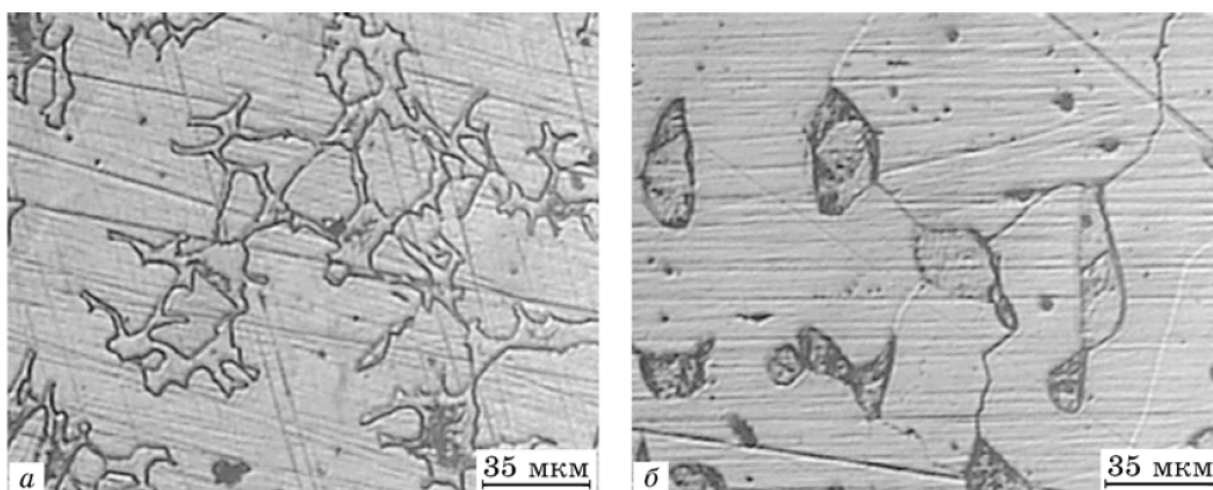
Применение ВАС как литейного материала обуславливает выявление закономерностей формирования структуры этих сталей в литом состоянии.

Эффективным методом управления литой структурой и свойствами металлов является применение высокоградиентной направленной кристаллизации (ВГНК), разработанной в ВИАМ [81]. Для ВАС этот метод подробно не изучался, поэтому нами в качестве материала для исследования была выбрана коррозионностойкая аустенитная азотистая сталь типа 05X22AG15H8M2Ф, содержащая, % (мас.): 0,5 N; 22,73 Cr; 8,03 Ni; 1,96 Mo; 14,18 Mn и 0,14 V [82]. Состав стали обеспечивал получение азотистого аустенита при полном отсутствии  $\delta$ -феррита и  $\sigma$ -фазы. Заготовки переплавляли в специальной установке для реализации высокоградиентной вакуумной кристаллизации УВНЭС-4 (ВИАМ). Процессы выплавки и ВГНК проводили в среде аргона с температурным градиентом на фронте роста 200 град/см. Для сравнения исследовали также слитки, полученные с применением обычных технологических режимов, по которым расплав при температуре 1500-1550 °С заливали в керамическую форму, нагретую до 900 °С. Механические свойства оценивали по измерению твердости, результатам одноосного статического растяжения при комнатной температуре и определения ударной вязкости с использованием образцов с U-образным концентратором напряжений радиусом 0,25 мм.

Сравнительный анализ выявил заметные различия в морфологии структурных составляющих заготовок из исследованной стали, полученных при различных условиях кристаллизации. Установлено, что в процессе высокоградиентной направленной кристаллизации формируется анизотропная тонкостолбчатая структура с дендритными осями первого порядка, ориентированными вдоль оси заготовки. После термической обработки подобный характер структуры сохраняется, однако изменяется морфология дендритных областей: от остроконечной до более глобулярной (рисунок 2-11). Изменения наблюдаются и в структуре стали после обычной равноосной кристаллизации (РК): в результате активного протекания диффузионных процессов при термической обработке в структуре наблюдаются процессы сфероидизации (рисунок 2-12).



**Рисунок 2-11.** Микроструктура литой стали типа 05X22AG15H8M2Ф после ВГНК (а) и последующей закалки от 1100 °С (б) или гомогенизации при 1200 °С, 3 ч (в)



**Рисунок 2-12.** Микроструктура литой стали типа 05X22AG15H8M2Ф после обычной кристаллизации (а) или последующей гомогенизации при 1200 °С, 3 ч (б)

Локальный рентгеноспектральный анализ показал, что после ВГНК наблюдается более однородное распределение легирующих элементов, междендритные пространства содержат больше никеля и марганца, а области самих дендритов – больше хрома и молибдена. Термическая обработка таких заготовок – закалка от 1100 °С (режим I) или гомогенизация при 1200 °С, 3 ч (режим II) – существенно снижает ликвационную неоднородность по хром, никелю, молибдену и марганцу как внутри дендритов, так и междендритных областях.

В литых заготовках после направленной кристаллизации наблюдается более однородное распределение твердости (таблица 2-5). Последующая термическая

обработка по различным режимам (закалка или гомогенизация) существенно снижает разброс значений твердости, что связано, очевидно, со снижением ликвационной неоднородности.

**Таблица 2-5.** Твердость литой стали 05X22AG15H8M2Ф в зависимости от вида кристаллизации и режима термической обработки

Вид кристаллизации	Режим ТО	$H^*$ , Н/мм <sup>2</sup>
ВГНК	–	1913 – 3816
		981 – 1265
	I	1324 – 1805
		1069 – 1265
	II	1069 – 1472
		1001 – 1207
РК	–	3365 – 5317
		1040 – 1521
	II	1560 – 2188
		1207 – 1619

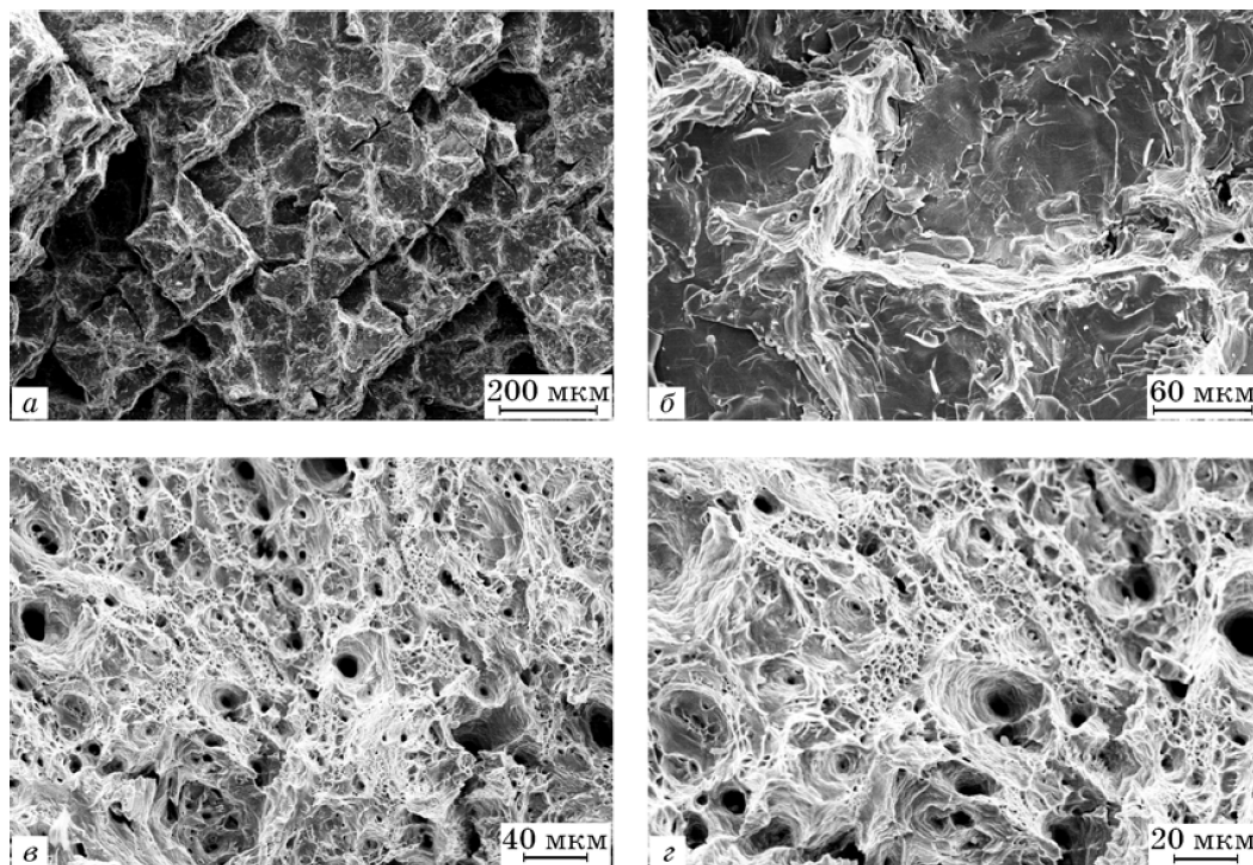
\*Значения  $H$  различных участков микроструктуры: дендритов (числитель) и междендритного пространства (знаменатель).

**Таблица 2-6.** Механические свойства литой стали типа 05X22AG15H8M2Ф в зависимости от способа кристаллизации и режима термической обработки

Вид кристаллизации	Режим ТО	$\sigma_b$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$	$\psi$
		МПа		%	
ВГНК	–	476	445	9	12
	III	643	382	51	68
	I	610	369	51	65
	II	820	437	48	77
РК	II	617	499	10	12

Примечание. Режим термообработки III – закалка от 1050 °С.

В литой стали после обычной кристаллизации отмечены аналогичные тенденции, однако различие в значениях твердости при этом заметно выше. Более высокая твердость в дендритных областях обусловлена более высоким содержанием в них хрома и молибдена, которые влияют на эффекты твердорастворного упрочнения аустенитной фазы.



**Рисунок 2-13.** Поверхности изломов образцов литой стали 05X22AG15N8M2Ф после ВГНК (а, б) и ТО по режиму II (в, г)

Результаты механических испытаний на одноосное растяжение при комнатной температуре показали, что термическая обработка литой стали типа 05X22AG15N8M2Ф, полученной методом ВГНК, приводит к значительному повышению ее прочности и пластичности (таблица 2-6). Лучшее сочетание механических свойств ( $\sigma_b = 820$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 437$  МПа,  $\delta = 77\%$ ,  $\psi = 48\%$ ) эта сталь имеет после гомогенизации при  $1200^\circ\text{C}$ , 3 ч, что может быть связано с изменением морфологии дендритных областей и снижением степени ликвации легирующих элементов. По этой же причине уровень прочности и пластичности термически обработанной литой стали, полученной методом ВГНК, существенно выше, чем термически обработанной стали, полученной обычной кристаллизацией. Литая сталь, полученная методом ВГНК, показала также повышенную ударную вязкость при комнатной температуре ( $KCU = 1,17$  МДж/м<sup>2</sup>). В этом состоянии работа распространения трещины близка к работе ее зарождения. После термической обработки такая сталь разрушается по вязкому механизму (рисунок 2-13).



### 2.3. Влияние режима горячей прокатки на структуру ВАС

На процесс структурообразования ВАС заметное влияние оказывают также режимы высокотемпературной прокатки [83, 84]. Нами исследованы структура и механические свойства высокоазотистых аустенитных сталей 05X21Г9Н7АМФ (0,040% С, 0,56% N, 20,7% Cr, 9,0% Mn, 7,4% Ni, 1,0% Mo, 0,16% V, 1,1% Si) и 04X22Г12Н4АМФ (0,040% С, 0,49% N, 22,1% Cr, 11,8% Mn, 4,1% Ni, 1,0% Mo, 0,16% V, 0,8% S) после горячей прокатки в температурных интервалах 1100–900, 1050–900 и 950–900 °С с суммарным обжатием 70%. Последующую закалку от температуры окончания прокатки проводили в воде.

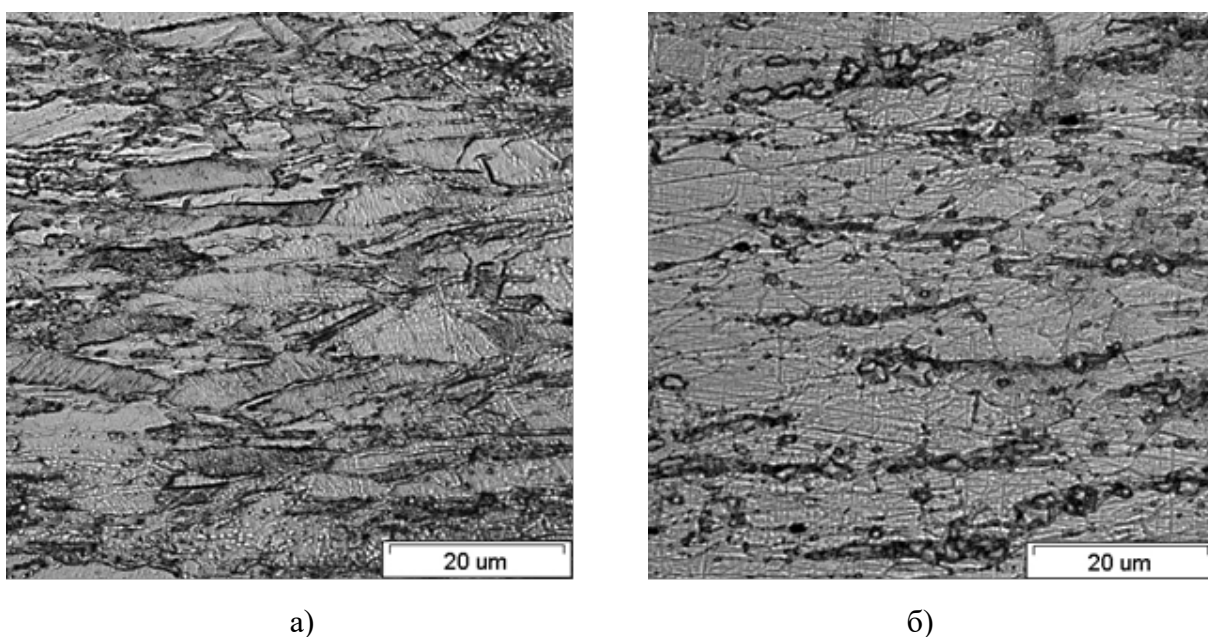
Механические свойства при комнатной температуре определяли методом растяжения в соответствии с ГОСТ 1497–84, а также при испытаниях на ударную вязкость по ГОСТ 9454–78 образцов с V-образным надрезом. Структуру исследовали методами световой и просвечивающей электронной микроскопии. Количество ферромагнитной фазы определяли с помощью многофункционального вихретокового прибора МВП-2М и рассчитывали по формуле Гросса:  $\frac{\mu - 1}{0,068}$ , где  $\mu$  – магнитная проницаемость.

Установлено, что прокатка по выбранным режимам обеспечивает высокие механические свойства выбранных сталей (таблица 2-7). Лучшее сочетание прочности, пластичности и ударной вязкости показала сталь 05X21Г9Н7АМФ после горячей прокатки в интервале температур от 1100 до 900 °С. Низкая температура начала прокатки (950 °С) привела к значительному снижению пластичности и ударной вязкости стали 04X22Г12Н4АМФ при сохранении ее высоких прочностных свойств.

**Таблица. 2-7.** Параметры структуры и механические свойства исследуемых сталей после горячей прокатки в различных температурных интервалах

Сталь	Температурный интервал прокатки, °С	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	KCV, МДж/м <sup>2</sup>	Количество фаз, об. %		Период решетки, Å, фаз	
							$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$
05X21Г9Н7АМФ	1000–900	1202	1139	33	54	0,75	100	–	3,606	–
	1100–900	1157	1067	28	53	1,08	100	–	3,612	–
04X22Г12Н4АМФ	950–900	1166	1142	21	18	0,23	98	2	3,607	2,876
	1000–900	1055	906	35	54	1,17	97	3	3,612	2,878

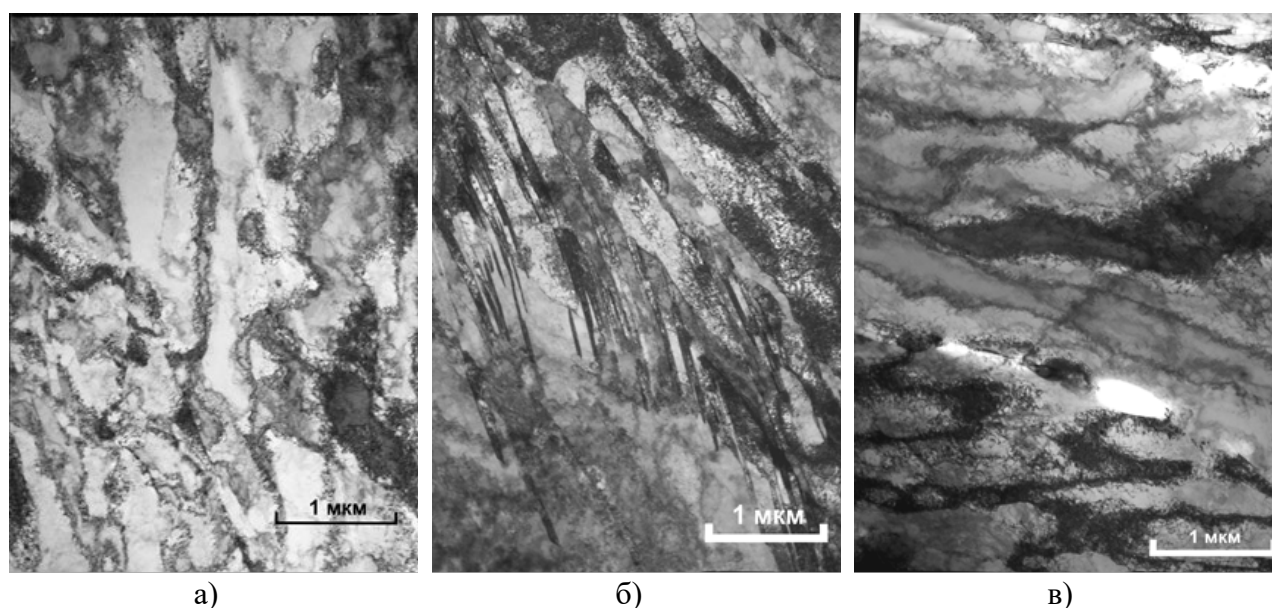
Согласно результатам исследований, уровень механических свойств определяется структурно-фазовым состоянием сталей после горячей прокатки и последующей закалки в воду. Так, например, сталь 05X21Г9Н7АМФ с более высоким содержанием никеля и азота характеризуется полностью аустенитной структурой и не содержит ферромагнитных фаз. В то же время горячекатаная сталь 04X22Г12Н4АМФ содержит 2–3% (об.) ферромагнитных фаз ( $\mu = 1,2–1,4$  Гс/Э). В микроструктуре стали 05X21Г9Н7АМФ после прокатки в интервале температур 1000–900 °С также обнаружены вытянутые в направлении прокатки зерна аустенитной фазы длиной 5–30 мкм при отсутствии карбонитридных фаз по границам зерен (рисунок 2-14а). В микроструктуре стали 04X22Г12Н4АМФ наблюдаются зерна аустенита размером 20–40 мкм и небольшое количество зерен  $\delta$ -феррита в виде скоплений по границам зерен аустенитной фазы, вытянутых вдоль направления прокатки (рисунок 2-14б).



**Рисунок 2-14.** Структура стали 05X21Г9Н7АМФ после прокатки при 1000–900 °С (а) и стали 04X22Г12Н4АМФ после прокатки при 950–900 °С (б)

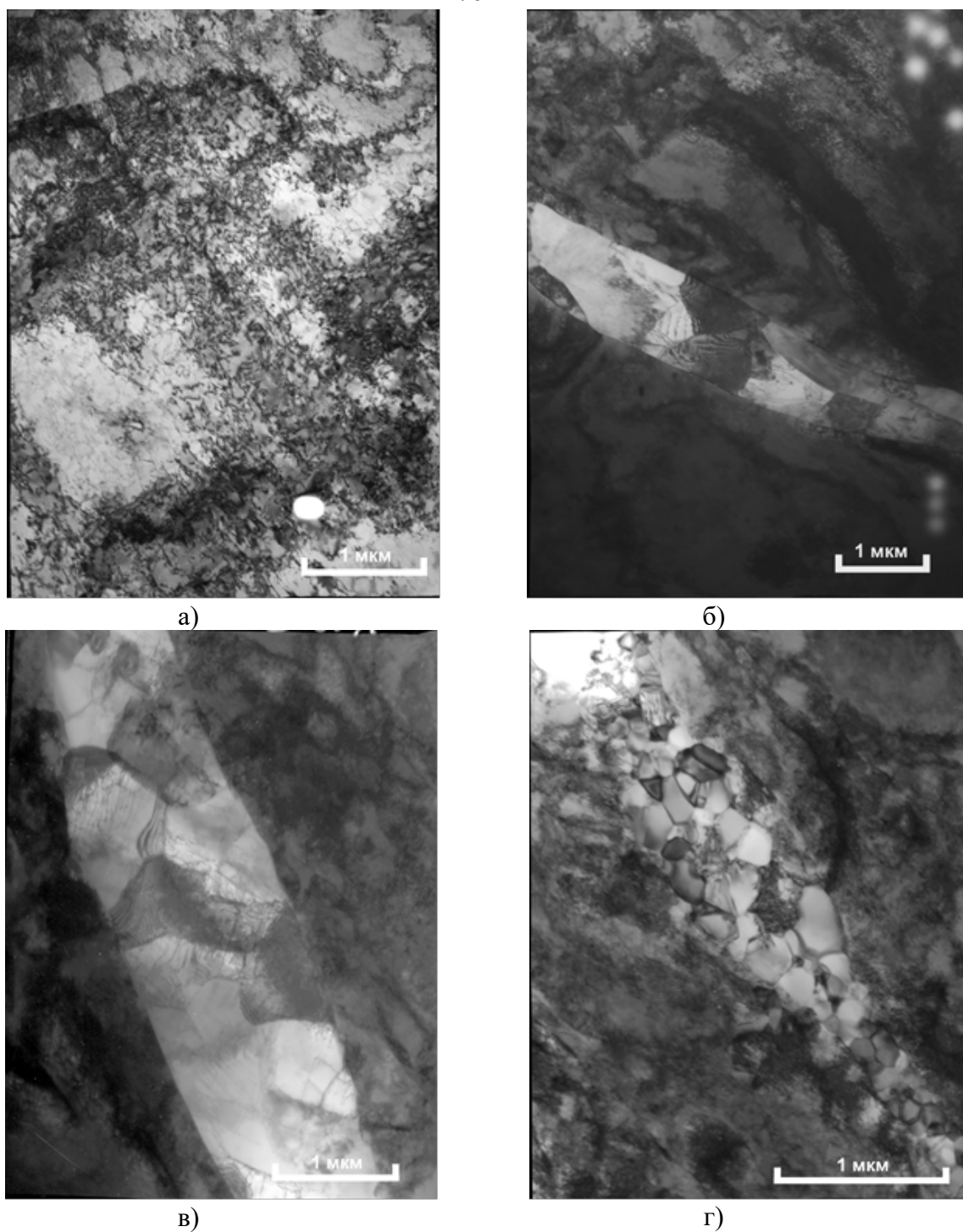
Электронно-микроскопические исследования показали [85], что в структуре стали 05X21Г9Н7АМФ после прокатки в интервале температур 1100–900 °С присутствуют два типа дефектной структуры. Во-первых, формируется

равноосная фрагментированная структура с размером отдельных фрагментов 0,5–3,0 мкм и с углом разориентировки между соседними фрагментами не более  $10^\circ$  (рисунок 2-15а). Границы ячеек сильно размыты, наблюдаются скопления дислокаций и градиентные дислокационные структуры. Во-вторых, в структуре отмечены характерные сильно вытянутые полосчатые дислокационные фрагменты (рисунок 2-15б). При этом максимальный угол разориентировки границ фрагментов составляет  $15\text{--}20^\circ$ , а результирующая разориентировка поперек всей полосы достигает  $45\text{--}50^\circ$ . Полосчатые фрагменты имеют толщину 0,1–0,5 мкм, а суммарная толщина всей области с полосчатой структурой фрагментов составляет 3–5 мкм. Границы полосчатых фрагментов сильно локализованы и соответствуют высокоугловым границам.



**Рисунок 2-15.** Фрагментированная структура стали 05X21Г9Н7АМФ после прокатки в интервалах температур  $1100\text{--}900^\circ\text{C}$  (а, б) и  $1000\text{--}900^\circ\text{C}$  (в)

После прокатки при  $1000\text{--}900^\circ\text{C}$  дефектная структура стали 05X21Г9Н7АМФ имеет аналогичный характер, но с меньшей долей полосчатой составляющей (рисунок 2-15в). При этом полосчатые фрагменты существенно тоньше (0,05–0,25 мкм). Общая толщина областей полосчатой структуры не превышает 1–2 мкм. Обнаружено, что после различных режимов прокатки у этой стали имеется определенная тенденция к образованию кристаллографической текстуры. Плоскость прокатки в большинстве случаев соответствует ориентировке  $\{110\}$ .



**Рисунок 2-16.** Структура стали 04X22Г12Н4АМФ; после прокатки в интервале температур 1000–900 °С (а, б) и 950–900 °С (в, г)

В стали 04X22Г12Н4АМФ после прокатки при 1000–900 °С полосчатая фрагментированная структура практически не наблюдается, а равноосная фрагментированная структура выражена менее отчетливо (рисунок 2-16а). Размер равноосных фрагментов составляет 0,5–3,0 мкм. Вместе с тем присутствуют колонии относительно мелких (0,25–2,0 мкм) рекристаллизованных зерен,

собранных в протяженные полосы. Подобная полосчатость, по-видимому, обусловлена тем, что эти зерна образовались в областях ранее сформированных полосчатых фрагментов (рисунок 2-16б). Ширина полос с рекристаллизованной структурой составляет 1–3 мкм, а их объемная доля – около 20%. Подобные зерна практически не содержат дислокаций, что свидетельствует о их формировании на заключительном этапе прокатки в процессе динамической рекристаллизации.

Структура стали 04X22Г12Н4АМФ после прокатки при 950–900 °С аналогичная. Колонии рекристаллизованных зерен по-прежнему имеют полосчатую структуру (рисунок 2-16в, г). Равноосная фрагментированная структура при этом более выражена. Угол разориентировки фрагментов размером 0,25–1,0 мкм достигает 25-30°.

В стали 05X21Г9Н7АМФ, в отличие от стали 04X22Г12Н4АМФ, динамическая рекристаллизация не обнаруживается, а наблюдающиеся области полосчатой структуры являются по существу полосами деформации, то есть границами между областями стабильной ориентировки, соответствующими резкому изменению ориентировки между текстурными компонентами. В стали 04X22Г12Н4АМФ в полосах деформации частично протекают процессы динамической рекристаллизации, поскольку в них легче возникают зародыши динамической рекристаллизации на границах с сильно разориентированными границами дислокационных фрагментов.

#### **2.4. Изучение кинетики роста зерен аустенитной фазы**

К настоящему времени вопросы кинетики роста зерна аустенита в ВАС при термической обработке практически не нашли отражения в научной литературе. Однако эти вопросы имеют первостепенное значение для выявления закономерностей формирования зеренной структуры ВАС и, как следствие, их физико-механических свойств.

Кинетика роста зерен изучалась на сталях, составы которых приведены в таблице 2-8, после отжига при температурах 900–1200 °С.

**Таблица 2-8.** Содержание элементов в исследуемых сталях, мас. %

Плавка	Сталь	C	N	Cr	Mn	Ni	Mo	V	Nb	Si	S	Se
1	02X20AG14H8MФ	0,024	0,57	20,5	14,5	7,9	0,84	0,19	–	0,25	0,006	–
2	02X20AG12H4	0,021	0,58	20,7	12,0	3,95	–	–	–	0,26	0,011	–
3	02X20AG10H4MФБ	0,023	0,53	19,9	10,1	3,97	0,80	0,18	0,14	0,29	0,006	0,01

Согласно полученным результатам, для стали всех плавков зависимость минимального  $D_{\text{мин}}$ , среднего  $D$  и максимального  $D_{\text{макс}}$  размеров зерна от длительности отжига  $\tau$  в диапазоне 5–60 мин – линейная для каждой температуры отжига  $t$  (рисунки 2-17, 2-18, 2-19). Для оценки скорости роста зерна при различных  $t$  была выполнена аппроксимация экспериментальных данных линейной зависимостью  $D = v\tau + b$ , где коэффициент  $v = \text{tg}\alpha$  ( $\alpha$  – угол наклона графика функции к оси абсцисс) характеризует скорость роста зерна и имеет размерность мкм/мин.

У стали плавки 1 скорость роста  $D_{\text{мин}}$  не изменяется в заданном временном интервале выдержки. При  $t = 900\text{--}1050$  °С график функции  $D = v\tau + b$  практически параллелен оси абсцисс. Значение  $v$  начинает увеличиваться с повышением температуры отжига с 1100 до 1200 °С (рисунок 2-17а). Для  $D_{\text{макс}}$  получены малые значения  $v$  для  $t = 900\text{--}1050$  °С и большие для 1100–1200 °С, причем в обоих температурных интервалах графики  $D = v\tau + b$  практически параллельны для каждой из исследованных  $t$ , то есть скорость роста  $D_{\text{макс}}$  постоянна в указанных температурных интервалах, при этом она растет скачкообразно при увеличении  $t$  с 1050 до 1100 °С (рисунок 2-17в). Скорость роста  $D$  постоянна при  $t = 900\text{--}1050$  °С и растет с повышением температуры от 1100 до 1200 °С (рисунок 2-17б).

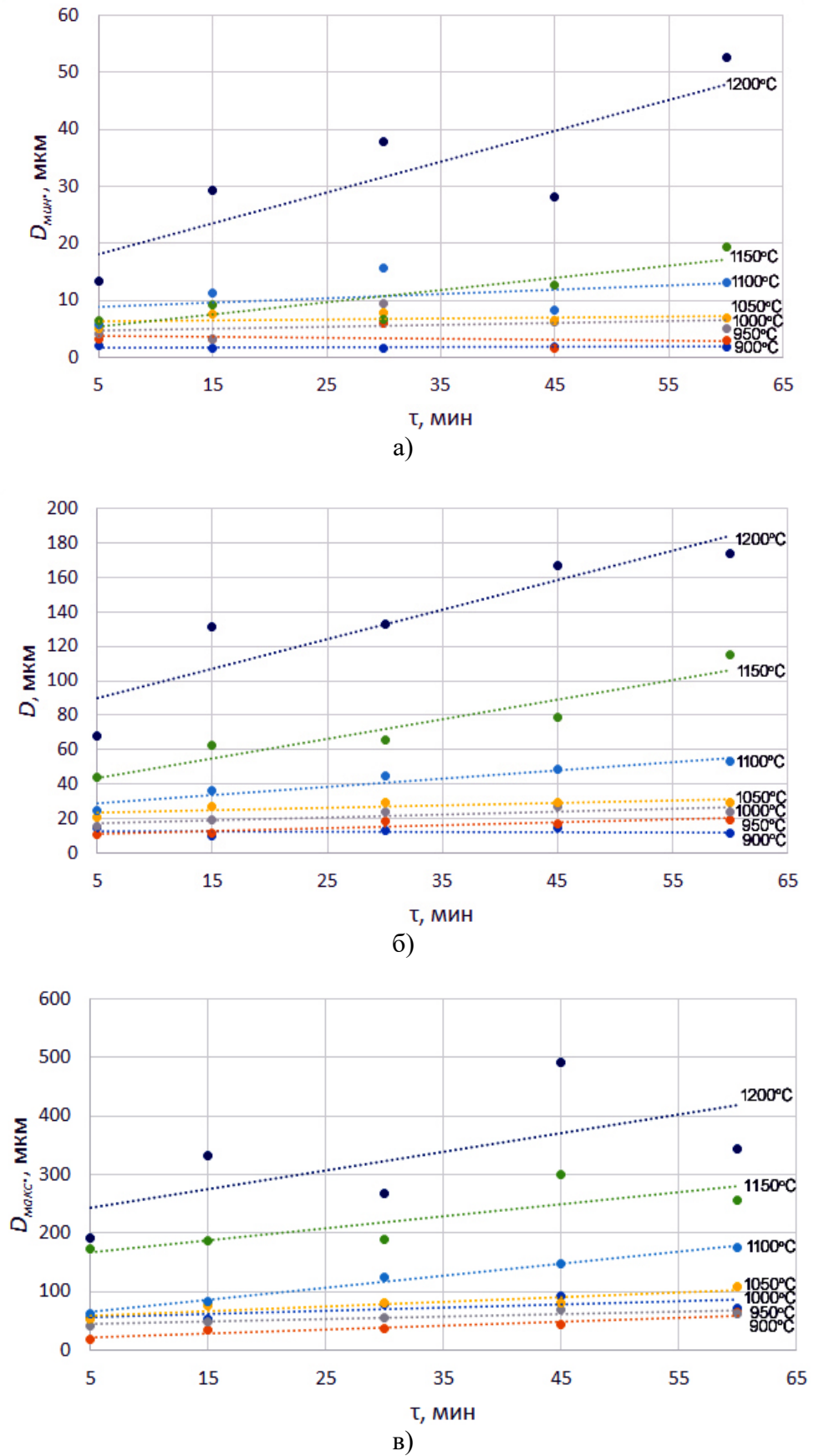
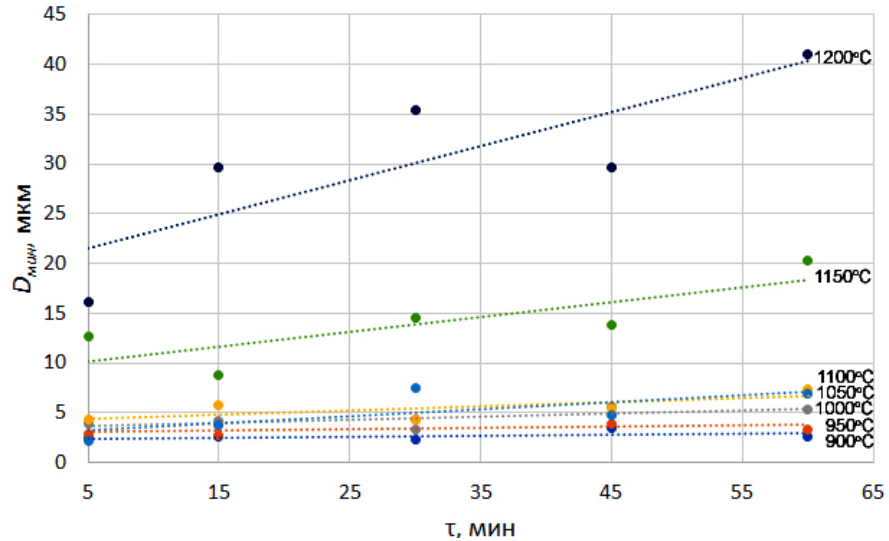
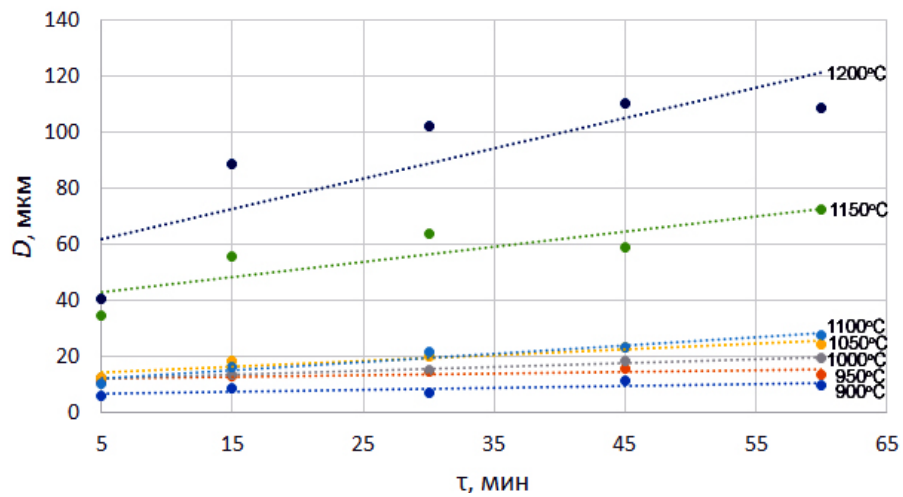


Рисунок 2-17. Зависимость размера зерна  $D_{\text{мин}}$  (а),  $D$  (б) и  $D_{\text{макс}}$  (в) от длительности отжига  $\tau$  при различных температурах для стали плавки 1

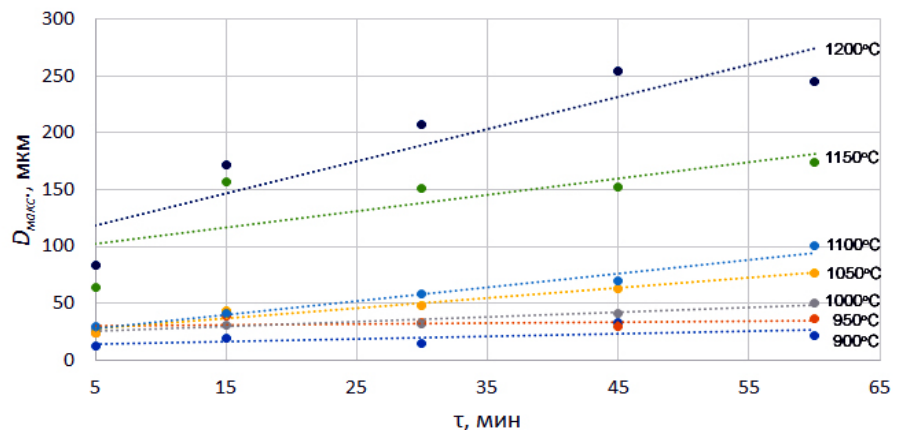
Аналогичный характер имеет процесс роста  $D_{\text{макс}}$  и  $D$  при отжиге стали плавки 2 (рисунок 2-18а, б). В то же время скорость роста  $D_{\text{мин}}$  пропорционально повышению  $t$  (рисунок 2-18в).



а)



б)

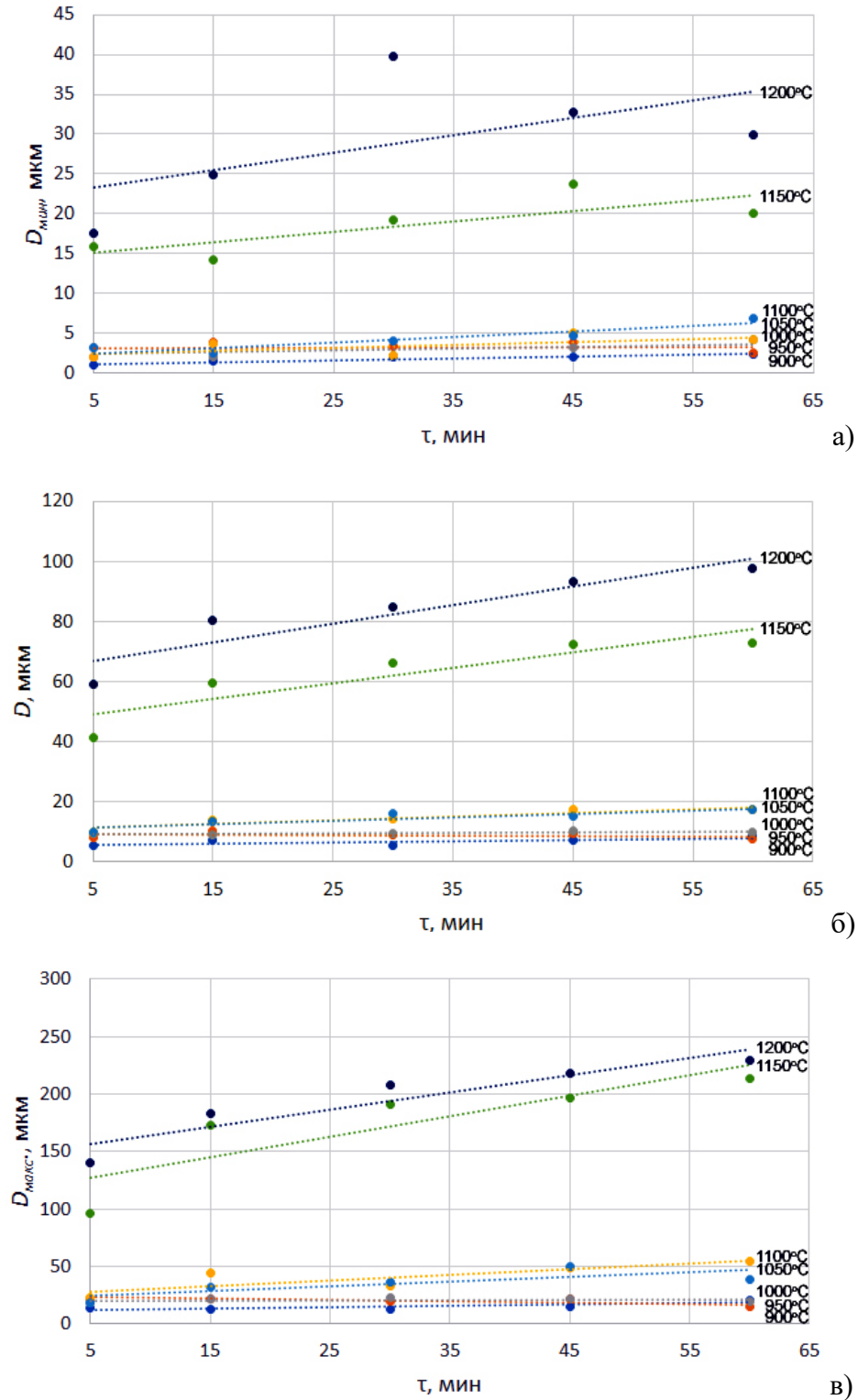


в)

**Рисунок 2-18.** Зависимость размера зерна  $D_{\text{мин}}$  (а),  $D$  (б) и  $D_{\text{макс}}$  (в) от длительности отжига  $\tau$  при различных температурах для стали плавки 2



У стали плавки 3 наблюдается увеличение  $v$  для  $D_{\text{мин}}$ ,  $D$  и  $D_{\text{макс}}$  при 1150 и 1200 °С (рисунок 2-19), причем скорость роста  $D$  одинакова для обеих температур (рисунок 2-19б). В свою очередь для  $D_{\text{мин}}$  при 900–1000 °С  $v$  не изменяется с увеличением длительности отжига  $\tau$ , а при 1150–1100 °С начинает слабо возрастать (рисунок 2-19в).

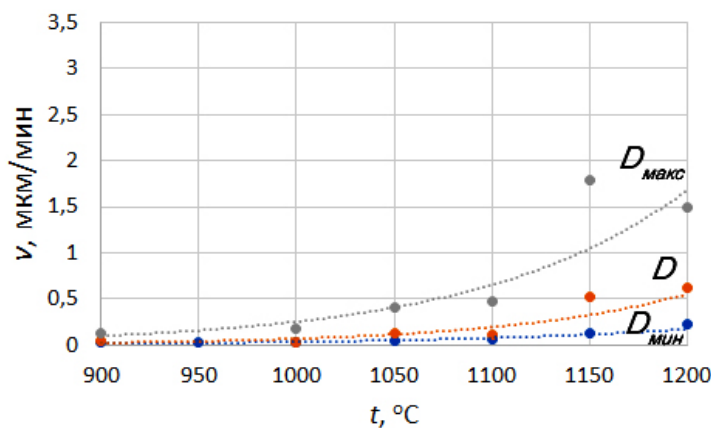
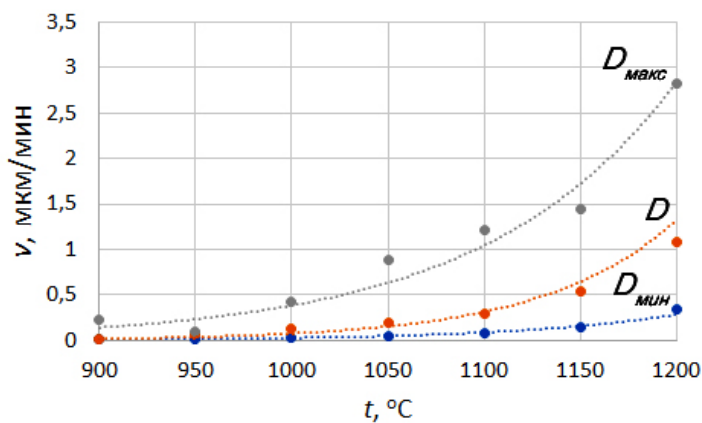
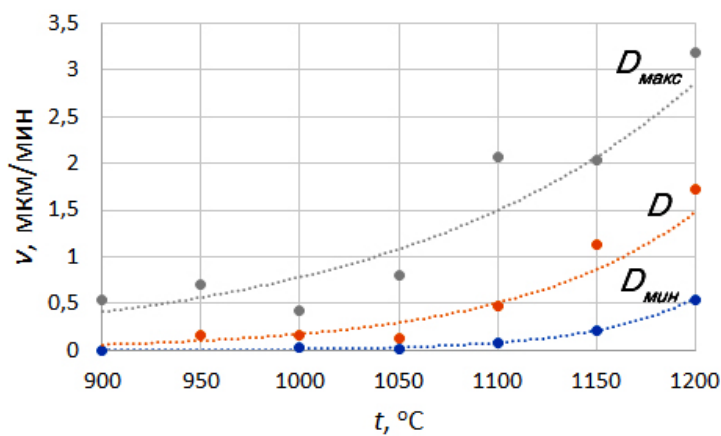


**Рисунок 2-19.** Зависимость размера зерна  $D_{\text{мин}}$  (а),  $D$  (б) и  $D_{\text{макс}}$  (в) от длительности отжига  $\tau$  при различных температурах для стали плавки 3

**Таблица 2-9.** Коэффициенты  $a$ ,  $b$  и величина достоверности аппроксимации зависимости  $v$  от  $t$  функцией вида  $v = ae^{bt}$  для  $D_{\text{мин}}$ ,  $D$  и  $D_{\text{макс}}$  стали исследуемых плавок

Плавка	$D_{\text{мин}}$			$D$			$D_{\text{макс}}$		
	$a$	$b$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$
1	$5,0 \cdot 10^{-11}$	0,0192	0,9411	$4,0 \cdot 10^{-6}$	0,0107	0,8382	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,0063	0,8136
2	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,0118	0,9859	$4,0 \cdot 10^{-8}$	0,0144	0,9055	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,0100	0,8573
3	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,0076	0,9201	$8,0 \cdot 10^{-6}$	0,0093	0,8867	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,0098	0,9090

Зависимость  $v$  от  $t$  достоверно описывается экспоненциальной функцией вида  $v = ae^{bt}$  для  $D_{\text{мин}}$ ,  $D$  и  $D_{\text{макс}}$  всех плавок. Достоверность  $R^2$  этой аппроксимации достаточно высока (таблица 2-9).



а)

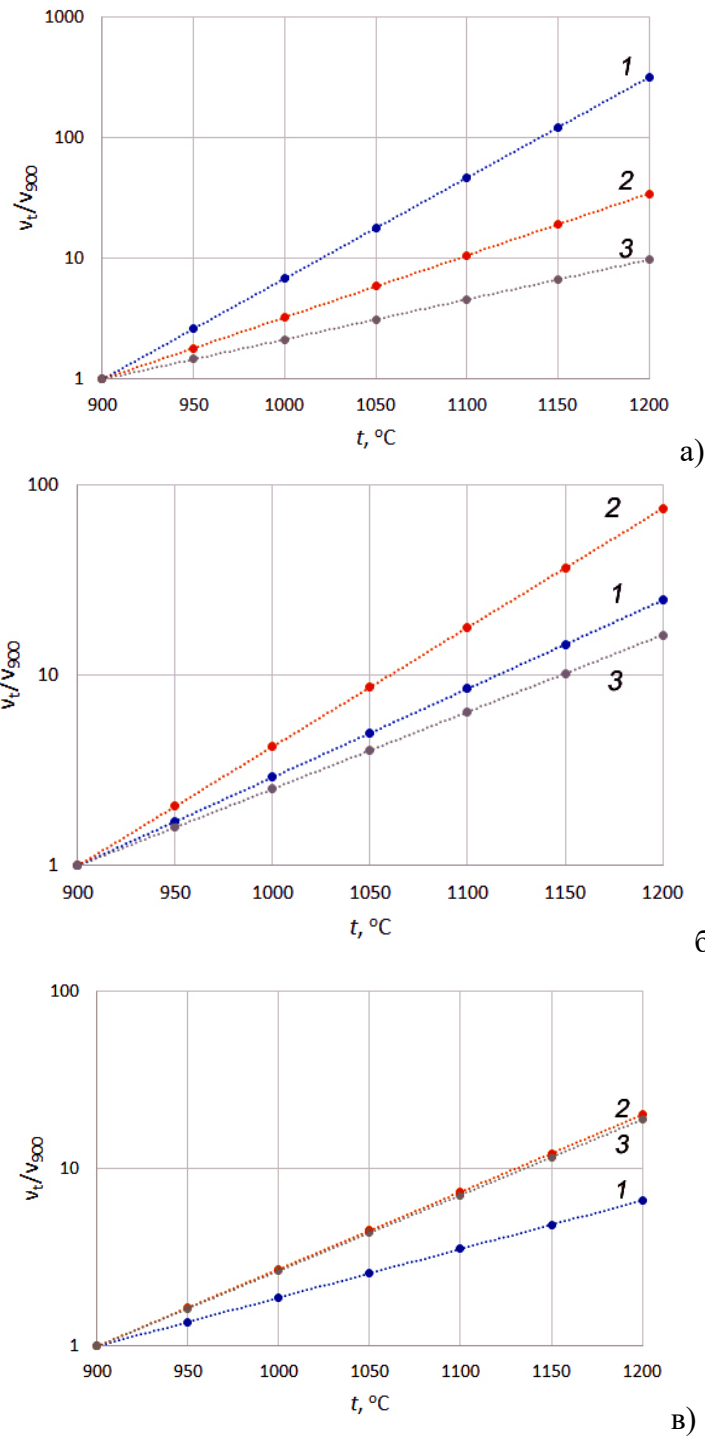
б)

в)

На рисунке 2-20 приведены графики зависимости  $v$  от  $t$ . Видно, что скорость роста зерен в стали плавок 1 и 2 примерно одинакова (рисунки 2-20а, б), в то время как в стали плавки 3 зерно растет медленнее (рисунок 2-20в). Для всех плавок скорость роста  $D_{\text{макс}}$  максимальна, а для  $D_{\text{мин}}$  она минимальна. Однако следует учитывать, что  $D_{\text{макс}}$  на порядок (а в некоторых случаях и на два) больше  $D_{\text{мин}}$ .

**Рисунок 2-20.** Зависимость скорости роста зерна  $v$  от температуры отжига  $t$  для стали плавок 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

Представляется важным установить, как быстро увеличивается  $v$  с повышением температуры отжига  $t$ . Для это были построены зависимости от  $t$  отношения  $v_t/v_{900}$ , где  $v_t$  – скорость роста зерна при выбранной температуре отжига,  $v_{900}$  – скорость роста зерна при 900 °С – минимальной температуре исследованного интервала.



**Рисунок 2-21.** Зависимость  $v_t/v_{900}$  от  $t$  для  $D_{\min}$  (а),  $D$  (б) и  $D_{\max}$  (в) металла плавов 1, 2 и 3 (цифры у кривых)

Получено, что с повышением температуры отжига  $t$  быстрее всего увеличивается  $v_t/v_{900}$  для  $D_{\text{мин}}$  плавки 1. Так, в ней зерно минимального размера при 1200 °С растет более чем в 300 раз быстрее, чем при 900 °С, а для плавки 3 эта величина не превышает 10 (рисунок 2-21а). Ускорение роста среднего размера зерна  $D$  с повышением температуры отжига  $t$  максимально для плавки 2 и минимально для плавки 3. При 1200 °С  $v_t$  превышает  $v_{900}$  в  $\approx 25, 15$  и  $75$  раз для плавки 1, 2 и 3 соответственно (рисунок 2-21б). При этом отношение  $v_t/v_{900}$  для  $D_{\text{макс}}$  при 1200 °С практически одинаково для плавки 2 и 3 и составляет около 20, в то время как у плавки 1 оно не превышает 7 (рисунок 2-21в).

Значения  $v$  для  $D_{\text{мин}}$ ,  $D$  и  $D_{\text{макс}}$  для сталей трех исследованных плавки приведены в таблице 2-10. Видно, что соответствующие значения  $v$  мало различаются. У стали плавки 2 и 3  $v$  для  $D_{\text{мин}}$ ,  $D$  и  $D_{\text{макс}}$  слабо возрастает при увеличении длительности отжига  $\tau$  с 5 до 30 мин и слабо уменьшается при дальнейшем росте  $\tau$ .

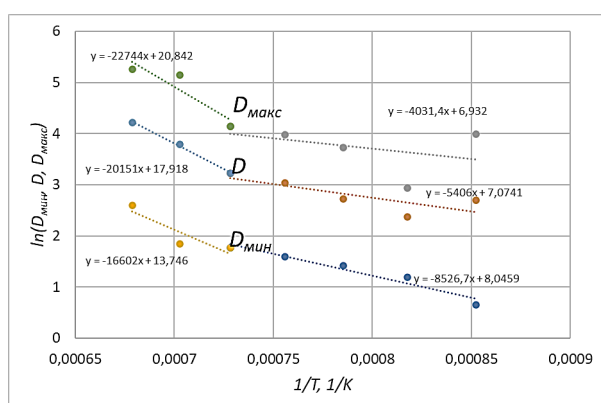
**Таблица 2-10.** Скорость роста  $v$  зерна размером  $D_{\text{мин}}$ ,  $D$  и  $D_{\text{макс}}$  для стали плавки 1, 2 и 3 при различной длительности отжига  $\tau$

$\tau$ , мин	$v$ , lnD/мин, для плавки								
	1			2			3		
	$D_{\text{мин}}$	$D$	$D_{\text{макс}}$	$D_{\text{мин}}$	$D$	$D_{\text{макс}}$	$D_{\text{мин}}$	$D$	$D_{\text{макс}}$
5	0,0103	0,0072	0,0091	0,0067	0,0062	0,0056	0,009	0,0081	0,0076
15	0,0095	0,0083	0,0088	0,0075	0,0077	0,0074	0,0088	0,008	0,0096
30	0,0092	0,0072	0,0081	0,0082	0,0081	0,0083	0,0092	0,0091	0,0095
45	0,0092	0,0078	0,0098	0,0069	0,0077	0,0079	0,0094	0,0093	0,0094
60	0,0105	0,0089	0,0100	0,0065	0,0074	0,0071	0,0086	0,009	0,0093

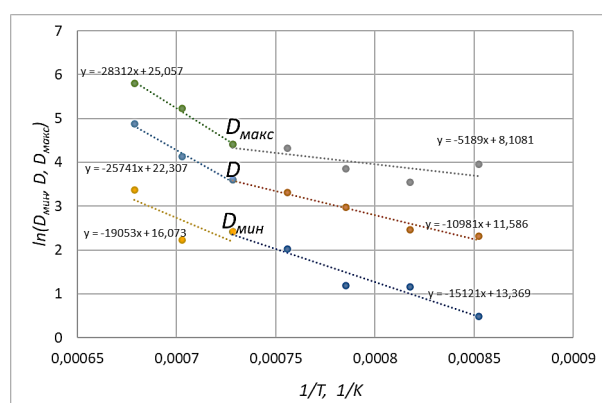
Для определения эффективной энергии активации роста зерна  $E$  для металла каждой плавки были построены графики зависимости  $\ln D_{\text{мин}}$ ,  $\ln D$  и  $\ln D_{\text{макс}}$  от  $1/T$ , где  $T$  – температура, К (рисунки 2-22, 2-23, 2-24), которые аппроксимированы зависимостью вида  $\ln D = \frac{k}{T} + b$ . Из уравнения Аррениуса  $E = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} R$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная, рассчитаны значения эффективной энергии активации для стали плавки 1 (рисунок 2-22, таблица 2-11), плавки 2 (рисунок 2-23, таблица 2-12) и плавки 3 (рисунок 2-24, таблица 2-13).

**Таблица 2-11.** Эффективная энергия активации роста зерна  $E$  (кДж/моль) для  $D_{\text{мин}}$ ,  $D$ ,  $D_{\text{макс}}$  стали плавки 1 в интервалах температур 900–1100 °С и 1100–1200 °С

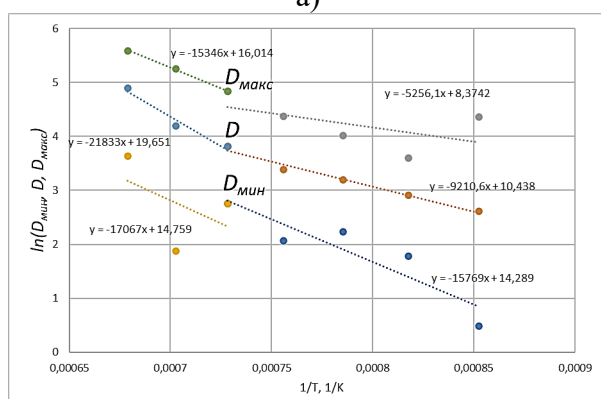
$\tau$ , МИН	1100–1200 °С			900–1100 °С		
	$D_{\text{мин}}$	$D$	$D_{\text{макс}}$	$D_{\text{мин}}$	$D$	$D_{\text{макс}}$
5	137,96	167,45	189,00	70,86	44,92	33,50
15	158,33	213,91	235,27	125,66	91,25	43,12
30	141,83	181,43	127,53	131,04	76,54	43,68
45	204,55	206,58	202,53	118,22	78,20	40,54
60	232,23	200,07	113,91	127,03	93,15	58,88
Среднее	174,98	193,89	173,65	114,56	76,81	43,95



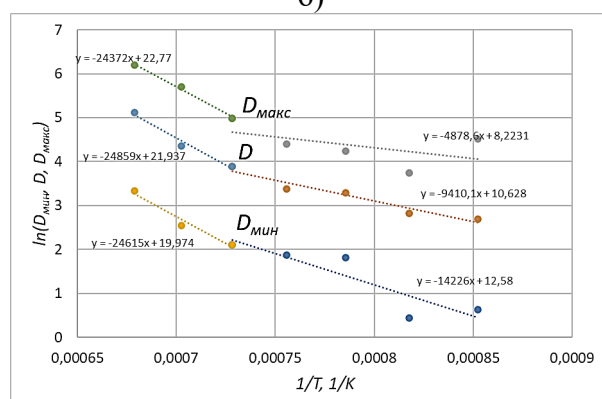
а)



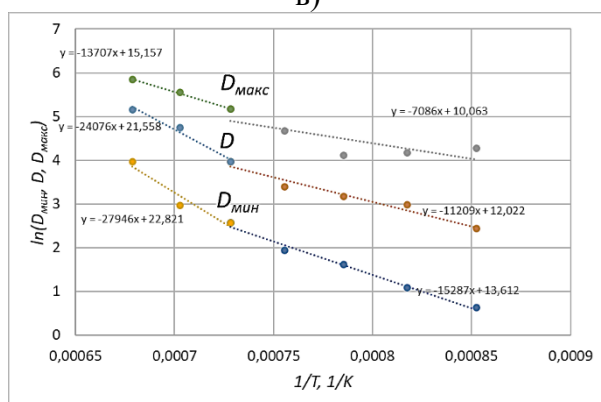
б)



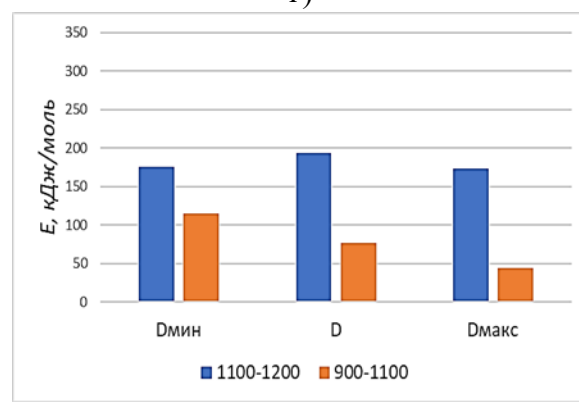
в)



г)



д)

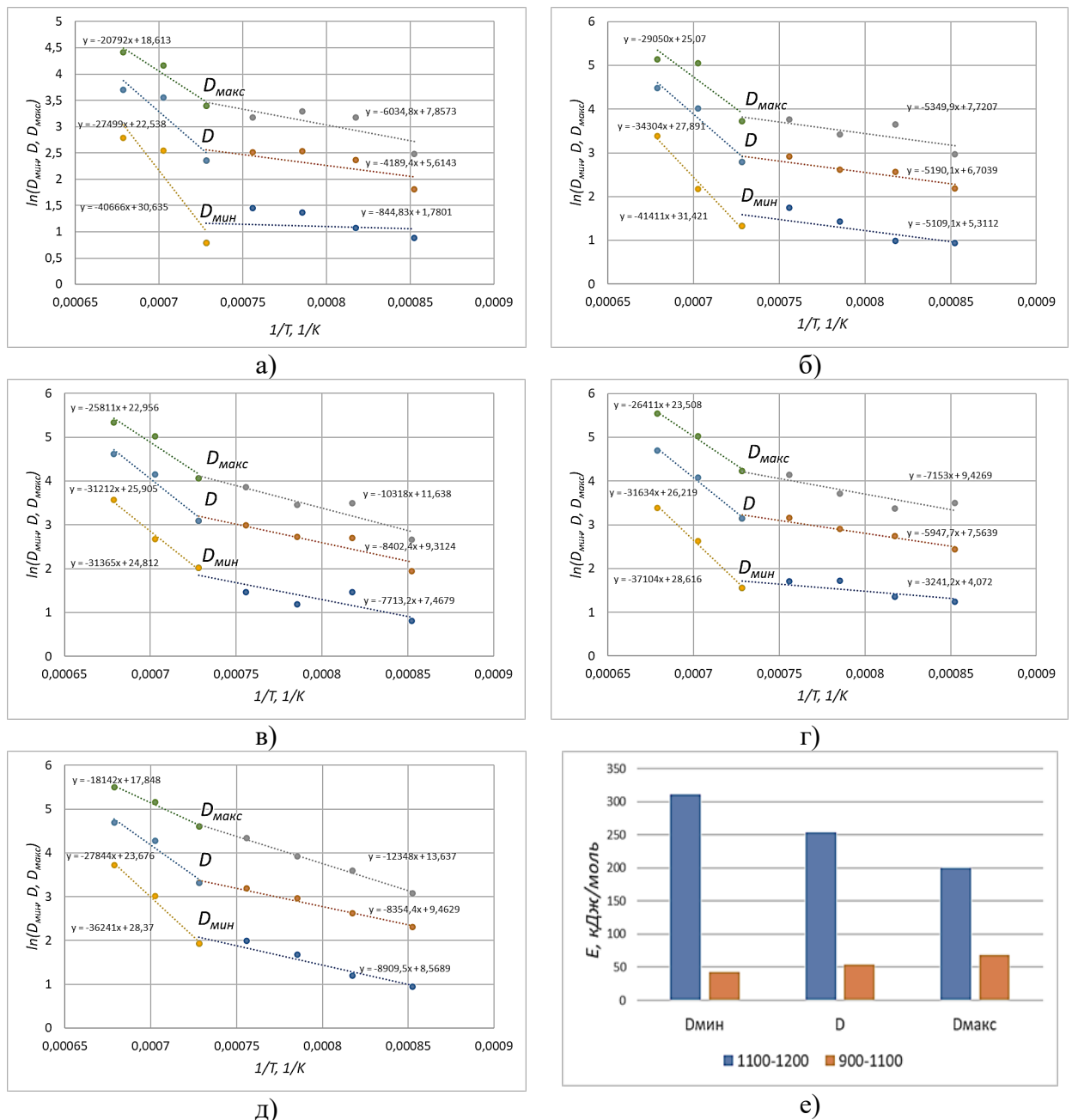


е)

**Рисунок 2-22.** Зависимость  $\ln D_{\text{мин}}$ ,  $\ln D$  и  $\ln D_{\text{макс}}$  от  $1/T$  при  $\tau = 5$  мин (а), 15 мин (б), 30 мин (в), 45 мин (г) и средняя для всех  $\tau$  эффективная энергия активации роста зерна  $E$  для  $D_{\text{мин}}$ ,  $D$ ,  $D_{\text{макс}}$  при  $t = 900$ – $1100$  °С и  $1100$ – $1200$  °С (е). Плавка 1

**Таблица 2-12.** Эффективная энергия активации роста зерна  $E$  (кДж/моль) для  $D_{\text{мин}}$ ,  $D$ ,  $D_{\text{макс}}$  стали плавки 2 при различной выдержке при температурах 900-1100 °С и 1100-1200 °С

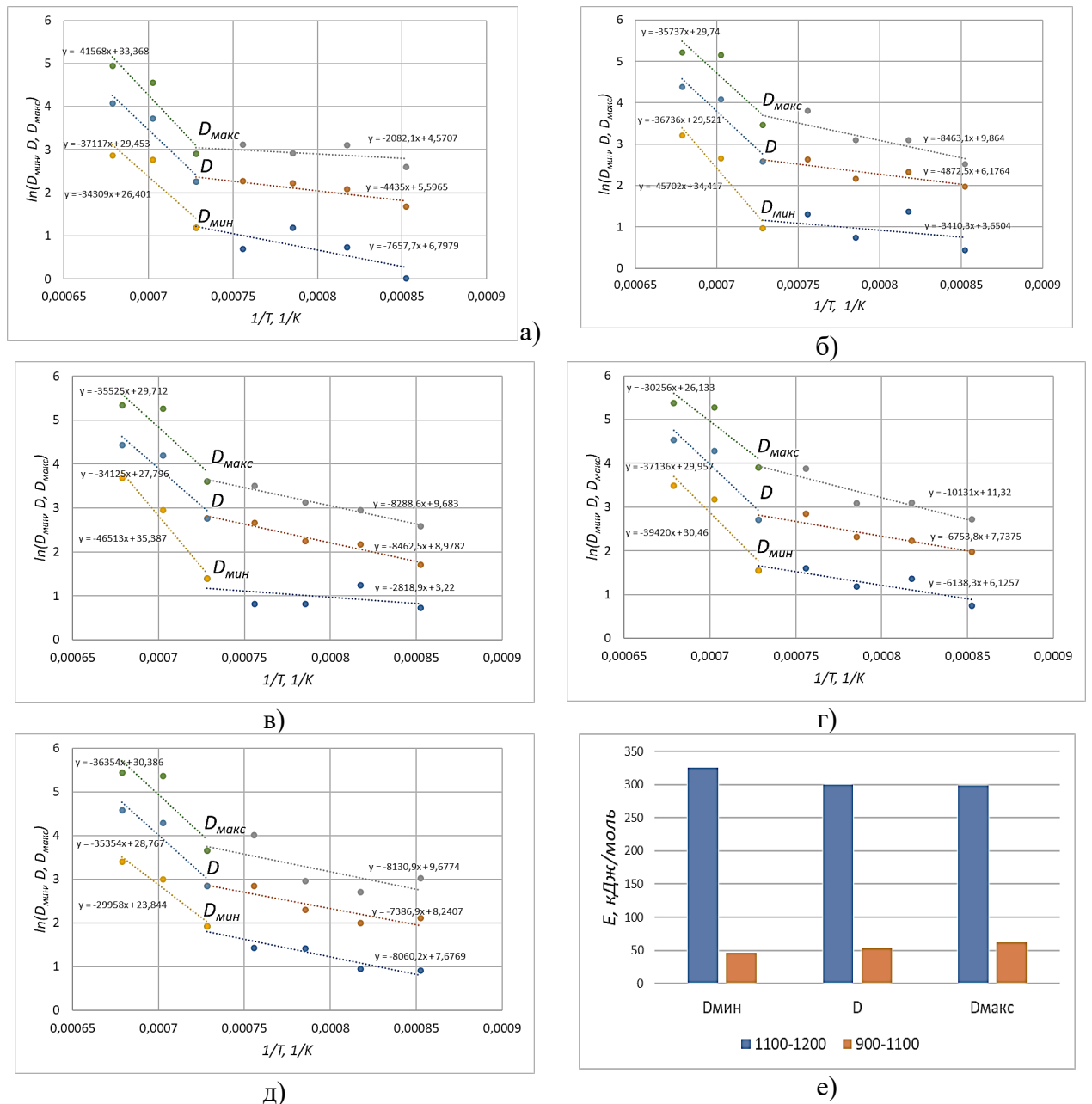
$\tau$ , МИН	1100–1200 °С			900–1100 °С		
	$D_{\text{мин}}$	$D$	$D_{\text{макс}}$	$D_{\text{мин}}$	$D$	$D_{\text{макс}}$
5	337,93	228,52	172,78	7,02	34,81	50,15
15	344,13	285,07	241,41	42,46	43,13	45,21
30	260,64	259,37	214,49	64,10	69,82	85,74
45	308,33	262,88	219,48	26,93	49,43	59,44
60	301,16	231,38	150,76	74,04	69,43	102,61
Среднее	310,44	253,44	199,78	42,91	53,32	68,63



**Рисунок 2-23.** Зависимость  $\ln D_{\text{мин}}$ ,  $\ln D$  и  $\ln D_{\text{макс}}$  от  $1/T$  при длительности выдержки  $\tau = 5$  мин (а), 15 мин (б), 30 мин (в), 45 мин (г) и средняя для всех  $\tau$  энергия активации роста зерна  $E$  для  $D_{\text{мин}}$ ,  $D$ ,  $D_{\text{макс}}$  при  $t = 900\text{--}1100$  °С и  $1100\text{--}1200$  °С (е). Плавка 2

**Таблица 2-13.** Эффективная энергия активации роста зерна  $E$  (кДж/моль) для  $D_{\text{мин}}$ ,  $D$ ,  $D_{\text{макс}}$  стали плавки 3 при различной выдержке при температурах 900-1100 °С и 1100-1200 °С

$\tau$ , мин	1100–1200 °С			900–1100 °С		
	$D_{\text{мин}}$	$D$	$D_{\text{макс}}$	$D_{\text{мин}}$	$D$	$D_{\text{макс}}$
5	285,11	308,44	345,43	63,72	36,85	17,30
15	379,78	305,28	296,97	28,34	40,49	70,33
30	386,52	283,58	295,21	23,43	70,32	68,88
45	327,58	308,60	251,43	51,01	56,12	84,19
60	248,95	293,79	302,10	66,98	61,39	67,57
Среднее	325,59	299,94	298,23	46,69	53,04	61,65



**Рисунок 2-24.** Зависимость  $\ln D_{\text{мин}}$ ,  $\ln D$  и  $\ln D_{\text{макс}}$  от  $1/T$  при длительности выдержки  $\tau = 5$  мин (а), 15 мин (б), 30 мин (в), 45 мин (г), и средняя для всех  $\tau$  энергия активации роста зерна  $E$  для  $D_{\text{мин}}$ ,  $D$ ,  $D_{\text{макс}}$  при  $t = 900\text{--}1100$  °С и  $1100\text{--}1200$  °С (е). Плавка 3

На основании полученных экспериментальных результатов можно заключить, что энергия активации роста зерна аустенита при рекристаллизации в интервале температур 900–1100 °С определяется зернограничной диффузией основных компонентов сплава, а при температурах 1100–1200 °С преобладают процессы объемной диффузии.

