

На правах рукописи

МУРАДЯН Саркис Ованесович

**Структура и свойства литейной
коррозионностойкой стали, легированной азотом**

**Специальность: 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов и
сплавов**

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2016

СОДЕРЖАНИЕ	СТР
Введение.....	4
Глава 1. Обзор применяющихся литейных коррозионностойких аустенитных сталей и возможных способов повышения их прочности и других эксплуатационных свойств.....	11
1.1. Российские и зарубежные промышленные коррозионностойкие литейные стали.....	11
1.1.1. Промышленные коррозионно-стойкие литейные стали в РФ	11
1.1.2. Зарубежные литейные коррозионно-стойкие, в т.ч. азотистые, стали	18
1.2. Фазовый состав коррозионностойких сталей аустенитного класса	22
1.2.1. Феррит.....	23
1.2.2. σ -фаза	25
1.2.3. Нитриды CrN и Cr ₂ N.....	29
1.3. Влияние легирования азотом на коррозионную стойкость аустенитных сталей.	33
1.4. Деформируемый прототип аустенитной коррозионностойкой литейной стали.	37
1.5. Заключение по обзору литературы	39
Глава 2. Материал и методика исследований и экспериментов.....	41
2.1. Расчетное обоснование химического состава стали, обеспечивающего заданную концентрацию азота в твердом металле.....	41
2.2. Материал (химический состав, выплавка, изготовление отливок).....	49
2.3. Методы исследования.	50
Глава 3. Исследование структуры, фазового состава и физико-механических свойств новой литейной аустенитной Cr-Ni-Mn-Mo-V-N в исходном литом состоянии	58
3.1. Исследование макроструктуры отливок литой стали 05X22AG15N8M2ФЛ	59
3.2. Особенности кристаллизации, структура, фазовый состав литой стали	60
3.3. Механические свойства литой стали пл.1	67
3.4. Влияние модификаций базового химического состава на структуру, фазовый состав и механические свойства литой стали.....	68

3.5. Обсуждение результатов по исследованию литой стали и модифицированию её состава.	77
Выводы по главе 3.	78
Глава 4. Структура и свойства новой литейной аустенитной Cr-Ni-Mn-Mo-V-N стали после высокотемпературных тепловых выдержек.	80
4.1 Влияние гомогенизирующей термической обработки на структуру и фазовый состав литой стали.	80
4.2 Влияние старения на структуру и фазовый состав литой гомогенизированной стали.....	93
4.3 Механические свойства сталей плавов 1, 2 и 3 после термической обработки при статическом и ударном нагружении.....	100
Выводы по главе 4.	108
Глава 5. Исследование эксплуатационных свойств литейной стали: усталостной прочности, износостойкости и коррозионной стойкости.	110
5.1. Износостойкость стали после различных режимов термической обработки.....	110
5.2 Циклическая прочность стали после оптимального режима термообработки.....	111
5.3 Исследование коррозионной стойкости стали	117
Выводы по главе 5:	120
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	121
Список литературы	123

Введение

Данное исследование направлено на создание новой высокопрочной немагнитной коррозионностойкой литейной стали для изготовления литой трубопроводной арматуры. Актуальность работы обусловлена следующими факторами. В настоящее время литые детали арматуры изготавливают из коррозионно-стойких сталей типа 12Х18Н9ТЛ и - в более ответственных случаях - 12Х18Н12МЗТЛ, бронз и конструкционных сплавов на основе титана. Основные требования к этим изделиям – высокая коррозионная стойкость и прочность. Однако традиционные литейные нержавеющие стали и бронзы имеют невысокий предел текучести (не более 200-300 МПа, соответственно); бронзы и титановые сплавы имеют высокую стоимость, низкую пластичность (относительное удлинение при растяжении не более 15%). Предлагаемое в работе решение — легирование литейной аустенитной стали азотом и рядом других элементов для получения коррозионностойкого, высокопрочного, пластичного, немагнитного и относительно более недорого литейного материала. Поскольку растворимость азота в железе не превышает 0,006%, обеспечение высокого (0,45-0,6%) содержания азота и указанного комплекса свойств должно обеспечиваться тщательно выверенным соотношением легирующих элементов аустенито- и ферритообразователей.

Анализ данных по известным коррозионно-стойким литейным сталям, особенно по аустенитным, в т.ч. – азотсодержащим сталям показал, что в РФ существуют только три промышленно выпускаемые согласно ГОСТу литейные марки сталей, содержащих азот (до 0,2%), однако все они относятся к аустенитно-ферритному классу, имеют относительно низкую прочность (предел текучести до 330 МПа) и низкую коррозионную стойкость. За рубежом из ~20 марок азотсодержащих литейных сталей пять марок сталей с содержанием азота до 0,26% имеют аустенитную структуру, причем в ней может содержаться до 20% феррита, при этом лишь одна сталь содержит до 0,4% азота. Все литейные стали аустенитного класса, не легированные азотом, имеют предел текучести не выше ~200 МПа; для литейных азотсодержащих преимущественно аустенитных сталей величина этой характеристики не превышает 290 МПа. Повышение прочности этих сталей обеспечивается повышением доли феррита в структуре стали. Ранее в России была показана возможность получения аустенитной азотистой литой стали с пределом текучести более ≥ 345 МПа и высокой ударной вязкостью. Однако аустенитных (или преимущественно аустенитных) литейных сталей, легированных азотом, по ГОСТу или отраслевым стандартам на отливки в нашей стране не выпускают. Вышесказанное подтверждает актуальность проведения работы по разработке, для нужд российской промышленности, литейной высокоазотистой аустенитной высокопрочной коррозионностойкой стали с содержанием азота ~0,5% N.

Цель работы. Разработать легированную азотом ($\geq 0,4\%N$) литейную коррозионно-стойкую аустенитную сталь, превосходящую по прочности, коррозионной- и износостойкости применяющиеся коррозионностойкие литейные стали аустенитного класса.

Для достижения указанной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Выбор деформируемой Cr-Ni-Mn-Mo-0,5%N стали-прототипа, исследование структуры, фазового состава и механических свойств модельной отливки стали на основе стали-прототипа
2. Моделирование фазового состава вариантов композиций выбранной стали на основе расчётов содержания азота в твердом металле, с целью выбора пределов легирования, обеспечивающих наличие высокоазотистого аустенитного твердого раствора (без δ -феррита, либо с минимальным его количеством), с высоким эквивалентом стойкости к питтинговой коррозии (ЭСП).
3. Модифицирование на этой основе химического состава стали и исследование структуры и свойств соответствующих модельных отливок.
4. Исследование влияния термической обработки на фазовый состав, структуру и физико-механические свойства литого металла.
5. Исследование эксплуатационных характеристик литой стали: усталостной долговечности, коррозионной стойкости, износостойкости, механических свойств при повышенных и пониженных температурах.

Научная новизна.

1. Впервые проведено систематическое исследование, с использованием расчетных и экспериментальных данных, литейной аустенитной коррозионностойкой стали 21-22Cr-7-8%Ni-14-16Mn-Mo-V с содержанием азота $\sim 0,5\%$, значением ЭСП 31-35.
2. Впервые изучены особенности кристаллизации указанной литейной аустенитной стали с $\sim 0,5\% N$ (определены температурно-временные параметры процесса кристаллизации, температуры ликвидус и солидус), структура, особенности её морфологии в сечениях различной толщины. Показано, что фазовый состав литой стали характеризуется наличием в аустените наноразмерных нитридов типа CrN и образующейся (в количестве 8-17%) как междендритный металл (МДМ) σ -фазы, содержащей $\sim 28,5\% Cr$, $\sim 2,4\% Mo$, $\sim 12\% Mn$, $\sim 3,5\% Ni$, высокотвердой, негативно влияющей на пластичность и ударную вязкость.
3. Для литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ (на основе деформируемого прототипа) впервые изучена степень позитивного влияния увеличения концентрации азота на снижение объемной доли σ -фазы. Расчетная (ThermoCalc) объемная доля σ -фазы для термодинамически равновесного состояния ($V_{об.расч.}^{\sigma}$) сопоставлена с объемной долей σ -фазы, присутствующей

в структуре модельных отливок с 0,47 и 0,62%N ($V_{об.эксп.}^{\sigma}$) и показано, что $V_{об.эксп.}^{\sigma}$ на $\approx 20\%$ меньше, чем $V_{об.расч.}^{\sigma}$.

4. Впервые проведено систематическое исследование влияния температуры и длительности гомогенизирующих отжигов (при 1100, 1150 и 1200°C, в течение 3...480 мин) с последующим охлаждением в воде на структуру, фазовый состав и механические свойства литой стали. Показано, что они способствуют развитию превращения $\sigma \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$, полнота которого определяется температурой и длительностью отжига. Устранение σ -фазы (термической обработкой и за счет легирования азотом) позволяет реализовать присущую аустениту высокую ударную вязкость и пластичность и, соответственно, повысить предел прочности литой стали.

5. Предложен состав новой литейной высокоазотистой стали, которой дано обозначение 05X21AG15N8MФЛ (патент РФ № 2445397, 20.03.2012 г.), для которой проведено комплексное исследование свойств. Показано, что впервые для литейной аустенитной стали получено сочетание высокой статической прочности (при 20°C $\sigma_{0,2} = 370-430$ МПа; $\sigma_B = 670-700$ МПа), циклической прочности (предел усталости ~ 225 МПа при $N=10^7$) с высокой пластичностью и вязкостью ($\delta=34-40\%$, $\psi = 50-52\%$, $KCU = 2,0-2,4$ МДж/м²), нечувствительностью к надрезам, износостойкостью на уровне стали Гадфильда (110Г13Л), критической температурой питтингообразования $\sim 43^\circ\text{C}$ (на 28° выше, чем у стали AISI 316). Сталь превосходит применяющиеся в РФ литейные аустенитные стали по пределу текучести в ~ 2 раза, по ударной вязкости в $\sim 4,5$ раза, по твёрдости – на $\sim 25\%$, по износостойкости – более чем в 10 раз, по критической температуре питтингообразования – в 2,8 раза.

6. Показано, что высокая прочность изученной литой стали обусловлена твердорастворным упрочнением азотом, а также дисперсионным твердением за счёт выделения при охлаждении стали наноразмерных частиц типа CrN, когерентных кристаллической решетке аустенита. Высокая коррозионная стойкость стали обусловлена величиной эквивалента стойкости к питтинговой коррозии ЭСП= 31÷35 и отсутствием в структуре стали карбидов хрома типа $Me_{23}C_6$.

7. Впервые изучены механические свойства новой литейной стали при повышенных и пониженных температурах. Показано, что отожжённая сталь: - является хладостойкой ($KCU^{70} = 2,3$ МДж/м²); - при температурах вплоть до $+350^\circ\text{C}$ превосходит по прочности и пластичности в 1,7-1,9 раза применяющиеся аустенитные стали, и литейные (типа 12X18H9ТЛ), и деформируемые (типа AISI 316), сохраняя при испытаниях аустенитную структуру без признаков распада.

8. В рамках предварительной оценки температурного интервала эксплуатации стали показано, что пребывание отожжённой литой стали при 600°C более 9 ч нежелательно, ввиду

распада аустенита (по схеме: $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$) и снижения ударной вязкости ниже 1 МДж/м². Вместе с тетрагональной σ -фазой микронного размера, равномерно распределенной в аустените состаренной стали, обнаружены выделения ОЦК χ -фазы Fe₁₈Cr₆Mo₅, возможно - промежуточной фазы при превращении $\delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$. Данным экспериментом также показано, что кратковременное пребывание стали при температурах сварочного цикла не может привести к деградации аустенита, ухудшающей его механические свойства.

Практическая значимость

1. Предложен состав новой литейной высокоазотистой стали 05X21AG15H8MФЛ (патент РФ № 2445397) и режимы её термической обработки, обеспечивающие при $-70 \div +350^\circ\text{C}$ высокую механическую прочность, пластичность и вязкость (в т.ч. при -70°C $KCU^{-70} = 2,31$ МДж/м²), нечувствительностью к надразам. При 20°C сталь имеет $\sigma_{0,2} = 400-430$ МПа; $\sigma_B = 670-700$ МПа, $\delta = 34-40\%$, $\psi = 50-52\%$, $KCU = 2,0-2,4$ МДж/м², предел усталости ~ 225 МПа при $N=10^7$, обладает износостойкостью на уровне стали Гадфильда (110Г13Л). Сталь имеет критическую температуру питтингообразования $\sim 43^\circ\text{C}$. Сталь превосходит применяющиеся в РФ литейные аустенитные стали по пределу текучести в ~ 2 раза, по ударной вязкости в $\sim 4,5$ раза, по твёрдости – на $\sim 25\%$, по износостойкости – более чем в 10 раз, по критической температуре питтингообразования – в 2,8 раза. Перспективна для изготовления литой арматуры в нефтегазовой отрасли, судостроении. Планируется выпуск из неё литейных заготовок для специальной арматуры на новом литейном заводе в г. Воронеж. Из стали изготовлены опытные отливки; она успешно прошла натурные испытания в ООО «Сургутнефтегаз».

2. Для литых сталей изученного типа предложен комплексный подход предварительной расчётной оценки их фазового состава. Получен массив более чем 1260 вариантов сочетания легирующих элементов (мас.%, 0,02...0,08 С, 6...8 Ni, 18...22 Cr, 13 ...18 Mn, 0,5...2,0 Mo, от 0,1 до 0,5 V и Nb) для которого рассчитаны значения содержания азота [N] и построены зависимости [N] от содержания Cr при различных уровнях и сочетаниях концентраций Ni, Mn, Mo, V, Nb.

3. На основании исследований сделаны рекомендации для деформируемых сталей по термической обработке и оптимизации химического состава (стали-прототипа и стали 04X20H6Г11M2АФБ. Рекомендации, успешно проверенные экспериментально, позволяют избежать в горячеканном и горячекованом металле появления частиц строчечного дельта-феррита, приводящего к растрескиванию при деформации.

4. Теоретические и экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, включены в курс лекций по дисциплинам «Новые металлические материалы», «Новые металлические материалы со спецсвойствами» Федерального государственного бюджетного образова-

тельного учреждения высшего профессионального образования «МАТИ - Российский государственный технологический университет имени К.Э.Циолковского».

Основные положения, выносимые на защиту

1. Обоснование выбора химического состава новой литейной стали 05X21АГ15Н8МФЛ на основе комплексного подхода, включающего следующие этапы:

- выбор деформируемой стали-прототипа 05X22АГ15Н8М2Ф;
- расчеты растворимости азота при варьировании содержания основных ЛЭ в пределах (мас.%): - 18-22 Cr, 6-8 Ni, 13-18 Mn, 0,5-2 Mo, C 0,02-0,08, 0,1-0,3 V;
- отбор оптимальных композиций из расчетного массива данных с расчетным содержанием азота с использованием следующих критериев:

- наличие аустенитной структуры стали (с применением модифицированной диаграммы Шеффлера и критерия $\Delta = 1.17 * Cr'_{экв} - Ni_{экв} \leq 11,16$);

- отсутствие карбидов хрома типа $Cr_{23}C_6$ (критерий $[C]/[N] \leq 0,15$);

- обеспечение высокой коррозионной стойкости: $PREN = ЭСП = \%Cr + 3.3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N \geq 31$;

- максимально возможное содержание азота.

- расчеты термодинамически равновесного фазового состава (методом Thermo-Calc);

2. Закономерности структуро- и фазообразования при кристаллизации литой стали на основе 05X22АГ15Н8М2ФЛ, в том числе – температурно-временные параметры процесса кристаллизации, температуры ликвидус и солидус, структура, особенности её морфологии в сечениях различной толщины, фазовый состав литой стали, характеризующийся отсутствием в аустените карбидов $Me_{23}C_6$ и δ -феррита (1 - 0%), наличием наноразмерных нитридов типа CrN и образующейся как междендритный металл, в количестве 8-17 об.%, высокотвердой σ -фазы химического состава $\sim 28,5 \%Cr$, $\sim 2,4 \%Mo$, $\sim 12\% Mn$, $\sim 3,5\% Ni$, негативно влияющей на пластичность и ударную вязкость.

3. Закономерности изменения структуры и фазового состава литейной стали предложенной марки 05X21АГ15Н8МФЛ при варьировании в пределах марочного состава феррито- и аустенитообразующих элементов, в том числе - степень позитивного влияния азота на снижение объемной доли σ -фазы. Увеличение его содержания в стали на 0,15%, с 0,47 до 0,62 %N снижает содержание σ -фазы в стали \sim в 10 раз, с 10-12 до $\sim 1\%$. При этом объемная доля σ -фазы в металле экспериментальных плавок на $\approx 20\%$ меньше, чем рассчитанная для этих композиций методом ThermoCalc.

4. Закономерности эволюции литой структуры при высокотемпературной гомогенизирующей термической обработке стали: протекание фазовых превращений $\sigma \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$ в результате отжигов при 1100-1200°C с последующим охлаждением в воде, зависимость их пол-

ноты от температуры и длительности отжига. Зависимость механических свойств стали от структурно-фазового состояния стали, формируемого гомогенизирующей термообработкой, в том числе – повышение ударной вязкости в ~ 20 раз за счет устранения σ -фазы.

5. Закономерности изменения структуры и фазового состава при старении предварительно гомогенизированной новой литейной стали 05X21AG15H8MФЛ. В том числе – распад аустенита по схеме: $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$ и снижения ударной вязкости ниже 1 МДж/м² в случае, если длительность пребывания стали при 600°C превышает 9 ч; выявление наряду с выделениями тетрагональной σ -фазы, равномерно распределенными в аустените состаренной стали, выделений ОЦК χ -фазы Fe₁₈Cr₆Mo₅, возможно - промежуточной фазы при превращении $\delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$.

6. Предложенная новая литейная сталь 05X21AG15H8MФЛ с экспериментально подтвержденными свойствами. Наличие у стали высоких литейных свойств (высокой жидкотекучести, отсутствие склонности к трещинообразованию и пленообразованию). Наличие у термически обработанной стали высоких физико-механических свойств и коррозионной стойкости, хладостойкости (до -70°C) и прочности при испытаниях на растяжение в интервале температур от 20 до 350°C. Сталь превосходит применяющиеся в РФ литейные аустенитные стали по пределу текучести в ~ 2 раза, по ударной вязкости в $\sim 4,5$ раза, по твердости – на $\sim 25\%$, по износостойкости – более чем в 10 раз, по критической температуре питтингообразования – в 2,8 раза.

Достоверность и надежность полученных результатов. обоснованность сделанных выводов обусловлены: использованием взаимодополняющих прямых и косвенных методов исследований, современного научного оборудования; большим объемом проведенных экспериментов, испытаний в соответствии с принятыми стандартами, соотнесением результатов и литературными данными.

Личный вклад соискателя. Соискатель принимал участие в постановке задач и экспериментов, самостоятельно анализировал их результаты. Эксперименты и испытания выполнены им лично, либо с его непосредственным участием. Публикации подготовлены при участии соавторов.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертация соответствует пунктам 2,3,4,6,8 паспорта специальности 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов».

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на следующих конференциях и семинарах: 10-th, 12 International Conference on High Nitrogen Steels, HNS-2009, -2012, Moscow, МИСиС, 2009, Hamburg, Germany, 2014; VI, VII, VIII, IX, X Российские ежегодные конф. молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неоргани-

ческих материалов", Москва, ИМЕТ РАН, 2009-2014 гг.; X, XI Уральская школа-семинар металлосведов-молодых ученых, Екатеринбург, 2009, 2010; XVI международная научно-техническая конф. «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов и конструкций», г. Санкт-Петербург, 2011 г; международн. конф. «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», Москва, ВИАМ, 2011 г; XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011 г; «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», М., МИСиС, 2011 г; IV, V междунар. конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» DFMN-2011, -2013, Москва, ИМЕТ, 2011, 2013 г; «III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы», Москва, ИМЕТ РАН, 2012 г; Международная научно-техническая конф. "Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России", Москва, 2012 г; Вторая Всероссийская молодежная научно-техн. конф. с междунар. участием "Инновации в материаловедении", Москва, ИМЕТ РАН, 2015; Научно-практическая конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», 2015, г. Екатеринбург, ИМЕТ УрО РАН.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 7 статьях в рецензируемых журналах и в 18 сборниках трудов и тезисов российских и международных конференций, а также в 1 патенте. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов по главам, общих выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 132 страницы, включая 59 рисунков, 34 таблицы и список литературы из 131 наименований.

Глава 1. Обзор применяющихся литейных коррозионностойких аустенитных сталей и возможных способов повышения их прочности и других эксплуатационных свойств.

1.1. Российские и зарубежные промышленные коррозионностойкие литейные стали.

Во многих отраслях промышленности используются металлические фасонные отливки, одним из основных требований к которым является высокая коррозионная стойкость. На втором месте для них стоит требование по уровню прочности. Сплавы и стали, применяющиеся для их изготовления в настоящее время, имеют, как правило, относительно низкую прочность и, зачастую, высокую стоимость. Решение проблемы одновременного обеспечения прочности и коррозионной стойкости металлических отливок возможно с использованием в качестве литейного материала высокоазотистых ($\%N \geq 0,4$) высокопрочных аустенитных сталей. В настоящее время эти стали используются как деформируемый материал, отличающийся сочетанием высокой прочности с хорошей пластичностью и ударной вязкостью, коррозионной стойкостью во многих рабочих средах и способностью сохранять стабильность аустенитной структуры при нагреве и охлаждении. Соответственно, большинство публикаций по различным маркам азотистых и высокоазотистых сталей имеет предметом рассмотрения горячедеформированный термически обработанный, а не литой металл [1].

Цель обзора – анализ свойств известных литейных коррозионностойких сталей, особенно – аустенитных, в т.ч. – азотосодержащих сталей и оценка достигнутого в настоящее время для этих сталей уровня их прочности, пластичности и коррозионной стойкости для лучшего понимания необходимости и возможности создания литейной высокоазотистой коррозионностойкой стали и обоснования выбора её системы легирования.

1.1.1. Промышленные коррозионно-стойкие литейные стали в РФ

Перечень традиционных коррозионно-стойких сталей различных классов, используемых в нашей стране для изготовления отливок представлен в таблице 1 [2]. По сравнению с аналогичными деформируемыми сталями литейные стали содержат большее количество кремния, для повышения их жидкотекучести. Обычная термическая обработка литейных сталей – это гомогенизация с последующей закалкой от 1050-1100°C в воде, либо в масле и на воздухе), в т.ч. с отпуском. Как видно из таблицы 1, простые хромистые и малоникелевые литейные стали мартенситного и мартенситно-ферритного класса, а также некоторые стали аустенитно-мартенситного класса имеют в 2,5-3 раза более высокие прочностные характеристики, чем аустенитные стали, для которых характерен предел текучести около 200 МПа. Максимальный предел текучести мартенситных литых сталей – 883 МПа. Их недостаток – низкая пластичность и очень низкая ударная вязкость. Предел текучести сталей смешанных классов – промежуточный между этими значениями. Пластичность этих сталей,

также как и аустенитных сталей, не очень высокая, хотя и выше, чем у мартенситных сталей. Ударная вязкость большинства литых сталей не превышает 0,6 МДж/м², лишь у двух сталей её уровень приближается к 1 МДж/м².

Коррозионная стойкость в различных средах перечисленных в таблице 1 сталей на качественном уровне указана в [2]. Была проведена её формальная количественная оценка по величине эквивалента стойкости к питтинговой коррозии ($ЭСП = PREN = \%Cr + 3,3 (\% Mo) + 16 (\%N)$) (см. таблицу 1). Она показывает, что только высокохромистые молибденсодержащие стали типа 12X25H5TMФЛ, 12X21H5Г2СМ2Л 15X18H10Г2С2М2Л и 12X18H12М3ТЛ обладают уровнем ЭСП 25 - 30. Привлекают внимание две стали аустенитно-ферритного класса (А+Ф) *с пределом текучести 340-390 МПа и сталь* аустенитного класса (А) *с пределом текучести 216 МПа*, имеющие наибольший из всех перечисленных в таблице 1 сталей уровень ЭСП – 27-30. В стандарте [2] эти стали характеризуются следующими данными по коррозионной стойкости и области применения:

- 12X25H5МФТЛ (А+Ф) – коррозионно-стойкая, жаропрочная. Область применения – арматура химической промышленности, детали авиационной и других отраслей промышленности, а также детали, работающие под высоким давлением до 300 атм (30 МПа);
- 12X21H5Г2СМ2Л (А+Ф) – коррозионно-стойкая в ряде неорганических и органических кислот;
- 12X18H12М3ТЛ (А) – коррозионно-стойкая, жаропрочная, не подвержена МКК при температуре до 800°С. Область применения – детали, устойчивые при воздействии сернистой кипящей, фосфорной, муравьиной, уксусной и других кислот, а также детали, длительное время работающие под нагрузкой при температуре до 800°С.

Только стали трех марок стандарта [2] содержат азот ($\leq 0,2\%$). Расчёт показывает, что в отсутствие азота уровень ЭСП этих сталей был бы на 3 ед. ниже максимального, имеющегося при 0,2% азота. Это вышеупомянутая сталь 12X25H5МФТЛ и стали 12X19H7Г2САЛ, 12X21H5Г2САЛ - коррозионностойкие на воздухе, в азотной кислоте, очень разбавленной серной кислоте и слабых или разбавленных органических кислотах. Все эти стали относятся к аустенитно-ферритному классу.

В классической для металлургов-литейщиков работе [3] (1948 г.) было уделено значительное внимание исследованию влияния легирования на физико-механические, литейные и антикоррозийные свойства литых метастабильно аустенитных, т.н. кислотоупорных, сталей типа Х18Н8. В этих сталях содержание ЛЭ варьировалось в следующих пределах (масс.%): 14,9 - 19,3 Cr, 8,65 – 11 Ni, 0,05 - 0,25 C, до 3,32 Si; 0,47-2,12 Mn, 0,15-0,25 Ti, 0-4,05 Mo, в т.ч. в сочетании с титаном, до 0,27% Ti.

Таблица 1. Механические свойства коррозионностойких литых термически обработанных сталей [2] и их расчётная величина ЭСП.

Класс стали	Марка	Механические свойства				ЭСП
		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	KCU, МДж/м ²	
мартенситный	20X13Л	441	589	15	0,392	13
	08X14НДЛ	510	648	16	0,590	14
	09X16Н4БЛ*	785; 883	932; 1128	10; 8	0,392; 0,245	16
	09X17Н3СЛ*	736; 736; 638	981; 932; 834	8; 8; 6	0,196; 0,245; -	17
	10X12НДЛ	441	638	14	0,294	12
мартенситно-ферритный	15X13Л	392	540	16	0,491	13
	15X14НЛ	383	579	15	0,441	14
	08X12Н4ГСМЛ	549	736	15	0,540	15.3
ферритная	15X25ТЛ	275	441	-	-	25
аустенитно-мартенситный	08X15Н4ДМЛ	589	736	17	0,981	16.254
	08X14Н7МЛ	687	981	10	0,294	16.475
	14X18Н4Г4Л	245	441	25	0,981	18
аустенитно-ферритный	12X25Н5ТМФЛ**	392	540	12	0,294	26,6-28,5
	16X18Н12С4ТЮЛ	245	491	15	0,275	18
	10X18Н3Г3Д2Л	491	687	12	0,294	18
	12X21Н5Г2СЛ	343	549	22	0,590	21
	12X21Н5Г2СТЛ	343	549	12	0,196	21
	12X21Н5Г2СМ2Л	343	549	22	0,590	27.6
	12X19Н7Г2САЛ***	240	481	20	0,590	20,6-22,2
	12X21Н5Г2САЛ***	334	657	18	0,245	22,6-24,2
	07X18Н10Г2С2М2Л	177	432	30	0,441	25.425
	15X18Н10Г2С2М2Л	216	432	30	0,785	25.425
	15X18Н10Г2С2М2ТЛ	196	432	20	-	25.425
аустенитный	10X18Н9Л	177	441	25	0,981	18
	12X18Н9ТЛ	196	441	25	0,590	18
	10X18Н11БЛ	196	441	25	0,590	18
	07X17Н16ТЛ	196	441	40	0,392	17
	12X18Н12М3ТЛ	216	441	25	0,590	29.55

* указаны свойства при различных термических обработках

** - сталь, содержащая 0,08-0,2% азота, *** - стали, содержащие 0,1-0,2% азота. Для этих сталей указаны $ЭСП = PREN = \%Cr + 3,3 (\%Mo) + 16 (\%N)$ при минимальном и максимальном содержании азота и при среднем содержании молибдена.

Проведенная оценка фазового состава этих сталей по модифицированной диаграмме Шеффлера (рис.1), с использованием эквивалентов аустенито- и ферритообразования,

$$Ni'_{\text{экв}} = Ni + 0,1Mn - 0,01Mn^2 + 18N + 30C; Cr'_{\text{экв}} = Cr + 1,5Mo + 0,48Si + 2,3V + 1,75Nb + 0,75W$$

показала, что в результате такого легирования часть выплавленных сталей была двухфазной и содержала феррит, поскольку сама базовая сталь типа 18-8 является метастабильно аустенитной.

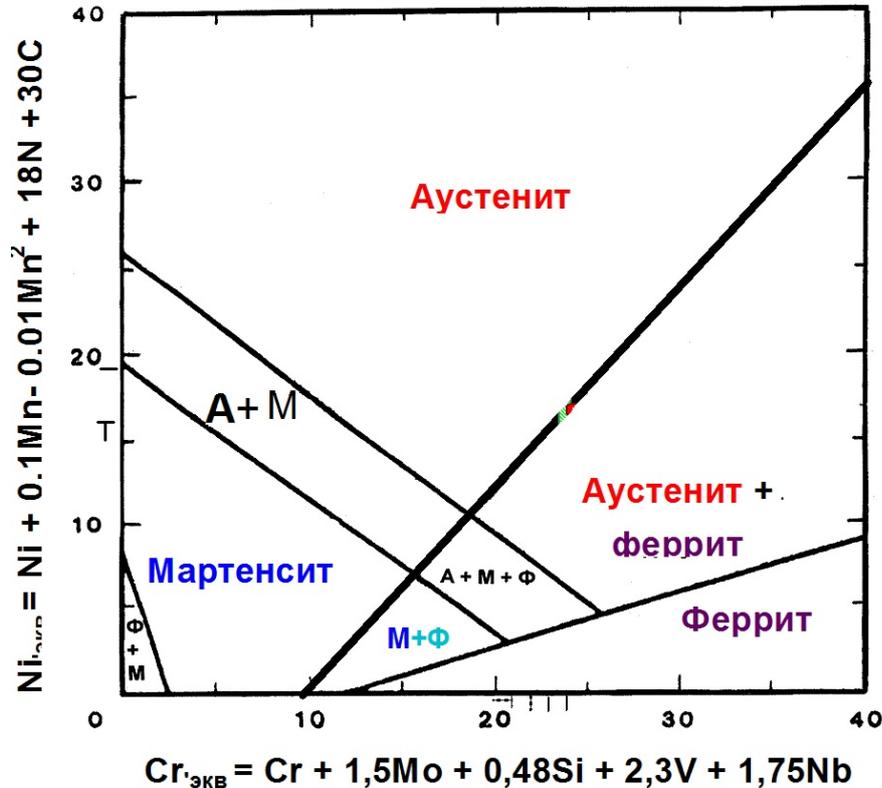


Рис. 1 – Модифицированная диаграмма Шеффлера.

Отливки из вариаций стали 18-8, относящиеся по нашему расчёту к *аустенитному* классу, имели после нагрева под закалку до 1025 - 1150°C предел текучести от 207 до 334 МПа [3]. Упомянулось также о том, что добавка 0,2% азота к сталям типа 18-8 позволяет снизить содержание никеля до 4-5% при сохранении аустенитной структуры и коррозионной стойкости (азотосодержащая сталь 18Cr-4Ni), однако уровень механических свойств отливок из этой стали указан не был.

У отливок стали на основе 18-8, легированной молибденом и/или кремнием в максимальных вышеназванных количествах, являющихся по расчёту *аустенитно-ферритными*, со значительной долей феррита, предел текучести был выше, достигая значений 345-460 МПа. Однако наличие в этих сталях второй фазы снижает уровень их коррозионной стойкости по сравнению с полностью аустенитными сталями.

Характерный для хромоникелевых литых аустенитных сталей уровень предела текучести составляет ~200 МПа. Несколько более высокий уровень предела текучести достигался у литых модификаций аустенитных сталей типа 18-8 при легировании их 0,14-0,35%С и 0,19-0,22% Ti. По данным работы [3] литая сталь типа 25Cr-12Ni легированная в значительном количестве элементами внедрения (0,30%С, 0,14%N), обеспечивающими также стабилизацию аустенитной струк-

туры, имела после выдержки 24 ч при 760°C при 20°C повышенный до 288 МПа предел текучести при низком уровне пластичности (δ и ψ немногим более 20%). Очевидно, это связано с тем, что в результате такой термообработки в аустените данной стали выделились частицы избыточных фаз (карбиды, нитриды, карбонитриды хрома).

В работе 1948 года [3] отмечалось, что «для отливок, работающих под большой нагрузкой в агрессивных коррозионных средах следует применять аустенитные стали и нельзя применять ни нержавеющей сталь мартенситного класса, вследствие малого сопротивления коррозии, ни кислотоупорную аустенитную хромоникелевую сталь, вследствие низкого предела упругости». Однако, к моменту издания в 1988 году стандарта [2] литая аустенитная сталь, способная работать одновременно в условиях высоких механических нагрузок и воздействия агрессивных коррозионных сред нашей промышленностью не производилась. Такое заключение можно сделать, исходя из уровня механических свойств всех вошедших в данный стандарт литейных аустенитных сталей, в совокупности с проведенной нами оценкой их ЭСП.

Как показали работы, описанные в монографии 1969 года [4], повышенный уровень прочностных характеристик может быть достигнут у литых аустенитных сталей за счёт легирования Fe-Cr-Mn-Ni основы азотом (до 0,36-0,46% N). Химический состав этих сталей, а также рассчитанный нами их фазовый состав и ЭСП приведены в таблице 2. Благодаря повышенной концентрации азота, стали 1.2-1.5 имеют более высокий уровень ЭСП по сравнению с обычными литейными сталями, не содержащими азота. Механические свойства образцов с исходной литой структурой, а также после выдержек 1 ч при 800°C (ТО-1) и 1100°C (ТО-2) представлены в таблице 3.

Таблица 2. Химический состав литых азотистых сталей (масс.%)* [4].

№№	Марка стали	C	N	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Nb+Ta	Фаз. состав**	ЭСП***
1.1	0X15N3AG10	0,07	0,26	0,13	9,3	14,7	3,4	0,012	0,013	-	A+M	18.9
1.2	0X20N4AG10	0,06	0,36	0,31	9,4	20,5	4,2	0,005	0,012	-	A+Ф	26.3
1.3	0X20N4AG10	0,07	0,46	0,30	9,9	20,7	4,4	0,007	0,013	-	A	28.1
1.4	0X20N4AG10C2	0,07	0,42	1,42	10,1	20,3	4,5	-	-	-	A/(A+Ф)	27.0
1.5	0X21N4Г11АБ	0,05	0,43	0,42	11,2	21,3	4,3	0,008	0,010	0,6	A+Ф	28.2

* остальное - железо и примеси;

** рассчитан в настоящей работе по модифицированной диаграмме Шеффлера, с использованием вышеуказанных эквивалентов аустенито- и ферритообразования;

*** рассчитан в настоящей работе

Как видно из таблицы 3, в литом состоянии стали 1.1-1.4 имеют $\sigma_{0,2} = 330-380$ МПа, $\sigma_B = 730-770$ МПа, $\delta=42-60\%$, $KCU = 2,09-3,38$ МДж/м². Сталь 1.5 с ниобием имеет более высокий

предел текучести, но низкую ударную вязкость и пониженную пластичность. Легирование кремнием (ст. 1.4) практически не повышает предел текучести, но снижает ударную вязкость. Проведенная нами оценка фазового состава сталей 1.1-1.5 показала, что сталь 1.1 относится к аустенитно-мартенситной области, сталь 1.2 с более высоким содержанием азота – к аустенитно-ферритной, сталь 1.3 – к аустенитной. Сталь 1.4, поскольку она легирована ферритообразующим элементом – кремнием, находится на границе областей А/А+Ф, а сталь 1.5, несмотря на достаточно высокое содержание азота, находится в аустенитно-ферритной области вследствие добавки ферритообразующего элемента ниобия. Наилучшее сочетание прочности, пластичности и ударной вязкости имеет аустенитная (по расчёту) сталь 1.3 с максимальным содержанием азота.

Таблица 3. Механические свойства азотистых сталей в исходном литом и термически обработанном после литья состоянии [4]: 800°С, 1 ч = ТО-1, 1100°С, 1 ч = ТО-2.

№№	ТО	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	КСУ, МДж/м ²
1.1	Без ТО	330	730	42	2,94
	ТО-1	340	830	43	2,78
	ТО-2.	355	880	62	3,38
1.2	Без ТО	368	732	57	3,30
	ТО-1	370	740	53	1,23
	ТО-2.	375	740	58	3,28
1.3	Без ТО	378	750	60	3,31
	ТО-1	390	765	49	1,01
	ТО-2.	380	750	65	3,40
1.4	Без ТО	380	770	53	2,05
	ТО-1	425	800	43	0,29
	ТО-2.	400	800	62	3,63
1.5	Без ТО	445	750	29	0,23
	ТО-1	470	760	19	0,14
	ТО-2.	450	780	37	0,20

Исследование влияния режимов термической обработки на свойства литых сталей 1.1-1.5 выявило резкий спад ударной вязкости после часовых отжигов в интервале температур 600-800°С с минимумом при 800°С [4]. Это можно объяснить распадом аустенита с выделением из него избыточных фаз (нитридов, карбидов хрома). Дальнейшее повышение температуры отжигов литых сталей вплоть до 1100°С приводит к повышению ударной вязкости (очевидно - вследствие лучшей гомогенизации структуры литой стали и растворения нитридов хрома). Низкий уровень ударной вязкости сталей 1.4 и 1.5 (см. табл. 3) обусловлен, вероятно, тем, что

кремний в стали 1.4. способствует пересыщению твёрдого раствора аустенита азотом и при отжиге интенсифицирует выделение нитридной фазы в стали, а сталь 1.5, по-видимому, уже в литом состоянии содержит в своей структуре избыточные фазы на основе ниобия.

В результате описанных в [4] исследований Fe-Cr-Mn-Ni-N сталей к концу 60-х гг. были разработаны несколько марок высокоазотистых (0,4-0,55% N) аустенитных сталей повышенной прочности, имеющие в горячедеформированных изделиях (прутках, поковках, листе) предел текучести 400-600 МПа, предел прочности 700-850 МПа, относительное удлинение 20-30% и ударную вязкость KCU 0,5-1 МДж/м² [4]. Ряд этих марок, а именно – стали НН-3 (ЭП319), НН-3Б (ЭП320) и НН-3Ф были опробованы на предмет использования в качестве материала для изготовления высокопрочных отливок [4]. Их марочный химический состав, ЭСП и механические свойства в литом состоянии (режим термической обработки для всех указанных сталей авторами не приводится) приведены в таблице 4.

Таблица 4. Химический состав высокоазотистых сталей НН-3 (ЭП319), НН-3Ф и НН-3Б (ЭП320), их механические свойства [4] и ЭСП.

№№	Марка стали	C	N	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	V*	Nb+Ta	ЭСП	$\sigma_{0,2}$, МПа	KCU, МДж/м ²
2.1	НН-3; ЭП 319 (0X20H4AГ10)	≤0,08	0,40- 0,47	≤0,8	10,0- 12,5	18,0- 20,0	4,0- 5,0	≤0,03	≤0,045	0,2- 0,35	-	26	≥ 345	≥2
2.2	НН-3Ф (0X18Г11Н4АФ)	≤0,08	0,48- 0,55	≤0,8	10,0- 12,5	18,0- 19,5	4,0- 5,0	≤0,03	≤0,045	0,9-1,2	-	27	440 - 490	0,7 – 0,98
2.3	НН-3Б; ЭП 320 (0X18Г12Н5АБ)	≤0,08	0,45- 0,52	≤0,8	11,5- 13,5	18,0- 19,5	4,5- 5,5	≤0,03	≤0,045	0,2- 0,35	0,8-1,1	27	-	≤0,01

* В сталях 2.1 и 2.3 ванадий вводится как технологическая добавка, которая может быть отменена [4].

У стали 0X20H4AГ10 (НН-3; ЭП 319) было установлено наличие хороших литейных свойств, вследствие сравнительно низкой температуры плавления (1400°С) и повышенной жидкотекучести, обусловленной высоким содержанием марганца и азота. Отмечалась [4] её хорошая свариваемость, в том числе с конструкционными низколегированными сталями. Более прочная за счёт нитридов ванадия стареющая сталь 0X18Г11Н4АФ (НН-3Ф) также была признана пригодной для изготовления немагнитного литья. Сталь 0X18Г12Н5АБ (НН-3Б; ЭП 320), в литом состоянии имеет низкую ударную вязкость (табл. 4), связанную с выделением в интервале температур 600-800°С, помимо нитридов ванадия также и нитридов ниобия. В связи с этим для изготовления отливок была не рекомендована.

Высокоазотистые стали 2.1 и 2.2. вдвое превосходят по пределу текучести аустенитные стали, указанные в [2], обладая показателями ЭСП на уровне равном, или близком к таковому для молибденсодержащих высокохромистых сталей 12X25H5TMФЛ, 12X21H5Г2СМ2Л, 12X18H12M3ТЛ. Несмотря на отмеченные достоинства литых сталей 2.1 и 2.2 (НН-3 и НН-3Ф) в настоящее время нет сведений о том, что промышленностью производятся литые изделия из них. Близкая по составу к указанным сталь марки 08X20H5АГ12МФ (ТУ 14-1-2290-77) производится как «Сталь сортовая коррозионностойкая», а не как литейный материал.

В работе [5] (2007 г.) приводятся данные о литейной азотистой стали 07X13Г28АНФЛ с 0,2-0,3% N и 0,1-0,2% V с хорошим сочетанием прочности, пластичности, ударной вязкости и коррозионной стойкости, предназначенной для криогенной запорно-регулирующей аппаратуры. Эта мартенситно-ферритная (судя по положению на диаграмме Шеффлера) сталь при 20°С имеет предел текучести 300 МПа, предел прочности 600 МПа, относительное удлинение 77% и ударную вязкость KCV 140 Дж/см². Жидкотекучесть этой стали в 1,5 раза выше, чем литой стали 12X18H10Т. Указанная литая сталь хорошо сваривается без горячих и холодных трещин. Отношение прочности сварного соединения к прочности основного металла находится в пределах 0,95-0,98. Индекс питтингостойкости этой стали невысокий (ЭСП=17). Коррозионную стойкость этой стали не изучали.

1.1.2. Зарубежные литейные коррозионно-стойкие, в т.ч. азотистые, стали

Рассматривая зарубежные литые коррозионностойкие стали, следует отметить следующее. В разделе справочника [6], посвященном коррозионно-стойким литым сталям, из ~170 литых сталей около 20 содержат в своём составе азот. Уточненный с использованием данных [7] список зарубежных литых коррозионностойких сталей приведен в таблице 5. Первые четыре литые азотистые стали в данной таблице являются высокопрочными мартенситными дисперсионно-твердеющими (М+А, М+А+Ф на диаграмме Шеффлера). Девять сталей являются двухфазными, аустенитно-ферритными, преимущественно – дуплексными (по данным [7]).

Структура литых азотистых сталей CE20N, CF3MN (316LN), CF10SMnN (Nitronic 60; S21800), CG6MMN (Nitronic 50; S20910), СК3МCuN (254 SMO; S31254), CN3MN (AL-6XN; N08367) характеризуется в [7] как «преимущественно аустенитная, но для которой типично содержание 10-20% феррита». (В скобках указаны горячедеформируемые стали-прототипы указанных литых сталей). Для литейных сталей характерным отличием от их горячеформируемых сталей-аналогов является повышенное (до 1- 2%) содержание кремния, который может быть введен для улучшения жидкотекучести. Однако при этом кремний действует и как элемент-ферритообразователь. Так, сталь CF3MN с 1,5% Si на диаграмме Шеффлера находится в

области А+Ф с содержанием феррита 3-5%, тогда как её аналог сталь 316LN при 0,3% Si (стандартом, для деформируемых сталей, содержания этого элемента) должна иметь аустенитную структуру, т.к. находится практически точно на границе раздела областей А/А+Ф.

Таким образом, ни одна из литейных азотистых сталей в таблице 5 (кроме стали А 447 с содержанием углерода 0,20 – 0,45%), которые имеют в качестве прототипа деформируемую аустенитную сталь, не является гарантированно 100% аустенитной. Однако, поскольку это литейные стали, и они не подвергаются горячей деформации, им не грозит образование трещин при прокатке из-за наличия феррита. В работе [7] приведены данные о положительном влиянии повышения содержания феррита в структуре сталей на стойкость к коррозионному растрескиванию под напряжением в хлоридных средах. (При этом отмечается, что в ряде других коррозионных сред наличие феррита в аустените является негативным фактором). Для ряда применений присутствие феррита нежелательно, т.к. он снижает ударную вязкость. Длительное пребывание при температурах свыше 315°C может приводить к снижению вязкости из-за охрупчивания феррита при 475°C. В то же время, небольшое количество феррита в стали улучшает свариваемость аустенитных сталей, т.к. феррит снижает склонность к образованию горячих трещин, которые могут образовываться при сварке полностью аустенитных сталей. Кроме того, по данным [7], феррит в структуре литой аустенитной стали улучшает её литейные свойства, повышает её механическую прочность. (О степени повышения прочности аустенитных сталей при увеличении в них содержания феррита можно судить по данным таблиц 6 и 7).

Механические свойства сталей в таблице 5 приведены в состоянии после стандартной термической обработки. Для *преимущественно аустенитных литых азотистых сталей* из данного перечня (№№3.14-3.19) такой обработкой является выдержка при температурах от 1040 до 1175°C с последующим охлаждением в воде или другим быстрым охлаждением. Чем выше содержание азота в стали, тем выше должна быть температура термической обработки для растворения нитридов, гомогенизации металла и твердорастворного упрочнения аустенита. Указанные стали содержат от 0,08 до 0,26% N, кроме стали CG6MMN, в которой содержание азота повышено до 0,20 – 0,40%. Мы не располагаем данными о влиянии содержания азота в этих сталях на их механическую прочность. Можно однако отметить, что в литейной азотистой преимущественно аустенитной стали (А/А+Ф) одной и той же марки, у которой разница между максимальным и минимальным регламентированным содержанием азота колеблется в пределах от 0,06 до 0,1%, азот при повышении его концентрации должен:

1. способствовать снижению количества феррита, как элемент-аустенитизатор, что приведёт к снижению прочности, см. табл. 7 в следующем разделе;
2. вызывать твердорастворное упрочнение стали.

