

На правах рукописи



МЕДВЕДЕВ МИХАИЛ ГЕННАДЬЕВИЧ

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОМ
УПРОЧНЕНИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ**

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка
металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва, 2010.

Работа выполнена на кафедре Пластической деформации специальных сплавов Федерального государственного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор Людмила Михайловна Капуткина

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор Чудина Ольга Викторовна («МАДИ»)

Кандидат технических наук, профессор Канев Владимир Павлович (НИТУ «МИСиС»)

Ведущая организация: ГНЦ РФ ОАО НПО "ЦНИИТМАШ"

Защита диссертации состоится «03» июня 2010 г. в 15³⁰ на заседании Диссертационного совета № Д 212.132.08 при Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, ауд. Б-2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Автореферат разослан « 27 » апреля 2010 г.

Ученый секретарь

Диссертационного

совета, доктор физико-математических наук,

профессор.

 С.И. Мухин

Общая характеристика работы

Актуальность работы:

Современные требования к качеству металлических изделий и конструкций обуславливают тенденцию возрастания доли легированных сталей в общем объеме производства. В последние годы значительно возрос интерес к высокоазотистым легированным сталям, особенно коррозионностойким.

Стали, легированные азотом, обладают одновременно высокой прочностью, пластичностью, коррозионной стойкостью и устойчивой аустенитной структурой в широком интервале температур.

Благодаря введению азота в сталь снижается необходимость в дорогостоящих легирующих элементах, например, никеле, марганце или молибдене. Легирование сталей азотом позволяет решать не только вопросы повышения их прочности и экономии легирующих элементов, но и экологические проблемы.

Методы введения азота в сплавы на основе железа можно разделить на две основные группы: насыщение азотом расплавов и твердофазное насыщение азотом. Первый способ предпочтительнее для объемного легирования, но требует дополнительных технических условий для сохранения азота при кристаллизации и охлаждении слитка, поскольку растворимость азота, особенно в альфа-фазе, мала.

Для повышения содержания азота сверх равновесного требуются повышение давления азота выше атмосферного при выплавке и кристаллизации стали, а затем еще предупредительные меры для сохранения его в стали при термической обработке, а также для исключения крупных выделений избыточных фаз (нитридов, карбонитридов и др.).

Однако в настоящее время достаточно мало данных о влиянии повышенного содержания азота на процессы кристаллизации под давлением и структурообразования в сложнелегированных сплавах на основе железа. В том числе ощущается нехватка базовых справочных данных, традиционно используемых в практическом металловедении, таких как диаграммы фазовых равновесий, кинетические диаграммы превращений для различных систем легирования, содержащих азот.

Исходя из вышесказанного, актуальной задачей является разработка новых материалов на основе железа и азота с различным отношением C/N, а также изучение влияния легирования равновесным и сверхравновесным содержанием азота на структурообразование и функциональные свойства при термической и термомеханической обработке сталей различных классов, для оценки перспективности применения азотсодержащих сталей.

Цель работы: Изучение фазовых и структурных превращений в сплавах железа с равновесным и сверхравновесным содержанием азота для разработки рекомендаций по выбору рационального состава и эффективных режимов термической и термомеханической обработок, обеспечивающих требуемый уровень свойств.

Научная новизна:

1. Для основных систем легирования сплавов железо-азот рассчитаны диаграммы фазовых равновесий в широком интервале величин парциального давления азота (до 10 МПа). Показано, что повышение давления азота свыше атмосферного приводит к существенному расширению аустенитной области, увеличивает предельную растворимость азота в расплавах и аустените при кристаллизации.
2. Получены экспериментальные данные о выделении при кристаллизации избыточных фаз, кинетике процессов растворения и деазотации при нагреве сталей со сверхравновесным содержанием азота.
3. Установлено повышение коррозионной стойкости и проявление эффекта бактерицидности азотсодержащих сталей в биологически активных средах.
4. Экспериментально подтверждено торможение процессов рекристаллизации при горячей деформации сталей, микролегированных азотом.

Научная и практическая ценность работы:

Экспериментально подтверждена адекватность рассчитанных диаграмм фазовых равновесий в области температур выше солидуса; возможность их применения для прогноза получаемого фазового состава при ускоренной кристаллизации под повышенным давлением различно легированных насыщенных азотом сплавов железа; выбора температур термической и термомеханической обработок.

Доказана нерациональность применения сверхвысокого содержания азота из-за невысокой растворимости нитридов и карбонитридов вплоть до температур плавления и процессов деазотации при термической и термомеханической обработке. Получены предельные величины для различных систем легирования.

Разработаны и защищены «ноу-хау» новые аустенитные коррозионностойкие азотсодержащие стали с высоким (до 5%) содержанием меди, проявляющие высокую коррозионную стойкость и повышенную бактерицидную активность в условиях не слишком высокой концентрации микробных клеток. Определены параметры горячей и

холодной деформации, при которых эти стали проявляют высокую технологическую пластичность, позволяющую использовать их для производства изделий сложной формы.

Определены рациональные температурные режимы нагрева под термическую и термомеханическую обработку низколегированных конструкционных микролегированных азотом сталей, обеспечивающие механические и функциональные свойства, позволяющие рекомендовать данные стали к использованию в качестве высокопрочных, в том числе в качестве «защитных», стойких к ударно-волновому нагружению.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на: Международной научно-технической конференции «Университетская наука» (Мариуполь, Украина, 2007 г.); Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур – ПРОСТ» (Москва, 2008 г.); Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» (Витебск, Беларусь, 2009 г.); VIII Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2009 г.); X Международной научной конференции по высокоазотистым сталям «High Nitrogen Steels» (Москва, 2009 г.); Европейском симпозиуме по мартенситным превращениям ESOMAT (Прага, Чехия, 2009г.), IX Семинаре по термомеханической обработке металлических материалов «Бернштейновские чтения» (Москва, 2009г.), Всероссийской молодежной школе-конференции «Современные проблемы металловедения» (г.Пицунда, Абхазия 2009г.), Международной конференции «Прогрессивные технологии пластической деформации» (Москва МИСиС: 2009 г.),

Основное содержание диссертации опубликовано в 12-ти печатных работах, в том числе в 2-х изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы: Диссертация изложена на 248 страницах машинописного текста, состоит из введения, 3 глав, выводов и приложений. Включает 186 рисунков, 46 таблиц, 1 приложение, библиографический список из 126 наименований.

Основное содержание работы

Аналитический обзор литературы.

В аналитическом обзоре рассмотрены свойства азота как легирующего элемента, его влияние на формирование структуры и свойств сталей различных классов. Рассмотрены различные двух- и трехкомпонентные системы легирования сплавов на основе железо-азот, приведены соответствующие диаграммы фазовых равновесий, проанализированы процессы, протекающие в этих системах при кристаллизации и охлаждении. Подробно изучены различные методы введения азота в расплав, получение как равновесного, так и неравновесного содержания азота в сплаве. Также изучены литературные данные о коррозионных, в частности микробиологических и дезинфицирующих свойствах азотсодержащих сталей. На основе известных данных оценена возможность разработки сплавов с азотом для применения их в биологически активных средах. Изучены способности сталей различных классов к сопротивлению ударно-волновому нагружению. Проанализирована возможность легирования азотом для улучшения комплекса механических свойств сталей, применяемых в качестве защитных материалов.

Материалы и методики исследования.

Для изучения процессов, протекающих при нагреве и охлаждении в азотсодержащих сталях различного состава, в том числе со сверхравновесной концентрацией азота, были рассчитаны и проанализированы политермические разрезы диаграмм фазовых равновесий различных систем легирования сплавов на основе железа при парциальном давлении азота над расплавом: 0,1; 0,9; 1,6; 2,5; 3,2; 4,5, в ряде случаев 10 МПа.

Построение политермических разрезов диаграмм фазовых равновесий проводилось с помощью пакета программ ThermoCalc.

Значения давлений азота выбраны в соответствии с реальными условиями выплавки сталей и сплавов, изучаемых в данной работе. Диаграммы построены в разрезе Fe-Fe-N (Fe=Cr, Ni, C и др.), как правило, до 1% азота и в некоторых случаях до 6% азота. Полученные данные позволяют оценить влияние давления азота над расплавом на его предельную растворимость и изменение основных фазовых областей на диаграммах фазовых равновесий.

Для каждой системы легирования построены разрезы при различных соотношениях концентрации основных легирующих элементов (Cr, Ni, C). Это позволяет сделать выводы также и о влиянии базового химического состава на диаграммы фазовых равновесий.

Для системы легирования Fe-C-N построены разрезы при варьировании (0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 масс.%) концентрации углерода

Для системы легирования Fe-Cr-N построены разрезы при концентрациях хрома 1, 5, 10, 15, 18, 20 масс.%.