## 2.5. Влияние энергии дефектов упаковки на структуру и свойства высокоазотистых сталей

Для оценки влияния энергии дефектов упаковки (ЭДУ) на механические свойства высокоазотистых аустенитных сталей выполнено исследование сталей четырех составов, представленных в таблице 2-14 [86].

**Таблица 2-14.** Содержание элементов в исследуемых сталях, % (мас.)

Сталь	C	N	Cr	Mn	Ni	Mo	V	Nb	Si	S	Se
02X20AG14H8MФ	0,024	0,57	20,5	14,5	7,9	0,84	0,19	–	0,25	0,006	–
02X20AG12H4	0,021	0,58	20,7	12,0	3,95	–	–	–	0,26	0,011	–
05X20A10H3AMФ	0,05	0,53	20,4	10,3	3,1	1,1	0,18	–	0,24	0,07	–
02X20AG10H4MФБ	0,023	0,53	19,9	10,1	3,97	0,8	0,18	0,14	0,29	0,006	0,01

**Таблица 2-15.** Механические свойства исследуемых сталей

Сталь	Обработка	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	KCV, МДж/см <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$\Psi$ , %	$d^*$ , мкм
02X20AG14H8MФ	Ковка	1020	1098	1,34	30,4	41,8	
	Отжиг	508	880	2,66	45,0	50,1	30
02X20AG12H4	Ковка	1012	1108	1,57	29,5	39,2	
	Отжиг	518	894	3,12	57,3	66,5	19
05X20A10H3AMФ	Ковка	951	1086	1,26	30,9	36,4	
	Отжиг	479	865	2,57	58,0	74,4	10
02X20AG10H4MФБ	Ковка	941	1061	1,38	20,4	28,5	
	Отжиг	585	943	2,59	40,8	57,1	7

\*Средний размер зерна.

Выплавку сталей проводили в открытой индукционной печи. Слитки ковали в интервале температур 1150–950 °С с промежуточными подогревами при суммарном обжатии  $\approx 70\%$  на прутки квадратного сечения 14×14 мм, которые затем отжигали при 1000 °С в течение 1 ч. Для создания в материале равновесных расщепленных дислокаций прямоугольные прутки размером 14×14×25 мм подвергали сначала



одноосному сжатию вдоль длинной оси на 2–3% при комнатной температуре, используя испытательную машину Instron, а затем релаксационному кратковременному отжигу (500 °С, 0,5 ч). Механические свойства и средний размер зерна после отжига исследуемых сталей приведен в таблице 2-15.

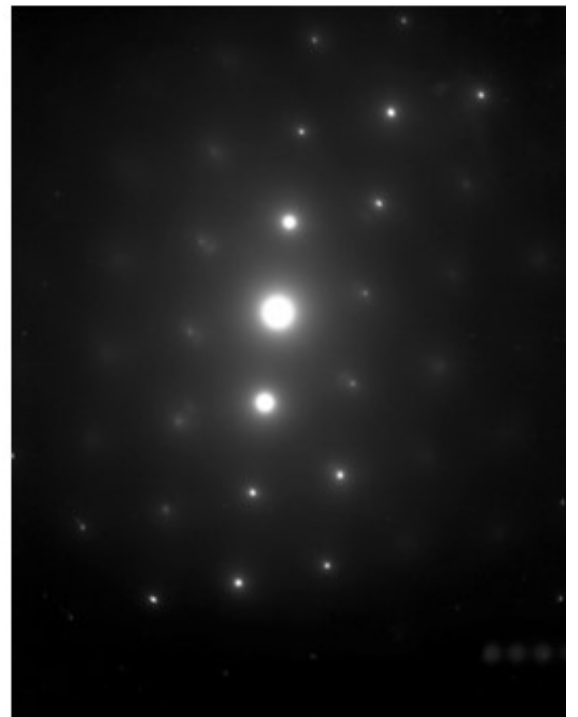
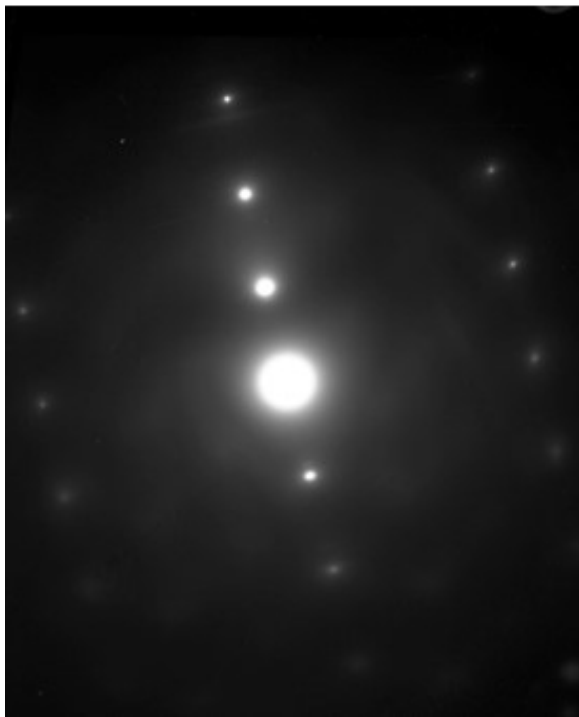
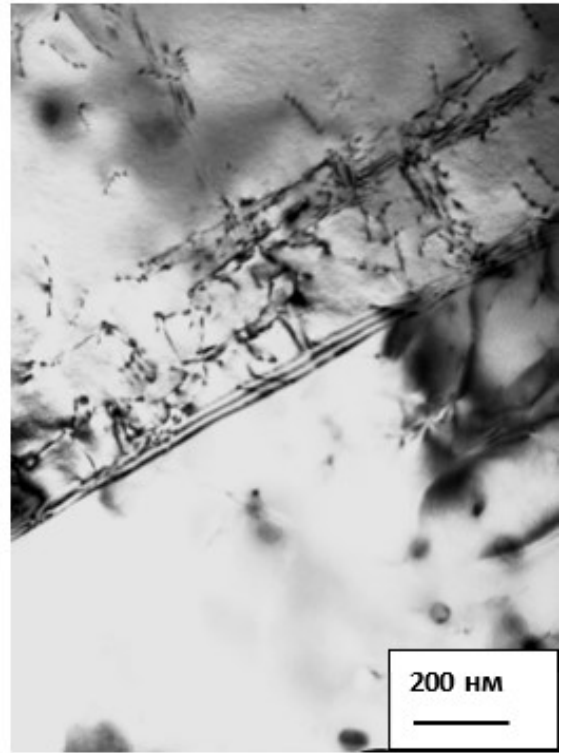
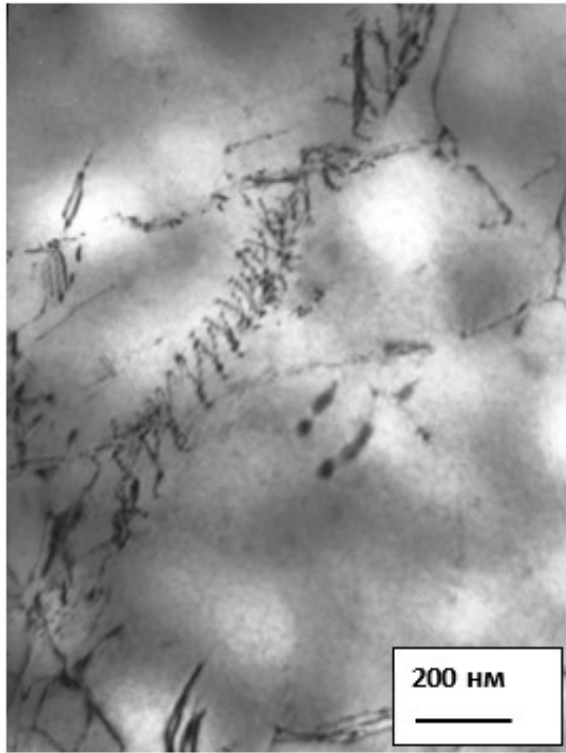


Рисунок 2-25а

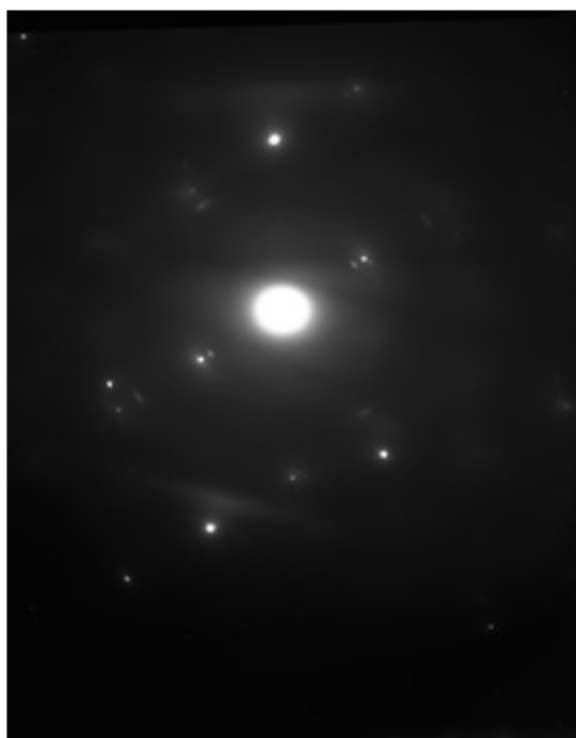
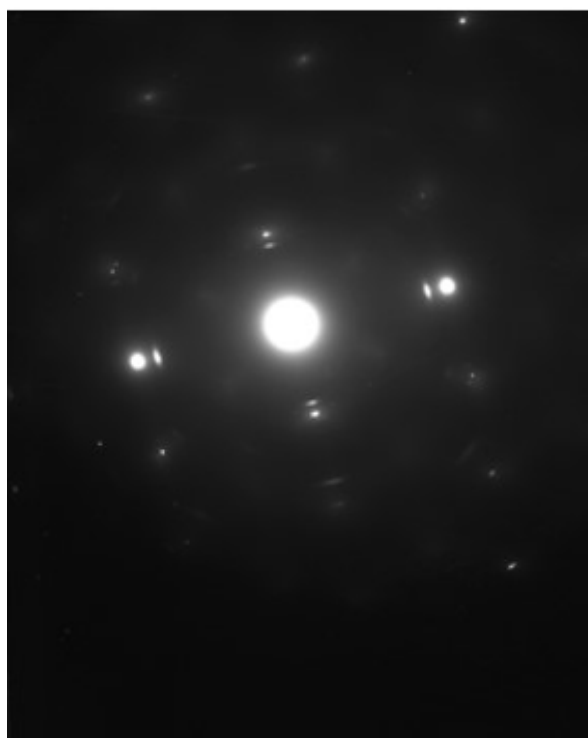
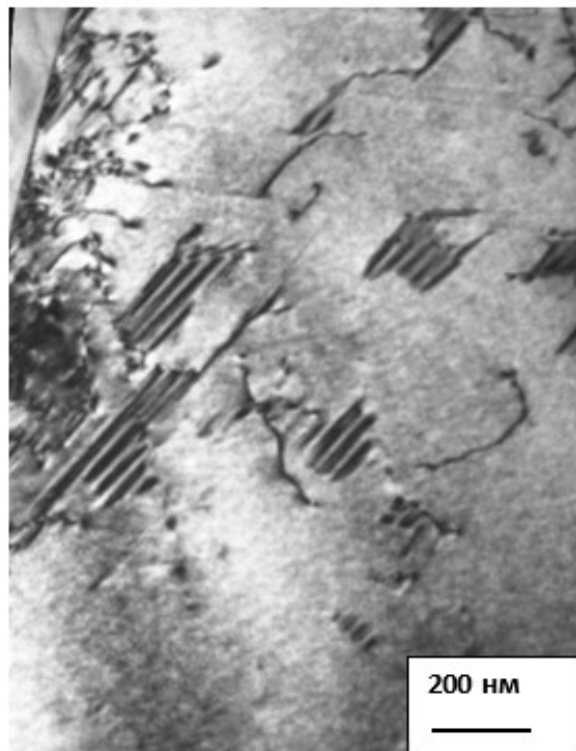
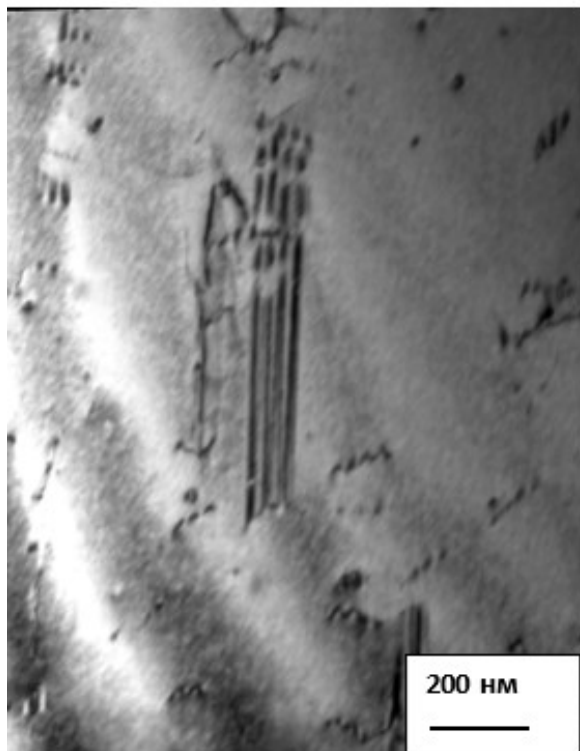


Рисунок 2-256

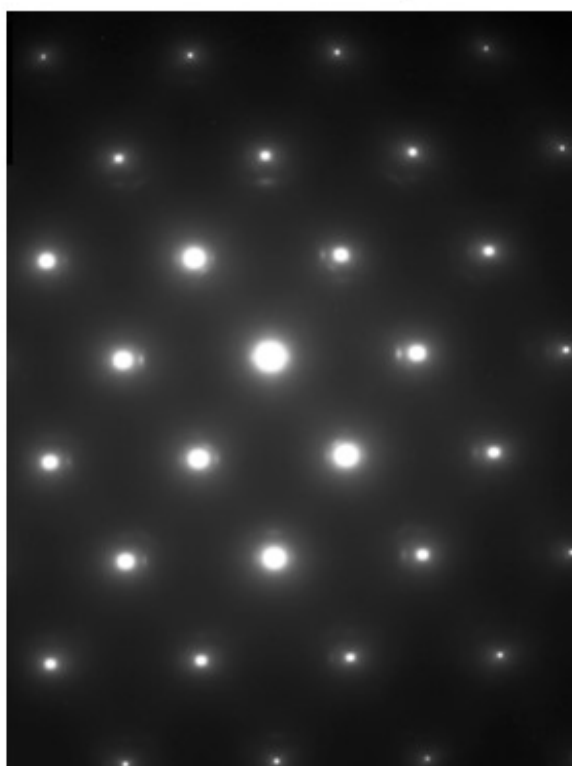
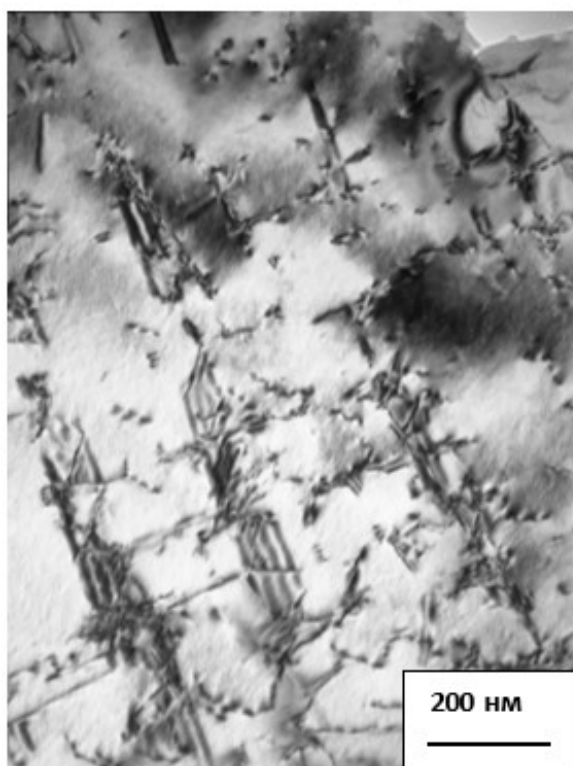
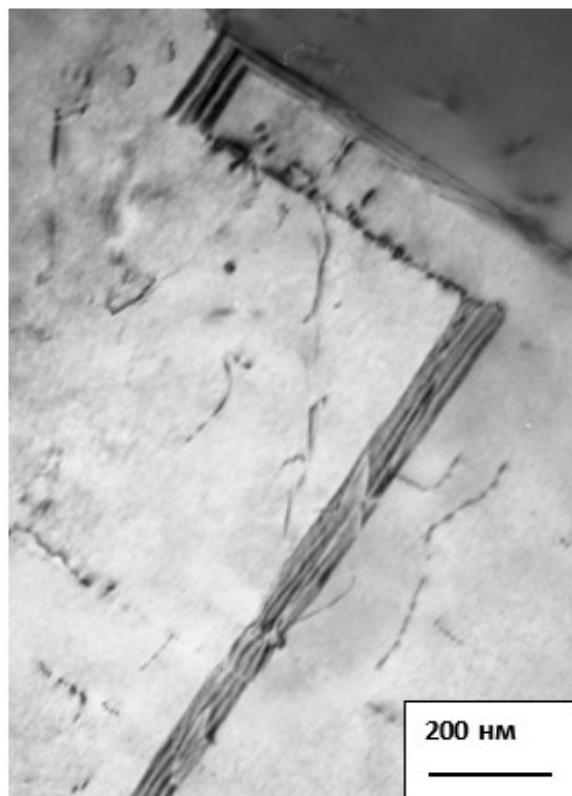
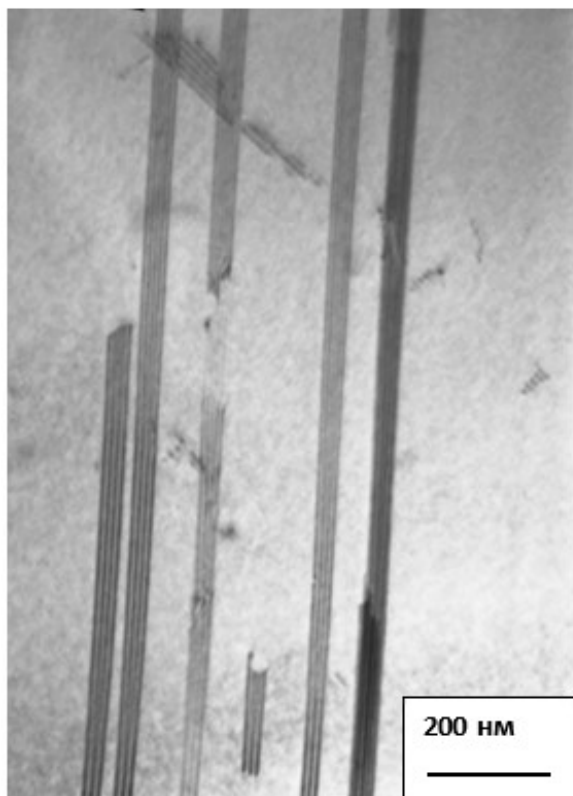


Рисунок 2-25в

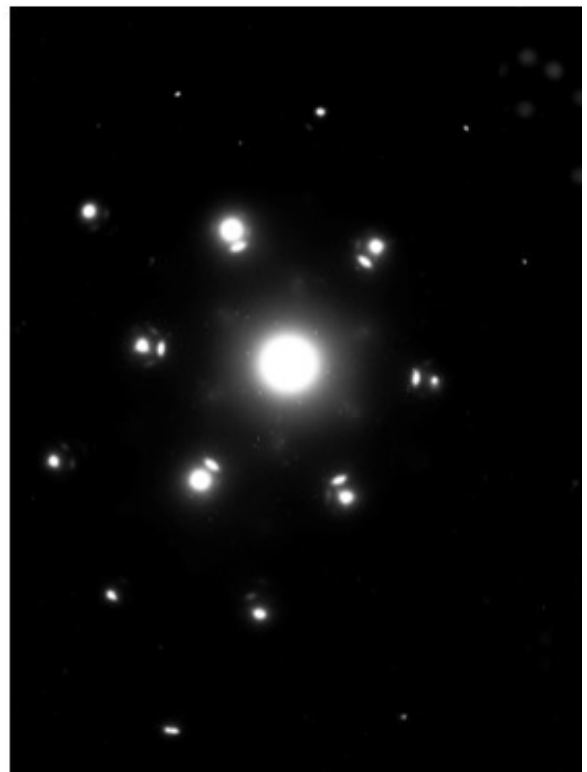
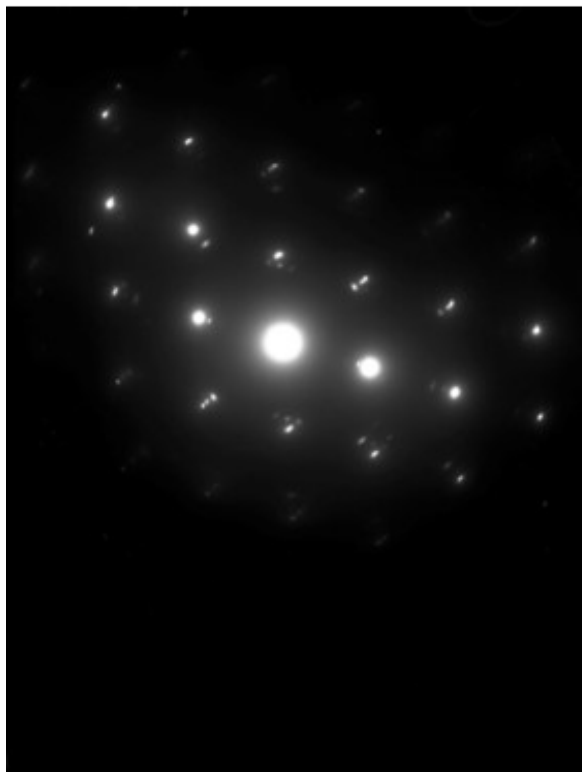
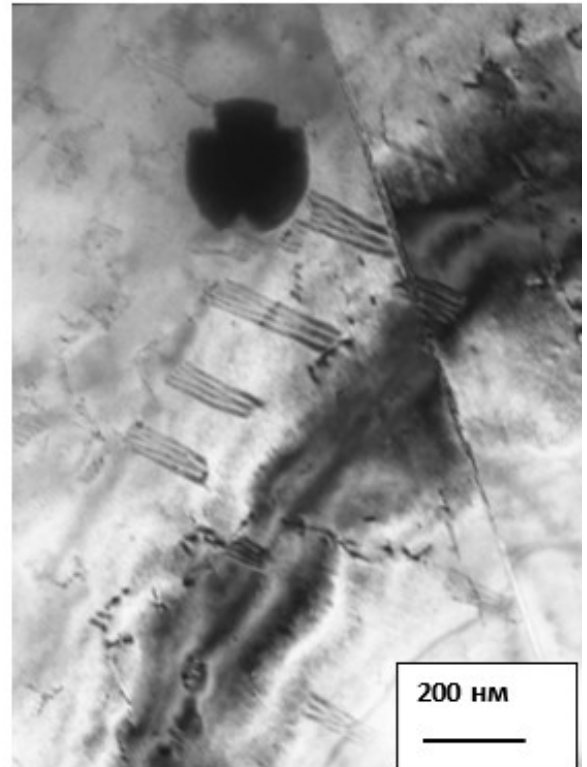
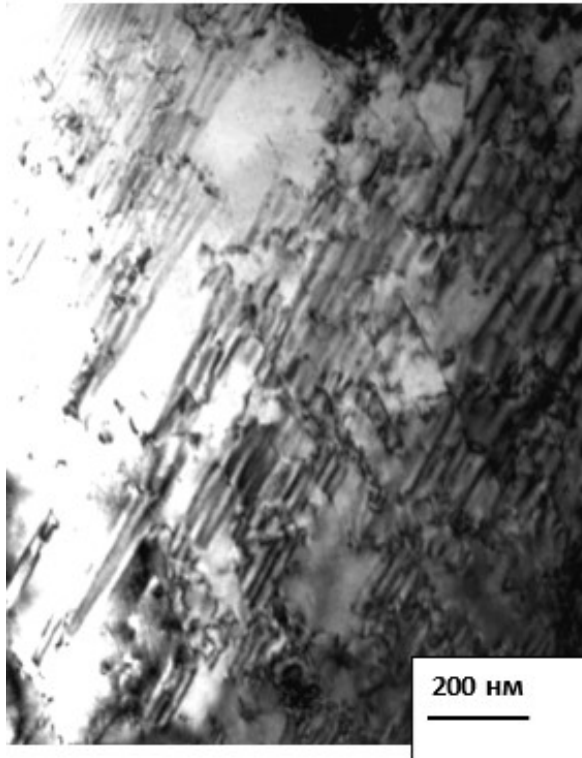


Рисунок 2-25г

**Рисунок 2-25.** Электронно-микроскопические изображения расщепленных дислокаций и дефектов упаковки в структуре высокоазотистых сталей и соответствующие микродифракционные картины: а – 02Х20АГ14Н8МФ, б – 02Х20АГ12Н4, в – 05Х20А10Н3АМФ, г – 02Х20АГ10Н4МФБ

Величину ЭДУ определяли методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью микроскопа JEM-200СХ (ускоряющее напряжение 160 кВ) по измерению равновесной ширины расщепления полных скользящих дислокаций в ГЦК-решетке на две частичные дислокации Шокли [87]:  $a/2\langle 110 \rangle \rightarrow a/6\langle 112 \rangle + a/6\langle 112 \rangle$  (рисунок 2-25).

По уравнению, приведенному в работе [41], был также определен совместный вклад углерода и азота (% мас.) в ЭДУ исследованных плавок Cr–Mn–Ni–C–N стали:

$$\gamma_{(C+N)} = -5,97 + 39,94(C+N) + 3,81\left(\frac{C}{N}\right). \quad (2-1)$$

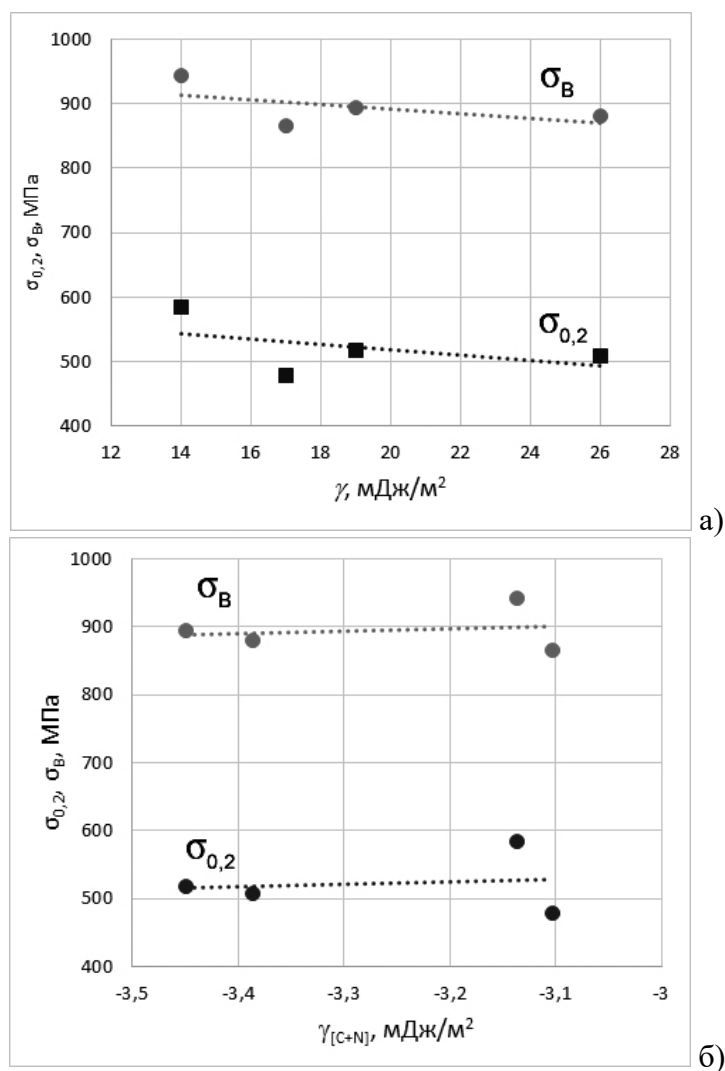
Полученные экспериментальным и расчетным путем значения ЭДУ приведены в таблице 2-16.

**Таблица 2-16.** Энергия дефектов упаковки исследованных сталей и вклад в нее углерода и азота

Сталь	ЭДУ общая, мДж/м <sup>2</sup>	Вклад (C+N), мДж/м <sup>2</sup>
02X20AG14H8MФ	26±3	-3,39
02X20AG12H4	19±2	-3,45
05X20A10H3AMФ	17±2	-3,10
02X20AG10H4MФБ	14±1	-3,14

На рисунке 2-26а приведена зависимость прочностных свойств исследованных сталей ( $\sigma_b$  – временного сопротивления разрыву,  $\sigma_{0,2}$  – предела текучести) от величины ЭДУ ( $\gamma$ ). Можно отметить, что с повышением ЭДУ в изученных пределах наблюдается тенденция к монотонному разупрочнению, тогда как влияние рассчитанного по уравнению (2-1) совместного вклада в ЭДУ азота и углерода ( $\gamma_{(C+N)}$ ) на прочностные свойства не обнаружено, что, по-видимому, связано с малым интервалом значений этого параметра (рисунок 2-26б).

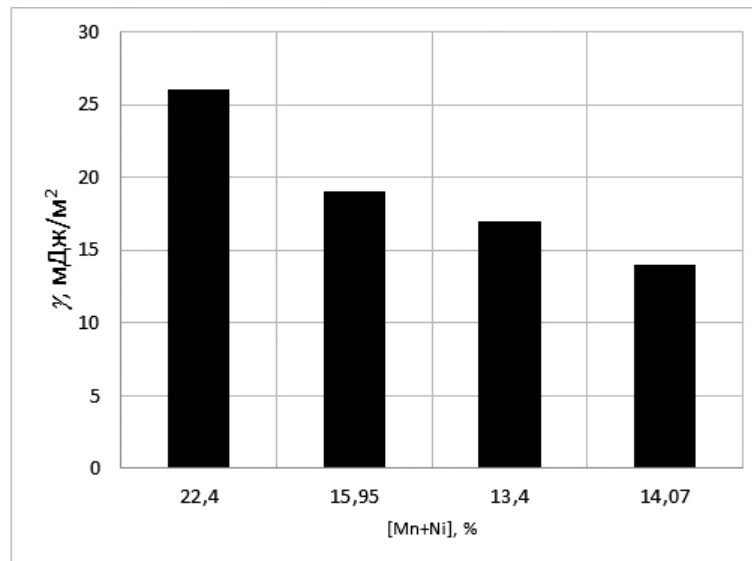
Химический состав исследованных плавок позволяет также оценить взаимосвязь между содержанием марганца и никеля и ЭДУ (рисунок 2-27а). Видно, что с уменьшением содержания никеля и марганца имеет место снижение ЭДУ.



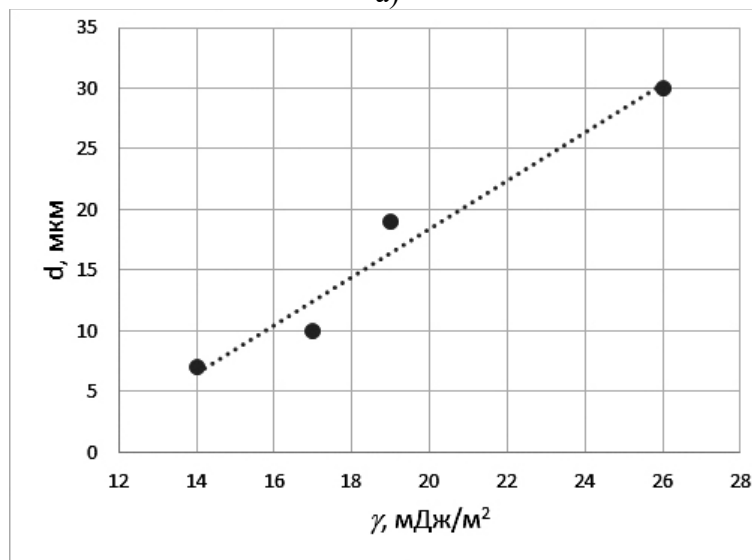
**Рисунок 2-26.** Зависимость прочностных свойств исследованных сталей от ЭДУ (а) и от вклада в величину ЭДУ углерода и азота (б)

Установлена прямая зависимость между средним размером зерна  $d$  и величиной ЭДУ (рисунок 2-27б). Это может объясняться тем, что в сталях, имеющих более низкое значение ЭДУ затруднено движение дислокаций и, как следствие, границ зерен в процессе рекристаллизации при отжиге.

На основании полученных результатов можно констатировать, что снижение ЭДУ приводит к росту прочностных свойств исследованных сталей. Для всех исследованных составов элементы внедрения (углерод и азот) повышают ЭДУ. Аустенитообразующие элементы (никель и марганец) увеличивают ЭДУ пропорционально их содержанию в исследованных сталях. Стали, имеющие низкое значение ЭДУ, имеют тенденцию к снижению среднего размера рекристаллизованных зерен аустенитной фазы.



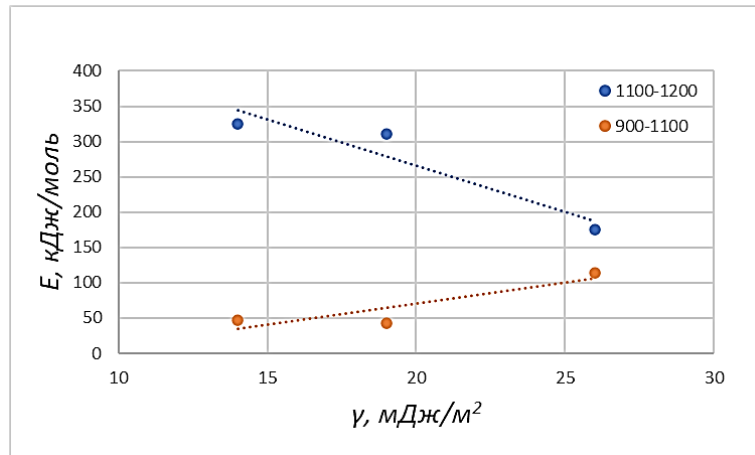
а)



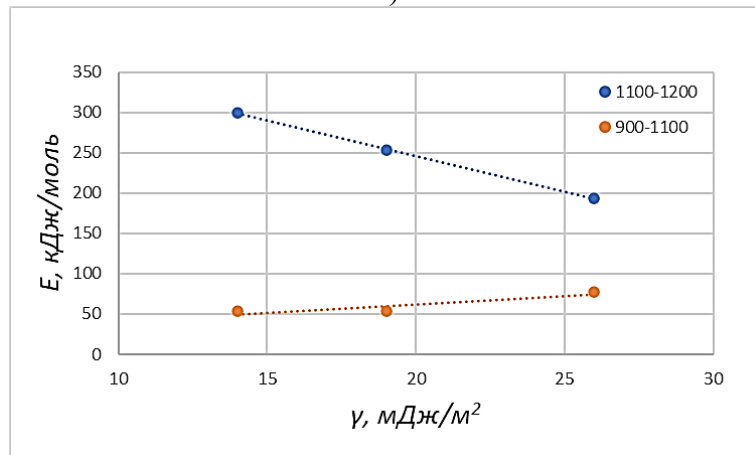
б)

**Рисунок 2-27.** Зависимость ЭДУ от суммарного содержания никеля и марганца (а) и зависимость среднего размера зерна от ЭДУ (б) для исследованных сталей (см. таблицы 2-14 и 2-16)

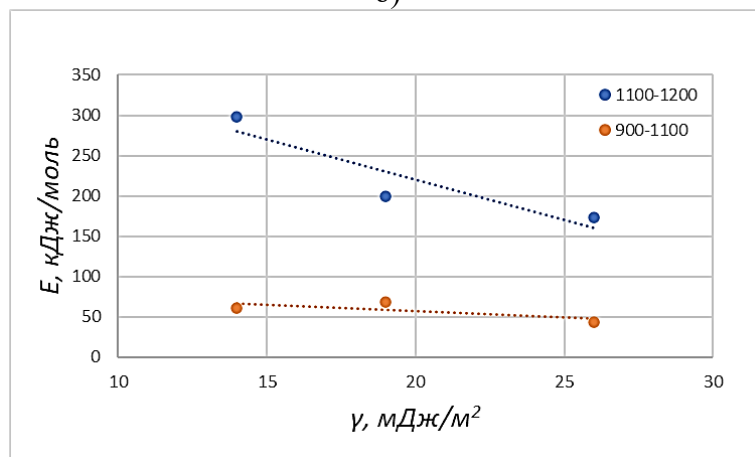
С ростом ЭДУ снижается энергия активации роста зерен  $E$  в температурном диапазоне отжига 1100–1200 °С (рисунок 2-28). Рост ЭДУ будет уменьшать количество дефектов, препятствующих объемной диффузии легирующих элементов, которая преобладает в данном температурном диапазоне. С другой стороны, при низких температурах отжига (900–1100 °С), когда преобладает граничная диффузия, с ростом ЭДУ будет увеличиваться размер зерна и уменьшаться протяженность границ, вследствие чего величина  $E$  будет возрастать.



а)



б)



в)

**Рисунок 2-28.** Зависимость от ЭДУ энергии активации роста зерен минимального (а), среднего (б) и максимального (в) размера для сталей исследованных плавок

Это особенно заметно для зерен минимального (рисунок 2-28а) и среднего (рисунок 2-28б) размеров, в то время как для зерен максимального размера влияние ЭДУ на величину  $E$  практически отсутствует (рисунок 2-28в).



## 2.6. Влияние концентрации азота на фазовый состав высокоазотистых сталей

В этом разделе изложены результаты исследований фазового состава и тонкой структуры высокопрочной аустенитной литой стали типа 05X20АГ10НЗМФ (0,05 С; 0,55 N; 20,5 Cr; 10,3 Mn; 3,1 Ni; 1,1 Мо; 0,18 V; 0,25 Si, % по массе, здесь и далее) с различным содержанием азота (0,40 и 0,53%). Сталь выплавляли в открытой индукционной печи емкостью 50 кг. Исследования проводили методами просвечивающей электронной микроскопии и количественного рентгеноструктурного анализа, исследовали сталь в литом состоянии и после закалки от температур из интервала 1100–1200 °С, которая обеспечивала снижение ликвационной неоднородности легирующих элементов.

Из данных рентгенофазового анализа стали в литом состоянии следует, что при содержании 0,53% N в ней наблюдается однофазная аустенитная структура, а при 0,40% N – двухфазная  $\gamma+\alpha$  (65 и 35% соответственно). Нагрев под закалку до 1100 °С стали с меньшим содержанием азота приводит к снижению количества  $\alpha$ -фазы до 25% в результате растворения нитридов и обогащения азотом твердого раствора. Если повысить температуру закалки до 1200 °С, то объемная доля  $\alpha$ -фазы снизится до 18%. В таблице 2-17 приведены значения параметра кристаллической решетки аустенитной  $\gamma$ -фазы для стали с различным содержанием азота и после различных температур закалки.

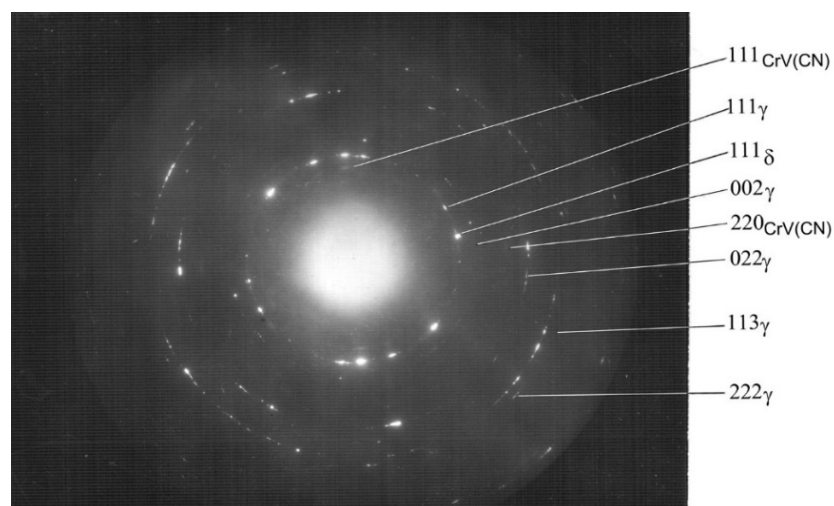
**Таблица 2-17.** Параметры кристаллической решетки аустенита для стали с различным содержанием азота в зависимости от температуры нагрева под закалку

Температура закалки, °С	Параметр решетки аустенита $a$ (Å) сталей	
	05X21АГ10НЗМФ	05X20АГ10НЗМФ
–	3,616	3,615
1100	3,619	3,618
1150	3,620	3,619
1200	3,622	3,620

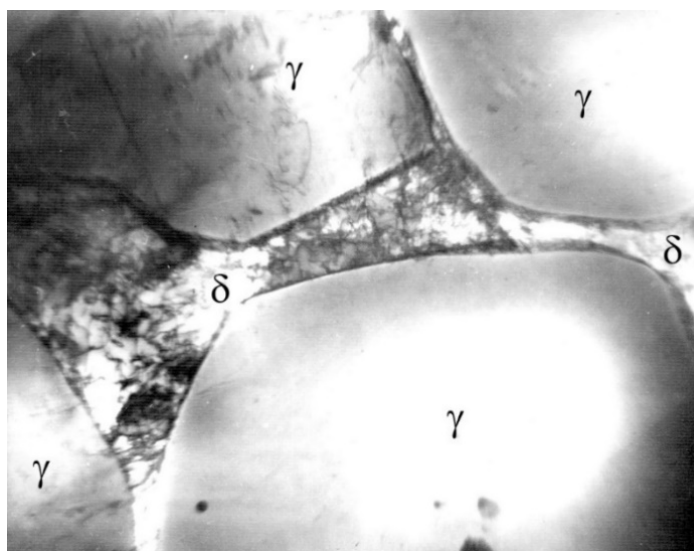
Данные таблицы 2-17 характеризуют содержание азота в  $\gamma$ -твердом растворе. Минимальные значения параметра кристаллической решетки соответствуют литому состоянию и обусловлены выделением нитридных фаз при

медленном охлаждении слитков. Повышение температуры нагрева под закалку до 1200 °С приводит к увеличению параметра решетки аустенита вследствие роста концентрации азота в  $\gamma$ -твердом растворе по причине растворения нитридов. Максимальные значения параметра решетки (максимальная концентрация азота в аустенитной фазе) получены для стали с 0,53% N.

Результаты электронно-микроскопических наблюдений показали [88], что изученные стали с различным содержанием азота в зависимости от термической обработки имеют различную тонкую структуру.



a)

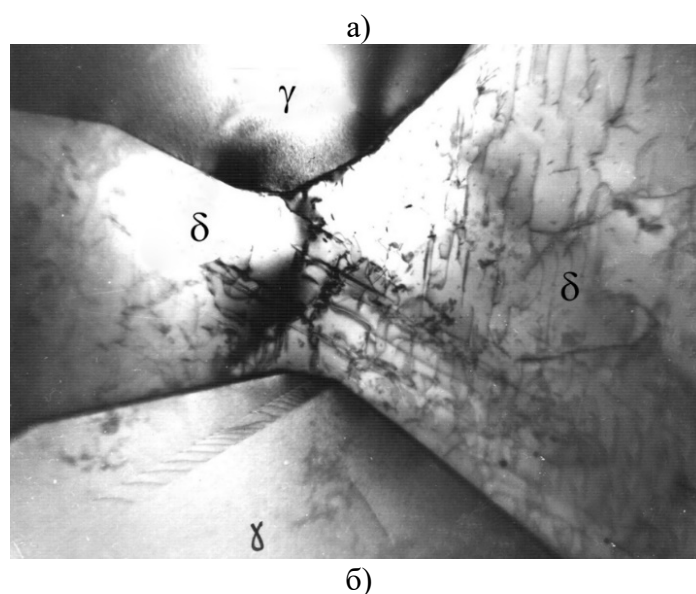
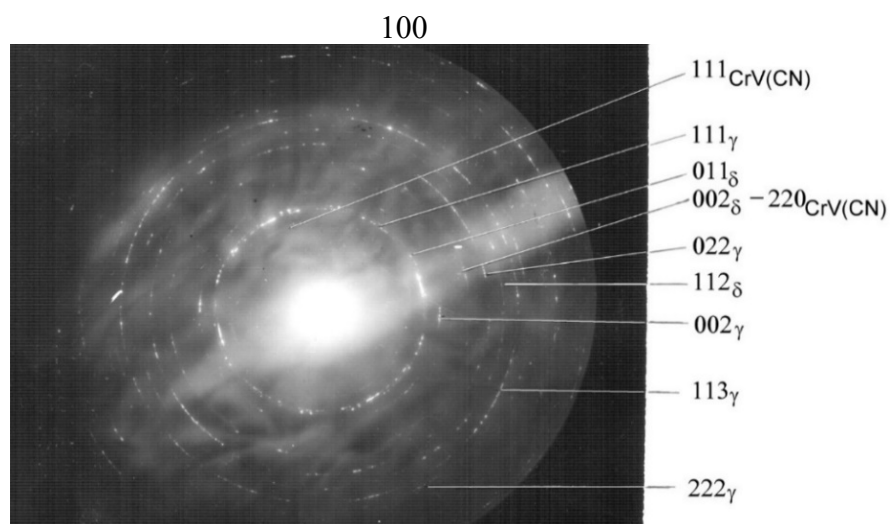


б)

**Рисунок 2-29.** Электронограмма (а) и светопольное изображение (б) структуры литой стали, содержащей 0,53 мас. % N

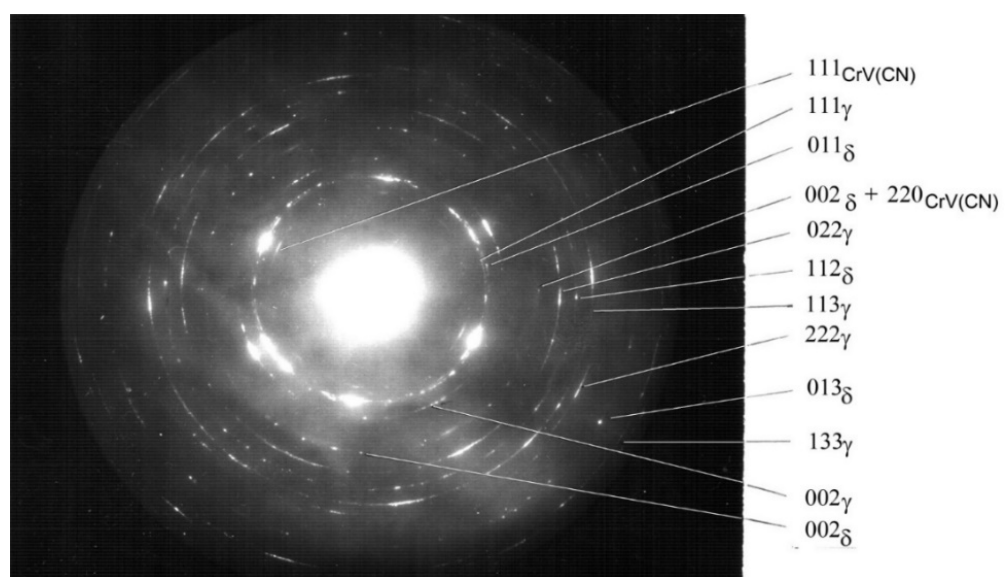
На кольцевой электронограмме литой стали с повышенным содержанием азота видны тонкие прерывистые линии аустенитной фазы, отдельные точечные рефлексы  $\delta$ -феррита и слабые размытые линии (111) и (222) карбонитрида  $\text{CrV}(\text{C}, \text{N})$  (рисунок 2-29 а). Прерывистость рефлексов аустенитной фазы связана с крупнозернистым характером дендритной структуры литых образцов, а размытость линий карбонитрида – с высокой дисперсностью выделившихся частиц. Микродифракционные исследования подтвердили, что в процессе охлаждения расплава аустенит претерпевает гомогенный распад с образованием ультрадисперсных частиц карбонитрида  $\text{CrV}(\text{C}, \text{N})$ . Основная структурная составляющая стали с 0,53% N (аустенит) содержит очень малую скалярную плотность дислокаций. Отдельные дислокации наблюдаются вблизи частиц неметаллических включений и вблизи межфазных границ с  $\delta$ -ферритом. Массивные двойники отжига в  $\gamma$ -фазе, характерные для закаленного состояния, в структуре этой стали не наблюдаются. Небольшое количество  $\delta$ -феррита располагается в виде прослоек между зернами аустенитной фазы. Как правило, в  $\delta$ -феррите скалярная плотность дислокаций значительно выше, чем в окружающей аустенитной матрице (рисунок 2-29б). После закалки от 1100 и 1200 °C в структуре стали с повышенным содержанием азота выделений  $\delta$ -феррита не обнаружено.

Кольцевые электронограммы для литых образцов стали с 0,40% N также содержат прерывистые линии (002), (111), (022) и (113) аустенита, линии (011) и (112)  $\delta$ -феррита и слабые размытые линии (111) и (222) карбонитрида  $\text{CrV}(\text{CN})$ . В литой структуре наблюдается аустенитная матрица с зернограничными прослойками  $\delta$ -феррита (рисунок 2-30). Бездислокационные зерна аустенита содержат ультрадисперсные частицы карбонитрида. В кристаллах  $\delta$ -феррита отмечается повышенная скалярная плотность дислокаций и небольшое количество неметаллических включений. На кольцевых электронограммах стали с 0,40% N после закалки от 1100 °C – те же дифракционные линии аустенита,  $\delta$ -феррита и карбонитридов (см. рисунок 2-29), однако по сравнению с литым состоянием линии фаз более четкие и менее прерывистые (рисунок 2-30), что свидетельствует о более дисперсной структуре аустенитной фазы после закалки.

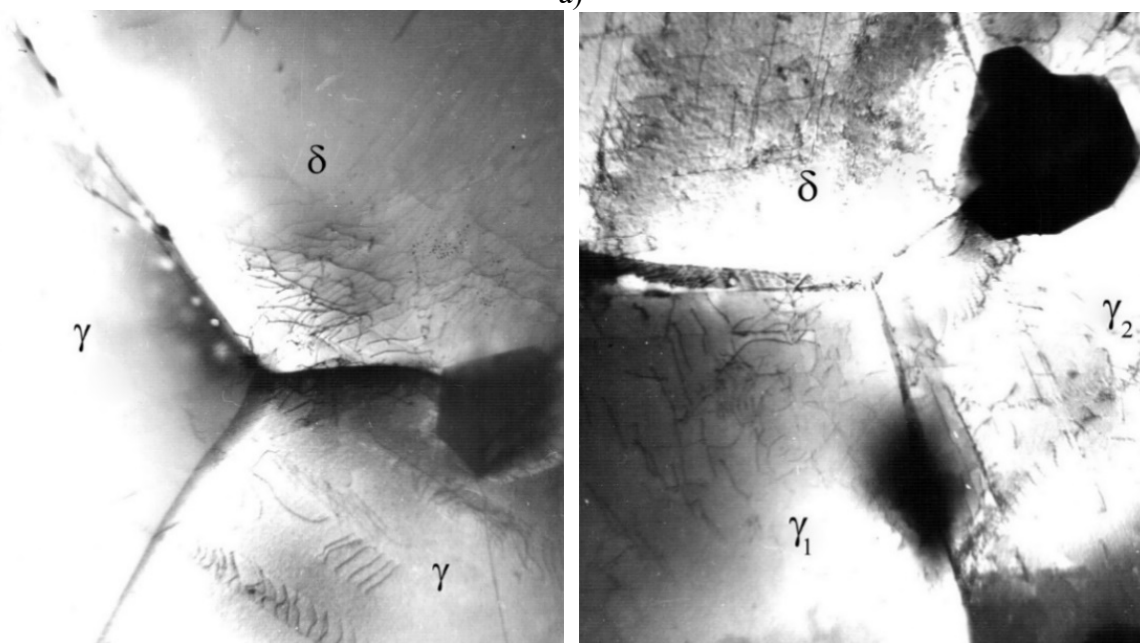


**Рисунок 2-30.** Электронограмма (а) и светлопольное изображение структуры (б) стали в литом состоянии, содержащей 0,40 мас. % N

Аустенит стали с меньшим количеством азота при нагреве под закалку претерпевает гомогенный распад с выделением в аустенитной матрице небольшого количества ультрадисперсных частиц карбонитридной фазы  $\text{CrV}(\text{CN})$ . Зерна аустенита после закалки имеют форму, близкую к равновесной (рисунок 2-31), а скалярная плотность дислокаций как в аустените, так и в  $\delta$ -феррите невысокая. В структуре наблюдается также незначительное количество фасетированных выделений, которые располагаются внутри частиц  $\delta$ -феррита, аустенита и на межфазных границах, разделяющих эти фазы. Идентификация с помощью микроэлектронограмм позволила установить, что эти частицы имеют кристаллическую структуру  $\chi$ -фазы.



a)



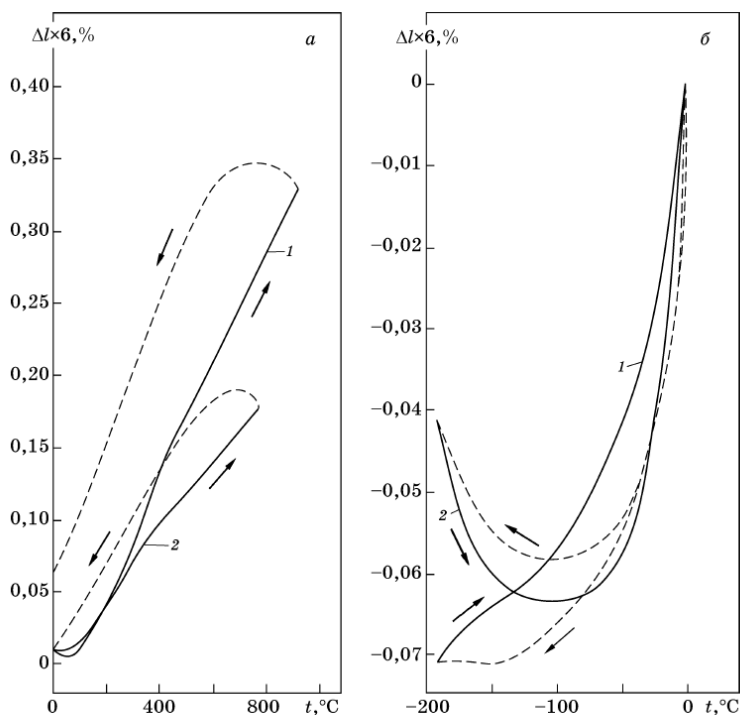
б)

**Рисунок 2-31.** Электронограмма (а) и светлопольные изображения (б) структуры стали с 0,40 мас. % N после закалки от 1100 °С

## 2.7. Процессы старения высокоазотистых аустенитных сталей

Нами была исследована структура высокопрочных аустенитных сталей 04X22АГ17Н8М2Ф (0,041% С; 0,55% N; 22,7% Cr; 17,1% Mn; 8,1% Ni; 2,1% Mo; 0,18% V; 0,07% Cu; 0,2% Si) – далее сталь 1, и 07X20АГ9Н8МФ (0,071% С; 0,40% N; 19,7% Cr; 9,0% Mn; 8,4% Ni; 1,0% Mo; 0,58% V; 0,07% Cu; 0,2% Si) – сталь 2, после термической обработки по различным режимам и влияние этой обработки на механические и химические свойства выбранных сталей [89]. Стали выплавляли в индукционной печи с использованием азотированного феррохрома. Слитки гомогенизировали при 1250 °С, прокатывали в интервале температур 1150–950 °С со степенью обжатия 60–80%. Далее заготовки закаливали от 1100 °С в воде и подвергали старению при 300–500 °С в течение 2 ч или при 600–800 °С в течение 1 ч. Стабильность аустенита изучали на dilatометре Шевенара с использованием измерительной головки высокой чувствительности. Образцы нагревали до 800 °С с различной скоростью с последующим охлаждением до комнатной температуры на воздухе или до –196 °С в жидком азоте. Точность определения температуры при dilatометрических измерениях составляла  $\pm 5$  °С. Рентгенофазовый анализ проводили в кобальтовом излучении, количество аустенита и мартенсита определяли методом гомологических пар при сравнении интегральной интенсивности линий  $(110)_\alpha$  и  $(111)_\gamma$ . Параметр кристаллической решетки аустенита определяли по дифракционной линии  $(311)$ . Электронно-микроскопические наблюдения проводили при ускоряющем напряжении 100 кВ.

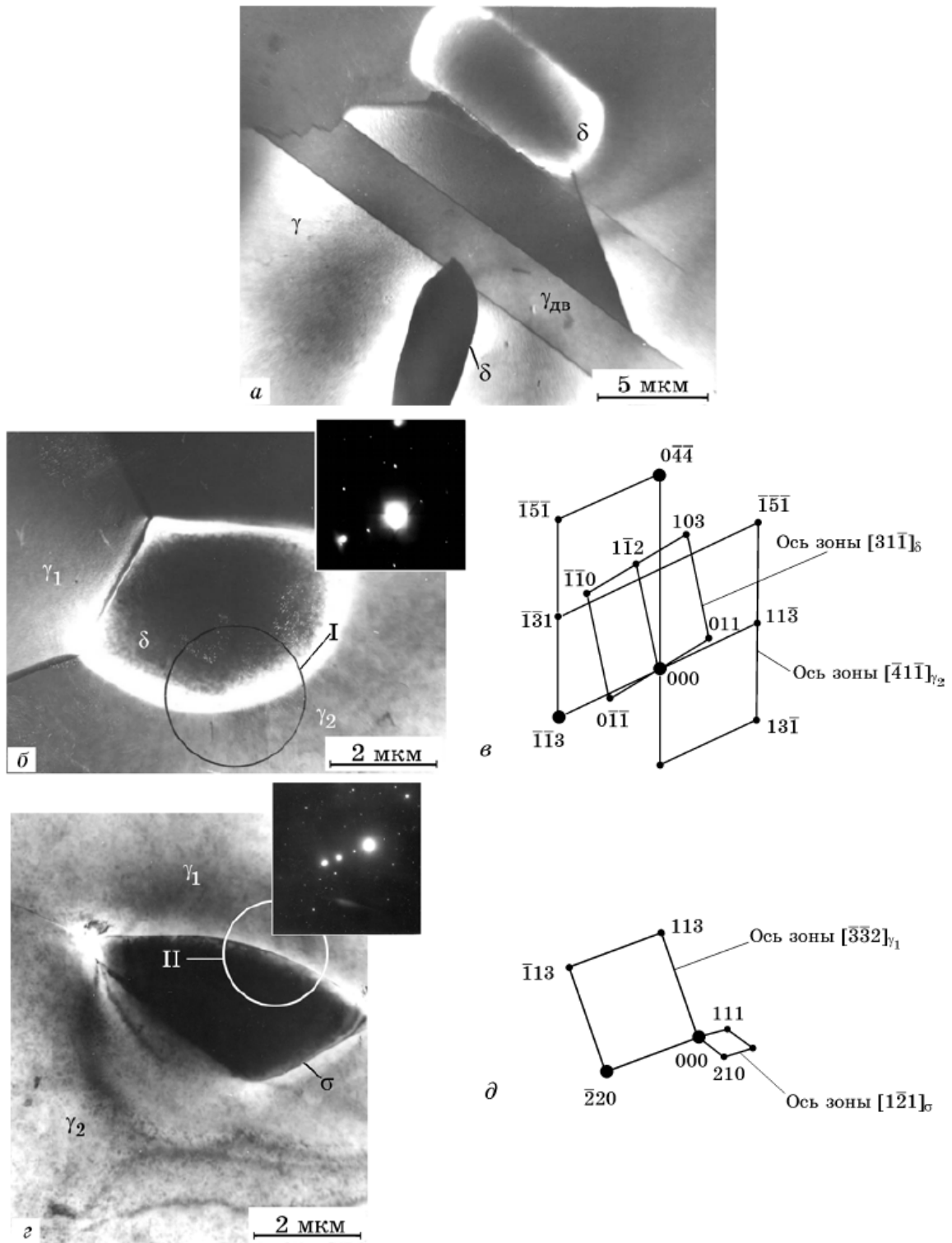
Результаты металлографических исследований показали, что структура сталей после закалки в основном представляет собой поликристаллический аустенит с различным средним размером зерна (100 мкм для стали 1 и 10 мкм для стали 2). После старения при 800 °С в структуре стали 1, в отличие от стали 2, наблюдается небольшое количество  $\delta$ -феррита и  $\sigma$ -фазы. Параметры кристаллической решетки аустенитной фазы составляют 3,625 и 3,605 Å для стали 1 и 2 соответственно.



**Рисунок 2-32.** Дилатогаммы образцов стали 1 (1) и стали 2 (2) после закалки от 1100 °С (а) и после старения при 500 °С с последующей криогенной обработкой (б); сплошные линии – нагрев, штриховые линии – охлаждение;  $\Delta l$  – изменение линейного размера образца

Дилатометрические эксперименты этих сталей в исходно закаленном состоянии показали, что в стали 2 аустенит обладает более высокой термической стабильностью (рисунок 2-32а). Отсутствие дилатометрического эффекта после цикла нагрев–охлаждение свидетельствует об обратимости размерных изменений образца, в то время как у стали 1 этот эффект фиксируется и составляет не более 0,01%. Для стали 2 после старения при 500 °С дилатометрические эксперименты показали, что при охлаждении до криогенных температур в ней реализуется мартенситное превращение  $\gamma \rightarrow \alpha'$  (рисунок 2-32б), которое, судя по знаку размерного эффекта, протекает при охлаждении ниже  $-100$  °С практически без изменения критической температуры (без температурного гистерезиса) в процессе последующего нагрева. Аналогичная криогенная обработка стали 1 не приводит к дестабилизации аустенита по отношению к мартенситному превращению при температурах охлаждения до  $-196$  °С. По данным электронно-микроскопических исследований, в структуре стали 1 также обнаружено присутствие  $\delta$ -феррита и  $\sigma$ -фазы (рисунок 2-33а, б). При этом  $\sigma$ -фаза располагается в основном на границах зерен

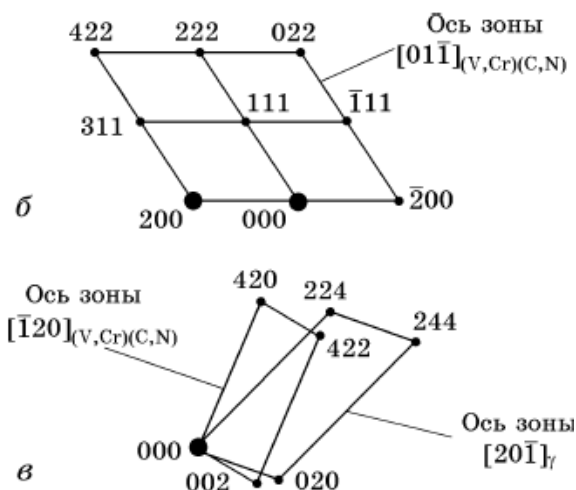
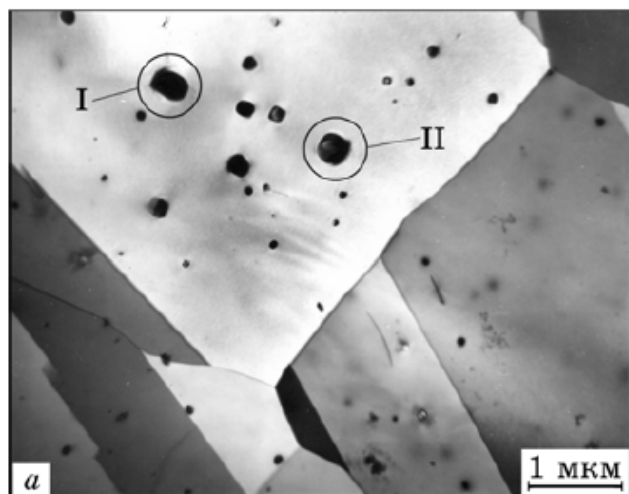
аустенитной фазы (рисунок 2-33д), частицы  $\delta$ -феррита – как внутри зерен аустенита, так и на границах зерен аустенита и двойников (рисунок 2-33а, б).