Регламентированные механические свойства азотсодержащих литейных сталей №№3.14-3.19 (преимущественно аустенитных) характеризуются пределом текучести от 255 до 290-345 МПа, пределом прочности 515 – 585 МПа и относительным удлинением от 9 до 35%. Для литейных сталей того же структурного класса, не легированных азотом, например – CF3, CF3A (прототип - деформируемая 304 L), CF3M, CF3MA, CPF3M (прототип 316L) и других литейных сталей с прототипами – классическими нержавеющейми сталями серий 304 и 316 регламентированный предел текучести составляет 205 МПа, предел прочности 485 МПа при удлинении 30-35%. То есть предел текучести преимущественно аустенитных сталей с азотом на 50-150 МПа выше предела текучести не содержащих азот аустенитных сталей с 18-21% Cr и 8-11% Ni (как литых, так и деформируемых). Данное повышение предела текучести представляет собой суммарный результат воздействия азота на фазовый состав и упрочнение сталей в двух указанных направлениях.

Какие из перечисленных выше в данной работе марок сталей широко производятся промышленностью? В России успешно работающие предприятия предлагают изготовить литые из всех перечисленных в [2] марок сталей, в том числе и из пяти марок аустенитных коррозионностойких сталей. В дополнение к [2] используются также и отраслевые стандарты на коррозионностойкие отливки, в т.ч. аустенитные, но эти стали по уровню своих механических свойств не вносят качественных изменений в сложившуюся картину уровня характеристик такого рода сталей. Зарубежные литейные предприятия предпочитают производить из номенклатуры аустенитных сталей традиционные стали-аналоги нержавеющейми сталей т.н. 300-й серии, однако в каталогах крупных зарубежных производителей литья присутствует не менее 5 азотистых преимущественно аустенитных сталей.

Таблица 5. Химический состав (масс.%)*, механические свойства и ЭСП зарубежных коррозионностойких азотсодержащих литейных сталей [6, 7]

№№	Марка	Класс стали	ЭСП	C	N	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	Nb	S	P	Др. ЛЭ*)	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_m , МПа	δ , %
3.1	SAB7Cu-2 AMS 5346B(96)	M(+A)	15.55	≤0.050	≤0.050	0.50 - 1.0	≤0.6	14.0 - 15.5	4.20 - 5.0	2.50 - 3.20	-	0.15 - 0.30	≤0.025	≤0.025	-	1103	1241	6.00
3.2	AMS 5342	A+M	16.72	≤0.060	≤0.050	0.50 - 1.0	≤0.70	15.5 - 16.7	3.60 - 4.60	2.80 - 3.50	-	0.15 - 0.40	≤0.025	≤0.025	Al ≤ 0.05	827	896	10.0
3.3	SAB7Cu-1 (AMS 5398B, ASTM A747)	M(+A)	17.3	≤0.070	≤0.050	0.50 - 1.0	≤0.7	15.5 - 17.7	3.60 - 4.60	2.50 - 3.20	-	0.15 - 0.35	≤0.030	≤ 0.040	-	1200	1300	6-8
3.4	AMS 5359	M+Ф+A	24.19	0.08 - 0.15	0.05 - 0.13	≤0.75	0.40 - 1.10	14.5 - 15.5	3.50 - 4.50	-	2.0 - 2.60	-	≤0.030	≤ 0.040	-	1034	1378	8
3.5	CE20N	A+Ф	26.74	≤0.020	0.08 - 0.20	≤ 1.5	≤ 1.0	20.0 - 27.0	8.0 - 11.0	-	-	-	≤0.040	≤0.040	-	275	550	30-
3.6	CE8MN	A+Ф	30.15	≤ 0.080	0.10 - 0.30	≤1.50	≤1.50	23.0 - 26.0	8.0 - 11.0	-	2.50 - 3.50	-	≤0.025	≤0.040	-	450	655	25
3.7	CD4MCuN (1B)	A+Ф (дуплекс)	34.82	≤0.040	0.10 - 0.25	≤ 1.0	≤ 1.0	24.5 - 26.5	4.70 - 6.0	2.75 - 3.30	1.70 - 2.30	-	≤0.040	≤0.040	-	450	655	25.0
3.8	CD6MN (3A)	A+Ф (дуплекс)	35.63	≤0.060	0.15 - 0.25	≤1.0	≤1.0	24-27	4.0 - 6.0	-	1.75 - 2.50	-	≤0.040	≤0.040	-	415	620	25.0
3.9	CD3MN (4A)	A+Ф (дуплекс)	35.8	≤0.030	0.10 - 0.30	≤ 1.0	≤1.50	21.0 - 23.5	4.50 - 6.50	-	2.50 - 3.50	-	≤0.020	≤0.040	-	515	690	18
3.10	A 872	Ф+A	36.96	≤ 0.030	0.080 - 0.25	≤ 2,0	≤ 2,0	23.0 - 26.0	5.0 - 8.0	≤ 1.0	2.0 - 4.0	-	≤0.030	≤ 0.040	Co=0.50 - 1.50	450	620	20
3.11	2A	A+Ф	39.4	≤0.080	0.10 - 0.30	≤1.50	≤1.0	22.5 - 25.5	8.0 - 11.0	-	3.0 - 4.50	-	≤ 0.025	≤ 0.040	-	450	655	25.0
3.12	CD3MWCuN, (Zeron 100, 6A, A351)	A+Ф (дуплекс)	40.55	≤ 0.030	0.20 - 0.30	≤ 1.0	≤1.0	24.0 - 26.0	6.50 - 8.50	0.50 - 1.0	3.0 - 4.0	-	≤0.025	≤0.030	W=0.50 - 1.0	485	690	16
3.13	CE3MN (5A)	A+Ф (дуплекс)	43.05	≤0.030	0.10 - 0.30	≤1.0	≤1.50	24.0 - 26.0	6.0 - 8.0	-	4.0 - 5.0	-	≤ 0.040	≤ 0.040	-	485	690	25.0
3.14	CF10SMnN	A/A+Ф (до 10- 20%Ф)1	19.08	≤ 0.010	0.08 - 0.18	3.50 - 4.50	7.0 - 9.0	16.0 - 18.0	8.0 - 9.0	-	-	-	≤0.030	≤0.060	-	290	585	30
3.15	CF3MN	A/A+Ф (до 10- 20%Ф)	29.65	≤0.030	0.10 - 0.20	≤1.50	≤1.50	17.0 - 21.0	9.0 - 13.0	-	2.00 - 3.00	-	≤0.040	≤0.040	-	255	515	35
3.16	A 447	A	28.7	0.20 - 0.45	≤0.20	≤1.75	≤2.50	23.0 - 28.0	10.0 - 14.0	-	-	-	≤0.025	≤0.030	-	260	550	9
3.17	CG6MMN	A/A+Ф (до 10- 20%Ф)	34.06	≤0.060	0.20 - 0.40	≤ 1.0	4.0 - 6.0	20.5 - 23.5	11.5 - 13.5	-	1.50 - 3.0	0.10 - 0.30	≤ 0.030	≤0.040	V=0.10 - 0.30	290 345**	585 641**	30 48**
3.18	CK3MCuN (MetalTek 254 SMO)	A/A+Ф (до 10- 20%Ф)	44.48	≤0.025	0.18 - 0.24	≤ 1.0	≤ 1,20	19.5 - 20.5	17.5 - 19.7	0.50 - 1.0	6.0-8.0	-	≤0.010	≤0.045	-	260	550	35
3.19	CN3MN	A/A+Ф (до 10- 20%Ф)	46.13	≤ 0.030	0.18 - 0.26	≤ 1.0	≤ 2.0	20-22	23.5 - 25.5	≤ 0.75	6.0-7.0	-	≤0.010	≤0.040	-	260	550	35

*) Fe – остальное

1.2 Фазовый состав коррозионностойких сталей аустенитного класса

Как отмечалось выше, в зарубежных стандартах на литейные аустенитные стали допускается наличие ферритной фазы (до 10-20%). В зависимости от видов обработок при различных температурах, либо эксплуатационных температурных условий, в аустенитных сталях могут также выделяться и другие фазы, что серьезно сказывается на их физических и механических свойствах. Фаза $Me_{23}C_6$ очень часто встречается в аустенитных сталях, в то время как карбидная фаза M_5C_2 встречается только в сильно насыщенных углеродом сталях. Основные встречающиеся в нержавеющей сталях фазы представлены в таблице 6 [8].

Таблица 6. Основные фазы, встречающиеся в коррозионностойких сталях.

Фаза	Химическая формула	Кристаллическая решетка	Параметр кристаллической решетки	Температурный интервал образования, °С
α		ОЦК	0,286–0,288	
α'_{Cr}		ОЦК	0,286–0,288	300-525
γ		ГЦК	0,358–0,362	
σ	Fe-Cr-Mo	Тетрагональная	a = 0,879, c = 0,454	600-1000
χ	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	ОЦК	0,892	700-900
R	Fe-Cr-Mo	Тригональная	a = 1,0903, c = 1,934	550-650
π	$Fe_7Mo_{13}N_4$	Кубическая	0,647	550-600
τ		Орторомбическая	a = 0,405, b = 0,484, c = 0,286	550-650
G	$Ti_6Ni_{12}Si_{10}$	ГЦК	1,14	<500
Cr_2N	Cr_2N		a= 0,4795, c = 0,4469	700-900
CrN	CrN	кубическая	0,413–0,447	
$M_{23}C_6$		ГЦК	1,056–1,065	600-950

Выделение различных вариантов фаз всегда изменяет свойства металла. И эти изменения почти всегда неблагоприятно сказываются на нержавеющей сталях. Формирование карбидной фазы по границам зерен с сопутствующим снижением содержания хрома в их окрестностях, снижает коррозионную стойкость и вызывает «сенсбилизацию» - коррозионное растрескивание по границам зерен. Осадки интерметаллидов (σ -фаза, фаза χ) снижают прочность, пластичность, коррозионную стойкость. Однако некоторые выделения положительно сказываются на свойствах стали, например, мелкодисперсные нитриды могут положительно повлиять на механические свойства.

Ниже рассмотрены особенности выделения в структуре аустенита азотсодержащих сталей ряда распространенных фаз – феррита, сигма-фазы и нитридов хрома типа Cr_2N , и их влияние на механические и иные свойства коррозионностойких сталей.

1.2.1. Феррит

В зависимости от химического состава Cr-Ni-Mn-Mo коррозионностойкие стали после кристаллизации могут иметь аустенитную либо аустенитно-ферритную структуру. Химический состав феррита, образовавшегося после кристаллизации, должен отличаться от химического состава аустенита. В феррите из-за изоморфности кристаллических решеток растворяется больше ферритообразующих элементов: Cr, Mo, W и др., а в аустените – больше аустенитообразующих элементов, таких как Ni, Mn, N, C и т.д. [9]. Автор [9] считает, что феррит представляет собой наиболее ранние кристаллы, образовавшиеся при кристаллизации из жидкого расплава. Образование их происходило в условиях «свободного» доступа хрома, молибдена и других ферритообразующих элементов к растущему кристаллу.

Считается, что небольшое содержание феррита положительно сказывается на свариваемости металла [8] и на прочностных характеристиках ($\sigma_{0,2}$ и σ_B) [10]. По данным работы [11], наличие феррита в структуре аустенитных сталей повышает их прочность, см. таблицу 7.

Таблица 7. Влияние содержания феррита на механические свойства при растяжении сталей типа 19Cr-9Ni [11]

% феррита	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %*	ψ , %
3	216	465	61	64
10	234	498	61	73
20	296	584	54	59
41	331	634	46	48

* на длине образцов 50 мм

В работе [12] авторы изучали влияние легирования азотом на изменение фазового состава и механических свойств ферритно-аустенитной стали 1.4460 (0,05 C; 0,64 Si; 1,55 Mn; 25,9 Cr; 5,2 Ni; 1,76 Mo; 0,17 V; 0,05 Nb; 0,1 N). Электрошлаковым переплавом под давлением было изготовлено три слитка сталей на основе стали 1.4460, с повышенным содержанием азота и кремния (см. химический состав в таблице 8). Это позволило варьировать содержание феррита в исследованных сталях (см. таблицу 9).

Таблица 8. Химический состав плавок.

	C, %	Si, %	Mn, %	Cr, %	Ni, %	Mo, %	V, %	Nb, %	N, %
1.4460	0,05	0,64	1,55	25,9	5,2	1,76	0,17	0,05	0,1
DFA-1	0,07	2,2	1,51	25,4	5,0	1,72	0,17	0,05	0,56
DFA-2	0,06	2,2	1,51	25,5	5,0	1,72	0,18	0,05	0,65
DFA-3	0,03	1,5	1,20	25,1	5,5	1,90	0,08		0,87

Таблица 9. Влияние легирования азотом на фазовый состав и параметра кристаллической решетки аустенита (a , Å) стали 1.4460 и модельных сталей на её основе.

Сталь	Фазовый состав	a , Å	
		Послековки	Ковка + закалка от 1100 °С, вода
1.4460	70 % феррит	0,28767	0,28784
	30 % аустенит	0,36103	0,36105
DFA-1	60 % феррит	0,28734	0,28752
	40 % аустенит	0,36150	0,36153
DFA-2	60 % феррит	0,28743	0,28764
	40 % аустенит	0,36138	0,36179
DFA-3	100 % аустенит	-	0,36214

Как видно из таблицы 9 азот увеличивает параметр кристаллической решетки аустенита и в соответствии с диаграммой Шеффлера аустенизирует микроструктуру.

В таблице 10 приведены результаты испытаний на растяжение, проведенных при комнатной температуре и 600 °С.

Таблица 10. Механические свойства сталей с различным содержанием азота.

Сталь	N, %	Механические свойства							
		Комнатная температура				600 °С			
		$\sigma_{0,2}$	σ_B	δ , %	ψ , %	$\sigma_{0,2}$	σ_B	δ , %	ψ , %
1.4460	0,1	590	770	30	71	320	460	33	69
DFA-1	0,56	670	960	32	58	390	570	37	58
DFA-2	0,65	710	1010	32	57	400	620	35	64
DFA-3	0,87	700	1090	39	64	380	710	41	62

Из таблицы 10 видно, что азот значительно упрочняет сталь, при этом существенно не влияя на пластические свойства. При сравнении свойств сталей с содержанием азота 0,65 и 0,87 %, видно, что рост механических свойств совсем небольшой, что, по-видимому, связано с изменением фазового состава стали (табл. 9). При содержании азота в стали 0,87 % сталь становится полностью аустенитной и в нее не вносится дополнительный вклад от упрочнения второй фазой – ферритом.

Автор [10] представил влияние легирующих элементов, наличия в структуре феррита и влияние размера зерна на предел текучести аустенитных и аустенито-ферритных сталей формулой (1):

$$\sigma_{0,2} = 120 + 210\sqrt{N + 0,02} + 2Mn + 2Cr + 14Mo + 10Cu + (6,15 - 0,054\delta)\delta + (7 + 35(N + 0,2))d^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

где N , Mn , Cr , Mo , Cu – концентрации в % масс.;

δ – количество феррита в %;

d – размер зерна в мм.

Известно уравнение, связывающее предел текучести гомогенизированной стали с концентрацией в ней азота (%N) и размером зерна аустенита (d) [13]:

$$\sigma_{0,2} = 127 + 307\sqrt{N} + \frac{(7 + 78 \cdot N)}{\sqrt{d}} \quad (2)$$

Анализируя уравнение (1), нужно отметить, что она не учитывает влияния эффекта дисперсионного твердения металла. Эффект от упрочнения стали ферритом, оцененный по данной формуле, можно представить в виде графика, (рис. 2). Упрочнение металла от наличия феррита, по-видимому, происходит за счет увеличения объема границ раздела между двумя видами кристаллических решеток (ОЦК – феррит и ГЦК – аустенит). Соответственно максимальное упрочнение приходится на наличие в структуре от 40 до 60 % феррита.

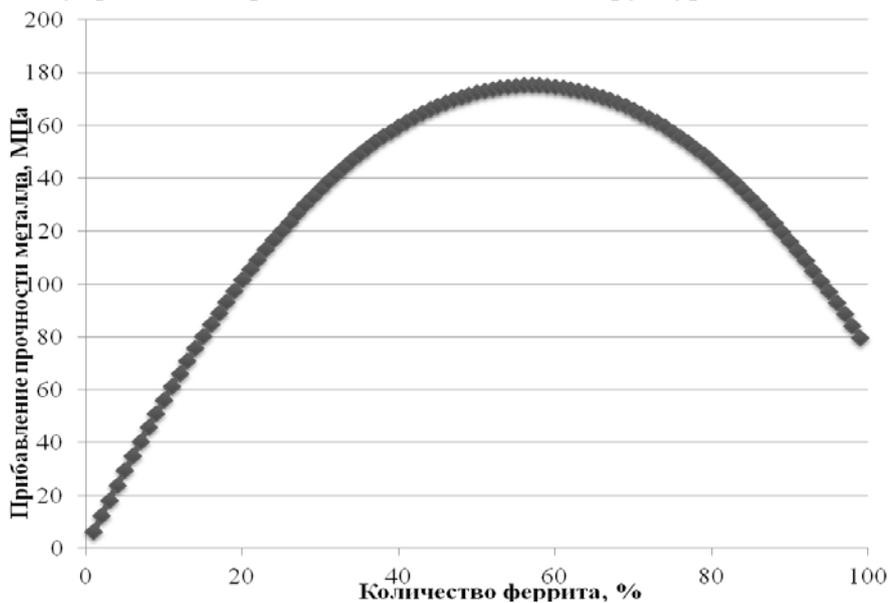


Рис. 2 – Влияние количества феррита (в соответствии с (1)) на изменение предела текучести аустенитных и аустенито-ферритных сталей

В рассмотренных выше сталях DFA-2 и DFA-3 предел текучести практически одинаковый, однако содержание азота разное, благодаря чему меняется и фазовый состав. Это объясняется тем, что сталь DFA-2 содержит ~ 40 % феррита за счет которого вносится существенный вклад в упрочнение металла ~ 160 МПа (рис. 2). Сталь DFA-3 однофазная, в ней увеличение прочности достигается за счет примеси внедрения азота, которого в ней на 0,23 % больше.

1.2.2 σ -фаза

Исследования структуры, фазового состава, механических свойств коррозионностойких сталей аустенитно-ферритного и аустенитного классов, в том числе и жаропрочных, в литом состоянии, после различных видов термической обработки, а также после длительных тепловых выдержек под нагрузкой (или без таковой) часто сталкивают металловедов и инженеров-практиков с проблемой наличия в их составе сигма-фазы, оказывающей отрица-

тельное влияние на механические свойства сталей. Например, в структуре исходно аустенитных и аустенитно-ферритных хромоникелевых коррозионноустойчивых сталей σ -фаза выделяется при длительных выдержках в интервале 500-1000 °С. Это является причиной их сильного охрупчивания, уменьшения их пластичности и жаропрочности, поскольку сигма-фаза характеризуется как жесткая и хрупкая. Основу этой интерметаллидной фазы составляет главным образом фаза FeCr, но в сложнoleгированных сталях в её состав могут входить Fe, Cr, Mo, Ni, Mn [14, 15].

В 1988 г. А.М. Паршиным был сделан систематический обзор выявленных рядом исследователей вариантов возникновения σ -фазы при изотермическом старении аустенитных сталей и сплавов, а также приведен анализ собственных данных по возникновению σ -фазы в сталях 10X18H9T и 30X19H9MBBT [9]. В 2012 г. был опубликован обзор литературных и собственных данных С.-С. Hsieh и W.Wu, посвященный выделению σ -фазы в коррозионноустойчивых сталях различных структурных классов [16]. По совокупности всех данных из работ [9, 16], в зависимости от химического состава стали, от соотношения феррито- и аустенитообразующих элементов, возможны изложенные ниже основные (но не единственные) варианты выделения σ -фазы.

1. Варианты образования σ -фазы из первичных образований δ -феррита. Поскольку феррит обогащен Cr и Mo, он является предпочтительным местом выделения σ -фазы:

1.1. σ -фаза образуется первой в обогащенных хромом участках; по мере роста её выделений окружающие участки метастабильного δ -феррита обедняются ферритообразующими элементами, со временем в них образуется аустенит; при этом наблюдаются структуры, характерные для эвтектоидного распада, с чередованием областей σ -фазы и аустенита, которые могут соседствовать с δ -ферритом. В высокохромистых сталях образование σ -фазы существенно зависит от диффузии атомов хрома.

1.2. В этом варианте вначале из δ -феррита выделяется аустенит. Окружающий δ -феррит обогащается Cr, Mo, что способствует образованию вторичных карбидов типа $(Fe, Cr, Mo)_{23}C_6$ на границе раздела феррит/аустенит. Аустенит и карбид выпадают в виде игольчатой смеси. Дальнейший распад обедненного углеродом δ -феррита идет с образованием аустенита, а оставшийся, обогащенный Cr и Mo, феррит переходит в σ -фазу.

2. Варианты образования σ -фазы из аустенита. (Скорость выделения сигма-фазы из аустенита примерно в 100 раз ниже, чем из обогащенного хромом феррита.)

2.1. Из аустенита выделяются хромистые карбиды. В соседствующем с такими карбидами дестабилизированном за счет диффузионного оттока углерода, аустените образуется метастабильный феррит, из которого потом возникает σ -фаза.

2.2. Из аустенита вначале выделяются карбиды Cr, затем в аустените образуется σ -фаза.

2.3. σ -фаза выделяется в аустените при очень длительных выдержках (для протекания такого превращения требуется время порядка нескольких тысяч часов [9, 17, 18]); Вначале выделяется около первичных карбидов (карбонитридов); затем - по границам зерен аустенита, либо на межфазных границах δ/γ , позже – по плоскостям двойникования и внутри зерен.

Исходя из ТТТ-кривых (Time-Temperature-Transformation) выделения σ -фазы в различных Cr-Ni сталях [9, 19], можно считать доказанным, что скорость этого процесса максимальна в интервале 750-900°C (т.е. max этих кривых приходится на данные температуры); наиболее часто встречаются температуры 800-850°C. Время инициации процесса образования σ -фазы при этих температурах составляет, в зависимости от химического состава стали, от нескольких минут до нескольких часов.

В связи с тем, что σ -фаза обогащена хромом, его диффузия рассматривается как определяющий фактор для выделения интерметаллидной фазы. Помимо Cr, недавнее исследование на стали 316N [20] показало, что диффузия других элементов замещения, таких как Mo, также имеет очень важное значение для образования σ -фазы. Авторы [21] и [22] с другой стороны считают, что зарождение σ -фазы в аустенитных сталях – это завершение реакции преобразования феррита в сигма-фазу, в то время как обогащение феррита Cr не является достаточным условием для образования σ -фазы. В работах Баррика [23] предполагалось, что выделение σ -фазы в аустенитных нержавеющей сталях сильно зависит от размера зерна, т.к. это влияет на плотность центров зарождения (σ -фаза зарождается по границам зерен, увеличение количества границ ведет к упрощению образования σ -фазы). Недавняя работа Sourmail и Bhadeshia [24], так же показала, важность наличия высокой энергии образования «зародышей» σ -фазы. Снижение размера зерна, дает больше границ зерен на которых может образовываться σ -фаза. Важность границ зерен была четко признана, однако разориентировка зерен также имеет значение. Недавние исследования на дуплексной коррозионностойкой стали показали, что более высокая разориентировка между α и γ фазами способствует выделению σ -фазы [25].

При изучении образования σ -фазы в дуплексных сталях на сварных соединениях, Гилл и др. [26, 27] четко установили, что процесс состоит из двух этапов. Авторы утверждают, что на первом этапе происходит выделение карбидов, а на втором образование σ -фазы. В соответствии с результатами Гилла и др. [26] два этих этапа имеют разные энергии активации. Автор [20] также согласен, что осаждение σ -фазы в феррите состоит из двух этапов. Первый этап карбидообразования включает в себя диффузию хрома на границы зерен. После того, как карбиды полностью сформировались, непрерывная ферритная сетка в дуплексной стали разбивается. Второй этап образования σ -фазы включает в себя диффузию молибдена.

Связь между $Me_{23}C_6$ и σ -фазой привлекла к себе внимание многих исследователей. Хотя предположение, что $Me_{23}C_6$ выступает в качестве предшественника σ -фазы, было под-

держано многими исследователями [28, 29, 30], эту точку зрения также оспаривает множество исследований [31, 32]. Например, авторы работы [31] заявляют, что в дуплексной стали преобразование $Me_{23}C_6$ в σ -фазу маловероятно, хотя эти фазы имеют тенденцию быть в контакте. Исследование образований в стали AISI 316L при низкотемпературном старении (меньше 500 °C) [33] обнаружили, что формирование σ -фазы предшествует образованию $Me_{23}C_6$. Исследование обнаружило, что при этой температуре образуются мелкодисперсные выделения, идентифицируемые с помощью ПЭМ из-за их чрезвычайно малых размеров. Эти выделения образуются на дислокациях и границах зерен, и являются предшественниками σ -фазы.

Влияние σ -фазы на свойства металла изучено достаточно подробно. Известно, что наличие жесткой твердой σ -фазы в стали вызывает её охрупчивание. Влияние σ -фазы на сопротивление ползучести является предметом дискуссий. В некоторых источниках сообщалось о снижении длительной прочности в связи с наличием σ -фазы [34, 35, 36, 37]. Другие источники считают, что основным виновником этого является растворение карбидов в непосредственной близости от выделившейся σ -фазы [38]. Автор [39], указывает, что σ -фаза в мелкодисперсном виде, равномерно выделившаяся внутри зерен, улучшает ползучесть 25Cr-20Ni жаропрочной стали. Относительно недавние исследования [40, 41] показали, что при контроле распределения и морфологии σ -фазы в металле соответствующими обработками, могут быть повышены ползучесть, пластичность, предел текучести и предел прочности 25Cr-8Ni дуплексной коррозионностойкой стали.

Исследования [42] показали, что σ -фаза может улучшить горячую пластичность, этот вывод также подтверждается [43, 44, 45]. Считается, что тонкие однородные дисперсные включения ($\sigma + \gamma$) способствуют росту относительного удлинения при растяжении.

Отмечено также улучшение коррозионной стойкости аустенитной стали в серной кислоте благодаря наличию в структуре стали определенного количества σ -фазы [8, 46].

Влияние σ -фазы на механические свойства *деформируемых* коррозионностойких сталей достаточно хорошо изучено. Однако исследований свойств самой σ -фазы как таковой не так уж много. Исследования [47], используя нанотвердомер, определили, что твердость σ -фазы составляет порядка 17 ГПа при максимальной нагрузке 500 мН. Тесно связанные между собой χ (χ_i) фаза и σ -фаза достаточно похожи друг на друга (см. табл.11), однако сравнительные исследования свойств этих двух фаз очень немногочисленны. Так, при испытании на растяжение дуплексной стали при повышенных температурах под нагрузкой 600 МПа было установлено [48], что происходит растрескивание частиц σ -фазы, тогда как в частицах χ (χ_i) фазы при тех же условиях испытаний трещин не наблюдали.

Сигма фаза парамагнитна при комнатной температуре. При криогенных температурах сигма-фазы различных сплавов претерпевают переход от парамагнитного к ферромагнитному состоянию [49]. В зависимости от химического состава стали и, соответственно, химиче-

ского состава сигма-фазы, её температура Кюри может меняться. Для стали, изученной в работе [50] она составляла $\sim 60\text{K}$; для сталей изученных в [51, 52, 53] она составляла $\sim 77\text{K}$.

1.2.3. Нитриды CrN и Cr₂N.

В связи с тем, что высокоазотистые коррозионностойкие стали всё более широко используются промышленностью, множество исследований посвящено выделению нитридной фазы в этих сталях. Наибольшее количество этих публикаций посвящено выделению Cr₂N [8]. При старении высокоазотистых сталей происходит распад их твердого раствора с выделением частиц избыточных фаз. Различают непрерывный распад аустенита, когда γ -твердый раствор постепенно обедняется азотом за счет выделения нитридов хрома (CrN или Cr₂N), и прерывистый распад, который может происходить вслед за непрерывным. При старении аустенитной или дуплексной Cr-Mn-N коррозионностойкой стали в интервале температур от 700 до 1000 °C, проходит реакция прерывистого распада аустенита:



где γ – пересыщенный азотом аустенит матрицы;

γ' – прослойка аустенита внутри образующейся ячейки;

Cr₂N – прослойка нитрида внутри образующейся ячейки.

Выделения частиц Cr₂N в ячейках имеют форму ламелей (пластинок), и поэтому в большинстве случаев вредны, поскольку они являются концентраторами напряжений в металле. Например, пластичность аустенитных сталей снижается [54, 55]. Результаты негативного влияния Cr₂N на механические и коррозионные свойства аустенитных коррозионностойких сталей подтверждаются множеством исследований [56, 57, 58]. Механизм прерывистого распада аустенита в азотистых сталях был предложен авторами [59] и [60]. Со временем этот механизм получил признание. Тем не менее авторы [61] предложили иной механизм прерывистого распада, который приобрел множество разнообразных мнений по этому вопросу.

Исходно предполагалось, что механизм прерывистого распада аустенита с выделением Cr₂N характеризуется следующими особенностями:

- скорость продвижения фронта образовавшейся ячейки прерывистого распада является постоянной;
- химический состав матрицы, не подвергшейся распаду, остается неизменным; наблюдается диффузия легирующих элементов в твердом растворе из матрицы к образующейся ячейке;
- средний химический состав (имеется ввиду средний состав в прослойках выделений второй фазы и обедненной матрицы) остается таким же, как исходный состав.

В то же время, по данным [60] и др. [56, 59, 62, 63, 64], основные особенности прерывистого распада с выделением Cr₂N в Cr-Mn-N нержавеющей сталях таковы:

- скорость продвижения фронта ячейки замедляется с течением времени;

– азот диффундирует на большие расстояния от нетрансформированной матрицы в ячейку. Таким образом, содержание N в нетрансформированной матрице снижается, а в ячейке растет;

– среднее содержание N в ячейке выше, чем у исходной матрицы;

– ячеистое преобразование не может проходить по всему зерну, несмотря на это, нетрансформированная матрица по-прежнему насыщена азотом.

Механизмы, выдвинутые [59] и [60] для прерывистого распада аустенита с выделением Cr_2N можно резюмировать следующим образом: в начале, растет ячейка, контролирующим фактором скорости является диффузия Cr на границе. Движущей силой роста ячеек считается пересыщенная азотом нетрансформированная матрица потому, что растущие ячейки поглощают из нее азот, что приводит ее к снижению степени пересыщения этим элементом. Соответственно, движущая сила роста ячейки будет постепенно снижаться. Кроме того, поскольку ячейка поглощает азот, его содержание в ней будет выше, чем у начальной нетрансформированной матрицы. Также, замедление передних слоев ячейки приводит к созданию перед ячейкой объемной широкой зоны, обедненной Cr, в результате его диффузии. Эта обедненная Cr зона ограничивает дальнейшее продвижение фронта ячейки к нетрансформированной матрице [8].

В настоящее время описанный механизм прерывистого распада Cr_2N является общепринятым.

Источник [61], относительно недавно предложил другой механизм. Точки зрения [61] расходятся с [59] и [60]. Во-первых, потому что на границе фронта ячейки всегда образуется σ -фаза, [61] полагают, что фронт ячейки обогащен хромом. Во-вторых, авторы утверждали, что поставка растворенных веществ всегда происходит через границу между нетрансформированным аустенитом и фронтом ячейки, но не через объемную диффузию. В-третьих, в то время, как [59] и [60] приписали миграцию фронта ячейки за счет роста пластинок Cr_2N , [61] утверждает, что это происходит наоборот. То есть, продвижение фронта ячейки приводит к росту пластинок Cr_2N . Движущей силой продвижения границы фронта ячейки в нетрансформированную матрицу является химический потенциал пересыщения азотом. Граница фронта ячейки продвигается перед прослойками Cr_2N и обедняет пересыщенную азотом нетрансформированную матрицу. Поставка растворенного вещества (азота) для прослойки Cr_2N (располагающаяся на данный момент за фронтом ячейки) из нетрансформированной матрицы осуществляется через диффузию вдоль границы фронта ячейки. Прослойки Cr_2N растут в направлении нетрансформированной матрицы и, таким образом, азот в ней постепенно истощается. Прослойки аустенита позади фронта ячейки обедняются азотом, и тем самым опять возникает химический потенциал, продвигающий фронт ячейки вперед.

Множество исследований отмечают, что ячеистое выделение Cr_2N происходит в Cr-Ni и Cr-Mn аустенитных коррозионностойких сталях, если N превышает 0,3 % масс., [56, 57,

59]. Однако, в супераустенитной коррозионностойкой стали, содержащей 0,295% масс. N, используемой [65], ячеистых выделений Cr_2N не обнаружено. Исследователи предположили, что ячеистое выделение Cr_2N отсутствует из-за осаждения других фаз, например σ . На основании полученных в работе [65] данных авторы пришли к выводу, что Mo-содержащие супераустенитные коррозионностойкие стали не уязвимы для ячеистого выделения Cr_2N . Источник [66], изучавший Mo-содержащую супераустенитную коррозионностойкую сталь, содержащую 0,5% масс. N, также сообщил, что содержание Cr_2N в этой стали было мало и дискретно, и совсем не похоже на морфологию прерывистого распада. Центры осаждения Cr_2N также были исследованы в нескольких относительно недавних публикациях. Авторы [60] наблюдали в недеформированной Cr-Mn-N коррозионностойкой стали, содержащей 0,9% масс. N, что осаждение Cr_2N происходит только на границах зерен, и никогда на границах двойников. Только в предварительно деформированных образцах этой стали авторы обнаружили внутризеренные осаждения Cr_2N . Это наблюдение согласуется и с результатами более ранних исследований на азотистых аустенитных сталях [67, 68]. Тем не менее, авторы [69] обнаружили, что в стали 316LN при более низком содержании азота (<0,4% масс.), внутризеренное осаждение Cr_2N на самом деле может предшествовать ячеистому выделению Cr_2N . Это объясняется тем, что высокое содержание азота вызывает большее искажение решетки аустенита внутри зерна, являясь причиной выделения N на границах зерен и, тем самым, помогая образованию ячеистых выделений на границах зерен. Также, недавнее исследование [60] на Fe-18Cr-18Mn-2Mo-0,9N аустенитной коррозионностойкой стали показало, что внутризеренные выделения Cr_2N существуют, и Cr_2N могут образовываться на границах двойников. Как уже упоминалось, предварительное деформирование металла может способствовать внутризеренному выделению Cr_2N . Таким образом, было высказано предположение, что деформация тормозит ячеистое выделение Cr_2N , поскольку она способствует межзеренному и внутризеренному выделению нитридов хрома [57].

Большинство исследований в литературе посвящены изотермическому формированию Cr_2N , однако выделение этого нитрида при охлаждении также было изучено. Авторы [70] попытались смоделировать поведение осаждения нитридов Cr_2N на стали 23Cr-4Ni-2Mo-0,8N при ее непрерывном охлаждении. По полученным результатам авторы заключили, что к данному эксперименту нельзя применять принцип аддитивности [8].

Литература, изложенная выше, посвящена выделению нитридов. В работах [71, 72, 73, 74, 75, 76, 77] изучались микроструктурные изменения, предшествующие их возникновению. Упорядочение структуры и образование ячеек с участием N, Cr и Mo в Fe-Cr-Ni аустенитных сплавах является хорошо известным фактом [71, 72, 73]. Авторы [74, 75] изучая сталь 316LN, предположили, что ячеистому выделению нитридов предшествует кластерообразование и упорядочение структуры с участием азота и легирующих элементов замещения (Cr, Mo). Эти авторы предложили следующую последовательность выделения нитридов:

- равномерно распределенный, азот содержащий раствор;
- ГЦК N-содержащие кластеры → внутризеренные ГП Cr_2N , типа А;
- внутризеренные ГП Cr_2N , типа В → ячейки Cr_2N .

Нитриды Cr_2N , типа А, являются неупорядоченной фазой в междоузлиях, в то время, как атомы N в нитридах типа В упорядочены в междоузлиях подрешетки [76]. Переход от типа А к типу В приводит к снижению свободной энергии. Кристаллография и ориентировка этих двух типов нитридов подробно описана в работе [74] и [76]. В этих работах было высказано предположение, что азотсодержащие кластеры могут содержать до 22,4% ат. азота [75].

Как уже говорилось выше, образование σ -фазы, которая находится в контакте с Cr_2N [58, 60, 61, 78] было одним из наблюдений, на котором был построен один из механизмов нитридообразования [61]. В литературе существует несколько отличающихся предположений по образованию σ -фазы в коррозионностойких сталях, с высоким содержанием N и Mn. Источник [61] предполагает, что во время роста ячейки ее фронт сильно обогащается Cr и таким образом на границе ячейки образуется σ -фаза. Источник [79] предполагает, что истощение N рядом с фронтом ячейки, способствует формированию σ -фазы на границах этой ячейки в связи с тем, что N, как известно, подавляет образование σ [80].

Два очень интересных способа формирования σ -фазы во время прерывистого распада Cr_2N в аустените высокоазотистой дуплексной коррозионностойкой стали представлены в источнике [78]. Ферритная фаза дуплексной коррозионностойкой стали почти всегда неустойчива при термическом старении в то время, как аустенитная фаза практически не изменяется. Но в высокоазотистой дуплексной стали, изученной [78] аустенитная фаза, благодаря высокому содержанию азота, претерпевает прерывистый распад с выделением Cr_2N (рис. 3), наряду с обычным разложением ферритной фазы. Пути образования σ -фазы были предложены следующим образом:

- обедненный азотом аустенит в связи с образованием Cr_2N → феррит → сигма + аустенит;
- обедненный азотом аустенит в связи с образованием Cr_2N → сигма.

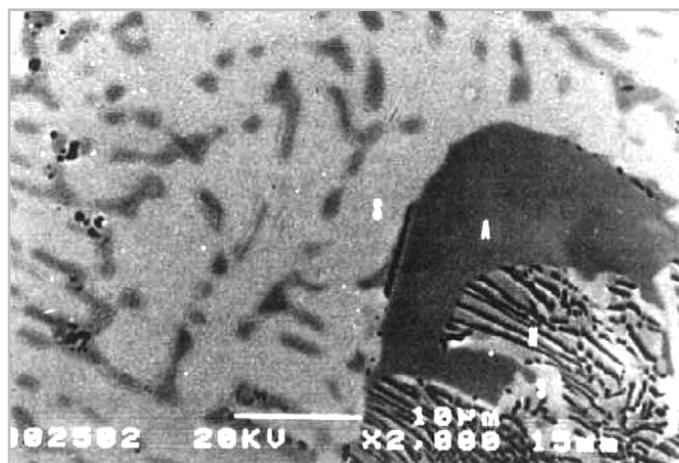


Рис. 3 – Прерывистые выделения Cr_2N в аустенитной фазе высокоазотистой 25Cr-17Mn дуплексной коррозионностойкой стали

1.3. Влияние легирования азотом на коррозионную стойкость аустенитных сталей.

Известно, что азот улучшает стойкость аустенитных сталей к коррозии, особенно – к локальным её видам.

Так, положительное влияние азота отмечается при исследовании склонности сталей к межкристаллитной коррозии (МКК) после провоцирующих нагревов, приводящих к образованию избыточных фаз [81]. Наличие азота способствует изменению температурно-временных параметров выделения избыточных фаз и прежде всего карбида хрома, а также увеличению критического времени до образования слабозобобщенных цепочек карбидов. Замедление образования такой структуры и повышение устойчивости против МКК (по методу типа АМУ ГОСТ 6032—84) стали типа 18—8 связывается с замедлением в присутствии азота зарождения и роста карбидов на границах зерен [82]. Отмечено также усиление положительного эффекта азота в присутствии молибдена. Аналогичные выводы были получены при исследовании сталей марок 304 (18—8) и 316 (17—14—3) промышленной чистоты [83]. При исследовании склонности к МКК стали типа 18—8 с количеством азота менее 0,25 % после отпуска при 650 °С в течение 100 ч также установлено повышение стойкости против МКК в присутствии азота вследствие образования прерывистых выделений [84]. Однако указывается на то, что при содержании азота более 0,16 % его положительное влияние исчезает. При исследовании стали с 0,09 % С; 21 % Cr; 13—16 % Ni, содержащей до 0,38 % N, установлено замедление возникновения МКК и некоторое смещение области МКК к более высоким температурам отпуска [85]. Полученные результаты объясняются уменьшением вероятности образования карбидов и повышением устойчивости пассивного состояния [86].

В особонизкоуглеродистых азотсодержащих сталях МКК может развиваться в результате образования не карбидов, а нитридов хрома типа Me_2N . В этом случае МКК замедляется вследствие меньшего обеднения приграничных зон хромом. Изучены условия возникновения МКК в результате образования нитрида Me_2N в стали X24H20 [87]. Для объяснения влияния азота на стойкость против МКК была исследована стойкость против МКК (при испытании по методам АМУ и ДУ ГОСТ 6032—84) стали ОЗХ19АГЗН10 после отпуска в сопоставлении с изменениями состояния зернограничной зоны [88]. Показано, что МКК независимо от метода испытания определялась выделением при отпуске карбидов, а не нитридов. При этом склонность к МКК уменьшалась с увеличением содержания азота, но ширина обедненной хромом приграничной зоны не зависела от содержания азота (последнее исследовалось с помощью просвечивающей электронной микроскопии). Из полученных данных авторами [81] было сделано заключение о том, что азот влияет не на диффузионные процессы, а на изменение энергетического состояния границ. Эксперименты

показали, что с увеличением содержания азота относительная свободная энергия границ уменьшается. Образование частиц новой фазы должно сопровождаться уменьшением свободной энергии ΔF . При образовании частиц на межзеренных границах

$$\Delta F = -V \cdot \Delta fV + S\sigma + Z - \Delta F_{гр}. \quad (4),$$

где V — объем; ΔfV — изменение свободной энергии на единицу объема образовавшейся частицы; S — суммарная величина поверхности частицы; σ — удельная поверхностная энергия на границе частица — матрица; Z — упругая энергия, возникающая из-за различия удельных объемов частицы и матрицы; $\Delta F_{гр}$. — изменение энергии границы. Так как введение азота уменьшает $\Delta F_{гр}$., то ΔF увеличивается. Поскольку вероятность образования зародыша карбида $W \cong e^{-F/kT}$, то с увеличением ΔF вероятность образования карбида уменьшается. Полученные представления о влиянии азота на энергетическое состояние границ зерен, по-видимому, могут быть также использованы при объяснении влияния азота на другие свойства коррозионностойких сталей [81].

Обобщение приведенных выше и ранее известных данных указывает на положительное влияние азота на увеличение стойкости против МКК. Однако следует иметь в виду, что стойкость нитрида хрома Cr_2N ниже стойкости карбида $Cr_{23}C_6$ в закаленных хромоникелевой и хромоникельмарганцевой аустенитных сталях в широком интервале потенциалов, вследствие чего возможно вытравливание нитридов хрома [89]. Карбонитрид типа $Cr_2(C_xN_y)$ имеет значительно более высокую стойкость, чем Cr_2N . Следовательно, для обеспечения максимальной коррозионной стойкости азотсодержащих сталей целесообразно выбирать термическую обработку, обеспечивающую отсутствие или минимальное количество выделений нитридов [81].

Питтинговая (точечная) коррозия характеризуется образованием на поверхности металла отверстий или ямок. Как правило, репассивация в таких случаях не может быть достигнута, и таким образом образовавшиеся ямки могут инициировать рост трещин. Это основная причина того, почему питтинговая коррозия часто проходит вместе с щелевой коррозией и коррозионным растрескиванием под напряжением. Питтинг может быть определен либо по плотности тока или по критической температуре питтингообразования. Азот снижает пассивацию на диаграмме плотности тока. В аустенитных сталях наличие одного процента азота улучшает потенциал питтинговой коррозии на 600 mV [90] (рис. 4 и 5).

Питтинговая коррозия является известной проблемой для нержавеющей сталей. Она может проходить и с сенситизацией, т.е. любое местное истощение Cr может поддержать питтинговую коррозию. Таким образом, любая сегрегация хрома, вызванная сваркой или термической обработкой и т.д., может оказать влияние на стойкость к питтингообразованию.

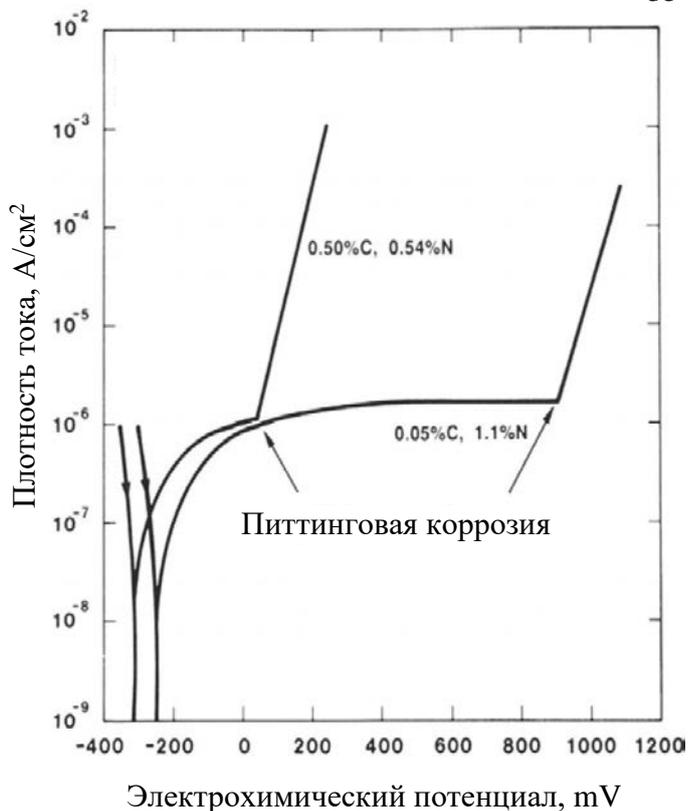


Рис. 4 – Влияние на плотность тока содержания азота в отожженной на твердый раствор аустенитной стали при испытаниях в морской воде при комнатной температуре для сталей с одинаковым суммарным содержанием С и N и различным соотношением этих элементов [90].