Для системы Fe-Cr-C-N выбраны аналогичные концентрации хрома и углерода и их различные комбинации.

Для системы Fe-Cr-Ni-C-N выбраны концентрации никеля 1; 2,5; 5; 10 масс.%. Построены разрезы при различных комбинациях хрома, никеля и углерода.

Также были рассчитаны диаграммы фазовых равновесий для экспериментально изученных в работе конкретных сплавов при нормальном давлении азота и при давлении, соответствующем давлению, при котором происходило насыщение азотом расплава при выплавке. С помощью построенных диаграмм для исследуемых сплавов оценены рациональные температурные интервалы нагрева для проведения термической или термомеханической обработки.

Для экспериментальных исследований были выбраны сплавы и стали различных классов и систем легирования, что позволило получить широкое представление об эффективности насыщения азотом расплавов и кристаллизации сталей под давлением, а также оценить влияние азота на структуру и свойства закаленных и деформированных сталей.

В качестве базовых составов для выплавки и исследования азотсодержащих сплавов были использованы: а) чистое железо с различным содержанием азота; б) различно легированные многокомпонентные модельные сплавы на основе железа и комплексно легированные конструкционные хромистые и хромоникелевые мартенситные, ферритные, аустенитно-мартенситные стали; в) высоколегированные аустенитные и мартенситностареющие стали; г) аустенитная нержавеющая сталь типа X18H10 различных плавок, в том числе с высоким содержанием меди; д) низколегированные конструкционные стали.

Азот являлся основным легирующим элементом, насыщение сплавов азотом происходило при давлении от 0,1 до 10 МПа.

Изучение процессов, протекающих в азотсодержащих сплавах различного легирования при кристаллизации и нагреве, проводили с помощью методов металлографического и рентгеноструктурного анализа, измерения твердости по Виккерсу (ГОСТ 2999 –75). Были выполнены экспериментальные исследования структуры и свойств литых и закаленных образцов сплавов на основе чистого железа, легированного азотом, а также модельных различно легированных сплавов на основе железа.

Для высоколегированных аустенитно- и мартенситностареющих сталей, а также для низколегированных конструкционных сталей были проведены испытания на горячее сжатие на dilatометре-пластометре типа 805A/D. В результате были получены и проанализированы диаграммы и структурные процессы при горячей деформации.

Термическая обработка исследованных сталей включала закалку и отпуск. Термомеханическая обработка, как правило, проводилась по схеме ВТМО и включала горячую продольную или радиально сдвиговую прокатку, закалку и отпуск. В ряде случаев аустенитные стали, в том числе с высоким содержанием меди, подвергали холодной прокатке.

Нагрев под закалку и отпуск осуществляли в трубчатой лабораторной печи, время выдержки при закалке составляло 15-30 минут в зависимости от толщины образца при отпуске 60 мин. После закалки следовало охлаждение в воде, после отпуска охлаждение осуществлялось на воздухе.

Горячую прокатку в цикле ВТМО осуществляли на лабораторном двухвалковом стане ДУО-210. Прокатка проводилась за один или два прохода для различных сталей. Суммарная степень обжатия составляла 30-35%. Междеформационная пауза-1секунда. После окончания прокатки образцы немедленно закачивали в воде.

Холодной деформации подвергали аустенитные хромоникелевые стали, в том числе высокомедистые. Прокатку проводили за несколько проходов с постоянной величиной обжатия в каждом проходе на лабораторном двухвалковом стане 150.

Методами световой микроскопии изучали параметры зеренной и дендритной структуры сталей после различных обработок. С помощью рентгеноструктурного анализа определяли фазовый состав и период решетки твердых растворов изучаемых сталей. Для выбора температурных интервалов нагрева под закалку, отпуск и ВТМО были проведены измерения твердости и микротвердости по Виккерсу.

Механические испытания низколегированных конструкционных сталей после ВТМО и последующего низкотемпературного отпуска были проведены по соответствующим стандартам: испытание на одноосное растяжение по ГОСТ 1497 и ударный изгиб по ГОСТ 9454-78.

Полученные в результате проведения комплекса термических и термомеханических обработок по оптимально подобранным режимам свойства позволили рекомендовать проведение для данных сталей испытаний на специальные свойства. В качестве такого эксперимента были проведены баллистические испытания на оценку пулестойкости в соответствии с ГОСТ Р 51112-97.

Хромоникелевые нержавеющие стали с высоким (до 5%) содержанием меди были испытаны на коррозионную стойкость и бактерицидную активность в ряде биологически активных сред. В качестве сравнительных эталонных образцов были использованы аналогичные по химическому составу стали, не содержащие меди и азота.

Результаты и обсуждение.

В первой части проанализированы неизученные ранее стабильные и метастабильные диаграммы фазовых равновесий для различных систем легирования Fe-Fe-N при давлении азота (0,1-4,5 МПа). Создана обширная база политермических разрезов диаграмм фазовых равновесий тройных, четверных и пятерных систем легирования азотсодержащих сплавов на основе железа при нормальном и повышенном давлении азота.

На рисунках 1 и 2 на примере системы легирования Fe-18%Cr-N можно проследить влияние давления на фазовые равновесия, и соответственно, возможность изменения состояния сплава при изменении давления и температуры.

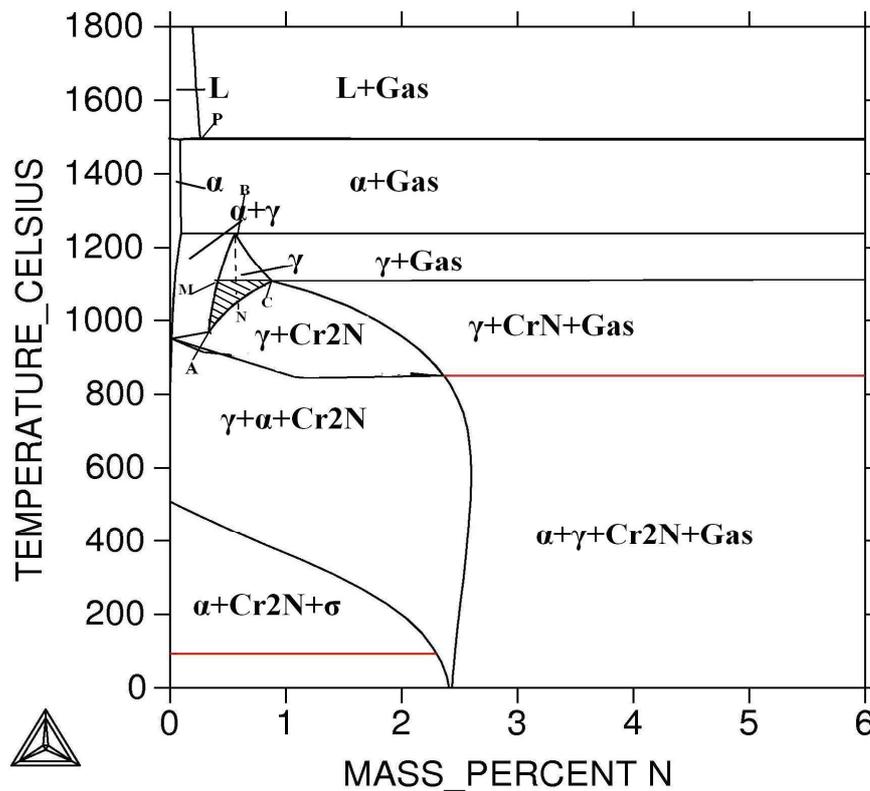


Рисунок 1 Политермический разрез диаграммы фазовых равновесий Fe-18%Cr-N ($P_N=0,1$ МПа.)

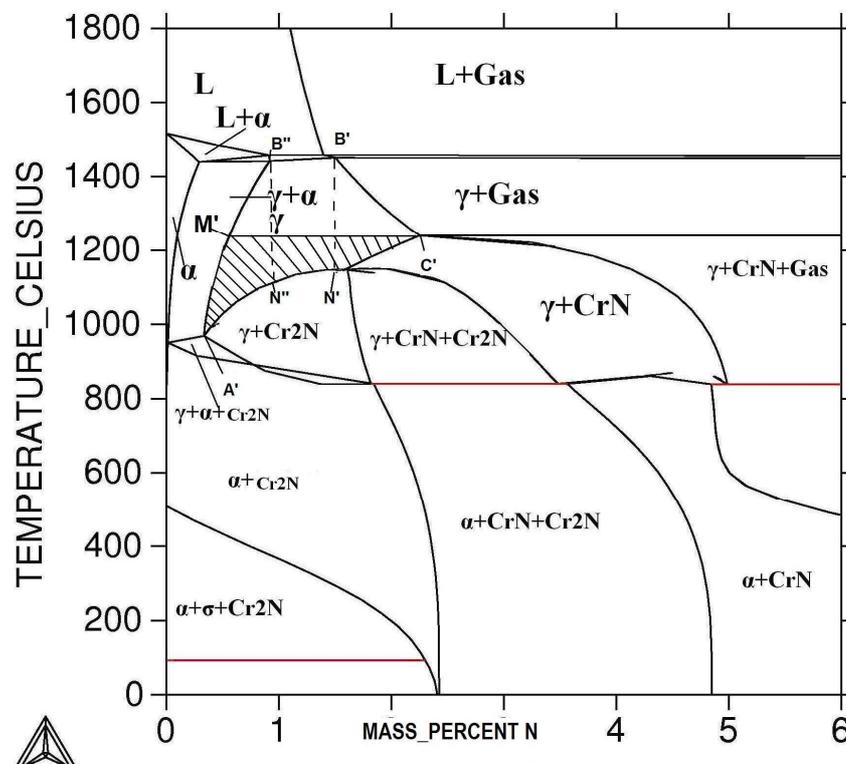


Рисунок.2 Политермический разрез диаграммы фазовых равновесий Fe-18%Cr-N ($P_N=4,5$ МПа.)