**Рисунок 2-33.** Электронно-микроскопические изображения частиц  $\delta$ -феррита (а, б) и  $\sigma$ -фазы (г) в структуре стали 1 после закалки от 1100 °С; вставки на б, г – микродифракционные картины участков I и II соответственно; в, д – схемы расшифровки микроэлектрограмм на вставках б, г соответственно

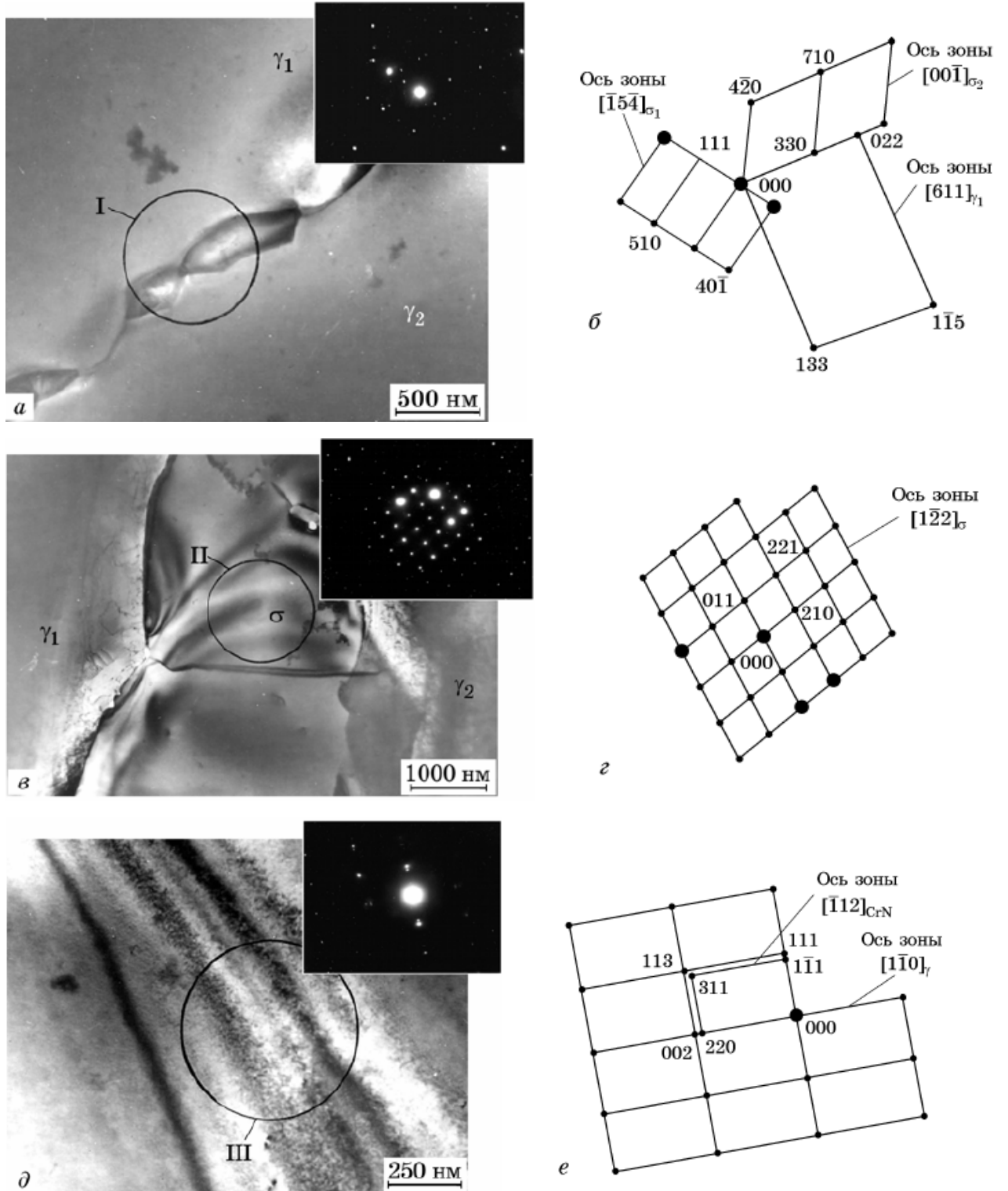


В структуре закаленной стали 2 наблюдался мелкозернистый сдвойникованный аустенит с равномерно распределенными в теле зерен равноосными частицами карбонитрида ванадия типа  $V(CN)$ , имеющего ГЦК-решетку (рисунок 2-34).

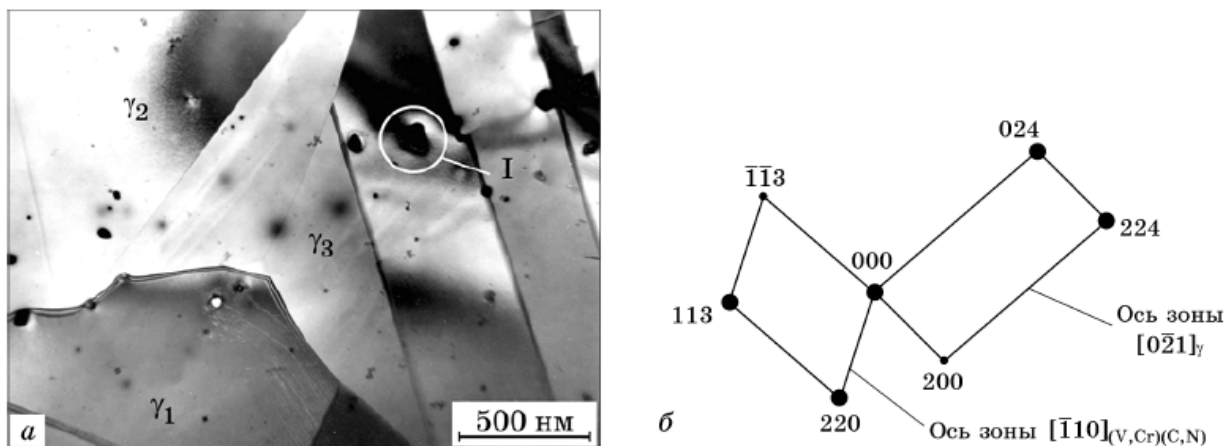


**Рисунок 2-34.** Электронно-микроскопическое изображение зерна аустенита с дисперсными частицами  $VCr(CN)$  после закалки от  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а) и схема расшифровки картин микродифракции, полученных от участков I и II соответственно (б, в)

Структура закаленных сталей 1 и 2 после старения при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч представляет собой в основном аустенит (рисунки 2-35 и 2-36а). Небольшое количество  $\sigma$ -фазы в стали 1 выявляется на картинах микродифракции (рисунок 2-35б, г, е). При данной температуре старения в структуре наблюдается гомогенный распад пересыщенного азотом  $\gamma$ - твердого раствора с образованием наноразмерных (20-25 нм) нитридов  $CrN$ , имеющих ГЦК-решетку (рисунок 2-35д, е). В стали 2 старение по режиму  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 ч, практически не изменяет структуры аустенита по сравнению с закаленным состоянием (рисунок 2-36), и она представляет собой смесь аустенита и карбонитридов ванадия.



**Рисунок 2-35.** Электронно-микроскопические изображения и микроэлектронограммы частиц  $\sigma$ -фазы (а, в) и гомогенного распада (д) для стали 1 после закалки от 1100 °С и старения при 500 °С; б, г, е – схемы расшифровки соответствующих дифракционных картин

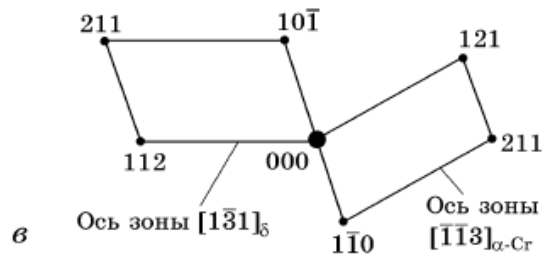
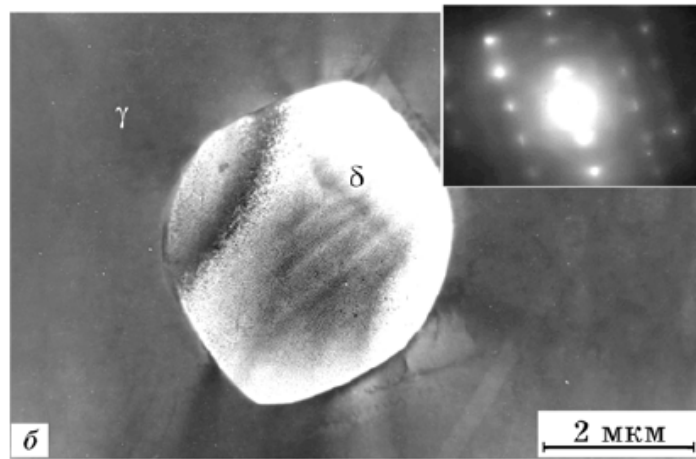
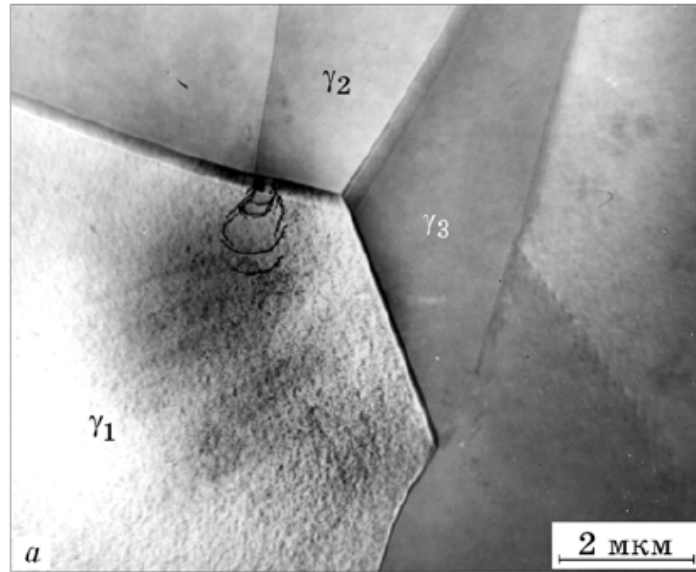


**Рисунок 2-36.** Электронно-микроскопическое изображение зерен аустенита ( $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$ ) (а), содержащих дисперсные выделения карбонитрида для стали 2 после закалки от 1100 °С и старения при 500 °С и соответствующая схема расшифровки микродифракционной картины выделенной области, содержащей частицу карбонитрида (б)

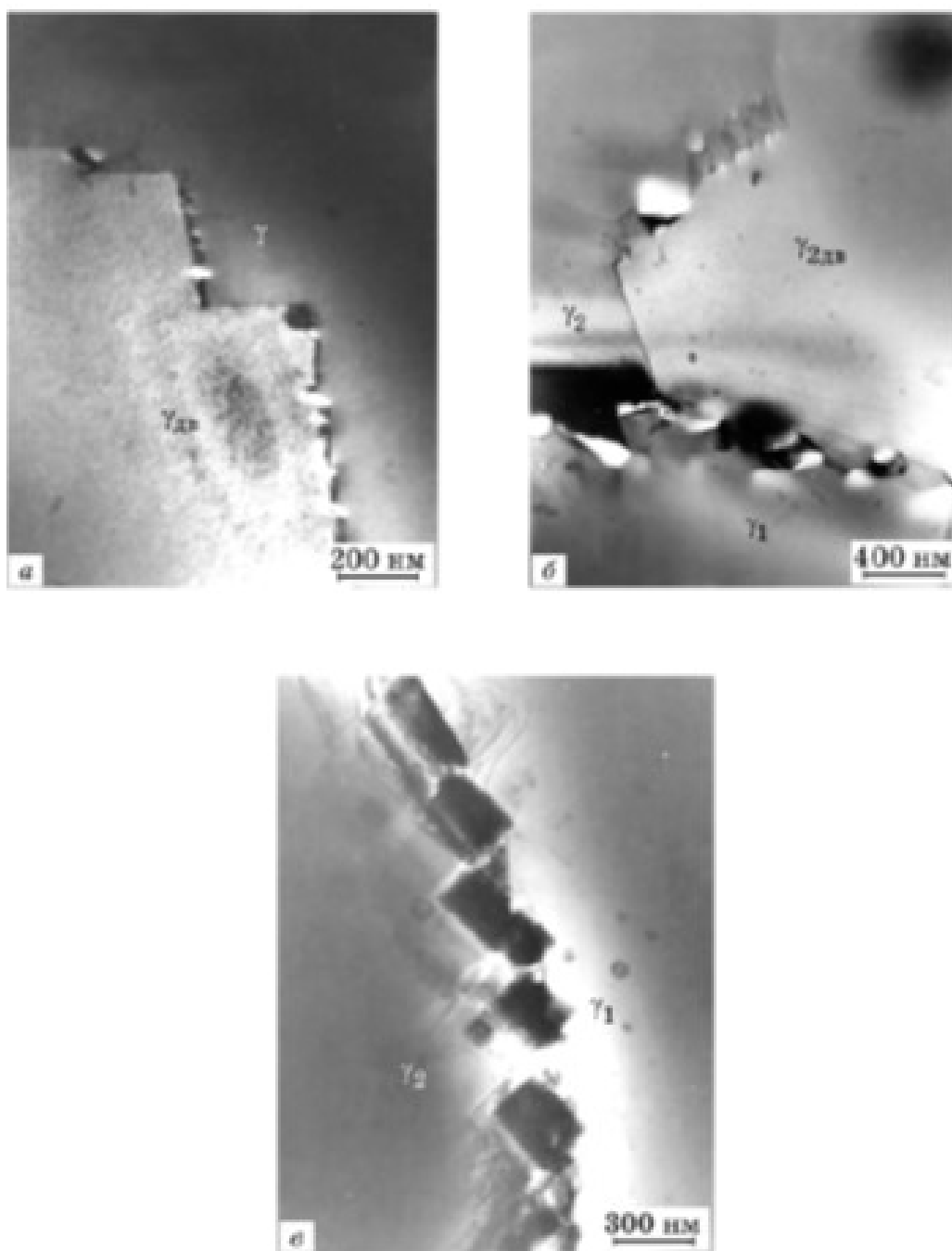
Более значительные изменения в структуре закаленных сталей наблюдались в процессе старения при 800 °С. На электронограмме, соответствующей стали 1, в отличие от стали 2, видны слабые рефлексы ОЦК-фазы, принадлежащие  $\delta$ -ферриту при отсутствии рефлексов от  $\sigma$ -фазы. Границы зерен аустенитной фазы в стали 1 в основном свободны от выделений каких-либо фаз (рисунок 2-37а).

Отдельные выделения  $\delta$ -феррита, иногда встречающиеся в структуре, в основном располагаются в теле аустенитного зерна. Кроме этого, наблюдается гомогенный распад  $\delta$ -феррита (рисунок 2-37б, в) с образованием в изоморфной матрице фазы  $\alpha$ -Cr, обогащенной хромом до 70% (мас.). Эта фаза встречается, как правило, в более сложных системах Fe–Cr [8, 9]. Расчеты показали, что параметр кристаллической решетки данной фазы больше, чем у  $\delta$ -феррита (2,993 Å и 2,881 Å соответственно).

В структуре закаленной стали 2 после старения по режиму 800 °С, 1 ч, наблюдается не растворившиеся при нагреве под закалку частицы карбонитридов ванадия, расположенные главным образом по границам зерен аустенита и по границам некогерентных двойников нитридной фазы  $\text{Cr}_2\text{N}$  (рисунок 2-38).



**Рисунок 2-37.** Электронно-микроскопические изображения зерен аустенита (а) и частицы  $\delta$ -феррита с соответствующей картиной микродифракции (б) в стали 1 после закалки от 1100 °С и старения при 800 °С; в – схема расшифровки картины микродифракции, приведенной на рисунке б



**Рисунок 2-38.** Электронно-микроскопические изображения дисперсных выделений в структуре стали 2 после закалки от 1100 °С и старения при 800 °С

## 2.8. Влияние легирования бором на структуру и свойства высокоазотистой аустенитной стали

Легирование аустенитных сталей бором рассматривается как способ, позволяющий повысить износостойкость [90], квантионную [91] и радиационную стойкость [92, 93] аустенитных сталей. Основными методами его ведения являются нанесение борсодержащих покрытий [91] или применение методов порошковой металлургии [94, 95]. Ограничением для легирования деформируемых сталей бором является существование в области температур горячей деформации эвтектики (FeB+V). Однако можно предположить, что легирование бором высокоазотистых аустенитных сталей позволит минимизировать образование эвтектики путем связывания бора в нитридные (карбонитридные) фазы и тем самым повысить способность стали к горячей деформации.

Выплавку стали заданного состава проводили методом сплавления чистых шихтовых компонентов в индукционной печи садкой 50 кг. Концентрация азота была рассчитана по формуле, приведенной в работе [96]. Химический состав стали экспериментальной плавки, % (мас.): 0,01–0,04 C; 0,60–0,72 N; 0,10–0,15 B; 21,0–22,0 Cr; 14,0–15,0 Mn; 3,0–3,5 Ni; Si < 0,3; S < 0,01; P < 0,02.

В качестве шихтовых компонентов использовали: азотированный феррохром с содержанием азота 8,7%; армко-железо; металлический хром марки Х99; электролитический марганец марки МРО; электролитический никель марки Н1; силикокальций марки СК 25 с содержанием кальция 25%; ферросилиций марки ФС75; ферробор марки ФБн20 и редкоземельные металлы марки МЦ 50ЖЗ. В качестве шлакообразующей использовали смесь извести и плавикового шпата в соотношении 1:1.

В завалку давали железо, хром, никель. После расплавления металл раскисляли ферросилицием и затем вводили марганец, выдерживали в течение 5–6 мин, после чего раскисляли металл силикокальцием и вводили ферробор. Замеряли температуру расплава (1520 °С), вводили азотированный феррохром. После усвоения легирующих элементов скачивали шлак. Окончательное раскисление

проводили в ковше силикокальцием. Еще раз измеряли температуру металла (температура металла перед разливкой должна находиться в диапазоне 1500–1540 °С). Она составила 1520 °С. Затем металл сливали в ковш. Окончательное раскисление осуществляли в ковше редкоземельными металлами. Отбирали пробы для химического и газового анализа и заливали металл в изложницу, рассчитанную на слиток массой 12 кг, и в форму. Форму для отливки заготовки заданного размера для уменьшения пригара заранее покрывали специальным антипригарным покрытием. Полученный состав стали приведен в таблице 2-18.

**Таблица 2-18.** Содержание элементов в экспериментальной стали

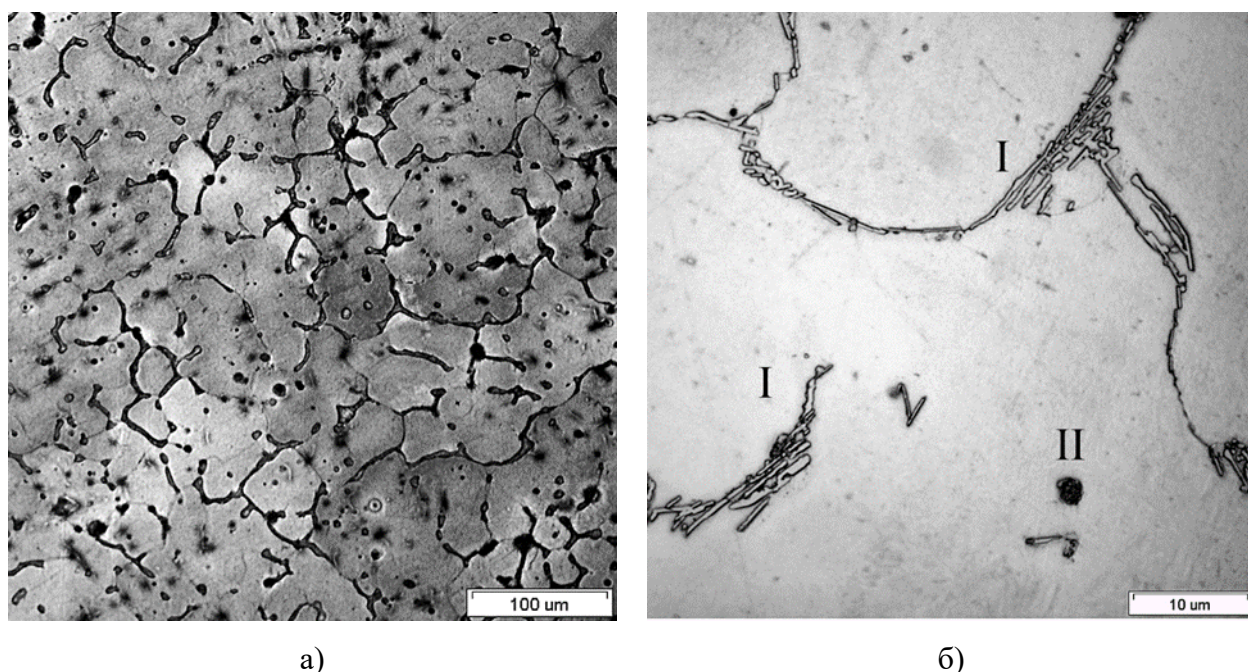
Размерность	C	N	B	Cr	Mn	Ni	Si	S	P
% (мас.)	0,024	0,78	0,11	22,2	14,41	3,5	0,33	0,005	0,003
% (ат.)	0,11	2,96	0,54	22,70	13,95	3,17	2,96	0,01	0,01

После кристаллизации металла слиток и отливку «раздевали» и оценивали качество их поверхности. Качество поверхности слитка и отливки определили как хорошее. После обрезки прибыльной части и визуального осмотра отмечено, что металл плотный, без дефектов кристаллизационного характера.

Слиток ковали в диапазоне температур 1200–950 °С с промежуточными подогревами до степени обжатия 25%. Для изготовления образцов, предназначенных для испытаний на растяжение по ГОСТ 1497 и ударный изгиб по ГОСТ 9454, заготовку подвергли горячей прокатке при 1150–950 °С с промежуточными подогревами и окончательным охлаждением в воде. Из поковки вырезали также заготовки для горячей прокатки с различными степенями обжатия.

Испытания на растяжения проводили с применением разрывной машины Instron 3382. Испытания на ударный изгиб осуществляли на копре ZWICK ROELL RKP 450. Электронно-микроскопические исследования выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-430i, оже-микроанализатора JEOL JAMP-9500f и просвечивающего электронного микроскопа JEM-200C при ускоряющем напряжении 160 кВ. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-7 в фильтрованном  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении. Для определения микротвердости использовали ультрамикротвердомер Shimadzu DUN-211.

Структура литого металла показана на рисунке 2-39. В исходном состоянии наблюдается типичная дендритная структура с выделением вторичной фазы вдоль осей дендритов и по границам зерен (см. рисунок 2-39а). Размер зерна литого металла варьируется в широком диапазоне: от 20 до 500 мкм. Гомогенизационный отжиг при 1200 °С в течение 1 ч не привел к полному растворению вторичных фаз (см. рисунок 2-39б). Определяются фазы двух типов: пластинчатая фаза, располагающаяся по границам зерен – предположительно FeCrB [2], и глобулярная фаза, качественно содержащая азот и бор, – предположительно карбонитрид бора. Локальный рентгеноспектральный анализ показал, что первая фаза содержит бор, обогащена хромом и обеднена никелем по сравнению с основным металлом (таблица 2-19).



**Рисунок 2-39.** Структура литого металла в исходном состоянии (а) и после гомогенизационного отжига 1200°С, 1ч (б)

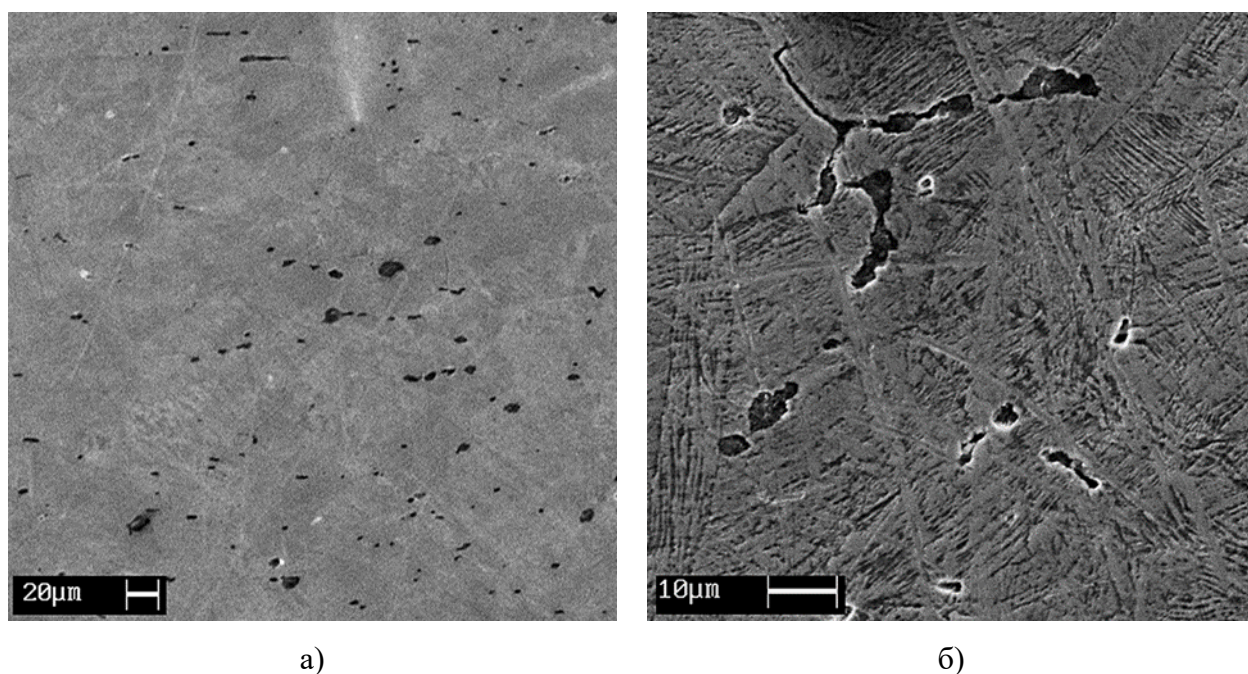
**Таблица 2-19.** Химический состав структурных составляющих литого металла

Структурная составляющая	Содержание элементов, % (мас.)					
	Cr	Mn	Ni	Si	Fe	B*
Основной металл	21,28	15,05	4,01	0,34	59,09	–
FeCrB	43,64	14,26	1,58	0,18	40,34	+

\* Содержание бора определено качественно.



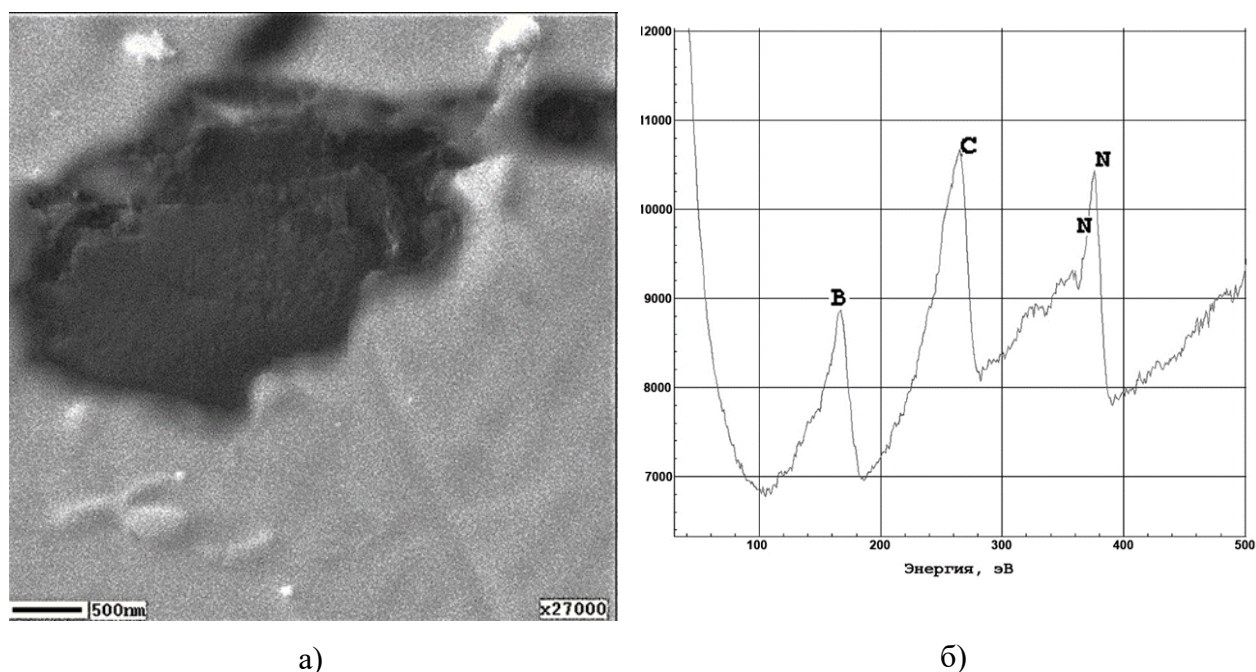
Исследуемая сталь хорошо деформируется в заданном температурном диапазоне. После горячей прокатки в ней не определяется ферритная фаза и фаза FeCrB, наблюдается значительное количество вытянутых в направлении прокатки включений (рисунок 2-40а). Эти включения пластичны, длина их достигает 100 мкм при поперечнике менее 1 мкм. В силу высокой пластичности они не являются зародышами трещин. Так, при 50%-ной холодной деформации отожженного при 1100 °С металла расположенные по границам аустенитных зерен включения претерпевают формоизменение без образования трещин в окружающей металлической матрице (рисунок 2-40б).



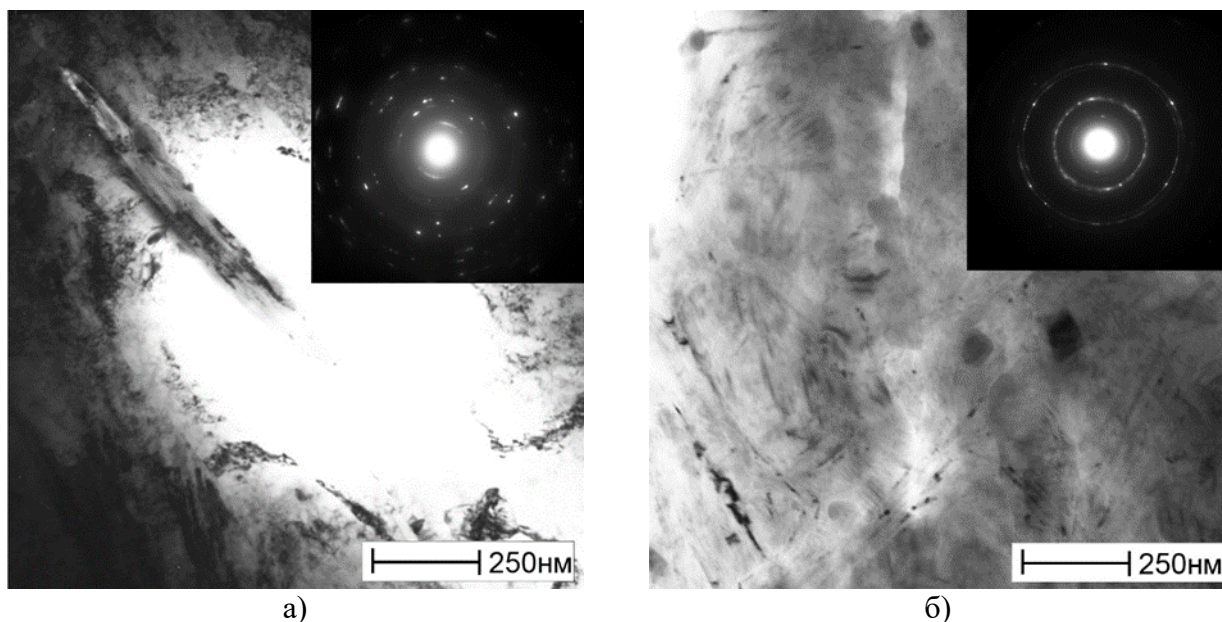
**Рисунок 2-40.** Структура исследуемого металла после пластической деформации: а) – горячая прокатка, нетравленный шлиф; б) – холодная деформация 50% после отжига при 1100 °С, 1 ч

Такое поведение включений связано с их морфологией – они имеют слоистую структуру (рисунок 2-41а). Слои тонких, порядка 10 нм, пленок легко разрушаются под действием приложенных напряжений, не оказывая влияния на окружающую матрицу. Можно считать, что фактически они являются порами в основном металле. Методом оже-спектроскопии определен качественный состав включений – они состоят из азота, бора и углерода (рисунок 2-41б) и, очевидно,

являются карбонитридами бора. Методом просвечивающей электронной микроскопии получены изображения частицы (рисунок 2-42а) и пленочного выделения карбонитрида бора (рисунок 2-42б).



**Рисунок 2-41.** Слоистая структура включения (а) и его оже-спектр (б)



**Рисунок 2-42.** Частица карбонитрида бора и соответствующая электронограмма в рефлексе (100)<sub>BNC</sub>: а) – пленочное выделение карбонитрида бора; б) – соответствующая электронограмма в рефлексе (002)<sub>BNC</sub>

Рентгеноструктурный анализ идентифицировал данную фазу как  $B_{13}N_{13}C_{74}$  (JCPDC 35-192), она имеет гексоганальную кристаллическую решетку с параметрами  $a = 0,2462$  нм,  $c = 0,6790$  нм. Исходя из атомного состава исследуемой стали (см. таблицу 2-18) и предполагая, что практически весь углерод будет связан карбонитридной фазой, эта фаза должна содержать всего около 0,02 ат. % азота и бора от их количества, содержащегося в стали. Таким образом, можно предполагать, что при заданных режимах термической обработки значительная часть бора ( $\approx 0,52$  ат. %) будет оставаться в твердом растворе.

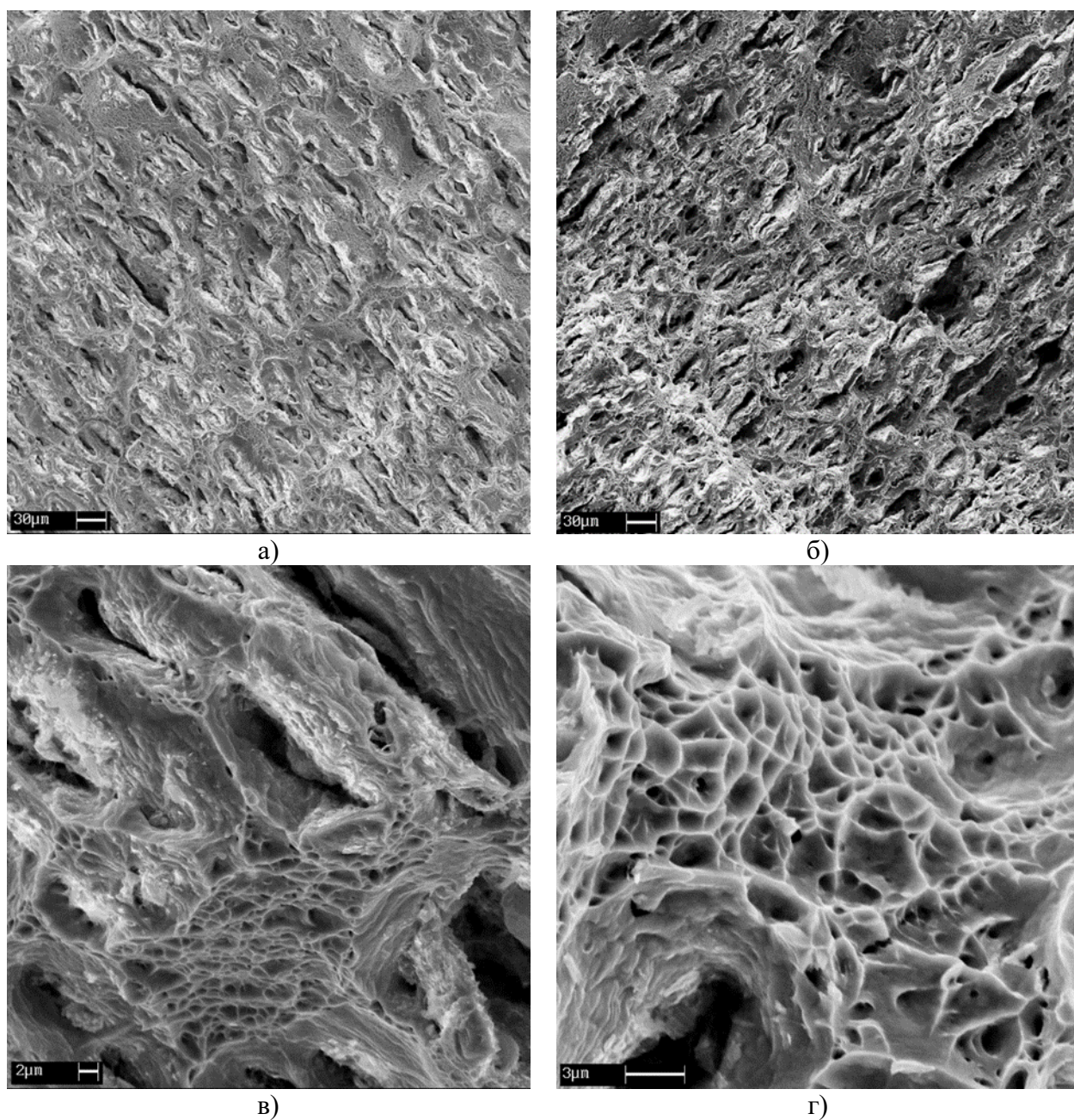
Микротвердость карбонитридной фазы мала – 74–95 HV при нагрузке 50,5 мН. Увеличение нагрузки на индентор приводит к разрушению исследуемой частицы карбонитридной фазы и не позволяет провести измерение. Микротвердость аустенитной матрицы составляет 410–450 HV – это достаточно высокое значение для высокоазотистых аустенитных сталей после отжига. Величина модуля индентирования, характеризующего упругие свойства материала, достигает 145 ГПа для аустенитной матрицы и 74,5 ГПа для карбонитрида бора. Низкие показатели твердости и упругости свидетельствуют о том, что выделения фазы  $B_{13}N_{13}C_{74}$ , скорее всего, не могут играть положительную роль в упрочнении или повышении износостойкости исследуемой стали.

Механические свойства исследуемой стали приведены в таблице 2-20. Следует отметить ее высокую пластичность при статическом нагружении и сравнительно низкие значения ударной вязкости KCU по сравнению с аналогичными высокоазотистыми аустенитными сталями, не содержащими бора [97].

**Таблица 2-20.** Механические свойства исследуемой стали

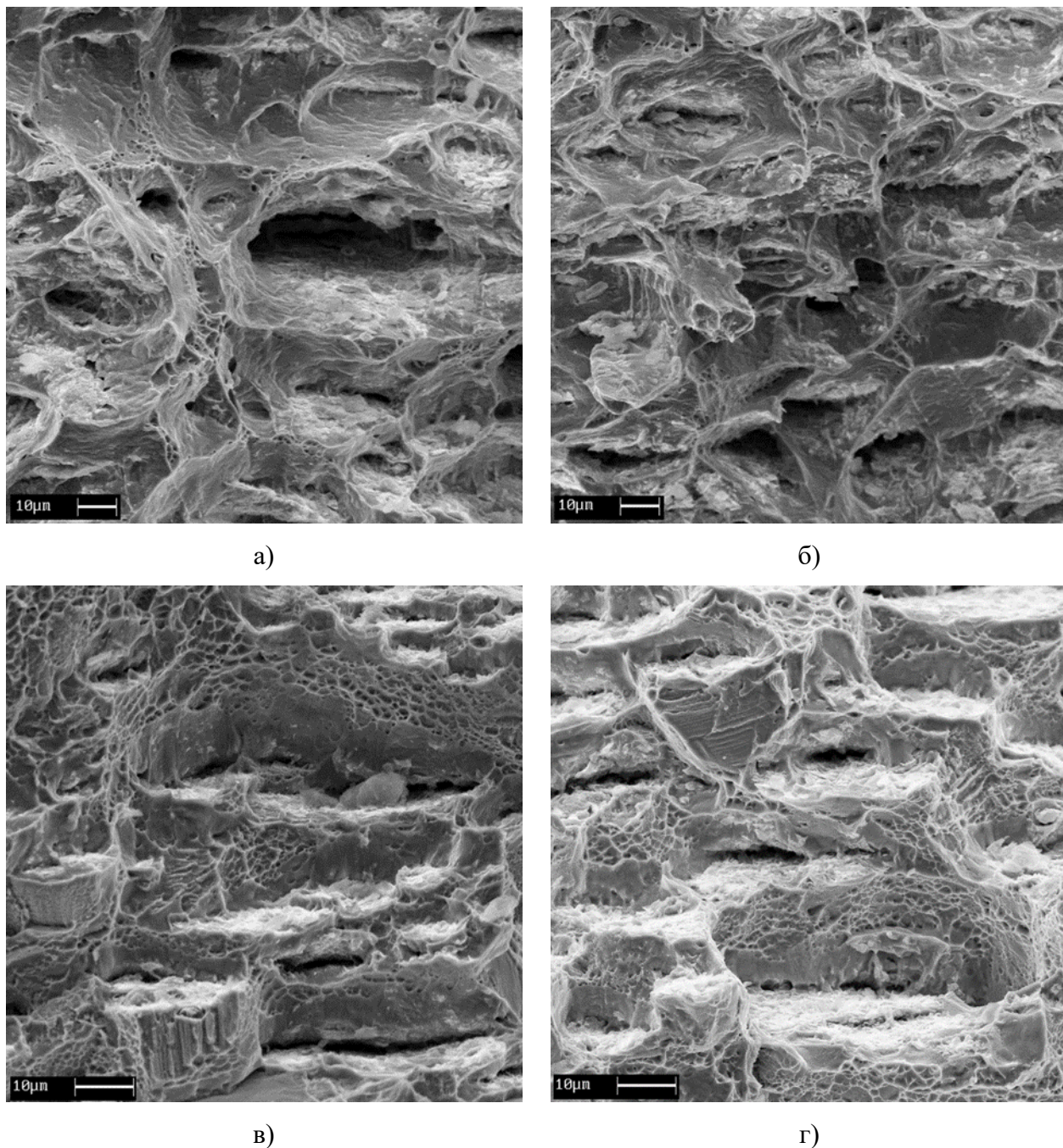
Обработка	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	KCU <sup>+20</sup> , МДж/м <sup>2</sup>	KCU <sup>-196</sup> , МДж/м <sup>2</sup>
Прокатка при 1150–950 °С	982	712	39,7	0,68	0,28
Прокатка + отжиг при 1100 °С, 1 ч	894	507	60,8	0,98	0,45

После статического нагружения структура исследуемой стали содержит поры, образовавшиеся в результате выкрашивания частиц карбонитрида бора, (рисунок 2-43а, б), наблюдается вязкий характер излома как в горячекатаном (рисунок 2-43в), так и в отожженном состоянии (рисунок 2-43г). При этом отжиг приводит к некоторому увеличению количества частиц карбонитридной фазы и их размеров и, как следствие, – к порообразованию.



**Рисунок 2-43.** Изломы образцов исследованной стали после статического нагружения: горячая прокатка (а, в); горячая прокатка + отжиг при 1100 °С, 1 ч (б, г)

Изломы после испытания на ударный изгиб выглядят идентично для горячекатаного и отожженного состояния исследуемой стали (рисунок 2-44).



**Рисунок 2-44.** Поверхности изломов исследованной стали после испытаний на ударный изгиб при 20 °С (а, б) и 196 °С (в, г): а), в) – горячая прокатка; б), г) – горячая прокатка + отжиг при 1100 °С, 1 ч

При комнатной температуре излом, полученный при испытаниях на ударный изгиб, преимущественно вязкий, с большой вариацией размеров ямок разрушения – от нескольких единиц до нескольких десятков микрон

(рисунок 2-44а, б). Крупные ямки образуются в областях расположения карбонитридной фазы. В ударном изломе при температуре жидкого азота кроме ямок вязкого разрушения присутствует некоторое количество фасеток скола (рисунок 2-44 в, г), что является обычным для высокоазотистых аустенитных сталей, в отличие от других ГЦК-сплавов, имеющих вязко-хрупкий переход [98]. В металле, подвергнутом отжигу, наблюдается большее количество ямок вязкого разрушения. Можно считать, что снижение ударной вязкости происходит из-за уменьшения фактического сечения образца вследствие пористости, вызванной наличием карбонитридной фазы.

## 2.9. Выводы по главе 2

1. Методами световой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов, магнитометрии и дилатометрии детально изучены структурно-фазовые превращения в высокопрочных азотистых аустенитных сталях 0X20Г12Н4, 02Х20АГ14Н8МФ, 02Х20АГ12Н4, 02Х20АГ10Н4МФБ, 04Х22Г12Н4АМФ, 04Х22АГ17Н8М2Ф, 05Х20АГ10Н3МФ, 05Х21Г9Н7АМФ и 05Х22АГ15Н8М2Ф с различным содержанием азота и легирующих элементов в зависимости от режимов кристаллизации, закалки, горячей деформации и старения.

2. Установлено влияние легирующих элементов (Mo, V, Nb) на чувствительность характеристик зеренной структуры аустенита к изменению температуры и продолжительности выдержки перед закалкой. Для ВАС, не содержащих молибдена и ванадия (сталь 02Х20АГ12Н4), кривые распределения аустенитных зерен по размерам заметно изменяются в зависимости от режима нагрева под закалку. Имеет место сдвиг максимума на кривой распределения зерен по размерам и отклонение кривых распределения от стандартной логнормальной зависимости. При этом сталь склонна к протеканию вторичной рекристаллизации, о чем свидетельствует появление характерного второго пика на кривой. У стали 02Х20АГ14Н8МФ параметры зеренной аустенитной структуры

практически нечувствительны к изменениям изученных режимов выдержки перед закалкой. Структура аустенитных зерен при этом более однородна.

3. На примере стали типа 0X20AG12N4, а также ВАС, дополнительно легированных молибденом, ванадием и ниобием, показано, что кратковременные тепловые выдержки при 900–1200 °С способны целенаправленно влиять на процесс собирательной рекристаллизации и получение необходимого размера зерна аустенита, определяющего твердость (прочность) стали в соответствии с зависимостью Холла–Петча. Установлено наличие температурно-временных режимов термической обработки, при которых структура зерен аустенита менее легированной стали сравнима со структурой стали, легированной Мо, V и Nb, что обеспечивает достижение у обеих сталей близких значений прочности. Сделано заключение, что получение высоких механических свойств у данной стали может быть достигнуто путем реализации оптимальных режимов термомеханических обработок при более экономном легировании. Показана возможность целенаправленного выбора температуры и длительности тепловой выдержки для получения зеренной структуры одинаковых размерных параметров.

4. Показана возможность использования метода высокоградиентной направленной кристаллизации применительно к высокопрочным азотистым сталям для получения литых заготовок с однородной мелкозернистой структурой при низкой ликвационной неоднородности. Установлено, что литая сталь 05X22AG15N8M2Ф, полученная этим способом, обладает более высокой прочностью, повышенной пластичностью и более однородным распределением микротвердости по сечению слитка по сравнению с литыми заготовками, полученными обычным способом.

5. Установлено влияние температур начала и окончания горячей прокатки на структуру и механические аустенитных сталей, содержащих 0,4–0,65% N. Получено, что оптимальные механические свойства стали типа 05X21Г9Н7АМФ с содержанием азота 0,56% достигаются путем горячей прокатки с суммарным обжатием 70 % при температурах начала и конца прокатки 1100–900 °С. В этих условиях обеспечивается благоприятное сочетание

полосчатой и равноосной фрагментированной структуры аустенита. В ВАС типа 04X22Г12Н4АМФ с содержанием азота 0,49% при тех же режимах горячей прокатки протекают нежелательные процессы динамической рекристаллизации.

6. С помощью термодинамического метода анализа определена энергия активации роста зерен аустенита ВАС различного состава в процессе высокотемпературных термических обработок. Установлено, что энергия активации роста зерна аустенита при рекристаллизации в интервале температур 900–1100 °С определяется преимущественно зернограничной диффузией основных компонентов сплава, а в интервале температур 1100–1200 °С преобладают процессы объемной диффузии. Значение энергии активации процессов миграции границ зерен при рекристаллизации коррелирует со значением энергии дефектов упаковки (ЭДУ): в интервале температур 900–1100 °С наблюдается прямая зависимость, наиболее выраженная для зерен минимального размера, при этом в интервале температур 1100–1200 °С наблюдается обратная зависимость.

7. Методом просвечивающей электронной микроскопии путем анализа ширины расщепления скользящих дислокаций в  $\gamma$ -фазе определены значения ЭДУ для ВАС различного химического состава. На основании полученных результатов подтверждено, что снижение значения ЭДУ приводит к росту прочностных свойств исследованных сталей в отожженном состоянии. Для ВАС всех исследованных составов увеличение содержания элементов внедрения повышает ЭДУ. Аналогичный эффект вызывает увеличение суммарного содержания марганца и никеля. Азотистые стали, имеющие низкое значение ЭДУ, характеризуются тенденцией к снижению среднего размера рекристаллизованных зерен аустенитной фазы.

8. Определен фазовый состав и тонкая структура аустенитных сталей с различным содержанием азота. Установлено, что при снижении содержания азота с 0,53 до 0,40% в стали 05X20АГ10Н3МФ формируется двухфазная аустенитно-ферритная структура и материал переходит в ферромагнитное состояние. Обнаружено, что в стали с 0,40% N после закалки от 1100 °С кроме аустенита,



$\delta$ -феррита и карбонитридов CrV(C, N) наблюдаются фасетированные частицы  $\chi$ -фазы, которые обуславливают снижение пластичности.

9. Подтверждено, что процессы старения азотистых сталей при отжиге в интервале температур 500–800 °С приводят к гомогенному распаду пересыщенного  $\gamma$ -твердого раствора (на примере стали 04X22AG17H8M2Ф при 500 °С) с образованием изоморфных частиц нитрида CrN. Установлено, что при высоком содержании марганца (около 17%) аустенитная фаза сохраняет стабильность при охлаждении до криогенных температур. При более низком содержании этого элемента охлаждение до криогенных температур вызывает протекание мартенситного превращения  $\gamma \rightarrow \alpha'$ .

10. В высокоазотистых сталях, легированных бором, в литом состоянии наблюдается фаза типа FeCrB и BN.

11. В процессе горячей деформации при 1150–950 °С образуется карбонитридная фаза  $B_{13}N_{13}C_{74}$  с ГПУ-решеткой. Исходя из содержания легирующих элементов и фазового состава в условиях данного эксперимента, можно отметить, что карбонитрид  $B_{13}N_{13}C_{74}$  содержит незначительную часть от общего количества бора в стали. Можно предположить, что основное количество бора находится в аустените. Фаза  $B_{13}N_{13}C_{74}$  имеет слоистую структуру и легко деформируется в процессе горячей или холодной пластической деформации стали. Ввиду крайне низких твердости и упругих свойств фаза  $B_{13}N_{13}C_{74}$  не может внести положительный вклад в формирование физико-механических свойств стали, фактически образуя поры в аустенитной матрице. Данные поры практически не приводят к снижению прочности и пластичности, однако существенно снижают ударную вязкость исследованной стали по сравнению с аналогичными Cr-Mn-Ni высокоазотистыми аустенитными сталями, не содержащими бора.

### ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

#### 3.1. Закономерности влияния структуры, сформированной термической и термопластической обработками, на механические свойства высокоазотистых аустенитных сталей

Как показано в главе 2, с помощью термической и термопластической обработок можно широко варьировать структурно-фазовое состояние ВАС. В настоящей главе устанавливается закономерность влияния характера зеренной структуры аустенита и фазового состава на прочность, пластичность и ударную вязкость ВАС.

Влияние размера рекристаллизованного зерна аустенита у высокоазотистой стали на прочность и ударную вязкость известно [49]. Следует отметить, что в зависимости от температуры термической обработки процесс формирования зеренной структуры высокоазотистой аустенитной стали может происходить двояким образом: путем образования вторичных фаз ( $\sigma$ -фазы) по границам и внутри деформированных зерен аустенита в диапазоне температур 600–750 °С либо путем их рекристаллизации при температуре выше 750 °С (выдержка при заданной температуре 1 ч) [36]. Выделение вторичной фазы  $Cr_2N$  наблюдается также в результате старения высокоазотистой аустенитной стали при температурах 650–950 °С и выдержке от 30 с до 60 мин. Наличие этой фазы приводит к существенному снижению ударной вязкости [47].

Особенностью сталей, исследованных в работах [36, 47, 49], является отсутствие в их составе никеля. Исследованная нами сталь 02X20AG10N4MФБ содержит около 4% никеля (таблица 3-1) [50]. Известно, что никельсодержащие высокоазотистые аустенитные стали имеют высокие для данного класса сталей механические свойства в горячекатаном состоянии [89] и высокую ударную вязкость после закалки и отжига при низких температурах [98].

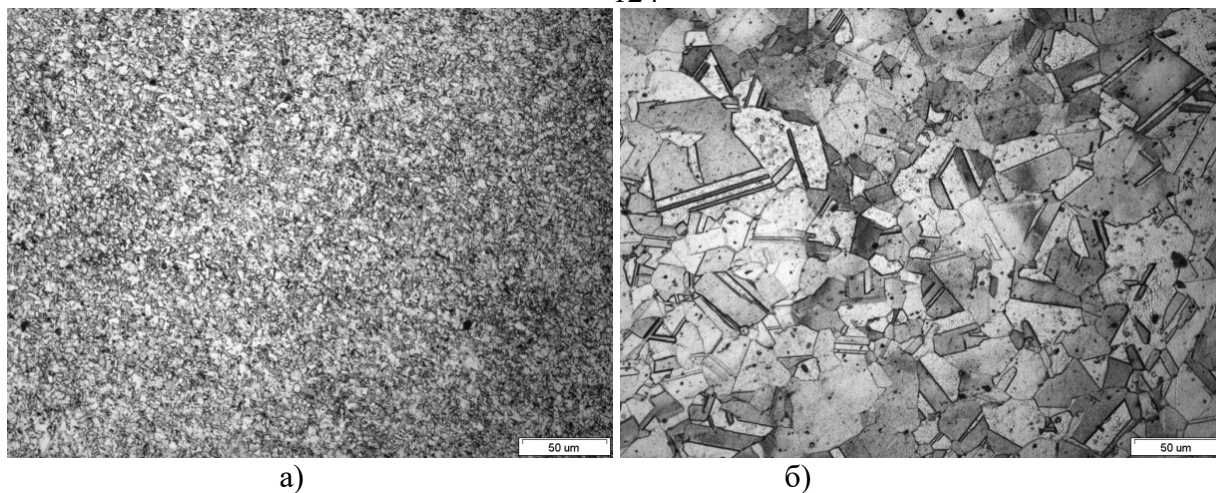
**Таблица 3-1.** Содержание элементов в стали 02X20AG10H4MФБ, % (мас.)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V	Se	S	N
0,023	0,29	10,1	19,9	3,97	0,80	0,14	0,18	0,01	0,006	0,53

Слиток ковали на прутки сечением 14×14 мм в интервале температур 1150–950 °С с промежуточными подогревами с суммарным обжатием 70%. Прутки разрезали на заготовки, которые подвергали нагреву в диапазоне температур от 550 до 850 °С с шагом 100 °С, в диапазоне температур от 1000 до 1200 °С с шагом 50 °С с выдержками в течение 1 и 2 ч и последующим охлаждением в воде. Также использовались заготовки из кованого металла, не подвергавшиеся термообработке.

Из заготовок изготавливали образцы для испытаний на растяжение по ГОСТ 1497 и на ударный изгиб по ГОСТ 9454. Испытания на растяжения проводили на разрывной машине Instron 3382, испытания на ударный изгиб – на копре ZWICK ROELL RKP 450. Твердость по Роквеллу измеряли с помощью твердомера WILSON 3JR. Все испытания выполнены при комнатной температуре. Изломы после испытания на ударный изгиб исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO-430i. Электронно-микроскопические исследования проводились с помощью электронного микроскопа JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160 кВ. Осуществлялось определение поперечного размера 500 зерен на каждом образце. Рентгеноструктурные исследования проводились с использованием дифрактометра ДРОН-4 в фильтрованном  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении. Расчет равновесного фазового состава стали проводили с помощью программы TermoCalc.

На рисунке 3-1 приведена структура стали 02X20AG10H4MФБ после отжига при температурах 550 и 1200 °С в течение 1 ч. После отжига при низкой температуре зерна аустенита мелкие, многие зерна имеют сложную форму с сильно изломанными границами. Зерна после отжига при высокой температуре значительно крупнее. Внутри зерен имеется большое количество двойников.



**Рисунок 3-1.** Структура стали 02Х20АГ10Н4МФБ после горячейковки и отжига при 550 °С, 1 ч (а) и 1200 °С, 1 ч (б)

Данные о размерах зерен аустенита приведены в таблице 3-2. Можно отметить, что значительный рост зерна наблюдается при температурах отжига выше 1100 °С. В большей степени возрастает максимальный размер зерна: примерно в 9 раз (по сравнению с исходным кованым состоянием) после отжига при температуре 1200 °С и выдержке 1 ч и примерно в 12 раз при выдержке 2 ч, при этом средний размер зерна увеличивается примерно в 7 и 10 раз соответственно.

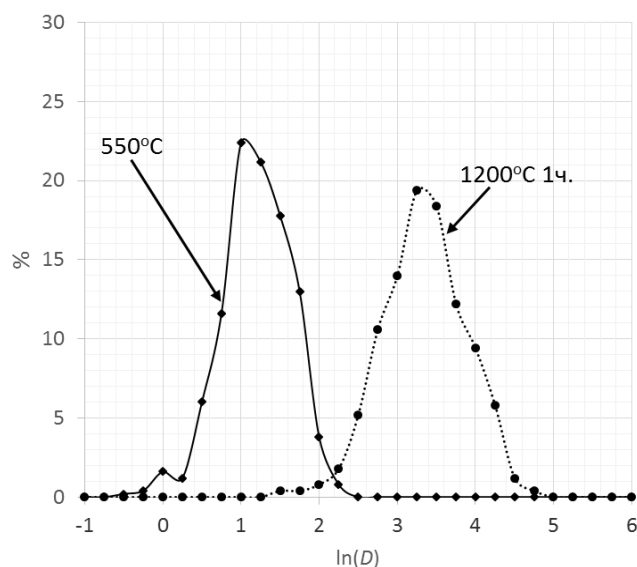
**Таблица 3-2.** Размеры зерен аустенита стали 02Х20АГ10Н4МФБ в исходном состоянии (послековки) и последующего отжига, мкм

Исходное состояние	Отжиг при температуре °С					
	550	650	750	850	900	950
$\frac{12 - 0,9}{4,0}$	$\frac{11 - 0,7}{4,1}$	$\frac{14,9 - 0,9}{4,2}$	$\frac{14,0 - 0,7}{4,4}$	$\frac{24,8 - 1,5}{8,5}$	$\frac{21,8 - 1,4}{8,5}$	$\frac{24,6 - 1,2}{8,2}$
Длительность отжига 1 ч	1000	1050	1100	1150	1200	
	$\frac{21,7 - 1,5}{7,5}$	$\frac{29,3 - 1,8}{11,6}$	$\frac{29,1 - 1,7}{10,5}$	$\frac{91,1 - 4,3}{26,7}$	$\frac{112,2 - 5,1}{28,7}$	
Длительность отжига 2 ч	$\frac{16,4 - 2,4}{7,2}$	$\frac{29,2 - 2,2}{11,0}$	$\frac{37,9 - 2,2}{12,7}$	$\frac{100,5 - 6,3}{38,8}$	$\frac{153,8 - 7,6}{44,0}$	

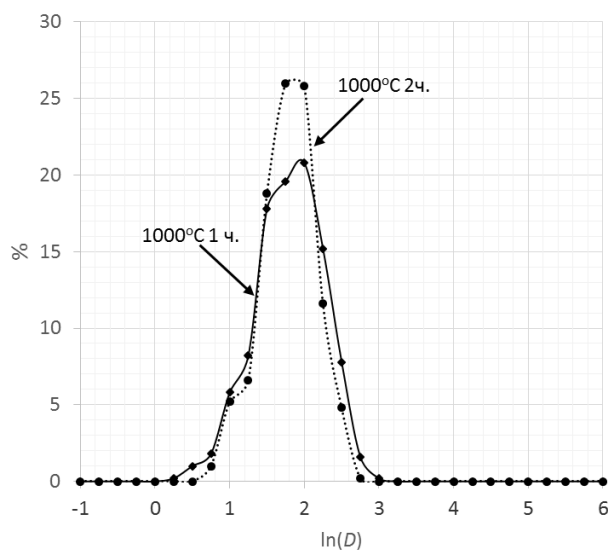
Примечание. 1. В числителе – максимальное и минимальное значения, в знаменателе – среднее. 2. Длительность отжига при температурах 550–950 °С – 1 ч.

Кривые распределения зерен по размерам имеют вид, типичный для лог-нормального распределения. На рисунке 3-2а приведены кривые для низкой и

высокой температур отжига. Кривая логнормального распределения зерен по размерам для низкой температуры отжига (550 °С) имеет максимум при  $\ln(D) = 1$  ( $D$  – размер зерна). Максимум  $D_M$  на кривой логнормального распределения соответствует 22% зерен. Наличие малого пика на кривой, соответствующего области мелких зерен при низкотемпературном отжиге, возможно, указывает на то, что такой отжиг не приводит к полной рекристаллизации аустенита в исследованной стали. Наблюдается неравновесная структура с наличием мелкозернистых участков, образовавшихся в процессе горячей деформации.



а)



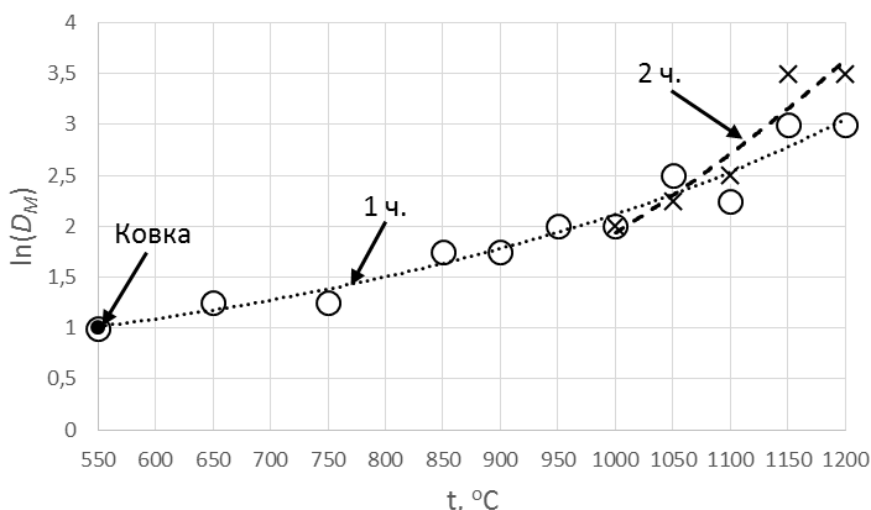
б)

**Рисунок 3-2.** Гистограммы распределения зерен по размерам для стали 02Х20АГ10Н4МФБ после отжига при 550 и 1200 °С, 1 ч (а) и при 1000 °С, 1 и 2 ч (б)

При высокой температуре отжига (1200 °С) гистограмма сдвигается в область более крупных зерен ( $\ln(D) = 3,5$ ), а количество зерен, соответствующих максимуму на кривой распределения, уменьшается примерно до 19%.

Увеличение времени выдержки с 1 до 2 ч приводит к росту  $D_M$ , начиная с температуры 1050 °С. При температуре 1000 °С увеличение времени выдержки не изменяет величины  $D_M$  (рисунок 3-2б), однако повышается доля зерен, соответствующих максимуму (с 21 до 26%). Это указывает на формирование более равнозернистой структуры аустенита. С увеличением длительности отжига общий размер зерен не увеличивается, однако возрастает количество зерен одинакового размера.

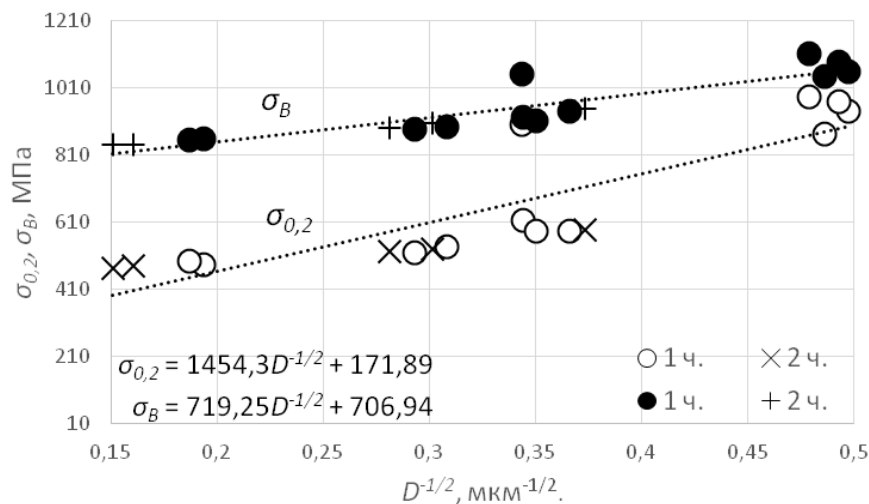
Характер изменения максимума на кривой распределения с ростом температуры отжига иллюстрируют данные рисунка 3-3.