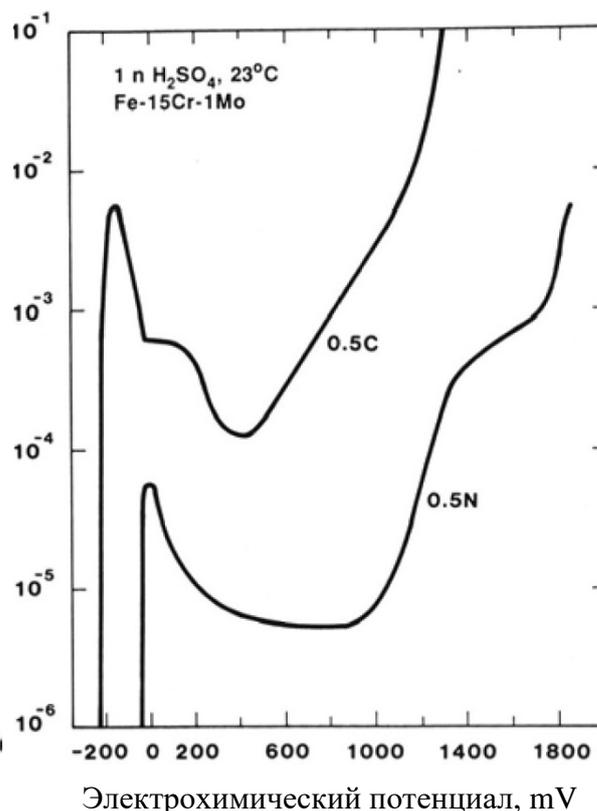


Рис. 5 – Сравнение азота и углерода по плотности тока в зависимости от типа сплава содержащего тот или иной элемент [90].

Критическая температура питтингообразования определяет, при какой температуре происходит образование ямок. Общий диапазон этой температуры для коррозионностойких сталей составляет 10 – 100 °C и зависит от композиции химического состава стали. Источник [90] сообщает, что критическая температура целевой коррозии лежит на 20 °C ниже критической температуры питтингообразования (рис. 6) [91]. Общепринятый индекс питтингостойкости для коррозионностойких сталей с азотом – Pitting resistance equivalent +N (PREN), определяется как:

$$PREN = Cr (\%) + 3,3 Mo (\%) + x N (\%), \quad (5)$$

где $x = 13 \dots 30$

Автор [92] полагает, что $x=16$ используют для сталей с содержанием молибдена до 4,5% и $x=30$ для сталей с содержанием молибдена 4,5-7,0%.

Авторы [91] предлагают свой вариант расчета критической температуры питтингообразования, вместо индекса PREN они предлагают MARC («Measure of Alloying for Resistance to Corrosion»):

$$MARC = \%Cr + 3.3\% Mo + 20\% N + 20\%C - 0.5\%Mn - 0.25 \% Ni \quad (6)$$

На рис. 6 представлены критические температуры питтингообразования некоторых коммерческих сплавов. Авторы утверждают, что хром, молибден, углерод и азот (в твердом растворе) повышает коррозионную стойкость, в то время как Mn и Ni незначительно ее снижают.

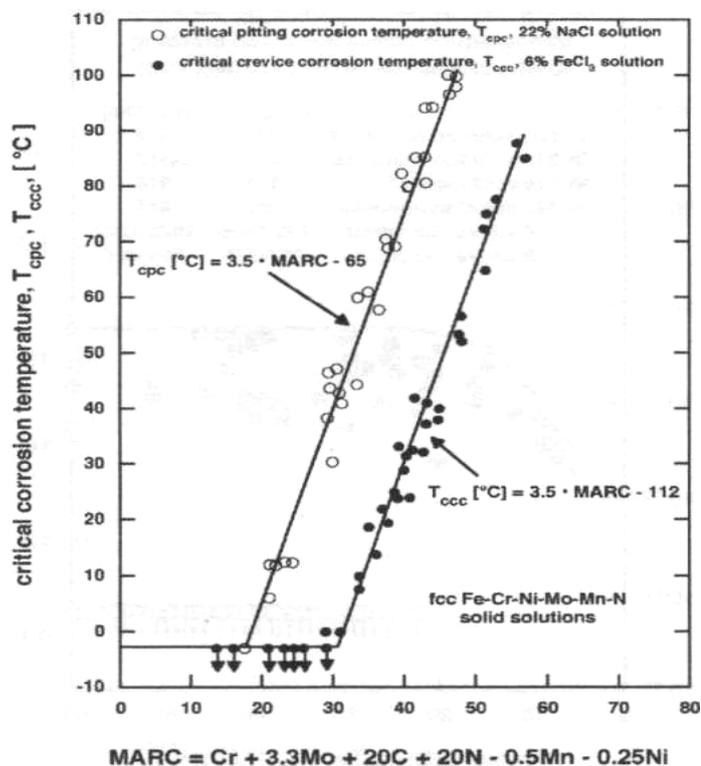


Рис. 6 – Критическая температура питтинговой и щелевой коррозии коммерческих Fe-Cr-Ni-Mo-N сталей в зависимости от индекса MARC [91].

Щелевая коррозия, в целом, следует тем же принципам (что показано второй зависимостью на рис.6), что и питтинговая, однако условия ее значительно жестче из-за геометрического воздействия (электролит концентрируется в щели) [93].

Питтинговая, щелевая коррозия и коррозионное растрескивание в значительной мере взаимосвязаны и характерны для сред, содержащих хлор-ионы или другие галоидные ионы. Стойкость против питтинговой и щелевой коррозии в хромоникельмолибденовых сталях при введении в них азота повышается [81]. Так, при исследовании хромоникельмолибденовых аустенитных сталей с разным содержанием азота (от 0,08 до 0,39 %) и марганца (0,9—4,8 %) было установлено, что даже при относительно высоком содержании марганца и серы введение 0,38 % N обеспечивает высокую стойкость против питтинга [94]. Установлено увеличение стойкости против питтинга и щелевой коррозии в высоколегированных сталях типа 20Cr — 25Ni и 20C — 25Ni — 4,5Mo в присутствии 0,21 %N [95]. Достижимый эффект связывается с образованием иона аммония NH_4^+ , который повышает pH раствора и облегчает репассивацию. Положительный эффект введения азота обнаружен как в стали с молибденом, так и в стали без него, что указывает на возможность создания экономнолегированных сталей без молибдена, устойчивых против питтинга и

щелевой коррозии. Например, при исследовании аустенитных сталей без молибдена с 20 % Cr и 10 % Ni при «сверхравновесном» содержании азота — 0,7 % N потенциал питтингообразования составил $\geq 0,90$ В (для сравнения — потенциалы питтингообразования такой же стали, но с 0,35 % N, а также для сталей типа X17H13M2 и X18H10 соответственно составляют 0,35; 0,30 и 0,18 В) [96].

Сталь с 0,012 % C; 25 % Cr; 6,3 % Ni; 3,3 % Mo и 0,10 % N в 20 раз превосходит сталь X17H13M2T (SUS316) по стойкости против щелевой коррозии в среде с ионами хлора, в 10 раз — по общей коррозии в 5%-ном растворе H_2SO_4 [97]. Отмечается высокая стойкость против щелевой коррозии аустенитно-ферритных сталей с 25 % Cr, 0,2 % N в морской воде и в 10 %-ном растворе $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (pH=1), что объясняется снижением степени перераспределения хрома между ферритом и аустенитом в присутствии азота [98]. В растворе 2M H_2SO_4 при 70 °C сталь типа 03X24H6M3Д с 0,16 %N обладает большей способностью к пассивации даже по сравнению с никелевыми сплавами, а в растворе 300 г/л NaCl при 40 °C по сопротивлению точечной коррозии превосходит высоконикелевую сталь типа 03X20H25AM6 и приближается к сплаву Хастеллой С-276 [99].

Анализируя приведенные в данном разделе сведения по коррозионной стойкости азотсодержащих сталей, можно заключить, что для обеспечения более высокой, чем у сталей типа 18-10 коррозионной стойкости, разрабатываемая сталь должна содержать в своем составе более 18%Cr, должна быть легирована молибденом и азотом. Содержание аустенитообразующих элементов Ni и Mn должно обеспечивать аустенитную структуру стали (в том числе – за счёт влияния Mn на растворимость азота, сильного элемента – аустенитообразователя в твердых растворах на основе железа).

1.4. Деформируемый прототип аустенитной коррозионностойкой литейной стали.

Многочисленные исследования последних десятилетий показали высокую эффективность легирования аустенитных сталей азотом для повышения: стабильности аустенита; прочности, при сохранении высокой ударной вязкости и пластичности; коррозионной стойкости. В основном эти работы проводились на *деформируемых* азотистых сталях, получаемых различными методами. Большинство *коррозионностойких литейных сталей* разработаны на основе деформируемых сталей-прототипов. В таблице 5 приведено 19 марок легированных азотом коррозионностойких литейных сталей, производящихся в странах ЕС. Литейные стали аустенитного класса являются наиболее коррозионностойкими, но лишь 5 марок литейных сталей, содержащих азот в количестве до 0,26%, имеют аустенитную структуру, и только одна сталь - CG6MMN - содержит до 0,4% азота. При этом в их структуре допускается до 10-20% феррита. Большинство таких сталей представляет собой Cr-Ni-(Mo)

стали, иногда стабилизированные титаном, с повышенным содержанием улучшающего жидкотекучесть кремния. Предел текучести таких сталей не превышает 290 МПа (табл.5).

В качестве коррозионностойкого высокохромистого деформируемого Cr-Ni-Mn-Mo-N прототипа для подлежащей разработке аустенитной коррозионностойкой литейной стали на себя обращает внимание аустенитная сталь 05X22AG15H8M2Ф, разработанная в середине 2000-х гг. [100, 101]. Сталь стабильно немагнитна, сохраняя аустенитную структуру при деформациях вплоть до 90-95% и температурах -196...100°С. Она обладает, в зависимости от схемы термомеханической обработки, сочетанием высокой прочности, пластичности и ударной вязкости (таблица 11 [100]).

Таблица 11. Механические свойства стали 05X22AG15H8M2Ф*

Обработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	KCU ⁻⁷⁰ , МДж/м ²
Прокатка + обработка на твердый раствор (закалка от 1050-1100)	589-691	993-1049	46-59	61-73	1,93-3,0
Прокатка (при различных температурах), =70%	1044-1258	1172-1335	29-32	48-64	0,4-1,068

* горячая пластическая деформация

Благодаря значительному количеству хрома, молибдена и азота в составе стали, 05X22AG15H8M2Ф, она имеет более высокую (в 5-10 раз) коррозионную стойкость, чем у сталей типа AISI 304, 316, 12X18H10T в морской воде и концентрированных растворах хлоридов (рис. 7, [102]). При испытаниях на питтинговую коррозию в течение 120 ч в такой агрессивной среде как 6% раствор FeCl₃ скорость коррозии нового сплава составила всего лишь 0,0016 г/см²·в сутки [102]. Сталь имеет очень высокую износостойкость. Её уровень, в зависимости от условий и вида испытаний, минимум в 4 раза, максимум - на 1-2 порядка выше, чем у традиционных нержавеющих сталей) (рис. 8) [102].

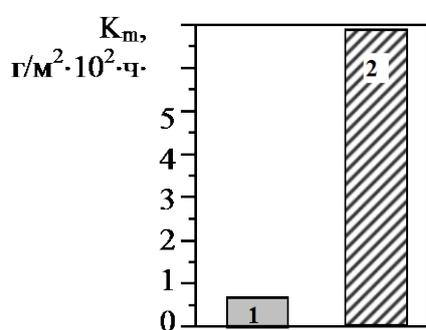


Рис.7 – Скорость коррозии K_m сплава 05X22AG15H8M2Ф (1) и стали 12X18H10T (2) при выдержке 25 суток в 20% растворе NaCl

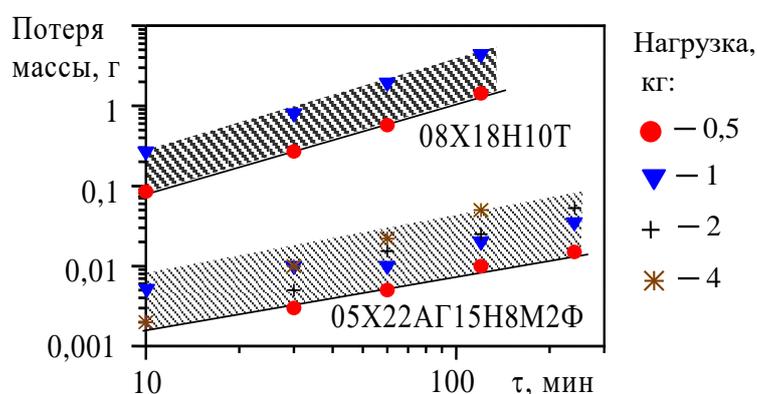


Рис. 8 – Зависимость потери массы от длительности испытаний при сухом трении скольжения по стали ШХ-15 образцов сплава 05X22AG15H8M2Ф и стали 08X18H10T (после закалки) под нагрузкой от 0,5 до 4 кг.

Такой комплекс характеристик является основанием для разработки на основе стали 05X22AГ15Н8М2Ф литейной высокоазотистой (~0,5% N) стали аустенитного класса как материала для отливок сложной конфигурации, подвергающихся воздействию высоких напряжений и коррозионных сред, способной обеспечить сочетание высокой прочности, пластичности и коррозионной стойкости.

1.5. Заключение по обзору литературы

Исходя из представленных данных по отечественным и зарубежным литейным коррозионно-стойким сталям, в т.ч. – азотосодержащим, с преимущественно аустенитной структурой, можно заключить следующее. В России существует только три промышленно выпускаемые согласно ГОСТу литейные марки сталей, *содержащих азот* (до 0,2%), аустенитно-ферритного класса. За рубежом насчитывается около 20 марок *азотсодержащих* литейных сталей, из них 5 марок сталей с содержанием азота до 0,26% имеют аустенитную структуру, в которой может содержаться до 20% феррита, лишь одна сталь содержит до 0,4% азота. Большинство (85-90%) российских и зарубежных литейных коррозионностойких сталей представляет собой Cr-Ni-(Mo)-Si стали, иногда стабилизированные титаном (если речь идет об аустенитных сталях), которые не содержат в своем составе более 1-2% марганца, повышающего растворимость азота в аустените, в отличие от кремния. Все литейные стали аустенитного класса, не легированные азотом, имеют предел текучести не выше ~200 МПа; для литейных азотсодержащих преимущественно аустенитных сталей величина этой характеристики не превышает 290 МПа. Повышение прочности этих сталей обеспечивается повышением доли феррита в структуре стали. Индекс питтингостойкости (ЭСП) отечественных литейных коррозионностойких (не входящих в категорию жаропрочных) сталей не превышает 30, у зарубежных Cr-Ni преимущественно аустенитных сталей, с содержанием никеля до 15%, ЭСП достигает 30-34. Ранее в России была показана возможность получения аустенитной азотистой литой стали с пределом текучести более ≥ 345 МПа, высокой ударной вязкостью и ЭСП=26-27. Эта сталь упрочнялась не за счёт старения, а за счёт наличия в аустенитном твердом растворе азота. Однако аустенитных (или преимущественно аустенитных) литейных сталей, легированных азотом, по ГОСТу или отраслевым стандартам на отливки в нашей стране не выпускают. Разработка для нужд Российской промышленности литейной высокоазотистой аустенитной высокопрочной коррозионностойкой стали с содержанием азота ~0,5% N представляется весьма актуальной. В обеспечение высокой прочности такой литейной стали можно использовать азот, но при этом не следует стремиться вводить в сталь значительное ($\geq 1\%$) количество кремния, т.к. он снижает растворимость азота в стали, и повысить содержание марганца, тем более что марганец и азот также способны обеспечивать хорошую жидкотекучесть.

Комплекс механических и коррозионных свойств (в т.ч. наличие ЭСП свыше 30), а также износостойкость и стабильность аустенита к образованию мартенсита охлаждения, которыми обладает сталь 05X22AG15H8M2Ф с ~0,5% N, делает эту сталь перспективной в качестве модельного материала при разработке литейной высокоазотистой стали аустенитного класса для высокопрочных коррозионностойких отливок.

В работе была поставлена цель - разработать литейную коррозионностойкую аустенитную сталь, превосходящую по прочности применяющиеся коррозионностойкие литейные стали аустенитного класса.

Для достижения указанной цели решали следующие задачи:

6. Расчетное моделирование фазового состава стали, обоснование пределов легирования, обеспечивающих наличие азотистого аустенитного твердого раствора без дельта – феррита, с высоким индексом питтингостойкости.
7. Исследование структуры, фазового состава и механических свойств на металле 05X22AG15H8M2Ф (с ~0,5% N) модельной отливки переменного сечения.
8. Расчетная и экспериментальная, на основе исследований структуры и механических свойств, оптимизация химического состава стали с целью повышения растворимости азота, обеспечения аустенитной структуры. Выдача рекомендаций по оптимизированному химическому составу литейной стали.
9. Установление влияния термической обработки на фазовый состав, структуру и физико-механические свойства литого металла.
10. Исследование эксплуатационных характеристик литой стали: усталостной долговечности, коррозионной стойкости, износостойкости, механических свойств при повышенных и пониженных температурах.

Глава 2. Материал и методика исследований и экспериментов.

2.1. Расчетное обоснование химического состава стали, обеспечивающего заданную концентрацию азота в твердом металле.

Одной из основных проблем при разработке новых высокоазотистых сталей является ограниченная растворимость азота в твердых растворах на основе железа, находящаяся в сильной зависимости от содержания легирующих элементов (ЛЭ). Поэтому при создании новых высокоазотистых композиций заданного фазового состава, особенно – предназначенных для изготовления литых изделий, важнейшей задачей является определение максимально возможного уровня содержания (растворимости) азота в металле, создание условий для его введения (растворения) в жидкий металл, сохранения азота в твердом металле. В настоящее время литые изделия из высокоазотистых сталей промышленностью производятся в очень небольших объемах. Это связано с тем, что при неправильной предварительной оценке способности металла заданного химического состава удержать азот при затвердевании и при неправильном выборе температурно-временных режимов отливки изделий из высокоазотистых сталей и сплавов практически невозможно избежать газовой пористости отливок вследствие выделения азота из металла при кристаллизации [103].

С целью уточнения пределов легирования разрабатываемой на базе деформируемой стали 05X22AG15H8M2ФЛ аустенитной высокоазотистой коррозионно-стойкой высокопрочной литой Cr-Ni-Mn-N-Mo-ЛЭ стали осуществляли: термодинамические расчёты предельного содержания азота в жидкой фазе; оценку фазового состава матрицы рассчитанных Cr-Ni-Mn-Mo-N_k-ЛЭ сплавов по фазовой диаграмме Шеффлера. На этой основе выбирали оптимальные высокоазотистые композиции, способные обеспечить сочетание высокой прочности и пластичности, высокой коррозионной- и износостойкости и немагнитности. Затем были получены и исследованы модельные отливки новой литейной стали, обозначенной маркой 05X21AG15H8MФЛ.

Для расчёта коэффициента активности азота в многокомпонентном расплаве, учитывающего влияние температуры протекания процесса легирования и разливки было предложено [104] использовать уравнение, выведенное на основании принципа эквивалентных концентраций [105]. Согласно этому принципу коэффициент активности азота в многокомпонентном расплаве можно представить выражением:

$$\lg f_N = e_N^{Cr} [Cr_3] + r_N^{Cr} [Cr_3]^2, \quad (7)$$

где $[Cr]_3$ – эквивалентная концентрация хрома, определяемая как:

$$[Cr]_3 = [Cr] + C_{R1}[R_1] + \dots + C_{Rn}[R_n] \quad (8),$$

где C_{R1} , C_{Rn} – коэффициенты эквивалентности легирующих элементов по хрому:

$$C_{R1} = e_N^{R1} / e_N^{Cr}, \quad C_{Rn} = e_N^{Rn} / e_N^{Cr}$$

Для расчета коэффициента активности азота в металле при температуре разливки или кристаллизации можно экстраполировать значение растворимости, определенное для $T=1873\text{K}$ по уравнению [106]:

$$\lg f_{N(T)} = (2600/T - 0,39) \lg f_{N(1873)} - (700/T - 0,37) \quad (9).$$

Коэффициенты эквивалентности для легирующих и примесных элементов, входящих в состав стали, определяли, используя численные значения параметров взаимодействия, полученные расчетным путем и экспериментально А. Сатир-Колорц и Г. Фейхтингером [107].

Таким образом, используя уравнения (7), (8) и (9), получаем уравнение для учета температурной зависимости коэффициента активности азота в легированных расплавах железа:

$$\begin{aligned} \lg f_{N(T)} = & (2600/T - 0,39) \cdot \{-0,048 \cdot ([Cr]+0,5[Mn]-2,45[C]-0,9[Si] - 0,23[Ni]+ 0,27[Mo]+2,04[V]- \\ & -0,12[Cu]-0,15[S]-[P]) + 3,5 \times 10^{-4} \cdot ([Cr]+0,5[Mn]-2,45[C]- 0,9[Si] - 0,23[Ni]+0,27[Mo]+ \\ & +2,04[V]-0,12[Cu]-0,15[S]-[P])^2\} - (700/T-0,37) \end{aligned} \quad (10).$$

А для определения предельной растворимости азота [N]:

$$\begin{aligned} \lg [N] = & -560/T - 1,06 - (2600/T - 0,39) \cdot \{-0,048 \cdot ([Cr]+0,5[Mn]-2,45[C] - 0,9[Si]-0,23[Ni] +0,27[Mo]+ \\ & +2,04[V]-0,12[Cu]-0,15[S]-[P] +0,41[W]) + 3,5 \times 10^{-4} \cdot ([Cr]+0,5[Mn]-2,45[C]-0,9[Si] - 0,23[Ni]+ \\ & +0,27[Mo]+2,04[V]-0,12[Cu]-0,15[S]-[P] + 0,41[W])^2\} + (700/T-0,37) \end{aligned} \quad (11).$$

Это уравнение даёт наиболее близкое совпадение результатов расчетов и экспериментов.

Выбор диапазона концентраций ЛЭ для расчётов растворимости азота и последующей оптимизации химического состава литого сплава проводили, исходя из следующих положений. Поскольку речь идет о коррозионно-стойких сталях, во избежание образования карбида хрома типа $Cr_{23}C_6$ содержание углерода в расчетах принимали не более 0,08%, при условии выполнения эмпирически установленного для хромо-никелевых и хром-никель-марганцевых сталей соотношения $[C]/[N] \leq 0,15$. Диапазон концентраций хрома и марганца выбирали, исходя из необходимости обеспечения растворения большого количества азота; никеля – для стабилизации аустенита, но без значительного снижения растворимости азота; молибдена - для повышения стойкости к питтинговой коррозии, но ограничивая его содержание с учетом его действия как ферритообразующего элемента. Ванадий и ниобий рассматривали в качестве легирующих элементов, позволяющих измельчать аустенитное зерно, обеспечивая дополнительное повышение прочности в результате выделения дисперсных нитридных частиц, а также для предотвращения межкристаллитной коррозии.

Таким образом, в данной работе были рассчитаны значения [N] для композиций Fe–Cr–Mn–Ni–Mo–V–Nb, для трех уровней постоянного содержания ниобия и ванадия (масс.%): 0,1% V, 0,1% Nb; 0,2% V, 0,2% Nb; 0,3% V, 0,3% Nb, с варьированием содержания основных ЛЭ в диапазоне, мас.%:

- Cr 18-22, Ni 6-8, Mn 13-18, с шагом в 1%;

- Mo 0,5-2, с шагом 0,5%;
- C 0,02-0,08 с шагом в 0,02% .

Определение фазового состава указанных композиций проводили по модифицированной фазовой диаграмме Шеффлера [13] с использованием значений никелевого и хромового эквивалентов, рассчитанных по формулам:

$$Ni_{\text{экв}} = Ni + 0,1Mn - 0,01Mn^2 + 18N + 30C; \quad (12)$$

$$Cr_{\text{экв}} = Cr + 1,5Mo + 0,48Si + 2,3V + 1,75Nb \quad (13).$$

После определения фазового состава и выбора композиции оптимального состава стали изучали её литейные свойства, особенности кристаллизации и физико-механические свойства на металле опытной плавки 05X22AG15H8M2ФЛ.

Поскольку растворимость азота в стали зависит от температуры, то для сохранения азота в металле и определения теплового режима плавки, рассчитали температурную зависимость растворимости азота в стали 05X22AG15H8M2ФЛ: $\lg[N] = -1,7944 + 2803,7/T$ и температурный интервал ее кристаллизации. Это позволило определить температуру процесса легирования азотом, заливки металла в ковш и температуру заливки металла в форму. Для лучшего усвоения азота при введении азотосодержащей лигатуры (с учётом температурной зависимости растворимости азота и величины перегрева над температурой ликвидус не более 150°C) температуру расплава поддерживали на уровне 1520-1530°C.

В сплавах системы Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-N-ЛЭ для 1260 вариантов сочетания легирующих элементов в пределах от 0,02 до 0,08% C, от 6 до 8% Ni, от 18 до 22% Cr, от 13 до 18% Mn, от 0,5 до 2,0 %Mo, от 0,1 до 0,5% V и Nb с использованием уравнения (11) получены расчётные значения содержания азота [N] и построены зависимости [N] от содержания Cr при различных уровнях и сочетаниях концентраций Ni, Mn, Mo, V, Nb. Ввиду большого количества полученных расчётных данных, в данной работе приведены лишь некоторые зависимости влияния рассмотренных легирующих элементов на содержание азота [N] в твердом металле (рис. 9, 10). На рис. 9, в качестве примера, показано влияние хрома и марганца на повышение растворимости азота и никеля – на снижение его растворимости в сталях с Mo = 1%, V = 0,2%, Nb = 0,2%; C = 0,02%.

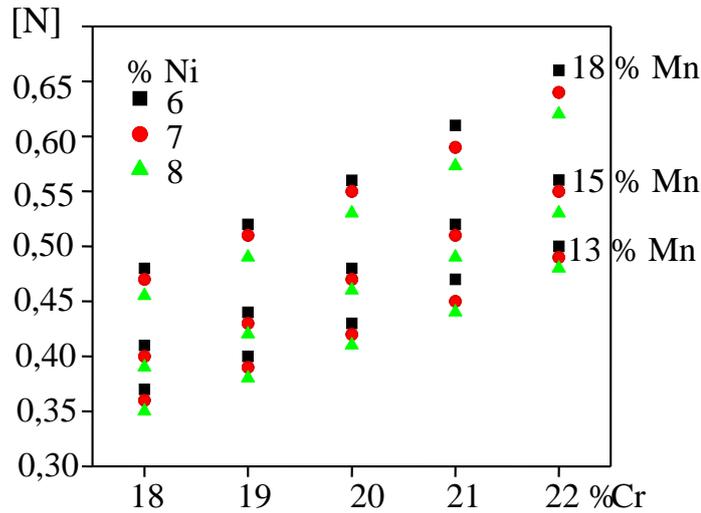


Рис.9 – Изменение содержания азота в твердом металле сталей в зависимости от содержания хрома при концентрации 13, 15 и 18 % Mn и 6, 7, 8 % Ni; Mo = 1%, V = 0,2%, Nb = 0,2%; C = 0,02%.

Выбор композиций ЛЭ для последующего исследования литых сталей осуществляли, применяя следующие критерии.

1. С использованием полученных расчётных значений [N] в твёрдом металле для рассматриваемых сплавов были рассчитаны значения никелевого и хромового эквивалентов. Минимальные и максимальные значения рассчитанных значений $Ni_{\text{ЭКВ}}$ и $Cr_{\text{ЭКВ}}$ ограничили область положений на модифицированной диаграмме Шеффлера, всех использованных при расчётах сплавов. 50-60% из них находится на этой диаграмме в однофазной аустенитной области, а остальные – в двухфазной, аустенитно-ферритной области, вблизи границы раздела данных областей. Для сплавов с величиной $Cr_{\text{ЭКВ}}$ в пределах от 20 до 30 положение границы между аустенитной областью и двухфазной, аустенито-ферритной областью можно описать уравнением:

$$Ni_{\text{ЭКВ}} = -11.17 + 1.17 Cr_{\text{ЭКВ}}, \quad (14).$$

Соответственно, стали для которых значение $\Delta = 1.17 Cr_{\text{ЭКВ}} - Ni_{\text{ЭКВ}}$ больше, чем 11.164, относятся к аустенито-ферритной области; сплавы, имеющие $\Delta < 11.164$ являются аустенитными. С помощью этого критерия все сплавы (стали) с расчётными значениями [N] были идентифицированы по фазовому составу.

2. Исходя из известного выражения для оценки эквивалента сопротивления питтингу, представленному в уравнении (3), из сталей, относящихся к аустенитной области, выбирали стали с *одновременно максимально высоким содержанием хрома, молибдена и азота, так, чтобы величина ЭСП была не менее 31.*

3. Прочность коррозионно-стойкого литого металла не может быть повышена за счёт пластической деформации, а размер кристаллитов (зерен) в литой стали настолько велик, что границы

зерен не могут служить сколь-нибудь серьёзным препятствием для движения дислокаций. Поэтому повысить прочность стали исследуемого типа возможно только за счёт упрочнения γ -твердого раствора атомами элементов внедрения (C, N) после гомогенизирующей термической обработки, приводящей к диссоциации в аустените частиц избыточных фаз (нитридов, карбидов, карбонитридов). В связи с этим выбирали аустенитные стали с максимальной концентрацией азота и углерода, но так, чтобы выполнялось вышеупомянутое соотношение $[C]/[N] \leq 0,15$.

Рис. 10 показывает изменение содержания азота [N] в зависимости от содержания хрома в твердом металле сталей с 6% Ni (I); 7% Ni (II); 8% Ni (III) и 13, 14, 15, 16, 17, 18% Mn при 0,02% C, 1-2% Mo, 0,1-0,2% V, Nb (а, б, в) и при 0,06% C, 2% Mo, 0,1% V, 0,1% Nb (г) и отмечены стали, относящиеся к аустенитной области.

Влияние молибдена. Зависимости на рис. 10 а, б позволяют сопоставить растворимость азота и фазовый состав для сталей с 1 и 2% Mo при V = 0,2%, Nb = 0,2%, C = 0,02%. Анализ рисунка 10а показывает, что при уровне Mo = 1%, в высокохромистых (21-22% Cr) сталях с 6% Ni даже при наличии 0,6-0,65 азота и 18% Mn нельзя получить однофазную аустенитную структуру. Повышение содержания никеля в этой группе сталей до 7 и, особенно, до 8% позволяет стабилизировать аустенит в большинстве сталей этой группы даже при содержаниях марганца, пониженных до 13-14%. Для наиболее коррозионно-стойких сталей с максимальным количеством ферритообразователя – хрома (22%) – аустенитная структура возможна при наличии не менее 16% Mn. Если для рассматриваемой группы сталей с вышеуказанным уровнем концентрации V, Nb и C (V = 0,2%, Nb = 0,2%, C = 0,02%) задаться целью повысить коррозионную стойкость за счёт повышения содержания молибдена до 2%, то, как видно из рис. 10 б, это приведет к тому, что из 90 сталей лишь 12 составов будут аустенитными. При 6% Ni все стали с 2% Mo будут аустенитно-ферритными. Даже при максимальном содержании никеля и марганца (8% Ni, 18% Mn) все стали с 21-22% Cr, из рассмотренных на рис. 10 б, будут двухфазными, независимо от достигаемой в них концентрации азота.

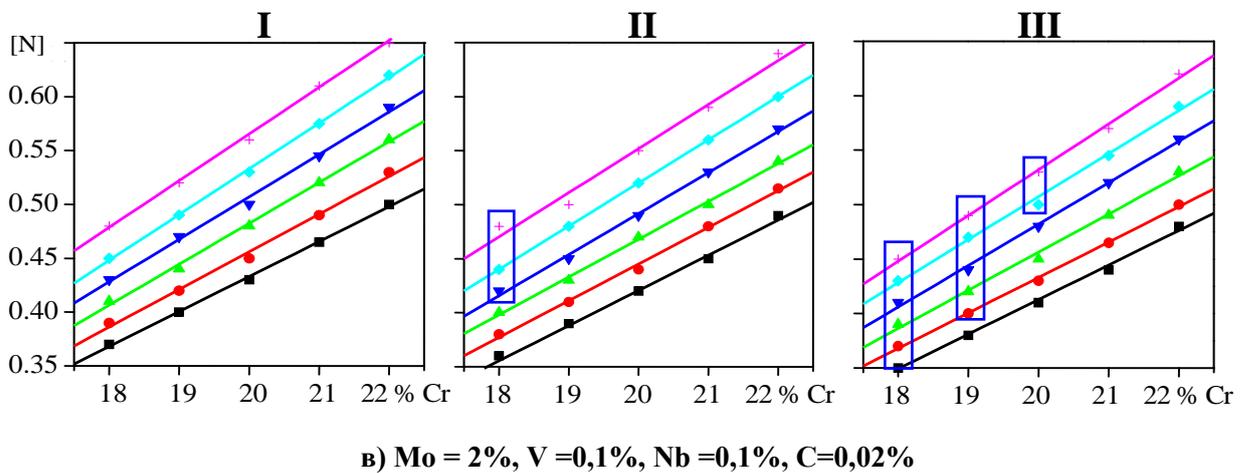
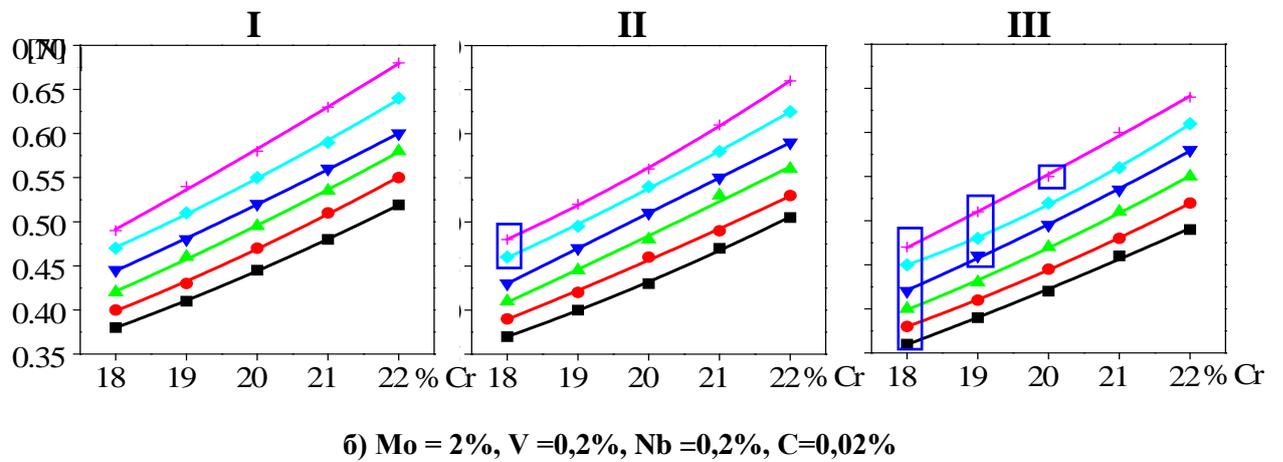
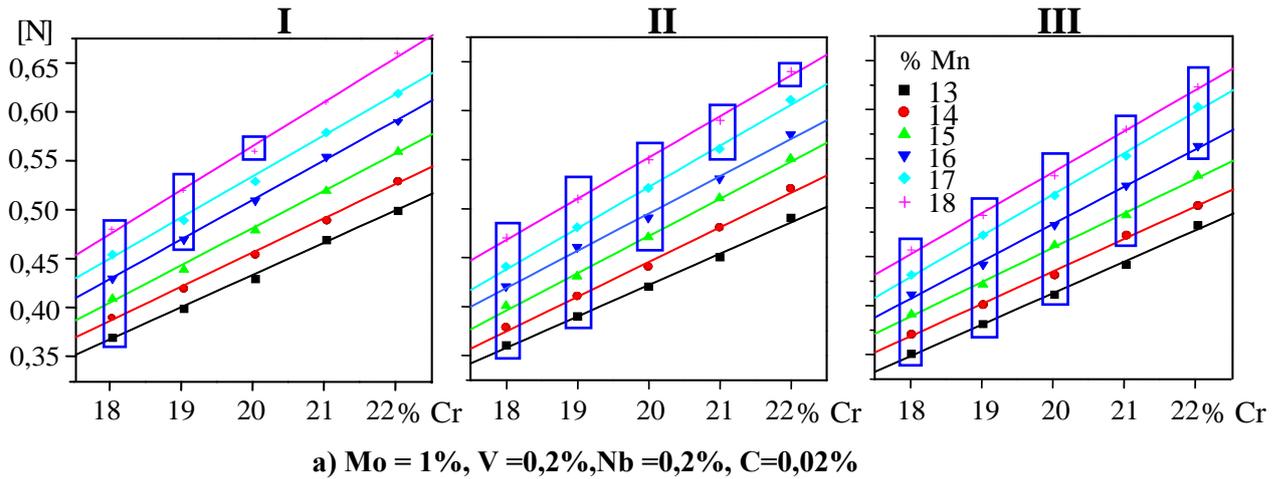


Рис. 10 – Влияние концентрации хрома на содержание азота в твердом металле при: 13, 14, 15, 16, 17, 18 % Mn, 6% Ni (I); 7% Ni (II); 8 % Ni (III), 0,02 % C; ,1-2% Mo, 0,1 и 0,2% V, Nb

Рамкой обведены стали, относящиеся к аустенитной области на диаграмме Шеффлера

Влияние ванадия и ниобия. Снижение в сталях с 2% Мо уровня ферритообразующих элементов V и Nb до 0,1% (рис. 10 в) снижает растворимость азота по сравнению со сталями-аналогами, содержащими по 0,2% V и Nb (рис. 10 б.). Возможность получения аустенитной структуры увеличивается при этом незначительно, высокохромистые стали этой группы с 21-22% Cr и при сниженном уровне ванадия и ниобия будут двухфазными.

Влияние углерода. Существенно увеличить стабильность аустенита в рассматриваемых сталях с 2% Мо и 0,1% V и Nb можно за счёт повышения концентрации углерода до 0,06-0,08%. При 0,06%С (рис. 10 г) растворимость азота сопоставима с таковой для сталей с 1% Мо, 0,2% V и Nb и 0,02% (рис. 10 а), а степень стабилизации аустенита – несколько ниже, чем для сталей на рис. 10 а. Так, из высокохромистых (21-22% Cr) сталей с 0,06% С при содержании Ni=7% к аустенитной области на диаграмме Шеффлера относится только сталь с 21% Cr при максимальном содержании Mn = 18%. Поэтому содержание никеля в такой стали должно быть повышено до 8%. Тогда можно получить коррозионноустойчивый аустенит такого состава: 22%Cr, 16% Mn, 8% Ni, 2% Мо, 0,1% V, 0,1% Nb, 0,55% N. Для этой стали выполняется упомянутое выше условие $[C]/[N] \leq 0,15$, у неё высокий индекс питтингостойкости (PREN) и при таком содержании азота она должна обеспечивать прочность в 1,5-2 раза выше, чем сталь типа X18H10T. При концентрации углерода 0,08% в рассматриваемых сталях с 2 % Мо и 0,1% V и Nb при содержании хрома 20-22% условие $[C]/[N] \leq 0,15$ выполняется только у сталей с содержанием азота ~0,5 и выше при содержании марганца от 14% (при 22% Cr и 6% Ni).

Влияние углерода на стабильность аустенита и возможность образования карбидов хрома типа $Cr_{23}C_6$ более детально рассмотрено на рис.11. Видно, что стабильность аустенита значительного количества композиций обеспечивается только при 0,04-0,06% (рис.11 а-в), а при содержании углерода более 0,06% в сталях аустенитного состава существенно возрастает вероятность образования карбидов хрома типа $Cr_{23}C_6$, см. рис.11 г.

На основании проведённых расчётов содержания азота в твердом металле и оценки фазового состава изученных композиций, был сделан выбор пределов легирования для получения высокопрочной аустенитной литой стали, отличающейся высокой коррозионной стойкостью, для дальнейшего исследования (масс.%): Fe – (19÷23)% Cr – (14÷16)% Mn – (6÷9)%Ni – (0,5÷1,5)% Мо – (0,1÷0,2)% V – (0,0÷0,30)%Nb – (0,45÷0,7)%N – (0,02÷0,06)% C.

Для составов в рамках данного интервала должно выполняться условие:

$$1,17 * Cr_{\text{экв}} - Ni_{\text{экв}} < 11,164.$$

При этом, при расчёте никелевого и хромового эквивалентов предложено использовать расширенные, по сравнению с формулами (12) и (13) варианты, учитывающие возможность наличия примесей, способных оказывать аустенито-, либо ферритообразующее действие:

$$Ni_{\text{экв}} = [Ni] + 0,1[Mn] - 0,01[Mn]^2 + 18[N] + 30[C] + 0,5[Cu] + 0,5[Co] \quad (15);$$

$$Cr'_{\text{экв}} = [Cr] + 1,5[Mo] + 0,48[Si] + 2,3[V] + 1,75[Nb] + 1,5 [Ti] + 0,75[W] + 1,75 [Ta] \quad (16);$$

([N], [C], [Si], [Mn], [Ni], [Cr], [Mo], [V], [Nb], [W], [Cu], [Co], [Ti], [Ta]) - концентрация в стали легирующих элементов, мас.%).

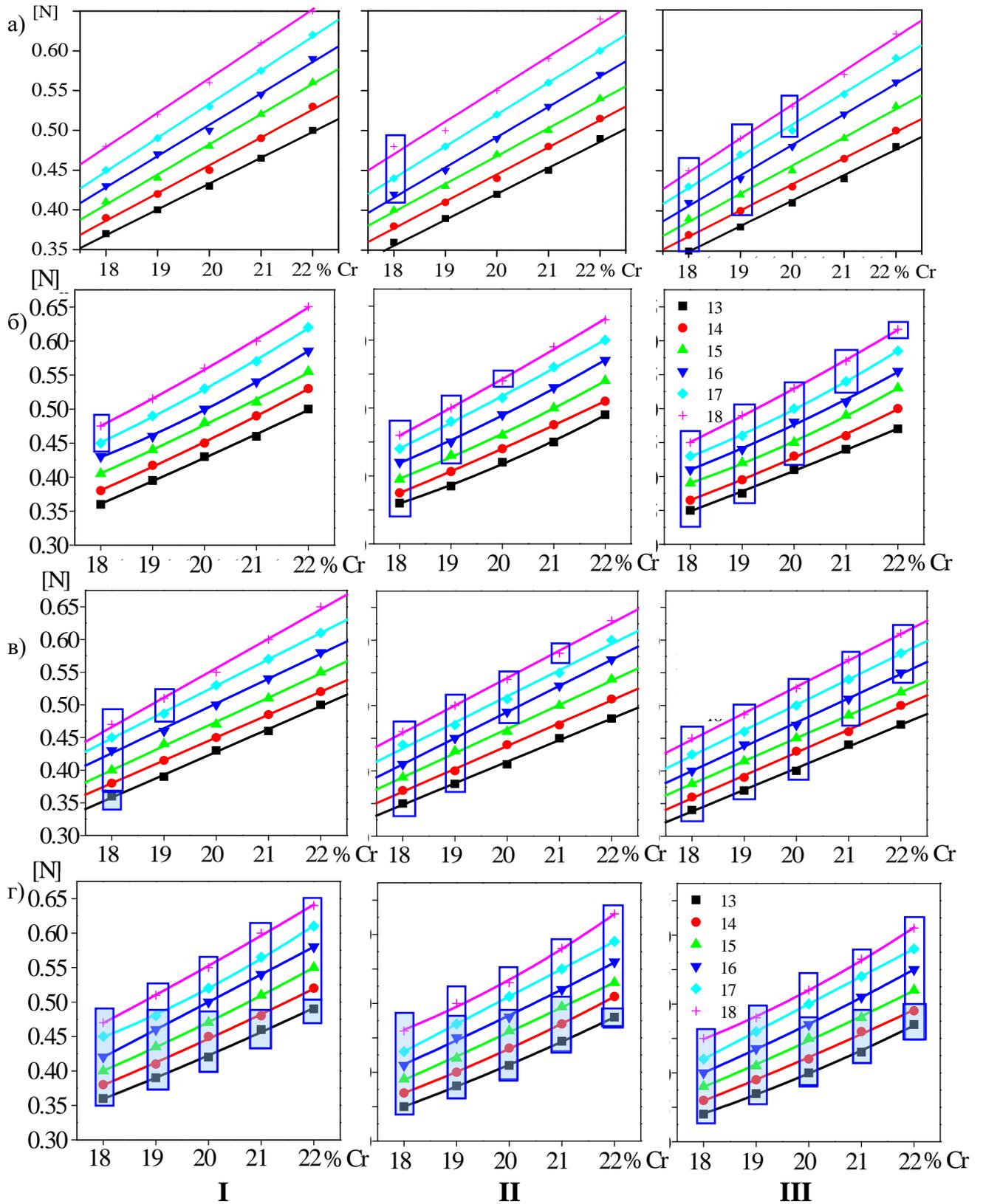


Рис. 11 – Влияние концентрации хрома на содержание азота в твердом металле при содержании: 13, 14, 15, 16, 17, 18 % Mn, 6% Ni (I); 7% Ni (II); 8% Ni (III) при 2% Mo, 0,1% V, 0,1% Nb и переменным содержанием углерода: 0,02 % C (а), 0,04 % C (б), 0,06% C (в), 0,08% C.

- стали, относящиеся к аустенитной области на диаграмме Шеффлера;
- стали с $[C]/[N] > 0,16$, в которых возможно выделение карбидов хрома

2.2. Материал (химический состав, выплавка, изготовление отливок)

Химический состав исследованных в работе экспериментальных литых азотистых сталей представлен в таблице 12.

Таблица 12. Химический состав исследованных в работе экспериментальных литых азотистых сталей

№	Химический состав, % масс												
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	S	P	N	N _{расчетн}	B	Nb
1	0,03-0,05	14,0-16,0	≤0,45	21,0-22,0	7,5-8,5	1,0-1,5	0,15-0,25	≤0,02	≤0,02	0,45-0,55	-	-	
	0,04	14,4	0,24	22	7,6	1,12	0,22	0,01	0,011	0,47	0,55	0,004	-
2	0,02	15,5	0,23	20,3	7,1	0,9	0,17	0,008	0,01	0,47	0,49	-	0,12
3	0,03	14,8	0,2	20	7,8	0,83	0,2	0,008	0,01	0,62	0,46	-	0,01

Стали выплавляли в ОАО НПО «ЦНИИТМАШ».

Сталь пл.№1 выплавляли в открытой индукционной печи (масса плавки 70 кг) методом сплавления чистых шихтовых компонентов, с использованием: железа «Армко»; Ni и Mn электролитических; феррохрома безуглеродистого; феррохрома азотированного; Mo металлического, феррованадия. Окончательное раскисление проводили силикокальцием в ковше. Азот вводили в металл с помощью азотированного феррохрома (с ~10% N) в заключительный период плавки.