Повышение давления азота всегда приводит к увеличению его максимальной растворимости в расплаве (рис.3) и к существенному расширению интервала существования аустенитной области (рис.4). В ряде случаев изменяются ферритная и двухфазная $\alpha+\gamma$ области. Изменение давления азота в исследованных пределах не приводит к появлению новых равновесных фаз. Растворение ранее выделившихся нитридов при последующей термической обработке возможно при нагреве в область ABC (γ -область), но нагревать выше точки C нежелательно, так как идет деазотация. Таким образом, полная аустенизация при нагреве под закалку отвечает области AMC, которая во-первых, сужается с ростом содержания азота, во вторых, при малых давлениях она ограничена предельной растворимостью азота в расплаве (т. P) и двухфазной ($\gamma+\alpha$) областью (линия AB); в-третьих, при нагреве сплавов, полученных с более высоким давлением и соответственно со сверхравновесным для нормальных условий содержанием азота, идут процессы деазотации и сужения γ -области от A'B'C' к ABC, расширения и изменения формы двухфазной области. То есть полная аустенизация и растворение нитридов в сплавах Fe-18%Cr-N реализуются весьма сложно и это возможно лишь для сплавов с 0,3-0,8% N. Нагрев же в двухфазную область приводит к расслоению по азоту, и еще больше увеличивается вероятность выделения нитридов при охлаждении (рис. 1, 2).

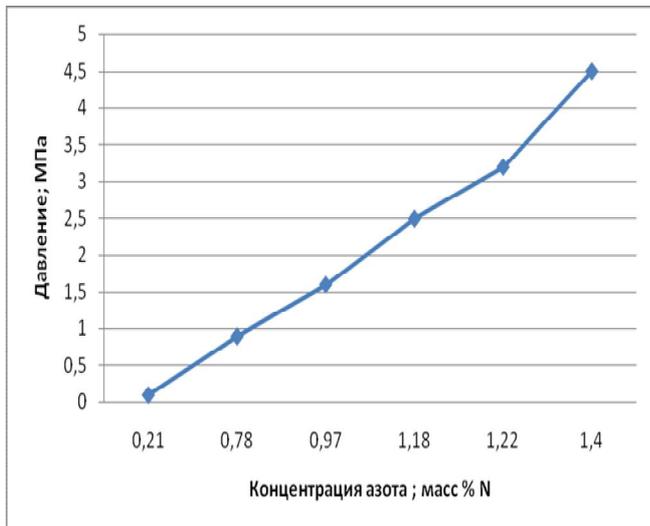


Рисунок.3 Изменение предельной растворимости азота в расплаве с увеличением парциального давления азота в системе Fe-18%Cr-N.

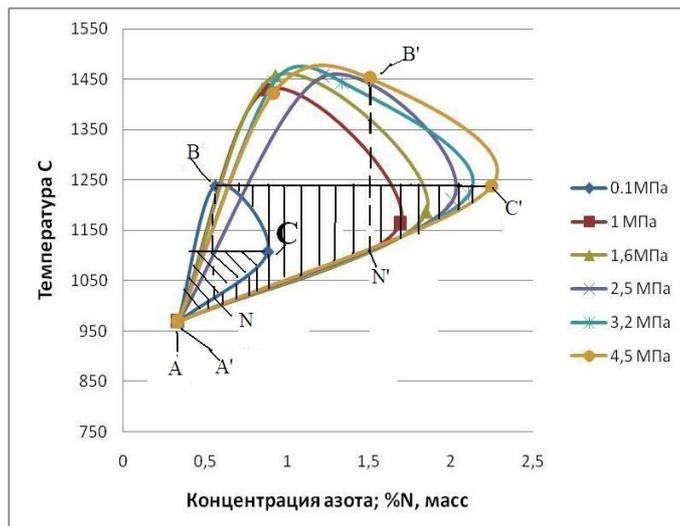


Рисунок.4 Изменение границ γ -области с увеличением парциального давления азота в системе Fe-18%Cr-N.

Легирование сталей различными химическими элементами также приводит к изменению диаграмм фазовых равновесий. Введение в сталь большого количества нитридообразующего элемента (в данном случае хрома) приводит к резкому увеличению предельной растворимости азота в расплаве (рис.5). Однако при этом падает температура ликвидус (рис. 6). Увеличение концентрации хрома ведет к расширению аустенитной области в сторону высоких концентраций азота (рис.7)

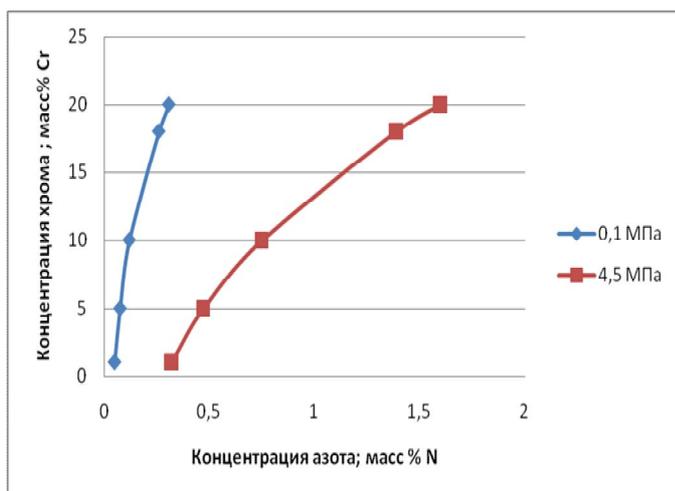


Рисунок.5 Зависимость предельной растворимости азота в расплаве от концентрации хрома при различном давлении

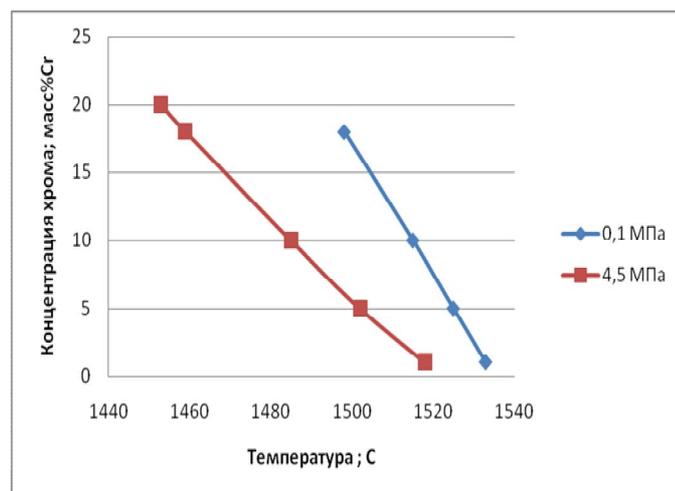


Рисунок.6 Зависимость температуры ликвидус от концентрации хрома в системе Fe-Cr-N при различном давлении

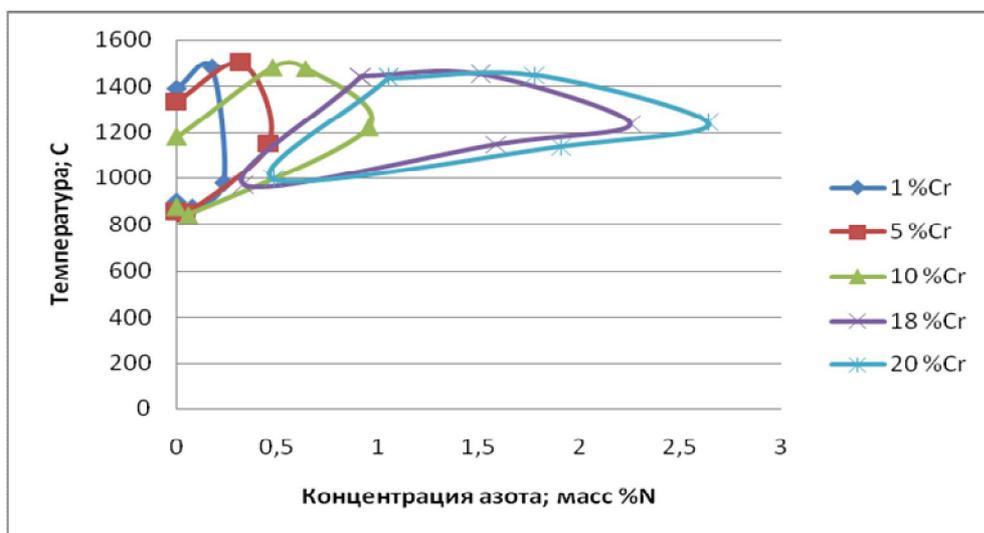


Рисунок. 7 Изменение положения γ -области в при увеличении концентрации хрома в системе Fe-Cr-N ($P_N=4,5$ МПа)