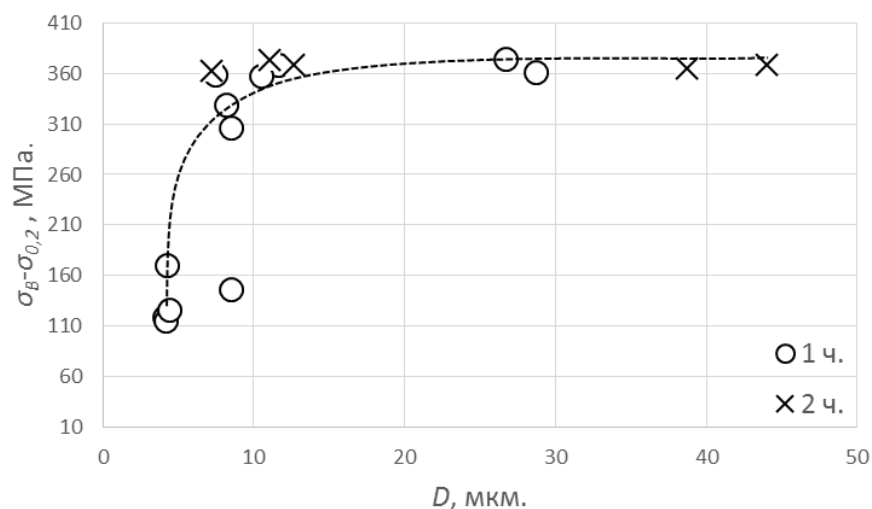
**Рисунок 3-3.** Зависимость максимума на кривых распределения от температуры отжига

Следует отметить, что при высокотемпературном отжиге измельчение зерна является одним из основных факторов повышения прочностных свойств стали. Соотношение Холла–Петча  $\sigma = \sigma_0 + kD^{-1/2}$  применительно к исследованным сталям четко описывает зависимость предела текучести от размера зерна [99, 100]. Аналогичное уравнение применимо также для описания временного сопротивления разрыву. Из данных рисунка 3-4 следует, что с уменьшением  $D$  увеличивается предел текучести  $\sigma_{0,2}$  и временное сопротивление разрыву  $\sigma_B$  стали 02Х20АГ10Н4МФБ после отжига. Измельчение зерна до

определенной величины оказывает более сильное влияние на рост  $\sigma_{0,2}$ , чем на рост  $\sigma_B$ . Так, разность значений  $\sigma_B$  и  $\sigma_{0,2}$  резко увеличивается с ростом  $D$  с 4 до 12 мкм, а затем она сохраняется практически постоянной (рисунок 3-5). Это может указывать на то, что металл в области малых  $D$  обладает низкой пластичностью. Действительно, существует зависимость между ударной вязкостью KCV стали после отжига и  $D$ , обратная зависимости Холла–Петча (рисунок 3-6). Аналогичная зависимость существует между относительным удлинением при растяжении  $\delta$  и размером зерна (рисунок 3-7). Увеличение зависимости ударной вязкости высокоазотистой аустенитной стали с ростом зерна наблюдалась и в работе [1].



**Рисунок 3-4.** Зависимость предела текучести  $\sigma_{0,2}$  и временного сопротивления разрыву  $\sigma_B$  от  $D^{-1/2}$



**Рисунок 3-5.** Зависимость разности  $\sigma_B - \sigma_{0,2}$  от  $D$

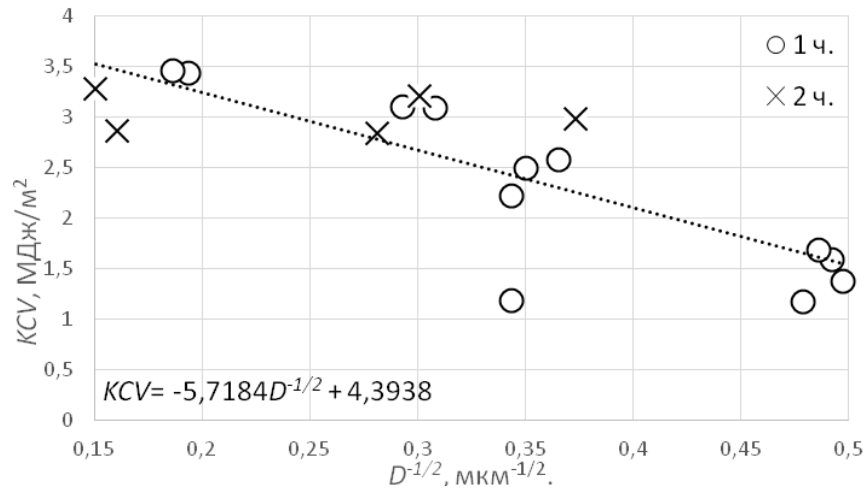


Рисунок 3-6. Зависимость ударной вязкости KCV от  $D^{-1/2}$

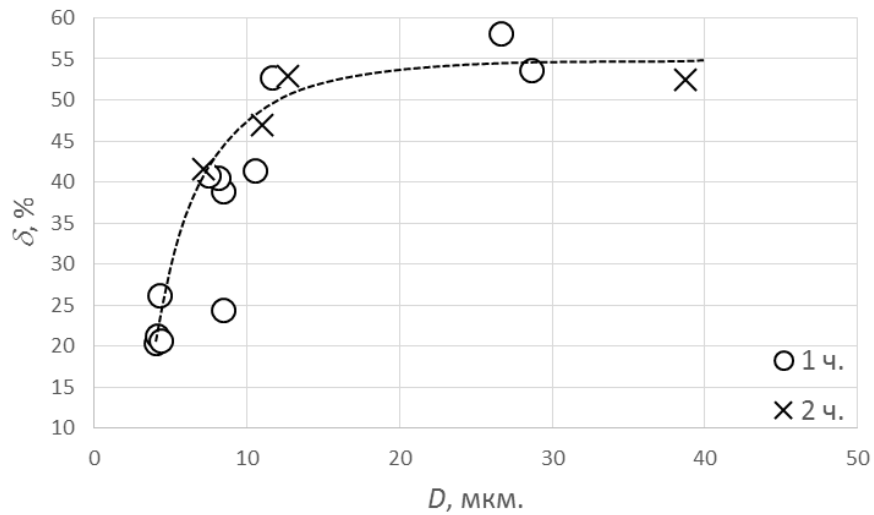


Рисунок 3-7. Зависимость относительного удлинения  $\delta$  от  $D$

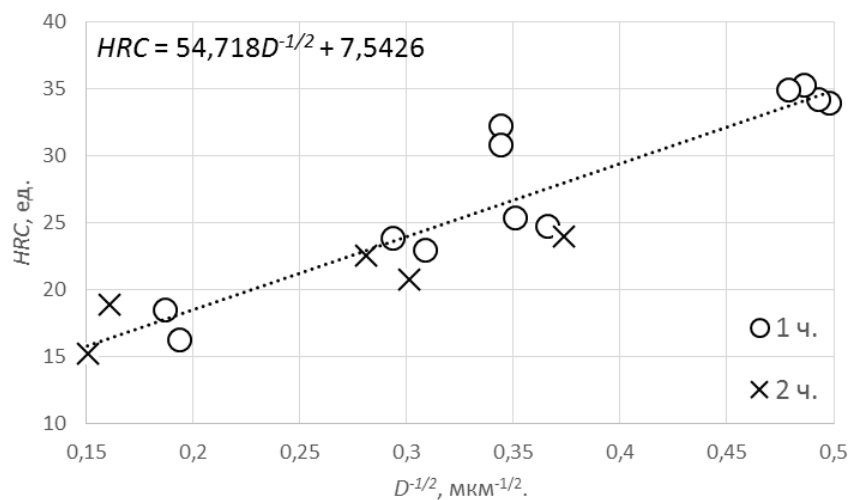


Рисунок 3-8. Зависимость твердости HRC от  $D^{-1/2}$

Твердость HRC стали 02X20AG10H4MФБ изменяется так же, как и  $\sigma_B$  и  $\sigma_{0,2}$ : она уменьшается с ростом  $D$  (рисунок 3-8).



Учитывая полученные результаты, можно утверждать, что формирование структуры стали 02X20AG10H4MФБ в зависимости от температуры отжига происходит по двум механизмам. В диапазоне температур 550–1100 °С преобладает процесс выделения вторичных фаз ( $\sigma$ -фазы, нитридов хрома и ванадия). При более высоких температурах отжига вторичные фазы диссоциируют, и определяющую роль играет процесс рекристаллизации зерен аустенита. На рисунке 3-9 приведена диаграмма равновесного фазового состава стали 02X20AG10H4MФБ, полученная с помощью программного комплекса ThermoCalc. Из этих данных следует, что до температуры 1150 °С существуют вторичные фазы:  $\sigma$ -фаза, нитридные фазы, карбид  $M_{23}C_6$ .

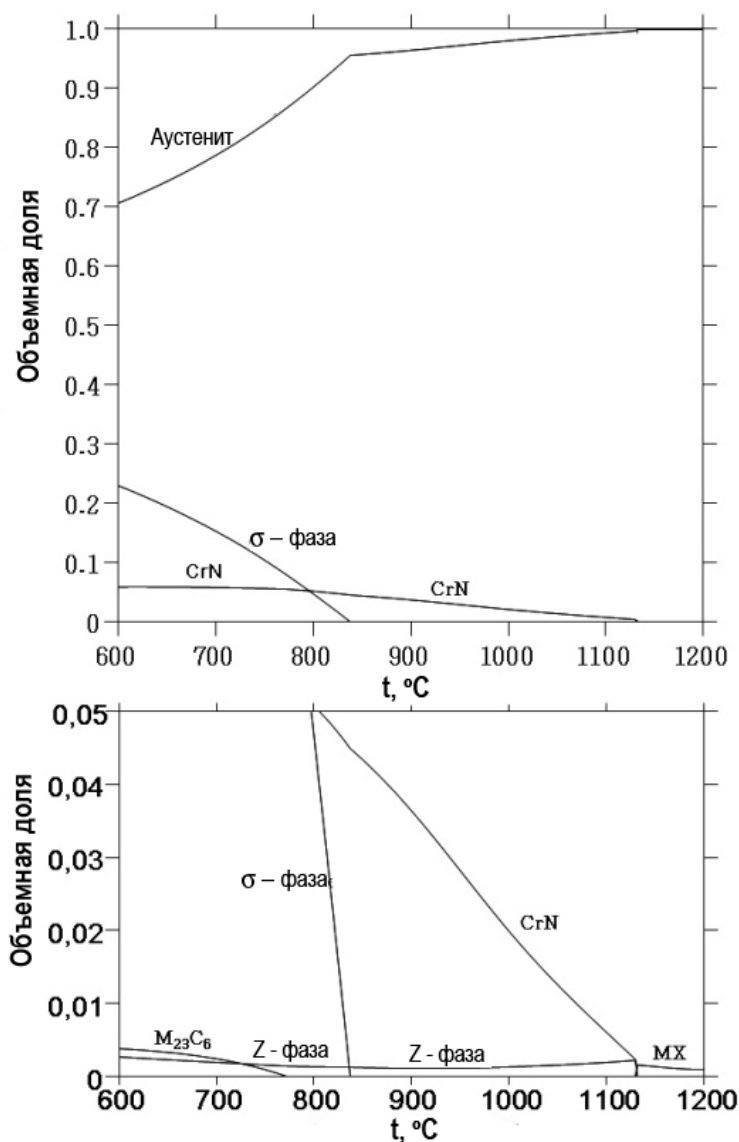
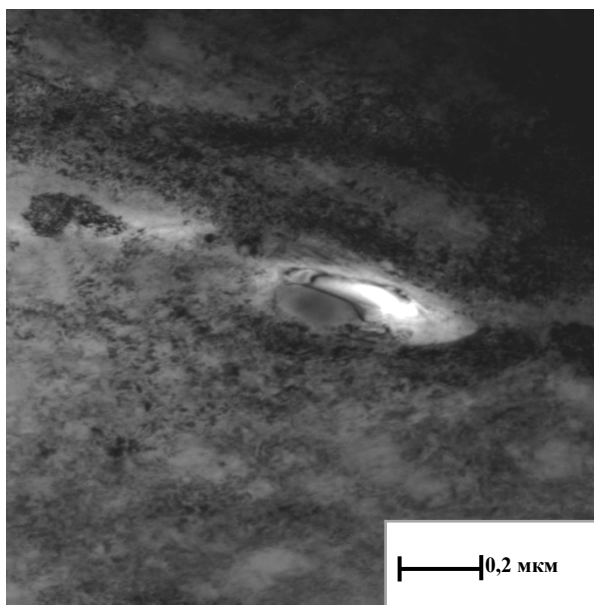


Рисунок 3-9. Диаграмма равновесного фазового состава стали 02X20AG10H4MФБ

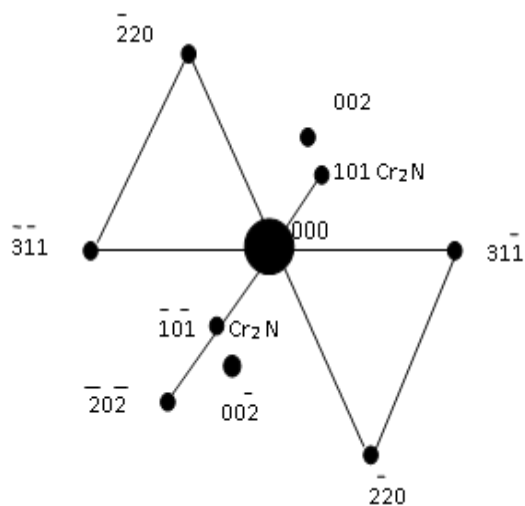
Как показали результаты электронно-микроскопических исследований, при температуре ниже 850 °С преобладают процессы выделения вторичных фаз ( $\sigma$ -фазы, нитридов хрома) (рисунок 3-10). Выше этой температуры начинается рекристаллизация аустенита с растворением вторичных фаз (рисунок 3-11).



а)

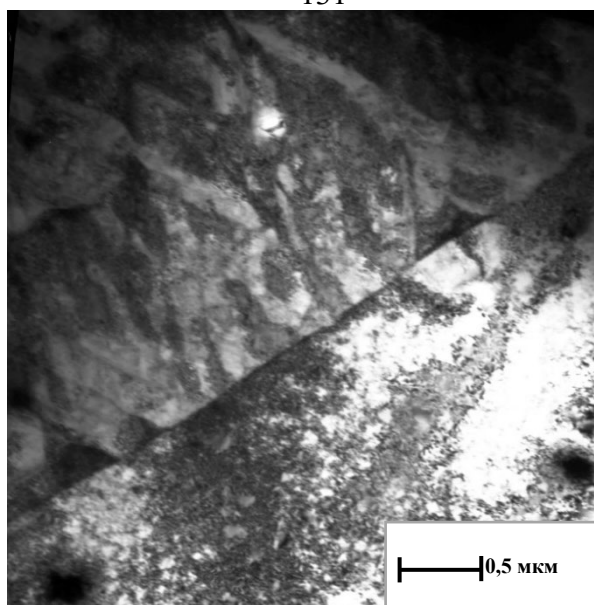


б)

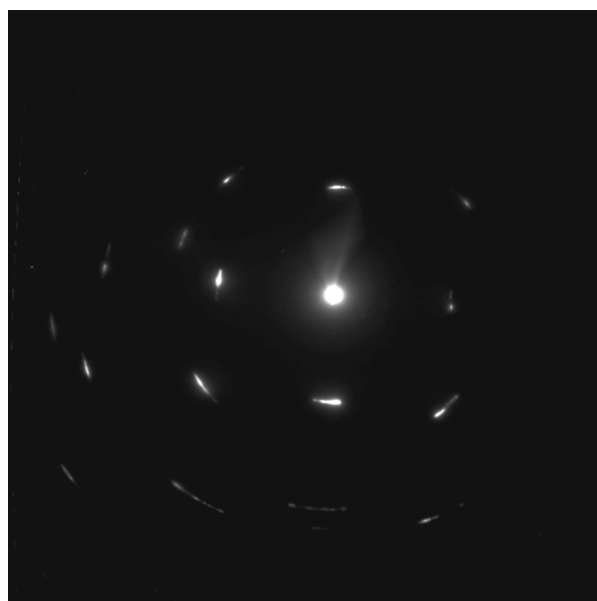


в)

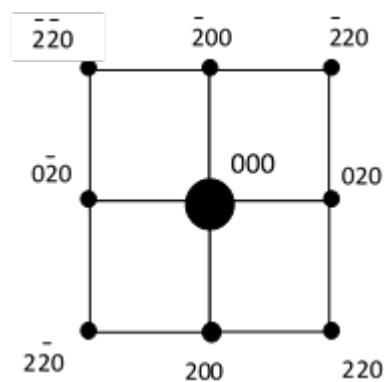
**Рисунок 3-10.** Электронно-микроскопическое изображение частицы  $\text{Cr}_2\text{N}$  в стали 02Х20АГ10Н4МФБ после отжига 850 °С, 1 ч: а – частица  $\text{Cr}_2\text{N}$ ; б, в – соответствующая микроэлектронограмма, ось зоны [114] ГЦК-аустенита



а)



б)

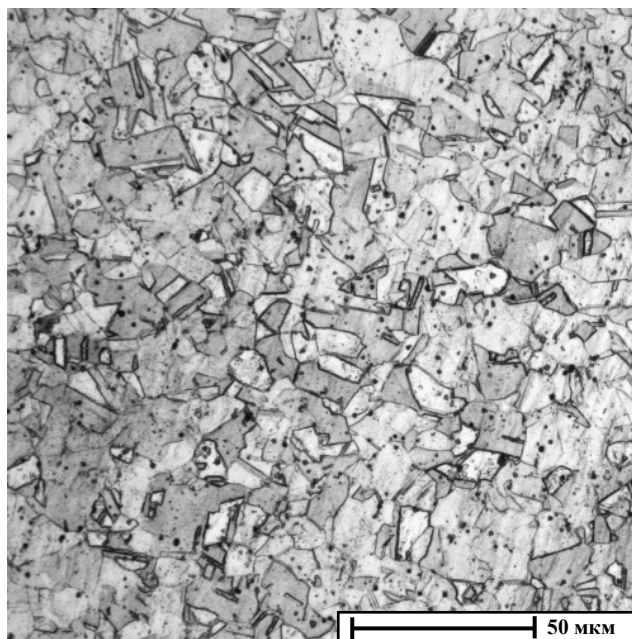


в)

**Рисунок 3-11.** Микроструктура стали 02X20AG10N4MFБ после отжига при 1000 °С, 1 ч: а) – микроструктура аустенита; б), в) – соответствующая микроэлектронограмма и ось зоны [001] ГЦК-аустенита

Процесс выделения нитридов хрома имеет непрерывный характер. При этом в структуре исследуемой стали для всех исследованных режимов термической обработки отсутствуют характерные псевдоперлитные колонии нитридов хрома, образующиеся в процессе прерывистого распада азотистого аустенита (рисунок 3-12). Отсутствие прерывистого распада позволяет сохранять достаточно высокую ударную вязкость стали 02X20AG10N4MFБ даже при

термической обработке в области температур интенсивного выделения вторичных фаз (550–850 °С) [101].

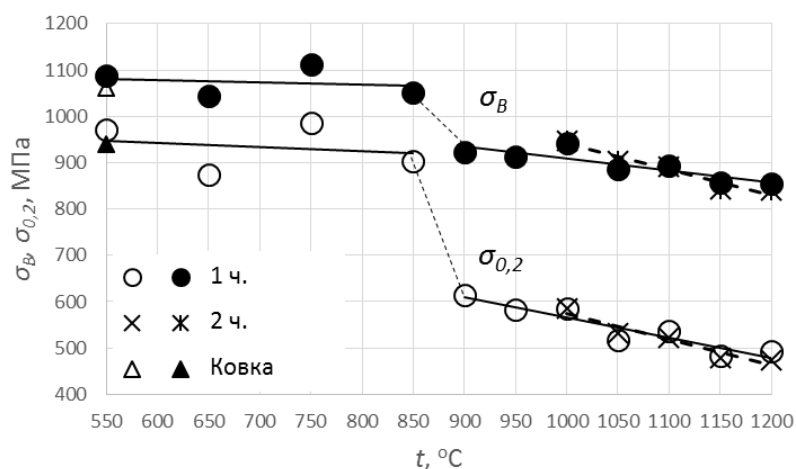


**Рисунок 3-12.** Структура стали 02X20AG10N4MФБ после отжига при 850 °С, 1 ч

На рисунке 3-13 приведена зависимость предела текучести  $\sigma_{0,2}$  и временного сопротивления разрыву  $\sigma_b$  от температуры отжига  $t$ . В диапазоне температур термической обработки 550–850 °С прочностные свойства исследуемой стали мало изменяются. Отжиг при 550 °С практически не изменяет значения  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_b$  по сравнению с состоянием послековки. При увеличении температуры отжига до 900 °С наблюдается резкое снижение значений  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_b$ . При дальнейшем росте температуры отжига разупрочнение стали продолжается. Увеличение времени отжига приводит к более интенсивному разупрочнению стали. В то же время отжиг в течение 2 ч в диапазоне температур 1000–1100 °С обуславливает более высокие значения  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_b$  по сравнению с отжигом в течение 1 ч. При  $t = 1100$  °С прочностные параметры практически не изменяются с увеличением длительности отжига. Дальнейшее повышение температуры восстанавливает картину, наблюдавшуюся при отжиге в условиях температур ниже 1000 °С: более заметное разупрочнение исследуемой стали происходит при увеличении длительности отжига.

Установленный характер изменения прочностных свойств исследуемой высокоазотистой аустенитной стали в результате отжига может быть связан с особенностями формирования структуры и фазового состава ВАС [2, 3]. Важно отметить, что твердость HRC, в отличие от  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_B$ , монотонно снижается с увеличением  $t$  при любой длительности отжига (рисунок 3-14).

На рисунке 3-15а приведены деформационные кривые, соответствующие различным режимам термической обработки. Видно, что характер кривых после термической обработки при 550 и при 1200 °С (в обоих случаях – в течение 1 ч) существенно различаются. В первом случае материал демонстрирует более высокую прочность, а во втором – более высокую пластичность. После выдержки при 550 °С разность значений  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_B$  составляет 120 МПа, а интервал по оси деформаций между этими точками и точками, соответствующими  $\sigma_B$  и напряжением разрушения  $\sigma_p$ , составляет около 10%. В случае отжига при 1200 °С, 1 ч, наблюдается несколько иная картина: разность между  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_B$  равна примерно 360 МПа в течение деформации, превышающей 40% общей деформации образца, в то время как величина деформации на участке между  $\sigma_B$  и  $\sigma_p$  существенно меньше ( $\approx 15\%$  общей деформации). Деформационные кривые для стали после отжига при 1000 °С имеют тот же вид, что и кривые в случае отжига при 1200 °С независимо от его длительности (рисунок 3-15б). Повышение длительности отжига с 1 до 2 ч приводит к удлинению участка деформационной кривой от  $\sigma_B$  до  $\sigma_p$ .



**Рисунок 3-13.** Зависимость предела текучести  $\sigma_{0,2}$  и временного сопротивления разрыву  $\sigma_B$  от температуры отжига

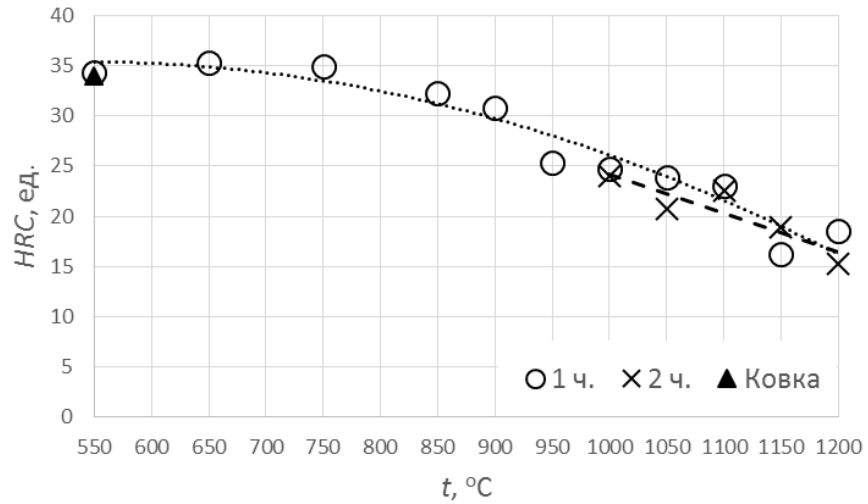
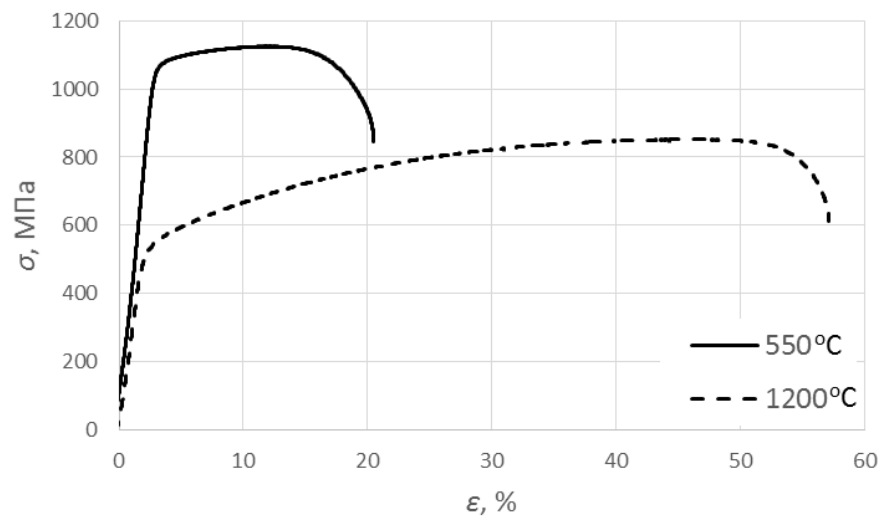
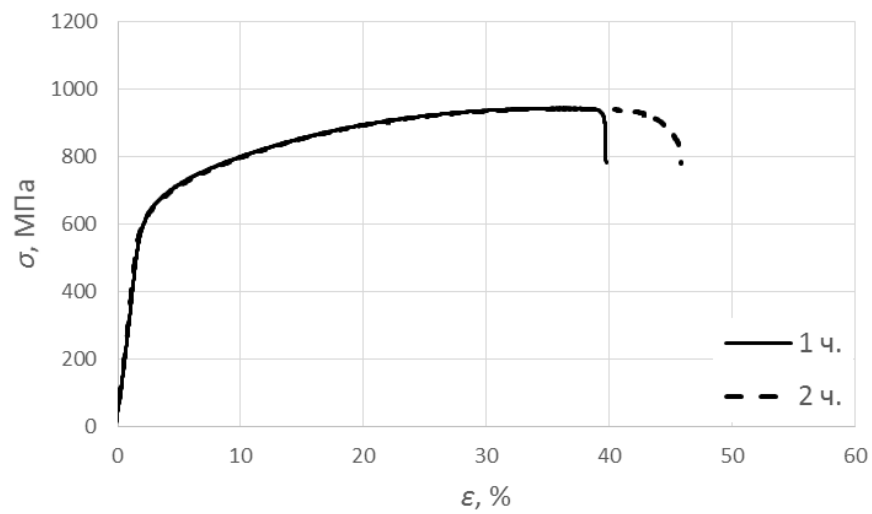


Рисунок 3-14. Зависимость твердости температуры отжига



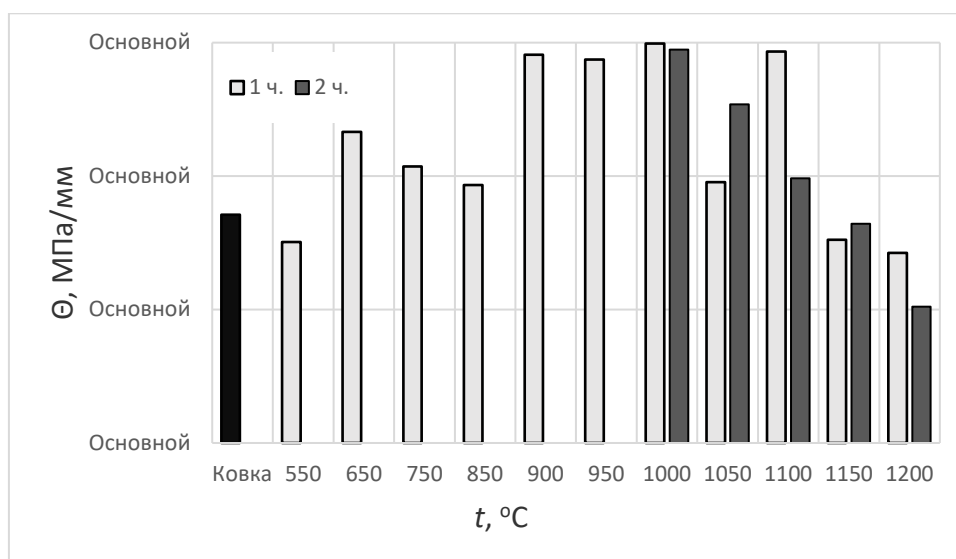
а)



б)

Рисунок 3-15. Деформационная кривая для стали 02X20AG10H4MФБ после отжига при 550 °С и 1200 °С в течение 1 ч (а) и при 1000 °С в течение 1 ч или 2 ч (б)

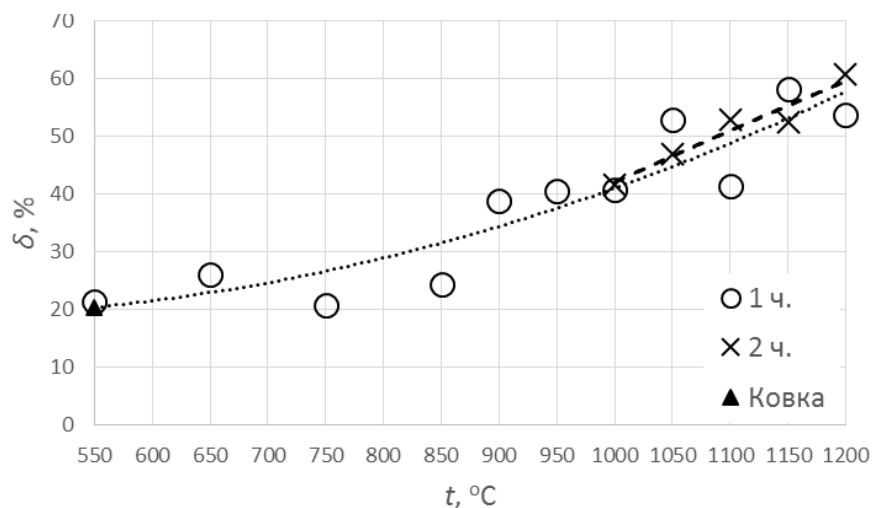
Зависимость коэффициента деформационного упрочнения стали 02Х20АГ10Н4МФБ от параметров термической обработки приведена на рисунке 3-16. Поскольку упрочнение имеет близкий к линейному характер, коэффициент упрочнения для каждого структурного состояния стали принимали за постоянную величину  $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$  на соответствующем участке кривой. Наблюдается рост  $\Theta$  до температуры отжига 1000 °С, при которой достигается максимальное упрочнения стали 02Х20АГ10Н4МФБ. Длительность отжига (1 или 2 ч) не влияет на ее упрочнение. При дальнейшем повышении температуры отжига значение  $\Theta$  снижается, причем при отжиге в течение 2 ч – по линейному закону.



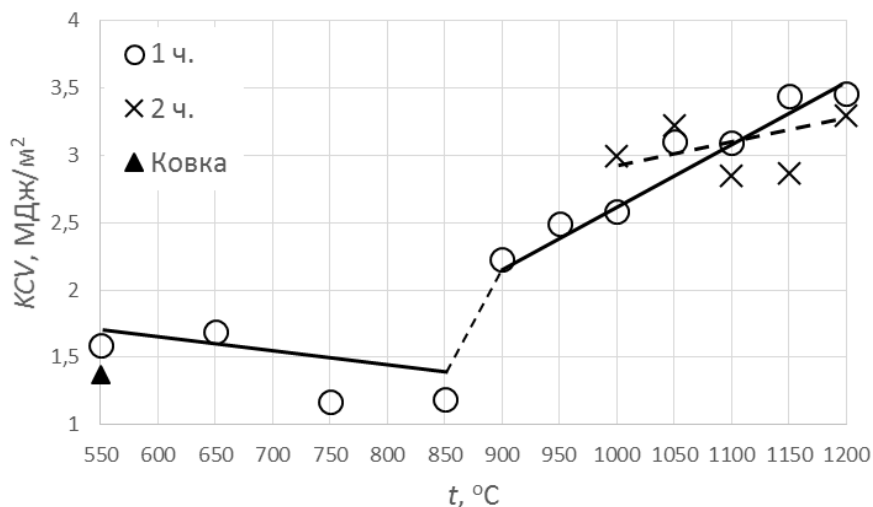
**Рисунок 3-16.** Зависимость коэффициента упрочнения от температуры отжига

В отличие от прочностных характеристик, пластические свойства стали 02Х20АГ10Н4МФБ с ростом температуры отжига  $t$  в основном повышаются. На рисунках 3-17 и 3-18 приведены зависимости от этой температуры относительного удлинения, оцененного при испытании на растяжение, и ударной вязкости. Рост КСВ происходит прямо пропорционально значению  $t$ . Поскольку по мере повышения  $t$  наблюдается рост размера зерна аустенита [75] то, видимо, установленные зависимости  $\delta = f(t)$  и  $КСВ = f(t)$  обусловлены уменьшением протяженности межзеренных границ, являющихся важным фактором развития трещины при ударном нагружении. Вместе с тем при температурах термической

обработки 750 и 850 °С наблюдается anomальное снижение KCV, и в меньшей степени  $\delta$ . Это может быть связано с интенсивным выделением при данных температурах отжига охрупчивающих фаз (см. рисунок 3-10).



**Рисунок 3-17.** Зависимость относительного сужения от температуры отжига

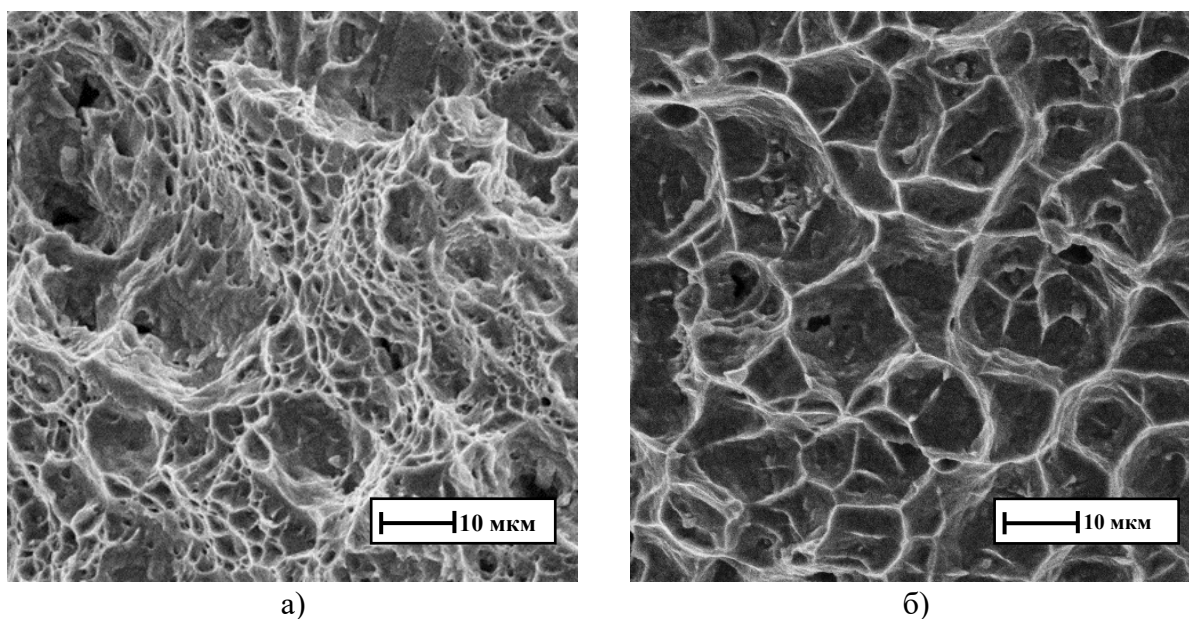


**Рисунок 3-18.** Зависимость ударной вязкости от температуры отжига

После любых режимов термической обработки образцы из стали 02Х20АГ10Н4МФБ в результате испытания на ударную вязкость имеют вязкий излом. При этом характер излома образца непосредственно послековки (рисунок 3-19а) мало отличается от изломов образцов, отожженных при 850 и 1000 °C в течение 1 ч. Поверхность излома очень рельефная, а ямки вязкого



разрушения сильно различаются по размеру. После отжига при 1200 °С, 2 ч, ямки крупные, однородные и слабо рельефные (рисунок 3-19б).



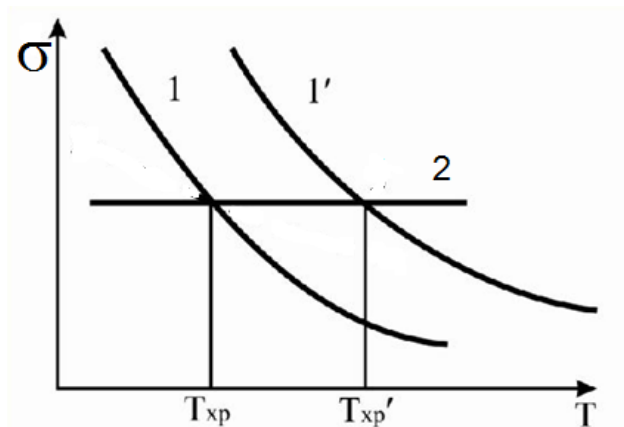
**Рисунок 3-19.** Поверхность изломов стали 02X20AG10N4MФБ после испытания на ударный изгиб: а) – ковка; б) – 1200 °С, 2 ч,  $\times 1000$

Следует отметить, что в настоящем исследовании взаимосвязь между значениями KCV и относительного сужения образца при испытании на растяжение  $\psi$  не имеет однозначный характер: в целом наблюдается снижение KCV с ростом  $\psi$ , и лишь при  $\psi > 50\%$  существует их прямо пропорциональная зависимость.

### **3.2. Вязко-хрупкий переход и особенности разрушения высокоазотистых аустенитных сталей при ударном нагружении**

Азотистые коррозионностойкие стали принадлежат к материалам, проявляющим при разрушении особенности как аустенитных, так и ферритных сталей. Подобно аустенитным сталям с ГЦК-решеткой, они являются коррозионностойкими и сохраняют высокую прочность и трещиностойкость при криогенных температурах, а подобно ферритным сталям, проявляют вязко-хрупкий переход, свойственный материалам с объемно-центрированной решеткой, который не характерен для сплавов с ГЦК-решеткой.

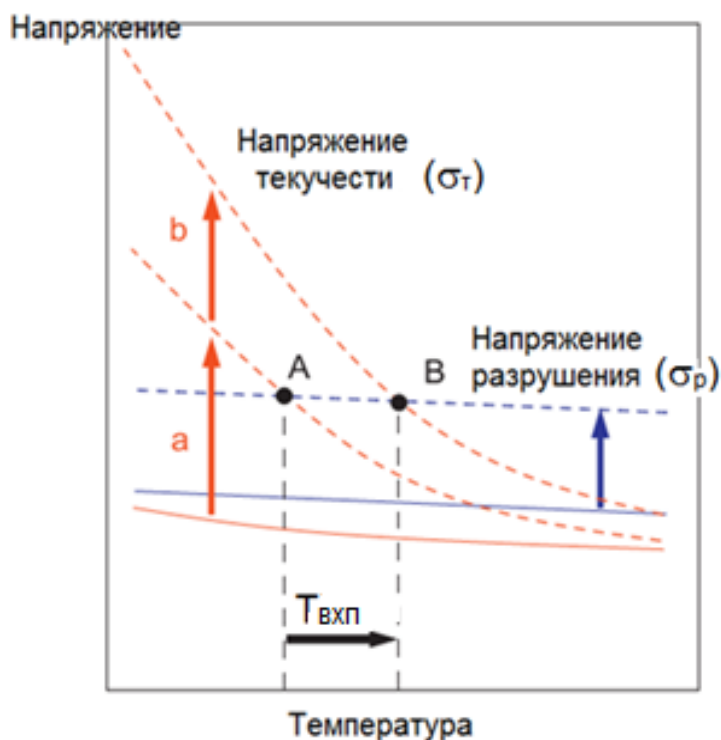
Схема, объясняющая физическую сущность ВХП, была впервые предложена А. Ф. Иоффе в 1926 г. Он объяснил этот переход различным характером температурных зависимостей хрупкой прочности (2) и напряжений начала пластической деформации (1, 1') (рисунок 3-20).



**Рисунок 3-20.** Схема эффекта ВХП (схема Иоффе)

Величина хрупкой прочности в рассматриваемом температурном интервале практически не зависит от температуры, а предел текучести при нагреве материала понижается. Температура физического ВХП соответствует точке пересечения рассматриваемых линий.

Формально наличие ВХП у легированных сталей с ГЦК-решеткой, дополнительно легированных азотом, можно представить схемой, приведенной на рисунке 3-21 [46]. Для металлов с ГЦК-решеткой (алюминия, меди, аустенитных сталей без азота) характерна слабая температурная зависимость напряжений течения (нижняя сплошная линия). Эти напряжения при всех температурах меньше, чем напряжения хрупкого разрушения, и в этих металлах отсутствует ВХП. Причины наличия ВХП в высокоазотистых сталях связаны с тем, что присутствие азота приводит к резкой температурной зависимости напряжений течения (две верхние пунктирные линии), что характерно для упрочнения элементами внедрения. При этом увеличение содержания азота приводит к смещению ВХП к более высоким температурам (верхняя пунктирная кривая).



**Рисунок 3-21.** Схематическое изображение температурных зависимостей напряжений текучести ( $\sigma_t$ ) и разрушения ( $\sigma_p$ ) для сплавов, у которых вязко-хрупкий переход отсутствует, – ГЦК-сплавов (сплошные линии), и для азотистых аустенитных сталей (пунктирные линии), у которых температура вязко-хрупкого перехода ( $T_{вхп}$ ) растет с повышением содержания азота (А→В) [46]

Условную температуру ВХП представляется возможным оценивать по величине ударной вязкости на ниспадающей ветви кривой ее температурной зависимости, соответствующей абсолютному значению  $40 \text{ Дж/см}^2$  (большинство исследователи принимают ее равной  $30 \text{ Дж/см}^2$  и называют порогом хладноломкости). Значение  $40 \text{ Дж/см}^2$  представляется более оправданным с позиций допустимости использования и достаточности для большинства практических целей. Следует отметить, что распространена также оценка ВХП по количеству вязкой (волокнистой) составляющей в изломе образцов, испытанных на ударную вязкость. Представляется, что этот способ оценки ВХП в большей мере зависит от субъективных факторов при исследовании структуры.

Наличие ВХП связывают с различными механизмами хрупкого разрушения, включающими формирование полосы скольжения, разрушение по

поверхности двойниковой пластины, пересечения двойников, образование  $\varepsilon$ -мартенсита. Вязко-хрупкий переход, наблюдаемый в ВАС при определенном содержании азота, протекает по механизму, отличному от механизма разрушения ферритных сталей, и связанному, по мнению авторов работ [16, 102, 103], с формированием квазихрупких фасеток скола, обусловленного планарностью  $\{111\}$  скольжения, являющегося следствием затруднения поперечного скольжения расщепленных дислокаций, присущей сплавам с низкой ЭДУ. Важной особенностью высокоазотистых аустенитных сталей является их склонность к выделению нитридов хрома при 500–900 °С по механизму прерывистого распада, что снижает пластичность и ударную вязкость [11].

Отмеченные особенности высокоазотистых аустенитных сталей в значительной степени зависят от термической обработки, которая позволяет изменять в их структуре дефектность (плотность дислокаций) аустенита, величину зерна, а также количество и размер нитридных частиц [104, 105]. Результаты изучения влияния термической обработки на механическое поведение ВАС в условиях ударного нагружения представлено в этой части работы.

Нами исследована сталь 05X20Г10НЗАМФ [106], содержащая (мас. %): 0,05 С; 20,4 Cr; 10,3 Mn; 3,1 Ni; 1,1 Mo; 0,18 V; 0,53 N; 0,24 Si; 0,007 S [98]. Сталь выплавляли в индукционной печи с использованием азотированного феррохрома. Слитки гомогенизировали при 1200 °С в течение 2 ч, затем ковали в интервале температур 1150–950 °С на заготовки сечением 14×14 мм (режим 1). Часть образцов послековки закаливали от 1100 °С в воде (режим 2), другую часть подвергали нагреву при 850 °С в течение 0,5 ч (режим 3) или 6 ч (режим 4) с охлаждением на воздухе.

Для испытаний на ударную вязкость использовали стандартные образцы с V-образным или U-образным надрезами. Испытания на ударный изгиб проводили в соответствии с ГОСТ 9454–78 при семи температурах (20, –20, –60, –80, –100, –115, –196 °С) на копре Zwick/Roell RKP 450. Осуществлялась запись диаграммы деформирования и последующая оценка ударной вязкости (KCV и KCU),

динамической трещиностойкости на стадии зарождения трещины  $J_{id}$  и работы ее распространения ( $A_p$ ) по соотношениям:

$$J_{id} = \frac{2A_3}{B(W-a)}, \quad (3-1)$$

$$A_p = A - A_3, \quad (3-2)$$

где  $A$  – полная работа разрушения;  $A_3$  – работа на стадии зарождения трещины;  $B$ ,  $W$  – ширина и высота образца;  $a$  – глубина надреза.

Измеряли также параметры геометрии изломов – полуширину губ среза ( $\lambda/2$ ) и глубину зоны стабильного роста трещины на поверхности изломов ( $l_c$ ), характеризующие пластичность материала на стадии зарождения трещины и его вязкость на стадии роста трещины соответственно.

На рисунке 3-22 приведена структура стали 05X20Г10НЗАМФ после различных режимов обработки. В процессековки при 1150–950 °С (режим 1) формируется субзеренная (размер субзерен 4-5 мкм) аустенитная структура с высокой плотностью дислокаций, большим количеством деформационных двойников и небольшим количеством относительно крупных нитридных частиц (рисунок 3-22а). Нагрев кованых заготовок при 1100 °С в течение 1 ч с последующим охлаждением в воде (режим 2) приводит к практически полному растворению нитридных частиц, рекристаллизации с увеличением среднего размера зерна аустенита до 20–25 мкм и образованию двойников отжига, характерных для высокоазотистых Cr–Mn и Cr–Mn–Ni аустенитных сталей (рисунок 3-22б).

После нагрева при 850 °С длительностью 0,5 ч (режим 3) в структуре закаленной стали наблюдается небольшое количество зернограничных выделений (рисунок 3-22в). Увеличение длительности нагрева до 6 ч при 850 °С (режим 4) приводит к интенсивному распаду пересыщенного азотом аустенита с образованием крупных частиц нитридов  $Cr_2N$  по механизму прерывистого распада (рисунок 3-22г). После такого нагрева доля распавшегося аустенита составляет около 17%.

В таблице 3-3 приведены стандартные механические свойства стали при растяжении. Следует отметить, что сталь послековки (режим 1) обладает наиболее высокой прочностью, удовлетворительной пластичностью и приемлемой

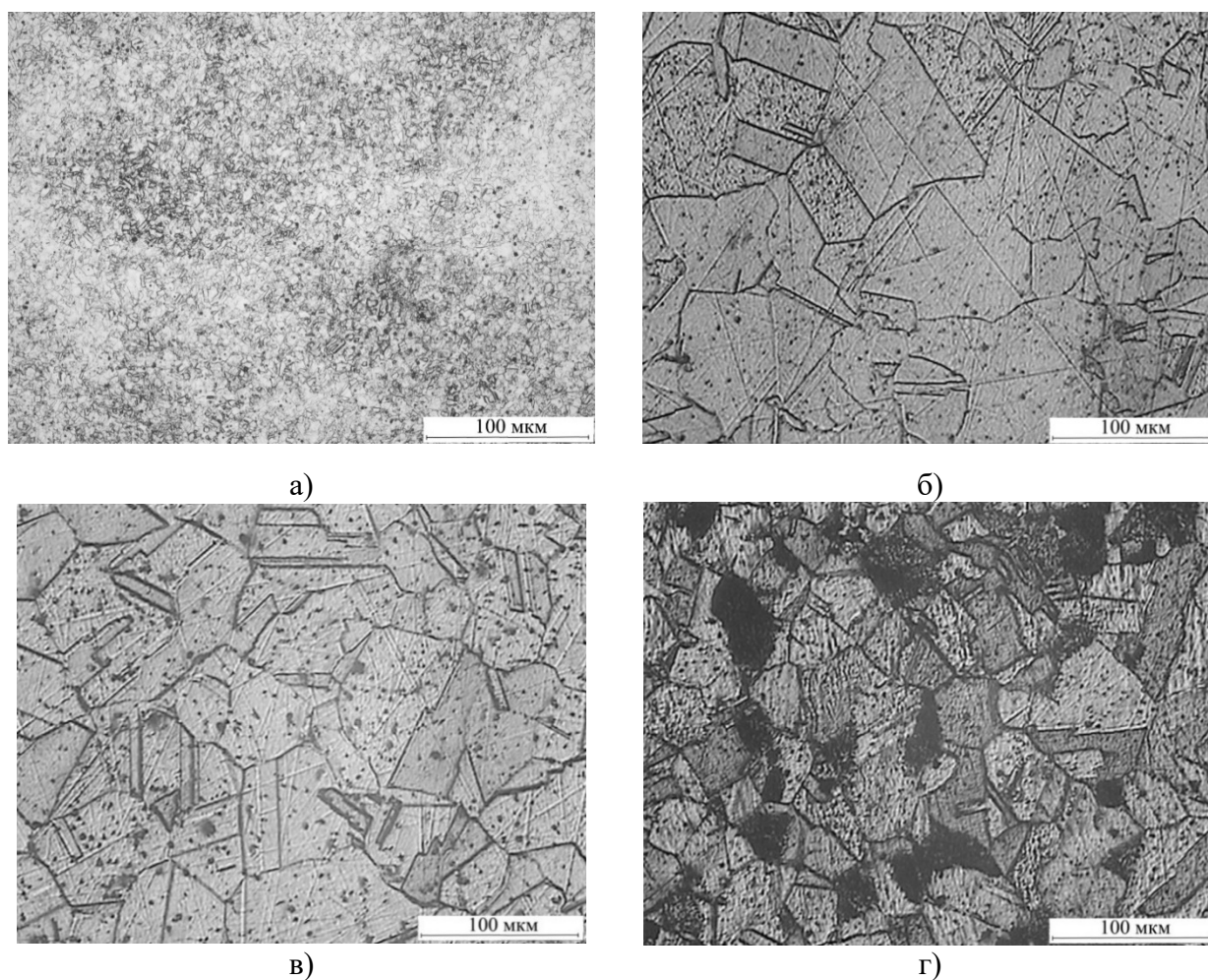
динамической трещиностойкостью. Последующая термическая обработка по режимам 2 и 3 значительно снижает предел текучести и приводит к некоторому снижению прочности при увеличении динамической трещиностойкости  $J^{20}$ ,  $J^{-196}$  и снижении температуры ВХП. Обработка по режиму 4 резко уменьшает ударную вязкость при  $-196$  °С.

**Таблица 3-3.** Механические свойства стали после обработки по режимам 1-4

Режим обработки	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	$t_{ВХП}$ , °С	$J^{20}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$J^{-196}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$KC^{20}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$KC^{-196}$ , Дж/м <sup>2</sup>
1	1064	918	28,9	38,9	-80	164,4	103,6	139	53
2	900	530	56,5	59,2	-115	288,4	157,3	355	81
3	849	476	54,3	60,1	-100	267,7	125,3	336	59
4	845	464	52,3	58,0	-80	247,6	57,9	295	29

Примечание.  $J^{20}$ ,  $J^{-196}$  – динамическая трещиностойкость при температурах 20 и  $-196$  °С;  $KC^{20}$ ,  $KC^{-196}$  – ударная вязкость при температурах 20 и  $-196$  °С.

Приведенная на рисунке 3-22 микроструктура стали после термомеханической обработки по четырем режимам вполне удовлетворительно может быть использована для объяснения установленного влияния этих режимов на механические свойства ВАС. Так, сталь, закаленная непосредственно послековки (режим 1) имеет весьма мелкое зерно аустенита. Последующая закалка от 1100 °С (режим 2) обуславливает значительный рост зерна аустенита и не приводит к формированию нитридов. Нагрев до 850 °С – температуры, соответствующей «носу» С-кривой распада аустенита в ВАС (см. данные, приведенные в главе 1), в течение 0,5 ч (режим 3) вызывает лишь незначительное развитие прерывистого распада, тогда как выдержка в течение 6 ч (режим 4) приводит к распаду около 30% аустенита. У исследованной стали, содержащей 0,53% N, после обработки по всем выбранным режимам ВХП происходит при температурах, достаточных для большей части возможных практических применений, за исключением криогенной техники (если за условно допустимый уровень ударной вязкости принять 40 Дж/см<sup>2</sup>).

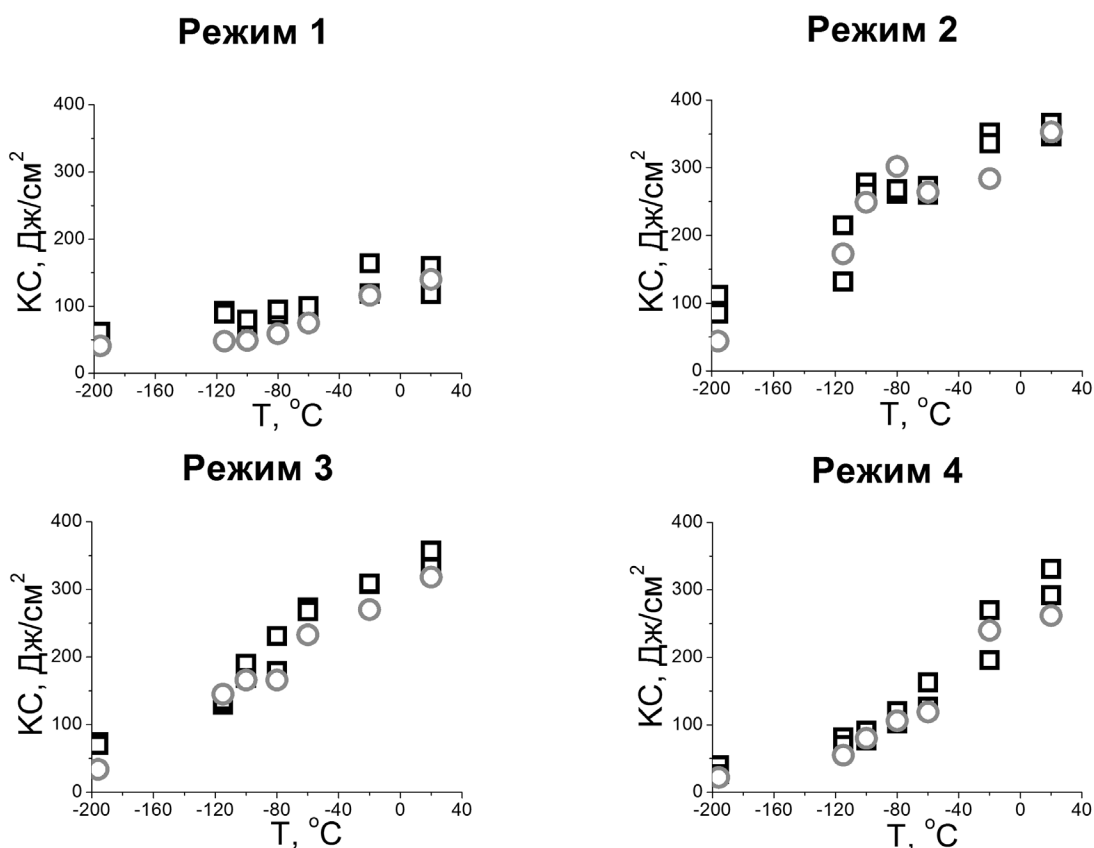


**Рисунок 3-22.** Микроструктура стали 05X20Г10НЗАМФ после термической обработки по режимам 1, 2, 3, 4 (а, б, в, г)

На рисунке 3-23 представлены температурные зависимости ударной вязкости исследуемой стали, определенной при испытании образцов из с U- и V-образными надрезами, для всех четырех режимов обработки. Мелкозернистые образцы (режим 1), сохраняющие послековки высокую плотность дислокаций и низкую возможность их перемещения в условиях ударного нагружения во всем температурном интервале испытаний, имеют слабую температурную зависимость ударной вязкости, по абсолютным значениям она превосходит условный порог хладноломкости  $40 \text{ Дж/м}^2$ . Закалка от  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , а также закалка от  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  с последующим кратковременным (0,5 ч) нагревом (режимы 2 и 3) обеспечивают наибольшую ударную вязкость, оцененную на образцах с надрезами обоих видов, при обеих температурах испытания. Ковка, последующие закалка от  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$

с нагревом до 850 °С и выдержка при этой температуре 6 ч снижают ударную вязкость при –196 °С до наименьшего значения. Влияние типа надреза на ударную вязкость незначительно для всех четырех режимов обработки.

Температурные зависимости ударной вязкости в исследованном температурном интервале показывают, что снижение температуры испытания приводит к резкому уменьшению ударной вязкости (в три раза послековки и в шесть раз после заковки). Это позволяет заключить, что материал претерпевает ВХП. Значения температуры этого перехода, оцененные по температуре резкого снижения работы распространения трещины ( $T_C$ ), приведены в таблице 3-3.



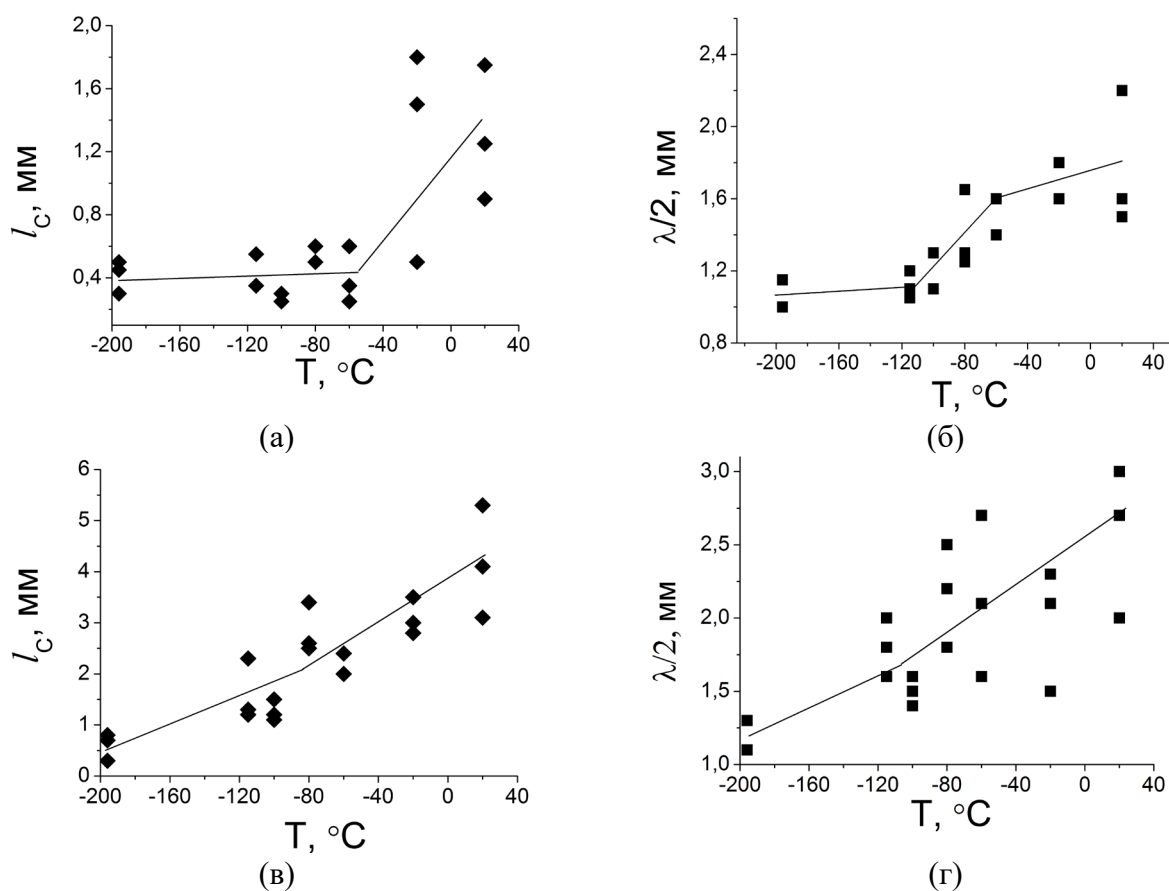
**Рисунок 3-23.** Температурные зависимости ударной вязкости стали 05X20Г10НЗАМФ; круглые и квадратные точки – результаты испытаний образцов с V- и U-образным надрезом соответственно

Оценка критических температур хрупкости была подтверждена данными измерения параметров макрорельефа изломов ударных образцов, в частности полуширины губ среза ( $\lambda/2$ ) и глубины зоны стабильного роста трещины ( $l_C$ ), которые, как известно, резко уменьшаются при испытании материалов с объемно

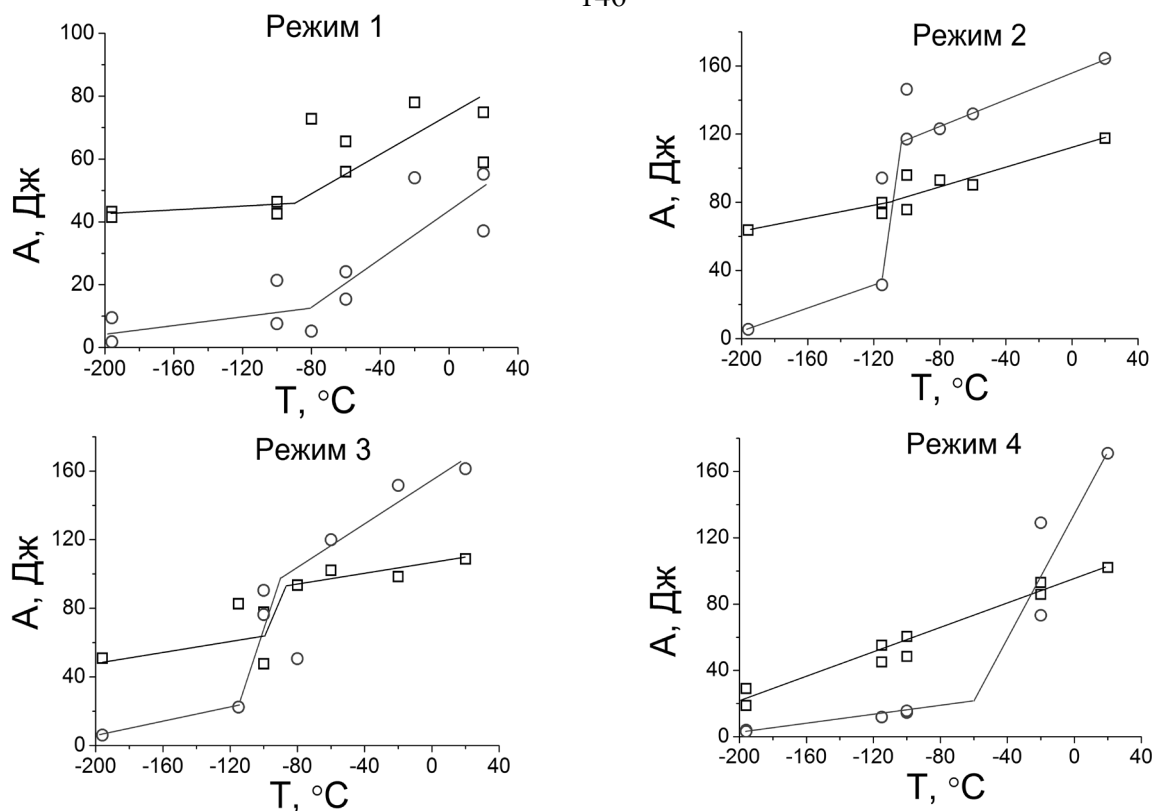


центрированной решеткой в интервале вязко-хрупкого перехода. Из сравнения данных, приведенных на рисунке 3-24 следует, что температурные зависимости  $l_C$  и  $\lambda/2$  для стали послековки (режим 1) сдвинуты в сторону положительных температур. Их значения (особенно глубины зоны стабильного роста трещины, рисунок 3-24а) существенно ниже, чем для образцов после закалки (рисунок 3-24в, г).

Для сравнения режимов обработки по диаграммам ударного нагружения были оценены работы зарождения и распространения трещины, а также динамической трещиностойкости материала ( $J_{id}$ ). Из данных рисунка 3-25 следует, что с понижением температуры работа зарождения трещины плавно уменьшается, тогда как работа распространения трещины изменяется резко, что позволяет оценить критическую температуру хрупкости.



**Рисунок 3-24.** Температурные зависимости глубины зоны стабильного роста трещины (а, в) и полуширины губ среза (б, г) для стали 05X20Г10НЗАМФ после обработки по режиму 1 (а, б) и режиму 2 (в, г)



**Рисунок 3-25.** Температурные зависимости работы зарождения (квадратные маркеры) и работы распространения (круглые маркеры) трещины у образцов из исследуемой стали с U-образными надрезами

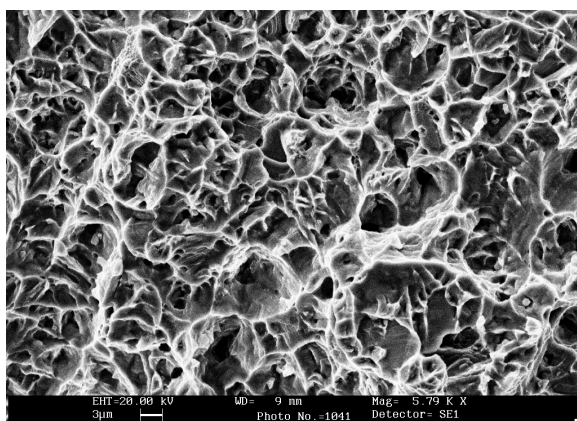
Результаты оценки  $T_C$  подтвердили данные, приведенные в таблице 3-3. Закаленные образцы, как было отмечено, обладают более низкой критической температурой по сравнению с материалом послековки.

Графики температурной зависимости работ зарождения и распространения трещины для стали после термической обработки пересекаются в области вязкохрупкого перехода. Этого не наблюдается для образцов послековки (рисунок 3-25).

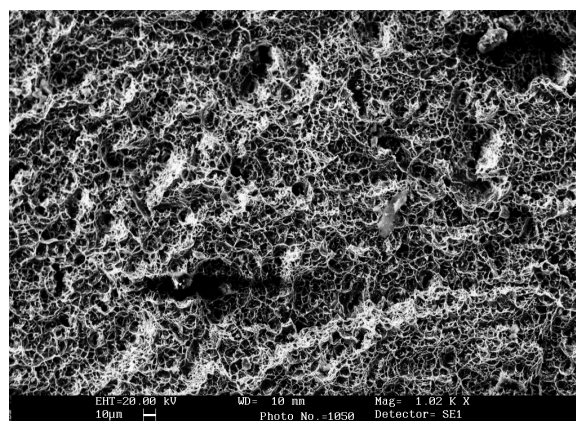
Значения динамической трещиностойкости  $J_{id}$  приведены в таблице 3-3. Поскольку она оценивалась по работе зарождения трещины (3-1), температурные зависимости этого параметра не имеют резкого перехода в области порога хладноломкости. Однако они подтверждают выводы, полученные из сравнения ударной вязкости стали после исследованных режимов термической обработки. Так, наименьшая динамическая трещиностойкость отмечена у стали послековки, а наибольшая – у стали после закалки.

Детальный анализ микрорельефа изломов ударных образцов (рисунки 3-26–3-39) позволил выявить основные механизмы разрушения исследуемой стали и объяснить отмеченные особенности температурных зависимостей.

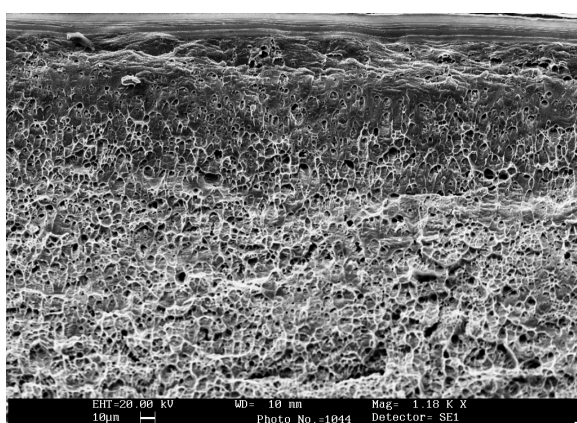
Снижение с температурой ударной вязкости стали послековки (режим 1) связано с появлением в центральной части области изломов плоских малоэнергетических ямок (рисунок 3-26а) и многочисленных расслоений (рисунок 3-26б). В области надреза и в зоне долома образца наблюдаются сдвиговые ямки (рисунок 3-26в, г), свидетельствующие о том, что разрушение на начальной и конечной стадиях происходит под действием сдвиговой составляющей ударной нагрузки.