Сталь №1 заливали в специально изготовленную литейную форму, позволяющую получить многоступенчатую модельную отливку. Эскиз отливки представлен на рис.12. Ступенчатая конструкция опытной отливки была разработана с учетом анализа номенклатуры деталей литой арматуры, показавшего, что максимальная абсолютная толщина узлов и стенок литых деталей не превышает, как правило 30÷50 мм [108]. Изготовленная отливка в виде плиты с толщиной ступеней от 50 до 1 мм, длиной 725 мм, шириной 286 мм позволила смоделировать процесс затвердевания литых заготовок указанного состава в диапазоне толщин от 1 до 50 мм и Ø до 120 мм. Ступени толщиной 1 и 2 мм позволяют оценить жидкотекучесть стали, ее способность заполнять предельно тонкие сечения отливки. Переходы между ступенями под углом 90° являются концентраторами напряжений, это позволяет выявить наличие (либо отсутствие) склонности стали к развитию горячих и холодных трещин в литом изделии. Конструкция отливки также даёт возможность оценить: пленообразование и нарушение сплошности поверхностных слоев отливки в зависимости от толщины стенки; оценить влияние толщины стенок на макроструктуру литого металла и его физико-механические свойства.

Плавку сталей составов №№2 и 3 проводили по технологии, описанной для плавки 1. Металл заливали в прямоугольные песчаные формы размерами 650x220x40 мм для плавки 2 с питателем, для плавки 3 без питателя.

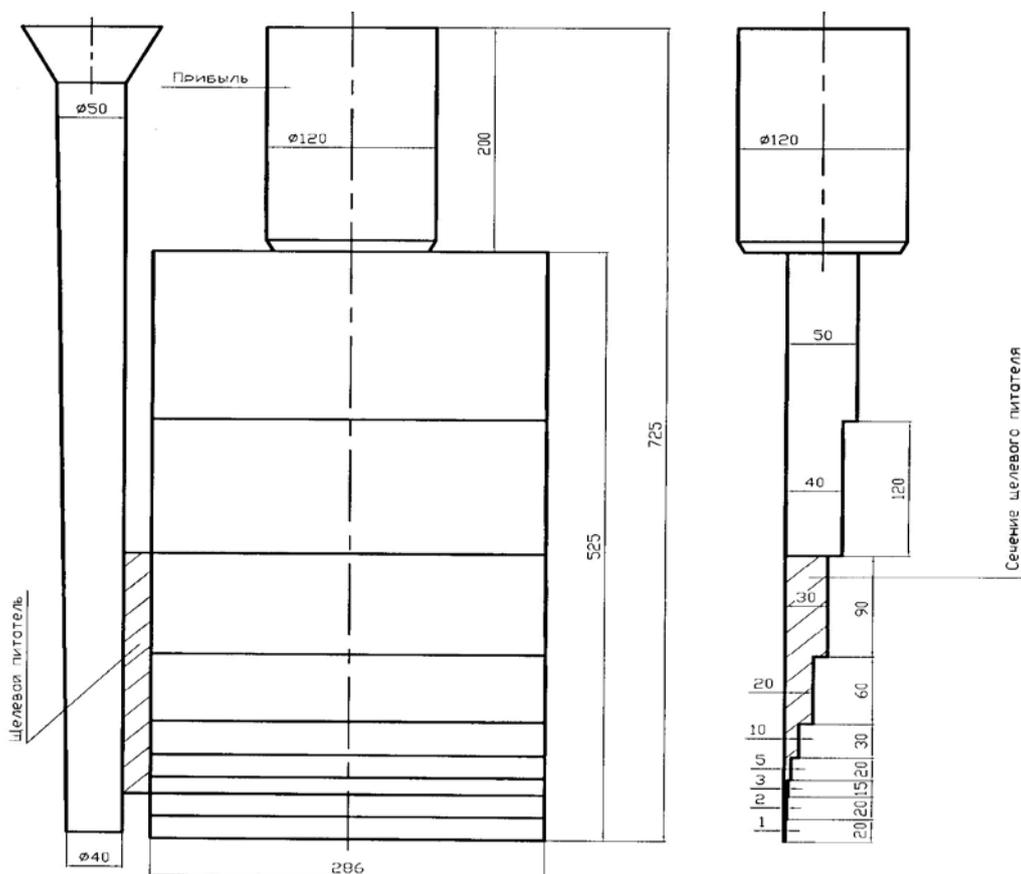


Рис. 12 – Эскиз модельной отливки из стали 05X22AG15H8M2ФЛ.

2.3. Методы исследования.

Изготовление шлифов. Образцы стали запрессовывались в бакелит на приборе для горячей запрессовки Oral 400, затем последовательно шлифовались на бумаге с размером зерна 100, 500, 1000 мкм и полировались на сукне алмазной эмульсией с размером частиц 6, 3 и 1 мкм на автоматической шлифовальной машине Saphir 250. Скорость вращения диска машины составляла 300 оборотов в минуту, давление на один образец в бакелитовой оправке (с диаметром оправки 4 см) равнялось 30 Н, или около $2,5 \text{ Н/см}^2$. Время каждой стадии составляло 3-4 минуты.

Выявление микроструктуры. Отполированные образцы подвергались травлению. Состав травителя: 3 части HCl + 1 часть HNO_3 + 1 часть глицерина. Для ускорения протекания процесса травления образцы подогревались перед травлением в кипящей воде в течение ~20 секунд. Процесс травления заканчивали, удаляя ватным тампоном со шлифа остатки травителя и продукты реакции под струей воды. Затем шлиф высушивали фильтровальной бумагой.

Исследование микроструктуры. Микроструктуру сталей исследовали на световых микроскопах Neophot-32 и Olympus GX51, имеющих приставки для записи и анализа цифровых изображений, применяя методы количественной металлографии для определения объ-

емных долей структурных составляющих (программа ATLAS). Фотографии микроструктуры были сделаны при увеличениях 50, 100, 200, 500 и 1000 крат. Цель исследований - выявление эволюции микроструктуры при термической обработке (путем измерений размера зерна) и установление наличия/отсутствия в микроструктуре частиц избыточных фаз).

Исследование методом рентгеновского фазового анализа (РФА). Фазовый состав и параметр кристаллической решетки аустенита образцов после различных выдержек при 1100-1200°C изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (в железном излучении). Для повышения достоверности результатов поверхность шлифов подвергали дополнительному травлению для гарантированного устранения возможного наклёпа (связанного с разрезкой и механическим шлифованием).

Ферритометрия. Содержание феррита измеряли магнитометрическим методом прибором МВП-2М. Прибор обладает следующими техническими характеристиками: Технические характеристики (по паспорту): диапазон содержания ферритной фазы может быть измерен в пределах, % от 0 до 25%; предел допускаемой основной погрешности определения ферритной фазы, % $0,05 \cdot (1 + X_{\text{фи}})$, где $X_{\text{фи}}$ - измеренное значение ферритной фазы, %.

Определение микротвёрдости. Микротвёрдость определяли по ГОСТ 9450-76 на твердомере Volpert 402MVD при нагрузке 10 и 50 г и выдержке под нагрузкой 10 с. В качестве индентора использовалась четырехгранная алмазная пирамида. Для каждого образца было сделано не менее 20 измерений. Размер отпечатков измеряли при увеличении $\times 500$. При разнице между диагоналями отпечатка более 3% от меньшей из них, результат измерения не учитывался. Для измерения выбирали места, визуалью свободные от выделений. Расстояние между соседними отпечатками составляло не менее 100 мкм.

Сканирующая микроскопия.

Исследование осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Leo 1420 с использованием приставки для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) Oxford Instruments model 7424. Распределение легирующих элементов определяли по концентрационным кривым распределения интенсивностей K_{α} Cr, K_{α} Fe, K_{α} Mn, K_{α} Si и K_{α} O.

Электронная микроскопия.

Методом тонких фольг «на просвет» была исследована структура стали 05X22AГ15Н8М2ФЛ шести различных состояний:

1. Исходная литая структура (без термообработки),
2. Отжиг 1100 °С, 1 час, охлаждение в воде,
3. Отжиг 1150 °С, 1 час, охлаждение в воде,
4. Отжиг 1150 °С, 4 час, охлаждение в воде,
5. Отжиг 1150 °С, 8 час, охлаждение в воде,

б. Отжиг 1200 °С, 1 час, охлаждение в воде.

Заготовки для тонких фольг размерами 10x10 мм и толщиной $\sim 0,3 \div 0,4$ мм были вырезаны из торцевой части половинок стандартных ударных образцов.

Поскольку литой металл имеет крупнокристаллическое строение, то дальнейшее утонение заготовки на тонкой шкурке проводили до толщины ~ 200 мкм (вместо обычных 100 мкм). Окончательное утонение осуществляли методом электролитической полировки в электролите состава: ортофосфорная кислота H_3PO_4 - 400мл + хромовый ангидрид CrO_3 – 60 г при температуре $20 \div 50$ °С и напряжении ~ 20 в.

Исследование структуры проводили на электронном микроскопе ЭМВ-100Л и Теспаи G²30ST с использованием режима электронографа, позволяющего снимать, как правило, кольцевые электронограммы с большой площади исследуемой фольги ($\sim \varnothing 1,0$ мм и более). При съемке микродифракционных картин использовали 4 разные селекторные диафрагмы, позволяющие снимать электронограммы следующей локальности: 1 - $\varnothing 0,3$ мкм, 2 - $\varnothing 1,0$ мкм, 3 - $\varnothing 2,3$ мкм, 4 - $\varnothing 3,6$ мкм.

В некоторых случаях для исследования образцов методом просвечивающей электронной микроскопии образцы готовили с помощью сфокусированного ионного пучка на установке Quanta 3D 200. Преимущество данного прибора заключается в возможности одновременного использования сфокусированного ионного пучка для изготовления образца и сканирующей электронной микроскопии для контроля процесса изготовления на каждом этапе и целенаправленного прецизионного выбора места исследования.

Пробоподготовка методом сфокусированных ионных пучков (ФИП) включает следующие этапы. Из массивной заготовки вырезают тонкий поперечный срез на нужную глубину. Все манипуляции проводят в колонне микроскопа. На поверхность образца для защиты верхних слоев от повреждения ионным пучком напылялся слой платины, толщиной около 3 мкм. После чего из объема вырезалась тонкая ламелла толщиной 1 мкм, шириной 20-30 мкм и глубиной 15-30 мкм. При помощи встроенного манипулятора Kleindiek ламелла переносилась на медное полукольцо, используемое специально для последующего просмотра в электронном микроскопе, и приваривалась к нему. Дальнейшее утонение происходило при постепенном уменьшении тока при ускоряющем напряжении 30 кВ и наклоне образца на $\pm 1.5^\circ$ относительно ионного пучка. Финальная чистка для удаления аморфизованного слоя на поверхности ламеллы проводилась под углом 45° относительно ионного пучка и при ускоряющем напряжении 5 кВ (рис. 13).

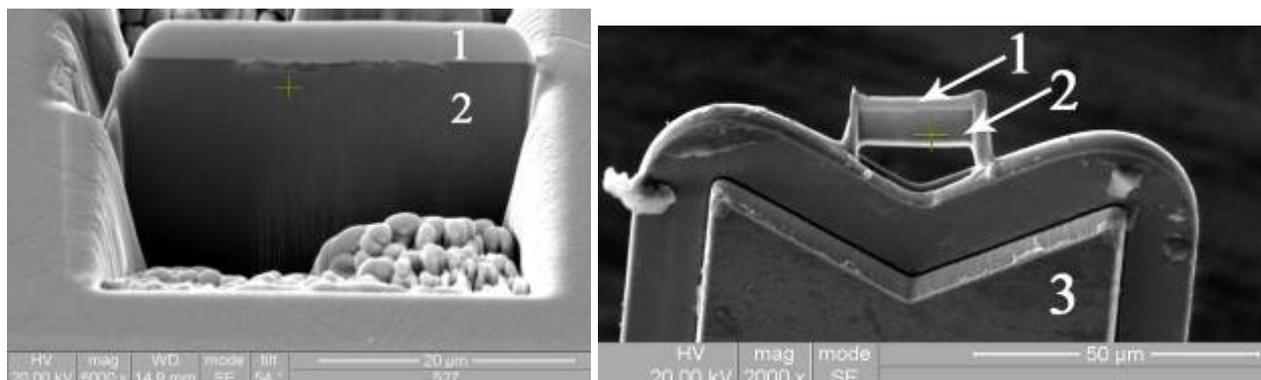


Рис.13 – Приготовление ламеллы с помощью фокусированного ионного пучка в колонне растрового микроскопа FEI Quanta 3D: а – заготовка, вырезанная из массивного образца гетероструктуры с защитным слоем платины (1); б – готовая ламелла (2), приваренная к зубцу медного полукольца (3), для исследования в ТЕМ

Расчёт дендритного параметра.

Толщина ступеней отливки плавки 1 влияет на морфологию литой структуры; ступени отливки отличаются величиной дендритного параметра (среднего размера (d) поперечных сечений стволов и ветвей дендритов или дендритной ячейки в литом металле). Изображения микроструктуры разных ступеней отливки пл.1 получали на световом микроскопе Olympus GX51, фотографируя шлифы при увеличениях 50, 100, 200 и 500 крат. Дендритный параметр измеряли при помощи иглового измерителя. Расстояния между осями второго порядка измеряли и прокалывали, чтобы избежать повторного измерения. Раствор циркуля переносили на прямоугольный треугольник, один катет которого был равен 100 мм, а другой максимально-му междендритному расстоянию на данном снимке. Треугольник был выполнен на миллиметровой бумаге.

Если раствор циркуля соответствовал какому-нибудь вертикальному параметру треугольника, то под ним ставилась точка. Таким образом, для каждой ступени производили от 50 до 200 измерений, в результате чего определяли средний дендритный параметр для данной ступени с учетом увеличения.

Средний размер d поперечных сечений стволов и ветвей дендритов определяли методом секущих, проводя по 200 измерений и рассчитывая его из гистограмм распределения зерна по формуле:

$$\bar{d} = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i}{\sum_i n_i}, \quad (17)$$

где \bar{d} - средний диаметр сечения ствола дендрита, мкм;

n - число хорд, попавших в i -ую группу гистограммы;

i - порядковый номер группы гистограммы;

d_i - средняя хорда в i - ом классе, мкм.

Дисперсия распределения S^2 определялась по формуле:

$$S^2 = \frac{\sum_i n_i \cdot (d_i - \bar{d})^2}{\sum_i n_i - 1}, \quad (18)$$

По критерию Стьюдента рассчитывалась ошибка определения d при доверительном уровне вероятности 0,95 по следующей формуле:

$$\Delta \bar{d} = \frac{1,96 \cdot \sqrt{S^2}}{\sqrt{\sum_i n_i}}, \quad (19)$$

Скорость охлаждения стали оценивали по зависимости от размера дендритной структуры. Оценка скорости охлаждения от размера дендрита проводилась по установленной в 1947 году В. И. Добаткиным зависимости:

$$d = A \cdot V_{\text{охл}}^{-n}, \quad (20)$$

где d – величина дендритного параметра между осями второго порядка, мкм;

$V_{\text{охл}}$ – скорость охлаждения слитка, К/с;

$A = 220$ [мкм · с⁻ⁿ · К⁻ⁿ], $n = 0,45$.

Механические испытания.

Испытания на растяжение проводились по ГОСТ 1497-84, ГОСТ 11150-84 и ГОСТ 9651-84 на 10 тонной установке Instron 3382 с приставкой для нагрева до $t=1100^\circ\text{C}$ «POWER POSITIONNING FURNACE», модель SF-16 2230. Температуры испытаний составляли от -70 до 350°C . Скорость растяжения во всех случаях составляла 1 мм/мин.

Испытания на ударный изгиб проводились по ГОСТ 9454-78 на установке Amsler RKP 450 Zwick/Roell с энергией удара копра 450 Дж, рабочая температура от комнатной до -100°C .

Испытания на износ. Оценку износостойкости изученных сталей производили по методике изнашивания по закрепленному абразиву, реализованной на специальной установке на базе строгального станка. Образцы с площадью рабочей части 10 x 10 мм совершали возвратно – поступательное движение по шлифовальной бумаге 14A32MH481 (ГОСТ 6456-82) на корундовой основе. Длина одного рабочего хода образцов составляла 0,125 м, путь трения образца за одно испытание при скорости движения 0,158 м/сек составлял 108 м. Нормальная нагрузка, действующая на образец, 10 Н (удельная нагрузка 1 МПа). Величина поперечного смещения шлифовальной бумаги за один двойной ход образца равнялась 1,2 мм. Абразивная износостойкость определялась по результатам двух параллельных испытаний (эталон – закалённые от 1100°C в воду образцы стали 110Г13Л), сравнение результатов производили через относительные единицы:

$$\varepsilon = \Delta M_{\varepsilon} / \Delta M_0, \quad (21),$$

где ε – относительная износостойкость,

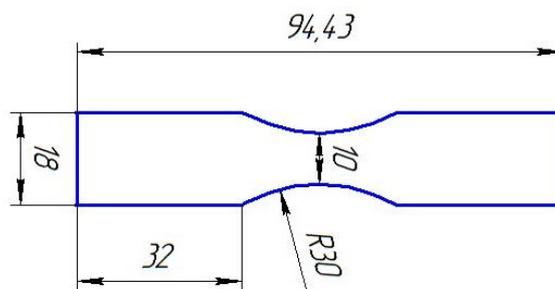
ΔM_{ε} – потеря массы стали Гадфильда,

ΔM_0 – потеря массы испытуемого образца.

Испытания на усталостную прочность. Исследования проводили на литой стали марки 05X22AГ15Н8МФЛ с содержанием азота 0,47%. Сталь подвергали кратковременному отжигу (1200 °С, 1 час) с последующим охлаждением в воде.

Испытания на усталость проводились по ГОСТ 25.502-79 «Методы испытаний на усталость» на 10 тонной сервогидравлической машине Instron 8801 с частотой 40 Гц в условиях повторного растяжения при асимметрии цикла $R = 0,1$ при комнатной температуре. База - 10^7 циклов. Образцы (типа IV) представляли собой пластины толщиной 3 и длиной 100 мм с «корсетной» рабочей частью 3x10 мм (рис.14). Образцы после изготовления были отшлифованы и отполированы на сукне.

Рис.14 – Чертеж плоского образца для испытаний на усталостную прочность



Испытания на коррозионную стойкость.

Испытания на межкристаллитную коррозию проводили по ГОСТ 6032-2003 методом АМУ на плоских образцах.

Испытания на стойкость к питтинговой коррозии (ПК) проводили, оценивая потерю массы в 10% растворе $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, по ГОСТ 9.912-89 и ГОСТ 9.908-85, на образцах 20x30x(0,8-5) мм, с отверстием $\varnothing 3$ мм на расстоянии 5 мм от верхней кромки образца с зеркально отполированными поверхностями.

Методика моделирования фазового состава “Thermo Calc.

Эта методика применяется всё более широко в научных исследованиях. Её подробное изложение применительно к аналогичным поставленным в данной работе задачам приведено в [109]. Методы вычислительной термодинамики с оценкой термодинамических свойств всех фаз системы обеспечивают возможность построения термодинамически равновесной фазовой диаграммы для многокомпонентной системы легирования. Используется экспериментальная информация о фазовых равновесиях в системе, в т.ч. данные, полученные при проведении термодимических и теплофизических исследований; комплекс термодинамических свойств каждой фазы описывается математической моделью, содержащей настраиваемые параметры (метод CALPHAD). Параметры вычисляются путём подгонки модели под всю информацию, включая

сосуществующие фазы; затем возможен пересчёт фазовой диаграммы и термодинамических свойств составляющих систему фаз. Реализация метода CALPHAD зависит от математической модели для энергии Гиббса для каждой фазы, т.к. большинство экспериментальных данных получено при определённых значениях температуры и давления. Расхождение между моделью и реальной системой может быть представлено разложением в степенной ряд температуры, давления и состава фазы. Параметры модельного описания уточняются до воспроизведения эксперимента. Для подсистем, составляющих многокомпонентную систему дается объединенное описание. Используются компьютерные программы для расчёта равновесия и различных типов схем и баз данных с экспертной информацией [110].

При проведении расчетов на базе метода CALPHAD фазового состояния исследуемых Cr-Ni-Mn-Mo-N сталей использовали алгоритм программы Thermo-Calc for Windows, который учитывает принципы классической термодинамики, а также эмпирические физико-химические данные, полученные экспериментально. В рамках данного алгоритма производится:

- обращение к исходным данным исследуемой системы;
- расчет равновесного состояния;
- расчет диаграмм фазового состояния в зависимости от изменения одного из параметров системы (количества одного из компонентов или температуры);
- графический вывод результатов численного моделирования (в виде графика зависимости или отчета с результатами расчета).

Исследуемая система описывается с в полуавтоматическом режиме: согласно правилу фаз Гиббса для описания системы, необходимо ввести $N+2$ степени свободы системы, где N – количество компонентов системы (например, для сплава Fe-Cr-C количество компонентов равно количеству химических элементов, входящих в состав сплава, то есть $N=3$), а число 2 – две степени свободы, приходящиеся на изменение температуры (T) и давления (P) в системе. Температура и давление выбираются непосредственно перед началом расчетов.

В базах данных (БД) имеется информация, необходимая для численного моделирования равновесного фазового состава: по температурным пределам существования фаз; по химическим элементам, входящим в состав фаз (атомные массы, значения энтальпии и энтропии при комнатной температуре, структурный тип); термодинамические данные о фазах (обозначение, тип, состав, температурные области существования, функции состояния, энтальпии, теплоемкости и пр.).

В настоящей работе использовали БД для сплавов на основе железа. Исследование влияния ЛЭ на фазовый состав стали проводили с использованием данных термодинамических величин из БД TCFE 6.0, поставляемой вместе с программным пакетом Thermo-Calc. Для описания влияния содержания углерода и азота на равновесный фазовый состав применяли методы термодинамического моделирования с использованием программы Thermo-Calc TSCW 5.0. Данные, входящие в состав базы TCFE 6, содержат информацию о тройных и некоторых четверных системах 20 химических элементов. БД пригодна для исследования раз-

личных сталей с минимальным содержанием железа 50 (вес.)% и сплавов, в составе которых содержатся элементы в предельном отношении, указанном в таблице 13.

Таблица 13. Элементы, входящие в состав базы данных TCFE 6 и пределы содержания элементов (мас.)% при выполнении расчетов [109].

Элемент	max	Элемент	max	Элемент	max	Элемент	max
Mn	20.0	Nb	5.0	Si	5.0	Al	5.0
Mo	10.0	Ni	20.0	Ti	3.0	P	Следы
C	7.0	O	Следы	V	15.0	S	Следы
N	5.0	Co	20.0	Fe	50 min		

Исходными параметрами при проведении термодинамического моделирования являлись концентрации компонентов системы (химический состав), температура и давление. Расчеты проводились при нормальном атмосферном давлении в интервале температур от 600°C до 1200°C с шагом итерации равным 8°C [110].

Глава 3. Исследование структуры, фазового состава и физико-механических свойств новой литейной аустенитной Cr-Ni-Mn-Mo-V-N в исходном литом состоянии

Известно, что во многих сплавах переходных элементов ванадиевой и хромовой групп (V, Nb, Ta и Cr, Mo, W, соответственно) с переходными элементами первого, второго и третьего длинных периодов периодической системы элементов Д.И. Менделеева (Mn...Ni, Ru...Pd, Re...Pt, соответственно) встречаются интерметаллидные σ -фазы, например [111, 112]. Они часто присутствуют в сталях систем Fe-Ni-Cr и Fe-Mn-Cr, преимущественно богатых хромом и имеют большую область однородности. Сигма-фаза представляет собой интерметаллидную фазу с тетрагональной кристаллической решеткой, содержащей 30 атомов в элементарной ячейке, т.е. имеющей структуру β -урана [113]. Основу этой фазы составляет главным образом фаза FeCr [114], например, в сталях типа X25, однако в сложнолегированных сталях в её состав могут входить Fe, Cr, Mo, Ni, Mn. Обычно она структурно однородна, характеризуется как жесткая, хрупкая и немагнитная. (Именно существованием хрупкой интерметаллидной фазы, которую называли σ -фазой, Бэйн и Гриффитс в 1927 г. объяснили хрупкость некоторых сплавов системы Fe-Cr, а в 1931 году это предположение было подтверждено рентгенографически [113]). В [8, 9] приведен обзор выявленных рядом исследователей вариантов возникновения σ -фазы при изотермическом старении (как одностадийных, так и с промежуточными стадиями), в том числе: образование из δ -феррита; выделение непосредственно из аустенита. Образованию σ -фазы в сталях благоприятствует наличие δ -феррита, богатого хромом [8, 9, 114]. Соответственно, образованию σ -фазы способствуют элементы, стабилизирующие δ -феррит. Наоборот, элементы (кроме Mn и Ni), задерживающие или устраняющие образование δ -феррита, тормозят образование σ -фазы. К ним относятся углерод и азот, медь. Известно, что при длительных выдержках аустенитных и аустенитно-ферритных хромоникелевых коррозионностойких сталей в интервале 500-900 °С в их структуре происходит выделение σ -фазы, что является причиной сильного охрупчивания сталей и сплавов, уменьшения их пластичности и жаропрочности. Например, в сталях X18H8M3, содержащих 30-45% первичного δ -феррита, σ -фаза появляется после нагрева до 1050 °С с закалкой в воде и последующих изотермических выдержек различной продолжительности при 850°С [115, 116]. Такая широко используемая для изготовления промышленного оборудования сталь аустенитного класса, как 0X18H12T, характеризуется производителями оборудования из неё как «содержащая более низкое количество сигма-фазы, чем сталь X18H10T» [117]. Установлено, что наиболее быстрое образование σ -фазы в аустените сталей указанного типа X18H10 происходит при 700-800 °С, а в сталях, легированных Mo и W – при 800-850 °С. Интенсивное образование σ -фазы типа FeCr происходит в аустенитных хромоникелевых сталях с 17-20% Cr, в том числе высоконикелевых [9].

Таким образом, в тех случаях, когда речь идет о Cr-Ni-Mo сталях повышенной коррозионной стойкости, со значительным содержанием хрома и молибдена, следует учитывать возможность образования в их структуре, вызывающей охрупчивание материала, σ -фазы, в результате фазовых превращений, происходящих как при изготовлении полуфабрикатов и изделий, так и при их эксплуатации при повышенных температурах. Цель данной работы – выявление возможного присутствия σ -фазы в коррозионностойкой высокохромистой азотсодержащей (~0,5% N) стали аустенитного класса на основе Fe-Cr-Mn-Ni-Mo и исследование фазовых превращений проходящих в литой структуре стали при гомогенизирующей термической обработке [118].

3.1. Исследование макроструктуры отливок литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ

Исследование *макроструктуры* модельной отливки состава №1 показало, что прибыль и ступени толщиной 50 - 20 мм имеют четко выраженную транскристаллизационную зону ориентированных столбчатых кристаллов. В центральной зоне литой пробы наблюдается зона равноосных кристаллов. В нижней центральной части массивной прибыли \varnothing 120 мм зона равноосных кристаллов практически отсутствует. Крупные столбчатые кристаллы доходят до края концентрированной усадочной раковины и расположенной под ней конусообразной зоны усадочной пористости. Размер кристаллитов (зерен) литой стали (в отсутствие пластической деформации и рекристаллизации) очень крупный, как видно из фотографий макроструктуры (рис.15).

Следует особо подчеркнуть, что полученный литой металл – плотный, бездефектный. В нём отсутствуют газовые поры, раковины и пузыри, которые могли бы образоваться при неполном усвоении кристаллизующимся металлом растворенного в расплаве азота.



Рис. 15 – Макроструктура тела (а) и прибыльной части (б) опытной модельной отливки

По результатам разрезки прибыли и тела отливки и исследования макроструктуры стали (рис. 15) были оценены величины концентрированной усадочной раковины и зоны рассеянной пористости непосредственно под усадочной раковинной. С использованием этих данных для отливок из стали 05X22AГ15Н8М2ФЛ, затвердевающих в формах из ХТС, по формуле расчета дефицита питания прибылей [108]:

$$V_{np.} \cdot \eta \geq (V_{np.} + V_{отл.}) \cdot \xi, \quad (22)$$

где ξ - известный для сложнолегированных сталей коэффициент объемной усадки ($\approx 0,06$), была установлена величина необходимого для расчета прибыли коэффициента полезного действия прибыли (η): $\approx 0,2 \div 0,22$ [108]. По сравнению с прибылями, затвердевающими в обычных песчано-глинистых формах и имеющих $\eta \approx 0,14 \div 0,15$, этот более высокий КПД объясняется тем, что смеси на ХТС обладают слабо выраженными теплоизоляционными свойствами, приводящими к увеличению времени затвердевания прибыли и эффективности ее действия. В этом случае наблюдается образование сосредоточенной усадочной раковины по форме, занимающей промежуточное положение между концентрированной в верхней зоне прибыли формы, характерной для смесей с хорошими теплоизоляционными свойствами и вытянутой на всю высоту прибыли конической разрозненной усадкой, наблюдаемой у прибылей из смесей, не обладающих заметными теплоизоляционными свойствами.

3.2. Особенности кристаллизации, структура, фазовый состав литой стали

С использованием программного комплекса Thermocalc была рассчитана фазовая диаграмма данной стали. Вертикальная красная пунктирная линия на диаграмме соответствует содержанию азота в исследованной плавке (рис.16). Согласно этой диаграмме (рис.16 а), первые выделяющиеся в расплаве при его охлаждении до $\sim 1380^\circ\text{C}$ кристаллы твердой фазы представляют собой δ -феррит, затем кристаллизация идет в интервале $1330-1355^\circ\text{C}$ в области Ж+феррит+аустенит. Самые первые порции феррита должны быть наиболее легированы ферритообразующими элементами – хромом и молибденом, кремнием. Их количество, в соответствии с расчетом равновесной объемной доли фаз (рис.16 б), должно быть $\sim 16\%$. В неравновесных условиях кристаллизации металла в литейной форме количество этого высокотемпературного феррита может быть иным.

Экспериментальные данные по кинетике кристаллизации исследованной стальной отливки (см. рис.17) хорошо согласуются с результатами расчета фазового состава на рис.16.

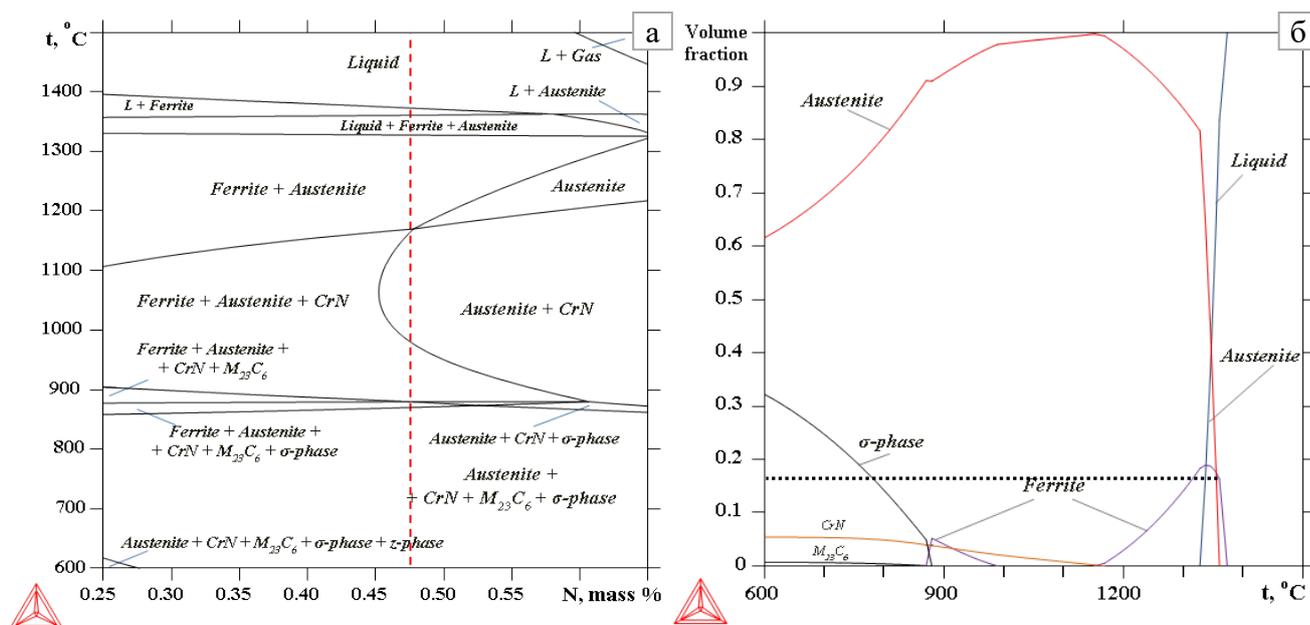


Рис. 16 – Расчёты термодинамически равновесного фазового состава для исследованной стали:
 а - фазовая диаграмма для изученной стали при содержании азота от 0,25 до 0,65 масс.%;
 - - - - содержание азота в исследованной стали;
 б - объемная доля фаз в стали в интервале температур 600 – 1500°C;
 – количество δ -феррита, образовавшегося в жидкой фазе до начала образования кристаллов аустенита

На кривой охлаждения имеется площадка (рис 17 а) при 1340°C, обусловленная выделением теплоты кристаллизации при образовании твердой фазы. Примерно через 640 с ход кривой охлаждения изменяется и, начиная с температуры ~1300°C, охлаждение закристаллизованного металла, происходит по линейной зависимости, с постоянной скоростью (около 0,2 град/с), поскольку скорость отбора тепла литейной формой превосходит скорость поступления тепла от стенки затвердевшей отливки. На основании анализа хода кривой охлаждения в предположении, что литейная форма за примерно 640 с времени затвердевания сплава осуществляет отбор теплоты кристаллизации с постоянной скоростью, была построена зависимость, характеризующую кинетику выделения твердой фазы стали 05X22АГ15Н8М2ФЛ в интервале «ликвидус-солидус» (рис. 17 б). С момента достижения сталью температуры ликвидуса (1385° С– экспериментальная, 1380° С– расчётная) за время при снижения температуры до примерно 1340°C образуются первые небольшие (16-20%) объемы твердой фазы (феррита), а выделение основного объема твердой фазы (около 80%) происходит при температуре солидуса в интервале 1330-1340°C, согласно экспериментальным данным, и в интервале 1325-1355°C согласно расчёту. При охлаждении со скоростью 0,2 град/с сталь достигает расчетной (рис.17 а) температуры конца затвердевания примерно за 37 мин.

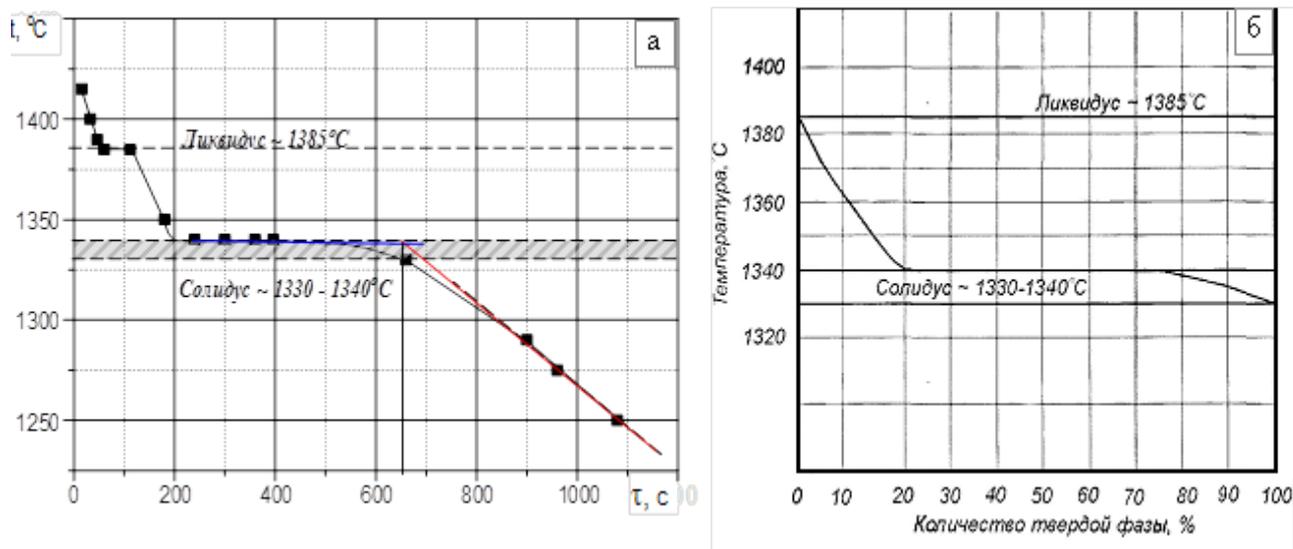


Рис.17 – Кинетика кристаллизации стали по данным замеров температуры (а) и кинетика выделения твердой фазы при кристаллизации (б, расчет на основе данных на рис.16 а)

Результаты температурных замеров процесса затвердевания опытных отливок (при охлаждении в форме на основе ХТС) позволили определить *коэффициент их затвердевания* – $K \approx 7,5 \text{ мм/мин}^{1/2}$ с использованием известного в теории и практике литейного производства

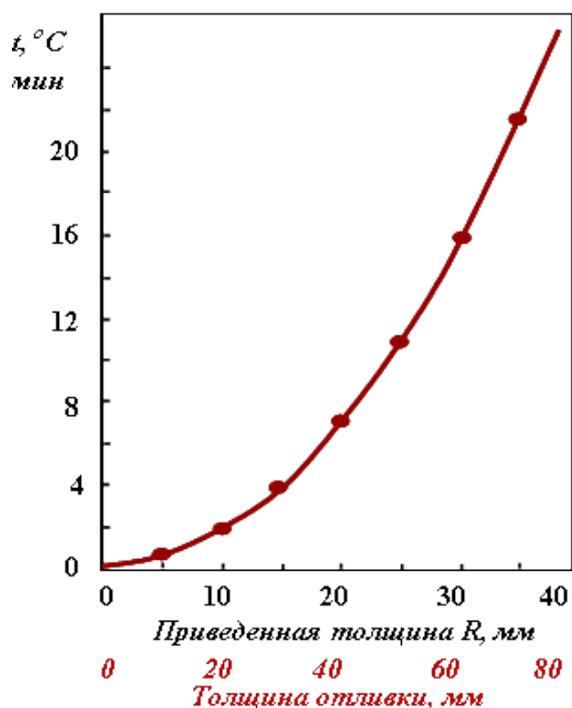


Рис. 18 – Зависимость времени затвердевания отливки от её толщины

фазу (междендритный металл). Размер дендритов зависит от толщины ступени и, соответственно, скорости кристаллизации.

По методике, изложенной выше, в разделе 2.3, были проведены оценка дендритного параметра в сечениях отливки пл.№1 различной толщины и, с его использованием, расчёт

закона «квадратного корня» $R = K\sqrt{\tau}$ (где R – приведенный радиус, τ – время) [108]. Это позволило рассчитать основной технологический параметр процесса изготовления отливок из стали 05X22AG15N8M2ФЛ – время затвердевания узлов и стенок отливок в литейной форме и построить, для упрощения расчетов при разработке отливок, график (рис. 18), позволяющий определять время затвердевания для каждого приведенного радиуса узла или стенки (толщиной до 70 мм) затвердевающей отливки [108] (Расчеты проведены В.В. Назартиным, ОАО «НПО ЦНИИТМАШ»).

Литая микроструктура стали пл.1 (рис. 19) представляет собой дендриты крупнокристаллического аустенита и вторую

скорости охлаждения отливки (таблица 14). Эти данные хорошо согласуются с данными рис. 19: измельченная структура тонких сечений отливки обусловлена высокой скоростью охлаждения.

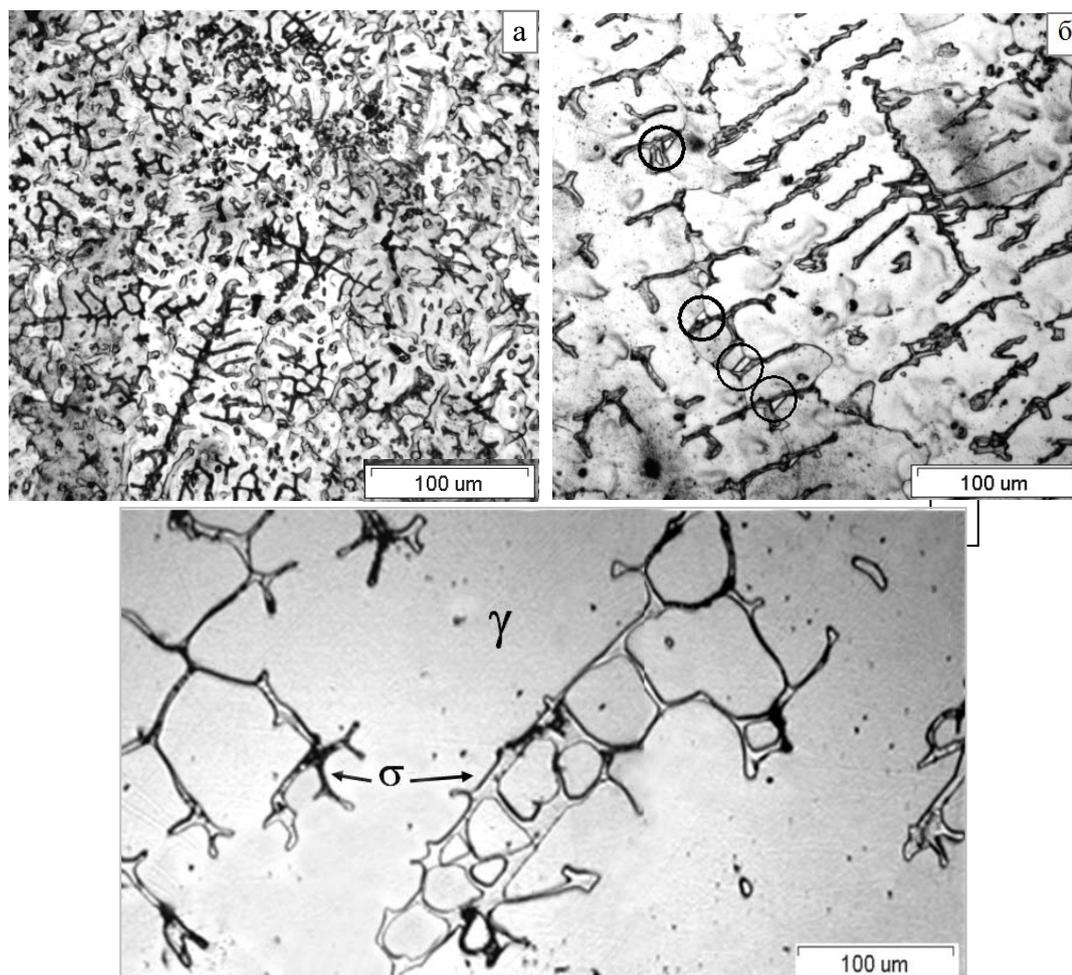


Рис.19 – Микроструктура литой стали пл.1 в сечениях толщиной: 1-2 мм (а), 5-10 мм (б) и 40 мм (в).

Таблица 14. Влияние толщины ступеней на их микроструктуру и скорость охлаждения.

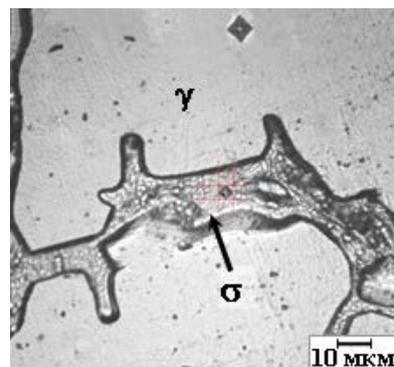
№№	Толщина ступени	Количество второй фазы, %	дендритный параметр, мкм	скорость охлаждения, К/с
1	ст 1-2 мм	16,60 (1 мм); 12,13 (2 мм)	5,56	3197,2
2	ст 5мм	17,43	9,84	899,1
3	ст 10мм	9,37	18,84	212,3
4	ст 40 мм	8,1 - 12	47,25	27,5

Были проведены исследования, направленные на идентификацию фазового состава структурных составляющих литой стали.

С учётом проведенных расчётов равновесного фазового состава можно было предположить, что междендритный металл («вторая фаза») в исследованной стали представляет собой σ -фазу. Она, как известно, характеризуется высокой твёрдостью. Действительно, измерения микротвёрдости междендритного металла второй фазы (предполагаемой σ -фазы) продемонстриро-

вали его значительно более высокую твердость (≈ 900 Н_ц), по сравнению с аустенитом (≈ 400 Н_ц, см. рис. 20).

Рис. 20 – Отпечатки индентора (четырёхгранной алмазной пирамиды) при измерениях микротвердости литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ. (Размер отпечатка в дендрите σ -фазы намного меньше, чем в аустените).



Междендритный металл в одних участках имеет однородную структуру, в других – перлитоподобную, двухфазную (рис. 21).

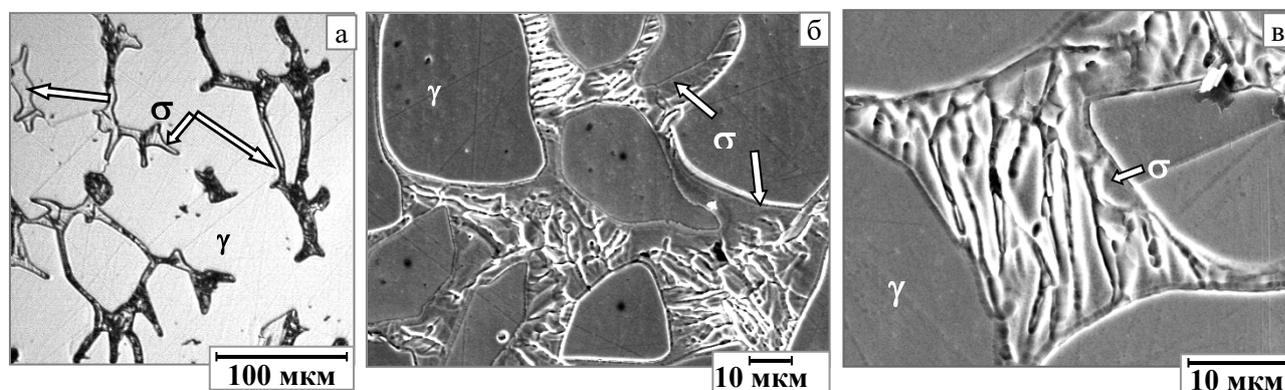


Рис. 21 – Литая структура стали 05X22AG15H8M2ФЛ, участки «второй фазы», однородные и неоднородные по структуре: а – $\times 100$, б – $\times 1500$, в – $\times 5000$

Исследование методом РЭМ с применением МРСА однородных участков междендритного металла, указанных стрелками на рис.21 б, в, дало возможность установить, что он, по сравнению с аустенитом, обогащен ферритообразующими элементами, содержа $\sim 28,57\%$ Cr, $\sim 2,8\%$ Mo, и обеднен аустенитообразующими элементами, содержа $\sim 12\%$ Mn, $\sim 3,5\%$ Ni. Размер тонких пластинок в составе перлитоподобных структуры междендритного металла не позволил провести их достоверный анализ методом МРСА. σ -фаза, выделенная электрохимическим путем [114] из стали 07X20H7M2Д2Т (содержавшей %: 0,07 С, 0,6 Mn, 20,2 Cr, 7 Ni, 1,5 Mo, 2 Cu, 0,67 Ti) имела в своем составе (мас. %): 62 Fe, 34,3 Cr, 3,6 Mo, 0,26 Ti. Таким образом, концентрация хрома и молибдена в дендритах «второй фазы» литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ близка к таковой для σ -фазы в стали 07X20H7M2Д2Т, с близким содержанием хрома и молибдена.