Полученные данные позволяют определить максимальное содержание азота, которое может быть зафиксировано в твердом состоянии в различных сплавах, выбрать наиболее рациональный состав легирования. Анализ фазовых состояний в сплавах при различных температурах позволяет выделить температурные интервалы нагрева для проведения термической или термомеханической обработок, позволяющие максимально полно растворить избыточные фазы, избегая при этом деазотации. Безусловно, что диаграммы фазовых состояний являются лишь теоретическими. Реально происходящие превращения и получаемые фазы будут зависеть от кинетики процессов, и равновесные условия практически никогда не достигаются, особенно при низких температурах. Поэтому важны экспериментальные исследования различных азотсодержащих сплавов и совместный анализ экспериментальных и рассчитанных данных. В этом случае точность прогноза состава и качества слитков, правильность рекомендаций по выбору температур термической и термомеханической обработок будет выше.

Во второй части экспериментально изучены особенности кристаллизации расплавов, насыщенных азотом при различном давлении и распределение его в литой структуре между фазами, а также растворение избыточных фаз и деазотация при нагреве до температур термической и термомеханической обработки.

Особенности кристаллизации расплавов, насыщаемых азотом при различном давлении, изменение состава при термической обработке.

Исследования литой структуры микрослитков диаметром 4 мм сплавов Fe-N, полученных в условиях ускоренной кристаллизации в атмосфере азота, показали, что все сплавы имеют развитое дендритное строение, кроме того, сплавы Fe-N, полученные при

давлениях азота 0,1, 1,6 и 2,5 МПа (температура плавки 1600 – 1650 °С), имеют неоднородную зеренную структуру. В центре слитка расположена зона более равноосных зерен, центральную зону окружает зона столбчатых (вытянутых) зерен, а у поверхности слитка расположена зона замороженных мелких кристаллов. Пример микроструктуры слитка на рисунке 8.

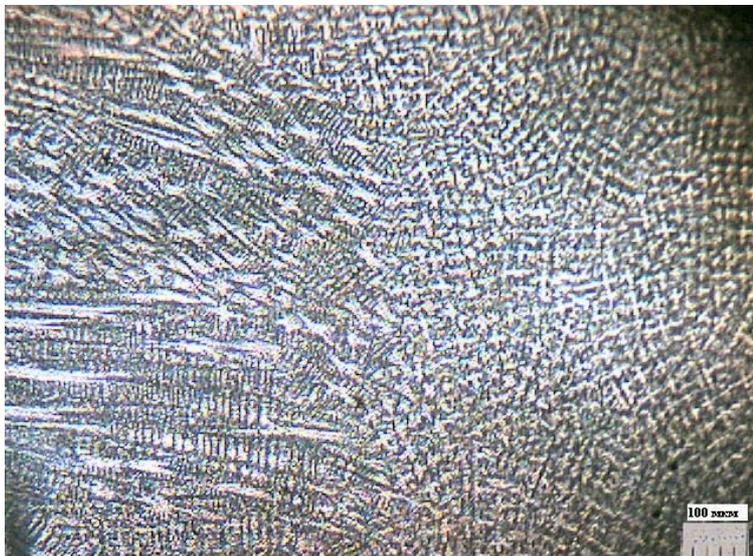


Рисунок.8 Микроструктура сплава Fe-N, выплавленного при давлении азота 0,1 МПа, (центральная часть слитка)

Распределение скоростей охлаждения по сечению микрослитков коррелирует с изменением микротвердости для разных участков слитка (поверхность и центр). Скорость охлаждения уменьшается в 2-2,5 раза от поверхности (края) слитка к центральной части слитка. Абсолютные значения скоростей охлаждения, определенные по величине дендритного параметра, находятся в интервале 10^3 – 10^5 К/с. В данном случае можно говорить об ускоренной кристаллизации сплавов. Азот в литой структуре распределяется неравномерно по слитку и между различными фазами. Причиной неравномерного распределения азота по поперечному сечению слитка сплавов Fe-N является резкое уменьшение его растворимости в железе при кристаллизации. В центральной зоне даже при таком быстром охлаждении происходит выделение нитридов в интервале температур эвтектоидного превращения (580-600 °С). В поверхностных слоях микрослитка образуется мартенсит, содержание азота в котором растет с повышением давления при сравнительно низких температурах (1600-1650 °С) разливки. После закалки с быстрым нагревом до 900-950°С и в центральных слоях слитков фиксировали мартенсит с содержанием азота, близким к его содержанию в сплаве. Расчетные и экспериментальные данные о растворимости азота в сплавах Fe-N хорошо согласуются. При охлаждении со скоростями более 10^3 К/с в слитках фиксируется весь азот расплава.

Процессы растворения избыточных фаз и деазотации были изучены на группе сплавов различного химического состава и структурного класса: хромистых, хромоникелевых и хромомарганцевых. Насыщение азотом данных сплавов происходило при давлении от 0,1 до 10 МПа.

В реальных условиях максимальная концентрация азота, способного сохраниться в твердом состоянии, зависит от температуры выплавки и скорости кристаллизации. Так, после насыщения азотом расплава при повышении температуры возможна деазотация, а при последующей кристаллизации и охлаждении возможен переход азота в поры, нитриды и карбонитриды. Сравнивая данные о предельной растворимости, полученные из диаграмм фазовых равновесий и результаты химического анализа состава полученных слитков, показано, что количество азота в слитках в эксперименте всегда в большей или меньшей степени ниже предельной растворимости азота, рассчитанной по диаграммам (таблица 1).

Таблица 1 Содержание азота и [C+N] в сталях и в твердом растворе поверхностных и центральных слоев образцов после закалки с различными режимами нагрева (*-данные химического анализа;**- предельная растворимость азота в расплаве согласно диаграммам фазовых равновесий (ДФР); ***-тонкие образцы, h=3 мм)

№	Обозначение	P, МПа	Режим закалки		[C+N] в твердом растворе, пов.%		[C+N] в твердом растворе, центр %		[N] в стали*	[C+N] в стали, %*
			T; °C	τ; мин	альфа	гамма	альфа	гамма	ДФР**	
1	80X9,5N0,4	2,5	1150	2	0,243	----	----	----	0,4028	1,2028
									0,415	
2	02X15H5ДАМ	1,6	1050	10,5	0,04	0,05	----	----	0,2	0,252
			1200	8	0,07	0,08	0,120	0,130	0,26	
3.	02X15H5ДАФ	0,9	1050	1	0,03	0,035	----	----	0,117	0,208
									0,15	
4	00X18Г20ФN2,5	10	1150	1	----	1,429	----	1,400	2,5	2,51
			1200	1	----	1,479	----	1,504	2,52	
5.	10X18H10T0,74N***	2,7	1050	8	---	0,24	---	0,371	0,74	0,84
			1200	6	---	0,22	---	0,64	1,15	

Большая разница между расчетной оценкой и реально полученным содержанием азота в слитке свидетельствует, скорее всего, о неправильно подобранных режимах выплавки и разливки сплава.

При нагреве и выдержке при повышенных температурах в высокоазотистых сталях протекают два процесса, противоположным образом влияющие на конечные свойства изделия – растворение избыточных нитридов и карбонитридов и деазотация.

Экспериментально определенные и рассчитанные температурные интервалы этих процессов близки. По изменению периода решетки твердого раствора аустенита и мартенсита после закалки с нагревом до разных температур при обычном атмосферном давлении определено суммарное содержание углерода и азота в твердых растворах для поверхностных и центральных слоев образцов.

Поскольку нагрев и охлаждение проводились достаточно быстро, то нитридные и карбонитридные фазы образовываться не успевали. Поэтому анализ процессов деазотации и обезуглероживания проводили с использованием расчетных диаграмм, не учитывающих выделения фаз при изменении температуры, а также прямых данных химического анализа исходного состава и состава поверхностных слоев образцов после закалки с нагревом по различным режимам.