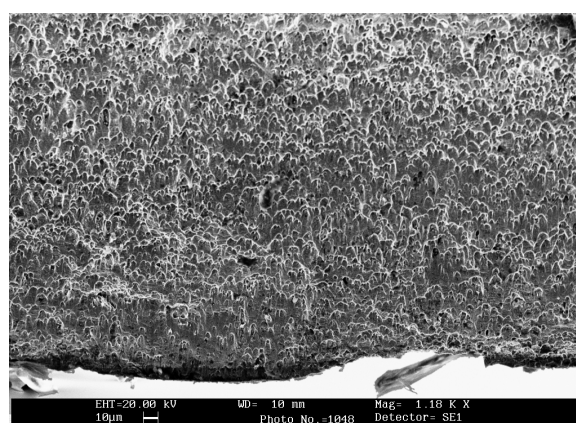
(а)



(б)



(в)

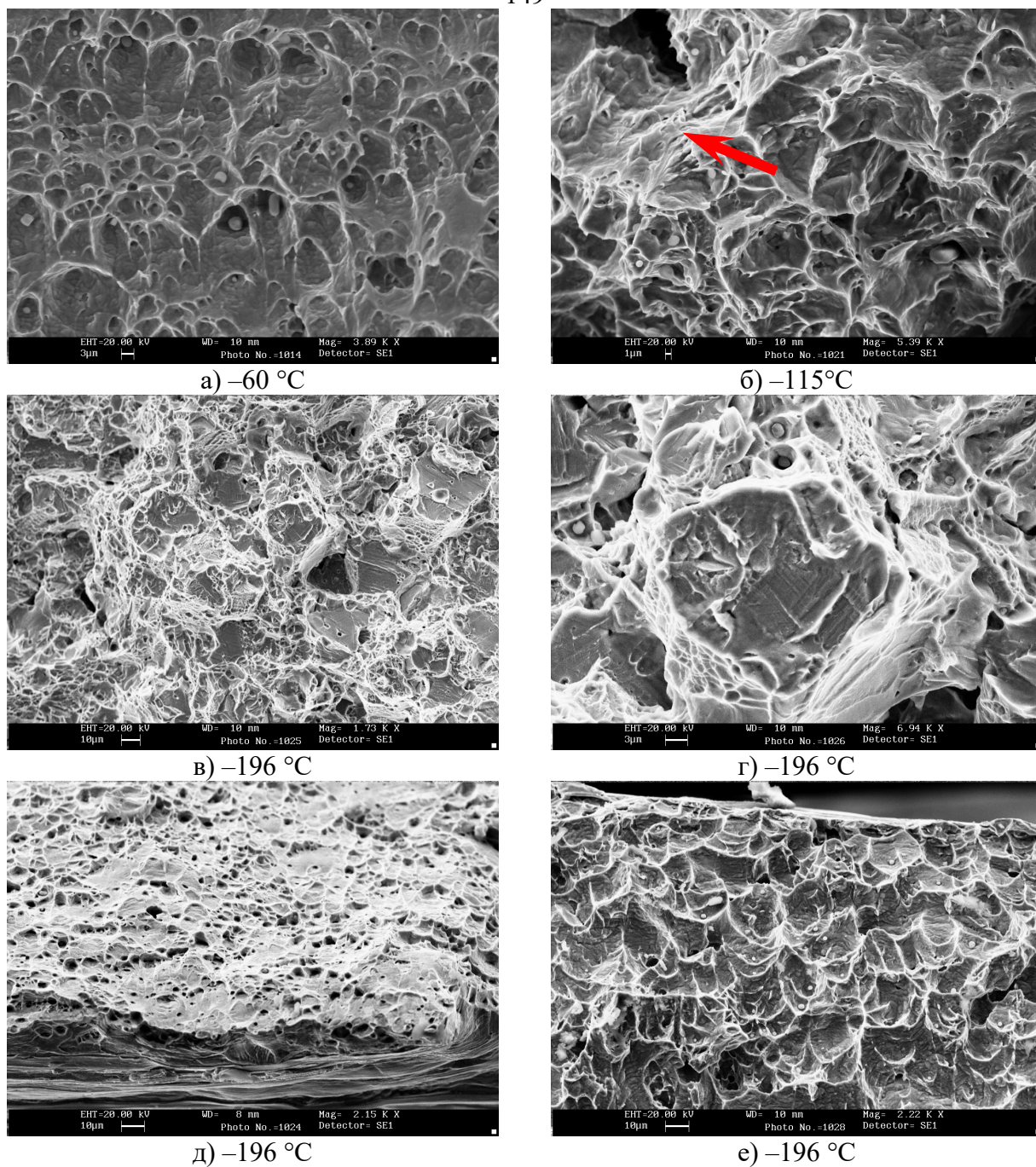


(г)

**Рисунок 3-26.** Микрорельеф разрушения ударных образцов из стали 05Х20Г10НЗАМФ послековки (режим 1)

Исследование изломов образцов стали после закалки от 1100 °С (режим 2), испытанных при температуре  $T_C > t_{\text{ВХП}}$ , обнаружило сдвиговое разрушение с ямками (рисунок 3-27а), вершины которых направлены навстречу развивающейся трещине. Такое разрушение при температурах, близких к критической, переходит в ямочное, по виду подобное квазискольному разрушению (рисунок 3-27б). Ямки в этой области температур неглубокие, имеют огранку и полосы скольжения, содержат сферические и призматические включения, иногда сливаются с образованием области квазискола (показана стрелкой на рисунке 3-27б). При более низких температурах, то есть в области  $T < T_C$  (рисунок 3-27в), наблюдается микрорельеф с гладкими фасетками внутризеренного разрушения, покрытыми параллельными полосами скольжения и окаймленными вязким ямочным рельефом. По границам фасеток иногда обнаруживаются межзеренные микротрещины. Одна из таких фасеток показана в большем масштабе на рисунке 3-27г. Видно, что при этой температуре ямочный рельеф по границе фасетки перешел в рельеф, подобный сколу с линиями, похожими на ручьиистые линии фасетки скола. Фасетки внутризеренного хрупкого разрушения, отличные от обычных фасеток скола, наблюдаемых при разрушении металлов с ОЦК-структурой, отмечены и в очагах зарождения магистральной трещины вблизи вершины надреза (рисунок 3-27д); за такими ГЦК-фасетками следовало сдвиговое разрушение. Долом образца даже при температуре жидкого азота также сдвиговый, с плоскими сдвиговыми ямками и полосами скольжения (рисунок 3-27е).

Изломы образцов стали после закалки от 1100 °С и кратковременной (0,5 ч) выдержки при 850 °С (режим 3) отличаются появлением характерных для сдвигового разрушения язычков сдвига [14] (показаны стрелками на рисунке 3-28а), а также кластеров сдвиговых участков в виде полос сдвига, которые чередуются с участками отрыва (рисунок 3-28б, в). Преимущественный сдвиговый микрорельеф наблюдается и при температуре, близкой к температуре хрупкости (рисунок 3-28г).

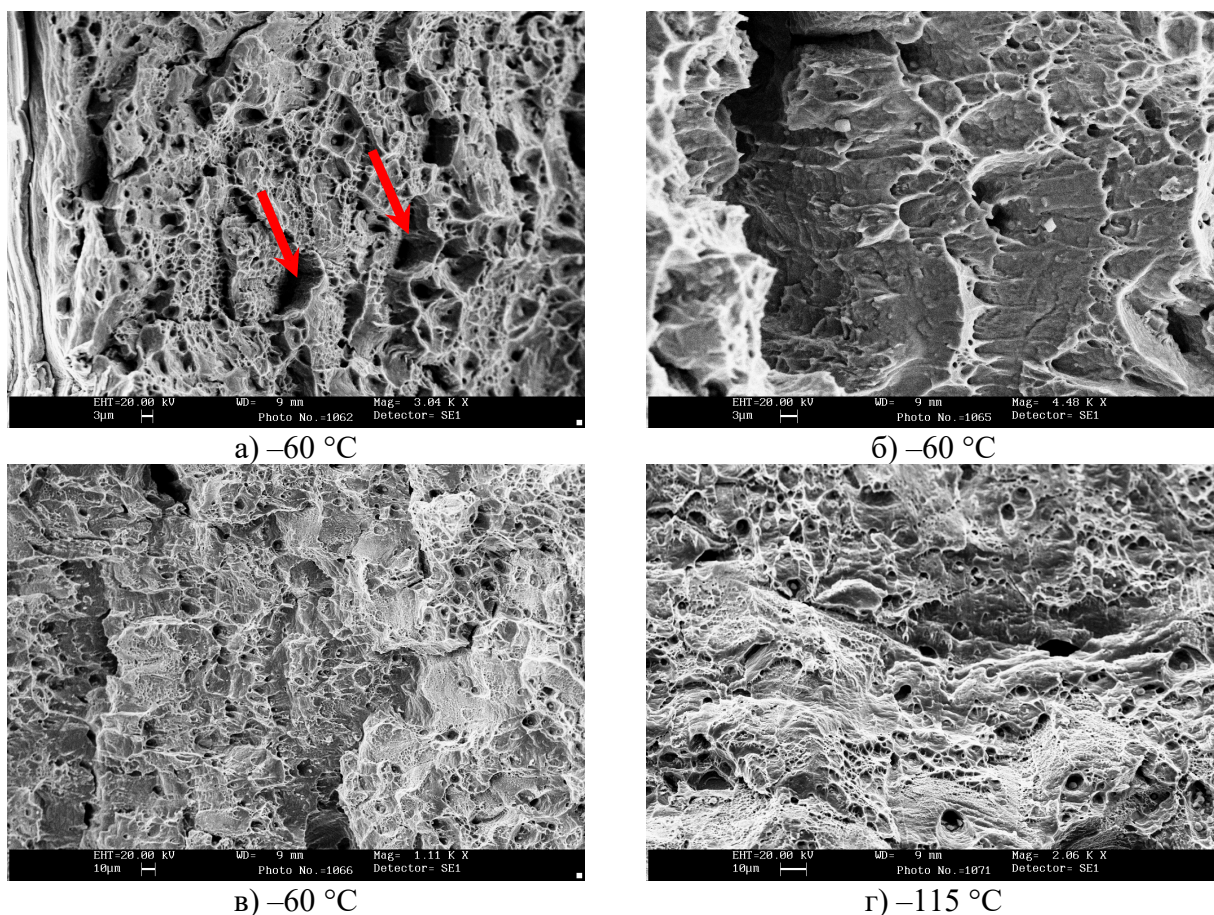


**Рисунок 3-27.** Микрорельеф центральной части изломов при  $T_C > t_{ВХП}$  (а),  $T_C \sim t_{ВХП}$  (б),  $T_C < t_{ВХП}$  (в) и микрорельеф зоны долома при  $T_C < t_{ВХП}$  (г–е) ударных образцов из стали 05X20Г10НЗАМФ после закалки (режим 2)

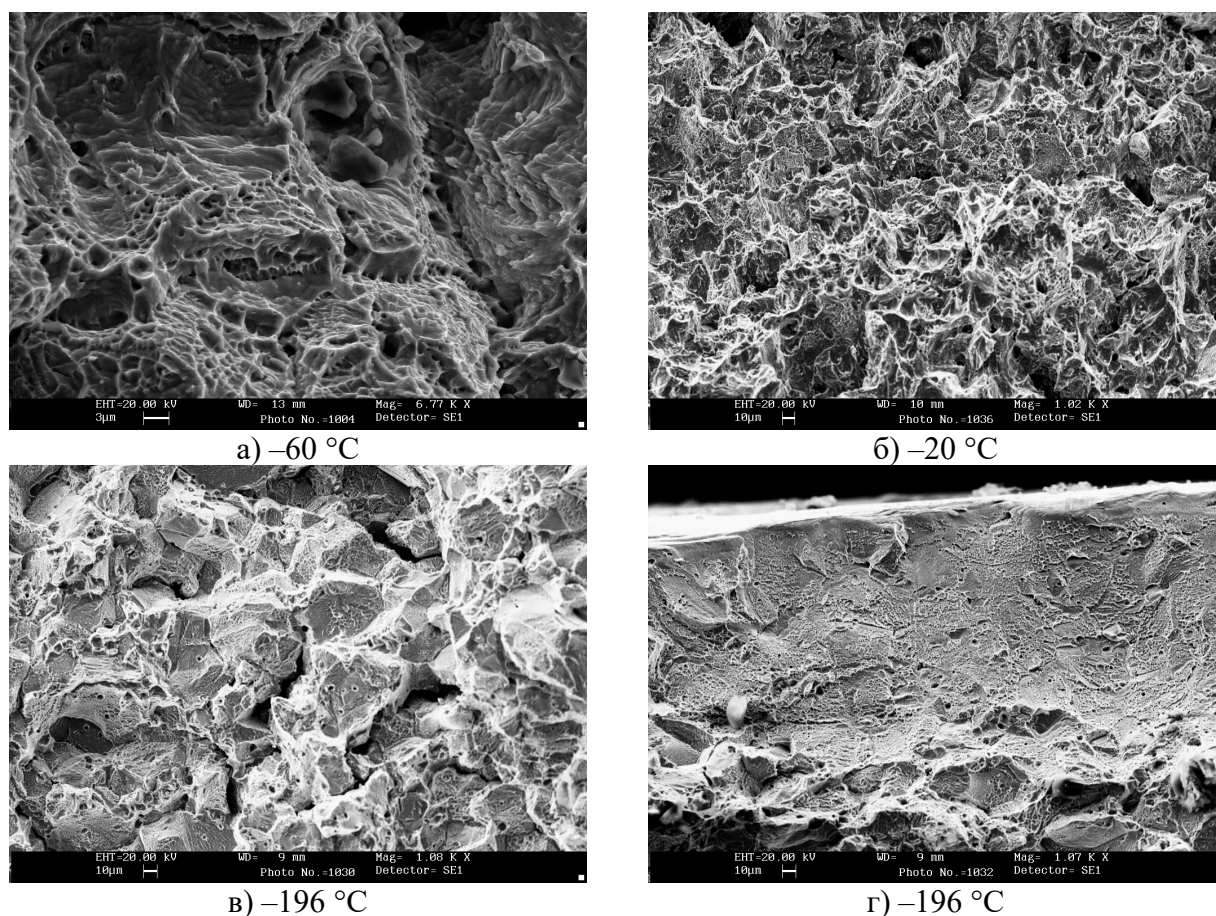
После закалки от  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и длительного (6 ч) нагрева при  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  (режим 4) микрорельеф изломов становится еще более хрупким. На стадии зарождения трещины вблизи надреза наблюдаются участки квазискольного разрушения с плоскими ямками, микротрещинами и порами по границам зерен (рисунок 3-29а). В центральной части изломов при комнатной температуре развивается сдвиговой микрорельеф (рисунок 3-29б), а при низкой температуре в области хрупкого

разрушения – внутризеренные плоские фасетки и фасетки межзеренного разрушения (рисунок 3-29в). Доллом состоит из двух зон и включает особенности как сдвигового, так и хрупкого межзеренного разрушения.

Таким образом, снижение характеристик ударного разрушения после закалки и последующего нагрева при 850 °С является следствием развития межзеренного разрушения, которое связано с выделением в процессе нагрева при 850 °С нитридов хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$  по границам зерен.



**Рисунок 3-28.** Микрорельеф изломов при  $T_c > t_{вхп}$  (а–в) и при  $T_c \sim t_{вхп}$  (г) ударных образцов из стали 05X20Г10НЗАМФ после закалки и кратковременного отпуска (режим 3)



**Рисунок 3-29.** Микрорельеф изломов при  $T_c > t_{\text{ВХП}}$  (а, б) и при  $T_c \sim t_{\text{ВХП}}$  (в, г) ударных образцов из стали 05X20Г10НЗАМФ после закалки и длительного отпуска (режим 4)

Результаты исследований механического поведения аустенитной высокоазотистой стали 05X20Г10НЗАМФ при динамическом нагружении подтвердили литературные данные, свидетельствующие о появлении порога хладноломкости у азотистых сталей с гранецентрированной кристаллической решеткой.

Температура хрупкости исследуемой стали после закалки оказалась близкой к температуре хрупкости высокоазотистой аустенитной коррозионностойкой стали 1Cr22Mn15N, равной  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  [107]. Механизмы разрушения изменялись с понижением температуры по схеме ямки, ямки + квазихрупкий излом, хрупкий внутризеренный излом. На изломах ударных образцов исследованной стали наблюдались плоские фасетки хрупкого разрушения. Подобные фасетки, названные ГЦК- фасетками, были обнаружены на начальной стадии развития трещины при усталостном разрушении сплава В95Т1 с гранецентрированной структурой [108]. Их появление объяснялось стадийностью развития

деформации в ГЦК-материалах, включающей, как и у монокристаллов, стадию легкого и поперечного скольжения. Предполагалось, что образование таких фасеток, напоминающих фасетки хрупкого разрушения ОЦК-материалов, связано с предшествующим развитием легкого скольжения в ГЦК-материалах под действием сдвигающего напряжения и разрушением по плоскостям сдвига при напряжении, меньшем напряжения текучести.

С увеличением длины усталостной трещины коэффициент интенсивности напряжения в ее вершине увеличивался, поэтому стадия легкого скольжения при предшествующей деформации заканчивалась, и начиналась стадия поперечного скольжения. В этом случае, то есть при большей длине трещины, фасетки скола на поверхности усталостных изломов не обнаруживались. Как отмечено в работе [109], подобное исчезновение фасеток скола наблюдается с увеличением длины трещины и при хрупком разрушении азотистых сталей. Таким образом, образование плоских фасеток обусловлено деформационным поведением ГЦК-материалов, точнее, зависимостью напряжения сдвига от деформации, включающей стадию легкого скольжения при низких напряжениях. Условием образования таких фасеток является разрушение при низком напряжении, меньшем напряжения начала поперечного скольжения. Такое условие реализуется как при низкоамплитудном усталостном разрушении, так и при низкотемпературном ударном нагружении.

В отличие от стали с ОЦК-структурой, влияние радиуса вершины надреза образца на ударную вязкость исследуемой стали было незначительным. Хотя из [106] следует, что размер пластической зоны, формирующейся при разрушении, влияет на проявление вязко-хрупкого перехода в азотистых аустенитных сталях: порог хладноломкости, наблюдаемый при испытании образцов Шарпи с V-образным надрезом, исчезает при испытании гладких образцов без надреза, разрушающихся вязко, с образованием ямок. Авторы объясняют такое поведение стали повышением температуры при деформировании гладких образцов и диссипацией локального нагрева в образцах с надрезом.



С позиций развиваемого подхода влияние надреза объясняется просто: локализация деформации в надрезе приводит к легкому скольжению материала при низком напряжении сдвига вдоль семейства плоскостей  $\{111\}$  с последующим разрушением по этим плоскостям. При этом вследствие низких значений ЭДУ для азотистых сталей затруднено поперечное скольжение и планарность скольжения по плотноупакованным плоскостям  $\{111\}$  стимулирует хрупкое разрушение. В гладких образцах благодаря малой стесненности пластической деформации локализация деформации в начале нагружения отсутствует, поэтому стадия легкого скольжения при низком напряжении не реализуется, а развивается поперечное скольжение, которое приводит к ямочному вязкому разрушению без образования ГЦК-фасеток скола.

Фрактограммы ударных образцов азотистой стали подтвердили взаимосвязь образования ГЦК-фасеток с действием сдвиговых напряжений, поскольку при всех режимах термической обработки на изломах наблюдались особенности сдвигового разрушения, и в частности, язычки сдвига, впервые обнаруженные на изломах стали 30ХГСА, полученных под действием сдвигового нагружения [110].

### **3.3. Особенности циклической прочности и усталостной долговечности высокоазотистых аустенитных сталей**

Азотсодержащие коррозионностойкие аустенитные стали находят все более широкое применение для высоконагруженных деталей и конструкций ответственного назначения, в том числе атомных энергетических установок, в качестве пружинных элементов, биологических имплантов [111–114]. Эти стали от обычных коррозионностойких сталей отличаются повышенными прочностными свойствами, большей структурной стабильностью и высокой коррозионной стойкостью.

Оценка усталостной прочности является важной характеристикой любого конструкционного материала [115, 116], поскольку на долю усталостного разрушения конструкционных материалов приходится примерно 70% от общего

количества аварий. И хотя усталостные свойства азотсодержащих коррозионно стойких аустенитных сталей начали изучать давно [3], интерес к этой проблеме не ослабевает [117–120]. Особое внимание к поведению ВАС при усталостном нагружении обусловлено тем, что в этих сталях одновременно действуют механизмы деформации, свойственные как TRIP-сталям (стимулированное деформацией мартенситное превращение), так и TWIP сталям (двойникование), причем каждый из этих механизмов специфически проявляется при усталостном нагружении [121].

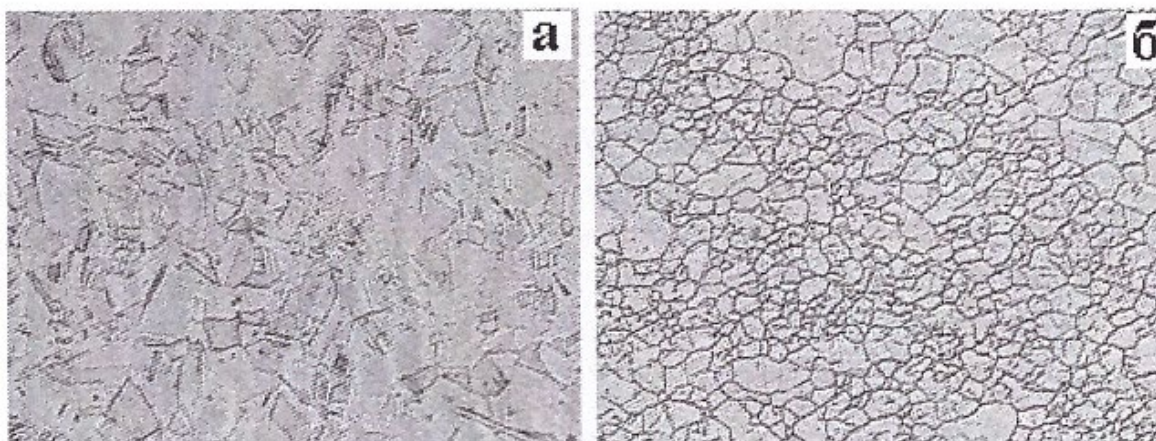
В этом разделе анализируется влияние на усталостную прочность ВАС содержания азота и различных видов термомеханической обработки [122].

Образцы для испытаний были изготовлены из листовой стали 05X22AG15H8M2Ф-Ш в состоянии поставки. Химический состав стали, % (мас.): С – 0,045; N – 0,50; Cr – 22,73; Mn – 14,18; Ni– 8,03; Mo– 1,96; V– 0,14; Si – 0,27; S < 0,005; P < 0,011; Ca – 0,002.

Образцы подвергали термомеханической обработке по трем режимам: горячая ковка в интервале температур 1150–900 °С + нагрев до 1100 °С (1 ч) + закалка в воде (серия 1); горячая ковка + прокатка при 900 °С за три прохода с суммарным обжатием 40% (серия 2) и горячая ковка + нагрев до 1100 °С (1 ч) + закалка в воде + старение при 500 °С в течение 10 ч (серия 3).

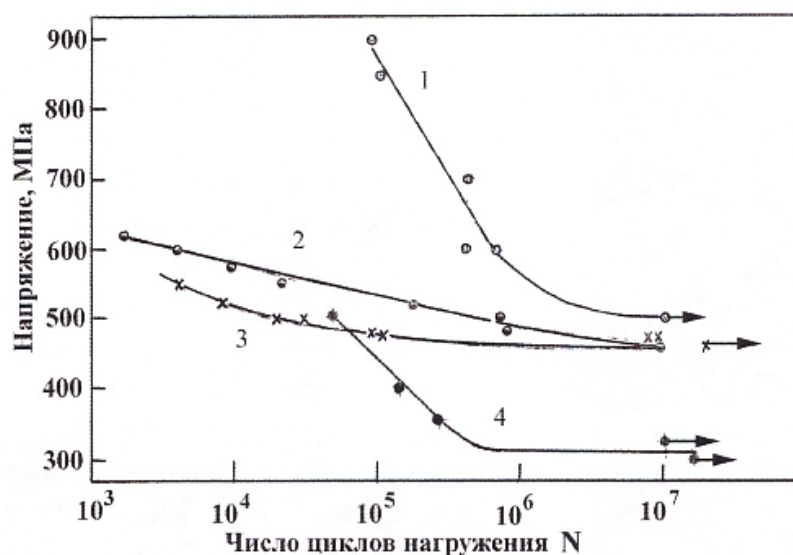
Испытания на статическое растяжения проводили на цилиндрических образцах с длиной рабочей части 20 мм и диаметром 4 мм с помощью машины Инстрон 3380, испытания на усталостную прочность – в условиях изгиба с вращением с частотой 50 Гц – на гладких цилиндрических образцах и образцах с концентратором напряжений – V-образным надрезом.

У закаленной стали (серия 1) наблюдали однофазную аустенитную структуру с большим количеством двойников отжига (рисунок 3-30а). Аналогичная структура была и у образцов после старения (серия 3), мелкодисперсные выделения при выбранном увеличении выявить не удалось. В процессе трехкратной прокатки (серия 2) сформировалась однофазная аустенитная мелкозернистая структура (рисунок 3-30б).



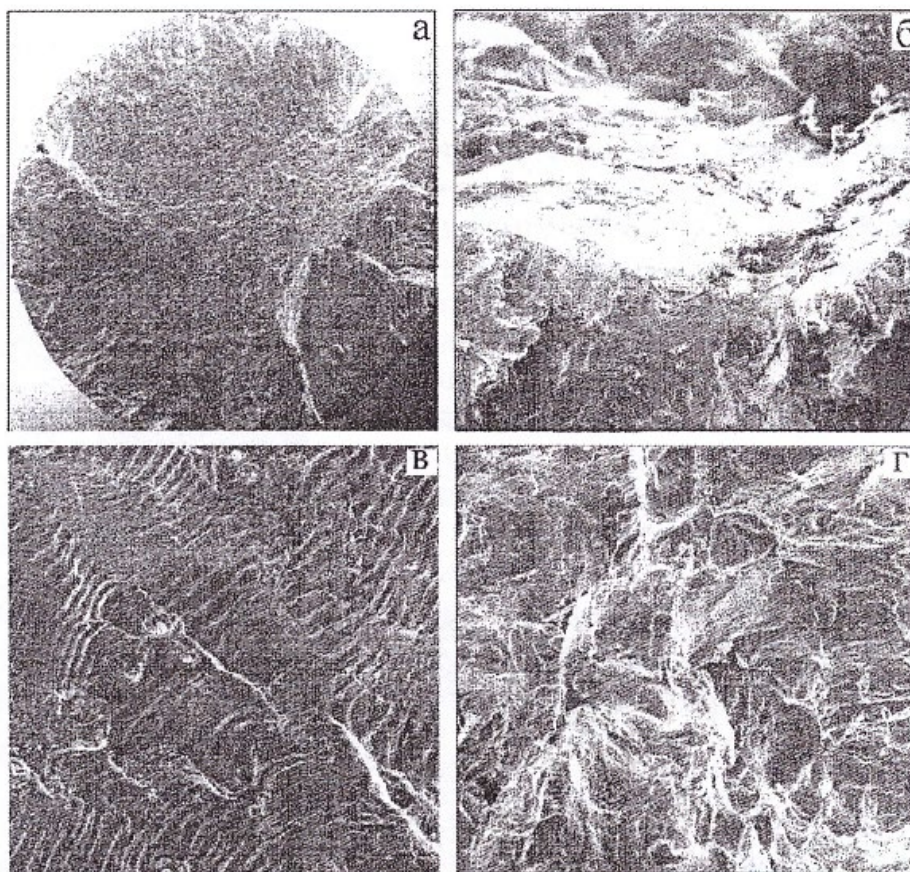
**Рисунок 3-30.** Структура стали 05X22АГ15Н8М2Ф-Ш после термомеханической обработки по различным режимам,  $\times 100$ : а – горячая ковка + нагрев до  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч + закалка в воде (серия 1); б – горячая ковка + прокатка при  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  за три прохода с суммарным обжатием 40% (серия 2)

Кривые, полученные в результате испытаний на усталостную прочность, приведены на рисунке 3-31. Как и следовало ожидать, концентрация напряжений существенно снижает предел выносливости: в частности, он составил 500 МПа и 300 МПа для образцов серии 2 гладких и с V-образным надрезом соответственно (рисунок 3-32, кривые 1 и 4).



**Рисунок. 3-31.** Кривые усталости стали 05X22АГ15Н8М2Ф-Ш после различных видов термомеханической обработки, полученные при испытании гладких (1–3) образцов и образцов с концентратором напряжений (4): 1, 4 – прокатка (серия 2); 2 – закалка (серия 1); 3 – закалка + старение (серия 3)

Термомеханическая обработка влияет на усталостные свойства следующим образом. Максимальный предел выносливости (500 МПа) и максимальные значения ограниченной долговечности (увеличиваются на один-три порядка при сравнимых напряжениях) наблюдаются у образцов серии 2, предварительно деформированных на 40% в результате прокатки. Следует отметить, что материал этой серии имеет также наибольшие предел прочности и предел текучести:  $\sigma_B = 1273,8$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 1199,6$  МПа (таблица 3-4), однако относительное удлинение при этом почти в три раза меньше, чем стали после закалки и закалки с последующим старением – образцов серий 1 и 3. (В работе [100] показано, что предел выносливости высокопрочных аустенитных сталей с близкими к исследуемой в настоящей работе стали механическими свойствами, изменяется в диапазоне 460–540 МПа.)



**Рисунок 3-32.** Фрактографические картины изломов после усталостного разрушения образцов серии 1 из стали 05Х22АГ15Н8М2Ф-III ( $\sigma = 600$  МПа, число циклов до разрушения  $N = 3200$ ): а – общий вид излома,  $\times 25$ ; б – зона зарождения трещины,  $\times 3000$ ; в – зона стабильного роста трещины ( $\times 1000$ ), г – зона долома,  $\times 1000$

Пределы выносливости образцов серий 1 и 3 различаются незначительно и находятся в интервале 460–480 МПа (рисунок 3-31, кривые 2 и 3), хотя долговечность образцов после закалки (серия 1) несколько выше, чем в случае закалки с последующим старением (серия 3). Механические свойства образцов этих серий различаются также незначительно (таблица 3-4).

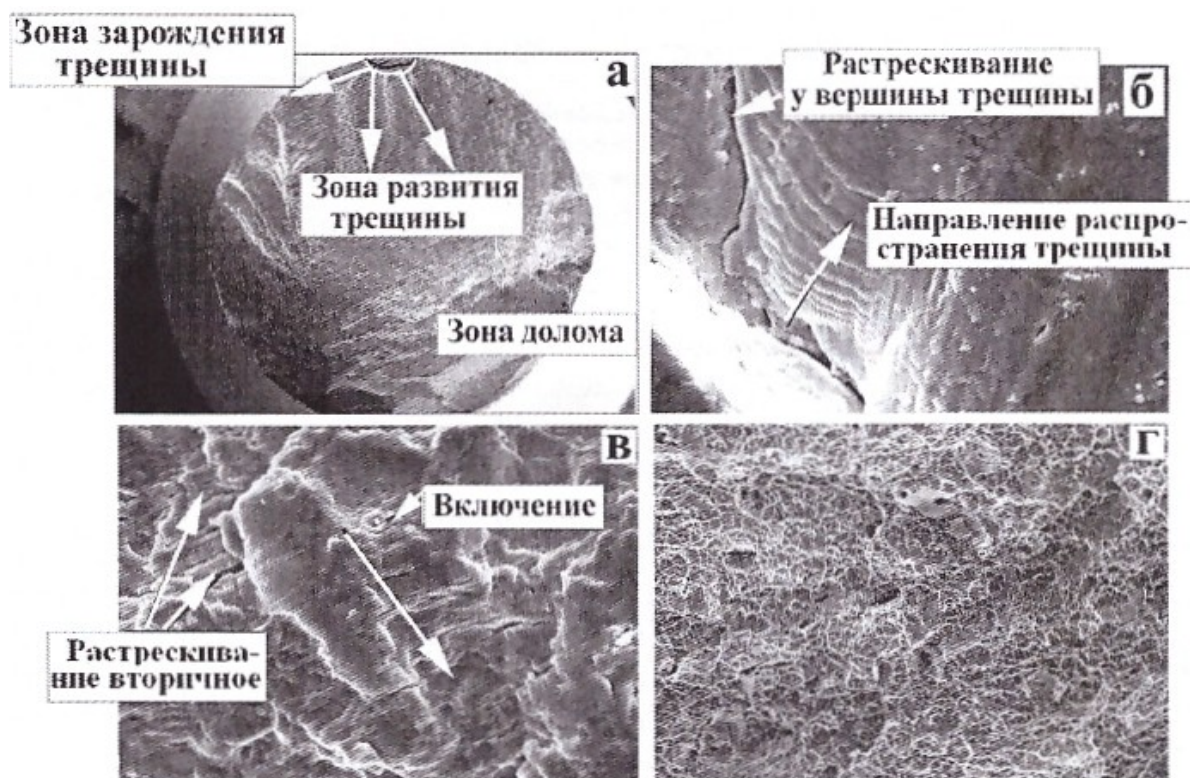
Результаты фрактографического исследования изломов гладких образцов серии 1 приведены на рисунке 3-32. При большом циклическом напряжении ( $\sigma = 600$  МПа, число циклов до разрушения  $N = 3200$ ) на общей картине излома (рисунок 3-32а) можно выделить зоны распространения усталостной трещины и статического долома.

**Таблица 3-4.** Механические свойства ВАС 05Х22ФГ15Н8М2Ф-Ш после различных видов термомеханической обработки

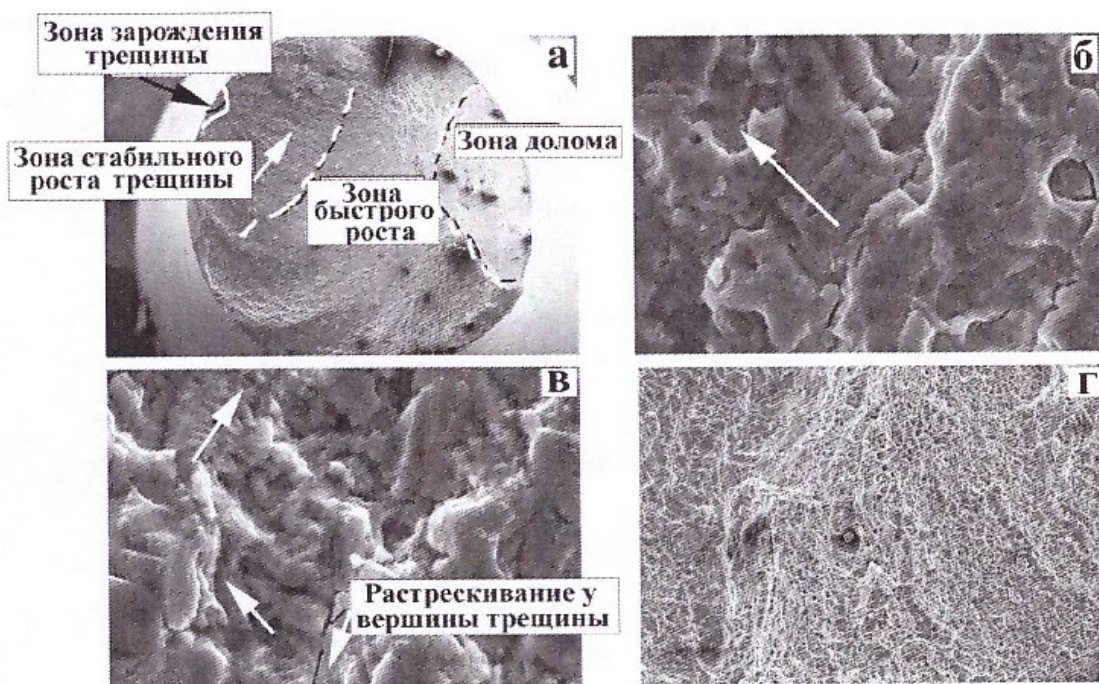
Серия образцов	Обработка	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\Psi$ , %
1	Горячая ковка +закалка от 1100 °С в воду	484	866	58	75
2	Горячая ковка +прокатка при 900 °С, три прохода с обжатием 40%	1199,6	1273,8	21,2	45
3	Горячая ковка + закалка от 1100 °С в воду + старение при 500 °С, 10 ч	489	904	60	51

Зарождение трещин отмечено в нескольких приповерхностных участках образца. Зарождение микротрещин происходило, скорее всего, в результате процессов сдвигообразования во внутренних областях зерен. Причем начальная стадия развития трещины протекала в условиях смешанных мод разрушения (рисунок 3-32б). В зоне распространения усталостной трещины наблюдается четко выраженный квазивязкий бороздчатый рельеф (рисунок 3-32в), а в зоне статического долома - типичный ямочный рельеф (рисунок 3-32г). Аналогичная картина усталостного разрушения наблюдается при испытаниях на усталость вблизи предела выносливости ( $\sigma = 500$  МПа,  $N = 753500$  циклов). Однако мест зарождения трещин в этом случае меньше и макрорельеф разрушения более грубый, что, по-видимому, связано с ветвлением трещины, развивающимся при более низком циклическом напряжении. По мере снижения напряжения расстояние между усталостными бороздками уменьшается и увеличивается зона стабильного роста трещины.

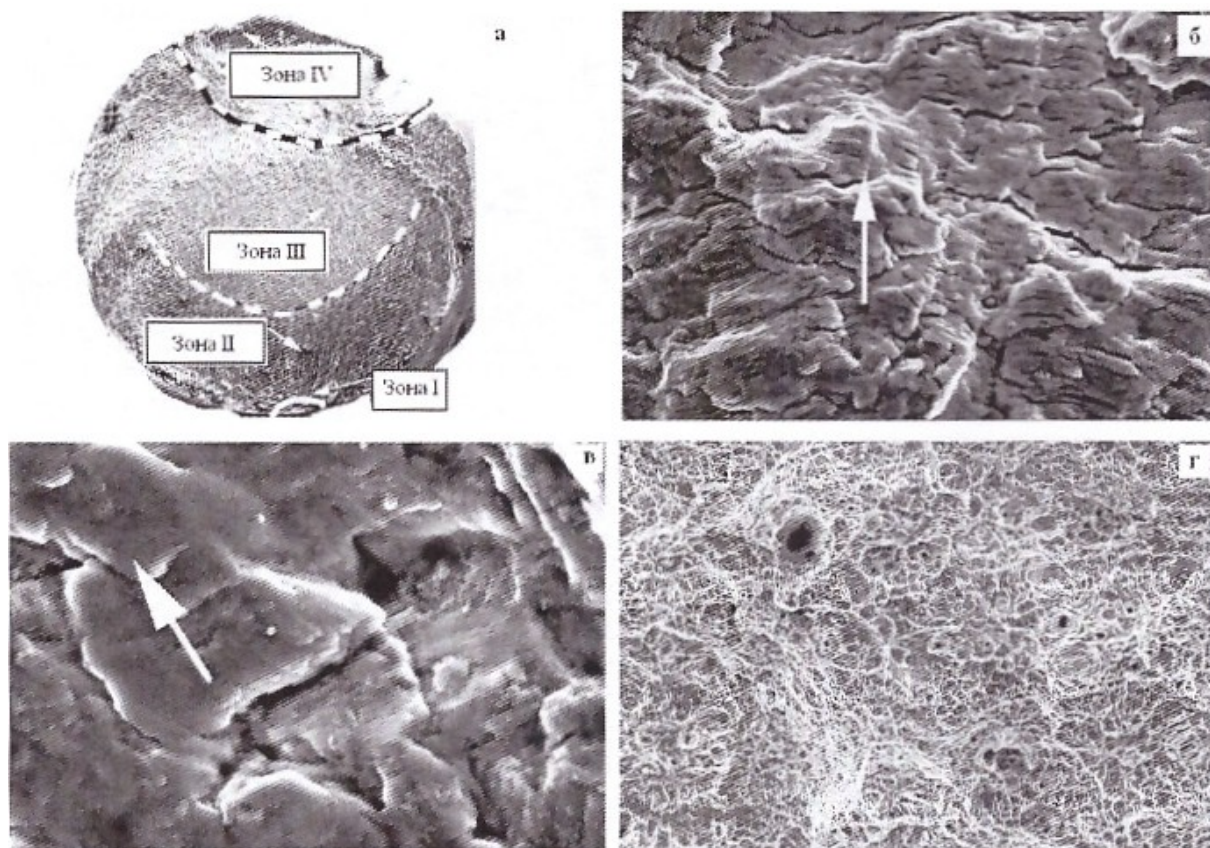
На рисунках 3-33–3-35 приведены фрактографические картины изломов гладких образцов серии 2, испытанных при напряжениях 900, 700 и 600 МПа. На макрокартинах изломов хорошо выявляются области, соответствующие основным стадиям усталостного разрушения: зона зарождения трещины, зона ее распространения и зона статического долома. Механизмы зарождения и развития трещин в образцах серий 1 и 2 аналогичны. В зоне распространения усталостной трещины в образцах серии 2 при всех испытанных напряжениях наблюдается борозчатый рельеф с наличием вторичного растрескивания в вершине трещины (рисунки 3-33в, 3-35в). Зона статического долома во всех случаях имеет типичный вязкий (ямочный) рельеф с малым количеством включений на дне ямок (рисунки 3-33г, 3-34г, 3-35г).



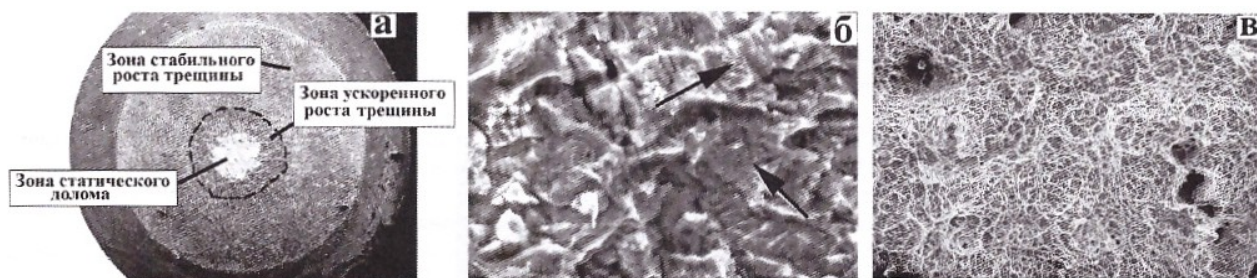
**Рисунок 3-33.** Картины изломов усталостно разрушенных гладких образцов серии 2 из стали 05Х22АГ15Н8М2Ф-Ш ( $\sigma = 900$  МПа, число циклов до разрушения  $N = 9,5 \cdot 10^4$ ): а – общий вид излома,  $\times 25$ ; б – зона зарождения трещины,  $\times 2000$ ; в- зона стабильного роста трещины,  $\times 1000$ , г – зона долома,  $\times 1000$



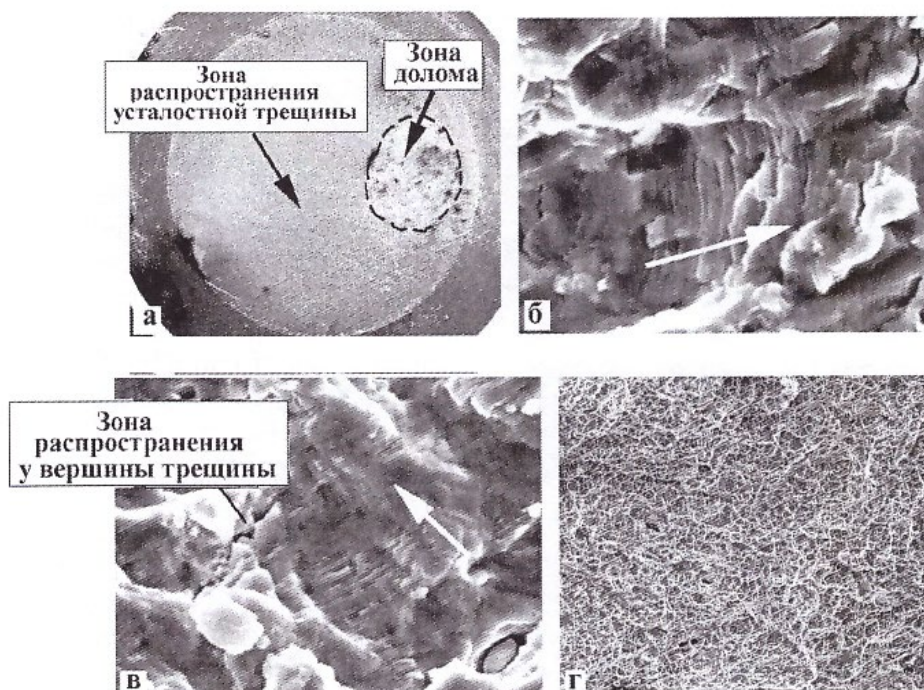
**Рисунок 3-34.** Картины изломов усталостно разрушенных гладких образцов серии 2 из стали 05X22AG15H8M2Ф-III ( $\sigma = 700$  МПа, число циклов до разрушения  $N = 4,5 \cdot 10^4$ ): а – общий вид,  $\times 25$ ; б – зона зарождения трещины,  $\times 2000$ ; в – зона стабильного роста трещины,  $\times 1000$ ; г – зона долома,  $\times 1000$



**Рисунок 3-35.** Картины изломов усталостно разрушенных гладких образцов серии 2 из стали 05X22AG15HBM2Ф-III ( $\sigma = 600$  МПа, число циклов до разрушения  $N = 7,2 \cdot 10^5$ ): а – общий вид,  $\times 25$ ; б – зона зарождения трещины,  $\times 2000$ ; в – зона стабильного роста трещины,  $\times 1000$ ; г – зона долома,  $\times 1000$



**Рисунок 3-36.** Картины изломов усталостно разрушенных образцов серии 2 из стали 05X22АГ15Н8М2Ф-Ш с V-образным надрезом ( $\sigma = 500$  МПа, число циклов до разрушения  $N = 5,1 \cdot 10^4$ ): а – общий вид излома,  $\times 25$ ; б – зона распространения трещины,  $\times 1000$ ; в – зона долома,  $\times 1000$

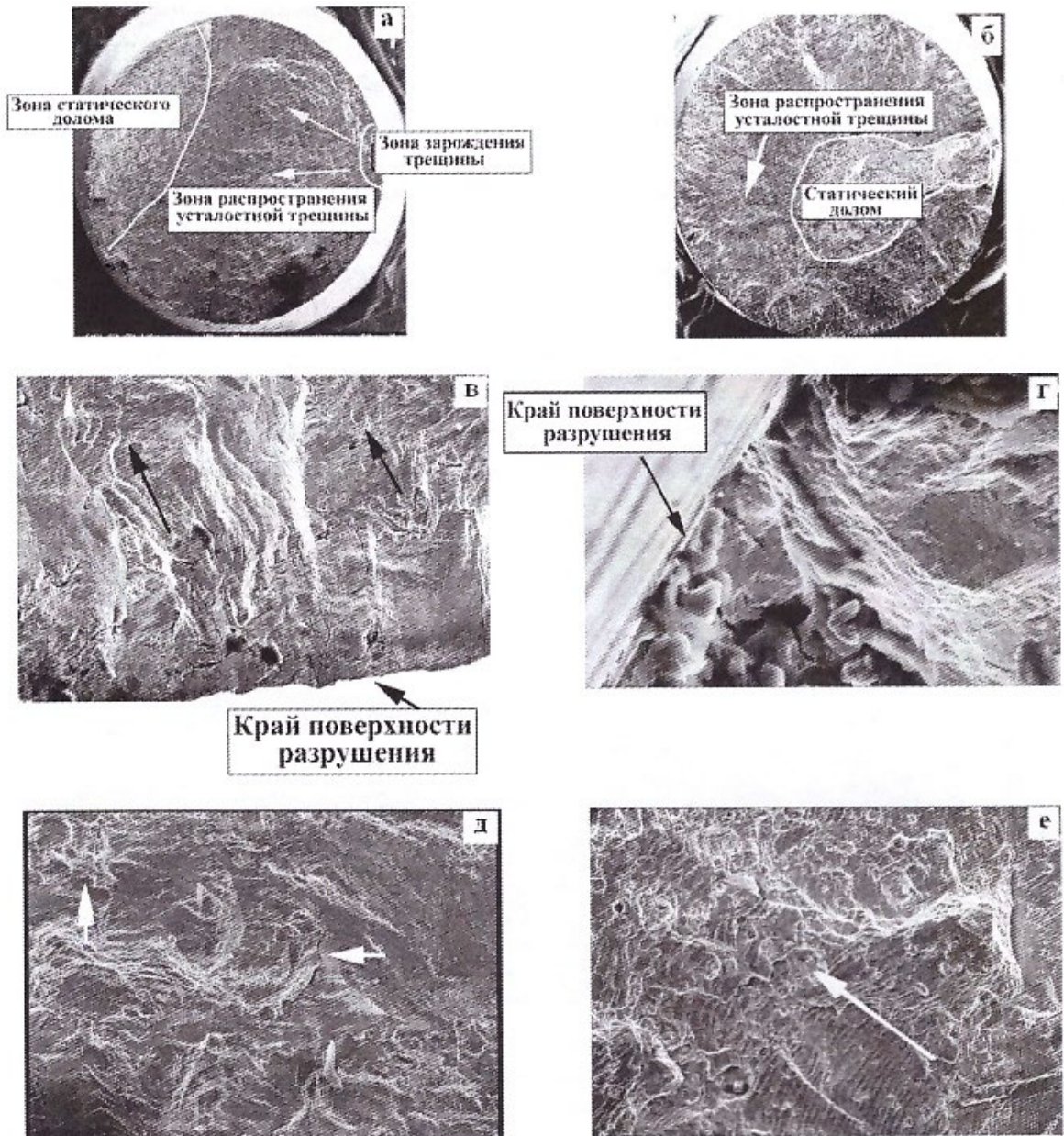


**Рисунок 3-37.** Картины изломов усталостной разрушенных образцов серии 2 из стали 05X22АГ15Н8М2Ф-Ш с V-образным надрезом ( $\sigma = 350$  МПа, число циклов до разрушения  $N = 2,7 \cdot 10^5$ ): а – общий вид излома,  $\times 25$ ; б – зона распространения трещины,  $\times 1000$ ; в – зона долома,  $\times 1000$

Картины усталостного разрушения образцов серии 2 с V-образным надрезом приведены на рисунках 3-36 и 3-37. При большом циклическом напряжении ( $\sigma = 500$  МПа) усталостная трещина распространяется от множества очагов поверхностного слоя, и статический долом находится в центре образца (рисунок 3-36а). На макрокартине излома можно четко выделить зону стабильного распространения и зону ускоренного развития усталостной трещины. Рельеф поверхности разрушения на стадии развития усталостной трещины более грубый (рисунке 3-36б), чем наблюдаемый при разрушении гладких образцов. Как и у гладких образцов, зона статического долома

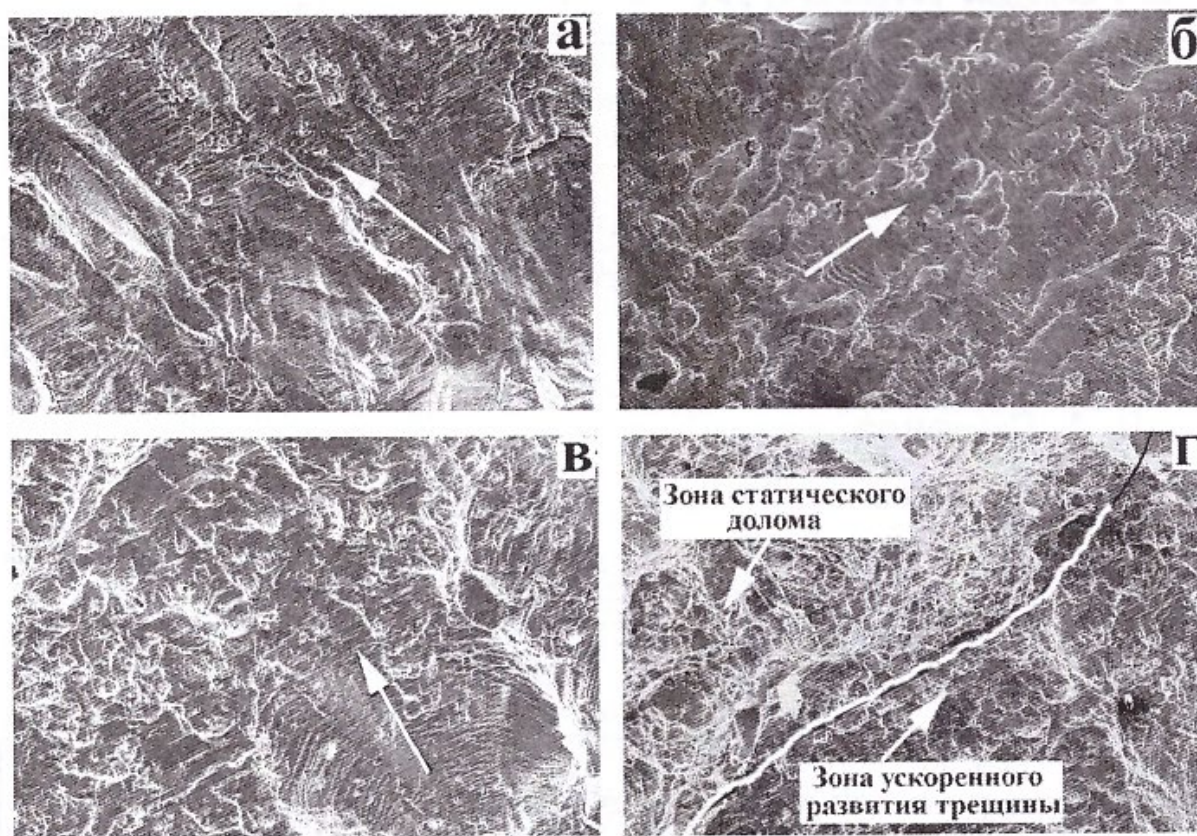


имеет ямочный рельеф. При низком циклическом напряжении число очагов зарождения усталостной трещины уменьшается и зона статического долома смещается к краю образца (рисунок 3-37а). В зоне распространения усталостной трещины наблюдаются квазивязкие бороздки с наличием вторичного растрескивания (рисунок 3-37б, в). Рельеф зона статического долома – типичный ямочный (рисунок 3 37г).



**Рисунок 3-38.** Картины изломов усталостно разрушенных гладких образцов серии 3 из стали 05X22AГ15Н8М2Ф-Ш: а, б – общий вид изломов,  $\sigma = 470$  МПа и 475 МПа соответственно,  $\times 25$ ; в, г – зона зарождения трещины,  $\sigma = 475$  МПа (в –  $\times 500$ , г –  $\times 1500$ ); д – зона начального развития трещины,  $\sigma = 470$  МПа, стрелками показаны вторичные трещины,  $\times 500$ ; е – зона распространения трещины, стрелкой показано направление распространения трещины,  $\times 500$

На рисунках 3-38 и 3-39 приведены фрактографические картины поверхности усталостного разрушения образцов серии 3. При низких напряжениях зарождение усталостной трещины в стали после старения происходит от одного очага поверхности, и зона статического долома находится на противоположном краю поверхности разрушения (рисунок 3-38а). При более высоких напряжениях наблюдаются несколько очагов зарождения трещины, и зона долома смещается к центру сечения образца (рисунок 3-38б). Зарождение усталостной трещины происходит по сдвиговому механизму (рисунок 3-38в), и на начальной стадии она распространяется в условиях смешанных мод разрушения.



**Рисунок 3-39.** Картины изломов усталостно разрушенных гладких образцов серии 3 из стали 05Х22АГ15НВМ2Ф-Ш: а – зона распространения трещины,  $\sigma = 475$  МПа,  $\times 500$ ; б – зона распространения трещины,  $\sigma = 500$  МПа,  $\times 500$ ; в – зона ускоренного развития трещины,  $\sigma = 475$  МПа,  $\times 500$ ; г – область перехода от усталостного разрушения к статическому долому,  $\sigma = 475$  МПа,  $\times 250$

На рисунке 3-38д приведена фрактографическая картина, соответствующая зоне начала распространения усталостной трещины. Эта зона имеет развитый рельеф и вторичные микротрещины. Область ускоренного роста трещины на границе

усталостного и статического разрушений приведена на рисунке 3-38е. Наблюдается типичный бороздчатый рельеф, расстояние между бороздками  $\approx 3$  мкм. На рисунке 3-39а-в приведен рельеф поверхности разрушения в зоне распространения усталостной трещины, а на рисунке 3-39г – рельеф поверхности разрушения в области перехода от усталостного разрушения к статическому вязкому долому.

Таким образом, усталостные трещины зарождаются по сдвиговому механизму. Начальная стадия роста трещины происходит по смешанным модам разрушения, что приводит к развитому рельефу. На этой стадии наблюдаются немногочисленные вторичные трещины, свидетельствующие о процессе ветвления трещины. Для стадии распространения усталостной трещины характерен типичный бороздчатый рельеф. Расстояние между бороздками возрастает по мере приближения к зоне статического долома, которая имеет характер типичного вязкого ямочного разрушения.

#### 3.4. Выводы по главе 3

1. После отжига в диапазоне температур 550–1200 °С в стали 02X20AG10H4MФБ наблюдается зеренная структура аустенита с логнормальным распределением зерен по размерам.
2. Отмечен интенсивный рост зерна аустенита в стали 02X20AG10H4MФБ при температуре отжига выше 1100 °С. Увеличение времени выдержки при температурах 1000–1200 °С приводит к общему росту зерна аустенита.
3. Установлена зависимость  $\sigma_b$ ,  $\sigma_{0.2}$  и HRC от среднего размера зерна согласно соотношению Холла–Петча для всех температур отжига, при этом ударная вязкость KCV имеет обратную зависимость от среднего размера зерна.
4. При увеличении среднего размера зерна с 4 до 12 мкм пластичность стали 02X20AG10H4MФБ повышается, а при дальнейшем росте зерна она остается практически постоянной.
5. В диапазоне температур отжига 550–1100 °С в формировании зеренной структуры стали 02X20AG10H4MФБ преобладает процесс выделения вторичных фаз ( $\sigma$ -фазы, нитридов хрома и ванадия), а при более высоких температурах развивается процесс рекристаллизации зерен аустенита, при этом вторичные фазы не оказывают влияния на рост зерна.

6. Проанализирована зависимость механических свойств стали 02Х20АГ10Н4МФБ от температуры отжига. Наблюдающееся резкое снижение  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_B$  в диапазоне температуры отжига 850–900 °С может свидетельствовать об изменении структурно-фазового состояния стали в процессе старения: вместо выделений  $\sigma$ -фазы, нитридов хрома, карбидов  $Me_{23}C_6$  и других, формируются рекристаллизованные зерна аустенита и происходит диссоциация вторичных фаз.
7. Анализ кривых деформационного упрочнения позволил установить закономерность упрочнения стали 02Х20АГ10Н4МФБ в диапазоне от значения  $\sigma_{0,2}$  до значения  $\sigma_B$ . Максимальное упрочнение достигается при температуре отжига 1000 °С при его продолжительности 1–2 ч.
8. Варьирование режима термической обработки в исследованном температурном интервале позволяет получить широкий спектр механических свойств высокоазотистой аустенитной стали (на примере стали 02Х20АГ10Н4МФБ) непосредственно послековки без проведения отжига.
9. Изучено влияние режимов термической обработки на характеристики и механизмы разрушения высокоазотистой аустенитной стали 05Х20Г10Н3АМФ при ударном нагружении. Показано, что сталь проявляет хладноломкость, свойственную материалам с объемно центрированной кристаллической решеткой.
10. Используемые режимы термической обработки снижают температуру вязкохрупкого перехода ( $t_{ВХП}$ ) на  $\approx 30$  °С: с –80 до –100 ... –115 °С для образцов послековки и после закалки от 1100 °С и нагрева в течение 0,5 ч при 850 °С соответственно. Более длительный нагрев (6 ч) после закалки приводит к повышению  $t_{ВХП}$  до –80 °С.
11. Повышенными характеристиками ударной вязкости (255 Дж/м<sup>2</sup>) и трещиностойкости (288,4 Дж/м<sup>2</sup>) на стадии зарождения трещины обладает сталь после закалки от 1100 °С. Влияние радиуса вершины надреза на ударные свойства исследуемой стали незначительно.
12. Из анализа диаграмм ударного разрушения следует, что закалка от 1100 °С и последующий нагрев в течение 0,5 и 6 ч при 850 °С приводят к значительному увеличению

работы распространения трещины в исследованной стали, наиболее высокое значение работы распространения трещины (164,4 Дж) достигнуто после закалки от 1100 °С.

13. Показано, что основным механизмом разрушения в интервале вязко-хрупкого перехода стали после закалки от 1100 °С и нагрева при 850 °С является образование ГЦК-фасеток внутризеренного разрушения, сдвиговых и плоских ямок, языков сдвига и фасеток межзеренного разрушения.

14. Предложена модель образования ГЦК-фасеток скола в аустенитных сталях, связанная с предшествующим разрушению легким скольжением стали под действием низкого напряжения сдвига и развитием разрушения при напряжении, меньшем предела текучести материала.

15. Исследование усталостной прочности ВАС 05X22АГ15Н8М2Ф-Ш после различных видов термомеханической обработки (закалки, прокатки с суммарным обжатием 40%, закалка и старения), показало, что максимальная долговечность и более высокий предел выносливости (500 МПа) наблюдается у стали после прокатки. Сталь после закалки, а также и после закалки и старения имеет практически одинаковый предел выносливости ( $\approx 470$  МПа), при этом ограниченная долговечность больше у стали после закалки.

16. Концентрация напряжения снижает предел выносливости образцов после прокатки с 500 МПа (гладкие образцы) до 300 МПа (образцы с V-образным надрезом).

17. Согласно результатам фрактографических исследований усталостного разрушения стали 05X22АГ15Н8М2Ф-Ш, зарождение усталостной трещины практически во всех случаях происходит в поверхностных слоях по сдвиговому механизму, а ее распространение – с образованием квазивязких усталостных бороздок и частичным растрескиванием металла у вершины распространяющейся трещины.

18. Анализ литературных данных показал, что в интервале содержания азота 0,4–0,6% происходит изменение механизма деформации ВАС, проявляющееся при статическом и усталостном нагружениях: при более низком содержании азота в обоих случаях отмечено  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ -превращение, а в сталях с бóльшим азотом – двойникование при монотонном нагружении и скольжение с образованием ячеистой структуры при усталостном нагружении.

## ГЛАВА 4. АНАЛИЗ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ СТАЛЕЙ

### 4.1. Структурные особенности коррозионного поведения высокоазотистых аустенитных и мартенситных сталей

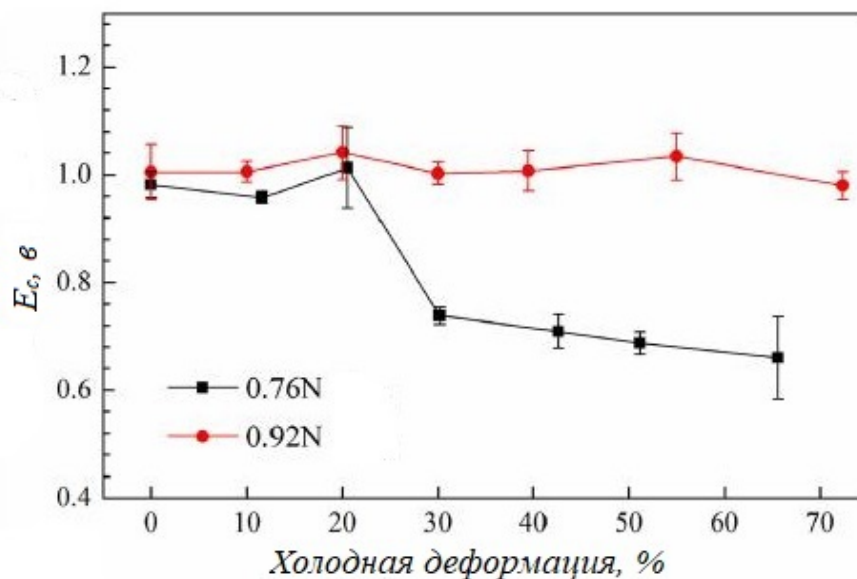
Известно, что введение в состав стали азота способно эффективно улучшать коррозионную стойкость ВАС, а также мартенситных коррозионностойких сталей (МКС). Вместе с тем обнаружено, что положительное влияние азота на коррозионную стойкость имеет немонотонный характер. Так, при исследовании влияния легирования азотом (до 0,08%, здесь и далее по массе) на коррозионную стойкость МКС установлено, что повышение коррозионной стойкости происходит в узком интервале концентраций азота – от 0,04 до 0,05% [123]. Это объясняется тем, что с повышением содержания азота увеличивается количество остаточного аустенита, поскольку азот является его эффективным стабилизатором. Кроме этого, с повышением содержания азота уменьшается количество хромосодержащих карбидов типа  $M_{23}C_6$ , что снижает долю обедненных хромом зон, приводит к росту концентрации хрома в пассивной окисной пленке и, соответственно, повышает стойкость к общей и питтинговой коррозии.

Немонотонная зависимость коррозионной стойкости МКС обнаружена также и при значительно более высоких содержаниях азота (до 0,52%) [124]. Этот объясняется конкуренцией факторов, влияющих на коррозионную стойкость МКС при легировании азотом, таких как количество выделений хромосодержащих карбидов типа  $M_{23}C_6$  и повышение способности к репассивации, которая повышает коррозионную стойкость, однако при этом увеличивается количество выделений хромосодержащих нитридов типа  $M_2N$ , ухудшающих коррозионную стойкость.

Положительное влияние азота на коррозионные свойства нержавеющей сталей особенно ярко демонстрирует материал, подвергнутый деформационному воздействию [125]. Установлено, что интенсивный наклеп значительно

снижает стойкость к коррозии сталей с содержанием азота до 0,6% [126]. Но для сталей с относительно высоким содержанием азота (до 0,9%) этот эффект оказался явно сниженным [127], а у сталей с более высоким содержанием азота отрицательный эффект холодной обработки мог быть полностью устранен [128]. Это означает, что азотистые коррозионностойкие стали обладают свойством компенсировать вызванное наклепом повреждение пассивирующей пленки. У обычных коррозионностойких сталей эта пленка имеет двухслойную структуру, включающую внешний слой оксида железа и внутренний слой оксида хрома [129]. Однако у ВАС формирования пассивирующей пленки имеет ряд особенностей, обусловленных обогащением азотом границы раздела оксид/металл [130, 131]. Тем не менее до сих пор роль азота в образовании пассивирующей пленки остается неясной [132, 133].

В работе [125] сделана попытка выяснить основную причину устранения отрицательного влияния холодной деформации на стойкость ВАС при питтинговой коррозии. С этой целью исследовали никельсодержащие ВАС с относительно низким (0,76%) и высоким (0,92%) содержанием азота до и после интенсивной холодной деформации. Приведенная на рисунке 4-1 зависимость критического потенциала питтинговой коррозии ( $E_c$ ) от степени холодной деформации в 3,5%-ном растворе NaCl при 25 °C для исследуемой стали можно использовать для оценки коррозионной стойкости ВАС. Увеличение степени холодной деформации приводит к снижению  $E_c$  для стали с содержанием азота 0,76%, при этом в случае его содержания 0,92% величина  $E_c$  практически не изменяется вплоть до деформации 70%. Можно полагать, что исследованная сталь обладает свойством самовосстановления стойкости к питтинговой коррозии, и это следует отнести на счет увеличенного содержания азота.