Исследования высокохромистой «второй фазы», выделенной в виде анодного осадка, методом рентгеновского селективного анализа, показали (см. таблицу 15), что набор межплоскостных расстояний осадка близок к набору линий σ -фазы системы FeCr по данным [111]. Некоторые отличия обусловлены растворением легирующих компонентов стали (Ni, Mn) в решетке σ -фазы.

Таблица 15. Результаты РФА анодного осадка образца литой стали (относительная интенсивность полученных линий, I , и межплоскостные расстояния d_{hkl} , в сравнении со справочными данными.

Выделенный из стали пл.1 анодный осадок																							
I , отн. ед	13	85	64	83	76	82	20	10	11	8	10	11	9	100	63	54	43	57	43	52	23	15	45
d_{hkl} , Å	227	211	202	197	192	187	183	175	166	163	161	139	133	126	124	123	123	122	121	120	119	118	117
Справочные данные для FeCr $P4/mnm (D8_b)$																							
I	ср.сл	С	ср.	ср.	ср.С	С	ср.	сл.	оч.сл.	сл.	оч.сл.	ср.С	ср.С	сл.	ср.сл	оч.сл.	ср.	сл.	ср.	ср.	ср.С	ср.сл	оч.сл.
d_{hkl} , Å	226	214	2075	201	197	1925	188	184	176	1377	133	1259	1241	12286	1208	1188	1172	1138	1071	1039	1005	0999	1991
HKL	002	410	330	202	212	411	331	222	312	512	522	532	550	333	720	622	542	004	820	660	404	414	633

Исследования методом ПЭМ металла литой ступени толщиной 20 мм подтвердили, что в структуре стали присутствуют кристаллы σ -фазы (содержащие иногда дефекты структуры, малоугловые границы, но в основном – бездефектные), причем некоторые из них содержат прослойки аустенита (рис. 22 а-в). Таким образом, ПЭМ позволила идентифицировать как аустенит прослойки толщиной около 0,5 мкм, наблюдаемые в перлитоподобных участках кристаллов сигма-фазы (таких как на рис. 21 б, в).

Прерывистый вид линий на кольцевой электронограмме, снятой с участка фольги литого металла в режиме электронографа (рис. 22 г), свидетельствует о крупнокристаллической структуре аустенита. Аустенит литой стали содержит дислокационные скопления (рис. 22 д) и частицы нитридов хрома, о наличии которых свидетельствует не только пятнистый контраст на рис.22 д, но и рефлексы на микродифракционной картине с данного участка. На ней видны рефлексы аустенита зоны $[0\bar{1}1]_{\gamma}$ и рефлексы нитридов хрома той же зоны $[0\bar{1}1]_{CrN}$ (рис. 22 е).

Эти данные позволяют заключить, что в процессе охлаждения литой стали в аустените выделились когерентные кристаллической решетке аустенита **наноразмерные нитриды хрома CrN**, (вероятнее всего – $(Cr,V)N$, поскольку сталь легирована ванадием). Дополнительные исследования на микроскопе JEM 2100, обеспечивающем увеличение $\times 800\ 000$, показали, что размер нитридов составляет 1-5 нм, рис.22 ж, з.

Данные ферритометрии служат ещё одним подтверждением того факта, что обогащенные хромом и молибденом кристаллы являются неферромагнитной сигма-фазой. Общее количество междендритного металла в аустенитной матрице разных ступеней отливки пл.№1 составляло от ~17 до 8-12%, однако с учетом того, что часть областей междендритного металла являются двухфазной смесью $\sigma+\gamma$, истинное количество σ -фазы может быть несколько ниже. Кристаллов δ -феррита в исследованных участках тонких фольг литой стали ступени 40 мм локальным методом ПЭМ обнаружено не было. В то же время, в разных участках различных ступеней отливки плавки№1 по данным ферритометрии его количество было ~0,25% (в пределах ошибки измерения ферритометра МВП-2М), либо равным нулю (ферритометр

Fisher). Действительно, в микроструктуре ступеней толщиной 5-10 мм видны не только кристаллы сигма-фазы но и включения δ -феррита, размером 5-15 мкм, находящиеся в контакте с σ фазой (они обведены кружками на рис.19 б).

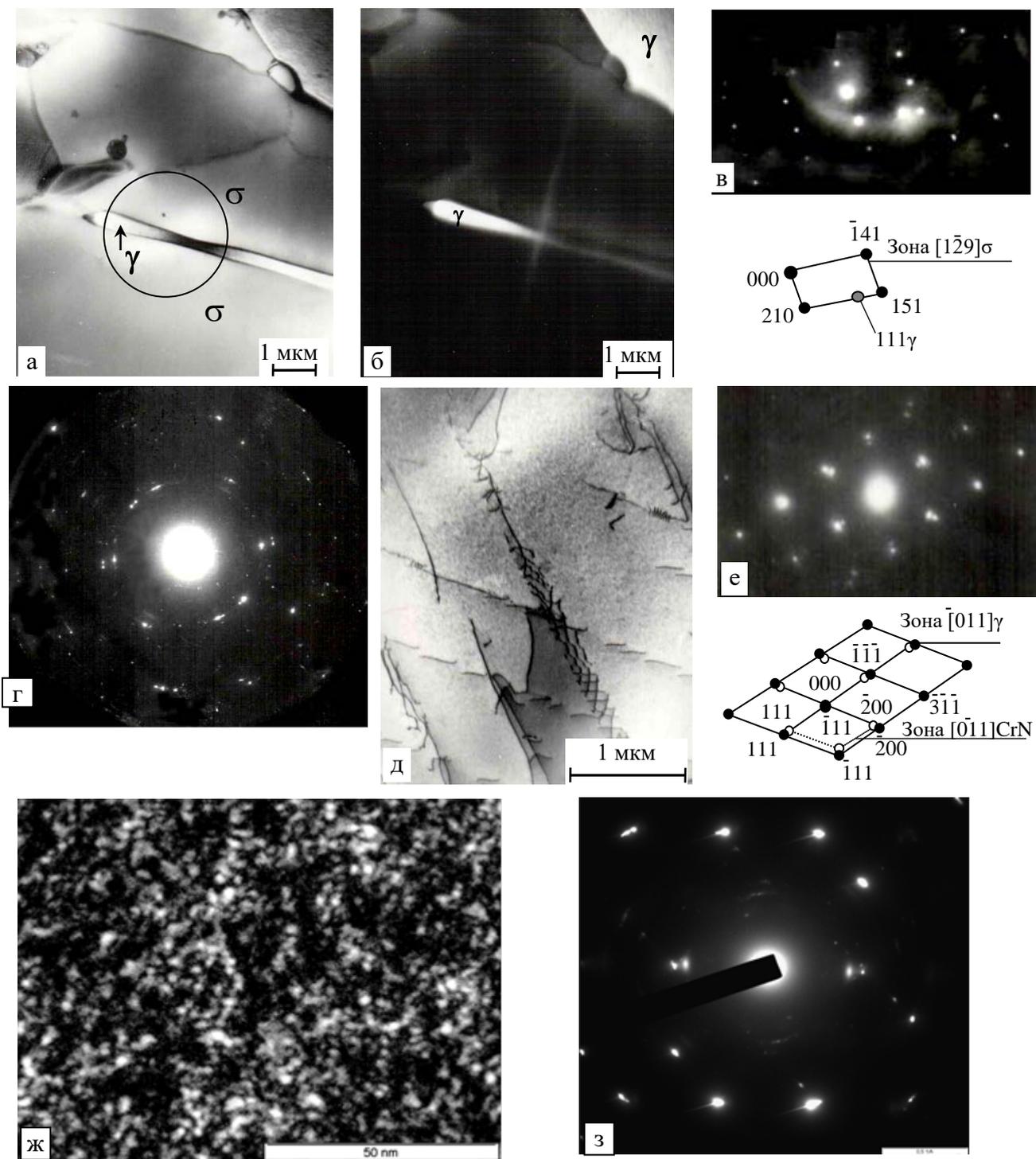


Рис.22 – Тонкая структура литой стали 05X22AG15N8M2ФЛ: а – σ -фаза с прослойками аустенита ($\times 11000$); б – темнопольное изображение выделенного на рис «а» участка в «свете» рефлекса 111γ ; в – микродифракция с выделенного на рис «а» участка и схема её расшифровки; г – электронограмма с участка аустенита; д – субструктура аустенита, е – микродифракция и схема расшифровки; ж, г – наноразмерные частица MeN в аустените и микродифракция с рефлексами γ и MeN ($(Cr, V)N$).

3.3. Механические свойства литой стали пл.1

Испытания на растяжение при 20°C образцов литой, термически не обработанной, стали 05X22AG15H8M2ФЛ (пл.1, ступень 30 мм) показали, что она имеет *предел текучести 390-400 МПа* – вдвое выше, чем у литых сталей 12X18H9ТЛ, 10X18H11БЛ, 07X17H16ТЛ), однако является хрупкой, характеризуясь *относительным удлинением не более 3% и ударной вязкостью KCU не более 0,1-0,15 МДж/м²*.

Говоря о вкладе тех и иных факторов в уровень механических свойств литой стали изученной марки, можно отметить следующее. Они определяются фазовым составом (наличием / отсутствием σ -фазы), морфологией литой структуры и прочностью азотистого γ -твердого раствора. Вклад размера литого зерна в упрочнение стали, в соответствии с законом Холла-Петча весьма мал, т.к. размер зерен в литом металле значительно превышает 500 мкм. При том, что межзеренные границы не вносят вклада в упрочнение литой стали [10], для стали, где гомогенизация прошла не полностью, в структуре сохранился промежуточный феррит, такой вклад могут вносить межфазные границы. По крайней мере, это возможно для относительно тонких сечений литых деталей из этой стали.

Низкая пластичность и ударная вязкость литого металла могут быть объяснены тем, что на границе раздела «хрупкий твердый междендритный металл (σ -фаза)» / «пластичные дендриты аустенита» при пластической деформации будут легко зарождаться и распространяться трещины (рис.23), тем более что размер зерен в исследованном литом металле значительно превышает 500 мкм и межзеренные границы не вносят вклада в упрочнение литой стали. Высокий предел текучести литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ обусловлен, очевидно, как твердорастворным упрочнением аустенита азотом, так и эффектом дисперсионного твердения, благодаря присутствию частиц (Cr,V)N.

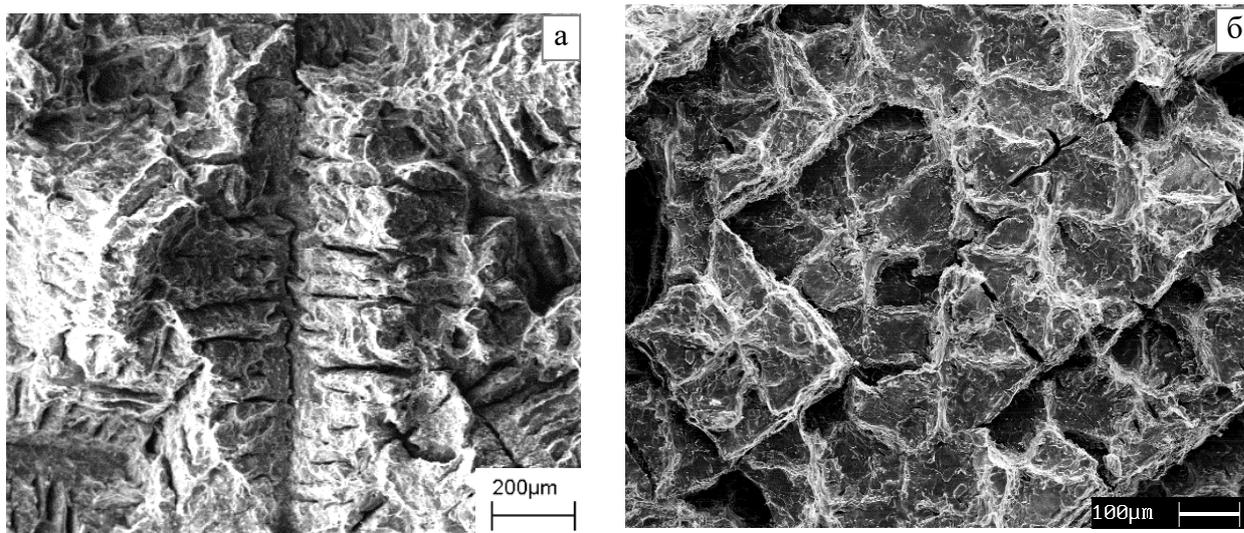


Рис.23 – Поверхность разрушения литой стали пл.1 образцов, испытанных на ударный изгиб, с трещинами и участками разрушения по межфазной границе дендритов σ - и γ -фазы.

3.4. Влияние модификаций базового химического состава на структуру, фазовый состав и механические свойства литой стали.

С тем, чтобы оценить возможность снижения количества сигма-фазы в литой стали за счет варьирования концентрации хрома, молибдена и азота, были предприняты расчётные и экспериментальные исследования сталей плавки №2 и №3 модифицированного химического состава, с более низким содержанием хрома и молибдена ($Cr \sim 20\%$, Mo 0,8-0,9%). При этом сталь пл.№2 содержала такое же количество азота, как и сталь пл.№1, а сталь плавки №3 содержала большее количество азота, см. табл. 16.

Таблица 16. Химический состав литых азотистых сталей

№ пл.	Химический состав, % масс												Ni _{ЭКВ}	Cr _{ЭКВ}	Ni _{ЭКВ} / Cr _{ЭКВ}	[C]/[N]	11.16364 =1.17*X- Y
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	S	P	N	B	Nb					
1	0,04	14,4	0,24	22	7,6	1,12	0,22	0,01	0,01	0,47	0,004	-	18,0	24,3	0,74	0,07	10,44
2	0,02	15,5	0,23	20,3	7,1	0,9	0,17	0,008	0,01	0,47	-	0,12	15,7	22,4	0,70	0,04	10,43
3	0,03	14,8	0,2	20	7,8	0,83	0,2	0,008	0,01	0,62	-	0,01	16,3	21,8	0,75	0,06	9,24

Для сталей плавки 2 и 3 с использованием описанного в разделе 2.3 метода Thermo-Calc, в т.ч. - данных термодинамических величин из базы TCFE 6.0, были проведены расчеты объемной доли фаз, существование которых возможно при 600-1200°C в условиях термодинамического равновесия. Полученные расчётные данные для сталей пл. 1, 2 3 представлены на рис. 24. Сопоставление расчётных данных по количественному фазовому составу сталей пл.№1 и №2 в равновесном состоянии показывает, что снижение концентрации хрома и молибдена, при том же содержании азота, позволяет избежать образования феррита, несколько снижает количество образующейся сигма-фазы (рис.24 а, б). Верхняя граница температурного интервала существования сигма-фазы снижается с 875°C до ~855°C.

Сопоставление расчётных данных по количественному фазовому составу сталей пл.№1 и №3 показывает, что при снижении концентрации хрома и молибдена и одновременном повышении содержания азота в стали с 0,47 до 0,62 % верхняя граница температурного интервала существования сигма-фазы снижается более значительно, с 875°C до ~805°C, а количество сигма-фазы снижается примерно на треть (см. рис.24 а и в). При этом сталь пл.№3 не должна содержать феррита; содержание нитридов хрома CrN (Cr,V)N в ней повышено, по сравнению со сталями пл.№1 и №2.

Ферритометрия литых сталей (пл.1 – 0,25%; пл.2 – 0,15%; пл.3 – 0,21%) свидетельствует об отсутствии сколь-нибудь значимого количества феррита в их составе.

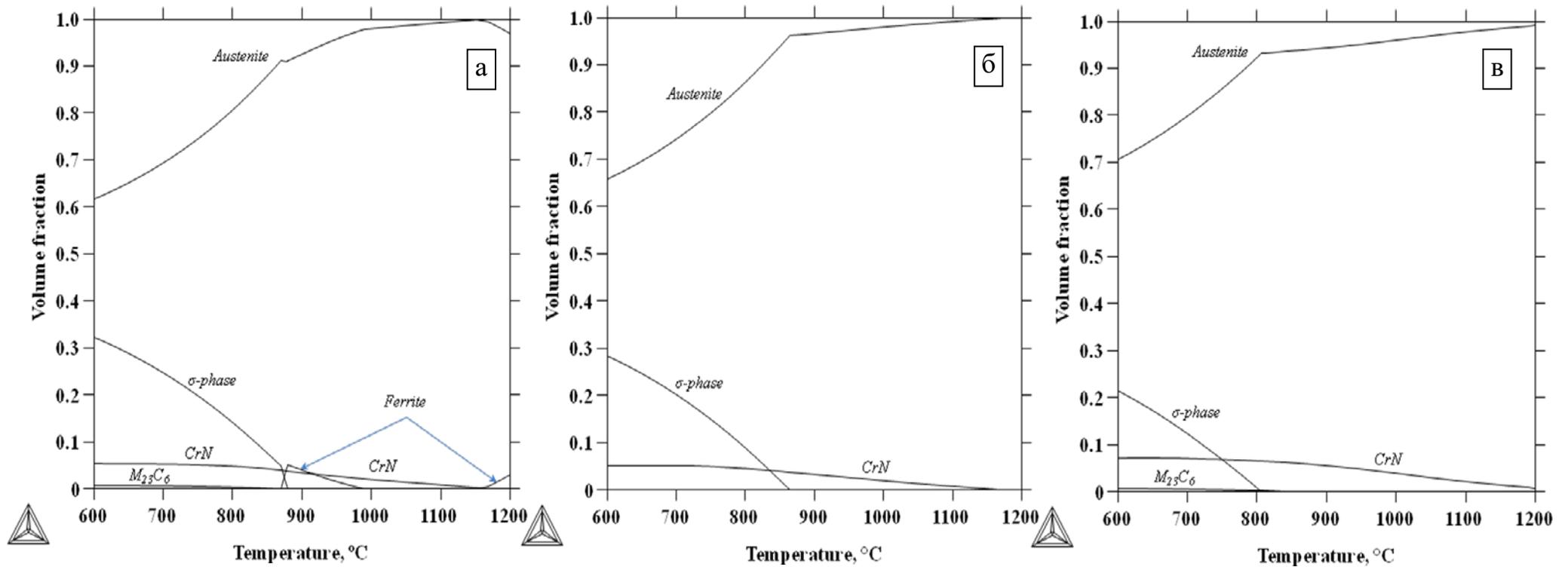


Рис. 24 – Результаты расчета объемной доли фаз, существование которых в сталях экспериментальных плавов №№1-3 возможно при 600-1200°C в условиях термодинамического равновесия:

а – плавка 1, сталь с повышенным содержанием ферритообразующих элементов Cr, Mo, пониженным содержанием Mn; N=0,47%.

б – плавка 2, сталь с пониженным содержанием Cr, Mo, повышенным содержанием аустенитообразующих элементов Mn, Ni; N=0,47%

в – плавка 3, сталь с пониженным содержанием Cr, Mo, повышенным содержанием азота N=0,62%

Макроструктура слитка стали пл.2 (плиты толщиной 40 мм) плотная, без пор, трещин и иных дефектов (рис.25, а). Микроструктура сталей плавки 1, 2 и 3 приведена на рис.25 б, в (пл.2) и на рис. 26 (пл.1, ступень 40 мм и пл. 3, плита сечением 40 мм, в сравнении друг с другом). По данным оптической металлографии микроструктуры изученных отливок в сечениях равной толщины (40 мм) содержат σ -фазу в количестве:

пл. 1 – 8-12%,

пл. 2 – 9%,

пл. 3 – ~ 1%.

Таким образом увеличение содержания азота в стали с 0,47 до 0,62 % снижает количество σ -фазы в стали ~ в 10 раз; уменьшается также и размер её включений. В стали пл.3 он может достигать ~100-200 мкм в длину и 5-10 мкм в ширину, однако в среднем они значительно меньше включений сигма-фазы в стали пл.1. и 2, см. рис. 25, 26)

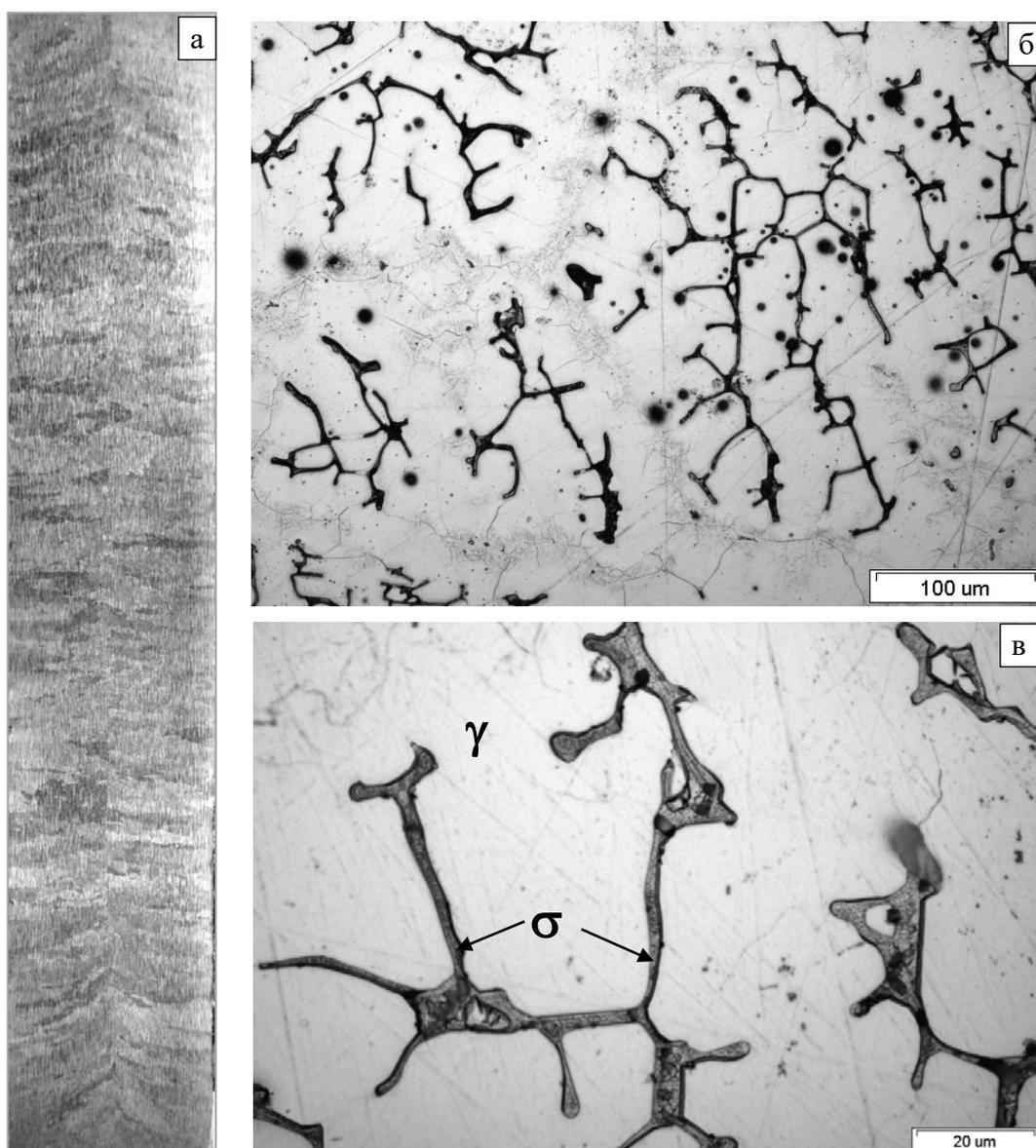


Рис. 25 – Сталь плавки 2 в литом состоянии: а – макроструктура, б, в – микроструктуры

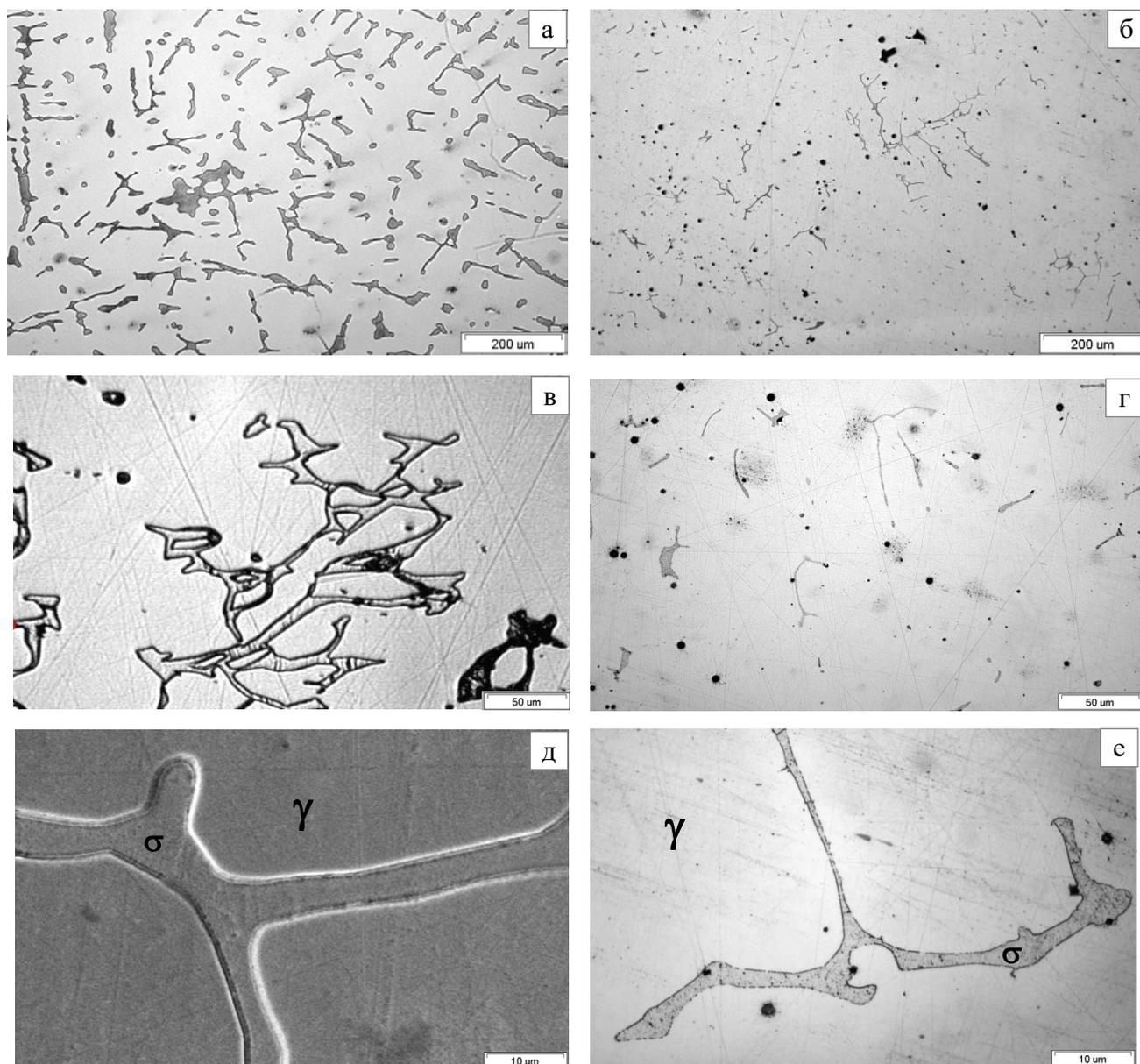


Рис. 26 – Сравнение микроструктур литых (без термической обработки) сталей плавки 1 (а, в, д) и 3 (б, г, е) в сечении 40 мм при одинаковых увеличениях.

Было проведено исследование тонкой структуры литой стали плавки №3 методом просвечивающей электронной микроскопии, в том числе, для подтверждения того, что вторая фаза в стали представляет собой именно σ -фазу. Действительно, этим методом было выявлено небольшое количество второй фазы в виде узких прослоек (размером от долей микрона до нескольких микрометров) между зернами аустенита (рис.27 а–е), представляющей собой, по данным анализа микродифракционных картин, σ -фазу FeCr с параметром $a=8,52 \text{ \AA}$, $c=4,43 \text{ \AA}$ (рис 27, в, д,е). Изгибные контуры свидетельствуют о заметных упругих искажениях наблюдаемой области σ -фазы. На рис.27, ж, представлена дислокационная структура участка аустенита данной стали.

Согласно расчётным фазовым диаграммам (рис.24) в условиях термодинамического равновесия при 600°C в сталях плавов №№1, 2 и 3 должно существовать, соответственно, 32, 29 и 21% σ -фазы. Экспериментально полученное количество сигма-фазы в структуре изученных литых сталей коррелирует с результатами его расчета, с поправкой на неравновесное состояние и критерием наличия –отсутствия в структуре стали σ -фазы, предложенного ранее В.М. Блиновым (см. таблицу 17) и хорошо согласуется с другими известными данными о подавлении азотом образования σ -фазы [80] (см. главу 1).

Таблица 17. Расчётное и экспериментально определенное количество сигма-фазы в литой стали плавов 1-3; соответствие эмпирическому критерию (В.М. Блинов) отсутствия сигма-фазы.

№ пл.	% $\sigma_{\text{расчёт}}$	% $\sigma_{\text{эксперимент}} = \% \sigma_{\text{расчёт}} - 20$	Критерий В.М. Блинова
			«Если $\frac{\%Cr + 2\%Mo + 4\%V}{\%C + \%N} < 42$, σ фаза отсутствует»
Пл.1	32	12	49,3
Пл.2	29	9	46,5
Пл.3	21	1	34,6

Уменьшение, благодаря легированию азотом, в стали плавки 3 количества сигма-фазы в ~ 10 раз, до $\sim 1\%$, приводит к повышению ударной вязкости литой стали – в 5-7 раз, пластичности стали более чем в 10 раз; соответственно, реализуется более высокий уровень предела прочности стали в литом состоянии (таблица 18). По абсолютной величине значения ударной вязкости литой, термически не обработанной стали с 0,62% азота все же не очень высоки. Очевидно, это связано с тем, что некоторые включения σ -фазы все же достаточно протяженные для того, чтобы способствовать зарождению трещин на межфазной границе твердой сигма-фазы и аустенита и быстрому их распространению при ударном нагружении стали. Сталь плавки 2 близка по уровню механических свойств стали плавки 1 (см. табл.18).

Таблица 18. Сравнительные данные по механическим свойствам литых, термически не обработанных, сталей плавов 1, 2 (с 0,47%N) и пл.3 (с 0,62%N) при 20°C.

№ пл	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_s, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\Psi, \%$	КСУ, МДж/м ²
1	394	449	2,7	1	0,105
2	388	471	5	10	0,150
3	380	681	34	30	0,550

Химический состав σ -фазы пл.3 (Fe-29,8 % Cr, 10,7 % Mn, 2,1 % Ni, 1,9 % Mo) отличается от такового у сигма фазы плавки 1 (Fe-28,3 % Cr, 12,1 % Mn, 3,6 % Ni, 2,5 % Mo), как видно из таблицы 19. По сравнению с аустенитом, окружающим исследованную σ -фазу каждой из сталей (см. рис. 28), σ -фаза обогащена Cr (на 7-9%) и Mo (на 1-1,5%) и обеднена Mn (на 2,5-4%) и Ni (на 4-5%).

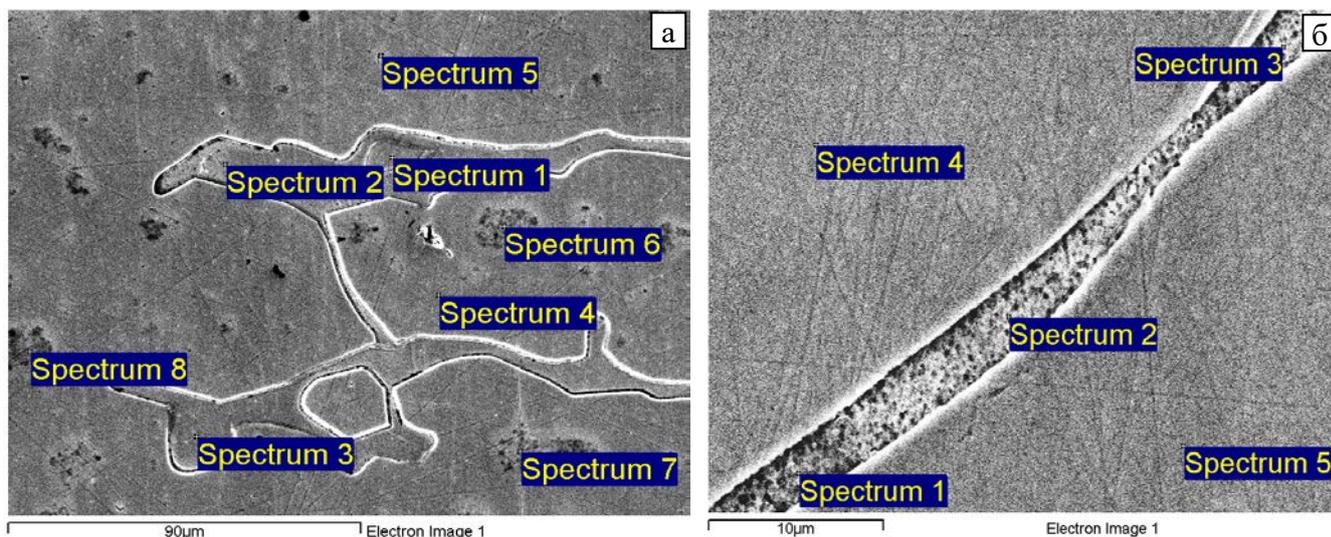


Рис. 28 – Участки структурных составляющих (левый верхний угол надписей «Spectrum ...»), в которых определяли содержание основных легирующих элементов: а - пл.№ 1, б - пл. №3

Таблица 19. Содержание Cr, Mn, Ni и Mo в σ -фазе участков и аустените плавков №1 и №3, в т.ч. (участков, отмеченных на рис. 28). Для сравнения приведен химический состав указанных плавков.

Фаза	Spectrum	№ плавки	Cr	Mn	Ni	Mo	
Сигма-фаза	Spectrum 1	3	29,99	10,52	2,22	1,72	
	Spectrum 2		29,38	10,81	2,05	2,05	
	Spectrum 3		30,00	10,78	1,95	2,03	
	среднее, пл.3			29,79	10,70	2,07	1,93
	Spectrum 1	1	28,45	12,36	3,72	2,63	
	Spectrum 2		28,01	12,63	3,65		
	Spectrum 3		28,89	12,36	3,93	2,83	
	Spectrum 2		28,01	11,68	3,38	2,22	
	Spectrum 3		28,24	11,42	3,27	2,28	
среднее, пл.1			28,32	12,09	3,59	2,49	
Аустенит	Spectrum 4	3	20,92	13,55	6,09	0,51	
	Spectrum 5		21,27	13,82	5,87	0,59	
	среднее, пл.3		21,10	13,69	5,98	0,55	
	Хим. состав пл. 3			20,0	14,8	7,8	0,83
	Spectrum 1	1	21,82	14,63	7,47		
	Spectrum 4		21,22	14,49	7,40		
	Spectrum 5		21,42	14,36	7,96		
	Spectrum 6		21,28	14,68	7,37		
	Spectrum 7		20,47	13,98	7,53		
	Spectrum 8		21,58	15,61	7,27		
	Spectrum 4		22,21	15,21	6,81		
	Spectrum 5		22,18	14,43	7,88		
среднее, пл.1			21,52	14,67	7,46	-	
Хим. состав пл. 1			22,0	14,40	7,60	1,12	

С учетом полученных данных химический состав разрабатываемой литейной стали был откорректирован [119]. Сталь откорректированного химического состава обозначена маркой 05X21АГ15Н8МФЛ, в отличие от деформируемой стали прототипа, обозначаемой, как правило, маркой 05X22АГ15Н8М2Ф.

Были проведены, с использованием метода Thermo-Calc, дополнительные расчёты фазового состава стали марки 05X21АГ15Н8МФЛ при температурах от 1200 до 600°C для четырех вариаций в ней максимального и минимального содержания легирующих элементов аустенито- и ферритообразователей (см. таблицу 20). На диаграмме Шеффлера эти составы образуют крайние точки области фазовых составов, возможных при вариациях химического состава стали новой марки – 05X21АГ15Н8МФЛ (рис. 29). С тем, чтобы отличать эти модельные составы от исследованных в этой работе сталей плавов 1, 2 и 3, им были присвоены номера с 4-го по 7-й. Результаты расчета фазового состава сталей 4-7 представлены на рисунке 30.

Таблица 20. Модельные расчётные составы сталей марки 05X21АГ15Н8МФЛ с максимальным и минимальным содержанием Л.Э. аустенито- и ферритообразователей*.

№	Химический состав, % масс										
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	S	P	N	Nb
4	0,01	14	0,1	19	7	0,5	0,1	0,01	0,01	0,45	0,1
5	0,06	16	0,5	21	9	1,5	0,3	0,01	0,01	0,67	0,2
6	0,06	16	0,1	19	9	0,5	0,1	0,01	0,01	0,67	0,1
7	0,01	14	0,5	21	7	1,5	0,3	0,01	0,01	0,45	0,2

* Fe – основа

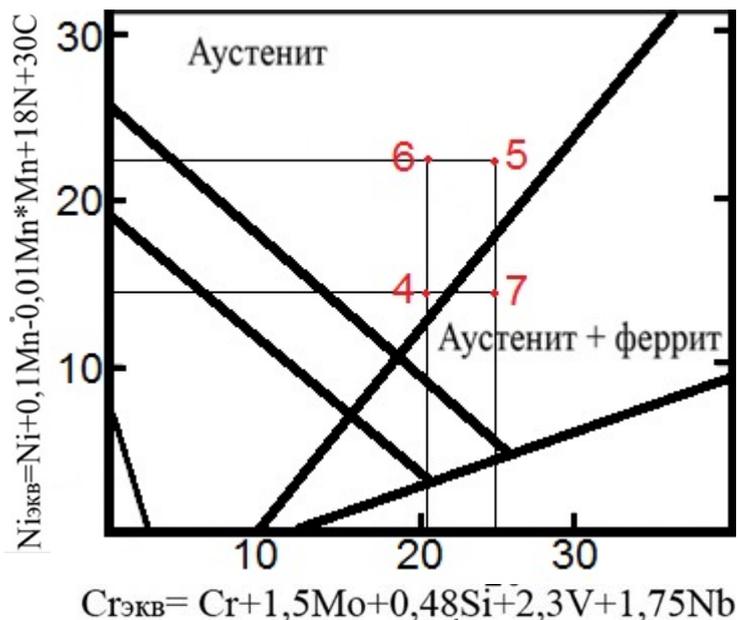


Рис. 29 – Положение сталей составов 4-7 (табл. 20) на модифицированной диаграмме Шеффлера.

При расчете для всех составов не учитывалась бор, сера и фосфор. Основными избыточными фазами для всех составов явились: σ -фаза, нитриды хрома (типа CrN) и карбидная фаза типа $M_{23}C_6$ (кроме состава 4 с минимальным содержанием углерода). Начало выделения карбидной фазы лежит в интервале температур $\sim 650 - 880$ °C, σ -фаза выделяется в интервале $\sim 740 - 915$ °C, нитридная фаза выделяется при температурах от 1100 °C и выше. В составе 7 с минимальным содержанием аустенитообразующих элементов и максимальным ферритообразующих наблюдается выделение высокотемпературного феррита при температурах свыше 880 °C (также как и в стали состава 1, см. рис. 24, а). В сталях этих составов при температуре 879°C (состав 1) и 916 °C (состав 7) наблюдается распад феррита на σ -фазу и аустенит $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$.

Минимальное расчетное количество σ -фазы отмечено у стали состава 6, рис.30 в. Если принять во внимание соотношение, полученное для сталей плавков 1, 2 и 3 ($\% \sigma_{\text{эксперимент}} = \% \sigma_{\text{расчёт}} - 20$, см. табл. 17), то на практике сталь этого состава в литом состоянии не должна содержать σ -фазу. В сталях составов 4 и 5 её содержание на практике не должно превышать 1-4%.

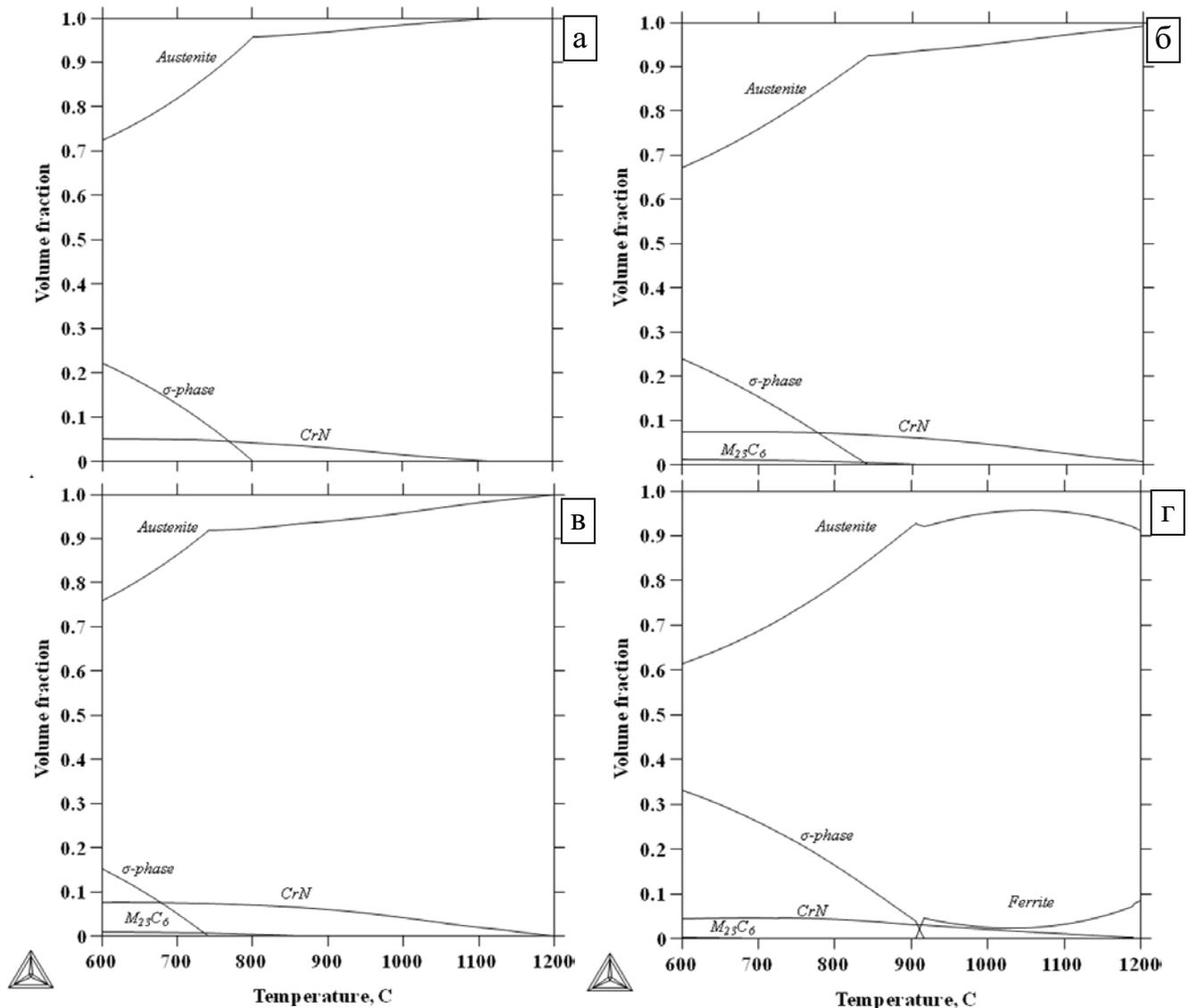


Рис. 30 – Результаты расчета объемной доли фаз сталей №№4, 5, 6,7 из таблицы 18:

а – сталь состава 4; б – сталь состава 5; в – сталь состава 6; г – сталь состава 7.

3.5. Обсуждение результатов по исследованию литой стали и модифицированию её состава.

Наиболее интересный результат этой части работы – установление присутствия заметного количества σ -фазы в литом состоянии для ряда вариаций химического состава стали. Наличие σ -фазы в структуре литой стали представляет собой проблему с точки зрения практического применения стали. Эта проблема хорошо и давно известна в случае деформируемых аустенитных и аустенитно-ферритных нержавеющей сталей [7, 8, 9]: σ -фаза выделяется в этих сталях при длительных выдержках в интервале 500-1000° С. Это является причиной их сильного охрупчивания, уменьшения их пластичности и жаропрочности. Согласно данным многочисленных работ, обобщенных в [8, 9, 11, 14, 21, 22, 23, 25, 27, 28], σ -фаза выделяется либо из δ -феррита, либо из аустенита. Наблюдения σ -фазы в литом состоянии немногочисленны. σ -фаза характерной дендритной морфологии присутствовала в участках структуры сварного шва стали AISI 304 [11]. Наличие в сталях исследованных составов σ -фазы в литом состоянии не противоречит расчетной диаграмме состояния (рис.16), поскольку она является продуктом неравновесной кристаллизации. Эта фаза могла образоваться непосредственно при затвердевании остаточной жидкости (вариант1), либо как продукт превращения самых первых кристаллов δ -феррита, наиболее обогащенных хромом и молибденом (вариант 2). Количество второй фазы в аустените литой стали таково, что оно согласуется и с первой, и со второй версией.

По варианту (1) вначале кристаллизуются аустенитные дендриты (около 85% аустенита), а σ -фаза образуется как междендритный металл в конце процесса кристаллизации.

По варианту (2) превращение идет в соответствии со схемой: первой в обогащенных хромом участках высокотемпературного δ -феррита образуется σ -фаза; по мере роста её выделений окружающие участки метастабильного δ -феррита обедняются ферритообразующими элементами, в них образуется аустенит; при этом наблюдаются структуры, характерные для эвтектоидного распада, с чередованием областей σ -фазы и аустенита, которые могут соседствовать с δ -ферритом. Подтверждением этой версии служат характерные участки с перлитоподобными структурами (рис. 21).