Термическая обработка сталей, как правило, проводится при атмосферном давлении. При нормальном давлении азота в большинстве исследуемых сталей, содержащих сверхравновесное количество азота, при нагреве до температур, отвечающих двухфазной γ +Gas области, активно проходят процессы деазотации, а при совместном легировании C+N - и обезуглероживания (стали 1,5). В сталях, содержащих меньшую концентрацию азота (стали 2,3), данные процессы протекают менее активно даже при большом времени выдержки. В случае чрезмерного легирования азотом (сплав 00X18Г20ФN2,5) может иметь место неполная растворимость различных дополнительных фаз при нагреве до предплавильных температур

Таким образом, показана адекватность диаграмм фазовых равновесий сплавов Fe-Fe-N для условий различного давления и их применимость, и полезность для выбора условий выплавки, разливки и получения качественных слитков, режимов термической или термомеханической обработок азотсодержащих сталей.

Высокопрочные аустенитно- и мартенситностареющие коррозионностойкие азотсодержащие стали.

Для этих сталей рассчитаны и проанализированы диаграммы фазовых равновесий, определены рациональные температуры термической обработки, получены диаграммы

горячей деформации сжатием в широком интервале температур и скоростей деформации. Азот при прочих равных условиях повышает сопротивление деформации, поднимая уровень всех характеристик напряжения, то есть, эффективно упрочняет твердый раствор в высокотемпературном состоянии. При этом для азотсодержащих сталей упрочнение возрастает с увеличением скорости и уменьшением температуры тем в большей степени, чем больше в этой стали содержание азота в твердом растворе. Легирование азотом тормозит процесс динамической рекристаллизации и роста зерна.

Исследованы процессы отпуска в интервале температур 100-700 °С. Подтверждена эффективность термомеханической обработки азотистых сталей и возможность их дополнительного упрочнения в результате двухступенчатого отпуска (старения) в интервале температур 150-200 °С + 450-475°С.

Химический состав сталей приведен в таблице 2.

Таблица 2 Химический состав исследуемых сталей.

№	Обозначение	C	Cr	Ni	Ti	Mo	V	Cu	Al	Mn	Si	N
1	05X15H5Д2М	0,07	14	5,7	0,07	1,5	-	2,1	-	-	-	-
2	05X15H10Д2Т	0,04	14,3	9,5	0,04	1,4	0,23	2,0	-	-	-	0,11
3	10X15H3Д2М	0,10	15,0	2,8	0,06	0,0	0,17	1,6	0,10	0,2	0,3	0,13
4	05X15H5Д2Т	0,2	14,7	3,2	0,07	1,3	0,04	1,5	0,00	0,2	0,1	0,04
5	12X18H10Т	0,10	17,6	9,5	0,57	0,1	-	0,1	0,11	0,1	0,4	-
6	08X18АН10	0,05	18,0	9,5	0,06	-	-	0,1	0,12	0,8	0,6	0,18
7	08X15H5Д2Т	0,08	15	5	0,06	-	-	2	-	-	-	-
8	10X15H3Д2А	0,04	15,5	5,2	0,06	1,5	0,24	1,8	-	0,7	0,1	0,12
9	20X15H3МФД	0,2	14,7	3,2	0,07	1,3	0,04	1,5	0,00	0,2	0,1	0,04

Для ряда сталей данного класса (таблица 3) были проведены исследования коррозионной стойкости сталей под воздействием активных микроорганизмов.

Таблица 3 Химический состав сталей для исследования микробиологической коррозии.

Марка стали	Содержание компонентов, %										
	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Nb	Mo	S	P	C	N
07X14H5Д2МБТ	14,0	5,0	0,6	0,3	1,7	0,04	0,2	0,01	0,01	0,07	-
05X15H5Д2АМБТ	15,0	5,0	0,6	0,3	1,7	0,04	0,2	0,01	0,01	0,05	0,12
05X14H7Д2АМБТ	14,0	7,0	0,6	0,3	1,7	0,04	0,2	0,01	0,01	0,05	0,12
05X14H9Д2АМБТ	14,0	9,0	0,6	0,3	1,7	0,04	0,2	0,01	0,01	0,05	0,12

Выявлена высокая антиадгезивная способность всех исследуемых нержавеющей сталей по отношению к углеводородокисляющим, гетеротрофным и

сульфатовостонавливающим бактериям - степень микробной адгезии к поверхности образцов не превышала 10^2 клеток/см². Однако заметно, что введение в состав стали азота, даже в количестве $\sim 0,12\%$, дает эффект больший, чем дополнительная добавка 2% никеля (таблица 4).

Таблица 4 Результаты определения антиадгезивной способности исследуемых образцов сталей

Образец стали	Количество адгезированных микроорганизмов, клеток/см ²	Антиадгезивная способность
07X14H5Д2МБТ	$(4.3 \pm 0.4) \times 10^2$	Высокая
05X15H5Д2АМБТ	$(0.5 \pm 0.2) \times 10^2$	Высокая
05X14H7Д2АМБТ	$(0.2 \pm 0.1) \times 10^2$	Высокая
05X14H9Д2АМБТ	$(0.2 \pm 0.1) \times 10^2$	Высокая

Аустенитные хромоникелевые стали с высоким содержанием меди.

Химический состав приведен в таблице 5.

Таблица 5 Химический состав опытных образцов

№	Сталь	Cr	Ni	Mo	V	Mn	Si	Cu	N	C	Al
1	X18H10Д5МФАГС	18,1	9,4	0,32	0,15	1,41	0,39	5,0	0,22	0,03	0,01
2	X18H10Д5МФГС	18,0	9,8	0,26	0,12	1,66	0,51	5,2	0,02	0,13	0,00
3	X19H10Д2МФАГС	18,9	10,1	0,29	0,15	1,22	0,5	2,43	0,22	0,08	0,00
4	X18H10+0.23%N	18,2	10,2	0,29	0,16	1,8	0,37	0,4	0,23	0,03	-
5	X18H10	18,5	9,5	0,25	0,09	1,5	0,7	0,35	0,02	0,03	-

Расчитанные политермические разрезы диаграмм фазовых равновесий хромоникелевых сталей, легированных азотом или совместно азотом и медью $2,5$ и 5% (рис.9,10) показали, что введение в сталь значительного количества меди существенно сужает аустенитную область (рис.11), понижает растворимость азота в расплаве (рис.12.) и снижает температуру ликвидус.

В результате для сталей X18H10Д5МФГС, X18H10Д5МФАГС, X19H10Д2МФАГС рациональным является нагрев под закалку или горячую деформацию в интервале $850-1050$ °С. При более высоких температурах весьма вероятен пережог. При этом полностью растворить нитриды все равно не удастся. Поэтому для получения мелких равномерно распределенных нитридов важно как ускоренное охлаждение при первичном охлаждении слитка, так и кратковременный нагрев в области γ +нитриды. Кроме того, для высокомедистой стали более предпочтительным является уменьшение содержания азота до $0,15\%$ масс., что может быть обеспечено повышением температуры расплава и затем

ускоренной кристаллизацией. Для сталей без меди рациональным является нагрев до температур 1000-1200 °С.

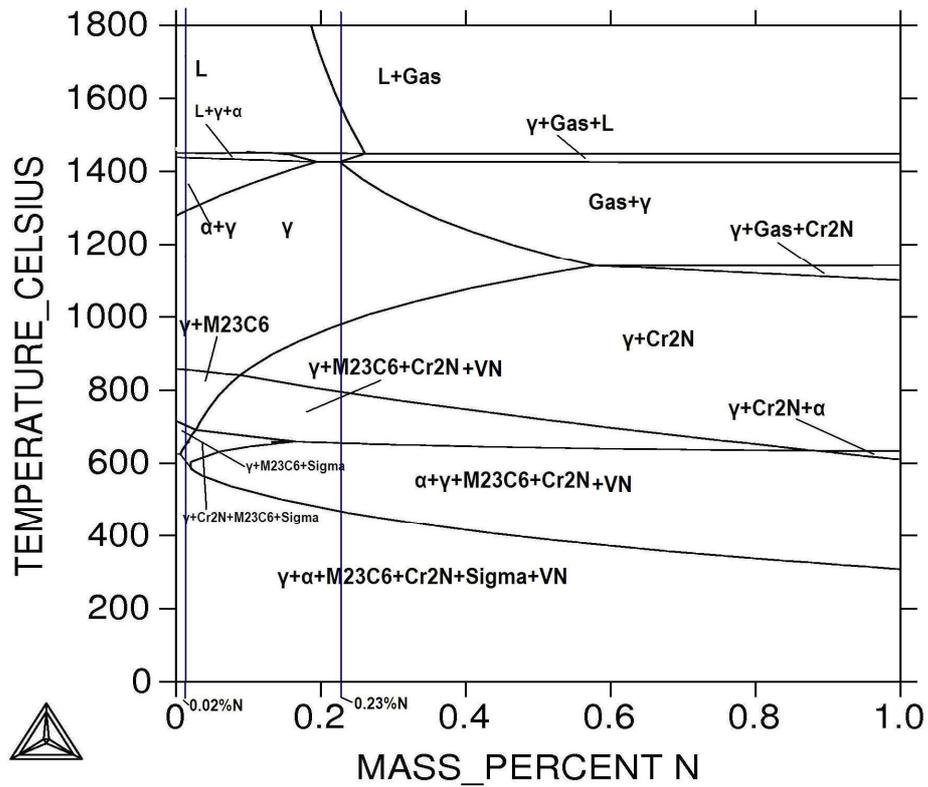


Рисунок.9 Диаграмма фазовых равновесий X18H10-N(P=0,1 МПа)