**Рисунок 4-1.** Зависимость критического потенциала питтинговой коррозии от величины холодной деформации в 3,5%-ном растворе NaCl при 25 °C для стали с 0,76% N и 0,92% N [125]

Рентгеновские исследования показали, что структурно-фазовое состояние ВАС, содержащих азот в исследованных пределах (0,76–0,92%), идентично.

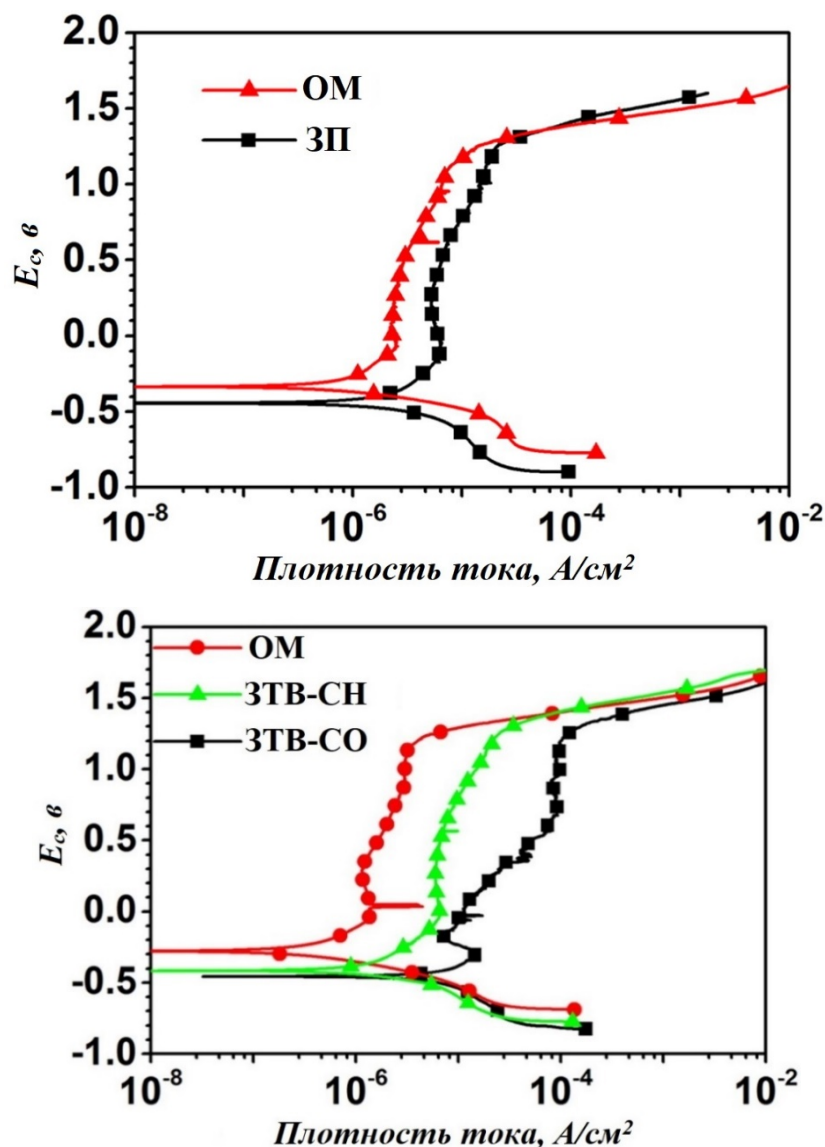
Для объяснения положительного влияния азота на коррозионные свойства использована модель, основанная на эффекте модифицирования пассивирующей окисной пленки. Все пассивирующие пленки для исследуемой ВАС состоят из внешнего слоя оксида железа и внутреннего слоя оксида хрома. Легирование оксида хрома азотом играет решающую роль в коррозионной стойкости. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии химического состава пассивирующих пленок показало, что азот присутствует в них в виде нитрида хрома и выделяется из ВАС в виде  $\text{NH}_3$ . Границу между пассивирующей пленкой и матрицей можно определить как область, в которой содержание кислорода вдвое меньше, чем на поверхности.

Таким образом, благодаря присутствию значительного количества азота пассивирующая пленка приобретает способность к самовосстановлению и поддержанию высокой стойкости ВАС к питтинговой коррозии в сильно деформированном состоянии. Этот эффект можно рассматривать как процесс самовосстановления для предотвращения повреждения пассивирующей пленки



деформационной обработкой [134–136]. Это можно отнести к важной особенности пассивирующей пленки на коррозионностойких сталях.

Необычное поведение демонстрирует сварное соединение из азотистой стали, полученное сваркой трением с перемешиванием (СТП) (рисунок 4-2) [137].



**Рисунок 4-2.** Кривые потенциодинамической поляризации для различных участков сварного соединения, полученного методом СТП; ЗТВ-СН, ЗТВ-СО – зона термического влияния со стороны набегания и со стороны отхода соответственно

При исследовании сопротивления ВАС питтинговой коррозии обнаружено, что сварное соединение, полученное методом СТП, демонстрирует относительно высокую коррозионную стойкость. Защитная способность пассивирующей пленки в зоне термического влияния (ЗТВ) ниже, чем у основного металла (ОМ), при этом коррозионная стойкость зоны перемешивания (ЗП) сопоставима

с коррозионной стойкостью основного металла, несмотря на то что в верхней части ЗП образуется  $\delta$ -феррит. Это можно объяснить фрагментацией крупных включений и измельчением зерна в результате термомеханического воздействия в процессе СТП.

#### 4.2. Исследование коррозионной стойкости высокоазотистых аустенитных сталей 04X22AG17H8M2Ф и 07X20AG9H8MФ

Выполнено исследование коррозионной стойкости в 3,5%-ном водном растворе NaCl сталей 04X22AG17H8M2Ф и 07X20AG9H8MФ, химический состав которых приведен в таблица 4-1 [138]. Стали выплавлены в индукционной печи. Для введения азота был использован азотированный феррохром. Слитки гомогенизировали при 1250 °С в течение 6 ч, ковали в интервале температур 1150–950 °С на прутки сечением 15×15 мм с обжатием 15–20% за один проход и закаливали с температуры нагрева 1100 °С в воде. Затем образцы подвергали старению при температурах 300, 400, 500 °С в течение 2 ч, а при 600, 700, 800° С – в течение 1 ч.

**Таблица 4-1.** Химический состав исследованных сталей (мас. %)

Сталь	C	N	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Cu
04X22AG17H8M2Ф	0,04	0,54	17,1	0,20	0,01	0,003	22,7	8,0	2,08	0,1	0,06
07X20AG9H8MФ	0,07	0,39	8,96	0,33	0,01	0,004	19,7	8,3	1,02	0,5	0,06

Скорость коррозии  $K_m$  определяли по соотношению

$$K_m = \Delta m / S\tau, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}) \quad (4-1)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы образца в результате коррозии;  $S$  – площадь образца, контактирующая с коррозионной средой;  $\tau$  – длительность выдержки в коррозионной среде.

Испытания на коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) проводили в 3,5%-ном водном растворе NaCl по схеме чистого изгиба при постоянной нагрузке по методу Брауна на базе 100 ч при 20 °С. Использовали призматические образцы размером 10×10×55 мм с V-образным надрезом.

Определяли кратковременную прочность  $\sigma_k$  (разрушающее напряжение без воздействия коррозионной среды), а также пороговое напряжение  $\sigma_p$ , ниже которого разрушение не происходит при заданной базе испытаний. Относительное снижение прочности определяли как

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_k - \sigma_p}{\sigma_k} 100, \% \quad (4-2)$$

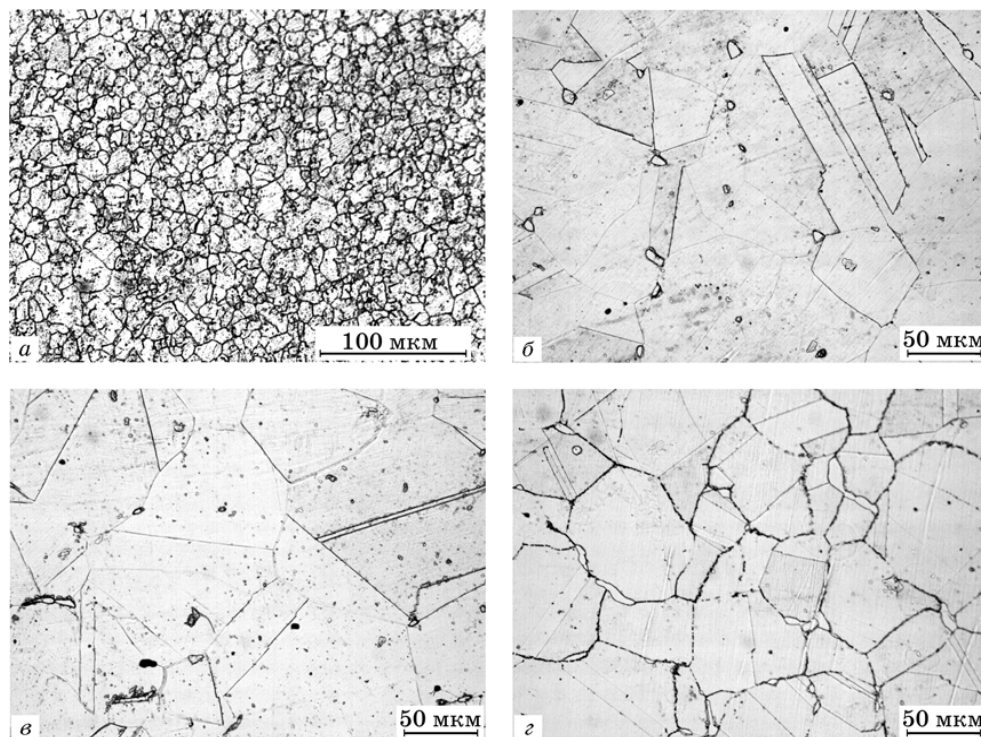
Анализ результатов механических испытаний показывает, что прочностные свойства стали 07X20AG9H8MФ выше, чем стали 04X22AG17H8M2Ф, особенно предел текучести, который для стали 07X20AG9H8MФ после закалки выше на 300 МПа, в то время как предел прочности выше всего на 115 МПа (таблица 4-2). Это связано с существенно более мелким зерном аустенита, размер которого (рисунок 4-3а) составляет примерно 10 мкм для стали 07X20AG9H8MФ и ~100 мкм для стали 04X22AG17H8M2Ф. Электронно-микроскопические исследования [135] показали, что в стали 07X20AG9H8MФ присутствуют карбонитриды ванадия, которые являются эффективными препятствиями для роста аустенитного зерна при нагреве под закалку (1100 °С).

**Таблица 4-2.** Механические свойства сталей 04X22AG17H8M2Ф и 07X20AG9H8MФ после различных видов термической обработки

Сталь	Термическая обработка	$\sigma_{0,2}$ МПа	$\sigma_b$ МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
04X22AG17H8M2Ф	Закалка от 1100 °С в воде	480	865	58	75
	Последующее старение при 500 °С, 2ч	474	889	56	71
07X20AG9H8MФ	Закалка от 1000 °С в воде	780	980	34	70
	Последующее старение при 500 °С, 2ч	610	950	44	66

Полученные результаты можно рассматривать, как подтверждение эффективности рационального легирования азотистых сталей, когда при значительно меньшем содержании легирующих элементов достигается более высокий уровень воздействия на свойства. Так, микролегирование ванадием (0,5%) в сочетании с повышенным содержанием углерода (на 0,03%) обуславливает существенное преимущество стали 07X20AG9H8MФ по прочностным показателям по

сравнению со сталью 04X22АГ17Н8М2Ф, в которой содержание легирующих элементов выше.



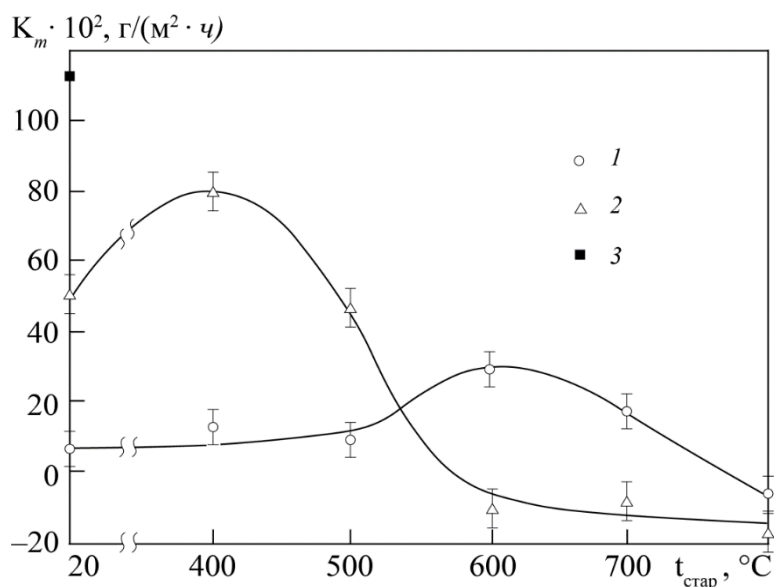
**Рисунок 4-3.** Микроструктуры стали 07X20АГ9Н8МФ после закалки от 1100 °С и последующего старения при 800 °С, 1 ч (а), стали 04X22АГ17Н8М2Ф после закалки от 1100 °С (б) и последующего старения при 500 °С, 2 ч (в) и 800 °С, 1 ч (г)

Следует отметить, что сталь 07X20АГ9Н8МФ мало уступает стали 04X22АГ17Н8М2Ф и по стойкости к коррозии под действием напряжений (таблица 4-3).

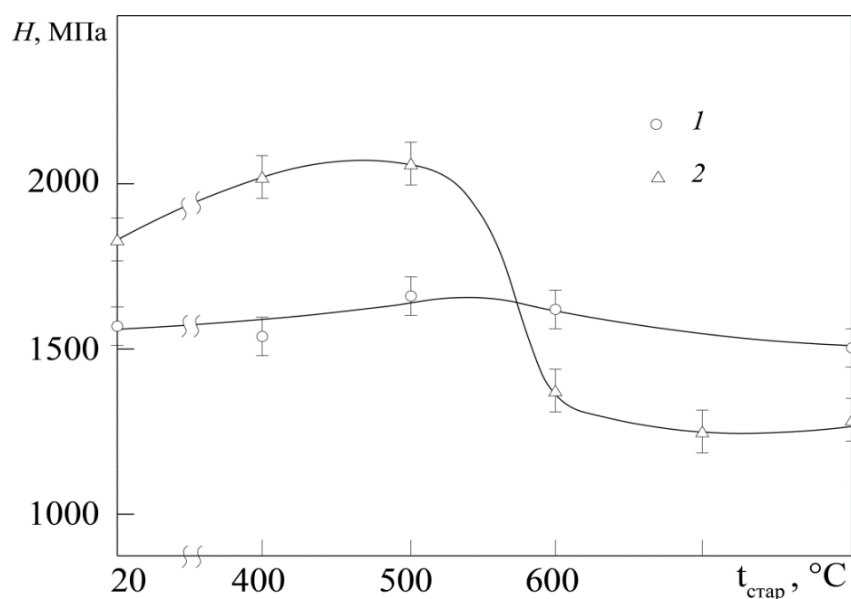
**Таблица 4-3.** Влияние режима термической обработки на параметры КРН исследованных сталей

Сталь	Термическая обработка	$\sigma_k$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\Delta\sigma$ , %
04X22АГ17Н8М2Ф	Закалка от 1100 °С+ старение при 500 °С, 2ч	240	180	25
	Закалка от 1100 °С+ старение при 800 °С, 1ч	240	220	8
07X20АГ9Н8МФ	Закалка от 1100 °С+ старение при 500 °С, 2ч	235	210	11
	Закалка от 1100 °С+ старение при 800 °С, 1ч	205	190	7

Что касается общей коррозии, то ее скорость для стали 07X20АГ9Н8МФ в закаленном состоянии выше, чем для закаленной стали 04X22АГ17Н8М2Ф, однако она все же существенно ниже, чем для традиционной коррозионностойкой стали 12X18Н9Т (рисунок 4-4).



**Рисунок 4-4.** Зависимость скорости коррозии в 3,5%-ном водном растворе NaCl при 20 °С закаленных сталей 04X22AG17H8M2Ф (1), 07X20AG9H8MФ (2), 12X18H9Т (3) от температуры последующего старения



**Рисунок 4-5.** Зависимость микротвердости закаленных сталей 04X22AG17H8M2Ф (1) и 07X20AG9H8MФ (2) от температуры последующего старения

После старения при 500–800 °С показатели общей коррозии для стали 07X20AG9H8MФ существенно ниже, чем для стали 04X22AG17H8M2Ф (рисунок 4-4). Одновременно с этим твердость стали 07X20AG9H8MФ также снижается (рисунок 4-5), что свидетельствует о протекании фазовых превращений. Можно предположить, что происходит диссоциация нитридов хрома, тогда как

карбонитриды ванадия в изученных температурных условиях не диссоциируют. Об этом свидетельствует практически на порядок меньший размер аустенитного зерна у стали 07X20АГ9Н8МФ (см. рисунок 4-3), что сохраняется даже при существенно более высоких температурах (1100 °С).

### **4.3. Влияние состояния поверхности на коррозионную стойкость ВАС 05X22АГ15Н8М2Ф в агрессивных средах**

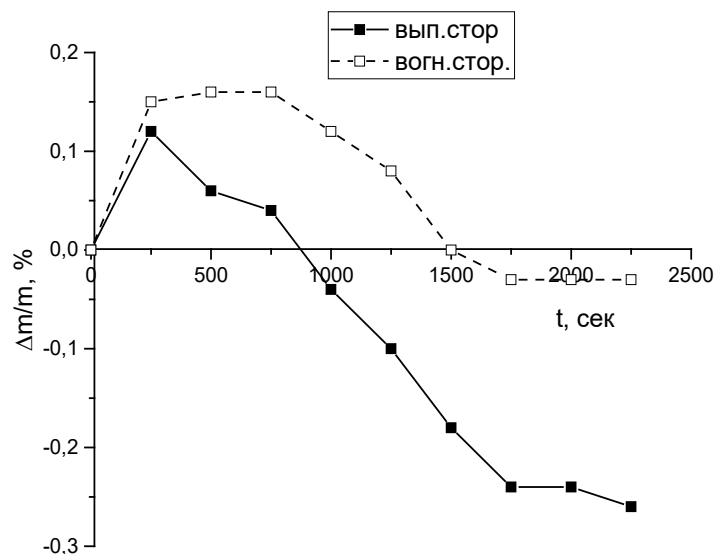
Состояние поверхности в значительной степени определяет коррозионное поведение материала, поскольку именно на поверхности осуществляются все процессы, приводящие к деградации материала под воздействием агрессивных сред. Для коррозии коррозионностойких сталей эти процессы имеют определенную специфику, поскольку их коррозионная стойкость определяется микроструктурой пассивирующих пленок, образующихся на их поверхности.

Исследовали аустенитную сталь 05X22АГ15Н8М2Ф с 0,49% N. Сталь имеет высокое сопротивление динамической нагрузке, высокую способность к деформационному упрочнению, повышенное сопротивление износу. Химический состав стали обеспечивает получение однофазной аустенитной структуры и высокую коррозионную стойкость [139].

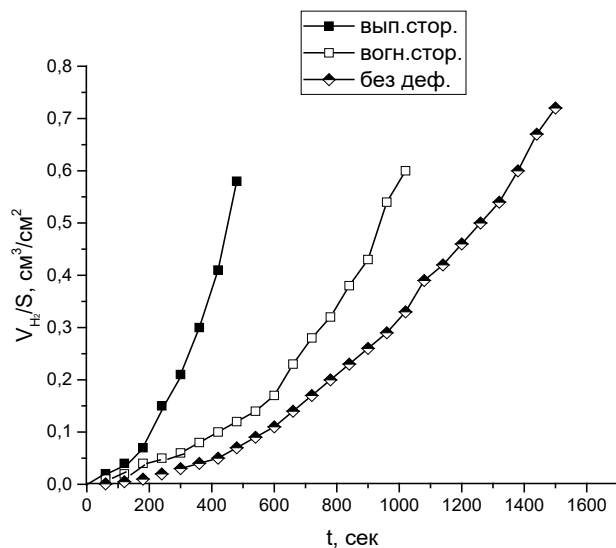
Прямоугольные пластины из стали 05X22АГ15Н8М2Ф, одна из сторон которых была покрыта лаком, изгибали и в специальной ячейке из стеклотекстолита помещали в коррозионную среду (23%-ный раствор серной кислоты с добавлением 1% KCl). Скорость коррозии определялась двумя независимыми методами: по относительной потере веса и по количеству выделившегося в процессе реакции водорода. Сочетание весового метода и метода измерения объема выделившегося водорода позволило установить ряд эффектов, дополняющих общую картину коррозии металлических образцов в коррозионно-активной среде под напряжением.

Исследовали кинетику коррозионного процесса для растянутой (выпуклой) и для сжатой (вогнутой) сторон пластины. При этом использовали пластины с исходной шероховатостью поверхности и пластины, поверхности которых

подвергались шлифовке. Результаты экспериментов показали, что состояние поверхности существенно влияет на поведения материала в коррозионно-активной среде.



**Рисунок 4-6.** Временная зависимость относительного изменения массы  $\Delta m/m_0$  вогнутой и выпуклой сторон изогнутой пластины с исходной шероховатостью из стали 05X22AG15H8M2Ф при выдержке в 23%-ном растворе соляной кислоты



**Рисунок. 4-7.** Временная зависимость удельного (на единицу площади) объема выделившегося водорода при выдержке в 23%-ном растворе соляной кислоты для сжатой (вогнутая сторона) и растянутой (выпуклая сторона) сторон пластины с исходной шероховатостью и ненагруженной пластины (без деф.) из стали 05X22AG15H8M2Ф

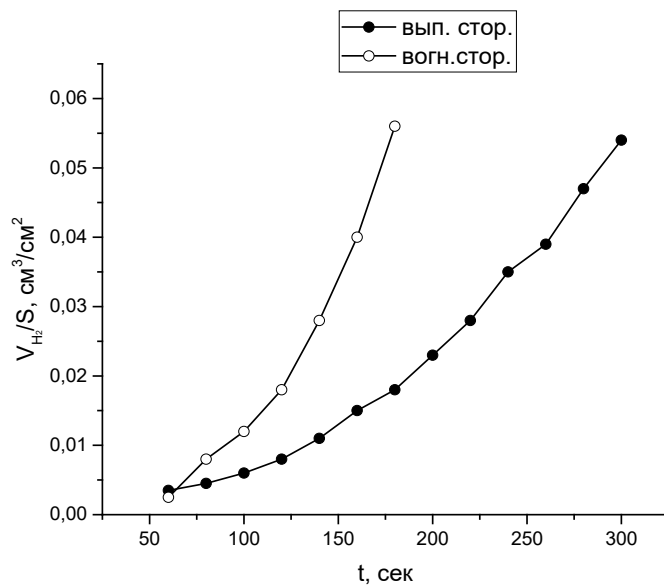
На рисунке 4-6 приведены данные об относительном изменении массы  $\Delta m/m_0$  изогнутых пластин с исходной шероховатой поверхностью во время экспозиции в агрессивной среде. Для обеих сторон изогнутой пластины в начале испытания отмечено повышение массы, сменяющееся со временем ее снижением. При этом для вогнутой стороны пластины стадия увеличения массы более выражена, а процесс ее растворения протекает значительно медленнее по сравнению с выпуклой стороной.

Скорость коррозии, оцененная по относительному (на единицу массы) объему выделившегося водорода на двух сторонах изогнутой пластины во время экспозиции в 23%-ном растворе соляной кислоты, характеризуют данные рисунка 4-7. При этом так же, как и в случае весового метода, скорость растворения выпуклой стороны, испытывающей деформацию растяжения, больше, чем вогнутой, которая подвергается деформации сжатия. Пластина без приложенного внешнего напряжения растворяется еще медленнее.

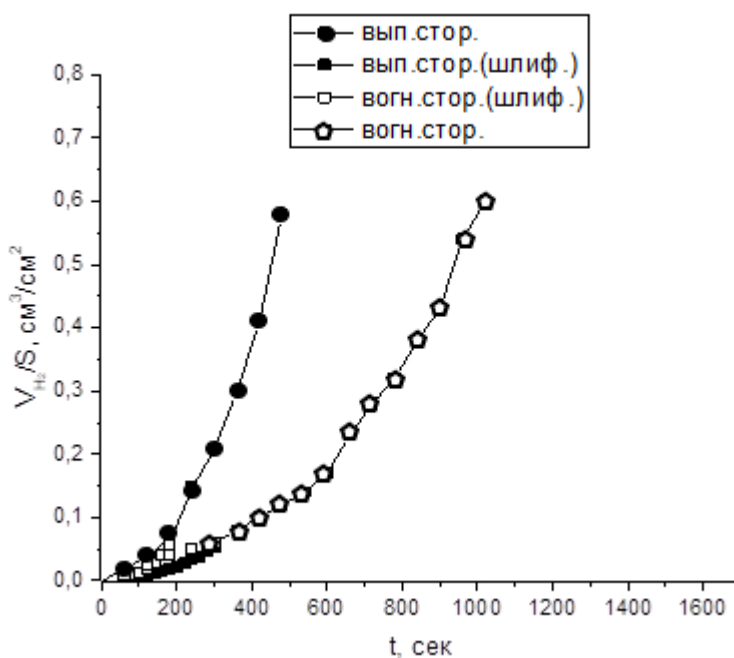
При испытании изогнутых шлифованных пластин по сравнению с нешлифованными получены прямо противоположные результаты. На рисунке 4-8 приведена зависимость объема выделившегося водорода от длительности выдержки в начальный период времени (в течение 5 мин) в 23%-ном растворе соляной кислоты. Обе стороны пластины были отшлифованы непосредственно перед испытанием. Видно, что интенсивность выделения водорода, скорость растворения вогнутой стороны пластины выше, чем выпуклой стороны, что противоречит результатам, полученным для пластин, не подвергавшихся шлифовке.

На рисунке 4-9 приведены результаты испытаний как для шлифованной, так и для нешлифованной пластин. Поскольку испытывалась сталь, содержащая 0,49% N, процесс самовосстановления пассивирующей пленки не мог быть реализован. По этой причине естественным результатом стала более высокая интенсивность коррозии на растянутой стороне пластины, которая подверглась более интенсивной пластической деформации по сравнению со сжатой (вогнутой) стороной. Об этом свидетельствует большее количество микротрещин на растянутой стороне пластины (рисунок 4-10).

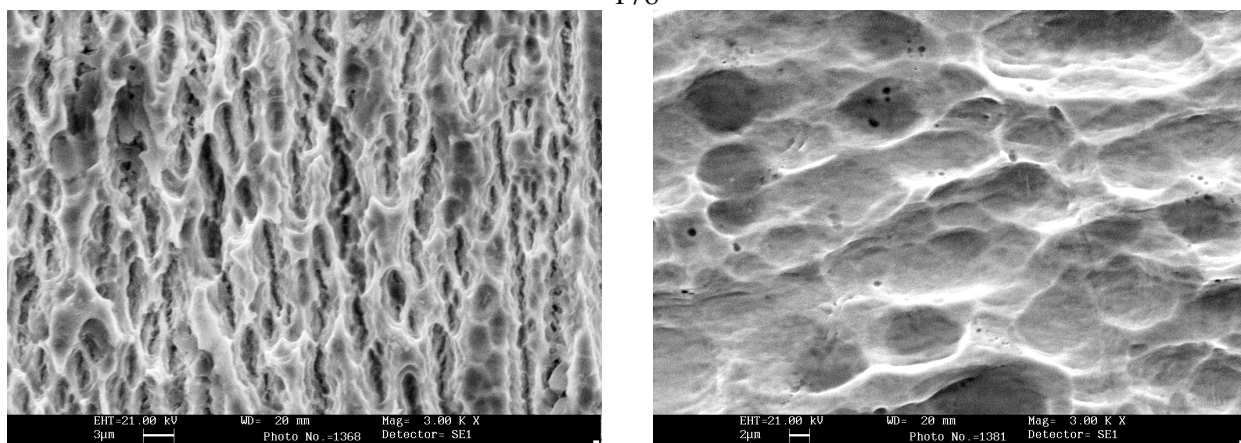




**Рисунок 4-8.** Временная зависимость удельного объема выделившегося водорода в начальный период выдержки в 23%-ном растворе соляной кислоты для сжатой (вогнутой) и растянутой (выпуклой) сторон шлифованной пластины из стали 05X22АГ15Н8М2Ф



**Рисунок 4-9.** Временная зависимость удельного объема выделившегося водорода при выдержке в 23%-ном растворе соляной кислоты для сжатой (вогн. стор.) и растянутой (вып. стор.) сторон шлифованной (шлиф.) и не шлифованной пластины из стали 05X22АГ15Н8М2Ф



а)

б)

**Рисунок 4-10.** Структура поверхности пластины из стали 05X22АГ15Н8М2Ф после экспозиции в течение 15 мин в 23%-ном растворе соляной кислоты: а, б – растянутая и сжатая сторона изогнутой пластины соответственно

Деформация приводит к упрочнению металлических образцов. Результаты измерения твердости в центре пластин из стали 05X22АГ15Н8М2Ф показали, что на растянутой поверхности  $HV_{10} = 530$ , что больше, чем на сжатой стороне ( $HV_{10} = 508$ ) пластины. Как правило, влияние напряжений, возникших при деформации, усиливается на растянутой стороне по сравнению со сжатой, что способствует увеличению скорости коррозии, то есть ускоренному растворению тех микроучастков поверхности образца, которые характеризуются более высоким значением химического потенциала и большим химическим средством к химически-активной среде.

Полученные при испытании шлифованной пластины результаты связаны с тем, что неоднородная пластическая деформация изгибом помимо воздействия на микроструктуру и плотность дефектов кристаллической решетки вызывает упругие остаточные напряжения. Максимум сжимающих остаточных напряжений формируется на растянутой поверхности, а максимум растягивающих – на вогнутой поверхности, испытывающей при изгибе деформацию сжатия. Можно полагать, что коррозионное поведение деформированного материала определяется совокупностью воздействия на поверхностные слои пластической деформации и упругих остаточных напряжений.

В случае шероховатой поверхности с развитым микрорельефом и соответствующими концентраторами напряжений превалирует эффект пластической деформации, и коррозионное воздействие интенсифицируется со стороны пластины, наиболее

подверженной пластической деформации (выпуклой стороны). В случае шлифованной поверхности, напротив, доминирует эффект однородных остаточных напряжений, и наибольшая скорость коррозии соответствует стороне, на которой формируются максимальные растягивающие напряжения (вогнутая сторона).

#### 4.4. Выводы по главе 4

1. Закалка от 1100 °С обеспечивает у исследованных ВАС высокие прочность и пластичность. Последующее старение при температурах до 500 °С снижает прочность и пластичность при сохранении вязкого характера разрушения после всех исследованных режимов термической обработки.

2. ВАС в закаленном состоянии не подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением в 3,5%-ном водном растворе NaCl и значительно превосходят сталь 12X18H9T по стойкости к общей коррозии. Сталь 04X22AG17H8M2Ф обладает более высокой способностью к пассивированию. Последующий отжиг несколько повышает скорость коррозии: у стали 04X22AG17H8M2Ф после выдержки при 600 °С и в более значительной степени у стали 07X20AG9H8MФ после выдержек при 400–500 °С. У стали 04X22AG17H8M2Ф отмечена несколько большая чувствительность к коррозионному растрескиванию под напряжением.

3. С использованием гравиметрического и водородного методов оценивали влияние деформации изгибом и состояния поверхности на скорость коррозии азотистой стали 05X22AG15H8M2Ф в растворах серной и соляной кислот. Установлено, что коррозионное поведение деформированного материала определяется совокупностью воздействия на поверхностные слои пластической деформации и упругих остаточных напряжений.

4. Для шероховатой поверхности с развитым микрорельефом превалирует эффект пластической деформации, и коррозионное воздействие интенсифицируется со стороны подверженной пластической деформации растяжением (выпуклая сторона). Для шлифованной поверхности доминирует эффект однородных остаточных напряжений, при этом наибольшая скорость коррозии соответствует стороне, на которой формируются минимальные растягивающие напряжения (вогнутая сторона).

## **ГЛАВА 5. РАЗВИТИЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ АЗОТИСТЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ ПРИ КОРРОЗИОННОМ И ДЕФОРМАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

Сложный характер влияния легирующих элементов на комплекс свойств азотистых сталей стимулировал поиск эффективных количественных корреляций их механических и служебных свойств с содержанием в них основных легирующих элементов. В этой главе проанализированы количественные подходы к интерпретации существующих закономерностей поведения азотистых аустенитных сталей в условиях коррозионного и деформационного воздействий и предложены новые подходы к решению этой проблемы.

### **5.1. Анализ влияния легирования на стабильность аустенита азотистых сталей**

Аустенитные высокоазотистые стали кроме высокой прочности, пластичности и неферромагнитности обладают и повышенной коррозионной стойкостью. Легирование азотом, особенно совместно с молибденом, улучшает стойкость ВАС к питтинговой коррозии и общей коррозии в некоторых средах. Количественная оценка этого влияния дает зависимости, которые рассмотрены в главе 1.

Естественно, что коррозионная стойкость аустенитных сталей в первую очередь связана со стабильностью аустенита. Установлено [46, 140–143], что стабильность аустенита является характеристикой, определяющей весь комплекс свойств аустенитных коррозионностойких сталей. При этом легирование классических коррозионностойких сталей азотом вносит существенные коррективы в уже выявленные закономерности. Известно, что метастабильные аустенитные коррозионностойкие стали типа AISI 304 демонстрируют высокое деформационное упрочнение, обусловленное образованием стимулированного деформацией

мартенсита ( $\alpha'$ -мартенсита) с ОЦК-решеткой. При этом для оптимизации механических свойств этих сталей очень важно при холодной деформации контролировать объемную долю  $\alpha'$ -мартенсита. Устойчивость аустенита обычно обсуждается в терминах так называемых термической и механической стабильностей. Это относится к стабильности против атермического  $\alpha'$ -мартенситного превращения и против инициированного деформацией  $\alpha'$ -мартенситного превращения, оцениваемых с помощью параметров  $M_s$  и  $Md_{30}$  соответственно, где  $M_s$  – температура начала атермического  $\alpha'$ -мартенситного превращения при охлаждении, а  $Md_{30}$  – температура, при которой образуется 50%  $\alpha'$ -мартенсита при 30% деформации.

В работе [140] оценено влияние на  $M_s$  и ДИМП стали AISI 304 трех плавок: с содержанием 0,02% С (1), с 0,1% С и 0,06% N (2), а также с 0,03% С и 0,1% N (3). Выполненные расчеты в среде программы ThermoCalc дают разницу свободных энергий ГЦК- и ОЦК-фаз для основной стали (AISI 304), стали с 0,1% С и 0,06% N и стали, содержащей 0,1% N, при 300 К: –3013, –2836 и –2706 Дж/моль соответственно. Таким образом, развитие атермического мартенситного превращения в основной стали AISI 304 происходит интенсивнее, чем в сталях с 0,1% С и 0,1% N.

Повышению стабильности аустенита, особенности для стали с азотом, способствует снижение склонности к атермическому  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ -превращению в результате увеличения ЭДУ при легировании углеродом и особенно азотом, которая рассчитывается по следующему уравнению:

$$\gamma_{\text{ЭДУ}} = 2\rho_A (\Delta G^{(\text{ГЦК} \rightarrow \text{ГПУ})} + E_{\text{деф}}) + 2\sigma, \quad (5-1)$$

где  $\rho_A$  – плотность атомов в плоскости  $(111)_\gamma$  (моль/м<sup>2</sup>);  $\Delta G^{(\text{ГЦК} \rightarrow \text{ГПУ})}$  – разница свободных энергий ГЦК- и ГПУ-структур (Дж/моль);  $E_{\text{деф}}$  – энергия деформации, необходимая для образования ГПУ-структуры из ГЦК-матрицы (Дж/моль);  $\sigma$  – поверхностная энергия межфазной границы ГЦК/ГПУ (Дж/м<sup>2</sup>).

Результаты расчетов показали снижение предпочтительности атермического  $\varepsilon$ -мартенситного превращения при повышении ЭДУ в ряду сталей

AISI 304 → 0,1% C → 0,1% N: 10 → 17 → 24 мДж/м<sup>2</sup>. Эти различия являются следствием различий свободных энергий ГЦК-фазы (аустенита) и ГПУ-фазы (ε-мартенсита). Их оценка с помощью программы ThermoCalc при 300 К дала: –870, –760 и –600 Дж/моль для стали AISI 304 и сталей с 0,1% C и с 0,1% N соответственно.

В работе [141] исследована связь между локальными полями напряжений в аустенитных зернах при индуцированном деформацией мартенситном превращении. Для высокоазотистой коррозионностойкой аустенитной стали 18Mn18Cr0.6N установлено, что доля границ с низким индексом кристаллической решетки совпадающих узлов (специальных границ) уменьшается с увеличением деформации [142]. Показано также, что доля мало угловых границ повышается с уменьшением размера зерна. А при одном и том же размере зерна увеличение доли границ с низким индексом решетки совпадающих узлов (специальных границ Σ3, Σ9, Σ27) повышает стойкость к питтинговой коррозии.

Нахождение непосредственной связи коррозионных свойств ВАС с ЭДУ возможно на основе анализа характеристик, связанных с деформационной стабильностью аустенита. Здесь следует упомянуть работу [143], в которой приведены результаты систематических исследований аустенитных коррозионностойких сталей Fe–Ni–Cr, позволившие установить зависимость Md<sub>30</sub> от химического состава стали:

$$\begin{aligned} \text{Md}_{30} = & 551 - 462[\text{C}\% + \text{N}\%] - 9,2[\text{Si}\%] - 8,1[\text{Mn}\%] - 13,7[\text{Cr}\%] - \\ & - 29,0[\text{Ni}\% + \text{Cu}\%] - 18,5[\text{Mo}\%] - 68,0[\text{Nb}\%], \text{ } ^\circ\text{C}, \end{aligned}$$

а также получить соотношение, корректирующее величину Md<sub>30</sub> с учетом размера зерна (v):

$$\text{Md}_{30}^{GS} = \text{Md}_{30} - 1,42(v - 8,0). \quad (5-2)$$

В работе [46] приведено несколько соотношений, в том числе и предложенный в работе [139], связывающих величину Md<sub>30</sub> (°C) с содержанием легирующих элементов азотистых сталей:

$$\begin{aligned} \text{Md}_{30}^{(1)} = & 413 - 462[\%C + \%N] - 9,2[\%Si] - 8,1[\%Mn] - 13,7[\%Cr] - \\ & - 9,5[\%Ni] - 18,5[\%Mo], \end{aligned} \quad (5-3)$$

$$Md_{30}^{(2)} = 497 - 462[\%C + \%N] - 9,2[\%Si] - 8,1[\%Mn] - 13,7[\%Cr] - 20[\%Ni] - 18,5[\%Mo], \quad (5-4)$$

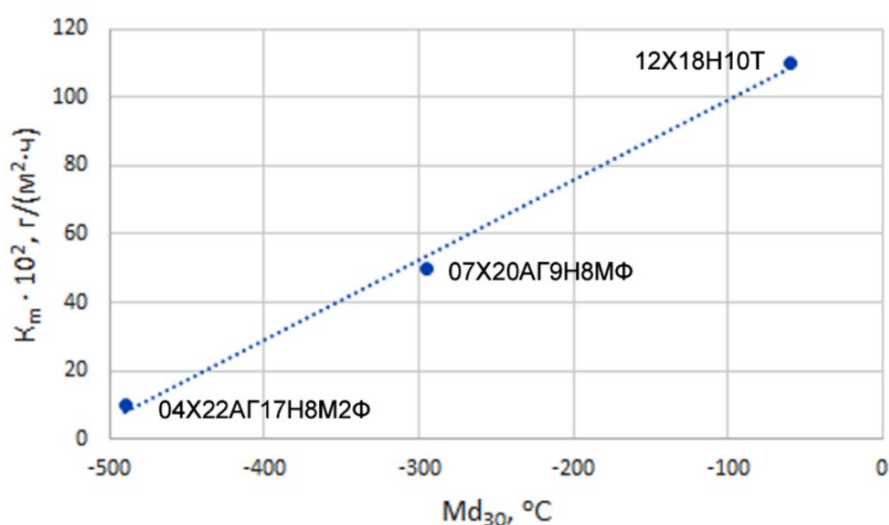
$$Md_{30}^{(3)} = 551 - 462[\%C + \%N] - 9,2[\%Si] - 8,1[\%Mn] - 13,7[\%Cr] - 29[\%Ni + \%Cu] - 18,5[\%Mo] - 68[\%Nb], \quad (5-5)$$

$$Md_{30}^{(4)} = 608 - 515[\%C] - 821[\%N] - 7,8[\%Si] - 12[\%Mn] - 13[\%Cr] - 34[\%Ni] - 6,5[\%Mo], \quad (5-6)$$

$$Md_{30}^{(cp)} = (Md_{30}^{(1)} + Md_{30}^{(2)} + Md_{30}^{(3)} + Md_{30}^{(4)}) / 4. \quad (5-7)$$

Нами показано, что величина  $Md_{30}$  позволяет количественно оценить влияние легирующих элементов на коррозионную стойкость нержавеющей сталей. При этом оказалось, что существует корреляция этого параметра с различными механическими характеристиками, в частности с температурой вязко-хрупкого перехода  $t_{ВХП}$ . На рисунке 5-1 приведена зависимость от  $Md_{30}$  характеристик общей коррозии двух исследованных нами азотистых сталей и коррозионностойкой стали X18H10T. Согласно этим данным, параметр стабильности аустенита  $Md_{30}$  может быть использован для оценки относительного сопротивления азотистых сталей коррозии.

Следует, конечно, иметь в виду, что для ВАС с высокой стабильностью аустенита значения  $Md_{30}$  могут быть меньше  $-273$  °С, что делает этот показатель «виртуальным». При этом существуют реальные предпосылки для использования этой величины в качестве критерия для прогнозирования и интерпретации служебных свойств азотистых сталей.



**Рисунок 5-1.** Зависимость общей коррозии от величины  $Md_{30}$  для аустенитных сталей

## 5.2. Анализ количественных корреляций температуры вязко-хрупкого перехода с содержанием легирующих элементов для азотистых сталей

Поскольку наличие вязко-хрупкого перехода у аустенитных сталей обусловлено присутствием азота представляется логичным искать количественные корреляции  $t_{\text{ВХП}}$  именно с содержанием азота. Такие корреляции существуют. Так, в [46] предложена следующая зависимость  $t_{\text{ВХП}}$  от содержания азота:

$$t_{\text{ВХП}} = 300[\%N] - 303, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (5-8)$$

а также азота с углеродом (при этом влияние углерода втрое меньше, чем азота):

$$t_{\text{ВХП}} = 300[\%N] + 100[\%C] - 30, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (5-9)$$

Тем не менее на  $t_{\text{ВХП}}$  помимо элементов внедрения оказывают влияние и элементы замещения, прежде всего никель. На рисунке 5-2 приведены температурные зависимости ударной вязкости высокоазотистых Cr–Mn аустенитных сталей, полученные экспериментально на образцах типа Шарпи. Определенные по этим зависимостям значения  $t_{\text{ВХП}}$  и прогнозируемые значения этой температуры, рассчитанные по уравнениям (5-8) и (5-9), сопоставлены в таблице 5-1 и на рисунке 5-3.

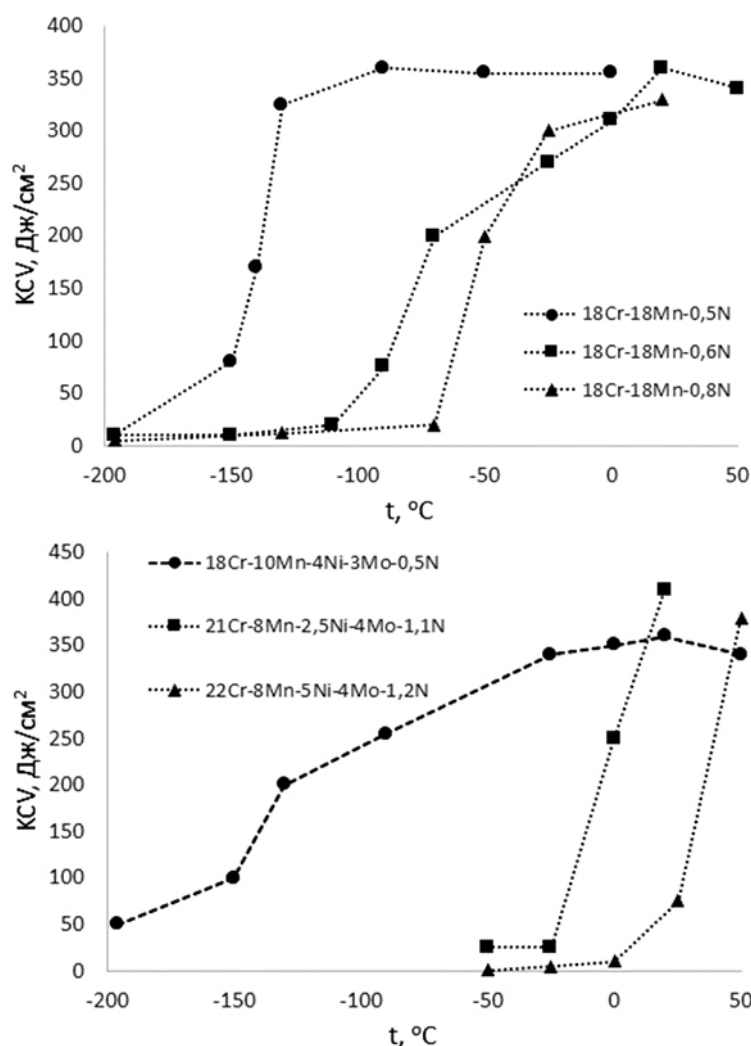
**Таблица 5-1.** Экспериментальные ( $t_{\text{ВХП}}^{\text{изм}}$ ) и рассчитанные по формулам (5-8) и (5-9) ( $t_{\text{ВХП}}^{\text{прогн}}$ ) значения температур вязко-хрупкого перехода и усредненные по формуле (5-7) значения  $Md_{30}$  для высокоазотистых сталей

Номер	Содержание, % (мас.)						$Md_{30}^{(сп)}, \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{\text{ВХП}}^{\text{изм}}, \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{\text{ВХП}}^{\text{прогн}}, \text{ } ^\circ\text{C}$ (5-8)	$t_{\text{ВХП}}^{\text{прогн}}, \text{ } ^\circ\text{C}$ (5-9)
	C	N	Cr	Mn	Ni	Mo				
1	0,04	0,5	18	18	0	0	-165	-130	-149	-153
2	0,04	0,8	18	18	0	0	-331	-40	-59	-63
<b>3</b>	<b>0,04</b>	<b>0,58</b>	18	<b>10</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>-137</b>	<b>-70</b>	<b>-125</b>	<b>-129</b>
4	0,04	0,54	18	10	4	3	-254	-120	-137	-141
5	0,04	0,5	18	19	0	0	-175	-120	-149	-153
6	0,04	1,0	21	19	0	0	-491	-20	1	-3
7	0,04	1,2	21	8	0	4	-563	10	61	57
8	0,04	1,1	21	8	2,5	4	-566	-10	31	27
9	0,04	1,2	22	8	5	4	-693	30	61	57

Из этих данных следует, что, во-первых, для малоуглеродистых аустенитных сталей оба уравнения фактически эквивалентны, и, во-вторых, способ

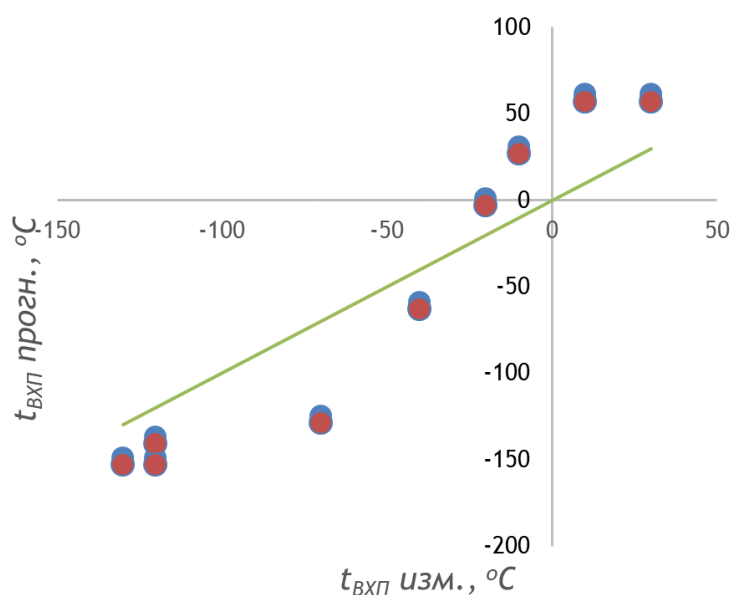


прогнозирования  $t_{\text{ВХП}}$  только на основании содержания азота в стали нельзя отнести к адекватным. При этом отклонение прогнозируемого значения  $t_{\text{ВХП}}^{\text{прогн}}$  от измеренного  $t_{\text{ВХП}}^{\text{изм}}$  зависит от содержания азота. Для высоких концентраций азота (0,8–1,2%) характерно отрицательное отклонение (рисунок 5-3), а для меньших его концентрации (0,5–0,58%) это отклонение положительное.



**Рисунок 5-2.** Зависимости работы разрушения образцов Шарпи с V-образным надрезом от температуры испытания для высокоазотистых Cr–Mn аустенитных сталей (построено по данным [46])

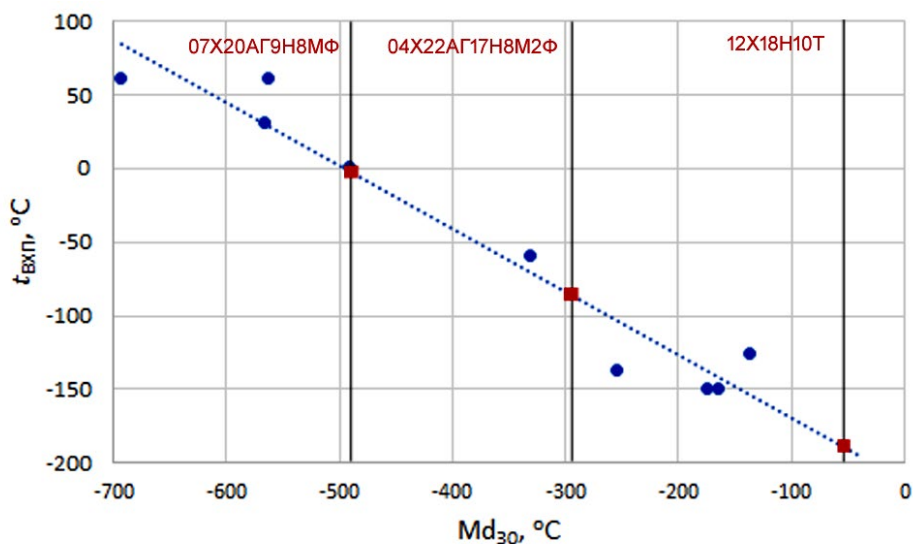
Результаты определения  $t_{\text{ВХП}}$  для стали 05X20Г10НЗАМФ (таблица 5-1, жирный шрифт) показали значения, которые вполне согласуются с результатами работы [46].



**Рисунок 5-3.** Сравнение оцененных по результатам ударных испытаний образцов типа Шарпи и рассчитанных по формуле (1) температуры вязко-хрупкого перехода ( $t_{ВХП}$ ) для ВАС из работы [46] и для исследованной стали 05X20Г10Н3АМФ

В работе [140] для оценки температуры  $Md_{30}$  для стали 12X18H10T и стали X18H10T, легированной 0,135–0,22% N использовано соотношение (5-4). Результаты расчетов показали, что  $Md_{30}$  снижается от  $-1^\circ\text{C}$  для стали 12X18H10T до  $-54^\circ\text{C}$  для стали X18AH10 с 0,135% N, до  $-66^\circ\text{C}$  в случае 0,186% N и до  $-71^\circ\text{C}$  при 0,22% N. Все стали, включая азотистые, показали высокие величины ударной вязкости, при этом для стали с 0,22% N ударная вязкость при комнатной температуре  $KCU = 3,9 \text{ МДж/м}^2$ , и она оставалась достаточно высокой вплоть до температуры  $-163^\circ\text{C}$ , при которой ее значение составило  $2,5 \text{ МДж/м}^2$ .

Следует отметить, что параметр  $Md_{30}$  применительно к традиционным аустенитным сталям реально отражает температуру, при которой 50% аустенита превращается в мартенсит. Для ВАС с повышенной стабильностью аустенита по сравнению с традиционными аустенитными сталями значения параметра  $Md_{30}$  виртуальные, однако их можно эффективно использовать для сопоставления ВАС разного состава. При этом, разумеется, он имеет условный характер и никак не связан с реальной температурной шкалой (рисунок 5-4).



**Рисунок 5-4.** Зависимость температуры вязко-хрупкого перехода ( $t_{вхп}$ ) от параметра стабильности аустенита ( $Md_{30}$ ) для исследованных ВАС (расчет по формулам (5-3)–(5-7))

### 5.3. Анализ влияния содержания азота на механизм деформации и усталостные свойства ВАС

Содержание азота в значительной степени определяет доминирующий механизм деформации, и его роль проявляется в контроле величины ЭДУ аустенитных коррозионностойких сталей. Величина ЭДУ обычно повышается вместе с содержанием азота в случае, когда сталь содержит более 0,1 мас. % N [121]. Рост ЭДУ приводит к переходу механизма деформации от деформационно-инициированного мартенситного превращения (ДИМП) к формированию деформационных двойников. В результате ДИМП двойникование как механизм упрочнения, активируемый при пластической деформации, может улучшать механические свойства ВАС. Важно отметить, что влияние азота на механизм деформации превосходит влияние элементов замещения. Для понимания роли азота при усталостном нагружении необходимо провести анализ взаимосвязи механизмов, определяющих особенности усталостных характеристик ВАС, с механизмами деформации, характерными для традиционных аустенитных сталей.

В работе [121] проанализированы корреляции между механическими свойствами при статическом растяжении и характеристиками циклической прочности для сталей Fe–18Cr–10Mn–0.59N–0.6N и Fe–18Cr–10Mn–0.4N и обсуждено

действие различных механизмов деформации. Так, при статическом растяжении происходит интенсивный распад аустенита (ДИМП) в стали с 0,4% N и двойникование в стали с 0,6% N. При усталостном нагружении обнаружены только следы ДИМП для стали с 0,4% N, а двойников в стали с 0,6% N не удалось обнаружить вообще.

Для формирования двойников деформации необходимо высокое критическое напряжение сдвига, которое может быть рассчитано по известной формуле:

$$\tau_c = 2\gamma_{\text{эду}}/b_p, \quad (5-10)$$

где  $\tau_c$  – критическое напряжение сдвига;  $b_p$  – вектор Бюргерса частичной дислокации;  $\gamma_{\text{эду}}$  – энергия дефекта упаковки.

Рассчитанное по формуле (5-10) критическое напряжение нагружения, необходимое для образования двойников деформации в стали с 0,6% N, равно 772 МПа. Эта величина намного выше, чем амплитуда напряжений при усталостных испытаниях, поэтому деформационные двойники при усталостных испытаниях в этой стали отсутствуют.

По мнению авторов работы [121], ДИМП сопровождается небольшим объемным расширением, вызывающим остаточные напряжения сжатия, которые приводят к эффекту закрытия трещины. В результате сжимающие напряжения и поглощенная во время ДИМП энергия препятствуют распространению усталостной трещины.

Заключение о положительном объемном эффекте мартенситного превращения, по нашему мнению, является правильным только для традиционных аустенитных сталей. Применительно к ВАС это заключение требует отдельного рассмотрения, поскольку в составе этих сталей имеется азот, который, являясь элементом внедрения, гораздо сильнее увеличивает период кристаллической решетки, а следовательно, и объем элементарной ячейки. Необходимо также учитывать, что азот как легкий элемент снижает массу этой элементарной ячейки. В результате удельный объем аустенита, равный отношению объема элементарной ячейки к ее массе, увеличивается и может при некоторой концентрации азота стать больше, чем удельный объем мартенсита. При этом в результате мартенситного превращения будут возникать не

сжимающие, а напротив, растягивающие напряжения, что приведет не к закрытию, а к раскрытию трещин.

Для традиционных Fe–Cr–Mn–Ni аустенитных сталей объемный эффект образования мартенсита всегда положительный и поэтому в значительной степени является причиной формирования сжимающих напряжений. Важную роль играет этот эффект, например, для формирования остаточных напряжений в сварном шве. При охлаждении сварного соединения в результате реакции холодного металла на термическое сжатие зоны шва возникают растягивающие остаточные напряжения. Они существенно усложняют проблемы, связанные с деградацией структуры сварного соединения [145–148]. Не менее важное значение имеет этот эффект при термической обработке, кристаллизации слитков и литье, поскольку термические напряжения на поверхности металла так же, как и в сварном шве, всегда растягивающие. Однако отрицательный термический объемный эффект может быть скомпенсирован положительным объемным эффектом фазового превращения  $\gamma \rightarrow \alpha$ , то есть аустенита в феррит, перлит или мартенсит.

В работе [149] показано, что для реализации в сварной зоне сжимающих напряжений необходимо, чтобы температура превращения  $M_s$  была низкой ( $\approx 200$  °C). Требование низкотемпературного фазового превращения связано с тем, что в случае фазовых превращений при сравнительно высоких температурах (300–500 °C), когда сопротивление деформации мало, сжимающие напряжения в значительной степени релаксируют и поэтому не могут скомпенсировать отрицательный объемный эффект термического происхождения, который накапливается во всем интервале температур при охлаждении шва.

Температуру превращения для сталей можно оценить по следующим соотношениям [145]:

$$\begin{aligned} &\text{для } M_s < 200 \text{ }^\circ\text{C} \\ M_s &= 948,21 - 448,5C - 3,75Si - 28,53Mn - 38,81Ni - 39,5Cr - 14,3Mo; \\ &\text{для } M_s \geq 200 \text{ }^\circ\text{C} \\ M_s &= 600,92 - 448,5C - 3,75Si - 35,64Mn - 20,46Ni - 13,7Cr - 14,3Mo. \end{aligned} \tag{5-11}$$

#### 5.4. Количественная оценка объемного эффекта мартенситного превращения в ВАС

Распад метастабильного аустенита в Fe–Cr–Mn–Ni азотистых аустенитных сталях происходит с образованием феррита и нитрида хрома Cr<sub>2</sub>N. Объемный эффект превращения  $\gamma \rightarrow (\alpha + \text{Cr}_2\text{N})$  равен:

$$\Delta V / V = (V_\alpha + V_{\text{Cr}_2\text{N}} - V_\gamma) / V_\gamma. \quad (5-12)$$

При расчете объемного эффекта превращения нами принималось во внимание, что изменение плотности или ее обратной величины (удельного объема) определяется изменением отношения объема элементарной ячейки к ее массе. Из этих соображений при вычислении удельного объема мы учитывали кроме объема элементарной ячейки также и ее среднюю атомную массу, определяемую химическим составом твердого раствора или любой существующей в стали фазы (интерметаллидной или фазы внедрения). Следует обратить внимание на то, что изменением средней атомной массы элементарной ячейки обычно пренебрегают, хотя ее вклад часто сопоставим с объемными изменениями, обусловленными изменением периода решетки.

Удельный объем твердого раствора на основе  $\gamma$ -Fe и  $\alpha$ -Fe может быть рассчитан как отношение объема элементарной ячейки к ее массе:

$$V_\gamma = \frac{N_A a_\gamma^3}{A_\gamma n}, \quad V_\alpha = \frac{N_A a_\alpha^3}{A_\alpha n}, \quad (5-13)$$

где  $V_\gamma$  ( $V_\alpha$ ) – удельный объем  $\gamma$  ( $\alpha$ )-фазы при 25 °С (см<sup>3</sup>/г);  $N_A$  – число Авогадро ( $6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>);  $a_\gamma$  ( $a_\alpha$ ) – параметры решетки  $\gamma$  ( $\alpha$ )-фазы при 25 °С (см);  $A_\gamma$  ( $A_\alpha$ ) – средняя атомная масса  $\gamma$  ( $\alpha$ )-твердого раствора (а. е. м.);  $n$  – число атомов на элементарную ячейку ( $n = 4$  для  $\gamma$ -фазы и  $n = 2$  для  $\alpha$ -фазы).

В свою очередь

$$A_\gamma = \frac{y_N A_N + y_{\text{Mn}} A_{\text{Mn}} + y_{\text{Cr}} A_{\text{Cr}} + y_{\text{Ni}} A_{\text{Ni}} + \dots}{100} + \frac{(100 - y_N - y_{\text{Mn}} - y_{\text{Cr}} - y_{\text{Ni}} - \dots) A_{\text{Fe}}}{100}, \quad (5-14)$$

где  $A_i$ ,  $y_i$  – атомная масса (а. е. м.) и содержание (ат. %) легирующего элемента.

Для расчета объемов элементарной ячейки  $\gamma$ -фазы использовали зависимости периодов ее кристаллической решетки от содержания легирующих элементов [149]. Период решетки  $\gamma$ -фазы  $a_\gamma$  зависит только от содержания C, N, Mn, Al и практически не зависит от содержания Si, Cr и Ni:

$$a_\gamma = 3,556 + 0,0453X_C + 0,0306X_N + 0,0011X_{Mn} + 0,0056X_{Al}, \text{ \AA}, \quad (5-15)$$

где  $X_C, X_N, X_{Mn}, X_{Al}$  – содержание легирующих элементов, % (мас.).

Для  $\alpha$ -фазы известны только данные [150] о периоде решетки в зависимости от содержания хрома, количество которого в твердом растворе рассчитывается с учетом его содержания в нитриде  $Cr_2N$ , а его объемную долю можно оценить из уравнения баланса азота:

$$X_N^0 = X_N^{Cr_2N} W_{Cr_2N} + X_N^\alpha W_\alpha \quad (5-16)$$

и очевидного соотношения

$$W_{Cr_2N} + W_\alpha = 1, \quad (5-17)$$

где  $X_N^0$  – содержание азота в стали, % (мас.);  $X_N^{Cr_2N}$  – содержание азота в  $Cr_2N$ , % (мас.);  $W_{Cr_2N}$  – объемная доля  $Cr_2N$  в стали;  $X_N^\alpha$  – содержание азота в  $\alpha$ -фазе, % (мас.);  $W_\alpha$  – объемная доля  $\alpha$ -фазы в стали;  $X_N^{Cr_2N} = 11,86\%$ ;  $X_N^\alpha = 0,01\%$ .

Из уравнений (5-16) и (5-17) следует:

$$W_{Cr_2N} = (X_N^0 - X_N^\alpha) / (X_N^{Cr_2N} - X_N^\alpha) \quad (5-18)$$

Рентгеновская плотность  $Cr_2N$  равна  $6,18 \text{ г/см}^3$ , поэтому удельный объем нитрида хрома составляет  $0,1523 \text{ см}^3/\text{г}$ . Химический состав аустенита соответствует составу стали, а состав  $\alpha$ -фазы отличается только содержанием азота и хрома, концентрация которого определяется из уравнения баланса для хрома:

$$X_{Cr}^0 = X_{Cr}^{Cr_2N} W_{Cr_2N} + X_{Cr}^\alpha W_\alpha \quad (5-19)$$

где  $X_{Cr}^0$  – количество хрома в стали;  $X_{Cr}^{Cr_2N}$  – количество хрома в  $Cr_2N$ ;  $W_{Cr_2N}$  – объемная доля  $Cr_2N$  в стали;  $X_{Cr}^\alpha$  – концентрация хрома в  $\alpha$ -фазе;  $W_\alpha$  – объемная доля  $\alpha$ -фазы в стали;  $X_{Cr}^{Cr_2N} = 88,14\%$ .

Из уравнения (5-19) следует:

$$X_{Cr}^\alpha = (X_{Cr}^0 - X_{Cr}^{Cr_2N} W_{Cr_2N}) / (1 - W_{Cr_2N}) \quad (5-20)$$

Для сталей 05X20Г10Н3АМФ (1), 04X22АГ17Н8М2Ф (2), 07X20АГ9Н8МФ (3) и 05X22АГ15Н8М2Ф (4), состав которых приведен в таблице 5-2, а также для стали 12X18Н10Т (5), поверхностный слой которой был подвергнут ионному азотированию, в таблице 5-3 приведены результаты расчетов. Величины  $v_\gamma$  и  $M_\gamma$  в таблице соответствуют объему и массе 4 молей аустенита, а  $v_\alpha$  и  $M_\alpha$  – объему и массе 2 молей  $\alpha$ -фазы, причем  $V_\gamma = v_\gamma / M_\gamma$  и  $V_\alpha = v_\alpha / M_\alpha$  – отношение объема элементарной ячейки к ее массе для  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазы соответственно.

**Таблица 5-2.** Составы исследуемых сталей

Сталь	C	N	Cr	Mn	Ni	Mo	Fe
	% (мас.)						
1	0,05	0,53	20,40	10,30	3,10	1,10	65,67
2	0,04	0,54	22,70	17,10	8,00	2,08	51,66
3	0,07	0,39	19,70	8,96	8,30	1,00	62,65
4	0,05	0,49	22,00	15,00	8,00	2,00	54,51
	% (ат.)						
1	0,22	2,03	21,07	10,07	2,84	0,62	63,15
2	0,18	2,06	23,31	16,62	7,28	1,16	49,39
3	0,32	1,51	20,49	8,82	7,65	0,56	60,66
4	0,22	1,87	22,64	14,61	7,29	1,12	52,24

Согласно расчету, величины объемных эффектов  $\gamma \rightarrow (\alpha + \text{Cr}_2\text{N})$ -превращения для четырех азотистых сталей варьируются в интервале 1,35–2,51%, то есть для исследуемых сталей распад аустенита будет сопровождаться формированием остаточных сжимающих напряжений. При этом величина объемного эффекта снижается с повышением содержания азота и марганца в стали. Так, сталь 2 показала минимальный положительный объемный эффект превращения, равный 1,35%, и она содержит максимальное количество азота и марганца (0,54 и 17,1% соответственно). Сталь 3 показала максимальный объемный эффект – 2,51%, при этом она содержит минимальное количество азота и марганца (0,39 и 8,96% соответственно). Такой результат ожидаем, поскольку, как уже отмечалось, азот уменьшает плотность аустенита, увеличивая параметр кристаллической решетки, а следовательно, и объем элементарной ячейки, и одновременно уменьшая ее массу. С другой стороны, с увеличением содержания азота снижается плотность продуктов превращения, а именно  $\alpha$ -Fe и  $\text{Cr}_2\text{N}$ .