По данным источников [19, 21, 22], приведенным в [20], по морфологии сигма-фазы классифицируются как дендритные и глобулярные. Согласно [21] дендритоподобная сигма-фаза нестабильна, тогда как глобулярная сигма-фаза – стабильна. Отмечалось, что в полностью аустенитных сплавах σ -фаза образуется из аустенита на границах зерен; если в стали присутствует δ -феррит, σ -фаза формируется быстрее и встречается в δ -феррите [23]. Действительно, в работе [21] сигма-фаза дендритоподобной морфологии наблюдалась как окружающая частицы дельта-феррита, что давало основания считать, что трансформация $\delta \rightarrow \sigma$ прошла частично. Подобного рода участки можно видеть и на рис. 19, б (обведены кружком).

Выводы по главе 3.

Впервые проведенное систематическое исследование литой макро- и микроструктуры, фазового состава, особенностей кристаллизации стали 05X22AG15H8M2ФЛ и её модификаций показало, что:

1. Для микроструктуры исследованных отливок высокоазотистой стали 05X22AG15H8M2ФЛ с 0,47 и 0,62%N характерно классическое строение металлического слитка: корковая зона мелких кристаллов у поверхности отливки (наиболее выражена у отливки пл.№1), далее зона вытянутых в направлении теплоотвода столбчатых кристаллов. Важно отметить, что полученные отливки имеют концентрированную усадочную раковину в прибыльной части, рассеянная газовая пористость непосредственно в теле отливок отсутствует, равно как и дефекты в виде раковин и трещин.

2. Данная высокоазотистая сталь имеет интервал кристаллизации $\Delta t_{кр} \approx 50^\circ\text{C}$, характеризуясь температурами ликвидус $t_L = 1385^\circ\text{C}$ и солидус $t_S = 1330\div 1340^\circ\text{C}$ (она же – температура нулевой жидкотекучести). Результаты экспериментальных температурных замеров процесса затвердевания опытных отливок позволили определить (применительно к условиям охлаждения в форме на основе ХТС) *коэффициент их затвердевания* – $K \approx 7,5 \text{ мм/мин}^{1/2}$, рассчитать время затвердевания узлов и стенок отливок в литейной форме и построить графическую зависимость, позволяющая при разработке литейной технологии определять время затвердевания узлов, стенок и прибылей отливок.

3. В равновесном состоянии, **согласно расчету** с использованием программы Thermo-Calc, три экспериментальные плавки стали 05X22AG15H8M2ФЛ с 0,47 и 0,62%N (№№ 1, 2, 3) и четыре модельных состава стали 05X21AG15H8MФЛ (№№ 4-7, с максимальным и минимальным содержанием легирующих элементов аустенито- и ферритообразователей) содержат в своем составе помимо аустенита σ -фазу (от 15 до 33%), нитриды хрома CrN и карбиды Me_{23}C_6 , а при повышенном содержании ферритообразующих элементов в составах №1 и №7 присутствует также и до 6% δ -феррита.

4. **Фазовый состав** трех экспериментальных литых сталей №№1-3 характеризуется наличием в аустените нитридов хрома типа CrN, отсутствием карбидов Me_{23}C_6 , наличием от ~8-17% до 1% σ -фазы и <1 - 0% δ -феррита. **Структура** литой стали пл.№1 с ~0,47% N представляет собой дендриты аустенита, в котором равномерно распределены наноразмерные нитриды хрома, кристаллы междендритного металла в количестве около ~8-17%, представляющие собой либо однородные участки σ -фазы, либо перлитоподобную двухфазную смесь $\sigma+\gamma$, а также до ~0,2% δ -феррита, выделения которого примыкают к частицам σ -фазы.

5. В неравновесном состоянии, в металле экспериментальных модельных отливок количество образовавшейся сигма фазы соответствует формуле: $\% \sigma_{\text{эксперимент}} = \% \sigma_{\text{расчёт}} - 20$, где $\sigma_{\text{расчёт}}$ – количество сигма фазы, определенное для равновесного состояния с использованием программы Thermocalk.

6. В составе образцов литой стали методом рентгеноструктурного фазового анализа σ -фаза не идентифицировалась. Данный метод позволил её идентифицировать только после её выделения из состава металла. Обнаруженная σ -фаза содержит: Fe – основа; $\sim 28,5\% \text{Cr}$, $\sim 2,4\% \text{Mo}$, $\sim 12\% \text{Mn}$, $\sim 3,5\% \text{Ni}$. Она характеризуется высокой твердостью ($\approx 900 \text{ Н}_{\text{ц}}$ против твердости аустенитной матрицы $\approx 400 \text{ Н}_{\text{ц}}$).

7. Наличием в пластичном аустените высокотвердых кристаллов сигма-фазы обусловлены низкое относительное удлинение (не более 3%) и низкая ударная вязкость КСУ (не более 0,1-0,15 МДж/м²) литой стали плавки №1.

8. Легирование азотом подавляет образование сигма фазы в исследованных литых сталях 05X(21-22)АГ15Н8М(1-2)ФЛ: уменьшается количество сигма-фазы и размер её включений. Увеличение содержания азота в стали на 0,15%, с 0,47 до 0,62 % (пл. №1 и №3, соответственно) снижает содержание σ -фазы в стали \sim в 10 раз, с 10-12 до $\sim 1\%$.

9. Уменьшение, благодаря легированию азотом, в стали плавки 3 количества сигма-фазы в ~ 10 раз, до $\sim 1\%$, приводит к повышению ударной вязкости литой стали – в 5-7 раз, пластичности стали более чем в 10 раз; соответственно, реализуется более высокий (на 230 МПа) уровень предела прочности стали в литом состоянии

10. В аустените литой стали установлено наличие многочисленных наноразмерных (1-5 нм) частиц нитридов типа CrN. Высокий предел текучести и предел прочности литой стали обусловлен как твердорастворным упрочнением аустенита азотом, так и наличием в аустените наноразмерных (1-5 нм) частиц нитридов.

11. . Возможны два варианта появления σ -фазы в литом неравновесном состоянии: 1) образование непосредственно при затвердевании остаточной междендритной жидкости по эвтектической реакции $L \rightarrow \sigma + \gamma$; 2) образование при затвердевании остаточной жидкости δ -феррита с последующим его распадом на стадии охлаждения твердого металла по эвтектоидной реакции $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$. Трехфазная реакция предполагается в обоих случаях, поскольку наблюдаемые области «второй фазы» (сигма- фазы) в аустените часто имеют характерную внутреннюю перлитную морфологию.

Глава 4. Структура и свойства новой литейной аустенитной Cr-Ni-Mn-Mo-V-N стали после высокотемпературных тепловых выдержек.

4.1 Влияние гомогенизирующей термической обработки на структуру и фазовый состав литой стали.

С учетом того, что температурный интервал существования σ -фазы, в зависимости от химического состава стали, ограничен сверху температурами 900-1000°C, для устранения в структуре аустенита охрупчивающих его выделений σ -фазы можно использовать нагрев до высоких температур, при которых скорости диффузии достаточно высоки.

Поскольку точка Кюри для сигма-фаз различного химического состава находится существенно ниже 20°C [120], при комнатной температуре σ -фаза в стали 05X22AG15H8M2ФЛ (пл.1) немагнитна. Поэтому данные ферритометрии образцов этой стали после отжига при 1200°C продолжительностью от 3 до 60 мин, с последующей закалкой в воде, (таблица 21) свидетельствуют о превращении присутствующей в литой структуре исследованной стали сигма-фазы в δ – феррит, т.е. о её нестабильности при нагреве. На рис. 31 представлены микроструктуры таких сталей, подтверждающие отсутствие в стали мартенсита охлаждения, который мог бы образоваться в случае нестабильности её аустенита к этому превращению. Видно (рис.31), что сразу после превращения $\sigma \rightarrow \delta$ морфология литой структуры остается практически неизменной, затем контуры бывших областей σ -фазы, сохраняя свою дендритоподобную форму, утолщаются.

Таблица 21. Результаты определения количества ферромагнитной фазы в литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ и после термической обработки при 1200°C 1-60 мин, вода

№	Длительность выдержки при 1200 °С, мин	% ферромагнитной фазы	мин	макс	±
1	0	0,093	0,06	0,13	0,035
2	1	0,1	0,09	0,12	0,015
3	3	4,28	3,89	4,94	0,525
4	5	5,234	4,14	6,52	1,19
5	7	4,499	3,23	5,21	0,99
6	10	5,744	5,08	6,34	0,63
7	15	4,983	4,55	5,38	0,415
8	20	4,307	3,85	4,61	0,38
9	25	5,235	4,07	6,01	0,97
10	30	4,902	4,3	5,54	0,62
11	60	4,753	4,13	5,46	0,665

Описывая данный эксперимент, можно отметить следующее. Образец, выгруженный из печи через одну минуту, прогрелся к этому моменту до 780°C (по данным замера оптическим пирометром), и результат ферритометрии для него был такой же, как и для исходного литого об-

разца, феррит в нем практически отсутствовал. Третий образец, выгруженный из печи после трехминутной выдержки, имел перед закалкой температуру 1170°C, образцы после остальных выдержек в момент перед закалкой имели температуру 1195°C. Начиная с третьего образца включительно, все образцы содержали от 4,3 до 5,7% феррита, т.е. в среднем около 5%. Таким образом, после достижения температуры около 1170°C в стали сразу же появлялось не менее ~5% феррита. Колебания количества феррита (до $\pm 1,19\%$) можно объяснить неоднородностью химического состава литой структуры. С учетом этого эксперимента можно полагать, что в литой структуре общее количество σ -фазы составляло не более ~6%, поскольку часть областей междендритного металла представляла собой смесь $\sigma + \gamma$.

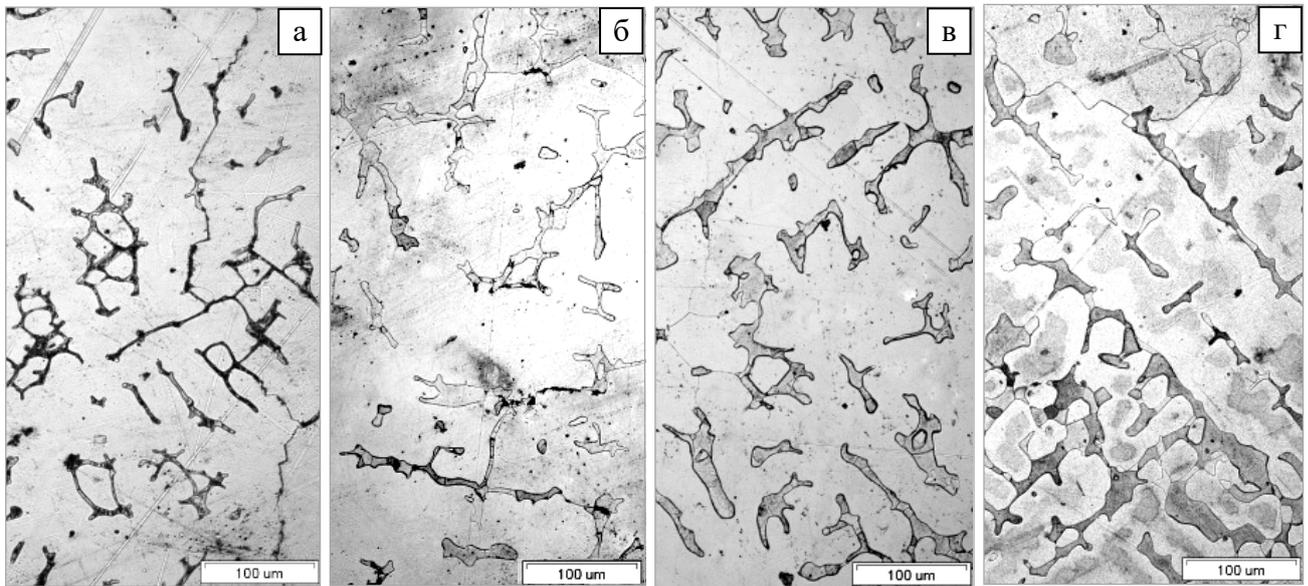


Рис. 31 – Микроструктуры стали пл.1 после выдержек в печи, нагретой до 1200°C:

а - 1 мин; б - 3 мин; в - 5 мин; г - 20 мин, с последующей закалкой в воде.

Были проведены эксперименты по оценке влияния температуры и длительности отжига на скорость эволюции исходной литой структуры сталей пл.1, 2, 3. Исследовали микроструктуру (см. рис. 32, 33) и проводили магнитометрический анализ (табл. 22) литых образцов, закаленных после отжига в течение 0,5; 1; 4; 6 и 8 ч при 1100, 1150 и 1200°C. Количественный металлографический анализ показал, что с увеличением *температуры и длительности отжига* количество *феррита*, исходно образовавшегося на начальной стадии нагрева из сигма-фазы, *снижается* (рис. 32, 33, 34, а). Это подтверждается данными ферритометрии (таблица 22, рис. 34, б); после выдержки в течение 8 ч при 1200°C количество феррита в стали плавков 1, 2 и 3 составило от 0,035 до 0,57% %. В отличие от стали пл.1, сталь плавки 2, согласно результатам расчета объемной доли фаз, существование которых возможно при 600-1200°C в условиях термодинамического равновесия, не должна содержать в своей структуре феррита. Тем не менее, в стали пл. 2 ферритометрия фиксирует его появление при высокотемпературных нагревах и последующее растворение при увеличении длительности нагрева (таблица 22).

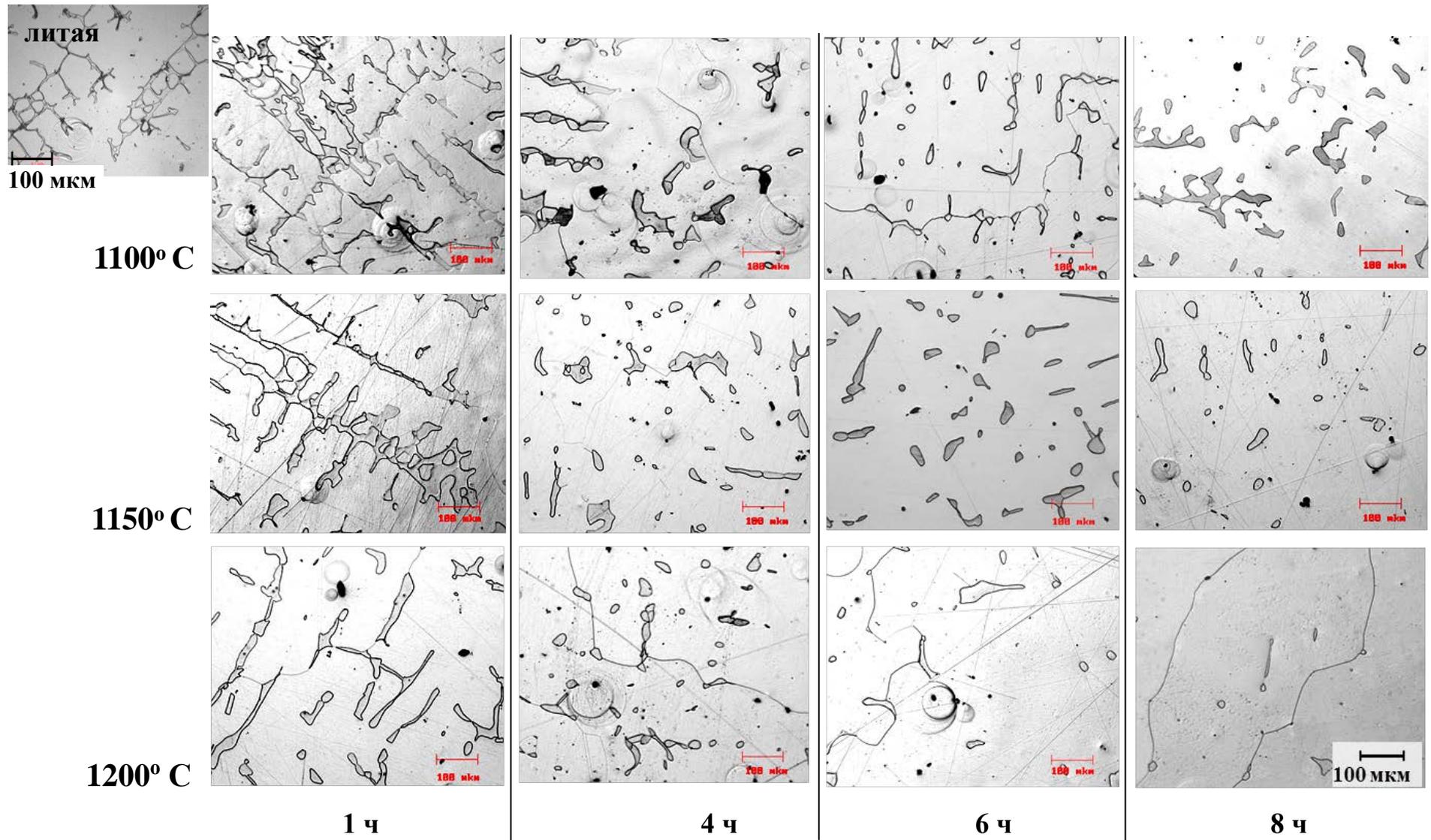


Рис. 32 – Эволюция микроструктуры литой стали пл.1 в результате отжига при 1100, 1150 и 1200°С и в течение 1, 4, 6 и 8 ч, с последующей закалкой в воде.

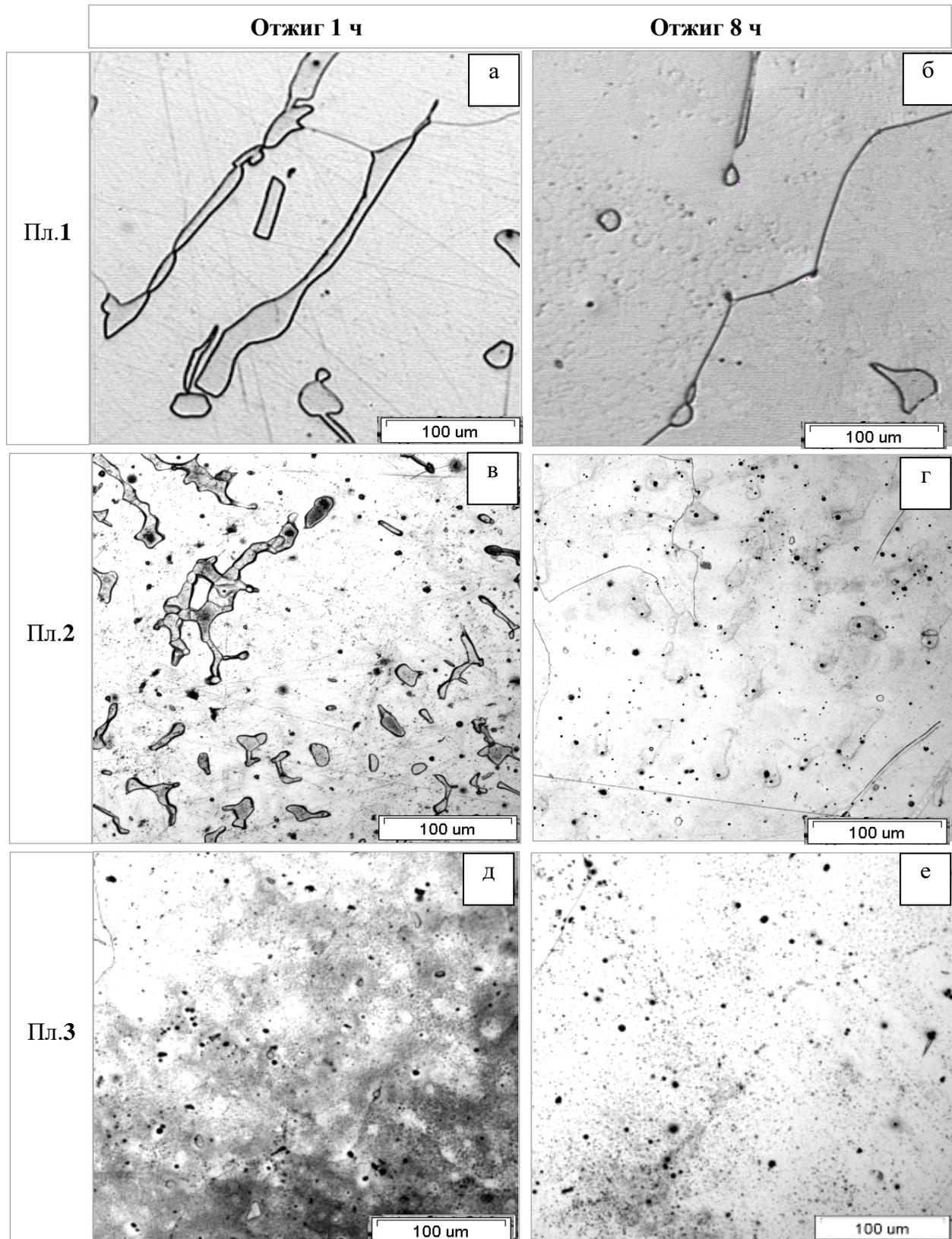


Рис. 33 – Влияние отжига при 1200 °С в течение 1 ч (а, в, д) и 8 ч (б, г, е) сталей:

плавки 1 – а, б; плавки 2 (в, г); плавки 3 (д,е)

Таблица 22. Содержание феррита в стали плавки 1, 2 и 3 после тепловых выдержек от 30 мин до 8 ч при 1100 и 1200°С

№	Термообработка	Содержание феррита, %		
		Плавка 1	Плавка 2	Плавка 3
1	Без ТО	0,23	0,153	0,211
2	1100°С, 30 мин, вода		3,0297	0,244
3	1100°С, 1ч, вода	3,26	3,416	0,215
4	1100°С, 2ч, вода		3,605	0,212
5	1100°С, 4ч, вода	2,9	2,7374	0,102
6	1100°С, 6ч, вода	2,13	2,044	0,085
7	1100°С, 8ч, вода	1,84	1,472	0,046
8	1200°С, 30 мин, вода		3,29	0,196
9	1200°С, 1ч, вода	3,2	3,539	0,099
10	1200°С, 2ч, вода		2,959	0,076
11	1200°С, 4ч, вода	1,01	2,146	0,113
12	1200°С, 6ч, вода	0,57	1,348	0,067
13	1200°С, 8ч, вода	0,035	0,572	0,12

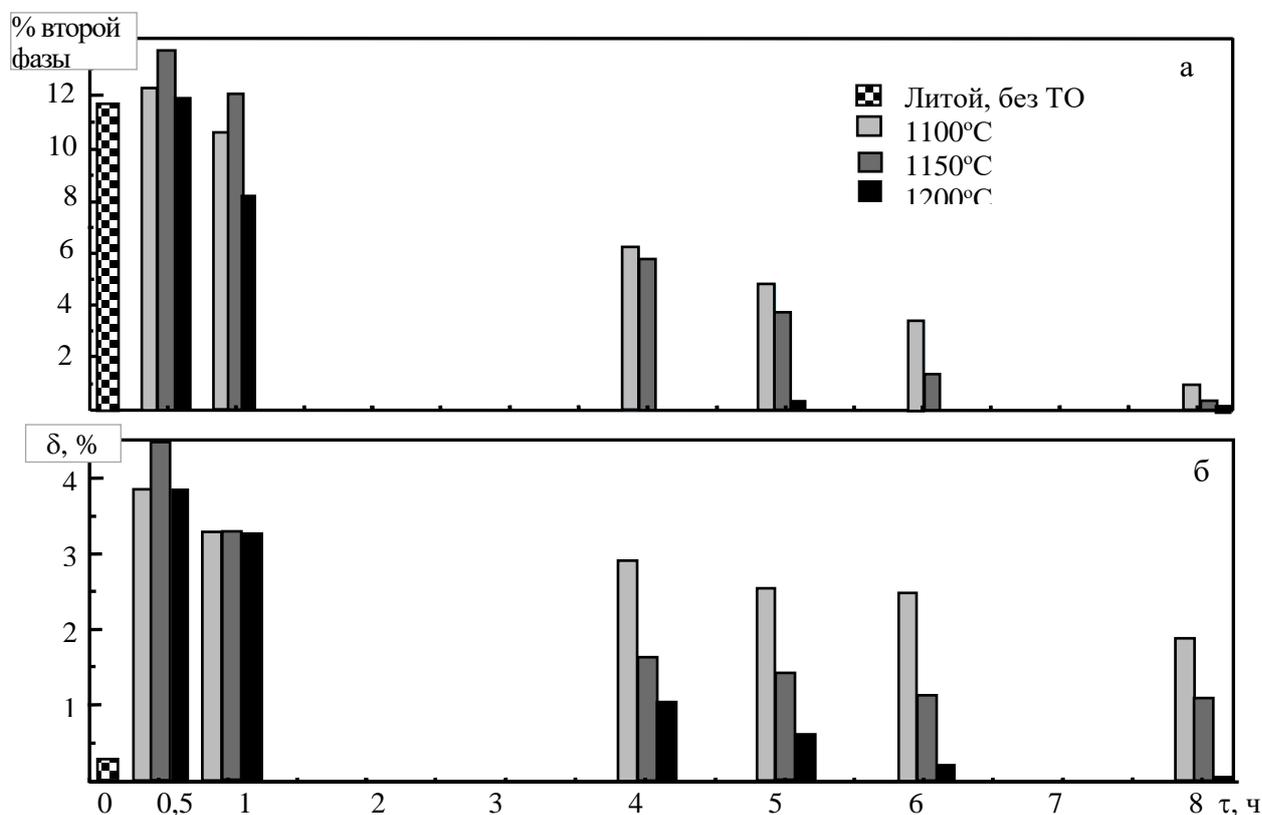
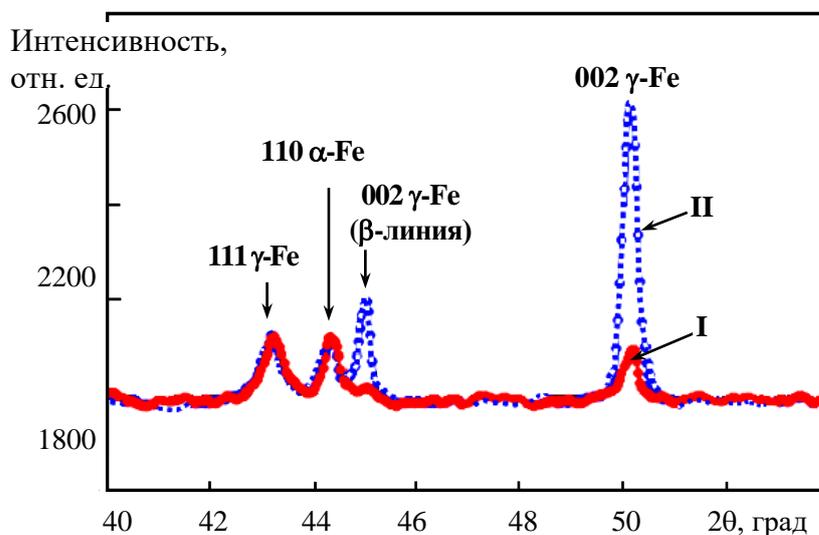


Рис. 34 – Влияние температуры (1100, 1150 и 1200°С) и длительности выдержки (от 0,5 до 8 ч) литого металла стали пл.1 на количество «второй фазы», наблюдаемой металлографически (а) и количества ферромагнитной фазы, регистрируемой ферритометром (б) в структуре стали.

Прямой метод идентификации фаз – РФА, который был бы наиболее удобен для подтверждения наличия тех или иных фаз (в том числе феррита) в составе литой стали, в данной работе использовали в ограниченном объеме. Это связано с тем, что исследуемые образцы содержали, фактически лишь несколько зерен, с осями дендритов первого порядка, ориентированными вдоль

направления теплоотода. Такая текстура литой стали значительно затруднила количественное определение содержания ферритной фазы в исследуемых образцах стали пл. 1, приводя к искажению количественного соотношения α и γ фаз (рис. 35).

Рис. 35 – Дифрактограммы образца литой стали пл.1 после выдержки при 1150°C (0,5 ч, вода), снятые без вращения (I) и в режиме вращения образца вокруг нормали к поверхности шлифа (II)



В таблице 23 приведены, для сравнения, результаты РФА и исследования количественного фазового состава стали пл. 1 с применением микроструктурного количественного анализа при оптической микроскопии и ферритометрии. Эти исследования были проведены на двух идентичных по термической обработке сериях образцов, вырезанных из соседних участков одной ступени модельной отливки толщиной 40 мм: в исходном (литом) состоянии и после гомогенизирующих отжигов в течение 0,5 и 8 ч соответственно при 1150 и 1200°C с последующим охлаждением в воде. Как видно из таблицы 23, в литой стали методом количественной металлографии было отмечено наличие в структуре до 12,6% второй фазы в аустените (сигма-фазы, как было показано в предыдущей главе). При этом РФА и измерения ферритометром Fisher не показали наличия феррита, а его количество 0,25%, определенное прибором МВП-2М, было на пределе погрешности прибора. Кроме того, методом РФА *не регистрировалась σ -фаза*.

После выдержки при 1150°C (0,5 ч, вода) количество визуальной наблюдаемой второй фазы в аустените незначительно снизилось (по данным исследований образцов серии 1 в табл.23), а по данным исследований на образцах серии 2 несколько возросло (таблица 23, рис. 34 а). При этом ферритометрия показала наличие 4,5-7% феррита, а метод РФА из-за наличия текстуры литого металла дал завышенное значение количества феррита (таблица 23). Расхождение между данными оптической микроскопии и ферритометрии для стали после выдержки при 1150°C 0,5 ч, можно объяснить тем, что при данных условиях процесс превращения σ -фазы в феррит произошел не полностью. Действительно, фотографии микроструктуры после выдержки при 1150°C (0,5 ч, вода) (рис.36) показывают, что структура междендритного металла после этой термической обработки неоднородна.

Таблица 23. Результаты определения различными методами количества второй фазы в аустените исследуемых образцов

Термообработка	Количество визуально наблюдаемой (оптическая микроскопия) второй фазы в аустените, %		Количество ферритной фазы, %		
	Микроскоп Ахiovert 40 МАТ, (серия 1)	Микроскоп Olympus (серия 2)	Ферритометр Fisher (серия 1)	Ферритометр МВП-2М (серия 2)	Рентгеновский аппарат (ДРОН, УРС) (серия 1)
без термообработки (литой)	12,6	11,67	0	0,24	0%
1150°С, 0,5 ч, вода	11,4	13,67	5 – 7	4,45	18-37%
1200°С, 8 ч, вода	1,6	1,2	1,5 – 2	0,04	0%

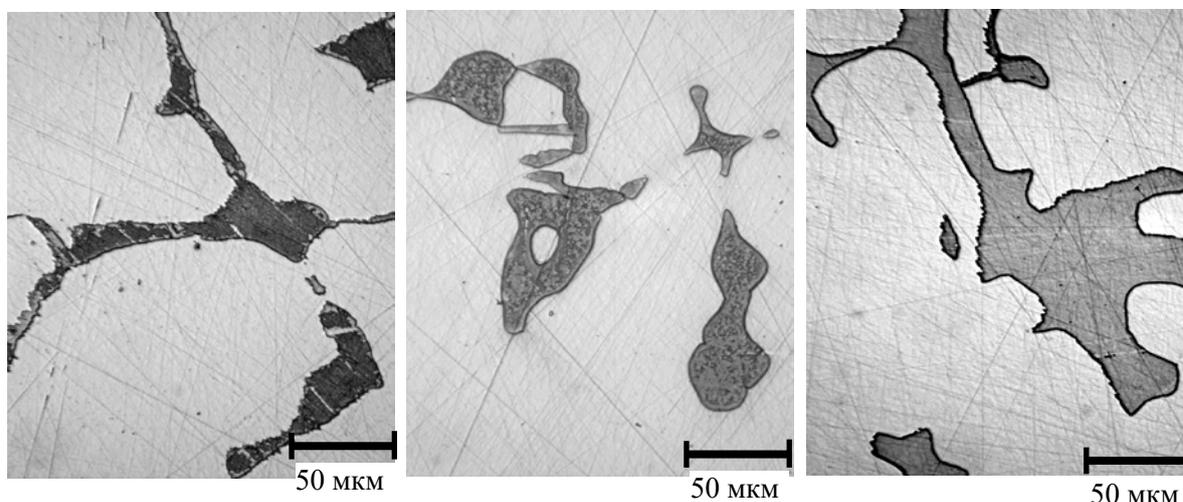


Рис. 36 – Неоднородная микроструктура второй фазы в аустените после выдержки стали пл.1 при 1150°С в течение 0,5 ч и закалки в воде.

Исследования термически обработанной стали пл. 1 методом ПЭМ тонких фольг позволили получить дополнительную информацию о структуре и фазовом составе изучаемой стали.

В аустените стали пл.1 *после отжига при 1100 °С, 1 ч* и закалки в воде имеются многочисленные участки δ -феррита, подобные изображенному на рис 37, а. (Анализ микродифракционных картин показывает, что они являются δ -ферритом, например см. рис.37, б). На рис. 37 в. представлен участок структуры, где на границе аустенита с δ -ферритом имеются частицы σ -фазы. Обращают на себя внимание линии межфазных границ δ / σ , выгнутые в сторону частиц σ фазы и аустенита. Очевидно, наблюдаются незавершённое $\sigma \rightarrow \delta$ превращение в процессе отжига при 1100 °С и тенденция к увеличению размера частиц δ -фазы, хорошо заметная из рис.37, а и г.

На рис. 37, д представлен характерный для стали пл.1 участок аустенита, претерпевшего распад с выделением ультрадисперсных нитридов CrN, рефлекссы которых видны также на рис. 37, б, г, е, ж. В исследованном аустените видны дислокационные скопления и субграницы зубчатого вида. Вид электронограммы, снятой в режиме электронографа с участка фольги в состоянии после

отжига 1100°C, 1 ч (рис. 37,ж) свидетельствует не только о наличии крупнокристаллической структуры: электронограмма содержит рефлексы аустенита и нитрида хрома одной зоны типа $\langle 211 \rangle$, что характерно для гомогенного изоморфного распада.

Электронограмма, снятая в режиме электронографа с участка фольги стали пл.1 после **отжига при 1150 °С, 1 ч** (рис. 38, а) содержит прерывистые линии крупнокристаллического аустенита, отдельные рефлексы и нитридов CrN и δ -феррита, частицы которого, различных форм и размеров, присутствуют в значительном количестве в структуре стали. Для субструктуры аустенита и δ -феррита характерно наличие субграниц, дислокаций. Электронограммы с участков фольг образцов стали, **отожжённых при 1150 °С в течение 4 и 8 ч** подобны полученной после отжига при этой температуре в течение 1 ч. Для субструктуры крупнокристаллического аустенита после **отжига при 1150 °С, 4 ч** характерно наличие дислокационных скоплений и выделение наноразмерных нитридов хрома вследствие гомогенного изоморфного распада (рис. 38 б, в).

Частицы δ -феррита встречаются реже, чем после отжига при 1150 °С, 1 ч. Субструктура аустенита после **отжига стали пл. 1 при 1150 °С, 8 ч** также является крупнокристаллической, содержит малоугловые границы (рис. 38 г) и все признаки выделения наноразмерных нитридов CrN (рис. 38 г, д). Частицы δ -феррита наблюдаются значительно реже, чем после отжига в течение 4-х часов. После **отжига при 1150 °С, 8 ч** на некоторых местах границы δ -феррита с аустенитом *были отмечены дисперсные частицы σ -фазы* (рис. 38, е-з). Это заставляет предположить, что и после отжигов при 1150 °С в течение 1 и 4 часов в структуре стали присутствовали отдельные дисперсные (~0,25 мкм) частицы σ -фазы, не полностью претерпевшей превращение в феррит. Ввиду их небольшого количества, а также небольшого размера фольг и локальности участков на этих фольгах, доступных для исследования методом ПЭМ, эти частицы, по-видимому, не были выявлены. Расположение частиц σ -фазы на межфазных границах δ/γ в определенном смысле согласуется с данными работ [16, 121, 122] о преимущественном зарождении σ -фазы на межфазных границах δ/γ , границах зерен и двойниках в γ -фазе, только в цитированных работах превращение на межфазной границе идет в обратную сторону: σ -фаза растворяется.

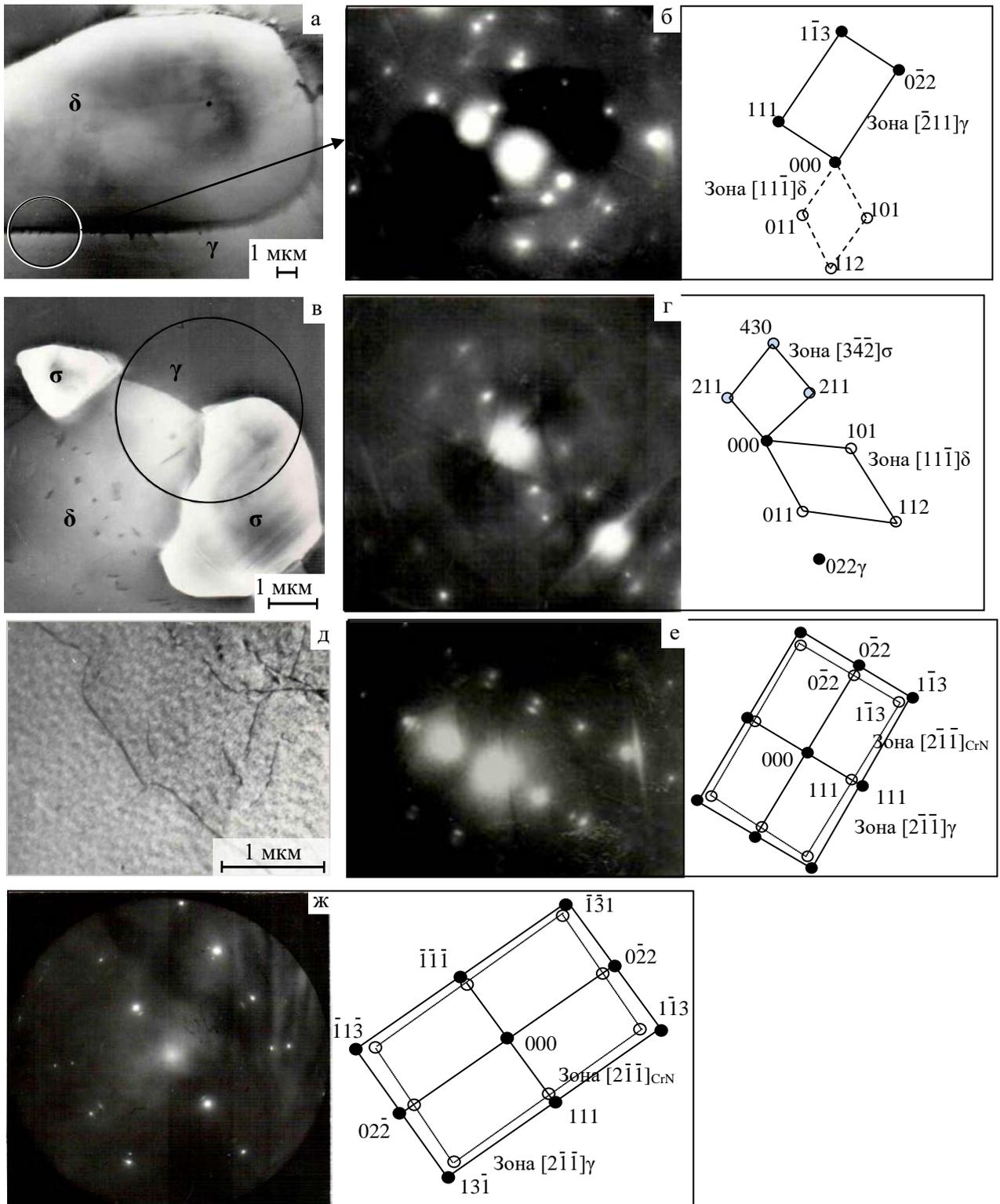


Рис. 37 – Сталь 05X22AГ15Н8М2ФЛ после отжига 1100 °С, 1 ч:
 а– типичный участок структуры с δ-ферритом,
 б – микродифракции с участка на рис. «а» и схемы её расшифровки;
 в– частицы σ-фазы на границе γ/δ,
 г – микродифракции от участков структуры на рис. «в» и схема её расшифровки
 д – субструктура аустенита,
 е – микродифракция с участка на рис. «д» и схема её расшифровки $[2\bar{1}\bar{1}]_{\gamma} // [2\bar{1}\bar{1}]_{CrN}$;
 ж – электроннограмма в режиме электронографа $[2\bar{1}\bar{1}]_{\gamma} // [2\bar{1}\bar{1}]_{CrN}$;

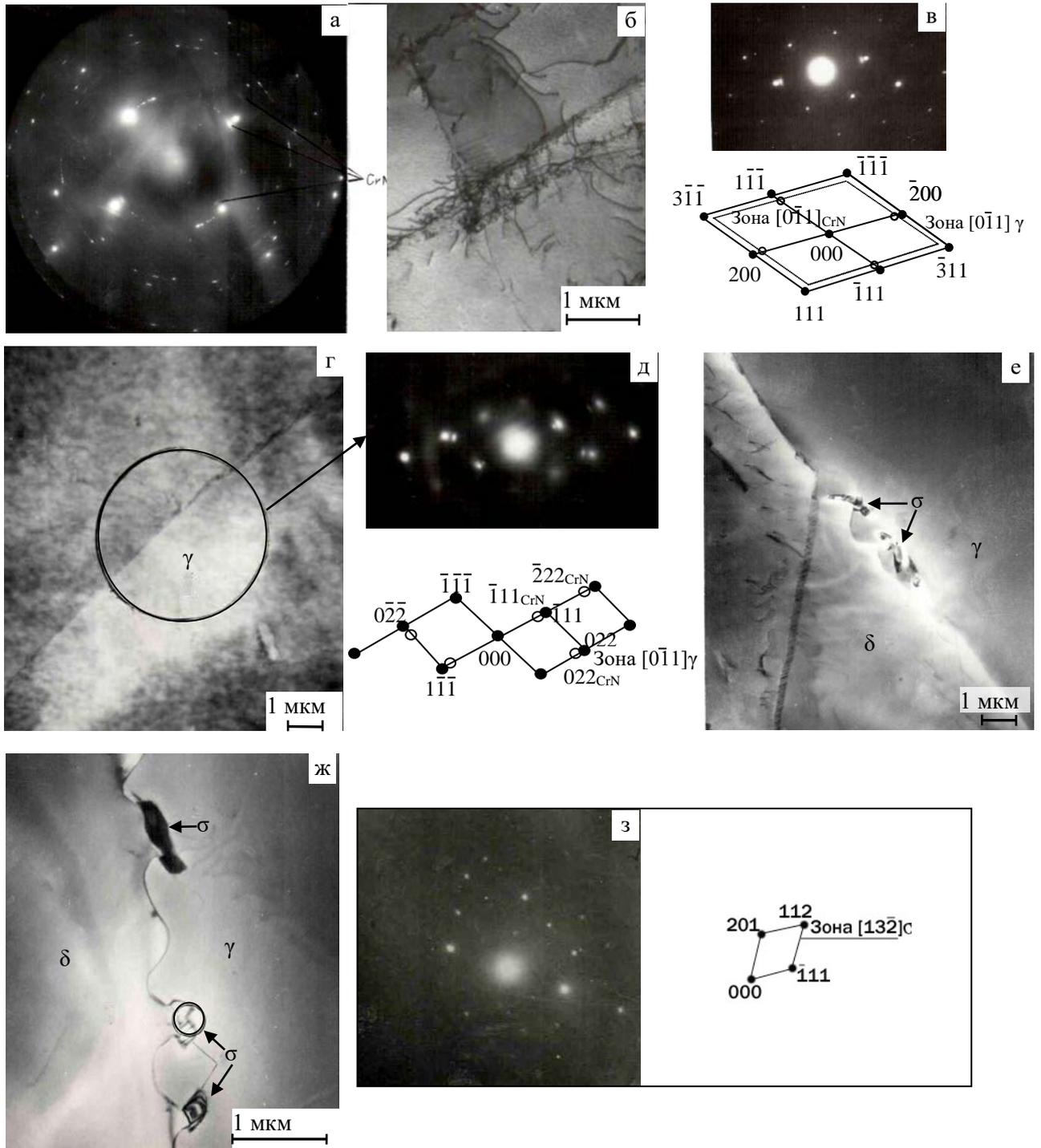


Рис.38 – Сталь пл.1, после отжига при 1150 °С (и закалки в воде): а - 1 ч ; б, в - 4 ч (б, в), г, з - 8 ч. а – электроннограмма в режиме электронографа; б – структура аустенита, в – микродифракция с участка «б» и схема расшифровки $[0\bar{1}1]_{\gamma} // [0\bar{1}1]_{CrN}$; г – субграницы в аустените; д – микродифракция и схема расшифровки $[0\bar{1}1]_{\gamma} // [0\bar{1}1]_{CrN}$; е, ж, – частицы σ -фазы на границе γ/δ , з – микродифракция с участка, содержащего σ -фазу на рис.»ж» и схема расшифровки.

После *отжига при 1200 °С, 1 ч* электронограмма, снятая в режиме электронографа (рис. 39 а) содержит тонкие, прерывистые линии аустенита и δ -феррита. Аустенит также содержит нитриды хрома (рис. 39 б, в). В структуре присутствует значительное количество частиц δ -феррита. Внутри них наблюдается дифракционный контраст, характерный для дисперсных выделений (Такой же, кстати, наблюдался в δ -феррите и после выдержек при 1150 °С, 4 и 8 ч). Однако, поскольку была важна тенденция происходящего при гомогенизирующих отжигах превращения $\delta \rightarrow \gamma$, вплоть до полного устранения δ -феррита, природу этих частиц в данной работе не изучали. В отличие от структур после отжигов 1100 °С, 1 ч и при 1150 °С, 8 ч, в фольге после отжига при 1200 °С, 1 ч не было обнаружено частиц σ -фазы. Другое отличие – то, что, в процессе отжига при 1200 °С, 1 ч не только успевает пройти превращение $\sigma \rightarrow \delta$, которое, как было отмечено выше, сопровождается продвижением фазовых границ δ/γ образующегося феррита в сторону аустенита, но и начинается снижение количества δ -феррита из-за $\delta \rightarrow \gamma$ превращения. Так, микроструктура на рис. 38 г вкупе с картинками микродифракции и их расшифровкой (рис. 39 д-ж) представляет собой частицы δ -феррита, внутрь которых, продвигаясь зубчатыми участками границы, растёт кристалл аустенита. Эти границы γ/δ , очевидно, будут мигрировать в процессе дальнейшего отжига вплоть до исчезновения δ -феррита.