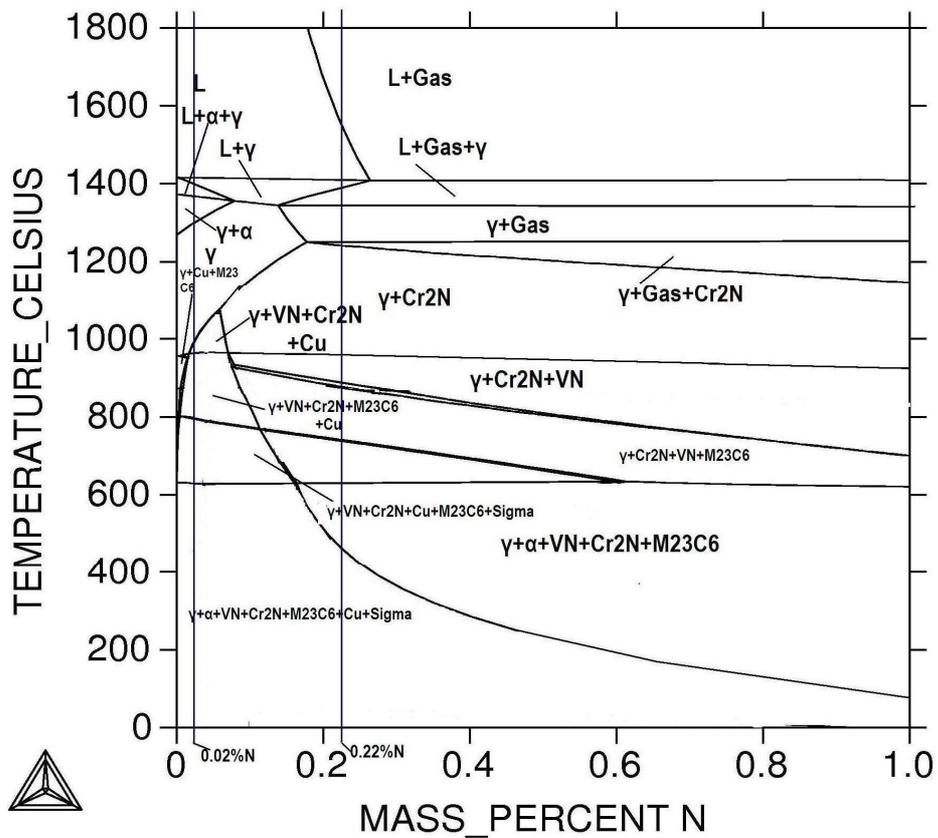


Рисунок 10. Диаграмма фазовых равновесий X18H10Д5МФГС-N (P=0,1МПа)

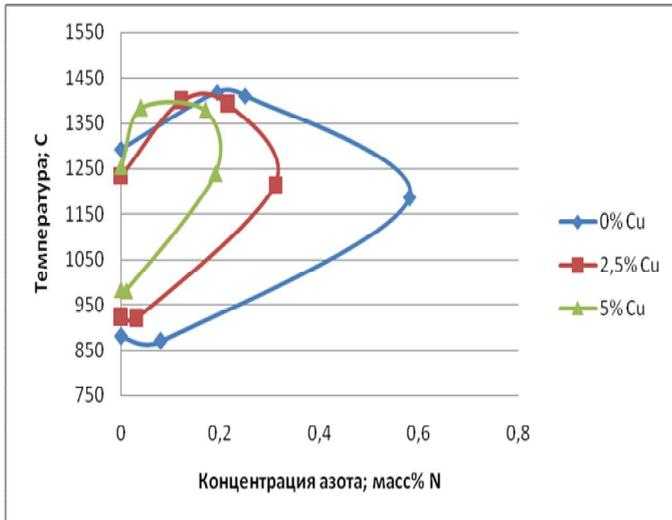


Рисунок.11 Изменение положения аустенитной области в хромоникелевой стали с увеличением в ней концентрации меди

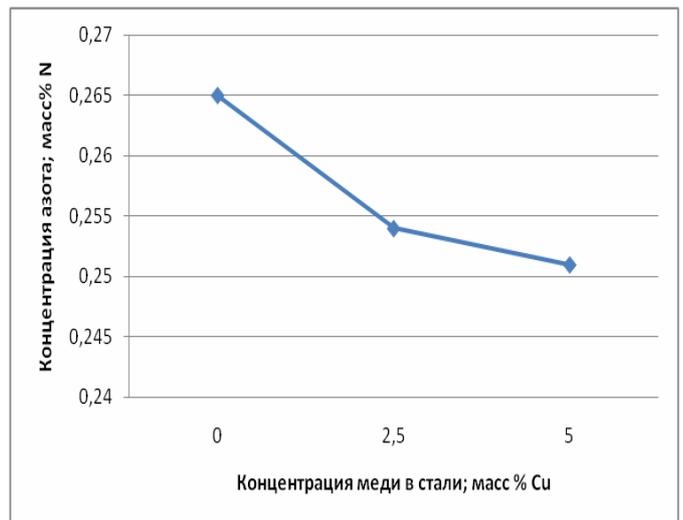


Рисунок.12 Изменение предельной растворимости азота в нержавеющей хромоникелевых сталях с увеличением концентрации в них меди.

Полученные литые заготовки были сплошными, без газовых пузырей и раковин, имели дендритную структуру (рис. 13) с четко выраженными осями 1-го и 2-го порядка.

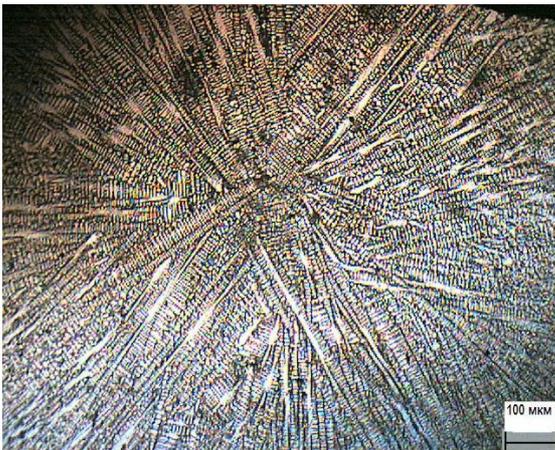


Рисунок.13 Структура стали X18H10D5MФАГС в литом состоянии

Все стали являются аустенитными, не содержащими феррита. Это отвечает и их положению на диаграмме Шеффлера (рис 14.). Фазовый состав сталей в литом состоянии естественно отличался от рассчитанного для равновесных условий охлаждения. В безмедистых сталях в литом состоянии экспериментально обнаружен аустенит, нитриды хрома и ванадия. В сталях с медью помимо данных фаз обнаружено присутствие в исходной структуре практически чистой меди (β -фазы). С целью выявления оптимальной температуры термообработки для изучаемых сталей были проведены закалки с нагревом в интервале температур (850-1200 °C) с шагом 50 °C. После закалки вплоть до температуры 1200 °C сохраняется дендритная структура стали.