**Таблица 5-3.** Величина объемных эффектов превращения для исследованных сталей, рассчитанная по уравнениям (5-12) – (5-20)

Сталь	N, % (мас.)	$a_\gamma$	$a_\alpha$	$v_\gamma$	$v_\alpha$	$M_\gamma$	$M_\alpha$
		Å		см <sup>3</sup>		г	
1	0,53	3,584	2,87	46,05	23,69	360,96	183,80
2	0,54	3,591	2,87	46,29	23,69	362,33	184,51
3	0,39	3,580	2,87	45,87	23,69	363,15	184,07
4	0,49	3,588	2,87	46,17	23,69	362,90	184,50
5	1,08	3,595	2,87	46,47	23,69	354,87	183,79

Продолжение таблицы 5-3

Сталь	N, % (мас.)	$V_\gamma$	$V_\alpha$	$V_{Cr_2N}$	$V_{стали}$	$\Delta V/V, \%$
		см <sup>3</sup> /г				
1	0,53	0,1276	0,1289	0,152	0,130	1,85
2	0,54	0,1278	0,1284	0,152	0,129	1,35
3	0,39	0,1263	0,1287	0,152	0,129	2,51
4	0,49	0,1272	0,1284	0,152	0,129	1,69
5	1,08	0,1309	0,1289	0,152	0,130	-0,67

Растворимость азота при комнатной температуре в  $\alpha$ -Fe (феррите) мала, поэтому плотность феррита практически не изменяется с увеличением содержания азота в стали, но при этом растет количество нитрида  $Cr_2N$ , плотность которого ниже, чем у феррита. В результате плотность стали после превращения  $\gamma \rightarrow (\alpha + Cr_2N)$  также снижается с увеличением содержания азота, поэтому возникает неопределенность в величине суммарного объемного эффекта.

Следует отметить, что существенный вклад в объемный эффект превращения вносит марганец, при этом он менее интенсивно, чем азот, влияет на период кристаллической решетки и практически не влияет на массу элементарной ячейки. Его вклад в увеличение периода решетки сопоставим с вкладом азота, поскольку его массовая доля почти в 30 раз превосходит массовую долю азота. Наклон графика вегардовской зависимости для марганца ниже, чем для азота, также почти в 30 раз (соответствующие коэффициенты в уравнении (5-15) равны 0,0306 для азота и 0,0011 для марганца), поэтому вклад марганца в увеличение объема элементарной ячейки близок к вкладу азота.

Углерод в этом плане наихудший  $\gamma$ -стабилизатор, поскольку он сильнее всего увеличивает объем элементарной ячейки аустенита (коэффициент в уравнении (5-15) для углерода максимальный – 0,0453). Поскольку углерод легче азота, он интенсивно увеличивает удельный объем аустенита и соответственно этому увеличивает отрицательный объемный эффект, приводящий к появлению растягивающих напряжений.

Таким образом, наиболее предпочтительным из стабилизирующих аустенит элементов является никель, который не влияет на период решетки аустенита и при этом слегка увеличивает массу элементарной ячейки, тем самым увеличивая ее плотность и способствуя повышению сжимающих напряжений при мартенситном превращении.

Необходимо отметить, что приведенные оценки содержат некоторую неопределенность, связанную с тем, что нет достоверных данных о том, как изменится период решетки  $\alpha$ -фазы, пересыщенной марганцем и никелем при  $\gamma \rightarrow (\alpha + Cr_2N)$ -превращении. Таким образом, количественная оценка влияния легирующих элементов на объемный эффект превращения является важным критерием для поиска оптимальных составов азотистых сталей.

Для расчетов выбрали базовый состав стали: Fe–0,05C–20Cr–20Mn–8Ni. По изложенной схеме рассчитывали объемные эффекты в зависимости от содержания азота в диапазоне от 0,05 до 1,1% (мас.) для ВАС, в которых поочередно варьировали содержание основных легирующих элементов (Cr, Mn, Ni). Соответствующие результаты расчетов для трех составов стали: Fe–20Mn–8Ni–10(20)Cr; Fe–20Mn–20Cr–2(12)Ni и Fe–20Cr–8Ni–(10–30)Mn приведены в таблицах 5-4 – 5-7 и на рисунках 5-5 – 5-8.

Расчеты показывают, что хром (таблицы 5-4 и 5-5, рисунок 5-5) так же, как и никель (таблицы 5-6 и 5-7, рисунок 5-6), практически не влияет на величину объемного эффекта превращения. По этой причине для этих элементов объемный эффект превращения не может являться критерием оптимизации состава стали.

**Таблица 5-4.** Сталь Fe-0,05C-20Mn-8Ni-10Cr, % (мас.)

N	Cr	Mn	Ni	$V_{\gamma}$	$V_{\text{стали}}$	$\Delta V/V, \%$
0,05	10,00	20,00	8,00	0,1237	0,1277	3,23
0,10	10,00	20,00	8,00	0,1241	0,1278	3,01
0,20	10,00	20,00	8,00	0,1248	0,1280	2,58
0,30	10,00	20,00	8,00	0,1254	0,1281	2,16
0,40	10,00	20,00	8,00	0,1261	0,1283	1,73
0,50	10,00	20,00	8,00	0,1268	0,1285	1,31
0,60	10,00	20,00	8,00	0,1275	0,1286	0,89
0,70	10,00	20,00	8,00	0,1282	0,1288	0,48
0,80	10,00	20,00	8,00	0,1289	0,1290	0,06
0,90	10,00	20,00	8,00	0,1296	0,1291	-0,35
1,00	10,00	20,00	8,00	0,1303	0,1293	-0,76

**Таблица 5-5.** Сталь Fe-0,05C-20Mn-8Ni-20Cr, % (мас.)

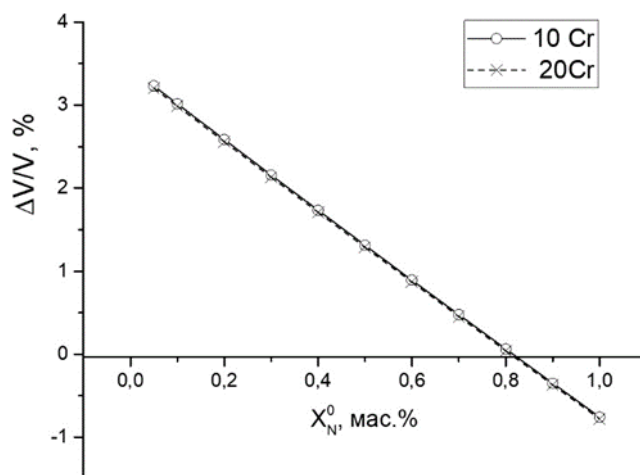
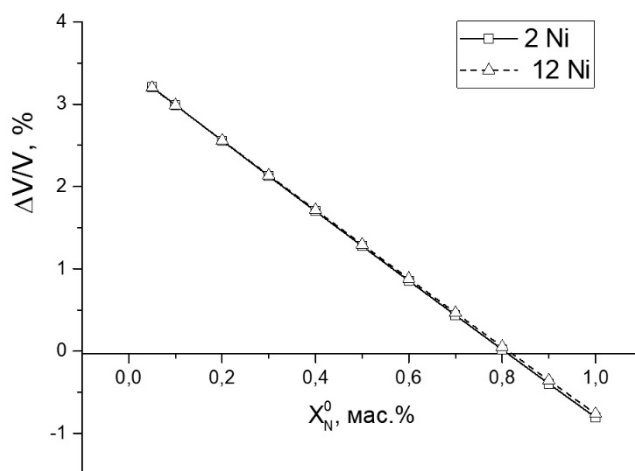
N	Cr	Mn	Ni	$V_{\gamma}$	$V_{\text{стали}}$	$\Delta V/V, \%$
0,05	20,00	20,00	8,00	0,1246	0,1286	3,20
0,10	20,00	20,00	8,00	0,1250	0,1287	2,99
0,20	20,00	20,00	8,00	0,1257	0,1289	2,56
0,30	20,00	20,00	8,00	0,1263	0,1290	2,13
0,40	20,00	20,00	8,00	0,1270	0,1292	1,71
0,50	20,00	20,00	8,00	0,1277	0,1294	1,29
0,60	20,00	20,00	8,00	0,1284	0,1295	0,87
0,70	20,00	20,00	8,00	0,1291	0,1297	0,45
0,80	20,00	20,00	8,00	0,1298	0,1299	0,04
0,90	20,00	20,00	8,00	0,1305	0,1300	-0,37
1,00	20,00	20,00	8,00	0,1312	0,1302	-0,78

**Таблица 5-6.** Сталь Fe-0,05C-20Mn-2Ni-20Cr, % (мас.)

N	Cr	Mn	Ni	$V_{\gamma}$	$V_{\text{стали}}$	$\Delta V/V, \%$
0,05	20,00	20,00	2,00	0,1250	0,1290	3,21
0,10	20,00	20,00	2,00	0,1253	0,1291	2,99
0,20	20,00	20,00	2,00	0,1260	0,1292	2,56
0,30	20,00	20,00	2,00	0,1267	0,1294	2,13
0,40	20,00	20,00	2,00	0,1274	0,1296	1,70
0,50	20,00	20,00	2,00	0,1281	0,1297	1,28
0,60	20,00	20,00	2,00	0,1288	0,1299	0,85
0,70	20,00	20,00	2,00	0,1295	0,1300	0,44
0,80	20,00	20,00	2,00	0,1302	0,1302	0,02
0,90	20,00	20,00	2,00	0,1309	0,1304	-0,39
1,00	20,00	20,00	2,00	0,1316	0,1305	-0,81

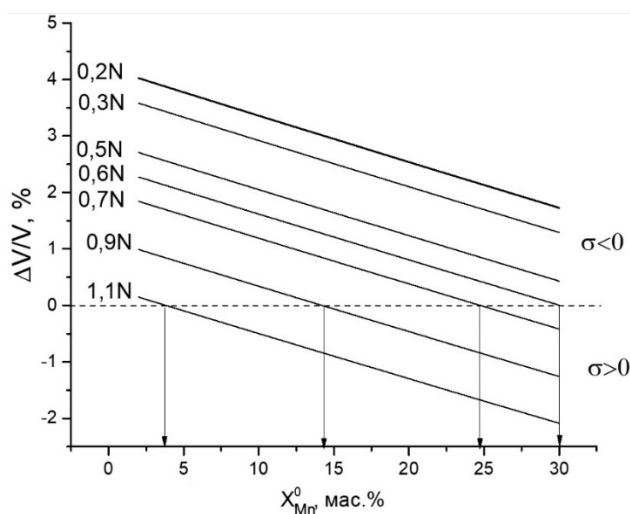
Таблица 5-7. Сталь Fe-0,05C-20Mn-12Ni-20Cr, % (мас.)

N	Cr	Mn	Ni	$V_\gamma$	$V_{\text{стали}}$	$\Delta V/V, \%$
0,05	20,00	20,00	12,00	0,1244	0,1284	3,20
0,10	20,00	20,00	12,00	0,1247	0,1285	2,99
0,20	20,00	20,00	12,00	0,1254	0,1286	2,56
0,30	20,00	20,00	12,00	0,1261	0,1288	2,14
0,40	20,00	20,00	12,00	0,1268	0,1290	1,71
0,50	20,00	20,00	12,00	0,1275	0,1291	1,30
0,60	20,00	20,00	12,00	0,1282	0,1293	0,88
0,70	20,00	20,00	12,00	0,1289	0,1295	0,47
0,80	20,00	20,00	12,00	0,1296	0,1296	0,05
0,90	20,00	20,00	12,00	0,1303	0,1298	-0,35
1,00	20,00	20,00	12,00	0,1310	0,1300	-0,76

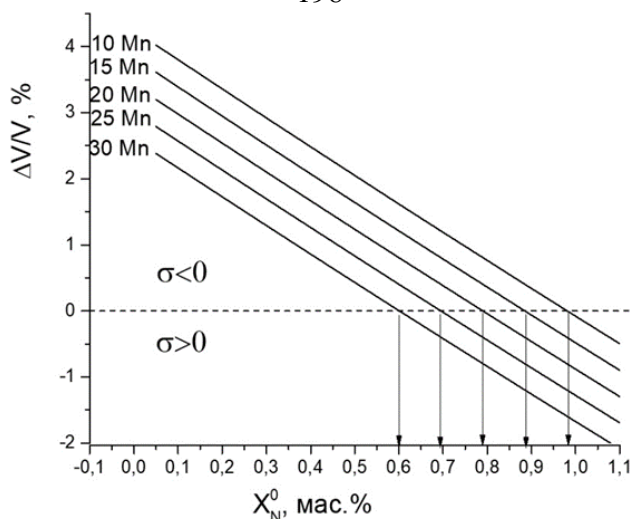
Рисунок 5-5. Зависимость объемного эффекта  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения от содержания азота для ВАС Fe-0,05C-20Mn-8Ni-10(20)CrРисунок 5-6. Зависимость объемного эффекта  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения от содержания азота для ВАС Fe-0,05C-20Mn-20Cr-2(12)Ni

Расчеты показали, что для сталей с 0,6%N, содержащих менее 30% марганца объемный эффект превращения будет положительным (рисунок 5-7). При большем содержании азота объемный эффект становится отрицательным (растягивающие остаточные напряжения) только при превышении содержания марганца определенной критической величины, которая составляет 3,8%, 14,2% и 24,8% при содержании азота 1,1%, 0,9% и 0,7% соответственно.

На рисунке 5-7 приведены зависимости объемного эффекта превращения от содержания марганца для различных концентраций азота, которые показывают, какое максимальное содержание марганца может иметь высокоазотистая сталь. Видно, что ограничения по содержанию марганца актуальны для сталей, содержащих более 0,6% азота, а с учетом того, что реально в сталях содержится менее 20% марганца, ограничения накладываются на стали с содержанием более 0,8% азота. Тем не менее необходимо учитывать, что на поверхности реальных полуфабрикатов и изделий почти всегда присутствуют растягивающие термические напряжения, с учетом этого графики на рисунке 5-7 будут сдвигаться в сторону меньших содержаний азота, при котором могут возникнуть растягивающие напряжения. Таким образом, для предотвращения формирования растягивающих напряжений необходимо ограничивать содержание марганца в азотистых сталях.



**Рисунок 5-7.** Зависимость объемного эффекта  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения от содержания марганца для ВАС Fe-0,05C-20Cr-8Ni-(0,05-1,1)N



**Рисунок 5-8.** Зависимость объемного эффекта  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения от содержания азота для ВАС Fe-0,05C-20Cr-8Ni-(10-30)Mn

Полученный результат вносит существенный вклад в понимание роли легирующих элементов в функциональные свойства ВАС. До сих пор основной основой внимания уделялось влиянию легирующих элементов на стабилизацию аустенита, а также на формирование малопроницаемых оксидов хрома. Для ВАС влияние остаточных напряжений на механизм деформации и разрушения более важен, чем для традиционных коррозионностойких сталей. Полученные результаты дают возможность контролировать процесс формирования, величину и знак остаточных напряжений. Следует также отметить, что растягивающие остаточные напряжения, формирующиеся в процессе нагружения, являются более опасными по сравнению с теми, которые возникают при технологических операциях, в частности при термообработке. «Технологические» остаточные напряжения релаксируют уже на ранних стадиях эксплуатации изделия, а остаточные напряжения деформационного происхождения возрастают в процессе нагружения, которое, стимулируя распад метастабильных фаз, является причиной их возникновения. Вообще знак остаточных напряжений, возникающих при распаде метастабильных фаз, очень важен для многих технологических операций. Про их формирование при сварке мы уже упоминали. Они не менее важны также для процессов выплавки слитков, литья и термообработки (закалки).

### 5.5. Построение фазовой диаграммы стали Cr–Mn–N с переменным содержанием марганца расчетным методом

Влияние большинства элементов легирования на фазовый состав высокоазотистых аустенитных сталей многократно изучалось, и для таких элементов, как азот, углерод, хром, наличие и характер такого влияния установлены однозначно. Тем не менее есть некоторые неясности в трактовке роли марганца в процессах фазообразования, особенно при содержании азота, соответствующем предельной концентрации, которую получают при выплавке на воздухе при нормальном давлении.

К настоящему времени исследовано влияние марганца на фазовый переход  $\gamma \rightarrow (\delta + \gamma)$  [150] и растворимость азота [151] в Cr–Mn–Ni–Mo высокоазотистых аустенитных сталях. Изучены особенности фазообразования в высокомарганцевых азотсодержащих аустенитных сталях [152] и влияние марганца на растворимость азота в Cr–Mn–Ni стали. Установлено влияние марганца на коррозионные свойства высокоазотистых аустенитных сталей [153] и стойкость их аустенита к  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращению [154]. Однако влияние марганца на положение границ аустенитной области при повышенных температурах и на фазовый состав областей к ней примыкающих требует, на наш взгляд, дальнейшего изучения.

Термодинамические расчеты фазового состава осуществлялись в среде программного комплекса ThermoCalc с использованием базы данных TCFE6. Рассчитан для диапазона температур 500–1600 °С равновесный фазовый состав хром-марганцевой азотсодержащей стали с переменным (от 0 до 20%) содержанием марганца и зависящим от него композиционно-равновесным содержанием азота. Данные составы по содержанию легирующих элементов характерны для наиболее часто используемых безникелевых коррозионностойких сталей.

Расчеты проведены для сталей одиннадцати составов (таблица 5-8). Содержание азота и марганца было задано с учетом влияния марганца на растворимость азота в условиях выплавки на воздухе при нормальном атмосферном давлении.

**Таблица 5-8.** Содержания элементов в сталях, использованные для расчетов, % (мас.)

Состав	Mn	N	Cr	Si	C	S	P
1	0	0,38	20	0,2	0,05	0,05	0,05
2	2	0,41	20	0,2	0,05	0,05	0,05
3	4	0,44	20	0,2	0,05	0,05	0,05
4	6	0,47	20	0,2	0,05	0,05	0,05
5	8	0,51	20	0,2	0,05	0,05	0,05
6	10	0,54	20	0,2	0,05	0,05	0,05
7	12	0,58	20	0,2	0,05	0,05	0,05
8	14	0,62	20	0,2	0,05	0,05	0,05
9	16	0,65	20	0,2	0,05	0,05	0,05
10	18	0,69	20	0,2	0,05	0,05	0,05
11	20	0,73	20	0,2	0,05	0,05	0,05

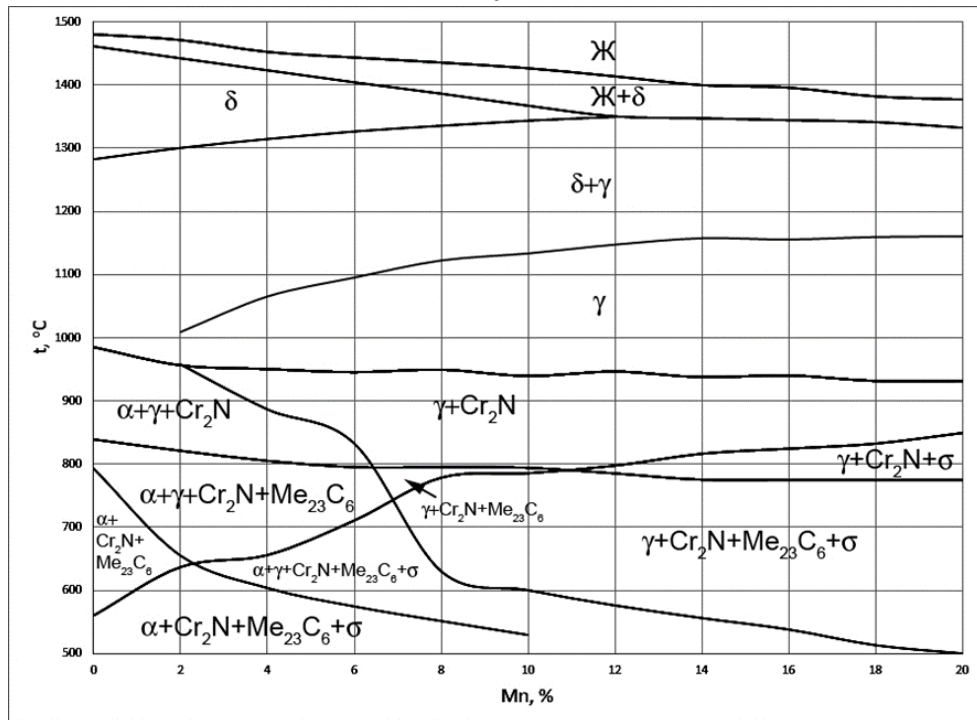
Равновесное содержание азота при атмосферном давлении и температуре 1873 К (1600 °С), соответствующей обычной температуре разливки стали выбранной системы легирования, определяли по формуле [96]:

$$\lg[N]_{(T)} = -560 / T - 1,06 - (2600 / T - 0,39) \{ -0,048([Cr] + 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P]) + 3,5 \cdot 10^{-4} ([Cr] + 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P])^2 + 0,13[N] \} + (700 / T - 0,37) + 0,51 \lg P_{N_2}, \quad (5-21)$$

где  $T$  – температура, К;  $P_{N_2}$  – давление азота над расплавом, МПа.

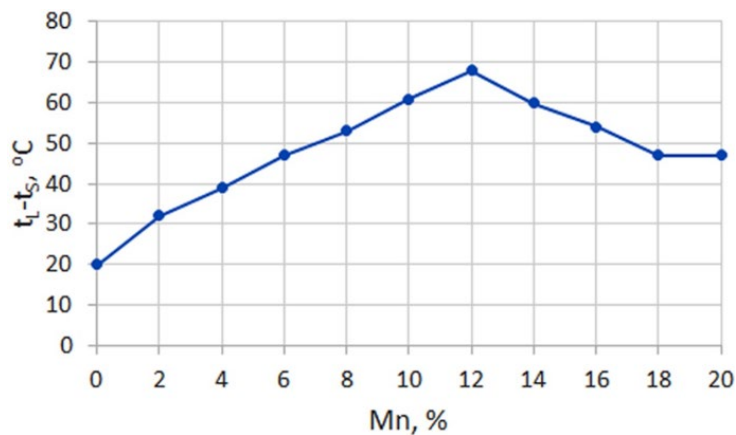
Расчеты показали также наличие газовой фазы в высокотемпературной области диаграммы, однако данные результаты исключены из построения диаграммы. Они требуют специального анализа. Построенная на основании расчетов фазовая диаграмма приведена на рисунке 5-9.





**Рисунок 5-9.** Фазовая диаграмма стали, содержащей 20% Cr, 0,2% Si, 0,05% C, P, S, 0–20% Mn, 0,38–0,73% N

Установлено, что с повышением концентрации марганца снижаются температуры солидус  $t_S$  и ликвидус  $t_L$ , а также сокращается интервал  $t_L - t_S$ . Так, для стали без марганца  $t_S = 1461$  °C,  $t_L = 1481$  °C,  $t_L - t_S = 20$  °C, а при содержании марганца 20%  $t_S = 1332$  °C,  $t_L = 1377$  °C и  $t_L - t_S = 45$  °C. При этом величина  $t_L - t_S$  изменяется немонотонно (рисунок 5-10), достигая максимума при содержании марганца 12%, и перестает изменяться при содержании марганца выше 18%.



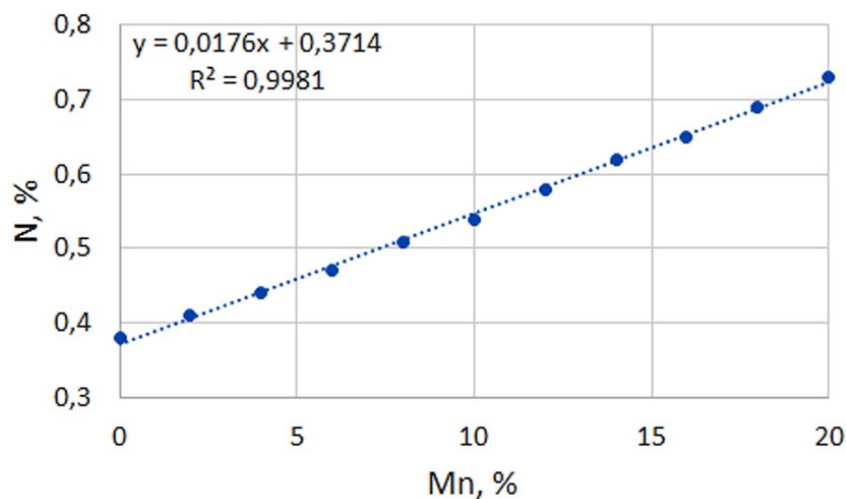
**Рисунок 5-10.** Зависимость температурного интервала между началом и окончанием кристаллизации от содержания марганца

В рассмотренном диапазоне концентраций марганца область между линиями солидус и ликвидус – двухфазная: включает жидкую фазу и  $\delta$ -феррит. При содержании марганца менее 12% переход в жидкую фазу начинается из области  $\delta$ -феррита, а при содержании марганца более 12% – из двухфазной ( $\delta+\gamma$ ) области. Также при содержании 12% марганца температура существования  $\alpha$ -фазы опускается ниже 500 °С – нижней границы исследуемого температурного интервала.

Для возможности сохранения стабильной аустенитной структуры при термической и термопластической обработках необходимо знать температурный интервал существования однофазной  $\gamma$ -области, зависящий от содержания аустенитообразующих элементов: марганца и азота, предельная растворимость которого (следовательно, и возможное содержание в стали) линейно повышается с содержанием марганца для стали исследованных составов (рисунок 5-11) и может быть описана зависимостью:

$$[N] = 0,0176[Mn] + 0,3714 \quad (5-22)$$

где  $[N]$  – предельное содержание азота;  $[Mn]$  – содержание марганца.



**Рисунок 5-11.** Зависимость предельного содержания азота от содержания марганца для стали исследованных составов

Для стали, не содержащей марганца, область существования  $\gamma$ -фазы на диаграмме отсутствует. С повышением содержания марганца с 2 до 12%

температура верхней границы этой области повышается с 1010 до 1148° С, а затем остается практически неизменной, составляя 1161 °С при 20% марганца. Температура появления  $\alpha$ -фазы резко снижается – с 957 до 576 °С – при увеличении содержания марганца с 2 до 12%, а при дальнейшем увеличении концентрации марганца до 20% изменяется более плавно до 500 °С.

Однако нижней температурной границей однофазной аустенитной области является не граница, отделяющая область  $\gamma$ -фазы от области ( $\gamma+\alpha$ ), а граница области аустенита с областью сосуществования аустенита с нитридом хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Она слабо понижается с ростом содержания марганца и азота и соответствует температуре 986 °С для сплава, не содержащего марганца, и 932 °С для сплава с 20% марганца. Важно отметить, если увеличение содержания азота практически не влияет на изменение температурных границ областей существования нитридной фазы, оно приводит к существенному увеличению количества этой фазы. Практически параллельно границе области нитридов хрома проходит граница области карбидов  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$ .

Наблюдается сильное влияние марганца на температурную границу существования  $\sigma$ -фазы. Так, в стали, не содержащей марганца, верхняя граница области существования  $\sigma$ -фазы соответствует температуре 560 °С, введение 2% марганца, повышает ее до 687 °С, а максимальное его содержание – до 850 °С. В отличие от фазы  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$ , количество которой ограничено малым содержанием углерода в рассмотренных составах, количество  $\sigma$ -фазы, зависящее, в первую очередь, от количества хрома, может быть достаточным, чтобы отрицательно влиять на пластичность и вязкость стали.

## **5.6. Контролируемое ионное азотирование коррозионностойких сталей аустенитного и мартенситного классов**

Как известно, введение азота улучшает коррозионную стойкость аустенитных сталей [138, 149, 156], но одновременно с этим значительно повышаются и их прочностные свойства, что может быть причиной появления вязко-хрупкого перехода при сохранении аустенитной структуры. В предыдущем разделе

показано, что существует четкая зависимость между содержанием азота и объемным эффектом мартенситного превращения. При содержании азота более 0,6% этот эффект становится отрицательным и, соответственно, сопровождается растягивающими напряжениями, которые могут рассматриваться как причина хрупкости ВАС. В связи с этим одним из перспективных направлений развития концепции ВАС является создание градиентного материала, в котором поверхностные слои будут иметь повышенное содержание азота в результате использования современных технологий инженерии поверхности. Внутренние слои могут содержать значительно меньше азота, вплоть до практически полного его отсутствия, как в большинстве традиционных аустенитных сталей. Эффективность такого подхода определяется способностью технологии поверхностного модифицирования доставлять азот на достаточно протяженные расстояния в глубь металла (десятки микрон), а также возможностью контролировать содержание азота и напряженное состояние в поверхностных слоях.

### *Методы азотирования поверхностей сталей*

Ниже будут проанализированы различные технологические варианты насыщения азотом поверхностных слоев и приведены результаты реализации наиболее эффективной технологии ионного азотирования и приведены оригинальные методические решения для контроля содержания азота и остаточных напряжений в поверхностных слоях аустенитных сталей. Кроме того, будут приведены аналогичные результаты для мартенситных нержавеющей сталей, которые демонстрируют универсальность технологических решений.

Для повышения механических свойств, износостойкости и коррозионных свойств конструкционных материалов существуют различные варианты термодиффузионного и ионного азотирования. В настоящее время для повышения износостойкости сплавов наряду с ионным азотированием используют также ионную имплантацию [157, 158]. Однако ионная имплантация обеспечивает незначительную толщину модифицированного слоя (менее 1 мкм). Кроме этого, используемые при ионной имплантации ионы высокой энергии ( $\approx 50$  кэВ) приводят

к распылению элементов из тонкого поверхностного слоя. Такой эффект наблюдали в случае взаимодействия подвергнутого ионной имплантации сплава Co–Mo–Cr в паре с высокоплотным полиэтиленом [159]. Ионное азотирование осуществляется при существенно более низких энергиях ионов ( $\approx 1$  кэВ). Оптимальная величина энергии ионов выбирается с учетом необходимости распылить поверхностные оксиды, образующиеся из-за присутствия остаточного кислорода [160].

Важным аспектом модифицирования поверхностных слоев является внутреннее азотирование, которое можно рассматривать как дисперсионное упрочнение нитридами при одновременном твердорастворном упрочнении матрицы азотом [161]. Этот процесс принципиально отличается от традиционных технологий химико-термической обработки, при которых на поверхности может формироваться сплошной слой фаз внедрения (нитриды при азотировании, карбиды при цементации, и т.д.), а глубже – твердый раствор по типу внедрения. Функциональные свойства материала определяются свойствами и толщиной этих слоев, контролирование которых не представляет большого труда. Оптимизация функциональных свойств материала, подвергнутого внутреннему азотированию, требует оценки большого комплекса структурно-фазовых характеристик, включая состав твердого раствора, количество и морфологию фаз внедрения. Это приводит к дополнительным сложностям при поиске корреляций между технологическими параметрами и функциональными свойствами материала.

Наиболее эффективное упрочнение при внутреннем азотировании обеспечивает образование в матрице дисперсных нитридов с высокой термодинамической стабильностью. В качестве нитридообразующих элементов могут использоваться Ti, Zr, Hf, Nb, обладающие высоким сродством к азоту. Основными дисперсными фазами в зоне внутреннего азотирования стали, легированной хромом и титаном, является нитрид титана TiN (ГЦК-решетка с параметром  $a = 0,454$  нм), а также нитриды хрома CrN (ГЦК-решетка,  $a = 0,414$  нм) и Cr<sub>2</sub>N (гексагональная решетка,  $a = 0,4759$  нм,  $c = 0,4438$  нм).

Оптимизировать свойства изделий, упрочняемых внутренним азотированием, можно путем изменения химического состава сплавов и регулированием технических параметров процесса азотирования: температуры, продолжительности, величины азотного потенциала атмосферы на различных стадиях процесса. Следует отметить, что растворимость и диффузионная подвижность азота в сталях с аустенитной структурой низкая, поэтому для обеспечения достаточного высоких скоростей насыщения их азотом целесообразно проводить высокотемпературное азотирование.

Метод внутреннего азотирования получил новый импульс развития за счет применения ионного азотирования [162-168]. Этим методом эффективно упрочняют поверхностные слои толщиной до 200 мкм изделий из мартенситных и аустенитных сталей. Одним из существенных преимуществ ионного азотирования является возможность получать контролируемое распределение твердости и модулей упругости в поверхностных слоях путем варьирования температуры, концентрации реакционного газа, давления газовой смеси, а также потенциала подложки [169].

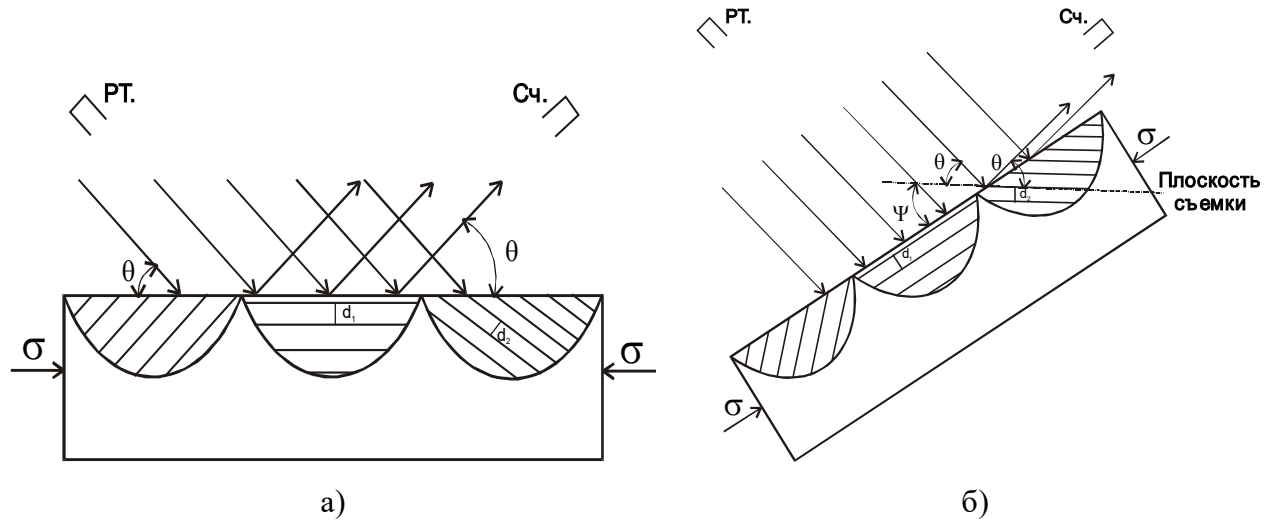
Ионное азотирование является эффективным способом упрочнения поверхностных слоев конструкционных материалов, но также его можно использовать для повышения коррозионной стойкости нержавеющей сталей. При исследовании коррозионного поведения нержавеющей стали AISI 304 показано [169], что ионное азотирование при 150 °С в смеси азота с 2% водорода повышает сопротивление стали коррозии, поскольку увеличивается толщина пассивирующей пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с 1 до 3–4 мкм.

***Разработка методики количественного фазового анализа и оценки остаточных макронапряжений в поверхностных слоях сталей после ионного азотирования***

Рентгеноструктурные исследования проведены с использованием дифрактометра ДРОН 4-07 в фильтрованном  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении. Обычно величину остаточных напряжений определяют методом  $\sin^2\Psi$ , для чего осуществляют несимметричную съемку так, чтобы нормаль к отражающим плоскостям была ориентирована наклонно по отношению к поверхности образца с полярными углами азимутального поворота  $\theta$  и наклона  $\Psi$  (рисунок 5-12).

При этом рентгеновская деформация ( $\Delta a/a_0$ ) может быть представлена с помощью компонент тензора напряжений, и для квазиизотропного (бестекстурного) материала имеет вид:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \left( \frac{1+\nu}{E} \right)_{hkl} \sigma_{\text{ост}} \sin^2 \Psi - 2 \left( \frac{\nu}{E} \right)_{hkl} \sigma_{\text{ост}} \quad (5-23)$$



**Рисунок 5-12.** Геометрия съемки методом  $\sin^2\Psi$ : а) – симметричная съемка; б) – съемка под углом наклона  $\Psi$ ; РТ – рентгеновская трубка, Сч. – счетчик квантов

При использовании этого метода измеряют межплоскостные расстояния для рефлекса ( $hkl$ ) при нескольких значениях угла  $\Psi$ . При этом значению  $\Psi = 0$  соответствует отражение от плоскостей ( $hkl$ ) для зерен, в которых эта плоскость параллельна плоскости образца, а значения  $\Psi \neq 0$  соответствуют отражениям от зерен, в которых плоскости ( $hkl$ ) расположены под углом  $\Psi$  к плоскости образца.

Однако при наличии градиента параметров решетки по глубине ситуация осложняется тем, что толщина рассеивающего слоя ( $t_n$ ), или информационная глубина, при наклонном падении пучка меньше, чем при симметричном:

$$t_n = (\sin \gamma \sin(2\theta - \gamma)) / \mu (\sin \gamma + \sin(2\theta - \gamma)). \quad (5-24)$$

Здесь  $\gamma = \theta - \Psi$  – угол скольжения,  $\theta$  – угол дифракции,  $\Psi$  – угол наклона образца по отношению к его симметричному положению;  $\mu$  – коэффициент поглощения.

Поскольку при расчете величины остаточного напряжения в методе  $\sin^2\psi$  используют угловую зависимость параметра решетки, наличие положительного градиента параметра решетки, не связанного с напряжениями, будет приводить к завышению значений сжимающих напряжений и к занижению значений растягивающих напряжений.

Однако существует возможность разделения этих эффектов, связанная с особенностями упругой анизотропии решетки. Для металлов с кубической решеткой величина модуля упругости определяется следующим соотношением:

$$1 / E_{hkl} = S_{11} - 2J\Gamma_{hkl}, \quad (5-25)$$

где  $J = S_{11} - S_{12} - 0,5S_{44}$  – параметр анизотропии;  $\Gamma_{hkl} = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2$  – ориентационный фактор.

Положительной анизотропией ( $J > 0$ ) обладают металлы с ГЦК-решеткой (Ag, Au, Cu, Ni), ОЦК-решеткой (Fe, Ta) и некоторые соединения с кристаллической решеткой типа NaCl (LiF, MgO). Отрицательную анизотропию ( $J < 0$ ) имеют ОЦК-металлы – Cr, Nb и V, а также NaCl. Для TiN:  $S_{11} = 1,79$  ТПа<sup>-1</sup>,  $S_{12} = -0,374$  ТПа<sup>-1</sup>,  $S_{44} = 6,13$  ТПа<sup>-1</sup>, этому соответствует  $J = -0,901$  ТПа<sup>-1</sup>, то есть TiN имеет отрицательную анизотропию. Величина  $\Gamma$  изменяется от 0 для направления  $\langle h00 \rangle$  до 1/3 для  $\langle hhh \rangle$ -направлений, поэтому для кристаллов с положительной упругой анизотропией модуль Юнга имеет максимальную величину в направлении  $\langle 111 \rangle$  и минимальную в направлении  $\langle 100 \rangle$ . В случае отрицательной анизотропии соотношение изменяется на обратное.

В работах [171, 172] показано, что для оценки остаточных напряжений можно анализировать параметры решетки зерен, в которых разные плоскости отражения параллельны поверхности образца, то есть  $\Psi = 0$ . В этом случае соотношение (5-23) сводится к следующему:

$$\Delta a_{hkl} / a_0 = 2(\nu / E)_{hkl} \sigma_{ост}, \quad (5-26)$$

где  $\Delta a_{hkl} = (a_\sigma - a_0)_{hkl}$  – разница параметров решетки, рассчитанных для рефлекса  $hkl$ , при наличии остаточных напряжений ( $a_\sigma$ ) и при их отсутствии ( $a_0$ ).



Величину рентгеновской упругой константы  $(\nu / E)_{hkl}$  можно получить усреднением по всем ориентациям в плоскости  $(hkl)$ . В случае усреднения упругих констант по Ройсу (однородные напряжения) величина  $(\nu / E)_{hkl}$  для каждого измеряемого рефлекса  $(hkl)$  кубической решетки определяется из соотношения

$$(\nu / E)_{hkl} = S_{11} + J\Gamma. \quad (5-27)$$

Подставив (5-27) в (5-26) и введя обозначение  $S_{11} + J\Gamma = K_{hkl}$ , для кубических кристаллов получим:

$$\Delta a_{\sigma} = 2a_0 \sigma_{\text{ост}} K_{hkl}. \quad (5-28)$$

Рассчитанные значения  $K_{hkl}$  для  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe приведены в таблице 5-8. Совместное решение уравнения (5-28) для любой пары рефлексов  $(h_1 k_1 l_1)$  и  $(h_2 k_2 l_2)$ , имеющих различные значения  $K_{hkl}$  (таблица 5-9), позволяет найти величину остаточных напряжений:

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{a_{h_1 k_1 l_1} - a_{h_2 k_2 l_2}}{2(a_{h_2 k_2 l_2} K_{h_1 k_1 l_1} - a_{h_1 k_1 l_1} K_{h_2 k_2 l_2})}. \quad (5-29)$$

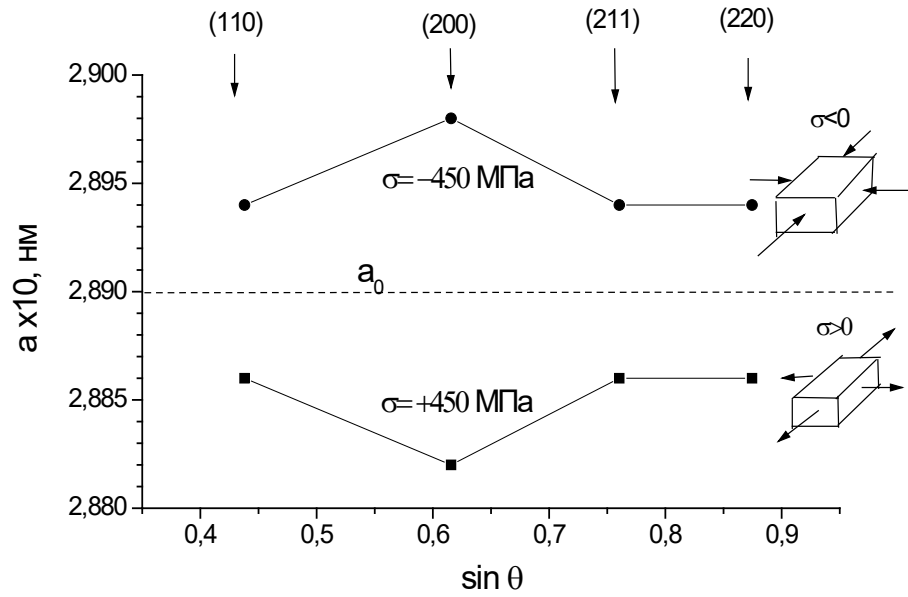
**Таблица 5-9.** Упругие константы для различных  $(hkl)$ -рефлексов  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe

Константа	$(110)_{\alpha}$	$(111)_{\gamma}$	$(200)_{\alpha(\gamma)}$	$(112)_{\alpha}$	$(220)_{\alpha(\gamma)}$	$(113)_{\gamma}$	$(222)_{\gamma(\alpha)}$
$\Gamma$	0,25	0,333	0	0,25	0,25	0,157	0,333
$K_{hkl} \times 10^4, \text{ ГПа}^{-1}$	-13,7	-8,7	-28,7	-13,7	-13,7	-19,3	-8,7

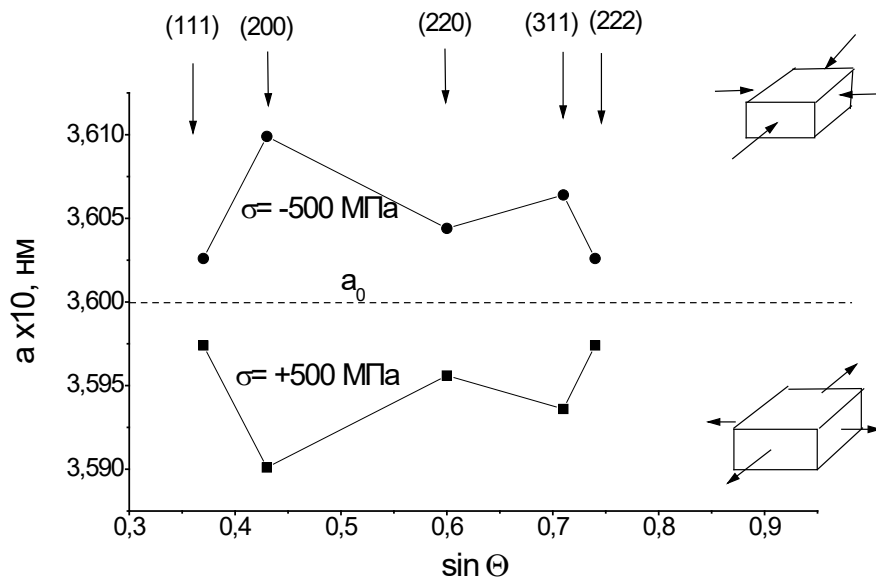
Зная величину остаточных напряжений, можно вычислить параметр решетки ( $a_0$ ) за вычетом вклада упругих напряжений:

$$a_0 = a_{hkl} / (1 + 2\sigma K_{hkl}). \quad (5-30)$$

Рассчитанный по (5-30) параметр кристаллической решетки  $a_0$  для различных рефлексов  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe составляет 2,89 Å для  $\alpha$ -Fe при  $\sigma_{\text{ост}} = \pm 450$  МПа и 3,60 Å для  $\gamma$ -Fe при  $\sigma_{\text{ост}} = \pm 500$  МПа (рисунок 5-13). Этот рисунок демонстрирует влияние на параметр решетки, рассчитанный для различных  $(hkl)$ -рефлексов, упругих напряжений различного знака.



а)



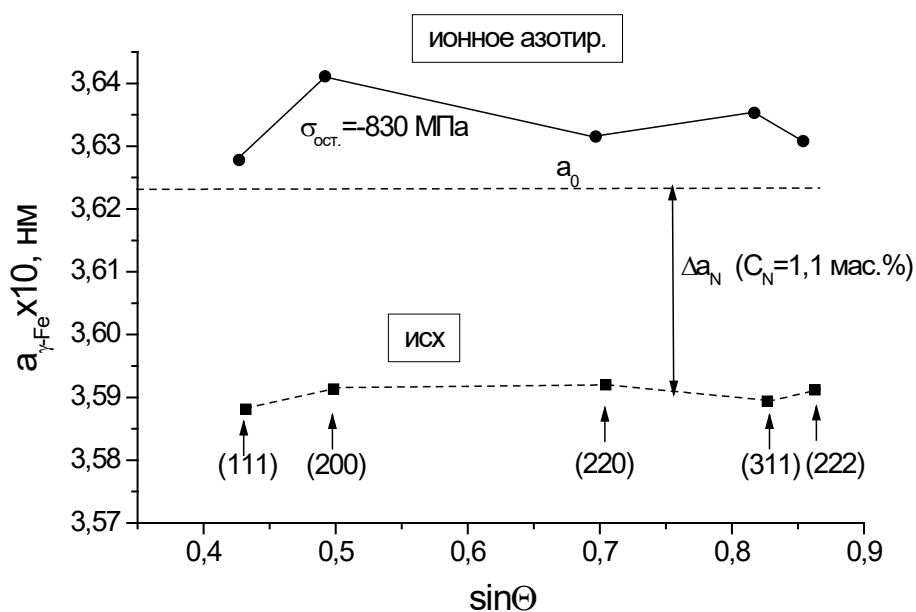
б)

**Рисунок 5-13.** Параметры решетки, рассчитанные из уравнения (5-30) на основании  $(hkl)$ -рефлексов с учетом остаточных напряжений сжатия и растяжения в  $\alpha$ -Fe (а) и  $\gamma$ -Fe (б)

Знание параметров кристаллической решетки позволяет определить величину остаточных напряжений и состав твердого раствора внедрения азота в решетке аустенита и мартенсита. Разработанная нами методика была отработана для коррозионностойких сталей аустенитного (12X18H10T) и мартенситного (ЭИ961) классов, подвергнутых ионному азотированию. Ионное азотирование проводили вакуумно-дуговым методом в модифицированной установке «Булат»

в смеси аргона и азота при температуре 600 °С в течение 60 мин. Перед азотированием образцы подвергали шлифовке, промывке ацетоном и ионной очистке аргоном в камере установки «Булат».

В сталях аустенитного класса при ионном азотировании образуется твердый раствор азота в аустените, что приводит к увеличению параметра кристаллической решетки. При этом также формируются остаточные напряжения. На рисунке 5-14 приведены значения параметра решетки  $\gamma$ -Fe для стали 12X18H10T, вычисленных для различных межплоскостных расстояний ( $hkl$ ).



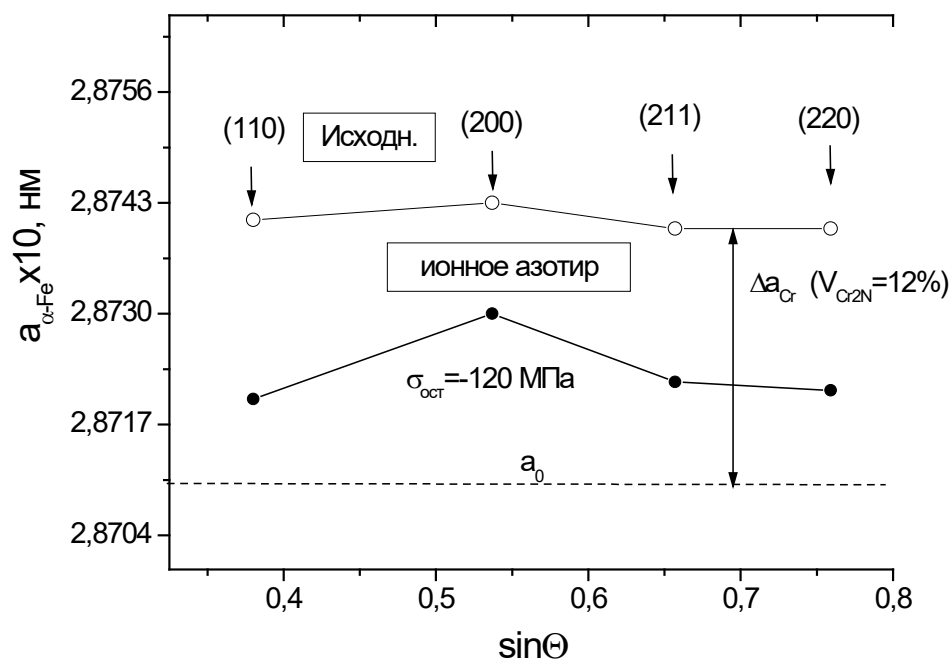
**Рисунок 5-14.** Изменение параметров решетки  $\gamma$ -Fe для стали 12X18H10T после ионного азотирования

Можно отметить, что в результате ионного азотирования период решетки  $\gamma$ -Fe увеличивается, причем это увеличение различно для периодов решетки, вычисленных из различных межплоскостных расстояний, то есть для зерен разных ориентировок по отношению к плоскости образца. Это свидетельствует о том, что наряду с увеличением содержания азота в твердом растворе в поверхностном слое присутствуют остаточные напряжения. Сопоставление характера ориентационной зависимости периодов решетки,

приведенной на рисунке 5-14, с данными рисунка 5-13 показывает, что эти напряжения – сжимающие, поскольку максимальный период решетки соответствует периоду, рассчитанному из межплоскостного расстояния для рефлекса (200), которое соответствует самому «мягкому» направлению в решетке Fe и для которого при сжатии в плоскости образца характерна самая большая деформация решетки. По уравнению (5-30) рассчитали величину остаточных напряжений, она составила –830 МПа. Период кристаллической решетки  $a_0$ , скорректированный на величину упругих напряжений, оценили по уравнению (5-28), он показан штриховой линией на рисунке 5-14. Такое увеличение периода решетки аустенита (с 3,59 до 3,62 Å) соответствует увеличению содержания азота на 1,1% (мас.).

Таким образом, с помощью нашей методики мы можем разделять эффекты изменения периодов решетки в результате растворения в твердом растворе элементов внедрения и остаточных напряжений. Это позволяет, в частности, контролировать содержание азота при таких способах поверхностного легирования, как ионное азотирование. В результате проведенного исследования показано, что с помощью ионного азотирования в аустенитных сталях можно получить сверхвысокое содержание азота, более чем вдвое превышающее его равновесную концентрацию в сталях (0,52 мас. %), при этом для реализации такой концентрации в слитке требуются достаточно сложные технологии.

В мартенситных сталях ионное азотирование не приводит к изменениям параметра решетки из-за низкой растворимости азота в  $\alpha$ -Fe, обусловленной образованием твердого раствора внедрения. Однако параметр решетки  $\alpha$ -Fe изменяется с изменением состава твердого раствора замещения нитридообразующими элементами в стали, в данном случае хрома (рисунки 5-15).



**Рисунок 5-15.** Изменение параметра решетки  $\alpha$ -Fe стали ЭИ961 после ионного азотирования

Эффект обусловлен уменьшением содержания хрома в твердом растворе в результате образования нитридов хрома ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), и он может быть использован для оценки количества выделившихся нитридов, поскольку зависимость параметров решетки  $\alpha$ -Fe от содержания хрома известна [154]. Кроме этого, характер изменения параметров решетки  $\alpha$ -Fe после ионного азотирования свидетельствует о наличии в  $\alpha$ -Fe остаточных напряжений сжатия, сформированных при выделении нитридов хрома.

**Таблица 5-10.** Остаточные напряжения, концентрация азота и объемная доля нитрида  $\text{Cr}_2\text{N}$  в поверхностном слое сталей 12X18H10T и ЭИ961 после ионного азотирования

Сталь	$a_{\text{исх. сост.}}, \text{ \AA}$	Ионное азотирование			
		$\sigma_{\text{ост}}, \text{ МПа}$	$a_0, \text{ \AA}$	$\Delta C_{\text{N}}, \% (\text{мас.})$	$V_{\text{Cr}_2\text{N}}, \% (\text{об.})$
12X18H10T	3,591	-830	3,623	1,1	—
ЭИ961	2,874	-120	2,871	—	12,0

Определенные по соотношениям (5-30) и (5-31) значения остаточных напряжений, концентрации азота в стали 12X18H10T и объемной доли нитрида хрома в стали ЭИ961 приведены в таблице 5-10.

### 5.7. Выводы по главе 5

1. Стабильность аустенита, которая характеризуется большой разницей свободных энергий ГЦК/ОЦК-структур и большой склонностью к атермическому  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ -превращению из-за увеличения ЭДУ при легировании азотом, для ВАС выше, чем для традиционной аустенитной стали.
2. Эффективной характеристикой деформационной стабильности аустенита является параметр  $Md_{30}$  – температура, при которой распадается 50% аустенита при деформации на 30%, позволяющий количественно оценить влияние легирующих элементов на коррозионную стойкость коррозионностойких сталей, при этом обнаружены корреляции этого параметра с различными механическими характеристиками, в частности с температурой вязко-хрупкого перехода ( $t_{ВХП}$ ).
3. Особенностью параметра  $Md_{30}$  является тот факт, что расчетные значения этого параметра для высокостабильных ВАС являются виртуальными и могут достигать  $-1000$  °С. Это показывает, что параметр  $Md_{30}$  представляет собой условную величину, тем не менее его можно использовать для оценки влияния легирующих элементов на коррозионную стойкость аустенитных сталей.
4. Для азотистых аустенитных сталей прогнозирование величины  $t_{ВХП}$  только на основании количественных корреляций с содержанием азота или азота и углерода в сталях не дает точных результатов, при этом отклонение прогнозируемого расчетного значения  $t_{ВХП}$  от экспериментально полученного зависит от содержания азота. Для высоких концентраций азота (0,8–1,2%) характерно отрицательное отклонение, а для меньших концентрации азота (0,5–0,58%) отклонение положительное.
5. Показана эффективность прогнозирования  $t_{ВХП}$  азотистых сталей на основе зависимости этой величины от параметра стабильности аустенита ( $Md_{30}$ ) для ВАС.
6. Для азотистых сталей с повышенной стабильностью аустенита по сравнению с традиционными аустенитными сталями условия применимости параметра  $Md_{30}$  не выполняются, однако этот параметр можно эффективно использовать для качественного сопоставления сплавов разного состава, никак не связывая его с реальной температурной шкалой.

7. Показано, что для высокоазотистых аустенитных сталей объемный эффект мартенситного превращения при распаде метастабильного аустенита в результате пластической деформации может быть отрицательным. Это может приводить к формированию растягивающих напряжений, что отличает ВАС от традиционных аустенитных сталей, для которых этот объемный эффект всегда положительный и приводит к формированию сжимающих напряжений, компенсирующих растягивающие напряжения термической природы в сварных швах и слитках.

8. Расчетным путем оценено влияние основных легирующих элементов в азотистых сталях на величину объемного эффекта превращения  $\gamma \rightarrow (\alpha + \text{Cr}_2\text{N})$ .

9. Показано, что хром и никель практически не влияют на объемный эффект превращения, наиболее сильное влияние на увеличение его отрицательного значения оказывает углерод, абсолютное влияние которого ограничено его малым содержанием, и поэтому реально отрицательный объемный эффект определяется содержанием азота и марганца.

10. Расчеты показали, что для сталей, содержащих менее 0,6% N и менее 30% Mn объемный эффект превращения будет положительным. Объемный эффект становится отрицательным только при превышении содержания марганца в стали определенной критической величины.

11. Ограничения по содержанию марганца актуальны для ВАС, содержащих более 0,6% N, а с учетом того, что реально в этих сталях содержится менее 20% Mn, ограничения касаются сталей, содержащих более 0,8% N. Однако с учетом возможного наличия на поверхности металла растягивающих термических напряжений эти критические значения могут сдвигаться в сторону меньших содержаний азота.

12. Для исследованных составов повышение содержание марганца снижает температуру ликвидус и солидус и расширяет температурный интервал существования  $\gamma$ -фазы. Переход в жидкое состояние осуществляется из  $\delta$ -области при содержании марганца менее 12% и из  $(\delta + \gamma)$ -области при большем его содержании. Содержанию 12% Mn соответствует наибольший температурный интервал между линиями ликвидус и солидус. Нижней температурной границей существования  $\gamma$ -фазы является верхняя граница существования фазы  $\text{Cr}_2\text{N}$ , которая практически не изменяется

с изменением содержания марганца и, как следствие, азота. Аналогично себя ведет верхняя температурная граница области существования фазы  $Me_{23}C_6$ . Следует отметить сильную зависимость от содержания марганца температуры существования охрупчивающей  $\sigma$ -фазы. Данное обстоятельство особенно важно при проведении термопластической обработки стали.

13. Знак и величина остаточных напряжений, возникающих при распаде аустенита в процессе пластической деформации, очень важны. Эти напряжения более опасны, чем возникающие при технологических операциях, поскольку «технологические» напряжения релаксируют уже на ранних стадиях эксплуатации, а остаточные напряжения деформационного происхождения возрастают в процессе увеличения нагружения.

14. Знак остаточных напряжений, возникающих при распаде метастабильных фаз, очень важен также для многих технологических операций, таких как сварка, выплавка слитков, литье и термообработка.

15. Для мартенситных и аустенитных сталей разработана оригинальная методика разделения вкладов в величину периода решетки от образования твердого раствора замещения (для мартенсита) и внедрения (для аустенита) и от действия упругих остаточных напряжений, основанная на учете анизотропии упругих модулей ОЦК- и ГЦК-решеток мартенсита и аустенита соответственно.

16. Предложена новая технология ионного азотирования мартенситных коррозионностойких сталей с контролируемыми характеристиками, к которым относятся сжимающие остаточные напряжения и количество нитрида хрома в поверхностном слое.



## ГЛАВА 6. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЗОТИСТЫХ СТАЛЕЙ СО СТРУКТУРОЙ АУСТЕНИТА

### 6.1. Направления дальнейших исследований

К настоящему времени разработано много способов введения в сталь заданных концентраций азота, вплоть до соответствующих максимальной его растворимости в аустените, легированном углеродом, никелем, хромом, марганцем, молибденом при изменении их концентрации в широких пределах. Доведены до промышленного применения технологии плавки и кристаллизации расплава ВАС в условиях повышенного давления азота, что позволяет повысить его растворимость и получение сверхравновесного содержания. При этом не до конца исследована роль указанных и других легирующих элементов в формировании и стабилизации аустенитной структуры ВАС, недостаточно четко определено рациональное содержание этих элементов, обеспечивающее необходимые и достаточные свойства стабильно аустенитных ВАС для их эффективного практического применения. Кроме этого, недостаточно исследована эффективность легирования ВАС элементами или комплексами элементов, формирующими дисперсные фазы при температурах выше температуры начала кристаллизации расплава и воздействующими на структуру слитка. Едва ли можно считать исследованной роль микролегирующих добавок в формировании структуры и свойств ВАС.

Для решения перечисленного комплекса задач целесообразно дальнейшее развитие работ по получению надежных данных о механизмах влияния структурного состояния на физико-химические свойства ВАС. Следует уверенно констатировать, что возможности повышения технологических, механических и коррозионных свойств ВАС за счет рационального использования термопластических способов обработки далеко не исчерпаны. позволяющих активно воздействовать на формирование зеренной структуры аустенита, типы и скорость

образования избыточных фаз. Лишь единичные сведения имеются о влиянии на определяющие свойства ВАС элементов, растворяющихся в аустените и при этом не относящихся к традиционным легирующим добавкам, например, меди, вольфрама, кобальта.

Исследования присущих ВАС отрицательных особенностей, связанных с развитием фазовых превращений и изменений структурного состояния под действием различных внешних воздействий, очень важны для объективной оценки перспектив применения таких сталей. К настоящему времени известно, что с увеличением содержания азота резко возрастает скорость образования фаз и повышается верхняя температурная граница фазовой области, соответствующая выделению нитридов хрома из аустенита, кроме этого, снижается нижняя температурная граница однофазной области  $\gamma$ -твердого раствора, в которой предпочтительно проводить горячую деформацию, в результате уменьшается интервал между нижней границей стабильного аустенита и началом выделения нитридов хрома. Это затрудняет проведение горячей пластической деформации, особенно в промышленных условиях, поскольку практически невозможно избежать выделения нитридов хрома, отрицательно влияющих на прочность, пластичность и вязкость, вплоть до перевода стали в категорию нетехнологичных. Для конкретных применений, таким образом, требуется четко знать предельно допустимые концентрации азота, которые в меньшей мере зависят от концентрации других легирующих элементов.

Объективным показателем наличия перспектив ВАС как сталей многоцелевого использования можно считать возрастающее число публикаций, посвященных разносторонним исследованиям ВАС. Эти работы позволяют в первом приближении наметить проблемы, решение которых позволит повысить практическую значимость ВАС для многих областей современной промышленности. По мнению китайских специалистов, изложенному в обзоре [173], наиболее перспективными являются три научных направления, по которым следует развивать как фундаментальные, так и прикладные исследования ВАС: это высококачественные стали, ресурсосберегающие стали, а также биологически совместимые

стали. Такое мнение во многом совпадает с мнением автора настоящей работы. Однако понятие «высококачественные стали» является весьма широким, и его можно использовать для характеристики ВАС любого состава и назначения. Можно все же полагать, что в упомянутом обзоре авторы имели в виду, прежде всего, ВАС, обладающие повышенными механическими свойствами и коррозионной стойкостью.

Проблемы, имеющие первостепенное значение для целесообразного использования ВАС, связаны с необходимостью разработки эффективных процессов сварки, установлением надежных способов соединения ВАС с другими металлическими и неметаллическими материалами, с получением композиционных материалов с использованием ВАС, созданием различных методов обработки поверхности ВАС для обеспечения требуемых функциональных свойств. Не менее важными для изучения и последующего использования ВАС являются представляющиеся перспективными вопросы их поведения в условиях кавитации, высокоскоростных ударных воздействий, износа при трении.

Особого внимания заслуживает развитие работ по оценке возможности использования ВАС в условиях нейтронного облучения. При отсутствии в составе ВАС никеля и молибдена, который может быть заменен вольфрамом в эквивалентных количествах, значительно уменьшится, по сравнению с традиционными хромоникелевыми и хром-никель-молибденовыми аустенитными сталями, количество образующихся под действием нейтронов долгоживущих радионуклидов, что, например, должно упростить хранение и утилизацию отработавшего ресурс металла атомных реакторов.

Заслуживает внимания дальнейшее развитие исследований структуры, фазовых превращений и физико-механических свойств, а также установление областей рационального применения аустенитных сталей, легированных одновременно азотом и углеродом в количествах 0,2–0,4% каждого. Такие стали уступают низкоуглеродистым высокоазотистым сталям по коррозионной стойкости, но в связи с относительно низкой стоимостью и доступностью производства имеют основания для широкого использования.

Было бы преувеличением считать, что ВАС смогут в недалеком будущем полностью заменить традиционные коррозионностойкие стали. Несомненно, однако, что существует широкая ниша для применения ВАС в различных областях современной техники. Обоснованных причин для этого заключения несколько. Все они определяются тем фактом, что ВАС, в отличие от других коррозионностойких сталей аустенитного класса, образуют ГЦК-структуру в результате легирования азотом – элементом внедрения, а не элементами замещения, как традиционные аустенитные стали. Этот факт следует рассматривать и как основную особенность, существенно усложняющую замену традиционных аустенитных сталей на ВАС во многих отраслях промышленности.

Нецелесообразно затрачивать научные силы на разработку ВАС для целенаправленного применения в таких эксплуатационных условиях, которые не могут обеспечивать стабильность их структуры и свойств в силу особенностей поведения внедренных атомов азота. Важнейшими факторами на современном этапе работ по созданию ВАС целевого назначения являются технологические трудности, связанные с расширением областей промышленного применения ВАС, прежде всего, для качественных крупногабаритных деталей и изделий. Нельзя не отметить, что в России уже получены положительные результаты при изготовлении из новых композиций ВАС толстых листов для специального судостроения (ЦНИИ КМ «Прометей»). Развиваются работы по изготовлению из них изделий с применением сварки.

Как отмечено в работе [71], со сваркой ВАС связаны значительные проблемы, сдерживающие широкое применение ВАС в технике. Самая сложная из них заключается в необходимости предотвратить деазотирование при сварке, которое вызывает пористость. Задачи исследований, посвященные сварке ВАС, сосредоточены на определении наиболее эффективного способа сварки (лазерной, гибридной лазерной, двухсторонней в среде защитного газа). Можно полагать также, что качество сварных соединений в определенной степени удастся улучшить путем выбора материалов сварочных электродов, обладающих свойством

стабилизировать аустенит, например, вводом в их состав повышенного содержания никеля.

На пути преодоления трудностей, возникающих при широкомасштабном применении ВАС в современных условиях, несомненно значительные экономические затраты. Именно они могут отрицательно повлиять на темпы промышленного освоения ВАС.

Следует отметить существующие сложности технологических процессов получения беспористых слитков ВАС, имеющих однородное распределение азота по объему. Расширение температурного интервала горячей пластической обработки можно также оценить как основную научно-техническую задачу, решение которой необходимо для экономически оправданного применения ВАС без потери их преимуществ в уровне прочности и коррозионной стойкости. Одно из наиболее важных направлений исследований ВАС должно концентрироваться на проблемах достижения успешного перехода от опытных работ, в которых намечаются пути улучшения вязкости и пластичности ВАС при горячей пластической обработке, к массовому производству. При этом, несомненно, должны быть учтены факторы экономичности такого перехода.

К настоящему времени для некоторых особо прочных массивных изделий (бандажных колец для электрогенераторов, утяжеленных буровых труб) удалось разработать и применить в заводских условиях дорогостоящие, но все же экономически выгодные процессы выплавки слитков массой до 20 т из ВАС и их дальнейшей пластической и механической обработки. Эти достижения, по-видимому, являются в настоящее время наиболее значимыми при оценке промышленного использования ВАС для крупногабаритных изделий. Имеются также сведения о том, что азотосодержащие аустенитные стали (без указания их назначения и сведений о способах производства) изготавливаются в промышленном масштабе некоторыми китайскими сталеплавильными компаниями.

При выборе комплекса легирующих ВАС элементов необходимо учитывать доступность этих элементов для страны-производителя. Так, например, общепринятой тенденцией в выборе системы легирования у европейских и

китайских специалистов является стремление к полному отказу от использования для ВАС никеля, с одной стороны, и использования высокого содержания марганца, с другой. С учетом климатических условий и наличия больших запасов никеля в РФ рациональное использование его как элемента, снижающего температуру вязко-хрупкого перехода, представляется во многих случаях оправданным. К тому в нашей стране же еще не освоены доступные для разработки в ближайшие годы значительные месторождения марганца. Это вызывает необходимость его импорта, что делает экономически нецелесообразным легирование ВАС марганцем в количествах, превышающих минимально допустимые.