Данные таблицы 24 показывают, что появившийся на месте σ -фазы феррит очень близок по химическому составу к σ -фазе.

Таблица 24. Среднее содержание Cr, Mn, Ni, Mo в металле второй фазы в литом и термически обработанном состоянии (по данным 5-7 результатов МРСА шлифов).

Фаза	Обработка	%Cr	%Mn	%Ni	%Mo
σ -фаза	Исходный, литой	28,40	12,03	3,62	2,14
δ -феррит	ТО (1200°С, 1 ч, вода)	26,03	13,9	5,07	1,72
δ -феррит	ТО (1200°С, 8 ч, вода)	25,97	13,98	5,40	1,47

Можно предположить, что дальнейшее превращение $\delta \rightarrow \gamma$ в кристаллической решетке при такой высокотемпературной выдержке происходит за счёт снижения концентрации хрома в δ -фазе (см. табл. 24) и её дестабилизации. Полнота превращения $\delta \rightarrow \gamma$ тем больше, чем выше температура и больше длительность гомогенизирующего отжига. Зубчатый характер границы γ/δ согласуется с данными ПЭМ работы [123]. В то же время следует учесть, что на этом этапе в результате диффузии хрома аустенит на межфазной границе « γ/δ » обогащается хромом до концентрации, при которой аустенит становится неравновесным и превращается в феррит. Таким образом, происходит продвижение фронта феррита вглубь зерен аустенита. Этим объясняется вид увеличивших в объеме зерен феррита (см. рис. 31). При длительном гомогенизирующем отжиге в результате диффузионного перераспределения хрома его концентрация в феррите снижается, происходит растворение феррита в аустените.

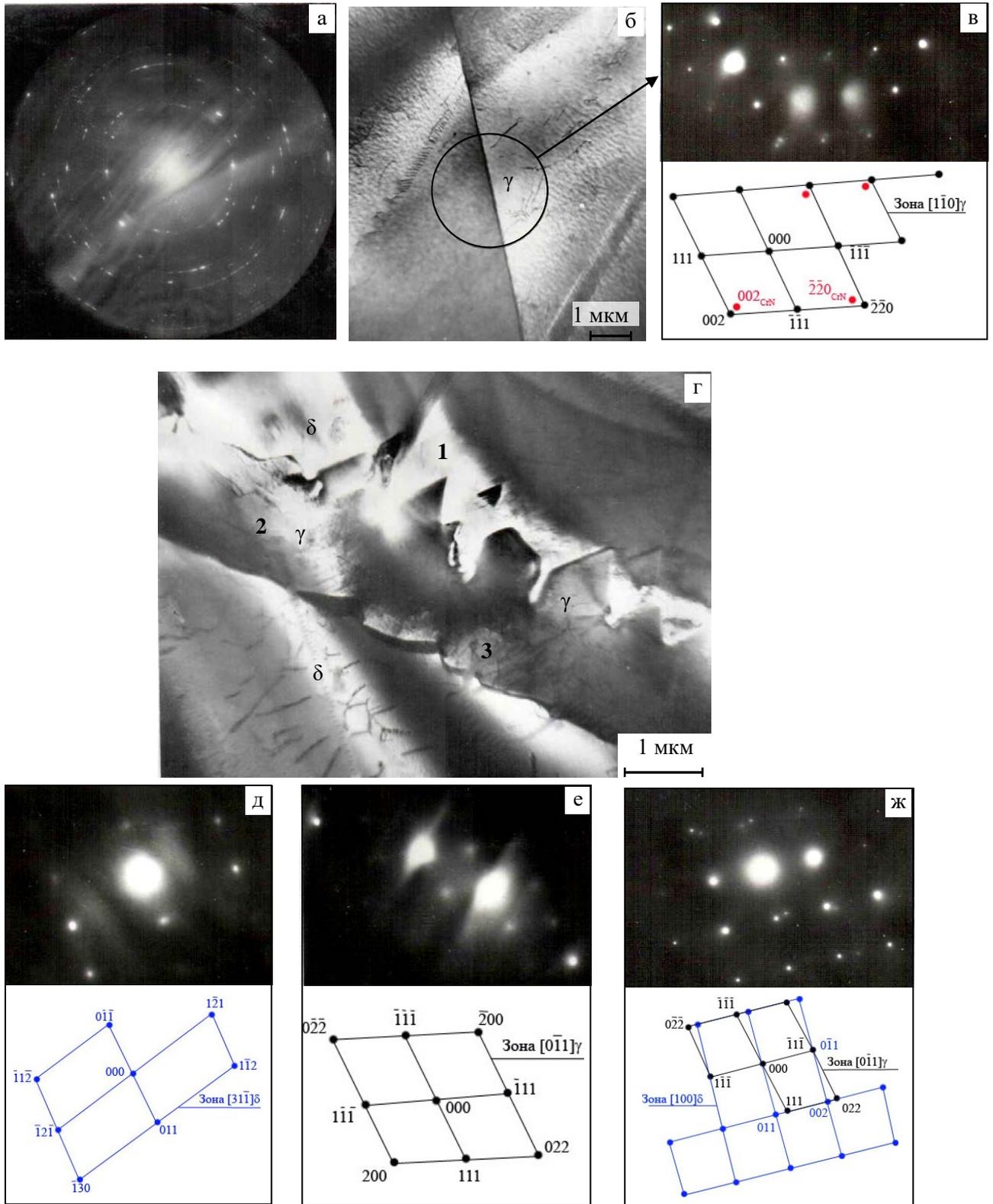


Рис. 39 – Сталь 05X22AG15N8M2ФЛ после отжига при 1200 °С, 1 час и заковки в воде.

а – электронограмма в режиме электронографа; б – субструктура аустенита;

в – микродифракция с участка на рис.«б» аустенита и схема расшифровки $[1\bar{1}0]_{\gamma} // [1\bar{1}0]_{CrN}$

а – образование аустенита внутри δ-фазы

б – микродифракция с δ-феррита и схема расшифровки

в – микродифракция с аустенита и схема расшифровки

г – микродифракция с (γ+δ) и схема расшифровки

В соответствии с расчетной фазовой диаграммой на рис.16 (гл.3) в равновесном состоянии в аустените исследованной стали при температурах выше 1130-1150°C не должны существовать частицы нитридов хрома CrN. То есть, в процессе отжига при 1200°C существовавшие в литом металле частицы нитридов хрома должны раствориться. Азот является сильным аустенитообразующим элементом. Соответственно, растворение азота в аустените, в результате диссоциации нитридов при высокотемпературных отжигах может вносить вклад в стабилизацию аустенита и его твердорастворное упрочнение:



Согласно той же диаграмме, σ -фаза стабильна при низких температурах и в интервале ~870-880°C превращается в феррит. Экспериментальные данные свидетельствуют о быстрых взаимных превращениях между σ -фазой и ферритом. Литературные данные также говорят об этом [9, 16, 121, 122]. Один из вариантов геометрической модели превращения между ОЦК-структурой феррита и σ -фазой описан в [124].

Полученные данные подтверждают положительное влияние высокотемпературной термической обработки на устранение сигма-фазы из структуры сталей исследованного типа. Во избежание в структуре литой стали этой фазы, а также δ -феррита, в который она превращается при тепловых выдержках, желательно:

- (I) выплавлять сталь ближе к нижнему пределу содержания хрома и молибдена в марочном составе и ближе к верхнему пределу содержания азота;
- (II) проводить достаточно продолжительный гомогенизирующий отжиг при температуре свыше 1100°C.

Следует отметить, что стали плавов 2 и 3 существенно более загрязнены не растворимыми при высокотемпературном отжиге включениями металлургического характера, чем сталь плавки 1. Поскольку многочисленные включения микронного и субмикронного размера, наблюдаемые в микроструктуре плавов 2 и 3 (рис. 33), являются следствием не отработанной лабораторной технологии выплавки и литья, они не были приняты во внимание при анализе фазового состава этих сталей, хотя они, безусловно, могут накладывать отпечаток на механические и коррозионные свойства этих сталей.

4.2 Влияние старения на структуру и фазовый состав литой гомогенизированной стали.

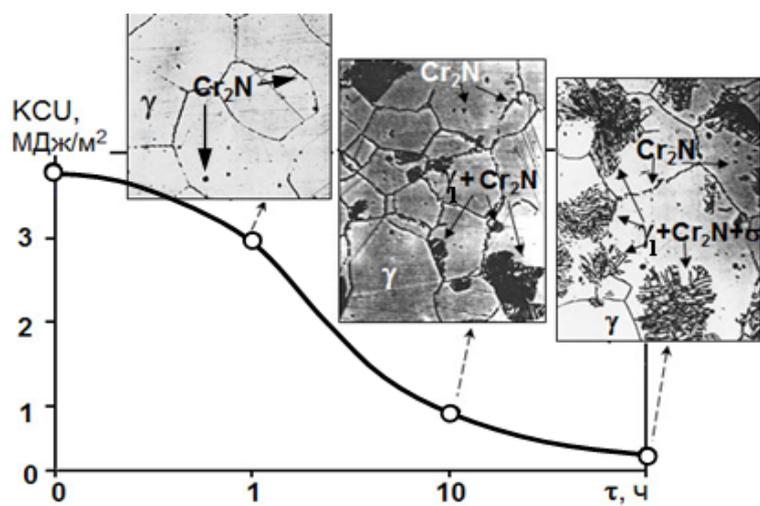
При эксплуатации стали, при сварке, возможно её пребывание при повышенных температурах, приводящее к старению. Особенности процессов старения закаленных на твёрдый раствор аустенитных азотсодержащих сталей описаны в разделах 1.2.2 и 1.2.3 литературного обзора. В зависимости от химического состава стали, температуры нагрева и его длительности, скорости охлаждения, возможен как непрерывный, так и прерывистый распад пересыщенного азотом при нагреве под закалку γ -твёрдого раствора. Последний протекает с образованием перлитоподобных ячеек, состоящих из чередующихся пластинок нитрида хрома Cr_2N и обедненного хромом и азотом аустенита. По данным [125] такого рода распад происходил в деформируемой стали 05X22АГ16Н8М, которую можно назвать деформируемым прототипом исследованной литой стали (см. химический состав в таблице 25), в результате закалки от 1100°C в воде и последующей дестабилизации аустенита в процессе выдержки в течение 1, 10 и 100 ч при 800°C .

Таблица 25. Химический состав деформируемой стали-прототипа (мас.%,) использованной для эксперимента с закалкой и последующим старением при 800°C .

Сталь	N	C	Cr	Mn	Ni	Mo	V	Si	S	P
05X22АГ16Н8М	0,520	0,070	21,45	16,76	8,03	0,99	-	0,28	0,007	0,017

Этот эксперимент, имитирующий появление в закаленной стали 05X22АГ16Н8М структурно-фазовых состояний, характерных для термического цикла сварки, показал, что после выдержки при 800°C 1 ч σ -фаза и δ -феррит отсутствуют; преимущественно по границам зерен наблюдаются нитриды хрома Cr_2N (рис. 40). С увеличением времени выдержки при 800°C до 10 и 100 ч в стали 05X22АГ16Н8М интенсифицировался снижающий ударную вязкость стали прерывистый распад аустенита с образованием нитридов (10 ч) и нитридов с небольшим количеством σ -фазы (100 ч), в виде характерных ячеек распада, растущих от границ зерен аустенита (рис. 40).

Рис. 40 – Влияние длительности выдержки при 800°C после закалки от 1100°C на ударную вязкость КСУ и на степень распада γ -твёрдого раствора стали 05X22АГ16Н8М ($\times 240$) [125].



В данной работе на металле пл.2 был поставлен эксперимент, направленный на то, чтобы оценить влияние температуры и длительности старения на протекание распада азотистого аустенита. С этой целью сталь плавки №2 после гомогенизации при 1200 °С в течение 8 часов, подвергали длительным тепловым выдержкам от 5 до 10 часов при 600 и 650 °С, а также после гомогенизации при 1200 °С в течение 1 ч выдерживали при 800 °С в течение 10 и 20 часов. С учетом равновесной фазовой диаграммы (рис. 24, б) в этой стали нельзя ожидать при указанных выдержках появления нитридов Cr_2N и, соответственно, появления перлитоподобных ячеек распада аустенита.

Старение при 600 и 650°С. В состоянии после гомогенизации при 1200 °С в течение 8 часов сталь пл.2 содержит около 0,6% феррита (рис.41, б, табл. 26). Эволюция данной микроструктуры при старении длительностью до 10 ч при 600°С характеризуется появлением в структуре аустенита участков феррита (количество которого возрастает до 1,6%, по данным ферритометрии, см. табл. 26) и второй фазы, (см. рисунок 41, в). Микротвердость темного участка на рис. 42, а (предположительно - сигма-фазы) составляет от 1000 до 1800 НВ. Твердость феррита немного выше твердости аустенита – ~350 и ~280 соответственно. Выделений частиц избыточных фаз на границах зерен не наблюдается (см. рис.43 а, б).

Повышение температуры старения до 650°С приводит к снижению количества феррита до 0,1%, количество второй избыточной фазы составляет 5-6% (микротвердость темных и светлых участков второй фазы, хорошо видимых на рис. 42, б составляет от 900 до 1800 НВ. (см. рис. 42, б).

РЭМ-изображения, с результатами МРСА, участков основных структурных составляющих представлены на рис. 44 и 45. По химическому составу участки второй фазы и δ -феррита на рис. 44 и выделение второй фазы на рис.45 практически идентичны. Содержание хрома и молибдена во второй избыточной фазе, полученной при старении, выше, чем в аустените стали пл.2, но ниже, чем в σ -фазе, содержащейся в литом металле пл.1.

Учитывая приведенную выше расчетную диаграмму типа и количества фаз, существующих в стали пл.2 в равновесном состоянии, можно предполагать, что высокотвердая немагнитная фаза, образующаяся в стали пл.2 при старении при 600-650°С представляет собой σ -фазу. В этом случае процесс выделения избыточных металлических фаз при старении при 600°С может быть описан как: $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$. При 650°С реакция $\delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$ подходит к своему окончанию (см. рисунок 41, г и данные ферритометрии табл. 26). Эти предположения относительно фазового состава подтверждаются данными ферритометрии и измерениями микротвердости (см. рис.42, а). Однако, по данным ПЭМ участок фазы с полосчатым контрастом в стали пл.2 после ТО 1200, 8ч, вода + 650, 10ч, воздух представляет собой смесь σ -фазы и родственной ей χ -фазы (рис. 46).

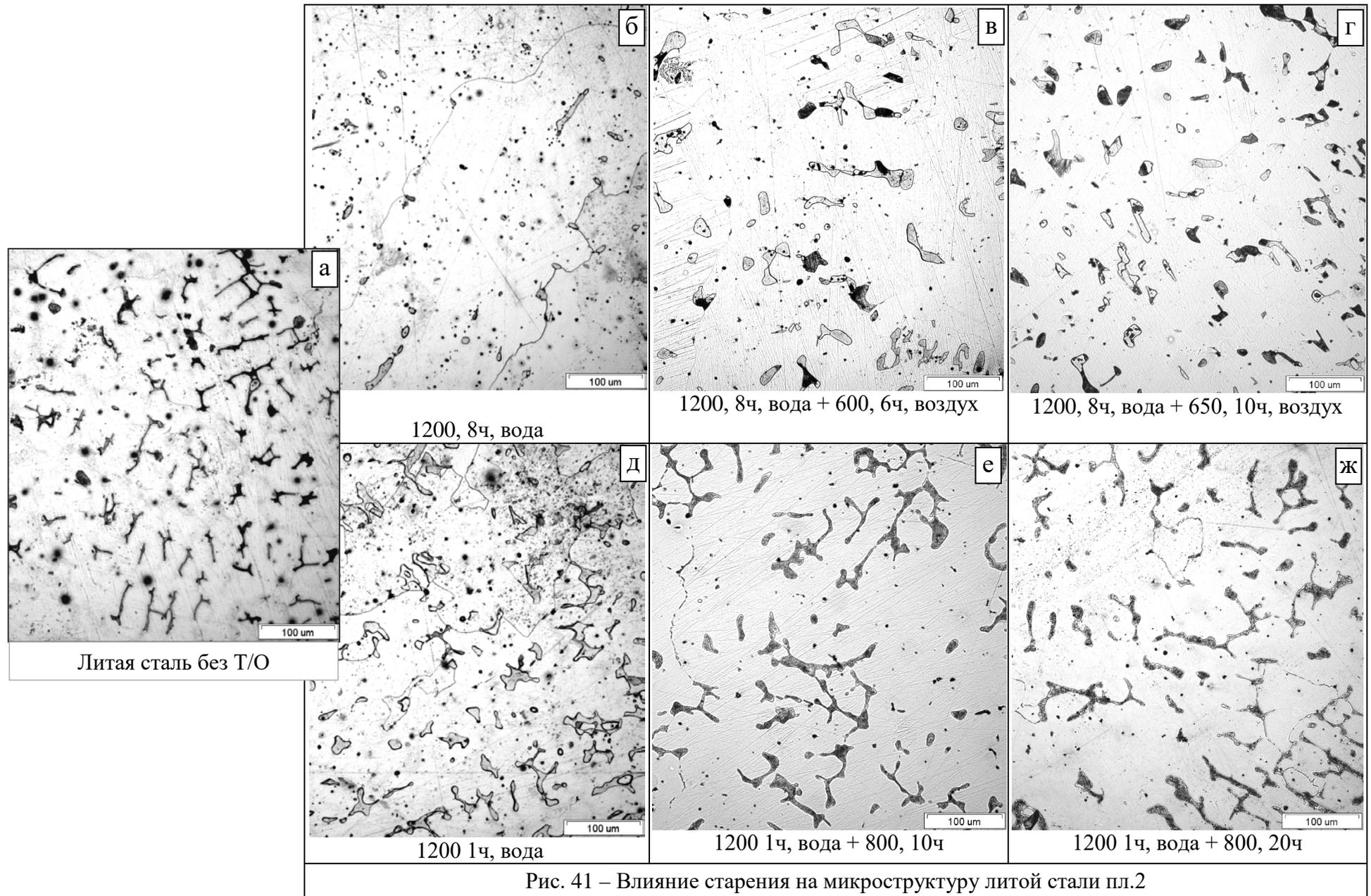


Рис. 41 – Влияние старения на микроструктуру литой стали пл.2

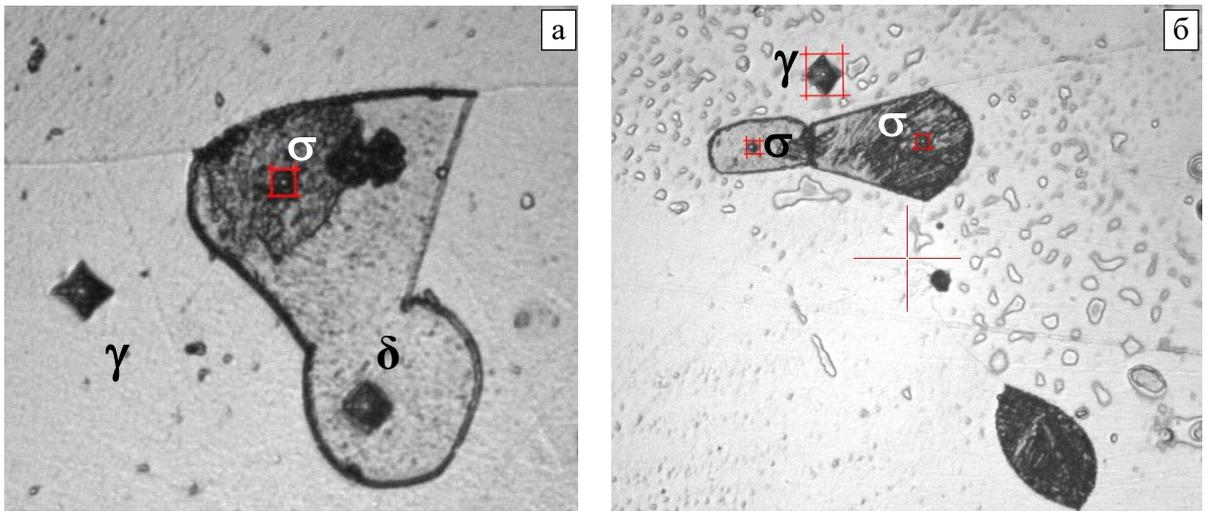
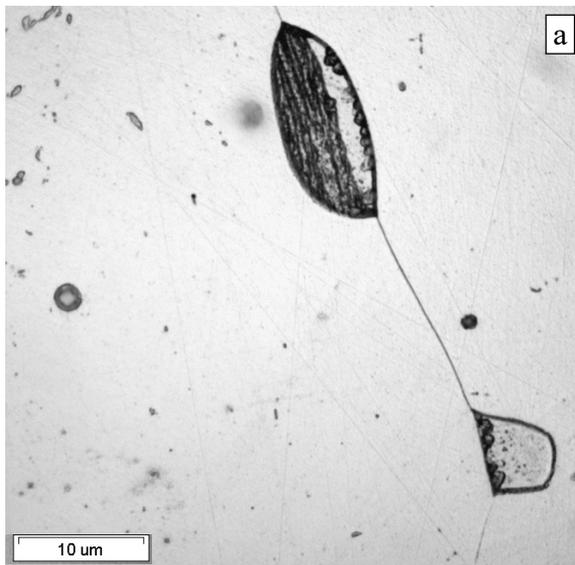
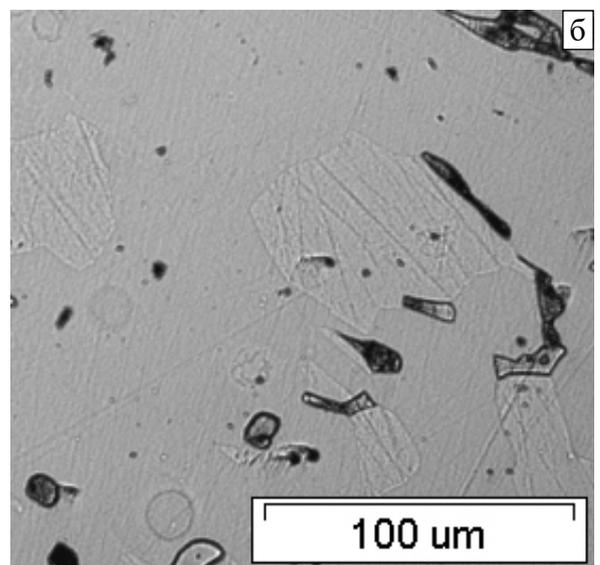


Рис. 42 – Микротвердость стали пл.2 после термообработки ($P = 10$ г, $\tau = 10$ с):

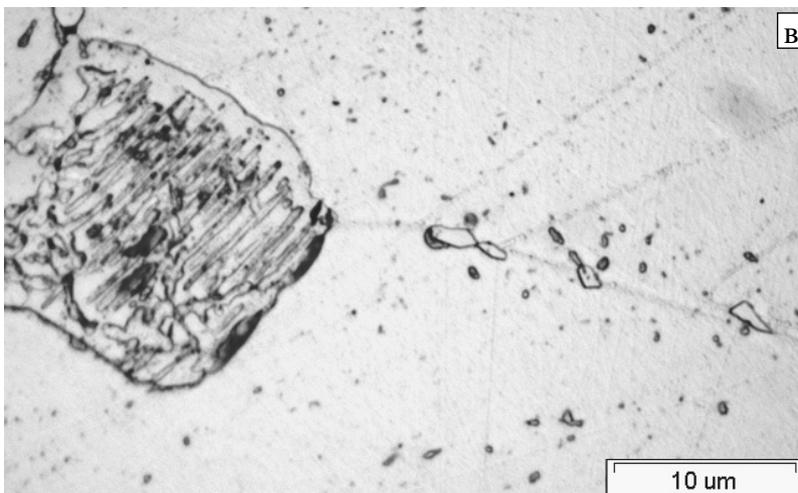
а - 1200, 8ч, вода + 600, 6ч, воздух; б - 1200, 8ч, вода + 650, 9ч, воздух



600°C, 7 ч



650°C, 10 ч



800°C, 20 ч

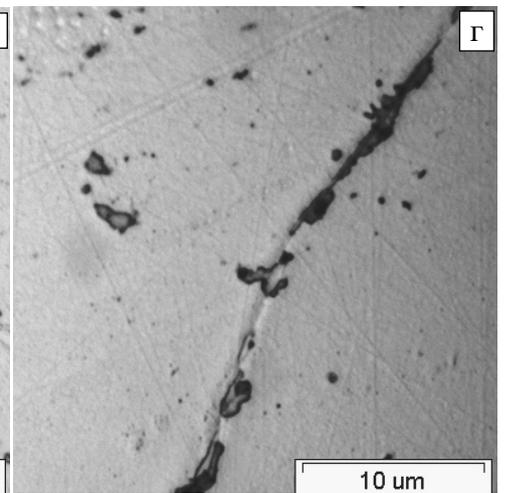
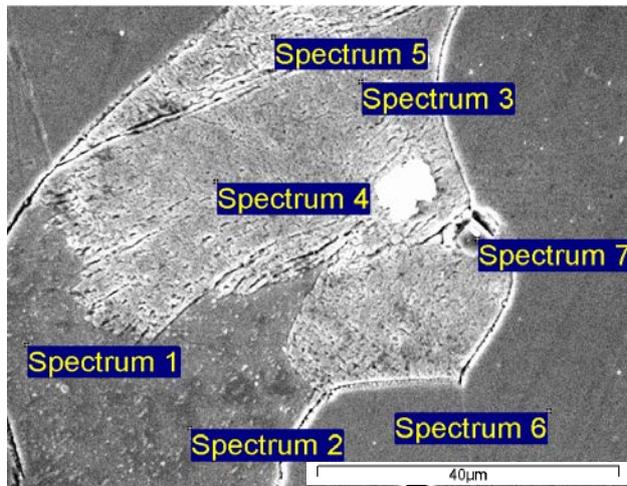


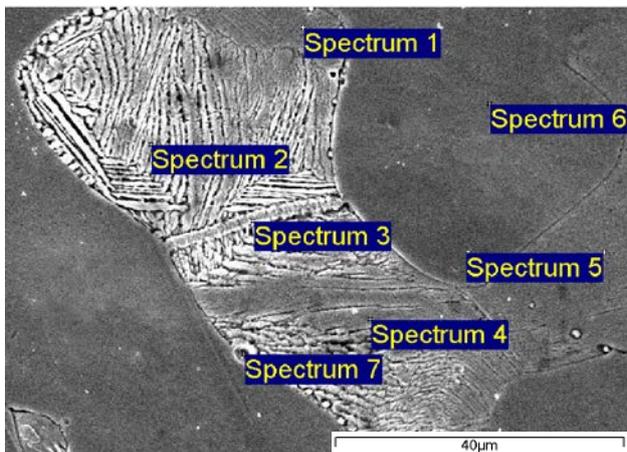
Рис.43 – Микроструктуры распада внутри выделений второй фазы и на границах зерен аустенита

Таблица 26. Содержание феррита (данные ферритометрии) в стали пл.2 после старения

№	Термообработка	Содержание феррита, %	Фазовый состав
1	Без ТО	0,153	~ 92% γ + σ
8	1200°C, 30 мин, вода	3,29	γ + δ (σ → δ)
9	1200°C, 1ч, вода	3,539	γ + δ (δ → γ)
13	1200°C, 8ч, вода	0,572	≥ 99% γ
14	1200°C, 8ч, вода + 600, 5ч, воздух	1,197	γ + δ + σ
15	1200°C, 8ч, вода + 600, 6ч, воздух	1,622	γ + δ + σ , (δ → σ)
16	1200°C, 8ч, вода + 600, 7ч, воздух	0,98	γ + δ + σ , (δ → σ)
17	1200°C, 8ч, вода + 600, 8ч, воздух	0,966	γ + δ + σ , (δ → σ)
18	1200°C, 8ч, вода + 600, 9ч, воздух	1,078	γ + δ + σ , (δ → σ)
19	1200°C, 8ч, вода + 600, 10ч, воздух	0,56	γ + σ + δ
20	1200°C, 8ч, вода + 650, 5ч, воздух	0,075	γ + σ
21	1200°C, 8ч, вода + 650, 6ч, воздух	0,123	γ + σ
22	1200°C, 8ч, вода + 650, 7ч, воздух	0,107	γ + σ
23	1200°C, 8ч, вода + 650, 8ч, воздух	0,113	γ + σ
24	1200°C, 8ч, вода + 650, 9ч, воздух	0,142	γ + σ
25	1200°C, 8ч, вода + 650, 10ч, воздух	0,115	γ + σ
26	1200°C, 1ч, вода + 800, 10ч, воздух	0,142	γ + δ + σ
27	1200°C, 1ч, вода + 800, 20ч, воздух	0,114	γ + δ + σ
28	1200°C, 1ч, вода + 800, 10ч+1200 1ч, вода	3,128	γ + δ
29	1200°C, 1ч, вода + 800, 20ч+1200 1ч, вода	2,726	γ + δ



Spectrum	Al	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Spectrum 1			25.26	15.05	53.85	4.30	1.53
Spectrum 2			24.36	14.50	55.16	4.33	1.65
Spectrum 3			24.85	14.82	54.88	4.29	1.16
Spectrum 4			25.18	14.59	55.12	4.09	1.02
Spectrum 5			25.51	14.24	54.26	4.41	1.58
Spectrum 6			21.24	16.20	56.28	6.28	0.00
Spectrum 7	18.99	3.05	30.50	38.79	8.66		0.00

Рис. 44 – Пл.2, содержание основных элементов в структурных составляющих после ТО **1200, 8ч, вода + 600, 6ч, воздух**.

Spectrum	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Spectrum 1		25.06	14.80	53.80	4.49	1.85
Spectrum 2		25.77	15.33	53.13	3.86	1.90
Spectrum 3		24.60	16.93	51.81	4.44	2.21
Spectrum 4		24.58	14.32	54.88	4.37	1.85
Spectrum 5	0.46	24.67	14.51	54.72	4.44	1.20
Spectrum 6		21.17	15.93	56.06	5.91	0.94
Spectrum 7		22.43	16.62	55.08	5.87	0.00

Рис. 45 – Пл.2, содержание основных элементов в структурных составляющих после ТО **1200, 8ч, вода + 650, 10ч, воздух**.

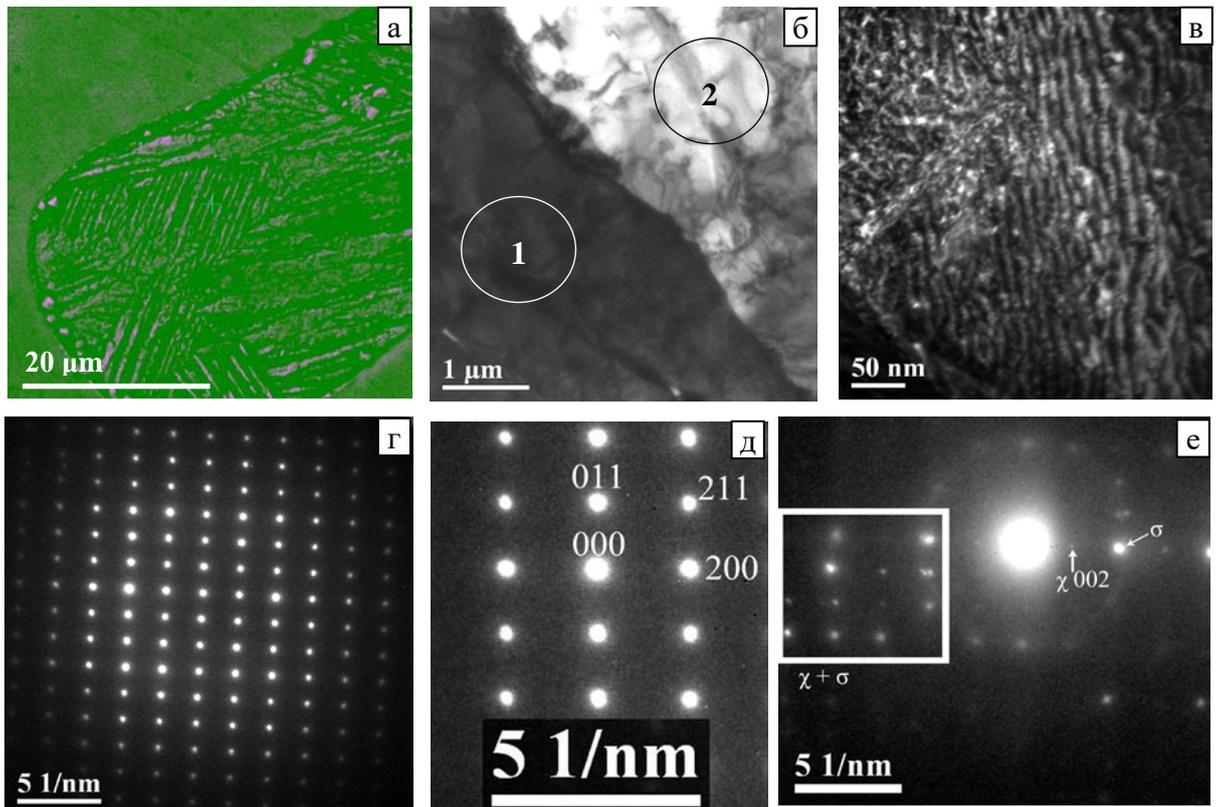


Рис. 46 – Участок второй фазы с полосчатым контрастом в стали пл.2 после термообработки 1200, 8ч, вода + 650, 10ч, воздух: а – РЭМ-изображение участка образца в месте резки ионным пучком для получения фольги; б, в – светлопольные ПЭМ-изображения участков ламеллы, приготовленной методом ФИП участка образца (а); г, е - дифракционные картины от зон 1 и 2 (зерен с темным и светлым контрастом), д -индцирование дифракционной картины, изображенной на рис. г (ось зоны $\langle 011 \rangle$, χ -фаза – $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_5$)

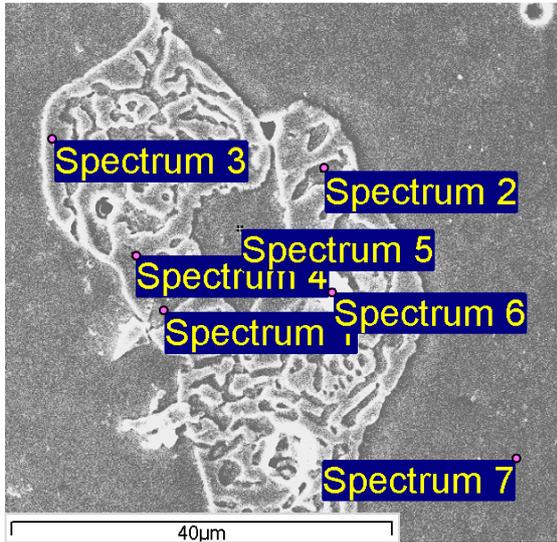
При индцировании электронограмм на рис.46 г-е были получены межплоскостные расстояния: 6,27 (011); 4,57(200); 3,66-3,69 (211) Å (χ -фаза, расчетные расстояния для которой составляют 6,32; 4,47; 3,7 Å.); 2,25; 2,18; 2,08; 2,03; 1,93; 1,88 Å –в общем соответствуют набору для σ -фазы.

Между сигма- и хи- фазами имеются четкие ориентационные соотношения.

Старение при 800°C. В состоянии после гомогенизации при 1200 °С в течение 1 часа сталь содержит около 3,5% феррита (см. табл.26 и рис.41). Эволюция данной микроструктуры при старении длительностью до 20 ч при 800°C приводят к появлению разветвленных колоний распада, морфология которых полностью соответствует морфологии σ -фазы в исходном литом состоянии, без термической обработки (см. рис.41 а, е и ж) и цепочек выделений σ -фазы по границам зерен (рис.43 в, г). Просвечивающая электронная микроскопия подтвердила, что образовавшаяся фаза является сигма-фазой.

Результаты термообработки 1200 °С, 1ч + 800 °С, 10 и 20 ч, воздух, сходны с полученными при старении аустенитно-ферритных сталей с содержанием феррита 5% и более [78, 80], для которых наблюдали превращение $\delta \rightarrow \sigma + \gamma'$, при котором основная матрица γ практически не изменя-

лась. При старении стали 05X22AG15H8MФЛ с содержанием феррита 3 – 6 % (термообработка 1200 °С, 1ч, вода), также наблюдается распад $\delta \rightarrow \sigma + \gamma'$, сталь становится немагнитной (пп.26, 27 в таблице 26). На месте феррита образуется σ -фаза, сильно обогащенная Cr и Mo и обедненная Ni и Mn и аустенит γ' (обеднен Cr и Mo) (см. рисунок 47). Аустенит матрицы практически не изменяется.



Spectrum	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Spectrum 1		17.60	15.90	59.19	7.32	0.00
Spectrum 2		25.50	14.86	53.29	4.60	1.24
Spectrum 3		30.06	14.10	49.62	3.04	2.60
Spectrum 4		29.57	14.27	50.26	2.76	2.66
Spectrum 5		21.13	16.16	55.44	6.57	0.69
Spectrum 6	0.65	28.29	14.13	49.17	3.34	2.65
Spectrum 7		21.19	16.89	53.87	7.33	0.72

Рис. 47 – Химический состав участков стали состава 2, термообработка - 1200, 1ч, вода + 800, 20ч, воздух. σ -фаза – spectrum 2, 3, 4, 6; аустенитные прослойки – spectrum 1, 5; аустенитная матрица – spectrum 7.

Исследование методом ПЭМ подтвердило протекание превращения $\delta \rightarrow \sigma + \gamma'$ (рис.48). Зёрна с тёмным контрастом на рис.48 представляют собой σ -фазу, а светлые участки – зёрна аустенитной фазы. Межплоскостные расстояния для электронограмм на рис. 48 б, в – 2,25; 2,18; 2,08; 2,03; 1,93; 1,88 Å в общем соответствуют сигма-фазе.

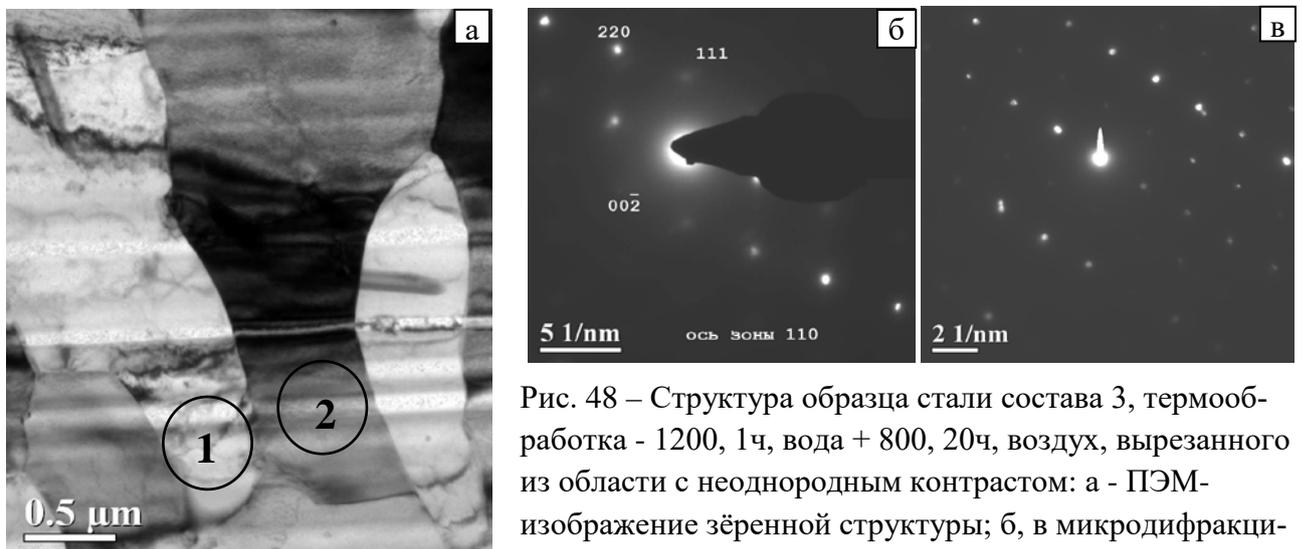


Рис. 48 – Структура образца стали состава 3, термообработка - 1200, 1ч, вода + 800, 20ч, воздух, вырезанного из области с неоднородным контрастом: а - ПЭМ-изображение зёрненной структуры; б, в микродифракционные картины от зёрен 1 и 2 с разным контрастом.

Таким образом, наблюдается хорошее совпадение реальных результатов и смоделированных при помощи программы Thermo-Calc. Сталь 05X22AG15H8MФЛ в равновесном состоянии, начиная с ~ 850 °С и ниже, в зависимости от химического состава, содержит σ -фазу. Сравнить реальные результаты и смоделированные по количеству выделяющейся σ -фазы не удалось в связи с ее морфологией и наличием в ней наноразмерных прослоек аустенита и Cr_2N .

4.3 Механические свойства сталей плавов 1, 2 и 3 после термической обработки при статическом и ударном нагружении

Устранение σ -фазы из структуры стали путем проведения термической обработки с протеканием превращения $\sigma \rightarrow \delta$ ($\rightarrow \gamma$) - позволило при испытаниях на растяжение и ударный изгиб реализовать присущую аустениту данной стали пластичность, вязкость и склонность к деформационному упрочнению (см. табл. 27).

Таблица 27. Влияние термической обработки на механические свойства стали пл.1 при испытаниях на растяжение и ударную вязкость при 20°C (ступень отливки толщиной 20 мм).

Термическая обработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_e , МПа	δ , %	Ψ , %	KCU, МДж/м ²	KCV, МДж/м ²
-	396	451	2,5	1,0	0,10	-
	392	447	2,9	1,0	0,11	-
Зак. 1100°C, 1 ч, охл. в воде	404	712	33	47	2,00	-
	383	671	36	51	1,98	-
Зак. 1100°C, 4 ч, охл. в воде	378	679	36	52	2,83	-
	378	695	38	51	2,33	-
Зак. 1100°C, 8 ч, охл. в воде	381	645	41	68	1,88	1,84
	395	687	44	62		
Зак. 1150°C, 1 ч, охл. в воде	397	712	50	35	2,585	2,18
	384	709	49	59		
Зак. 1150°C, 4 ч, охл. в воде	398	690	45	37	2,25	2,63
	450	693	40	54		
Зак. 1150°C, 8 ч, охл. в воде	370	671	58	60	2,68	2,55
	354	660	44	72		
Зак. 1175°C, 1 ч, охл. в воде	377	687	53	41	1,875 (дефект)	-
	397	715	42	47		
Зак. 1175°C, 4 ч, охл. в воде	380	695	40	47	-	2,16
	382	720	56	70		
Зак. 1200°C, 1 ч, охл. в воде	431	750	37	59	2,73	-
	423	729	34	48	2,45	-
	368	694	51	53	-	-
Зак. 1200°C, 4 ч, охл. в воде	378	692	46	54	2,36	2,18
	398	636	27	30		
Зак. 1200°C, 8 ч, охл. в воде	410	719	56	63	2,36	2,36
	370	682	48	64		

Как видно из таблицы 27, ударная вязкость после термообработки возросла в 25 раз. Сравнительные испытания на ударный изгиб по Менаже и по Шарпи продемонстрировали нечувствительность термически обработанной литой стали к надрезу, в т.ч – к острому надрезу. Относительное удлинение литой стали после термической обработки по различным режимам возросло в 15-20 раз, относительное сужение поперечного сечения – в 30-70 раз. Соответственно, предел прочности увеличился в 1,5-1,6 раза, до 636-712 МПа.

Соотнося влияние термической обработки на механические свойства с приведенными в разделе 4.1. данными по её влиянию на структуру и фазовый состав стали, можно отметить, что

для повышения пластичности и вязкости стали не требуется получения полностью аустенитной структуры, достаточно протекания превращения $\sigma \rightarrow \delta$. Образовавшийся на месте твердой сигма-фазы феррит по твердости близок к аустениту ($\approx 400 \text{ Н}_\mu$), что хорошо видно из рис. 49. Благодаря этому, после превращения $\sigma \rightarrow \delta$ ($\rightarrow \gamma$) в результате гомогенизирующих выдержек с последующей закалкой в воду, у исследованной литой стали характер разрушения меняется от хрупкого к вязкому, ямочному (рис. 50).

Рис. 49 – Отпечатки индентора при измерениях микро-твердости литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ после закалки от 1100°C , 1 ч.

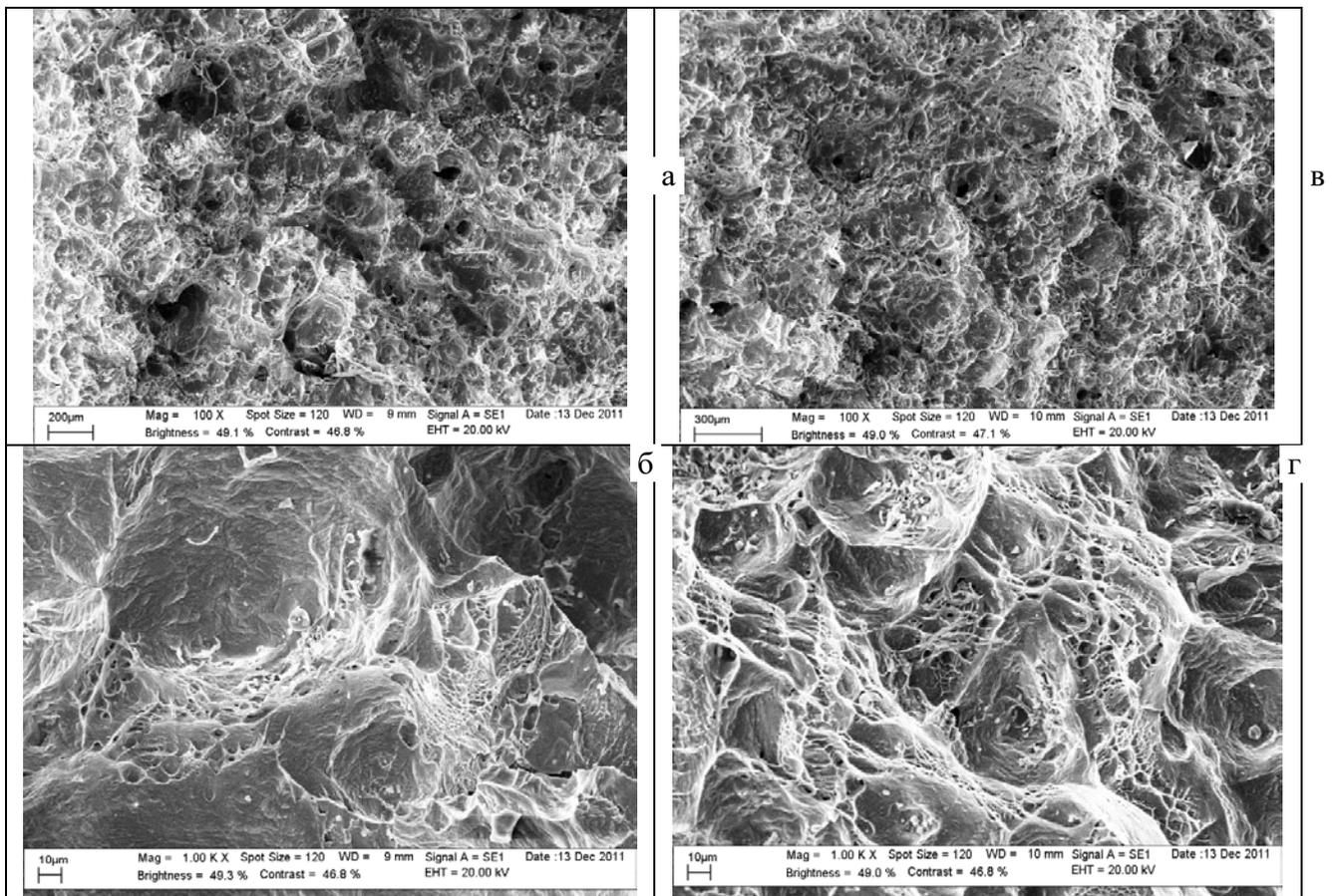
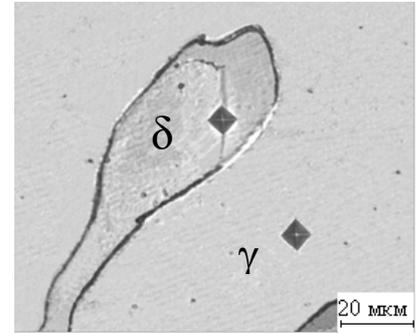


Рис. 50 – Излом литой стали пл.1 после гомогенизирующих выдержек при 1200°C 1 и 8 часов с последующей закалкой в воду: а, б – выдержка 1 час; в, г – выдержка 8 часов

Комментируя влияние на механические свойства увеличения времени выдержки и увеличение температуры нагрева под закалку (табл. 27), можно отметить, что этими параметрами регулируются: степень однородности различных участков по химическому составу, фазовый

состав стали и морфология структурных составляющих, т.е количество, форма и расположение зерен промежуточного феррита в аустените.