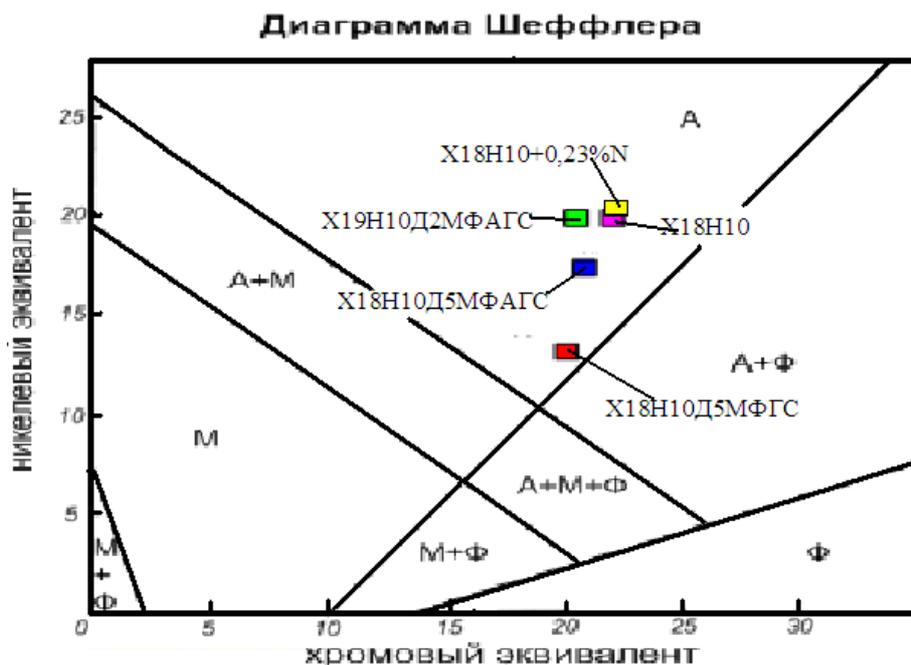


Рисунок.14
Положение исследуемых
сталей на диаграмме
Шеффлера

В результате закалки твердость сталей X18N10Д5МФГС, X18N10Д5МФАГС увеличивается примерно в 1,5 раза по сравнению с твердостью в литом состоянии, для стали X19N10Д2МФАГС увеличение твердости после закалки невелико. Для стали X18N10, не содержащей азота, закалка является смягчающей операцией, но из-за малого содержания азота и углерода в стали при закалке от 1000°С твердость практически не изменялась, при увеличении температуры нагрева под закалку твердость несколько снижалась.

Все стали были прокатаны при комнатной температуре без появления трещин вплоть до степени обжатия 87%. При этом стали оставались аустенитными, немагнитными, исходная дендритная структура преобразовывалась в результате разворотов дендритов в структуру естественного слоистого композита. То есть, за счет выбора взаимной ориентировки направления прокатки и дендритных осей можно регулировать анизотропию получаемого строения и свойств деформированного состояния.

Сталь X19N10Д2МФАГС была подвергнута горячей прокатке при температурах 870, 970, 1050 °С. Интервал температур был выбран исходя из диаграммы фазовых равновесий для данной стали, и отвечал аустенитной области с небольшим содержанием нитридов хрома.

Твердость азотсодержащих сталей после холодной прокатки выше, чем у безазотистых аналогов. После холодной прокатки с обжатием 22% твердость стали с 2,5% Сu и 0,22% N увеличивается до 2500-3000 МПа, стали с 5% Сu без азота до 3500 МПа и с азотом до 4000 МПа. Твердость сталей, не содержащих медь, возрастает до 2700 и 3500

МПа для сталей X18H10 и X18H10+0,23%N соответственно. Твердость стали X19H10Д2МФАГС после ВТМО выше, чем твердость после холодной прокатки, с увеличением температуры нагрева под термомеханическую обработку твердость возрастает.

Исследования дезинфицирующей активности сталей проводили в среде различных тест-микробов: кишечной палочки (E.Coli) и желтого стафилококка (S. aureus), при погружении цилиндрических полированных стальных образцов диаметром 5 мм и длиной 10 мм в объем с различной концентрацией (10^2 - 10^4 мик. клеток/мл) активных бактерий при выдержке от 1 часа до 5 суток. В качестве контрольной стали использовалась аналоговая безмедистая и безазотистая сталь.

Результаты исследований показали, что при исходной концентрации микробных клеток 10^2 мик.клеток/мл снижение количества жизнеспособных микробных клеток во взвесах с образцами сталей, содержащих 5% меди и 0,22% азота, через 24 часа составляло 100%. Образец, содержащий 1,5% меди, не обладал повышенной бактерицидной активностью. При погружении образцов в объем с концентрацией активных бактерий 10^3 мик.клеток/мл и более через 5 суток даже для медьсодержащих сталей 100%-ого снижения обсемененности бактерий не наблюдалось. При этом отмечено незначительное преимущество в снижении концентрации микроорганизмов в исследуемых взвесах в присутствии медьсодержащих сталей.

Низколегированные микролегированные азотом конструкционные стали.

Химический состав исследуемых сталей приведен в таблице 6.

Таблица 6 Химический состав сталей

№	Сталь	Содержание легирующего элемента, масс. %										
		C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Cu	Ti	V	N	S
1	15CH2AM	0,15	0,19	2,28	0,37	0,27	1,21	0,009	-	-	0,036	0,0025
2	25CH2M	0,26	0,2	2,22	0,37	0,29	1,28	0,007	-	-	0,0008	0,003
3	30XГНАС	0,275	1	1,45	1,16	0,28	1,24	0,005	-	0,08	0,025	-
4	20ХНМАФ	0,17	1,22	0,97	0,35	0,36	0,26	0,03	0,04	0,21	0,037	0,005
5	30ХНМФ	0,3	1,29	0,99	0,34	0,31	0,18	0,02	-	0,24	0,0013	0,005
6	40ХНМАФ	0,38	1,33	1,15	0,36	0,27	0,4	0,02	-	0,25	0,03	0,05
7.	35ХНМАФ	0,342	1,5	1,3	0,5	0,66	0,23	0,001	-	0,25	0,02	0,0025
8.	40ХНМАФ	0,368	1,38	1,25	0,35	0,5	0,29	0,001	-	0,24	0,024	0,004
9.	50ХНМАФ	0,51	1,78	1,4	0,55	0,3	0,39	0,001	-	0,5	0,023	0,003

Построены политермические разрезы диаграмм фазовых равновесий для системы базовый состав стали – углерод (рис. 15).

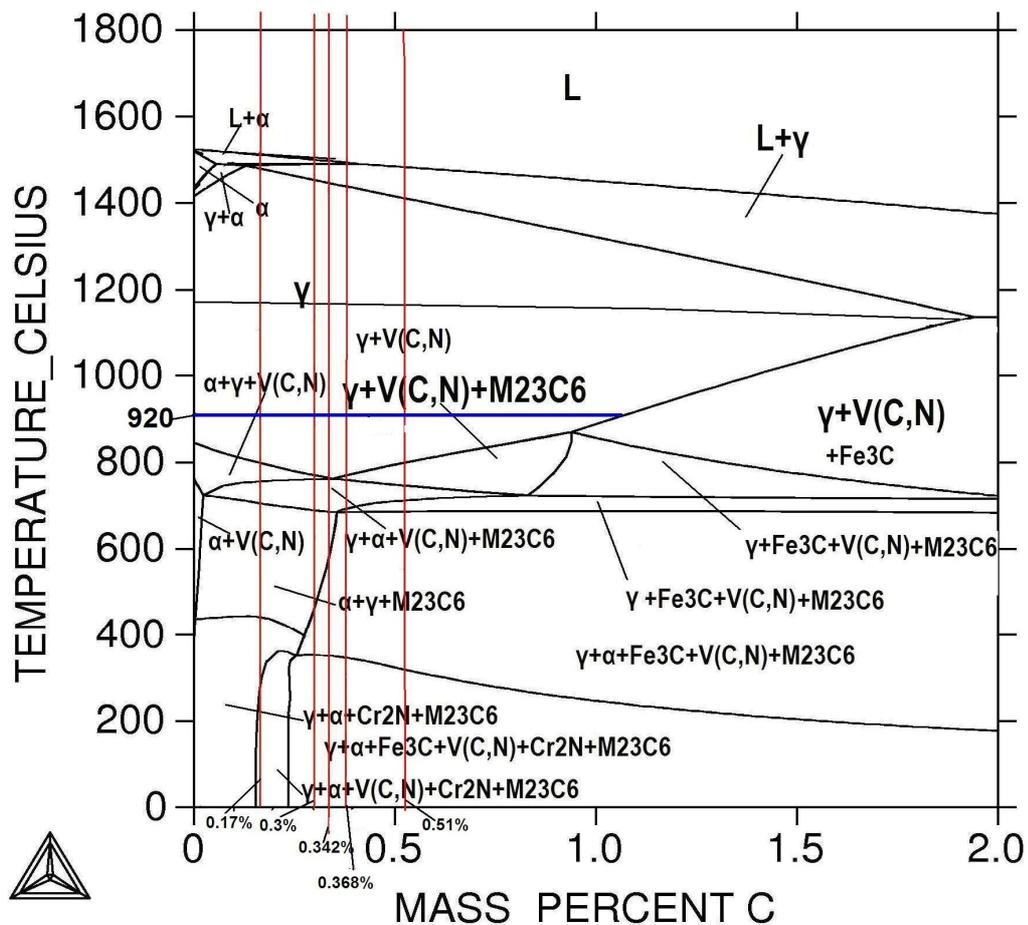


Рисунок.15 Политермический разрез диаграммы фазовых равновесий 00ХНМАФ-С

Выбор температуры закалки часто сводится к получению при высокой температуре однородной аустенитной структуры без дополнительных фаз. В случае данных сталей, как видно из диаграммы, нагрев в чистую аустенитную область невыгоден ввиду ее высокотемпературного существования. При нагреве на столь высокие температуры происходит интенсивный рост зерна, к тому же возможен пережог. Поэтому проведение термообработки данных сталей возможно лишь из двухфазной $\gamma+V(C,N)$ области. Проведена закалка в интервале температур 880-1050°C с шагом 20 °C до 920°C и далее с шагом 50°C. По измерениям твердости, размера зерна и наличию феррита в структуре после закалки были определены температуры нагревов под закалку и горячую прокатку в цикле ВТМО, которые отвечали максимальному упрочнению и наименьшей величине зерна. ВТМО проводили на прокованных заготовках. Температура горячей деформации выбиралась на 30-50°C больше, чем температура закалки и для сталей 35ХНМАФ, 40ХНМАФ и 50ХНМАФ составляла 950 – 970 °C. ВТМО привела к дополнительному упрочнению всех исследованных сталей по сравнению как с исходным (кованным), так и закаленным состоянием. При отпуске в интервале температур 100-700°C после закалки и