Следует учитывать, что экономное легирование марганцем ВАС снижает растворимость азота в аустените, что уменьшает его стабильность и в некоторой степени прочностные свойства ВАС. При этом уменьшение содержания азота в ВАС снижает температуру вязко-хрупкого перехода и замедляет процесс прерывистого распада, а стабильность аустенита можно компенсировать введением некоторого количества никеля. Таким образом, для надежности и экономичности эксплуатации изделий из ВАС в условиях России и некоторых других стран с относительно холодным климатом количество марганца в ВАС целесообразно иметь минимально допустимым, и является экономически и функционально оправданным введение в их состав некоторого количества никеля. При организации производства ВАС целесообразно также учитывать возможную взаимозаменяемость легирующих элементов и таких как W, Mo, V, Nb, PЗМ, при экономической обоснованности.

## **6.2. Основные принципы создания перспективных ВАС**

Анализ и обобщение полученных в работе экспериментальных и теоретических результатов позволил сформулировать основные принципы создания высокоазотистых аустенитных сталей с уникальным сочетанием высоких механических свойств и коррозионной стойкости [174].

1. Впервые положен в основу анализа структуры и свойств ВАС тот факт, что ГЦК-фаза в этих сталях формируется внедренными атомами азота, тогда

как аустенитная (ГЦК) фаза традиционных высоколегированных сталей формируется и стабилизируется в результате легирования железа элементами, образующими твердые растворы замещения. Принципиальное различие между традиционными сплавами на основе железа, имеющими ГЦК-решетку, и ВАС определяется тем, что первые следует рассматривать как твердые растворы замещения, а вторые – как твердые растворы внедрения, обладающие более высокими прочностными характеристиками. Это различие оказывает решающее влияние на все процессы, вызывающие структурно-фазовые превращения и, следовательно, формирующие физико-химические свойства ВАС. Его следует рассматривать как основополагающее при формулировке принципов разработки ВАС.

2. При разработке ВАС, обладающих высокой прочностью и коррозионной стойкостью, целесообразно использовать в качестве основы для легирования традиционные композиции системы Fe–Cr–Ni аустенитного класса, уменьшая в них содержания никеля вплоть до полного исключения. Введение в состав стали азота, который является наиболее эффективным стабилизатором  $\gamma$ -фазы, позволяет повысить прочность и коррозионную стойкость практически без потери пластичности и вязкости, а также снизить стоимость стали, прежде всего за счет экономии никеля.
3. Принципиально важным является сохранение в ВАС установленного для традиционных хромоникелевых сталей содержания хрома, существенно увеличивающего растворимость азота в аустените. Как следует из результатов, приведенных в главах 2–4, содержание хрома не должно быть меньше 12%, что обеспечивает высокую коррозионную стойкость, а максимальное его содержание ограничено 18–20%. Большее содержание приводит к образованию  $\sigma$ -фазы и  $\delta$ -феррита в температурном интервале, необходимом для реализации технологических и эксплуатационных процессов.
4. Как показали результаты экспериментального изучения стабильности аустенита в широком интервале температур, включая криогенные (см.

- главу 2), легирование ВАС марганцем в пределах концентраций от 8–10 до 18–20% сохраняет его способность стабилизировать аустенит и увеличивать растворимость азота в аустените без образования  $\alpha'$ -мартенсита.
5. При введении легирующих добавок следует ограничивать содержание углерода концентрацией, при которой не происходит образования карбида  $M_{23}C_6$  при термической обработке и последующей эксплуатации (см. главу 3).
  6. Легирование ВАС молибденом до 2% и в исключительных случаях до 5–6% создает условия для обеспечения высокого сопротивления локальным видам коррозии (см. главу 4). При этом необходимо компенсировать отрицательную роль молибдена как ферритобразующего элемента. Этого можно достичь путем дополнительного легирования ВАС элементами, вызывающими стабилизацию  $\gamma$ -фазы.
  7. Следует учитывать зависящие от концентрации азота в стали особенности его влияния на фазовые превращения и механические свойства, которые могут приводить к деградации характеристик, присущих аустениту традиционных хромоникелевых сталей. В частности, следует учитывать вероятность появления вязко-хрупкого перехода в аустенитной области при сохранении ГЦК кристаллической решетки (см. главу 3), а также развития фазовых превращений мартенситного типа (см. главы 2 и 5).
  8. При оптимизации состава ВАС необходимо учитывать, что с увеличением содержания азота в стали расширяется как температурная область существования, так и скорость образования нитрида хрома (см. главу 2). Это приводит к уменьшению интервала между температурой нижней границы существования фазовой области «аустенит +  $\delta$ -феррит» и температурой верхней границы области образования нитрида хрома, которая при содержании азота в ВАС более 0,8–1,0% не превышает 150 °С. Она составляет менее 100 °С при более высоких концентрациях азота. Это обстоятельство существенно затрудняет или делает практически невозможным



проведение высокотемпературной пластической деформации в связи с образованием выделений нитрида хрома.

9. При введении в сталь азота необходимо учитывать, что при его содержании более 0,7% температура вязко-хрупкого перехода стали может находиться выше  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (см. главу 3). В случае если содержание азота в стали превышает 0,9%, вязко-хрупкий переход, как правило, наблюдается при температурах выше комнатной, что заметно ограничивает перспективы практического использования таких ВАС.
10. Как показано в главах 2 и 3, сохранение в стали никеля в небольших (обычно 2–4%) концентрациях способствует снижению температуры вязко-хрупкого перехода и температурного интервала протекания мартенситного превращения, что целесообразно при условии ограничения концентрации азота и необходимости минимизации содержания углерода и марганца. При этом необходимо учитывать некоторое увеличение стоимости стали.
11. Введение в сталь более 0,10–0,15% азота, кроме всего прочего, снижает, как показано в главе 2, ЭДУ в аустените, что повышает способность материала к деформационному упрочнению в процессе пластического деформирования.
12. Как показано в главе 2, необходимость введения в сталь дорогостоящих компонентов с целью повышения ее прочности (Mo, V, Nb) можно компенсировать оптимизацией режима предварительной термической обработки.
13. Наиболее значимым процессом фазовых превращений в ВАС при термическом воздействии является распад  $\gamma$ -твердого раствора с образованием нитридов хрома. Данный процесс наиболее интенсивно протекает при температурах 650–1000  $^{\circ}\text{C}$ . Он может начинаться с образования зернограничных и внутрезеренных частиц нитрида хрома. Выделение отдельных зернограничных и внутрезеренных частиц  $\text{Cr}_2\text{N}$  преобладает при температурах, близких к температуре начала рекристаллизации ВАС (более 900  $^{\circ}\text{C}$ ). При

более низких температурах развивается образование перлитоподобных колоний с пластинчатыми частицами  $\text{Cr}_2\text{N}$  по механизму прерывистого распада азотистого аустенита (см. главы 2, 3). Прерывистый распад азотистого аустенита происходит путем образования пластинчатых выделений  $\text{Cr}_2\text{N}$  с прослойками аустенита, обедненного азотом, параметр его кристаллической решетки и твердость меньше, чем у исходного аустенита  $\gamma$ . Наибольшая скорость прерывистого распада отмечена при  $850^\circ\text{C}$ .

14. Легирование нитридо- и карбидообразующими элементами может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на свойства ВАС. Так, легирование ниобием позволяет измельчать зерно в процессе кристаллизации стали, введение ванадия в количествах 0,15–0,5% дает возможность получить при отжиге в диапазоне температур  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$  дисперсные выделения  $\text{VN}$ , которые тормозят рост зерна в процессе рекристаллизационного отжига. Введение ванадия в количестве  $V/N \geq 1$  (содержание элементов в ат. %) [11] позволяет минимизировать, или даже подавить, процесс прерывистого распада. Введение титана в состав ВАС даже при малом количестве азота приводит к образованию в жидком металле нитридов (карбонитридов) титана. После кристаллизации они не склонны к коалесценции и могут образовывать скопления, которые существенно уменьшают вязкость ВАС. Введение алюминия, как легирующего элемента, либо в процессе раскисления при выплавке приводит к образованию строчечных включений  $\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , располагающихся в основном по границам зерен и двойников, что также снижает механическую вязкость и пластические свойства ВАС [97]. В таблице 6-1 обобщены основные функции легирующих элементов с учетом особенностей структурно-фазового состояния ВАС, а также в зависимости от состава и способов термической и термопластической обработок.

Таблица 6-1. Назначение и роль легирующих элементов в формировании свойств ВАС [97]

Элемент	Диапазон легирования, % (мас.)	Цель легирования	Недостатки	Особенности
1	2	3	4	5
Хром	12–22	Повышение растворимости азота Повышение коррозионной стойкости	Образование $\delta$ - и $\sigma$ -фазы	Прерывистый распад азотистого аустенита в диапазоне температур 650–950 °С
Марганец	8–12	Повышение растворимости азота	Снижение ЭДУ до уровня образования $\epsilon$ -мартенсита деформации Токсичность при сварке Импорт марганца	Образование $\delta$ -феррита в диапазоне температур 1350–1450 °С при содержании более 12%
Никель	0–8	Стабилизация аустенита Повышение ударной вязкости при низких температурах	Снижение растворимости азота	Нет
Молибден	0–6	Повышение коррозионной стойкости Повышение растворимости азота	Образование $\delta$ - и $\sigma$ -фазы	Нет
Ванадий	От 0 до $V/N^* \geq 1$	Подавление прерывистого распада азотистого аустенита. Измельчение зерна при рекристаллизации Повышение растворимости азота.	Образование $\delta$ -фазы	Возможно дисперсионное упрочнение фазой $V(C,N)$
Ванадий	От 0 до $V/N^* \geq 1$	Подавление прерывистого распада азотистого аустенита. Измельчение зерна при рекристаллизации Повышение растворимости азота.	Образование $\delta$ -фазы	Возможно дисперсионное упрочнение фазой $V(C,N)$
Ниобий	0–0,15	Измельчение зерна при кристаллизации слитка Повышение растворимости азота	Образование $\delta$ -фазы	Возможно дисперсионное упрочнение фазой $Nb(C,N)$
Титан	–	Нет	Образование склонного к коагуляции $Ti(C,N)$ при температуре жидкого металла	Нет

Продолжение таблицы 6-1

1	2	3	4	5
Кремний	< 0,4	Раскисление	Снижение растворимости азота Образование $\delta$ - и $\sigma$ -фазы	Введение до 3–4% в жаропрочные стали
Алюминий	–	Раскисление	Образование строчечных частиц AlN и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> по границам аустенитных зерен	Нет
Вольфрам	0–12%	Повышение коррозионной стойкости Повышение растворимости азота	Образование $\delta$ - и $\sigma$ -фазы	Аналогичен молибдену. Требуется практически в два раза больше по массе для достижения аналогичной коррозионной стойкости
Углерод	< 0,05%	Нет	Снижение растворимости азота	Образование фаз Mex(C,N) <sub>y</sub>

\* Содержание V и N в ат. %.

### 6.3. Предпочтительные области применения перспективных высокоазотистых аустенитных сталей

- Среди отраслей целесообразного применения ВАС в первую очередь можно рассматривать энергетическое машиностроение, где стали данного класса уже применяются для изготовления немагнитных высокопрочных деталей электрогенераторов.
- Перспективным представляется также использование ВАС в добывающей промышленности как материала утяжеленных труб для глубокого бурения.
- Можно отметить возможные преимущества ВАС как материала для конструкций, работающих в условиях длительного воздействия ионизирующего излучения.
- Благодаря многоступенчатому формированию избыточных фаз, характерному для ВАС и зависящему от различий в скорости их выделения, представляется возможным увеличить временной интервал процесса образования стоков радиационных дефектов, воздействуя таким образом на развитие процесса распухания стали.

- В медицине безникелевые ВАС можно рассматривать как замену титановых и кобальтовых функциональных сплавов.
- В военной и специальной технике ВАС эффективно использовать как материал отдельных узлов и деталей вооружения, а благодаря сочетанию прочности с высокой вязкостью – в качестве высоковязкой составляющей комбинированной брони.

Предпочтительное применение ВАС приведено в таблице 6-2.

**Таблица 6-2.** Предпочтительное применение ВАС, содержащих 0,5–0,8% N [162]

Система легирования	Предпочтительное применение
Fe–Cr–Mn	В деформированном состоянии при климатических температурах
Fe–Cr–Mn–Ni	В деформированном состоянии, возможно при низких до -100 °С температурах
Fe–Cr–Mn–Ni–Mo	В деформированном состоянии, при необходимости повышенной коррозионной стойкости
Fe–Cr–Mn–Ni–V–Nb	В отожженном состоянии
Fe–Cr–Mn–Ni–Mo–V–Nb	В отожженном состоянии при необходимости повышенной коррозионной стойкости

#### 6.4. Выводы по главе 6

1. На основании результатов, полученных в настоящей работе и изложенных в предыдущих главах, сформулированы общие принципы формирования структурно-фазовых состояний ВАС при термических и деформационных воздействиях.
2. Сформулированы и обоснованы общие принципы легирования ВАС различными химическими элементами с целью управления структурой и свойствами этих сталей.
3. На основании общих принципов легирования предложены целесообразные области практического применения ВАС различных систем легирования, обладающих заданным комплексом физико-химических и механических свойств после оптимальных режимов деформационно-термической обработки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Сформулированы общие принципы формирования структурно-фазовых состояний высокоазотистых аустенитных сталей (ВАС) при термических и деформационных воздействиях. Установлены общие подходы к выбору легирующих элементов с целью управления структурой и свойствами сталей. Предложены возможные области практического применения ВАС различных систем легирования, обладающих заданным комплексом свойств после оптимальных режимов деформационно-термической обработки.

2. Методами световой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа, магнитометрии и дилатометрии детально изучены структурно-фазовые превращения в высокопрочных ВАС с различным содержанием азота и легирующих элементов, таких как 0X20Г12Н4, 02Х20АГ14Н8МФ, 02Х20АГ12Н4, 02Х20АГ10Н4МФБ, 04Х22Г12Н4АМФ, 04Х22АГ17Н8М2Ф, 05Х20АГ10Н3МФ, 05Х21Г9Н7АМФ и 05Х22АГ15Н8М2Ф, в зависимости от режимов кристаллизации, закалки, горячей деформации и старения. Установлено существование сталей, обладающих высокой и низкой чувствительностью характеристик зеренной структуры аустенита к температурному режиму нагрева под закалку.

3. Применительно к ВАС типа 0X20Г12Н4, дополнительно легированным молибденом, ванадием и ниобием, показано, что кратковременные тепловые выдержки при 900-1200 °С способны целенаправленно влиять на процесс собирательной рекристаллизации для получения необходимого размера зерна аустенита, влияющего на твердость (прочность) стали в соответствии с зависимостью Холла–Петча. Установлено, что существуют температурно-временные режимы термической обработки, после которых структура зерен аустенита менее легированной стали сравнима со структурой стали, легированной Mo, V и Nb, при близких значениях прочности.

4. Установлено влияние температур начала и окончания горячей прокатки на структуру и механические свойства аустенитных сталей, содержащих различное количество азота. Показано, что оптимальные механические свойства стали 05X21Г9Н7АМФ с более высоким содержанием азота (0,56%) могут быть достигнуты путем горячей прокатки с суммарным обжатием 70% при температурах начала и конца прокатки 1100 и 900 °С соответственно, при этом достигается благоприятное сочетание полосчатой и равноосной фрагментированной структуры аустенита.

5. На основе результатов термодинамического анализа определены значения энергии активации роста зерен аустенита в процессе высокотемпературных термических обработок для ВАС различного состава. Установлено, что энергия активации роста зерна аустенита при рекристаллизации в интервале температур 900–1100 °С определяется в первую очередь зернограницной диффузией основных компонентов сплава, а при температурах 1100–1200 °С преобладают процессы объемной диффузии.

6. Методом просвечивающей электронной микроскопии путем анализа ширины расщепления скользящих дислокаций в  $\gamma$ -фазе определены значения ЭДУ для азотистых сталей различного химического состава. На основании полученных результатов показано, что снижение значения ЭДУ в исследованных сталях приводит к росту их прочностных свойств. Для всех исследованных составов ВАС элементы внедрения (углерод и азот) увеличивают значение ЭДУ. Аналогично аустенитообразующие элементы (никель и марганец) при совместном содержании их в изученных ВАС увеличивают ЭДУ пропорционально их концентрации.

7. Показано, что процессы старения азотистых сталей при отжиге в интервале 500–800 °С приводят к гомогенному распаду пересыщенного  $\gamma$  – твердого раствора (для стали 04X22АГ17Н8М2Ф при 500 °С) с образованием изоморфных частиц нитрида CrN. Установлено, что при высоком содержании марганца (около 17%) аустенитная фаза сохраняет свою стабильность вплоть до криогенных температур. При более низком содержании этого элемента охлаждение до криогенных температур вызывает протекание мартенситного превращения  $\gamma \rightarrow \alpha'$ .

8. На примере стали 02X20АГ10Н4МФБ показано, что варьирование режима термической обработки в температурном интервале 550-1200 °С непосредственно послековки позволяет получить широкий спектр механических свойств высокоазотистой аустенитной стали. Установлены общие закономерности процессов деформационного упрочнения. Максимальное значение этой характеристики достигается после отжига при температуре 1000 °С продолжительностью 1–2 ч.

9. Исследование усталостной прочности стали 05X22АГ15Н8М2Ф-Ш после различных видов термомеханической обработки показало, что максимальная долговечность и более высокий предел выносливости (500 МПа) реализуется после прокатки. Методом фрактографии установлено, что практически во всех случаях зарождение усталостной трещины в стали 05X22АГ15Н8М2Ф-Ш происходит в поверхностных слоях по сдвиговому механизму, а ее распространение связано с образованием квазивязких усталостных бороздок и с частичным растрескиванием у вершины распространяющейся трещины. Установлено, что закалка от 1100 °С и последующий отжиг в течение 0,5 и 6 ч при 850 °С стали 05X20Г10Н3АМФ приводят к значительному увеличению работы распространения трещины.

10. Показано, что основным механизмом разрушения азотистых сталей в интервале температур вязко-хрупкого перехода после закалки от 1100 °С и нагрева до 850 °С является образование ГЦК-фасеток внутризеренного разрушения, сдвиговых и плоских ямок, языков сдвига и фасеток межзеренного разрушения. Предложена модель образования ГЦК-фасеток скола в ВАС, связанная с предшествующим разрушению легким скольжением под действием низкого напряжения сдвига и развитием разрушения при напряжении, меньшем предела текучести материала.

11. Установлено, что прогнозирование температуры вязко-хрупкого перехода ( $t_{ВХП}$ ) только на основании известных ее количественных корреляций с содержанием N или (N+C) для ВАС не дает достаточно точных результатов. Показана эффективность прогнозирования  $t_{ВХП}$  на основе ее зависимости от параметра деформационной стабильности аустенита  $Md_{30}$ , который соответствует экспериментальной температуре превращения 50% (об.) аустенита в мартенсит после 30% деформации растяжением. Установлено снижение  $t_{ВХП}$  для ВАС 05X20Г10Н3АМФ после отжига в



течение 0,5 ч при 850 °С (предварительные ковка и закалка от 1100 °С). Сформулировано предположение, что вязко-хрупкий переход в азотистых сталях обусловлен существованием заметной ковалентной составляющей межатомных связей при образовании ГЦК твердого раствора Fe–Me–N.

12. Показано, что ВАС 04X22АГ17Н8М2Ф и 07X20АГ9Н8МФ в закаленном состоянии не подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением в 3,5%-ном водном растворе NaCl. Эти стали значительно превосходят сталь 12X18Н9Т по стойкости к общей коррозии. С помощью гравиметрического и водородного методов установлено, что скорость коррозии стали 05X22АГ15Н8М2Ф в растворах серной и соляной кислот при деформации изгибом определяется совокупностью эффектов от механического воздействия на поверхностные слои металла.

13. Показано, что эффективной характеристикой деформационной стабильности аустенита ВАС является параметр  $Md_{30}$ . Он позволяет количественно оценить влияние легирующих элементов на коррозионную стойкость нержавеющей сталей. Установлены корреляции этого параметра с различными механическими характеристиками.

14. Сделано заключение, что знак и величина остаточных напряжений, возникающих при распаде аустенита в процессе пластической деформации, влияют на формирование эксплуатационных характеристик ВАС. Показано, что объемный эффект мартенситного превращения при распаде метастабильного аустенита  $\gamma \rightarrow \alpha + Cr_2N$  в результате пластической деформации ВАС может быть как положительным, так и отрицательным. Последнее приводит к формированию нежелательных растягивающих напряжений, что принципиально отличает ВАС от традиционных аустенитных сталей, для которых объемный эффект всегда положительный.

15. Установлено, что неблагоприятный отрицательный объемный эффект превращения с образованием растягивающих напряжений определяется содержанием азота и марганца. Для сталей, содержащих менее 0,6%N и менее 30% Mn, объемный эффект превращения положительный. Объемный эффект становится отрицательным только при содержании марганца в стали выше определенной критической концентрации.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Самарин А.М. Замена никеля азотом в жароупорной стали // Известия Академии наук СССР. Отделение технических наук. 1944. № 1-2. С. 32-36.
2. Просвирин В.И., Агапова Н.П. Влияние азота на свойства стали с высоким содержанием хрома / Азот в стали: Сб. трудов ЦНИИТМАШ. Вып. 2. – М.: Машгиз, 1950. С. 154-158.
3. Приданцев М.В., Талов Н.П., Левин Ф.Л. Высокопрочные аустенитные стали. – М.: Металлургия, 1969. 250 с.
4. Бабаков А.А., Приданцев М.В. Коррозионностойкие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1971. – 313 с.
5. А. с. 531643 СССР. Способ заполнения литейной формы / А.Т. Балевски, И.Д. Николов, Д.И. Ненов, Е.Н. Момчилов; заявл. 15.08.74, опубл. 13.10.76. Бюлл. № 38.
6. А. с. 901353 СССР. Сооружение для азотирования металлических материалов и ферросплавов под давлением / И.Д. Николов, Ц.В. Рашев, И.Г. Чорбов, И.М. Пейчев, Х.Г. Пенчев, М.И. Маринов, А.К. Брадваров; заявл. 26.02.79, опубл. 30.08.82. Бюлл. № 4.
7. Rashev Ts. High nitrogen steels. Metallurgy under pressure. – Sofia: Bulgarien Academy of Science, 1995. – 268 p.
8. Rashev Ts. Development of Laboratory and Industrial Installations for One Stage Production of HNS // Materials and Manufacturing Processes. 2004. V. 19. Iss. 1. P. 31–40.
9. Блинов В.М., Божинов В., Будуров С. Ячеистый распад в аустенитных сталях X18Г10Ф и 18Г20Ф // Известия Отделения химических наук Болгарской Академии Наук. 1980. Т. 13. С. 466-476.
10. Блинов В.М., Банных О.А., Пойменов И.Л., Рашев Ц.В., Андреев Ч.А., Саръиванов Л.А. Износостойкость высокоазотистых немагнитных хроммарганцевых сталей // Металлы. 1982. № 6. С. 142-145.

11. Bannykh O.A., Blinov V.M. On the structure and properties of high nitrogen low-carbon non austenitic steels // *Steel Research*. 1994. V. 65. N 5. P. 178–183.
12. Energietechnik Essen GmbH. URL: [www.energietechnik-essen.de](http://www.energietechnik-essen.de) (дата обращения 12.06.2016)
13. Speidel M.O., Uggowitzer P.J. High Manganese, High Nitrogen Austenitic Stainless Steels: Their Strength and Toughness // *Proc.dings of Two Conferences on High Manganese Austenitic Steels: The First Conference Held in Conjunction with ASM International's Materials Week '87, Cincinnati, Ohio, 10-15 October 1987; the Second Conference Held in Conjunction with ASM International's Materials Week '92 (Chicago, Illinois, 2-4 November 1992)*. Ed. R.A. Lula, American Society for Metals, Metals Park, 1992. P. 378–386.
14. Speidel M.O., Zheng-Cui M. High-nitrogen austenitic stainless steels / *High Nitrogen Steels – HNS 2003: Proc. Intern. Conf. (Schaffhausen, Switzerland, 26–28 March 2003)*. Zürich: Vdf, Hochsch.-Verl. an der ETH, 2003. P. 63–73.
15. Uggowitzer P.J., Magdowski R., Speidel M.O. Nickel free high nitrogen austenitic steels // *ISIJ International*. 1996. V. 36. P. 901–908.
16. Uggowitzer P.J., Paulus N., Speidel M.O. Ductile to brittle transition in nitrogen alloyed austenitic stainless steels / *Application for Stainless Steel: Proc. Conf. (Stockholm, Sweden, 9–11 June 1992)*. V. 1. ASM International, 1992. P. 62–70.
17. Harzenmoser M.A.E., Reed R.P., Uggowitzer P.J., Speidel M.O. / *High Nitrogen Steels: Proc. 2nd Intern. Conf. (Aachen, 10–12 Oct. 1990)*. Eds. G. Stein, H. Witulski. – Düsseldorf, Germany: Stahl & Eisen, 1990. P. 197–203.
18. Satir-Kolorz A.H., Feichtinger H.K. On the Solubility of Nitrogen in Liquid Iron and Steel Alloys Using Elevated Pressure // *Zeitschrift für Metallkunde*. 1991. Bd. 82. № 9. S. 689–697.
19. Пат. 2425905 РФ. Высокопрочная коррозионностойкая высокоазотистая сталь / А.С. Орыщенко, В.А. Малышевский, Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова, О.А. Харьков, Е.Р. Гутман, О.А. Банных, В.М. Блинов, Т.Н. Зверева, Е.В. Блинов, И.О. Банных; опубл. 10.08.2011.

20. Устиновщиков Ю.И., Рац А.В., Банных О.А., Блинов В.М., Свойства структур, формирующихся после закалки Fe-18Cr-(0,9-1,3)%N-сплавов с добавками и без добавок никеля // Известия вузов. Черная металлургия. 1997. № 7. С. 48–51.
21. Устиновщиков Ю.И., Рац А.В., Банных О.А., Блинов В.М. Структура и свойства сплава 05X18A7 // Металлы. 1994. № 2. С. 51-56.
22. Патон Б. Е., Лакомский В. И., Торхов Г. Ф., Слышанкова В. А. Получение высокоазотистых сталей и их свойства / Проблемы специальной электрометаллургии. Вып. 1. – Киев: Наукова думка, 1975. – С. 68–88.
23. Лакомский В. И. Плазменно-дуговой переплав. – Киев: Техника, 1974. – 336 с.
24. Григоренко Г. М., Помарин Ю. М. Водород и азот в металлах при плазменной плавке. – Киев: Наукова думка, 1989. – 200 с.
25. Gavriljuk V.G., Berns H. High Nitrogen Steels. – Springer-Verlag, Germany, 1999. – 373 p.
26. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
27. Feichtinger H.K., Stein G. Melting of high nitrogen steels // Materials Science Forum. 1999. V. 318-320. P. 261-270.
28. Рашев Ц.В., Жекова Л.Ц., Богев П.В. О развитии металлургии под давлением // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 1. С. 60–66.
29. Berns H., Gavriljuk V.G., Riedner S., Tyshchenko A. High strength stainless austenitic CrMnCN steels // Steel Research International. 2007. V. 78. N 9. P. 712-717.
30. Erisir E., Prahl U., Bleck W., Effect of precipitation on hot formability of high nitrogen steels // Materials Science and Engineering: A. 2010. V. 528. Iss. 1. P. 519-525.
31. Lee Tae-Ho, Sung-Joon Kim, Setsuo Takaki Time-temperature-precipitation characteristics of high-nitrogen austenitic Fe–18Cr–18Mn–2Mo–0.9N steel // Metallurgical and Materials Transactions A. 2006. V. 37. Iss. 12. P. 3445–3454

32. Bannykh I. O., Sevost'yanov M. A., Prutskov M. E., Effect of heat treatment on the mechanical properties and the structure of a high-nitrogen austenitic 02Kh20AG10N4MFB steel // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016. V. 2016. Iss. 7. P. 613–618.
33. Yuan Z.Z., Dai Q.X., Cheng X.N., Chen K.M., Microstructural thermostability of high nitrogen austenitic stainless steel // *Materials Characterization*. 2007. V. 58. Iss. 1. P. 87–91.
34. Hong C.M., Shi J., Sheng L.Y., Cao W.C., Hui W.J., Dong H. Effects of hot-working parameters on microstructural evolution of high nitrogen. Austenitic stainless steel // *Materials and Design*. 2011. V. 32. P. 3711–3711.
35. Lang Yu-ping, Zhou Yon, Rong Fan, Chen Hai-tao, Weng Yu-qing, Su lie. Hot Working of High Nitrogen Austenitic Stainless Steel // *Journal of Iron and Steel Research, International*. 2010. V. 17. Iss. 10. P. 45-49.
36. Shi Feng, Wang Li-jun, Cui Wen-fang, Qi Yang, Liu Chun-ming, Aging precipitation and recrystallization in high-nitrogen austenitic stainless steel // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009 .V. 19. P. 569–572.
37. Банов Р.М. Физические основы структуры и свойств азотных аустенитных сталей: Дисс. ... д-ра техн. наук. София, 1981.
38. Kibey S., Liu J.B., Curtis M.J., Johnson D.D., Sehitoglu H. Effect of nitrogen on generalized stacking fault energy and stacking fault widths in high nitrogen steels // *Acta Materialia*. 2006. V. 54. P.2991–3001.
39. Behjati P., Kermanpur A., Najafizadeh A., Samaei Baghbadorani H., Karjalainen L.P., Jung, J.-G. Lee Y.-K., Design of a new Ni-free austenitic stainless steel with unique ultrahigh strength-high ductility synergy // *Materials and Design*. 2014. V. 63. P. 500–507.
40. Vitos L, Nilsson J-O, Johansson B. Alloying effects on the stacking fault energy in austenitic stainless steels from first-principles theory // *Acta Materialia*. 2006. V. 54. P. 3821–3826.
41. Lee Tae-Ho, Ha Heon-Young Hwang, Byoungchul, Kim Sung-Joon, Ha Heon-Young, Shin Eunjoo., Effect of Carbon Fraction on Stacking Fault Energy of Austenitic

Stainless Steels // Metallurgical and Materials Transactions A. 2012. V. 43. Iss. 12. P. 4455–4459.

42. Fréchar S., Redjaïmia A., Lach E., Lichtenberger A., Dynamical behavior and microstructural evolution of a nitrogen-alloyed austenitic stainless steel // Materials Science and Engineering: A. 2008. V. 480. Iss. 1–2. P. 89–95.

43. Moallemi M., Kermanpur A., Najafizadeh A., Rezaee A., Samaei, Baghbadorani H., Dastranjy Nezhadfar P., Deformation-induced martensitic transformation in a 201 austenitic steel: The synergy of stacking fault energy and chemical driving force // Materials Science and Engineering: A. 2016. V. 653. P. 147–152.

44. Wang Songtao, Yanga Ke, Shan Yiyin Li, Laifeng. Plastic deformation and fracture behaviors of nitrogen-alloyed austenitic stainless steels // Materials Science and Engineering: A. 2008. V. 490. P. 95–104.

45. Yuan Zhizhong Dai, Qixun, Cheng Xiaonong, Chen Kangmin, Xu Wenwei. Impact properties of high-nitrogen austenitic stainless steels // Materials Science and Engineering: A. 2008. V. 475. P. 202–206.

46. Hwang Byoungchul, Lee Tae-Ho, Park Seong-Jun, Oh Chang-Seok, Kim Sung-Joon. Correlation of austenite stability and ductile-to-brittle transition behavior of high-nitrogen 18Cr–10Mn austenitic steels // Materials Science and Engineering: A. 2011. V. 528. Iss. 24. P. 7257–7266.

47. Li Hua-bing, Jiang Zhou-hua, Feng Hao, Ma Qi-feng, Zhan Dong-ping. Aging precipitation behavior of 18Cr-16Mn-2Mo-1.1N high nitrogen austenitic stainless steel and its influences on mechanical properties // Journal of Iron and Steel Research, International. 2012. V. 19. Iss. 8. P. 43–51.

48. Di Schino A., Kenny J.M. Grain refinement strengthening of a micro-crystalline high nitrogen austenitic stainless steel // Materials Letters. 2003. V. 57. Iss. 12. P. 1830–1834.

49. Li Hua-bing, Jiang Zhou-hua, Zhang Zu-rui, Yang Yan. Effect of grain size on mechanical properties of nickel-free high nitrogen austenitic stainless steel // Journal of Iron and Steel Research, International. 2009. V. 16. Iss. 1. P. 58–61.

50. Банных И.О. Корреляция зеренной структуры и механических свойств высокоазотистой аустенитной стали 02Х20АГ10Н4МФБ после отжига // Деформация и разрушение материалов. 2015. № 12. С. 25–29.
51. Bhav Singh B., Sivakumar K., Balakrishna Bhat T., Effect of cold rolling on mechanical properties and ballistic performance of nitrogen-alloyed austenitic steels // International Journal of Impact Engineering. 2009. V. 36. P. 611–620.
52. Balachandran G., Bhatia M.L., Ballal N.B., Krishna Rao P. Some theoretical aspects on designing nickel free high nitrogen austenitic stainless steels // SIJ International. 2001. V. 41. N 9. P. 1018–1027.
53. Mohammed Raffi, Madhusudhan Reddy G., Srinivasa Rao K. Welding of nickel free high nitrogen stainless steel: Microstructure and mechanical properties // Defence Technology. 2017. V. 13. Iss. 2. P. 59–71.
54. Woo Insu, Kikuchi Yasushi. Weldability of high nitrogen stainless steel // ISIJ International. 2002. V. 42. N 12. P. 1334.
55. Moon Joonoh, ng HaHeon-You, Lee Tae-Ho. Corrosion behavior in high heat input welded heat-affected zone of Ni-free high-nitrogen Fe–18Cr–10Mn–N austenitic stainless steel // Materials Characterization. 2013. V. 82. P. 113–119.
56. Wei Dong Hiroyuki Kokawa Yutaka S. Sato Susumu Tsukamoto Nitrogen absorption by iron and stainless steels during CO<sub>2</sub> laser welding // Metallurgical and Materials Transactions B. 2003. V. 34. Iss. 1. P. 75–82.
57. Yao Fu, Xinqiang Wu, En-Hou Han, Wei Ke, Yang Ke, Zhouhua Jiang. Effects of cold work and sensitization treatment on the corrosion resistance of high nitrogen stainless steel in chloride solutions // Electrochimica Acta. 2009. V. 54. P. 1618–1629.
58. Yao Fu, Xinqiang Wu, En-Hou Han, Wei Ke, Yang Ke, Zhouhua Jiang. Effects of nitrogen on the passivation of nickel-free high nitrogen and manganese stainless steels in acidic chloride solutions // Electrochimica Acta. 2009. V. 54. P. 4005–4014.
59. Metikos-Hukovic M., Babic R., Grubac Z., Petrovic Z., Lajci N., High corrosion resistance of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen in an acid solution // Corrosion Science. 2011. V. 53. P. 2176–2183.

60. Young Ha Heon, Sang Kwon Hyuk. Effects of Cr<sub>2</sub>N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels // *Electrochimica Acta*. 2007. V. 52. P. 2175–2180.
61. Peng Wan, Yibin Ren, Bingchun Zhang, Ke Yang. Effect of nitrogen on blood compatibility of nickel-free high nitrogen stainless steel for biomaterial // *Materials Science and Engineering C*. 2010. V. 30. P. 1183–1189.
62. Yang Ke, Yibin Ren, Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2010. V. 11. Art. N 014105.
63. Zhang Bingchun, Yang Peng Wan Ke, Yibin Ren, Effect of nitrogen on bio corrosion behavior of high nitrogen nickel-free stainless steel in different simulated body fluids // *Materials Science and Engineering*. 2012. V. 32. P. 510–516.
64. Tianchi Ma, Peng Wan, Yuyan Cui, Guirong Zhang, Jiqiang Li, Jihui Liu, Yibin Ren, Ke Yang, Li Lu. Cytocompatibility of high nitrogen nickel-free stainless steel for orthopedic implants // *Journal of Materials Science & Technology*. 2012. V. 28. Iss. 7. P. 647-653.
65. Liu Ying; Han Xue Song; Zhan De Song; Jia Hong Mei. Cytotoxicity of a New Nickel-free Stainless Steel (BIOSSN4) // *Journal of Shenyang Medical College*. 2010. Iss. 2. P. 80–86.
66. Han Xue Song; Liu Ying; Zhan De Song. Haemolysis test for evaluating the biocompatibility of austenitic nickel-free stainless steel // *Journal of Shenyang Medical College*. 2010. Iss. 2. P. 87-89.
67. Stein G., Hucklenbroich I., Feichtinger H. Current and future applications of high nitrogen steels // *Materials Science Forum*. 1999. V. 318-320. P. 151–160.
68. Orita Katsutoshi, Ikeda Yasumi, Wadate Tadaoi, Ishizaka Junji, Development and production of 18mn-18crnon-magnetic retaining ring with high yield strength // *ISI International*. 1990. V. 30. N 8. P. 587-593.
69. Stein G., Hucklenbroich I., Wagner M., P2000 - a new austenitic high nitrogen steel for power generating equipment // *Material Science Forum*. 1999. V. 318-320. P. 167–174.



70. Lach E., Koerber G, Scharf M, Bohmann A. Comparisons of nitrogen alloyed austenitic steels and high strength armour steels impacted at high velocity // *International Journal of Impact Engineering*. 1999. V. 23. P. 509–517.
71. Lach E., Anderson C., Schirm V., Koerber G. Hypervelocity impact into a high strength and ductile steel alloy // *International Journal of Impact Engineering*. 2008. V. 35. P. 1625–1630.
72. Kim Y.S., Nam S.M., Kim S.-J., Strain rate dependence of deformation behavior of high-nitrogen austenitic steels // *Journal of Materials Processing Technology* vols. 187–188, 2007, pp. 575–577
73. Bhav Singh B., Siva Kumar K., Madhu V., Arockia Kumar R. Effect of hot rolling on mechanical properties and ballistic performance of high nitrogen steel // *Procedia Engineering*. 2017. V. 173. P. 926–933.
74. Di Schino A., Kenny J.M., Mecozzi M.G., Barteri M. Development of high nitrogen, low nickel, 18%Cr austenitic stainless steels // *Journal of Materials Science*. 2000. V. 35. Iss. 19. P. 4803-4808.
75. Банных И.О., Бочарова И.О., Зверева Т.Н. Об особенностях формирования структуры высокоазотистых аустенитных сталей при закалке // *Металлы*. 2011. № 5. С. 49–53.
76. Gavard L., Montheillet F., Le Coze J. Recrystallization and grain growth in high purity austenitic stainless steels // *Scripta Materialia*. 1998. V. 39. P. 1830–1834.
77. Tomota Y. Xia Y., Inoue K. Mechanism of low temperature brittle fracture in high nitrogen bearing austenitic steels // *Acta Materialia*. 1998. V. 46. N 5. P. 1577-1587.
78. Банных И.О. О влиянии режимов закалки на формирование зеренной структуры и механические свойства высокоазотистых аустенитных сталей 02X20AG14N8MФ и 02X20AG12N4 // *Металлы*. 2015. № 6. С. 20–24.
79. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: МИСиС, 2005. – 432 с.

80. Банных И.О. Влияние кратковременных тепловых воздействий на структуру и твердость высокоазотистых аустенитных сталей послековки с последующей закалкой // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 8. С. 31–34.
81. Бондаренко Ю.А., Каблов Е.Н. Направленная кристаллизация жаропрочных сплавов с повышенным температурным градиентом // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 7. С. 20–23.
82. Афанасьев И.А., Костина М.В., Блинов Е.В., Банных И.О., Бондаренко Ю.А. Структура и механические свойства литой немагнитной высокоазотистой коррозионно-стойкой стали 05X22AG15N8M2Ф, полученной с использованием метода высокоградиентной направленной кристаллизации // Металлы. 2007. № 3. С. 48–52.
83. Ikegami Y., Nemoto R. Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties of high-nitrogen containing Cr-Mn-Ni austenitic stainless steels // ISIJ International. 1996. V. 36. N 7. P. 855-861.
84. Fujita M. Strength increment by warm-working on high magnetic steel // Sumitomo Searen. 1987. N 34. P. 21–25.
85. Блинов В.М., Вознесенская Н.М., Банных И.О., Тонышева О.А., Блинов Е.В., Зверева Т.Н. Влияние температуры прокатки на структуру и механические свойства высокоазотистых аустенитных сталей 05X21Г9Н7АМФ и 04X22Г12Н4АМФ // Деформация и разрушение материалов. 2015. № 2. С. 26–30.
86. Банных И.О., Влияние легирования на прочностные свойства и механизмы упрочнения азотсодержащих аустенитных сталей после горячей деформации и отжига // Металлы. 2017. № 6. С. 74–80.
87. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. I. Дефекты решетки. – М.: МИСиС, 1999. – 384 с.
88. Блинов В.М., Банных И.О., Бецофен С.Я., Ходыев М.С., Блинов Е.В., Исследование структуры литой высокопрочной коррозионно-стойкой аустенитной стали типа 05X20AG10N3MФ, содержащей 0,40 и 0,53% азота // Металлы. 2010. № 1. С. 33–38.

89. Березовская В.В., Костина М.В., Блинов Е.В., Боброва В.Е., Банных И.О. Влияние термической обработки на структуру высокоазотистых аустенитных коррозионностойких сталей 04X22АГ17Н8М2Ф и 07X20АГ9Н8МФ // *Металлы*. 2009. № 2. С. 61–68.
90. Kulka M., Mikolajczak D., Makuch N., Dziarski P., Miklaszewski A. Wear resistance improvement of austenitic 316L steel by laser alloying with boron // *Surface and Coatings Technology*. 2016. V. 291. P. 292-313.
91. Cruz J.R., Henke S.L., Pukasiewicz, A.G.M., d'Oliveira A.S.C.M. The effect of boron on cavitation resistance of FeCrMnSiB austenitic stainless steels // *Wear*. 2019. V. 436–437. Art. N 203041.
92. Akkurt I., Calik A., Akyıldırım H. The boronizing effect on the radiation shielding and magnetization properties of AISI 316L austenitic stainless steel // *Nuclear Engineering and Design*. 2011. V. 241. Is.1. P. 55–58.
93. Okita T., Wolfer W.G, Garner F.A., Sekimura N. Influence of boron on void swelling in model austenitic steels // *Journal of Nuclear Materials B*. 2004. V. 329–333. P. 1013-1016.
94. Serafini F.L., Peruzzo M., Krindges I., Ordoñez M. F. C., Rodrigues D., Souza R.M., Farias M.C.M. Microstructure and mechanical behavior of 316L liquid phase sintered stainless steel with boron addition // *Materials Characterization*. 2019. V. 152. P. 253–264.
95. Peruzzo M., Beux T.D., Ordoñez M.F.C., Souza R.M., Farias M.C.M. High-temperature oxidation of sintered austenitic stainless steel containing boron or yttria // *Corrosion Science*. 2017. V. 129. P. 26–37.
96. Ригина Л.Г. Исследование и разработка технологии ЭШП и ЭШПД хромомарганцевых сталей, легированных азотом: Дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2005. 145 с.
97. Банных И.О. Структурные особенности и перспективы применения высокоазотистых аустенитных сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2019. № 5. С. 22–29.

98. Ботвина Л.Р., Блинов В.М., Тютин М.Р., Банных И.О., Блинов Е.В. Особенности разрушения при ударном нагружении высокоазотистой стали 05X20Г10НЗАМФ // *Металлы*. 2012. №2. с 83-92.
99. Hall E.O. The deformation and Ageing of Mild Steel // *Proceeding Physical Society*. 1951. V. B64. P. 747–753.
100. Petch N.J. The cleavage strength of polycrystals // *Journal of the Iron and Steel Institute*. 1953. V. 174. P. 25-30.
101. Bannykh O.A., Blinov V.M. On the effect of discontinuous decomposition on the structure and properties of high-nitrogen steels and on methods for suppression thereof // *Steel Research*. 1991. V. 62. N 1. P. 38–45.
102. Tobler R.L., Meyn D. Cleavage-like fracture along slip planes in Fe-18Cr-3Ni-13Mn-037N austenitic stainless steel at liquid helium temperature // *Metallurgical Transactions A*. 1988. V. 19. P. 1626.
103. Mulner P., Sollenthaler C., Uggowitzer P.J., Speidel M.O. Brittle fracture in austenitic steel // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1994. V. 42. N 7. P. 2211–2217.
104. Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В. Исследование эволюции структуры азотистой коррозионностойкой аустенитной стали 06X21АГ10Н7МФБ при термомодеформационном и термическом воздействии // *Вопросы материаловедения*. 2006. № 1. С. 9–20.
105. Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В. Конструкционные высокоазотистые коррозионностойкие аустенитные и мартенситные стали / *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 70 лет: Сб. науч. трудов.* – М.: Наука. – С. 122-135.
106. Пат. № 2367710 РФ. Высокопрочная немагнитная коррозионно-стойкая сталь / В.М. Блинов, И.О. Банных, Е.В. Блинов, Т.Н. Зверева, С.Я. Бецоффен, Л.Г. Ригина; опубл. 20.09.2009. Бюл. № 26.
107. MA Yu-xi1, RONG Fan, ZHOU Rong, LANG Yu-ping, JIANG Ye-hua. Research of the Ductile to Brittle Transition of 1Cr22Mn15N Stainless Steel // *Materials for Mechanical Engineering*. 2007, V. 31, No.10.

108. Ботвина Л.Р. Кинетика разрушения конструкционных материалов. – М.: Наука, 1989. – 230 с.
109. Tomota Y., Nakano J., Xia Y., Inoue K. Unusual strain rate dependence of low temperature fracture behavior in high nitrogen bearing austenitic steels // *Acta Materialia*. 1998. V. 46. N 9. P. 3099–3108.
110. Ботвина Л.Р., Ильченко Б.В. Структурные эффекты при смешанных модах нагружения // *Деформация и разрушение материалов*. 2008. № 3. С. 12–19.
111. Банных О.А., Грачев С. В., Мальцева Л.Л. и др. Прямое и обратное упругие последствия пружинной ленты из азотсодержащей стали X21Г10Н7МБФ // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2006. Т. 607. № 1. С. 8–11.
112. Блинов В. М., Банных О. А., Афанасьев И. В. и др. Исследование структуры и механических свойств стали 08Х14АН4МДБ, полученной методом высокоградиентной направленной кристаллизацией // *Деформация и разрушение материалов*. 2006. № 3. С. 12–16.
113. Банных О.А., Блинов В.М., Шалькевич А.Б. и др. Влияние термической обработки на структуру и механические свойства особо высокопрочной коррозионностойкой мартенситно-аустенитной стали // *Металлы*. 2005. № 3. С. 51–60.
114. Костина М. В., Банных О. А., Блинов В. М. О возможности изготовления из коррозионностойких сталей магистральных трубопроводов для эксплуатации в морских условиях // *Нефть и газ*. 2004. № 4. С. 88–91.
115. Терентьев В. Ф., Колмаков А. Г., Блинов Е. В., Пруцков М. Е. Влияние азота на усталость нержавеющей сталей / *Деформация и разрушение материалов: Труды 1-й Межд. конф. (Москва, ноябрь 2006)*. – М.: Интерконтакт Наука, 2006. – С. 300-303.
116. Терентьев В.Ф., Колмаков А.Г., Блинов В.М., Блинов Е.В. Влияние содержания азота на усталость коррозионно-стойких сталей. Ч. I. Аустенитные стали // *Деформация и разрушение материалов*. 2007. № 2. С. 2-12.
117. Ding J., Zhang D., Nishida S., Hattori N. Study on low cycle fatigue property of austenitic stainless steel under stress-controlled condition // *Acta Metallurgica Sinica*. 2002. V. 38. N 12. P. 1261–1265.

118. Srinivasan V.S., Sandhya R., Rao B.S., Mannan S.L., Raghavan, K.S. Effect of temperature on the low cycle fatigue behaviour of nitrogen alloyed type 316L stainless steel // *International Journal of Fatigue*. 1991. V. 13. N 6. P. 471–478.
119. Diener M., Speidel M.O. Fatigue and corrosion fatigue of high-nitrogen austenitic stainless steel / *High Nitrogen Steels – HNS 2003: Proc. Intern. Conf. (Schaffhausen, Switzerland, 26–28 March 2003)*. Zürich: Vdf, Hochsch.-Verl. an der ETH, 2003. P. 211-215.
120. Kim Y.H, Kim K Y., Lee Y.D. Nitrogen - Alloyed, Metastable Austenitic Stainless Steel for Automotive Structural Applications / *High Nitrogen Steels – HNS 2003: Proc. Intern. Conf. (Schaffhausen, Switzerland, 26–28 March 2003)*. Zürich: Vdf, Hochsch.-Verl. an der ETH, 2003. P. 149–158.
121. Jun Young Park, Seong-Jun Park, Jun-Yun Kang, Chang-Hoon Lee, Heon-Young Ha, Joonoh Moon, Jae Hoon Jang, Tae-Ho Lee. Fatigue behaviors of high nitrogen stainless steels with different deformation modes // *Materials Science & Engineering: A*. 2017. V. 682. P. 622–628.
122. Терентьев В.Ф., Банных И.О., Блинов Е.В., Пруцков М.Е., Колмаков А.Г., Блинов Е.М. Циклическая прочность аустенитной коррозионно-стойкой стали с повышенным содержанием азота // *Деформация и разрушение материалов*. 2009. № 3. С. 29–35.
123. Xing Qi, Honghuan Mao, Yitao Yang. Corrosion behavior of nitrogen alloyed martensitic stainless steel in chloride containing solutions // *Corrosion Science*. 2017. V. 120. P. 90–98.
124. Hao Feng, Zhouhu Jianga, Huabing Li, Pengchong Lu, Shucui Zhang, Hongchun Zhu, Binbin Zhang, Tao Zhang, Dake Xu, Zhigang Chen. Influence of nitrogen on corrosion behavior of high nitrogen martensitic stainless steels manufactured by pressurized metallurgy // *Corrosion Science*. 2018. V. 144. P. 288–300.
125. Qingchuan Wang, Bingchun Zhang, YibinRen, Ke Yang. A self-healing stainless steel: Role of nitrogen in eliminating detrimental effect of cold working on pitting corrosion resistance// *Corrosion Science*. 2018. V. 145. P. 55–66.

126. Fu Y., Wu X., Han E., Ke W., Yang K., Jiang Z. Influence of cold work on pitting corrosion behavior of a high nitrogen stainless steel // *Journal of The Electrochemical Society*. 2008. V. 155. P. C455–C463.
127. Ren Y., Zhao H., Liu W., Yang K. Effect of cold deformation on pitting corrosion of 00Cr18Mn15Mo2N0.86 stainless steel for coronary stent application // *Materials Science and Engineering: C*. 2016. V. 60. P. 293–297.
128. Wang Q., Zhang B., Ren Y., Yang K. Eliminating detrimental effect of cold working on pitting corrosion resistance in high nitrogen austenitic stainless steels // *Corrosion Science*. 2017. V. 123. P. 351–355.
129. Fajardo S., Bastidas D.M., Ryan M.P., Criado M., McPhail D.S., Morris R.J.H., Bastidas J.M. Low energy SIMS characterization of passive oxide films formed on a low-nickel stainless steel in alkaline media // *Applied Surface Science*. 2014. V. 288. P. 423–429.
130. Lu Y.C., Bandy R., Clayton C.R., Newman R.C. Surface enrichment of nitrogen during passivation of a highly resistant stainless steel // *Journal of The Electrochemical Society*. 1983. V. 130. P. 1774–1776.
131. Olsson C.-O.A. The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austenoferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS // *Corrosion Science*. 1995. V. 37. P. 467–479.
132. Baba H., Kodama T., Katada Y. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels // *Corrosion Science*. 2002. V. 44. P. 2393–2407.
133. Ningshen S., Kamachi Mudali U., Mittal V.K., Khatak H.S. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels // *Corrosion Science*. 2007. V. 49. P. 481–496.
134. Maurice V., Yang W.P., Marcus P. X-Ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy study of passive films formed on (100) Fe-18Cr-13Ni single-crystal surfaces // *Journal of The Electrochemical Society*. 1998. V. 145. P. 909–920.
135. Hager M.D., Greil P., Leyens C., van der Zwaag S., Schubert U.S. Self-healing materials // *Advanced Materials*. 2010. V. 22. P. 5424–5430.

136. Grabowski B., Tasan C.C. Self-healing metals / Self-Healing Materials. M.D. Hager, S. van der Zwaag, U.S. Schubert (Eds.). – Springer International Publishing, 2016. – P. 387–407.
137. Zhang H., Wang D., Xue P., Wu L.H., Ni D.R., Ma Z.Y. Microstructural evolution and pitting corrosion behavior of friction stir welded joint of high nitrogen stainless steel // *Materials and Design*. 2016. V. 110. P. 802–810.
138. Березовская В.В., Костина М.В., Блинов Е.В., Банных И.О., Боброва В.Е., Мельник В.П. Коррозионные свойства аустенитных Cr-Mn-Ni-N-сталей с разным содержанием марганца // *Металлы*. 2008. № 1. С. 36–41.
139. Есипова Н.Е., Блинов Е.В., Мовчан Т.Г., Банных И.О. Исследование коррозионной стойкости изогнутой пластины из высокоазотистой немагнитной стали 05X22AG15H8M2Ф в агрессивных средах // *Металлы*. 2007. № 2. С. 69–75.
140. Takuro Masumura, Nobuo Nakada, Toshihiro Tsuchiyama, Setsuo Takaki, Tamotsu Koyano, Kazuhiko Adachi. The difference in thermal and mechanical stabilities of austenite between carbon- and nitrogen-added metastable austenitic stainless steels // *Acta Materialia*. 2015. V. 84. P. 330–338.
141. Matsumoto A., Chen M., Shibata A., Miyazawa T., Sato M., Tsuji N. Relationship between local stress field in austenite and variant selection in deformation-induced martensitic transformation in Fe-24Ni-0.3C alloy // *Materials Today: Proceedings*: 2015. V. 2. Suppl. 3. S945–S948.
142. Jianjun Qi, Boyuan Huang, Zhenhu Wang, Hui Ding, Junliang Xi, Wantang Fua. Dependence of corrosion resistance on grain boundary characteristics in a high nitrogen CrMn austenitic stainless steel // *Journal of Materials Science & Technology*. 2017. V 33. P. 1621–1628.
143. Nohara K., Ono Y., Ohashi N. Composition and grain size dependencies of strain-induced martensitic transformation in metastable austenitic stainless steels // *Tetsu to Hagane*. 1977. V. 63. P. 212–222.
144. Капуткина Л.М., Медведев М.Г., Прокошкина В.Г., Смаригина И.В., Свяжин А.Г. Влияние легирования азотом на упрочнение и стабильность аустенита



стали типа X18H10. Известия высших учебных заведений // Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 7. С. 43–49.

145. Kartal M.E., Liljedahl C.D.M., Gungor S., Edwards L., Fitzpatrick M.E.. Determination of the profile of the complete residual stress tensor in a VPPA weld using the multi-axial contour method // *Acta Materialia*. 2008. V. 56. P. 4417–4428.

146. Chen Lin, Mi Gaoyang, Zhang Xiong, Wang Chunming. Numerical and experimental investigation on microstructure and residual stress of multi-pass hybrid laser-arc welded 316L steel // *Materials and Design*. 2019. V. 168. Art. N 107653.

147. Lang Shi, Angie Hill Price, Wayne Nguyen Hung. Use of contour method for welding residual stress assessment // *Procedia Manufacturing*. 2018. V. 26. P. 276–285.

148. Wang H., Woo W., Kim D.-K., Em V., Lee S.Y. Effect of chemical dilution and the number of weld layers on residual stresses in a multi-pass low-transformation-temperature weld // *Materials and Design*. 2018. V. 160. P. 384–394.

149. Ennis B.L., Jimenez-Melero E., Atzema E.H., Krugla M., Azeem M.A., Rowley D., Daisenberger D., Hanlon D.N., Lee P.D. Metastable austenite driven work-hardening behaviour in a TRIP-assisted dual phase steel // *International Journal of Plasticity*. 2017. V. 88. P. 126–139.

150. Wang Q., Zhang B., Yang K. Thermodynamic calculation study on effect of manganese on stability of austenite in high nitrogen stainless steels // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2016. V. 47. P. 3284–3288.

151. Blinov V.M., Bannykh O.A., Kostina M.V., Blinov E.V., Rigina L.G. Effect of alloying on the limiting solubility of nitrogen in corrosion-resistant low-carbon Fe-Cr-Mn-Ni-Mo alloys // *Russian metallurgy (Metally)*. 2004. V. 2004. N 4. P. 336–342.

152. Baldissin D., Battezzati L., Multicomponent phase selection theory applied to high nitrogen and high manganese stainless steels // *Scripta Materialia*. 2006. V. 55. Iss. 9. P. 839–842.

153. Berezovskaya V.V., Egorova V.Y., Merkushev E.A. Structure, mechanical and corrosion properties of high manganese steels with high content of nitrogen // *Proc. 1st*

Intern. Conf. High Manganese Steels HMnS 2011 (Seoul, Korea, 15-18 May 2011). (7p.).

154. Банных И.О., Бецофен С.Я., Грушин И.А., Черногорова О.П. Влияние легирования на величину объемного эффекта  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в высокоазотистых сталях // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 4. С. 8–15.

155. Pearson W.B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. – London: Pergamon Press, 1958. – 1044 p.

156. Van der Zwaag S., van Dijk N.H., Jonkers H.M., Mookhoek S.D., Sloof W.G. Self-healing behaviour in man-made engineering materials: bioinspired but taking into account their intrinsic character // Philosophical Transactions A. 2009. V. 367. P. 1689–1704.

157. Sloof W.G. Self Healing in Coatings at High Temperatures / Eds. by van der Zwaag S. Self Healing Materials: Springer Series in Materials Science. V. 100. – Springer, Dordrecht, 2007. – P. 309–321.

158. McKellop H.A., Röstlund T.V. The wear behavior of ion-implanted Ti6Al4V against HMWPE // Journal of Biomedical Materials Research. 1990. V. 24. P. 1413-1425.

159. Kehler B.A., Baker N.P., Lee D.H., Maggiore C.J., Nastasi M., Tesmer J.R., Walter K.C., Y. Nakamura, Manfred Ullrich B. Tribological behavior of high-density polyethylene in dry sliding contact with ion-implanted CoCrMo // Surface and Coatings Technology. 1999. V. 114. P. 19–28.

160. Chen A., Qiu X., Conrad J.R., Dodd R.A., Worzala F., Blanchard J. Wear modeling for nitrogen-implanted Ti-6Al-4V // Journal of Materials Engineering. 1990. V. 12. Iss. 4. P. 299-304.

161. Петров Л.П. Внутреннее азотирование жаропрочных сталей и сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2001. № 1. С. 10–14.

162. Möller W.C., Parascandola S., Telbizovaet T. et al. Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium // Surface and Coatings Technology. 2001. V. 136. P. 73–79.

163. Ильин А.А., Петров Л.М., Бецофен С.Я., Луценко А.Н., Кен Су Со. Влияние ионного азотирования на формирование структуры поверхностных слоев титановых сплавов и сталей / Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2001): Матер. 15-й Межд. конф. (Москва, 2001). Т. 1. С. 120–123.
164. Musil J., Vlček J., Růžička M. Recent progress in plasma nitriding // Vacuum. 2000. V. 59. P. 940-951.
165. Itoh Y., Itoh A., Azuma H., Hioki T. Improving the tribological properties of Ti-6Al-4V alloy by nitrogen-ion implantation // Surface and Coatings Technology. 1999. V. 111. P. 172–176/
166. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов. – М.: Изд-во МВТУ им. Баумана, 1999. – 398 с.
167. Панайоти Т.А., Соловьев Г.В. Особенности формирования диффузионных слоев при ионном азотировании  $\alpha$ - и  $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавов в интервале температур от 500 до 1000 °С // Металловедение и термическая обработка металлов. 1994. № 6. С. 8-12.
168. Новикова Е.Н., Лужников Л.П., Кононова В.Ф. Влияние легирования на процесс азотирования титана и его сплава / Титановые сплавы. Легирование и термическая обработка титановых сплавов: Сб. статей. Под ред. А.Т. Туманова. – М.: ОНТИ, 1977. – С. 89–96.
169. Петров Л.М., Давыдова Г.С. Исследование влияния предварительного электронного нагрева на формирование диффузионных слоев в процессе модифицирования поверхности и нанесение ионно-вакуумных покрытий / Новые материалы и технологии: Сб. тез. докл. Российской НТК. – М.: МАТИ–РГТУ, 2000. – С. 41–42.
170. Rudenija S. Duplex TiN coatings deposited by arc plating for increased corrosion resistance of stainless steel substrates // Surface and Coatings Technology. 1999. V. 114. P. 129–136.

171. Бецофен С.Я., Банных И.О., Сарычев С.М. Формирование остаточных напряжений в сталях и титановых сплавах при ионном азотировании // *Металлы*. 2006. № 5. С. 23–28.
172. Бецофен С.Я., Петров Л.М., Ильин А.А., Банных И.О., Луценко А.Н. Исследование влияния текстуры и гетерогенности состава на измерение остаточных напряжений в ионно-плазменных покрытиях // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2004. № 1. С. 39–45.
173. Lang Yu-Ping, Qu Hua-Peng, Chen Hai-Tao, Weng Yu-Qing. Research progress and development tendency of nitrogen-alloyed austenitic stainless steels // *Journal of Iron and Steel Research International*. 2015. V. 22. Iss. 2. P. 91–98.
174. Банных И.О., Глезер А.М. Основные принципы легирования и обработки высокоазотистых аустенитных коррозионностойких сталей // *Деформация и разрушение материалов*. 2018. № 6. С. 2–6.

Утверждаю  
**Начальник НИО**  
**«Жаропрочные литейные и деформируемые**  
**сплавы и стали, защитные покрытия**  
**для деталей ГТД»**  
**ФГУП «ВИАМ»**  
**М.М. Бакрадзе**  
 «12» сентября 2019 г.

### АКТ

#### Опытного опробования новой высокопрочной коррозионностойкой азотосодержащей стали аустенитного класса 04X21Г11НЗАМФ.

В соответствии с Программой работ по НИР «Разработка технологии выплавки, термомеханической и термической обработки листовых и кованных заготовок из высокопрочной коррозионностойкой азотосодержащей стали аустенитного класса и получения полуфабрикатов из эливарных сплавов повышенной чистоты» ГК № 11411.1003702.18.018 от 15.04.2011, с/ч НИР «Разработка режимов термомеханической обработки и изучение их влияния на структуру азотосодержащей стали аустенитного класса с целью получения заданного комплекса физико-механических свойств проведено опробование новой высокопрочной коррозионностойкой азотосодержащей стали аустенитного класса 04X21Г11НЗАМФ.

В результате выполненных старшим научным сотрудником ИМЕТ РАН к.т.н. И.О. Банных исследований был обоснован выбор химического состава стали 04X21Г11НЗАМФ и разработаны режимы ее термомеханической обработки, что позволило получить партию кованных заготовок – листов толщиной 5 мм и прутков квадрат 14 мм.

В результате проведенных испытаний механических свойств после полного цикла термической обработки показали высокие значения уровня прочности, пластичности, ударной вязкости и магнитной проницаемости.

Кованные прутки:  $\sigma_B = 1108-1172$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 980-1059$  МПа,  $\delta = 30,5\%$ ,  $\psi = 58-62\%$ ,  $KCV = 1,17-1,7$  МД/м<sup>2</sup>,  $\mu = 1,0076-1,0085$  Гс/э.

Листовые заготовки:  $\sigma_B = 1128-1186$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 1046-1087$  МПа,  $\delta = 31\%$ ,  $\psi = 50,5-56\%$ ,  $KCV = 1,03-1,09$  МД/м<sup>2</sup>,  $\mu = 1,0078$  Гс/э.

Полученные высокие механические свойства, по данным структурных исследований стали 04X21Г11НЗАМФ, проведенных ИМЕТ РАН, обусловлены формированием фрагментированной структуры материала. По уровню прочности листовые и кованные заготовки из высокопрочной коррозионностойкой азотосодержащей стали аустенитного класса 04X21Г11НЗАМФ существенно превосходят аналогичные полуфабрикаты из применяющихся в настоящее время отечественных и зарубежных аналогов немагнитных сталей AISI 304 и серийной немагнитной стали 07X21Г7АН5.

Начальник лаборатории 605



В.И. Громов

## УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор  
НИЦ «Курчатовский институт» -  
ЦНИИ КМ «Прометей»,  
д.т.н., профессор

*А.С. Орыщенко*  
«19» августа 2019 г.

## А К Т

внедрения результатов диссертационной работы Банных И.О.  
на тему: «Материаловедческие основы создания многофункциональных  
высокопрочных коррозионностойких высокоазотистых аустенитных сталей»,  
представленной на соискание ученой степени доктора технических наук

Банных И.О. провел комплексное исследование влияния легирования  
на физико-механические свойства и коррозионную стойкость ВАС и  
определения границы их рационального легирования и условий их  
применения в зависимости от структурно-фазового состояния. Автором в  
составе коллектива ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН совместно с НИЦ  
«Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» оформлены:

- патент РФ № 2425905, на немагнитную высокоазотистую сталь  
05X16Г7АМФ,
- патент РФ № 2421538 на немагнитную высокоазотистую сталь  
02X20АГ10Н4МФБ.

Сталь 05X16Г7АМФ выплавлена в специальной индукционной печи  
при использовании повышенного давления азота над расплавом в НИЦ  
«Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей». При температуре 900-  
1050°C металл ковали на заготовки, которые затем прокатывали на пластины  
600x300x16 мм.

Коррозионную стойкость оценивали по формуле  
 $PRE = \%Cr + 16\%N + 3,3\%Mo$ .

Сталь 05X16Г7АМФ после закалки от 1050°C обладает высокими  
значениями прочности ( $\sigma_{0,2} = 580-606$  МПа) при удовлетворительной ударной  
вязкости ( $KCV = 35-42$  Дж/см<sup>2</sup>), низкой магнитной проницаемостью  
( $\mu < 1,01$  Гс/Э) и повышенной коррозионной стойкостью (PRE=26).

По уровню прочности и коррозионной стойкости сталь 05X16Г7АМФ  
значительно превосходит применяющуюся аналогичную сталь  
10X14Г9Д2СА, что позволяет рекомендовать ее в качестве материала

перспективных судовых конструкций, работающих в условиях высоких нагрузок и коррозионной среды.

Опытная партия стали 02Х20АГ10Н4МФБ была получена методом индукционной плавки с последующей ковкой при температуре 1000-1100°С с обжатием 50-80% с последующим охлаждением в воде.

Кованые заготовки стали 02Х20АГ10Н4МФБ обладают высокой прочностью ( $\sigma_B > 1100$  МПа  $\sigma_{0,2} > 950$  МПа) при высокой ударной вязкости ( $KCV = 130$  Дж/см<sup>2</sup>), низкой магнитной проницаемости ( $\mu < 1,01$  Гс/Э). По сочетанию прочностных, пластических и магнитных свойств сталь 02Х20АГ10Н4МФБ значительно превосходит применяющуюся аналогичную немецкую сталь типа 05Х24АГ7Н18М4, что позволяет рекомендовать ее в качестве материала перспективных немагнитных деталей судовых конструкций, работающих в условиях высокого давления и коррозионной среды.

**Заместитель генерального директора – начальник НПК-8  
НИЦ «Курчатовский институт» -  
ЦНИИ КМ «Прометей», д.т.н.**



**В.П. Леонов**