ВТМО во всех исследуемых сталях наблюдали обычные изменения твёрдости, периодов решётки мартенсита, ширины рентгеновских линий, структурные превращения, изменение фазового состава за счет процессов распада мартенсита, превращений остаточного аустенита. Подтверждено практически полное растворение карбидов и нитридов в аустените, усиление процессов самоотпуска при ВТМО.

Подробно изучены механические свойства после низкотемпературного отпуска. Образцы сталей (35-50)ХНМАФ после ВТМО были отпущены при температуре 180-185°C. После чего на полученных образцах проведены испытания на одноосное растяжение и ударный изгиб. Полученные диаграммы растяжения и рассчитанные характеристики механических свойств свидетельствуют об эффективности использования ВТМО и легирования стали азотом.

Наилучшее сочетание прочности, вязкости и пластичности наблюдается в стали 40ХНМАФ после ВТМО и низкотемпературного отпуска при температуре 180-185 °С.

Испытания на сопротивление ударно-волновому нагружению пластин из стали 40ХНМАФ после ВТМО отпуска при температурах 160, 180, 200 °С также показали, что наилучшие результаты достигаются после отпуска при температуре 180 °С.

Это позволило рекомендовать сталь 40ХНМАФ после ВТМО ($T_n=950-970^\circ\text{C}$) и низкотемпературного отпуска ($T_n=180^\circ\text{C}$) к использованию в качестве защитного материала.

ВЫВОДЫ

1. Для различных систем легирования сплавов железо-азот создана обширная база политермических разрезов диаграмм фазовых равновесий тройных, четверных и пятерных сплавов при сверхравновесном давлении азота вплоть до 10 МПа. Показано, что увеличение парциального давления азота свыше атмосферного приводит к существенному увеличению предельной растворимости азота в расплаве, аустените и феррите.
2. Экспериментально доказана адекватность расчетных диаграмм фазовых равновесий и возможность их применения для выбора условий получения качественных слитков азотсодержащих сталей и повышения эффективности термической и термомеханической обработок. Для предотвращения выделения крупных частиц нитридов и карбонитридов рекомендуется ступенчатый маршрут охлаждения: ускоренное охлаждение при кристаллизации до температур аустенитной области, выдержка либо медленное охлаждение в интервале существования аустенита, затем вновь ускоренное охлаждение. Это способствует сохранению азота, предотвращению образования газовых пузырей и пор,

образования трещин из-за больших термических напряжений и выделения крупных карбидов, нитридов и карбонитридов

3. Рациональная концентрация азота или суммарно азота и углерода в сплаве ограничена процессами растворения этих элементов в аустените, а также деазотацией при нагреве под закалку, особенно для тонких изделий.
4. Легирование азотом повышает сопротивление горячей деформации, но тормозит процессы динамической рекристаллизации. Поэтому температуры нагрева при ВТМО могут быть на 50 °С выше по сравнению с безазотистыми сталями.
5. Разработаны новые аустенитные коррозионностойкие азотсодержащие стали с высоким (до 5%) содержанием меди с высокой коррозионной стойкостью и повышенной бактерицидностью в ряде биологически активных сред. Показана перспективность их использования в литом и деформированном состоянии.
6. Для низколегированных микролегированных азотом конструкционных сталей с суммарным содержанием C+N от 0,36 до 0,53 доказано повышение эффективности термомеханического упрочнения за счет легирования азотом. Определены рациональные температурные режимы нагрева при термической и термомеханической обработках для получения комплекса свойств, позволяющего рекомендовать данные стали к использованию их в качестве высокопрочных. Сталь 40ХНМАФ после ВТМО и низкотемпературного отпуска обладает высоким сопротивлением ударно-волновому нагружению и может быть рекомендована к применению в качестве защитного материала.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Л.М.Капуткина, В.Г.Прокошкина, А.Г. Свяжин, Д.А.Романович, Д.В.Крестьянский, М.Г.Медведев, С.В. Никифорова. "Структура и свойства нержавеющей стали, легированной азотом и медью" МиТОМ №6 2009
2. Л.М.Капуткина, В.Г.Прокошкина, А.Г. Свяжин, Д.А.Романович, Д.В. Крестьянский, М.Г. Медведев, Н.С. Нагурная, Г.Е. Хадеев «Влияние термической и термомеханической обработок на структуру и свойства конструкционных азотсодержащих сталей», КШП №9, 2009г.
3. Л.М.Капуткина, М.Г. Медведев, К.С.Жаров «Особенности термической и термомеханической обработки высокоазотистых сталей» В сб. тезисов докладов Международной научно-технической конференции «Университетская наука» – 2007. Мариуполь, Украина. 2007 г. С. 153.
4. Л.М.Капуткина, В.Г.Прокошкина, А.Г. Свяжин, Д.А.Романович, Д.В. Крестьянский, М.Г. Медведев. «Структура и свойства высокомедистых литых азотсодержащих нержавеющей сталей» В сб. тезисов докладов 4-ой Евразийской научно-технической конференции «Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2008». Москва. 2008 г. С. 33.

5. Л.М.Капуткина, В.Г.Прокошкина, А.Г.Свяжин, М.Г.Медведев. «Структурообразование и свойства литых деформированных нержавеющих азотсодержащих сталей» В сб. трудов Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2009)». Санкт-Петербург, 2009, С. 496.
6. Л.М.Капуткина, В.Г.Прокошкина, А.Г.Свяжин, Д.В.Кремянский, М.Г.Медведев. «Исследование структуры деформированных высокомедистых нержавеющих сталей с азотом» В сб. тезисов докладов Научно-технического семинара с международным участием "Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов". Москва. 2009 г. С. 23.
7. Л.М.Капуткина, В.Г.Прокошкина, М.Г.Медведев, Г.Е.Хадеев. «Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на структуру и свойства конструкционных сталей микролегированных азотом» В сб. тезисов докладов Научно-технического семинара с международным участием "Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов". Москва. 2009 г. С. 49.
8. Л.М.Капуткина, В.Г.Прокошкина, А.Г. Свяжин, Д.А.Романович, Д.В. Кремянский, М.Г. Медведев, Н.С. Нагурная, Г.Е. Хадеев. «Влияние термической обработки на структуру и свойства конструкционных азотсодержащих сталей» В сб. тезисов Международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии». Витебск, Республика Беларусь. 2009 г. С. 113.
9. V.G. Prokoshkina, L.M. Kaputkina, M.G. Medvedev. Peculiarities of structure and thermomechanical strengthening of martensitic structural steels microalloyed by nitrogen. //ESOMAT 2009, 04010 (2009). DOI:10.1051/esomat/200904010.
10. Л.М.Капуткина, А.Г.Свяжин, В.Г.Прокошкина, Д.В.Кремянский, М.Г.Медведев. «Исследование структуры деформированных высокомедистых нержавеющих сталей с азотом.» //Сб. тезисов межд. конф. «Прогрессивные технологии пластической деформации» Москва МИСиС: (2009). С. 314
11. Л.М.Капуткина, В.Г.Прокошкина, М.Г.Медведев, Г.Е.Хадеев. «Влияние горячей деформации на структуру и свойства конструкционных сталей, микролегированных азотом.» // Сб. тез. межд. конф. «Прогрессивные технологии пластической деформации» МИСиС: (2009). С. 314
12. Г.Е. Хадеев, Н.С. Нагурная, М.Г. Медведев. «Влияние горячей деформации в цикле ВТМО на структуру и свойства конструкционных сталей, микролегированных азотом.» //Сб. трудов Всероссийской молодежной школы-конференции «Современные проблемы металловедения», г.Пицунда, Абхазия, 18-23 мая 2009. /Издательство МИСиС. 2009 С. 267-273