Для того, чтобы оценить возможное *влияние морфологии* исходной литой структуры на механические свойства термически обработанной литой стали, провели испытания на растяжение и ударный изгиб термически обработанных образцов, вырезанных из ступеней модельной отливки различной толщины. (В зависимости от толщины ступени варьировались условия теплоотвода и морфология литой структуры, см. рис.19 в главе 3). Испытания показали (таблица 28), что в сечениях толщиной 20, 30, 40 и 50 мм механические свойства стали не зависят от толщины отливки.

Таблица 28. Механические свойства стали (1200°С, 1 ч, вода) в ступенях отливки различной толщины (пл. №1).

№	Толщина ступени, мм	$\sigma_{0,2}$, (МПа)	σ_b , (МПа)	δ , (%)	ψ , (%)	КСУ, МДж/м ²
1	20	435	721	43,43	54	2,175
2	20	481	702	45,30	53	2,338
3	30	406	716	41,44	64	1,950
4	30	362	461	9,26	20,3	2,138
5	40	397	712	50,30	34,83	2,575
6	40	384	709	48,58	59,26	2,175 (КСУ)
7	50	419	699	35,81	61	2,700
8	50	410	691	41,51	62,5	2,375
						3,038

Помимо механических свойств плавки № 1 были изучены механические свойства плавок №2 и №3 после проведения высокотемпературных термических обработок (см. результаты испытаний в таблице 29. Из таблицы видно, что в термически обработанном состоянии для сталей обеих плавок минимальное значение предела текучести составляло 391-394 МПа. Максимальное значение предела текучести у стали с 0,47%N составило 489 МПа, а у стали с 0,62%N – 503 МПа. Расчеты по уравнению, связывающему предел текучести гомогенизированной стали с концентрацией в ней азота (%N) и размером зерна аустенита (d) [13]:

$$\sigma_{0,2} = 127 + 307 \sqrt{\%N} + (7 + 78\%N) \cdot 1/\sqrt{d}.$$

дают (при размере литого зерна 500 мкм) для концентраций азота 0,47 и 0,62%, более низкие значения предела текучести (около 340 и 370 МПа, соответственно).

По литературным данным предел текучести в состоянии после закалки трех плавок должен составлять 404, 405 и 400 МПа соответственно, для плавок 1, 2 и 3, не учитывая упрочнение от частиц нитридов ниобия и ванадия [10].

Результаты механических испытаний после отжига (1100-1200°С, 1-8 ч, вода) свидетельствуют, что для устранения хрупкости литого металла и обеспечения высокого уровня механических свойств отливок достаточно даже отжига в течение 1 ч при 1100°С. Оптимальным является

отжиг в течение 1-4 ч при 1100-1200°C. Более высокие температура и продолжительность отжига из этого диапазона могут быть рекомендованы в том случае, если поставлена задача сочетать оптимальный уровень механических свойств со снижением количества второй фазы в аустените.

Таблица 29. Механические свойства стали 05X21АГ15Н8МФЛ (пл.2 и пл.3) при 20 °С.

№	Термическая обработка	0,47% N (пл.2)					0,62% N (пл.3)				
		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	Ψ , %	КСУ, МДж/м ²	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	Ψ , %	КСУ, МДж/м ²
1	исходное литое	388	471	5	10	0,15	306	632	38		0,7
2		414	448	2	3	0,2	380	681	34		0,55
3	1100, 1ч, вода	413	689	45	61	2,175	395	702	35		2,15
4		423	695	42	62	1,8	460	760	47		2,275
5	1100, 4ч, вода	484	683	23	51	1,625	422	709	41	43	1,625
6		489	693	30	48		420	709	35	52	1,675
7	1100, 8ч, вода	467	679	27	48	2,475	408	655	39	52	2,25
8		405	651	38	49	2,125	423	712	45	47	2,375
	1150, 1ч, вода						503	709	30		
							397	706	42		
9	1200, 1ч, вода	423	702	35	53	2,2	420	750	44		1,625
10		436	675	27	52	2,125	391	723	45		2,025
11	1200, 1ч, вода (попек)	410	652	30	47	1,65					
12		424	580	18	15						
13	1200, 4ч, вода	408	656	32	47	2	407	691	48	53	1,925
14		394	681	43	53	2,125	407	657	38	49	2,275
	1200, 8ч, вода						432	694	39	48	2,1
							482	728	34	41	2,575
16	1200, 8ч, вода + 800, 10ч, воздух	404	581	16	13	0,3	454	723	25	29	0,675
17		421	575	14	12	0,275	439	618	19	24	0,9
18	1200, 1ч, вода + 800, 10ч, воздух + 1100, 30 мин, вода	432	712	43	56	2,25					
19		429	695	36	53	1,925					

Важно также отметить, что термически обработанная литая сталь не проявляет чувствительности к острому надрезу: разница в значениях между КСУ и КСВ либо практически отсутствует, либо не превышает разброса значений, характерного для литой структуры. Старение стали при температурах 800 °С приводит к снижению ударной вязкости, что связано с образованием в этих условиях охрупчивающей σ фазы, как было показано выше. Уровень предела текучести укладывается в стандартное отклонение от среднего значения для плавки.

Для учета различных температурных условий эксплуатации литых изделий, от низких климатических температур до температур перегретого пара, в перечень испытаний стали были включены испытания на ударный изгиб и растяжение при температурах -40 и -70°C, а также испытания на растяжение при температурах от -70 до 350°C. Их результаты (таблица 30), свидетельствуют, что сталь не подвержена хладноломкости и при охлаждении до -70°C. Видно также, что сталь

05X22AG15H8M2ФЛ с 0,47%N не только при комнатной, но и при повышенных температурах превосходит применяющиеся аустенитные литейные стали по прочности и по пластичности. Исследования твердости стали по Бринеллю после закалки от 1200°C (1 ч, вода) показали, что $HV_{ср}=204$ (180÷213), тогда как для сталей 12X18H9ТЛ и 12X18H12M3ТЛ $HV_{ср} = 156$ (129÷183). На рисунке 51 данные по прочности и пластичности новой литой стали 05X22AG15H8M2Л при повышенных температурах представлены в сравнении с аналогичными данными для классических коррозионностойких российских литейных и зарубежных *деформируемых* сталей. Примечательно, что новая литейная сталь превосходит по указанным характеристикам не только обычные литейные стали, но и деформируемые, с существенно более мелким размером зерна.

Таблица 30. Механические свойства стали 05X22AG15H8M2ФЛ (пл.1, 1200°C, 1 ч, вода) и применяющихся [126] литейных коррозионностойких аустенитных сталей при -70 ÷ 350°C

Сталь	Свойства	Температура испытания, °С						
		-70	-40	20	100	200	300	350
05X22AG15H8M2ФЛ	$\sigma_{0,2}$, МПа	558	506	427	-	229	214	211
	σ_B , МПа	841	851	739	-	575	547	542
	δ/ψ , %	24/25	47/50	36/53	-	55/57	45/39	47/52
	KCU, МДж/м ²	2,31	2,46	2,59	-	-	-	-
12X18H9ТЛ	$\sigma_{0,2}$, МПа			200	160	150	140	130
	σ_B , МПа			450	420	370	330	320
	δ/ψ , %			25/32	22	18	14	11
10X18H11БЛ	$\sigma_{0,2}$, МПа			200	165	140	130	125
	σ_B , МПа			450	-	-	-	-
	δ/ψ , %			25/35	-	-	-	-
12X18H12M3ТЛ	$\sigma_{0,2}$, МПа			220	170	160	150	140
	σ_B , МПа			450	450	400	360	340
	δ/ψ , %			25/30	27	23	18	16

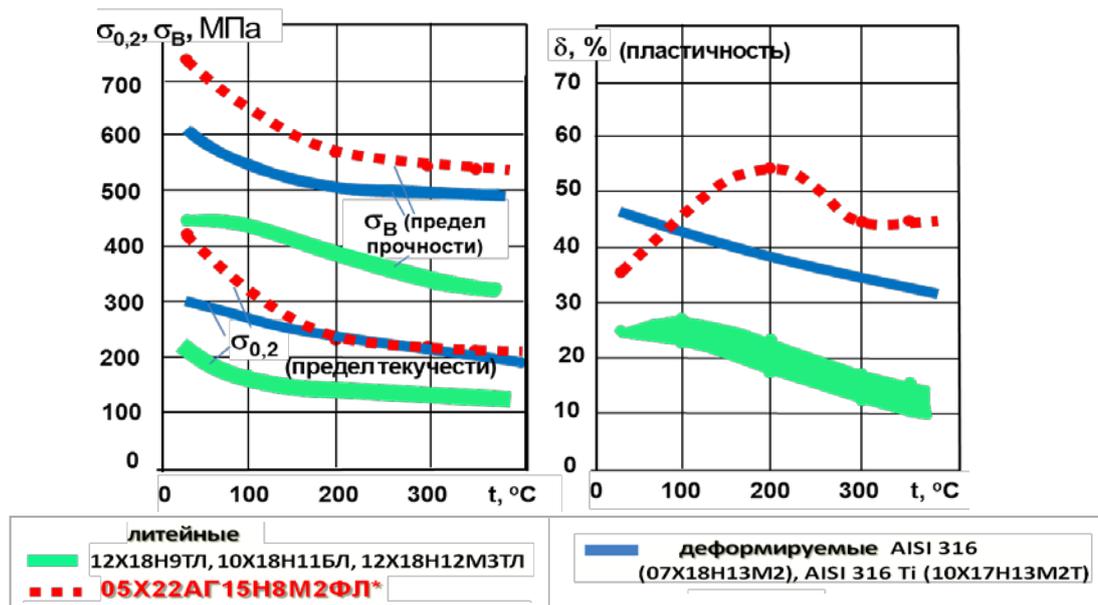
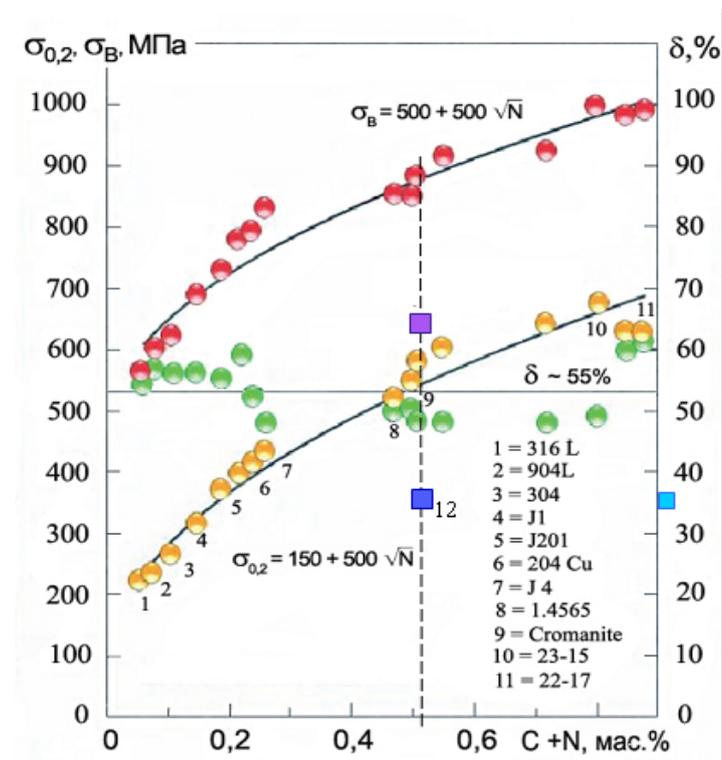


Рис.51 – Прочность и пластичность стали 05X22AG15H8M2ФЛ при повышенных температурах.

Таким образом, сталь 05X22АГ15Н8М2ФЛ после термической обработки обладает в широком интервале температур высокой механической прочностью, пластичностью и вязкостью, нечувствительна к надрезам, превосходя применяющиеся в РФ литейные аустенитные стали по пределу текучести в ~2 раза, по ударной вязкости в ~4,5 раза, по твёрдости – на ~25%.

Легирование азотом в количестве ~0,5%, в отсутствие охрупчивающей стали 05X22АГ15Н8М2ФЛ σ -фазы, позволяет обеспечить высокий уровень прочностных характеристик. На рис. 52 приведены экспериментальные данные по влиянию азота на прочность 11 зарубежных промышленных азотсодержащих деформируемых сталей в состоянии после обработки на твердый раствор (каковой является, например, отжиг 30-60 мин при 1050-1100°C с последующим охлаждением в воде). Размер зерна после такой обработки может составлять 20-100 мкм. Сопоставление характеристик прочности и пластичности у деформируемых сталей с ~0,5% N и исследованной в данной работе, литой стали 05X22АГ15Н8М2ФЛ даёт представление об уровне прочности, обеспечиваемом азотистым аустенитом **в отсутствие** упрочнения за счет зеренной структуры металла.



12 = 05X22АГ15Н8М2ФЛ: ■ - $\sigma_{0,2}$; ■ - σ_B ; ■ - δ

Рис. 52 – Влияние азота на прочность коррозионностойких сталей [91].

Действительно, поскольку в исследованной литой стали размер зерна весьма высок (превышает 500 мкм), на неё практически не действует механизм упрочнения, связанный с торможением дислокаций на границах зерен при пластической деформации, описываемый законом Петча-Холла: $\sigma_T = \sigma_0 + K \cdot d^{1/2}$ (где σ_T – предел текучести, d – размер зерна, σ_0 – внутреннее напряжение, которое необходимо для скольжения дислокаций в монокристалле, K — индивидуальная для каждого материала константа). Более низкая пластичность литой стали может быть связана с большим числом включений металлургического характера в исследованном лабораторном металле. С учетом этих соображений упрочнение аустенита литой стали может быть обусловлено:

- (1) твердорастворным упрочнением;
- (2) дисперсионным твердением.

Известно, что азот, являясь элементом внедрения в аустените, увеличивает параметр его кристаллической решетки (a , Å), обеспечивая тем самым твердорастворное упрочнение аустенита. В работе [127] для Fe-Cr-N сплавов с 14-21% Cr, легированных азотом в количестве до 1,3% была получена следующая зависимость увеличения этого параметра от концентрации азота (масс.%): a (Å) = 3,598+0,019·[%N].

При нагреве, по данным [8], диссоциация CrN начинается при 925 °С, с образованием вначале нитридов Cr₂N, а затем Cr. Согласно расчетной фазовой диаграмме, полученной в этой работе для стали пл.1 (рис.16) при 1100°С нитриды растворяются в аустените на ~80%, при ~1150°С процесс их растворения завершается. Закалка от температур 1100 и 1200 °С в воде должна фиксировать пересыщенное азотом состояние аустенитного твердого раствора, тогда как литая сталь, медленно охлаждавшаяся в форме из ХТС, может содержать азот и как элемент внедрения, так и в виде выделившихся при охлаждении частиц CrN.

Однако, данные ПЭМ (см. выше рис. 22, 36 б,в, 37 б,в, а также рис. 53) свидетельствуют о наличии в структуре стали наноразмерных частиц нитридов хрома не только в литом состоянии, но и – в большем количестве, как видно из рис.53, – в структуре закаленной после отжигов при 1100 и 1200 °С стали.

Соответственно, можно полагать, что прочность аустенита исследованной стали и в литом состоянии, и, особенно - в термически обработанном определяется действием обоих указанных механизмов упрочнения. При этом, поскольку в химическом составе стали присутствует ванадий, вполне возможно, что в структуре образуются именно нитриды (Cr,V)N.

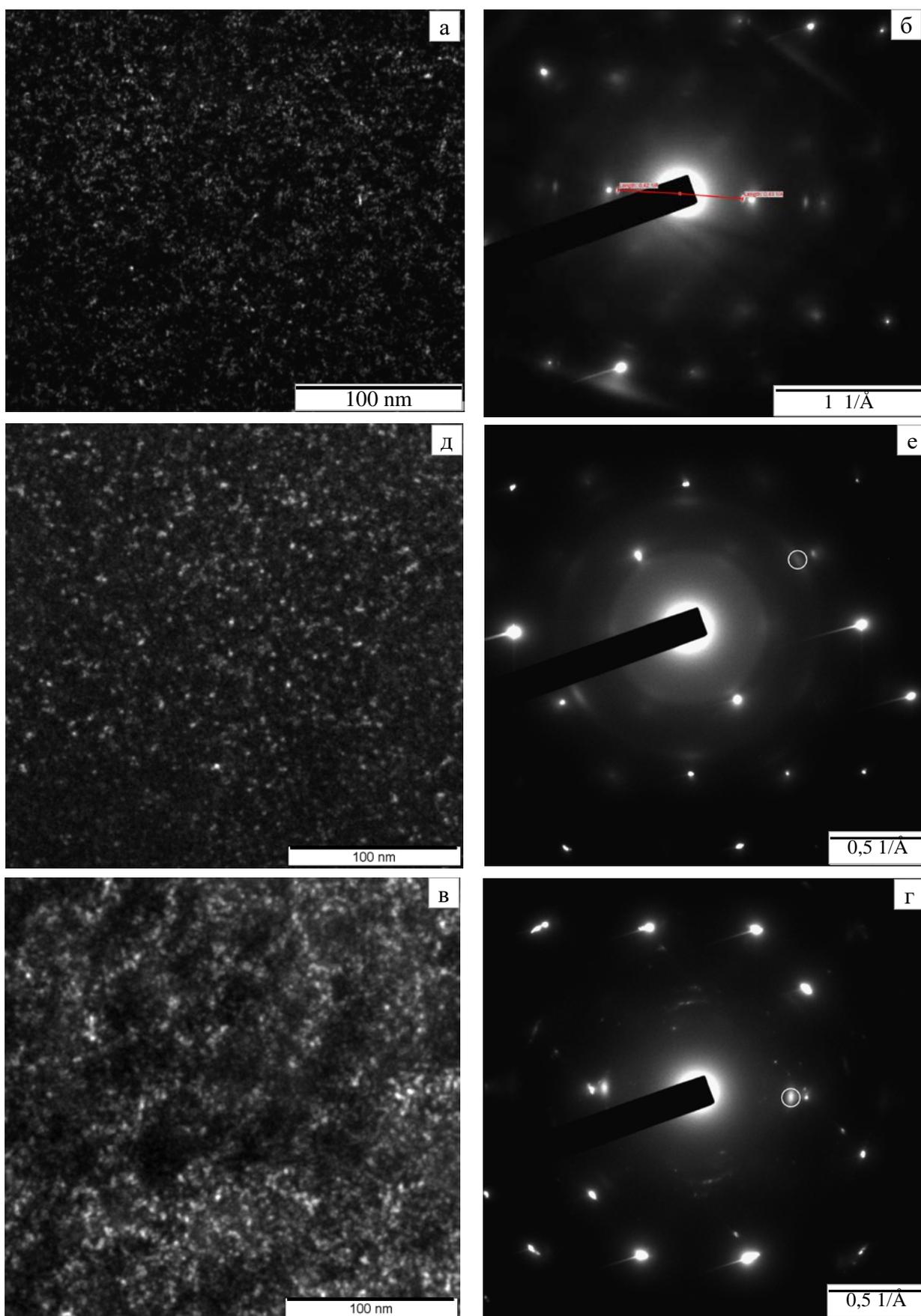


Рис.53. – Полученные на ПЭМ JEM 2100 при увеличении $\times 800\,000$ изображения тонкой структуры аустенита стали 05X22AG15N8M2ФЛ с наноразмерными частицами CrN: в литом состоянии (а,б); после закалки от 1100°C (в, г) и 1200°C (д,е); б, г, е – микродифракция с рефлексами аустенита и нитридов CrN.

Выводы по главе 4.

1. При высокотемпературных гомогенизирующих отжигах при 1100-1200 °С в литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ, содержащей включения σ -фазы, происходят процессы фазовых превращений:

- на первом этапе происходит диффузионное превращение σ -фазы с тетрагональной кристаллической решеткой в δ - феррит с ОЦК кристаллической решеткой. На месте σ -фазы образуется феррит, близкий по форме, размерам и химическому составу к σ -фазе. По сравнению с σ -фазой образовавшийся феррит содержит меньше хрома (на 2-4 %) и молибдена (от 0,3 до 1%) и больше никеля (на 2-3%). В термодинамически равновесном состоянии, согласно расчету, температура этого превращения составляет 800-870°С, в зависимости от состава стали в пределах марки. На практике, после нагрева при 1100 °С в течение 1 ч, в металле могут оставаться отдельные частицы σ -фазы размером не более 1-4 мкм;

- на втором этапе в результате диффузии хрома аустенит на межфазной границе « γ/δ » обогащается хромом до концентрации, при которой аустенит становится неравновесным и превращается в феррит. Происходит продвижение фронта феррита вглубь зерен аустенита. При длительном гомогенизирующем отжиге в результате диффузионного перераспределения хрома его концентрация в феррите снижается, происходит растворение феррита в аустените. Полнота превращения $\delta \rightarrow \gamma$ тем больше, чем выше температура и больше длительность гомогенизирующего отжига.

2. Поскольку повышение содержания азота в исследованной литой стали снижает содержание в ней σ -фазы, в термически обработанной (отжиг 1-2 ч при 1100-1200°С, охлаждение в воде) стали с повышенным содержанием азота (пл.3, 0,62% N) содержание феррита ниже, чем в стали с более низким содержанием азота (пл.1 и 2 с 0,47%N).

3. После термической обработки сталь 05X22AG15H8M2ФЛ обладает в широком интервале температур высокой механической прочностью ($\sigma_{0,2} = 400-430$ МПа; $\sigma_B = 670-700$ МПа), пластичностью и вязкостью ($\delta = 34-40\%$, $\psi = 50-52\%$, $KCU = 2,0-2,4$ МДж/м²) нечувствительна к надрезам, превосходя применяющиеся в РФ литейные аустенитные стали по пределу текучести в ~2 раза, по ударной вязкости в ~4,5 раза, по твердости – на ~25%.

4. Аустенит литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ не только в исходном литом состоянии, но и после гомогенизирующих отжигов при 1100-1200 °С и последующей закалки в воде, содержит многочисленные наноразмерные, когерентные кристаллической решетке аустенита, частицы нитридов CrN, (возможно, (Cr,V)N) размером 1-5 нанометров. Ввиду этого, вдвое более высокий предел текучести этой стали (~400 МПа), по сравнению с не содержащими азота сталями

типа X18H10, может быть объяснен не только твердорастворным упрочнением аустенита азотом, но и эффектом дисперсионного твердения, при котором частицы $(Cr,V)N$, создавая микроискажения в кристаллической решетке аустенита, должны затруднять процесс перемещения дислокаций при пластической деформации.

5. Изучение старения литой, предварительно гомогенизированной при высокотемпературном отжиге стали показало что:

5.1. Старение при 600 и 650°C литой стали, предварительно гомогенизированной при 1200 °C в течение 8 часов (с охлаждением в воде) приводит к появлению в стали структуры, которая на $\geq 99\%$ состоит из аустенита, участков феррита и сигма-фазы. Процесс выделения избыточных металлических фаз при старении при 600°C может быть описан как: $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$. При 650°C реакция $\delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$ подходит к своему окончанию. При этом вместе с тетрагональной σ -фазой Fe-Cr-Mo обнаруживается и родственная ей ОЦК χ -фаза $Fe_{18}Cr_6Mo_5$, являющаяся, возможно промежуточной фазой при превращении $\delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$

5.2. Старение при 800°C длительностью 10-20 ч стали после отжига при 1200 °C в течение 1 ч (с охлаждением в воде) приводит к появлению в стали структуры, которая после отжига содержит до 3,5% феррита, разветвленных выделений σ -фазы, морфология которых полностью соответствует морфологии σ -фазы в исходном литом состоянии, без термической обработки, и цепочек выделений σ -фазы по границам зерен

Глава 5. Исследование эксплуатационных свойств литейной стали: усталостной прочности, износостойкости и коррозионной стойкости.

5.1. Износостойкость стали после различных режимов термической обработки.

Изучена относительная износостойкость при абразивном изнашивании литой азотсодержащей стали 05X22AG15H8M2ФЛ (пл.1) в литом, частично и полностью гомогенизированном состоянии, в сравнении с износостойкостью стали Гадфильда (110Г13Л). Значения относительной износостойкости определяли по формуле (21) (см. раздел 2.3 «Методы исследования»).

Результаты испытаний стали пл.1 (0,47% N) и стали пл.3 (0,62% N) на абразивное изнашивание и данные по микротвердости на контактной поверхности образцов после испытаний на изнашивание приведены в таблице 31. Также в этих таблицах приведены данные по фазовому составу испытанных образцов.

Таблица 31. Результаты испытаний на абразивное изнашивание стали 05X22AG15H8M2ФЛ с различным содержанием азота (пл.1 и 3) в сравнении со сталью Гадфильда (110Г13Л)*.

Сталь	Режим обработки	Потеря массы, ΔМ, г	Относительная износостойкость, ε	Микротвердость после испытаний, Н ₅₀ изн.	Фазовый состав
Пл.1 (с 0,47% N)	Литой, без т/о	0,4977	1,09	4800	~92%γ + ~8% σ
	1200°C, 1 ч, охлаждение в воде	0,5725	0,94	4100	~95%γ + ~5% δ
	1200°C, 8 ч, охлаждение в воде	0,5583	0,97	4170	~100%γ
Пл.3 (с 0,62% N)	Литой, без т/о	0,5611	0,97	4110	~99%γ + ~1% σ
	1100°C, 1 ч, охлаждение в воде	0,5000	1,08	5130	~100%γ
	1150°C, 1 ч, охлаждение в воде	0,5407	1,0	4780	~100%γ
110Г13Л	Закалка от 1100 °С в воду	0,5407	1,0	5200	100%γ

Максимальную износостойкость, превышающую такую для стали 110Г13Л на 9 %, сталь 05X22AG15H8M2ФЛ имела при содержании 0,47% N, в литом состоянии, когда в образце испытанного аустенита присутствовало ~8% высокотвердой σ-фазы. Замена σ-фазы ферритом (~5%) в результате кратковременной термической обработки снизила износостойкость до 0,94%. При наличии в структуре стали ~100% аустенита более высокую износостойкость имела сталь пл.3 с повышенным содержанием азота $\varepsilon = 1,00-1,08$ (см. таблицу 31).

* Испытания проведены под руководством М.А. Филиппова (УрФУ, г. Екатеринбург)

По данным Л.Г. Коршунова [128], износостойкость сталей определяется не столько их исходной твёрдостью, сколько уровнем эффективной прочности поверхностного слоя, который достигается у данных материалов в процессе абразивного изнашивания. Он зависит от исходной твёрдости материалов и прироста твёрдости их активных слоев за счет наклёпа и фазовых превращений, происходящих в зоне фрикционного контакта.

Несмотря на то, что аустенит стали 05X22AG15H8M2ФЛ с низкой исходной твёрдостью не претерпевает мартенситного превращения при изнашивании, он обладает относительно высокой способностью к фрикционному упрочнению вследствие низкой энергии дефектов упаковки азотистого аустенита и на рабочей поверхности формируется вторичная структура с достаточно высокой микротвёрдостью.

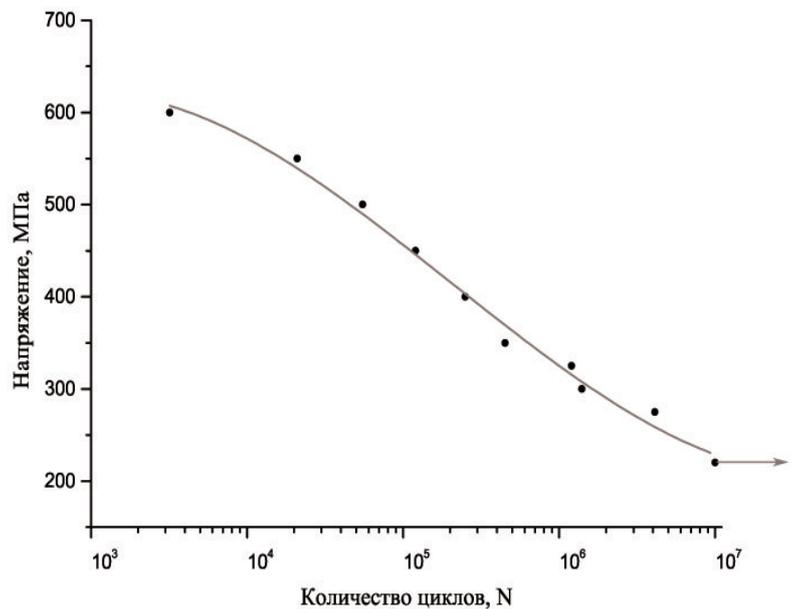
Исследуемая сталь обладает максимальной износостойкостью в литом немагнитном состоянии вследствие формирования несколько более высокого уровня эффективной прочности поверхностного слоя по сравнению с образцами после закалки (таблица 31). Ферромагнитность всех образцов сталей сохраняется на одном уровне до и после испытаний, т.е. в процессе изнашивания не образуется α -мартенсит деформации. По всей видимости, образование δ -феррита на месте σ -фазы немного снижает относительную износостойкость металла. Также снижение количества σ -фазы (в литом образце стали с N0,47 σ -фазы ~6%, а в образце с N-0,62 ~0,5%) понижает относительную износостойкость с 1,09 до 0,97%. В целом относительная износостойкость стали с повышенным содержанием азота немного выше, по-видимому за счет большего упрочнения поверхностного слоя аустенита. Величина «эффективной микротвёрдости», характеризующая сопротивление абразивному изнашиванию аустенитных сталей коррелирует с их износостойкостью, однако различия в износостойкости в разном структурном состоянии и микротвёрдости невелики, что связано, с жёстким режимом испытаний в условиях микрорезания твёрдыми абразивными частицами.

5.2 Циклическая прочность стали после оптимального режима термообработки

Испытания на усталостную прочность стали пл.2 проводили в структурном состоянии после отжига при 1200 °С (1 ч, охлаждение в воде), который, как было показано выше, привел к устранению σ -фазы из структуры стали в результате превращения $\sigma \rightarrow \delta$. Микроструктура (см. рис. 33) состоит из крупных, более 500 мкм, зерен аустенита и ~5 % феррита (по данным ферритометрии), имеющего микротвердость, близкую к микротвердости аустенита ($HV_{50} \sim 400$). В микроструктуре также присутствуют наноразмерные частицы $(Cr,V)N$, когерентные кристаллической решетке аустенита [118]. Литая сталь в этом структурном состоянии является существенно более пластичной и вязкой и имеет более высокий предел прочности ($\sigma_b \sim 690$ МПа) (таблица 29). С учетом данного результата заготовки образцов для испытаний на усталостную прочность были подвергнуты этой же термической обработке (1200 °С, 1 ч, охлаждение в воде).

На рис. 54 представлена кривая усталости литой стали 05X21АГ15Н8МФЛ. Она построена на основании испытаний в диапазоне напряжений от 225 до 600 МПа и характеризует долговечность в области малоциклового усталости (до 10^5 циклов нагружения) и в области многоциклового усталости (рис. 54).

Рис. 54 – Кривая усталости плоских литых образцов литой стали 05X22АГ15Н8МФЛ (1200 °С, 1 ч, охлаждение в воде) в условиях повторного растяжения.



В изученном интервале напряжений кривая усталости не имеет выхода на горизонтальный участок. С понижением прикладываемого напряжения долговечность возрастает. При напряжении 225 МПа сталь способна выдержать около 10^7 циклов нагружения по вышеуказанной схеме. Следует отметить, что область малоциклового усталости этой стали плавно переходит в область многоциклового усталости и при этом не наблюдается существенного разброса экспериментальных данных.

Тот факт, что у литой стали такая плавная кривая усталости свидетельствует о том, что в её структуре нет крупных дефектов, а также о том, что в ней не происходит образование мартенсита деформации под воздействием приложенных напряжений. Его отсутствие в структуре образца, испытанного при максимальном напряжении 600 МПа, подтверждено при исследовании микроструктуры рабочей части вблизи зоны разрушения (рис. 55 а, б). Рис. 55 б иллюстрирует также роль границ зерен аустенита, межфазных границ «аустенит/феррит» и включений металлургического характера в зарождении и распространении трещин.

Результаты усталостных испытаний литых образцов сравнивали с данными ранее проведенных испытаний на цилиндрических горячекованных и плоских горячекатаных образцах стали 05X22АГ15Н8МФШ с 0,5% N [129] (см. рис. 56). Наибольший предел усталостной циклической прочности имеют цилиндрические горячекованные, с последующей закалкой, образцы (1 на рис. 56). Для плоских образцов той же стали результаты несколько ниже (2 на рис. 56). (При испытании на усталость цилиндрических образцов при максимальном напряжении работают только поверхностные слои; в то время как в плоских образцах напряжение распределяется равномер-

но по всему сечению «рабочей» части; дополнительным концентратором напряжений выступают кромки образцов, на которых чаще всего и происходит зарождение трещин) В условиях малоциклового усталости (до $\sim N=6 \cdot 10^4$ циклов) литая сталь 05X21АГ15Н8МФЛ не уступает горячедеформированной (3 на рис. 56), а до $\sim N=5 \cdot 10^5$ циклов превосходит классические аустенитные деформируемые стали SUS 304N и SUS 304 (см. кривые 4 и 5 на рис. 56).

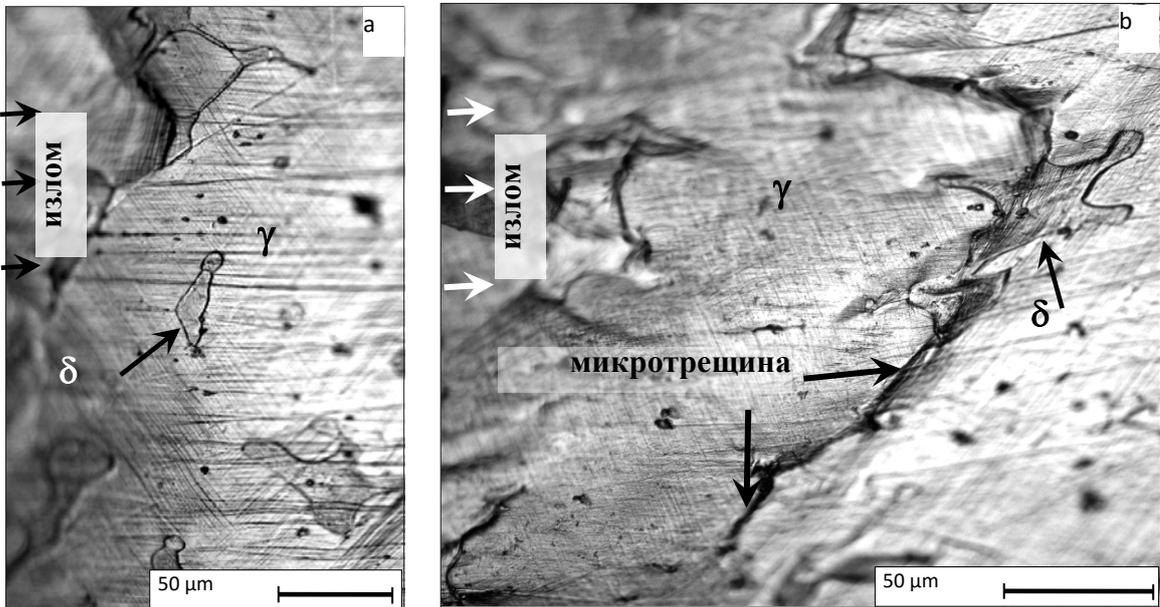


Рис. 55 – Микроструктура поверхности рабочей части образца, испытанного при 600 МПа, вблизи зоны разрушения.

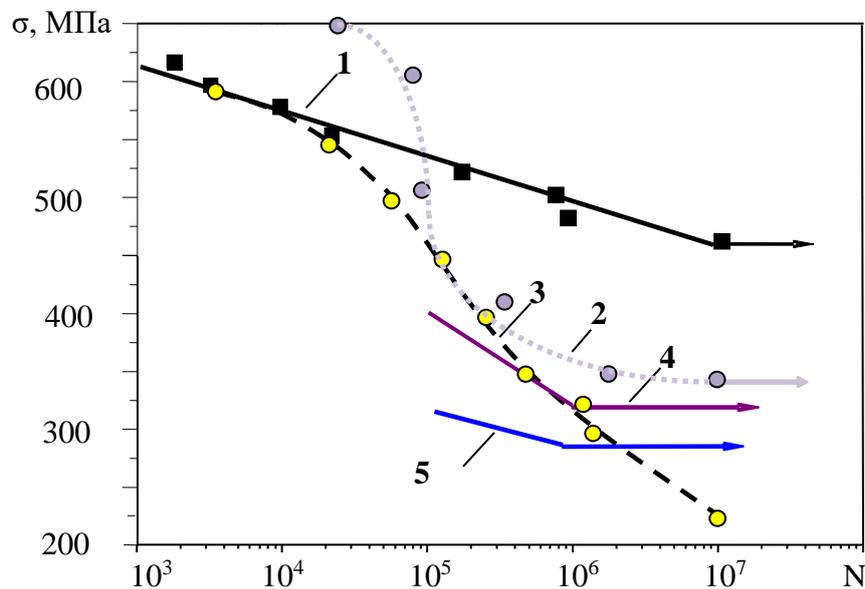


Рис. 56 – Сравнительные результаты усталостных испытаний.

1, 2 – сталь 05X22АГ15Н8МФШ с 0,5%N [129], 3 – сталь 05X21АГ15Н8МФЛ с 0,47% N, 4 - SUS 304N; 5 - SUS 304:

1 – горячая ковка при 1100°C, нагрев до 1100°C, закалка в воде, гладкие цилиндрические образцы; 2 - горячая прокатка при 1100°C, нагрев до 1150°C, закалка в воде, плоские образцы; 3 – литое состояние, нагрев до 1200°C, закалка в воде, плоские образцы
4, 5 – деформация, закалка на воздухе, гладкие цилиндрические образцы

На рис. 57 и 58 представлены фрактографические особенности механизма усталостного разрушения исследованной литой азотсодержащей стали 05X21АГ15Н8МФЛ. При напряжении близком к пределу выносливости ($\sigma_{\max} = 275$ МПа, область многоциклового усталости) зона зарождения усталостной трещины находится на одном из углов поверхности разрушения (рис. 57, а) и связана с пластичным механизмом распространения трещины по смешанным модам разрушения. И уже на этой стадии отчетливо видна усталостная бороздчатость, связанная с прерывистым характером распространения усталостной трещины (рис. 57, б). На стадии стабильного роста трещины наблюдается характерный гребенчатый рельеф, вдоль которого наблюдается распространение усталостной трещины с типичными вязкими усталостными бороздками. Расстояние между отдельными бороздками составляет $\sim 0,3$ мкм (рис. 57, в, г). На стадии ускоренного роста трещины по-прежнему наблюдается вязкий бороздчатый рельеф поверхности разрушения, но рельеф поверхности более грубый, что связано с влиянием границ зерен на механизм разрушения (рис. 57, д, е). Статический долом поверхности разрушения связан с участками квазискола (рис. 57, ж) и областями с типичным вязким ямочным разрушением. Причем из рис. 57, з видно, что на формирование вязких ямок влияет циклический характер деформирования (отчетливо видна усталостная бороздчатость).

При $\sigma_{\max} = 500$ МПа, разрушение происходит в области малоциклового усталости, в зоне зарождения усталостной трещины наблюдается более развитый рельеф поверхности разрушения, чем в случае разрушения при $\sigma_{\max} = 275$ МПа. Однако, и в этом случае наблюдается типичный вязкий рельеф с усталостными бороздками, расстояние между которыми составляет ~ 1 мкм (рис. 58, а, б). Зона стабильного распространения усталостной трещины, как и в случае многоциклового нагружения, характеризуется наличием гребенчатого рельефа с усталостными бороздками (рис. 58, в - д). Расстояние между бороздками в этой зоне возрастает по сравнению с зоной зарождения трещины и составляет ~ 2 мкм. В зоне ускоренного развития усталостной трещины исчезает гребенчатый характер разрушения и на вязкий усталостный характер разрушения сказывается влияние границ зерен (рис. 58, е). На рис. 58, ж представлена область перехода от усталостного характера разрушения, связанного с бороздчатым рельефом, к статическому вязкому ямочному разрушению. Характер статического долома представлен на рис. 58, з.

Таким образом, исследована структура, статическая и циклическая прочность аустенитной коррозионностойкой литой стали 05X22АГ15Н8МФЛ. Приведено сравнение результатов испытаний данной стали после оптимальной термообработки на циклическую прочность с классическими аустенитными коррозионностойкими сталями типа AISI 304, 12X18Н10Т и похожей марки стали в состоянии после горячего деформирования. Показано, что литая сталь 05X21АГ15Н8МФЛ имеет весьма высокий предел усталости ~ 225 МПа.

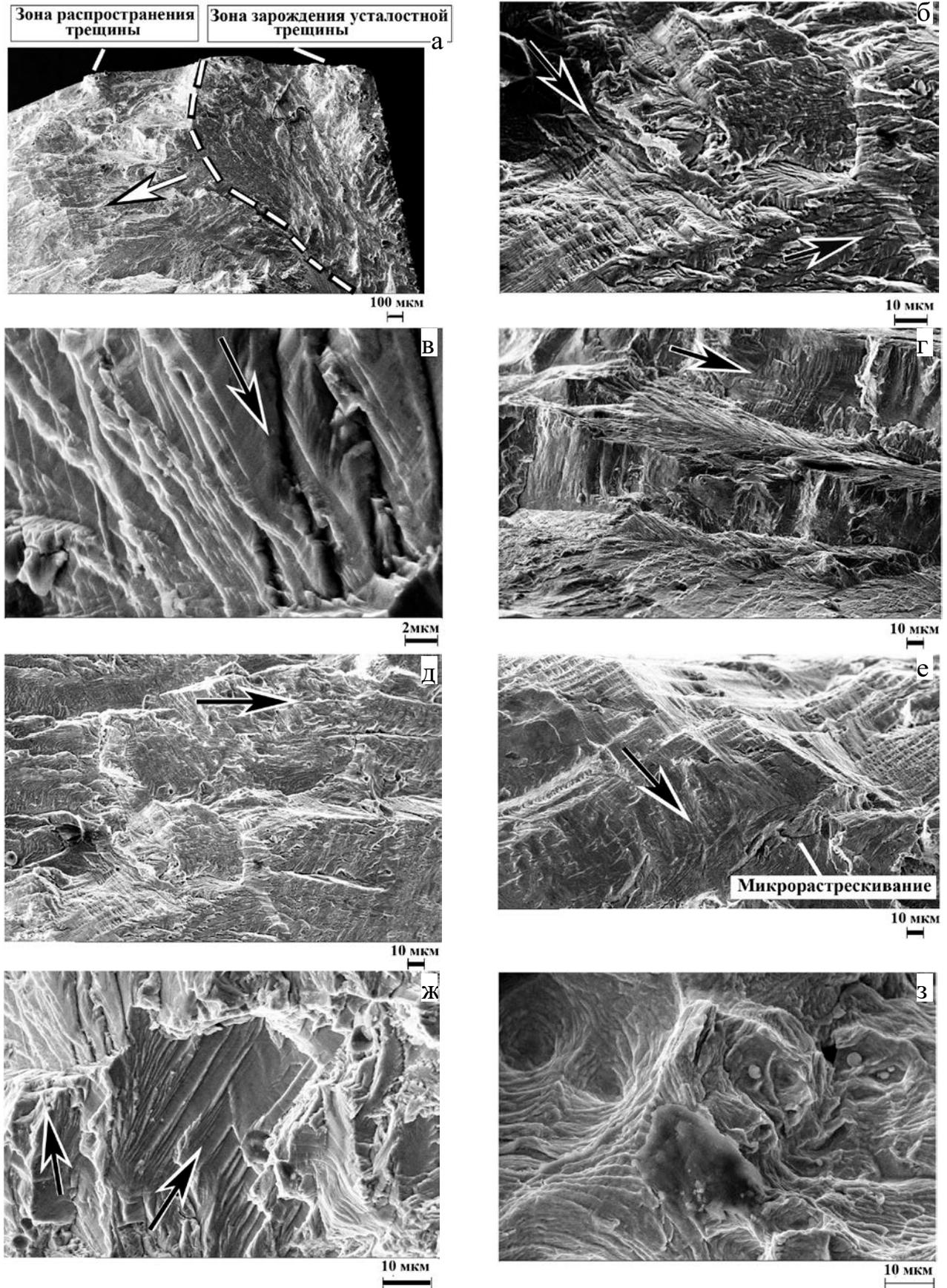


Рис. 57 – Фрактография усталостного разрушения литой стали при 275 МПа (4,2 · 10⁶ циклов до разрушения).

Стрелками указано направление распространения усталостной трещины.

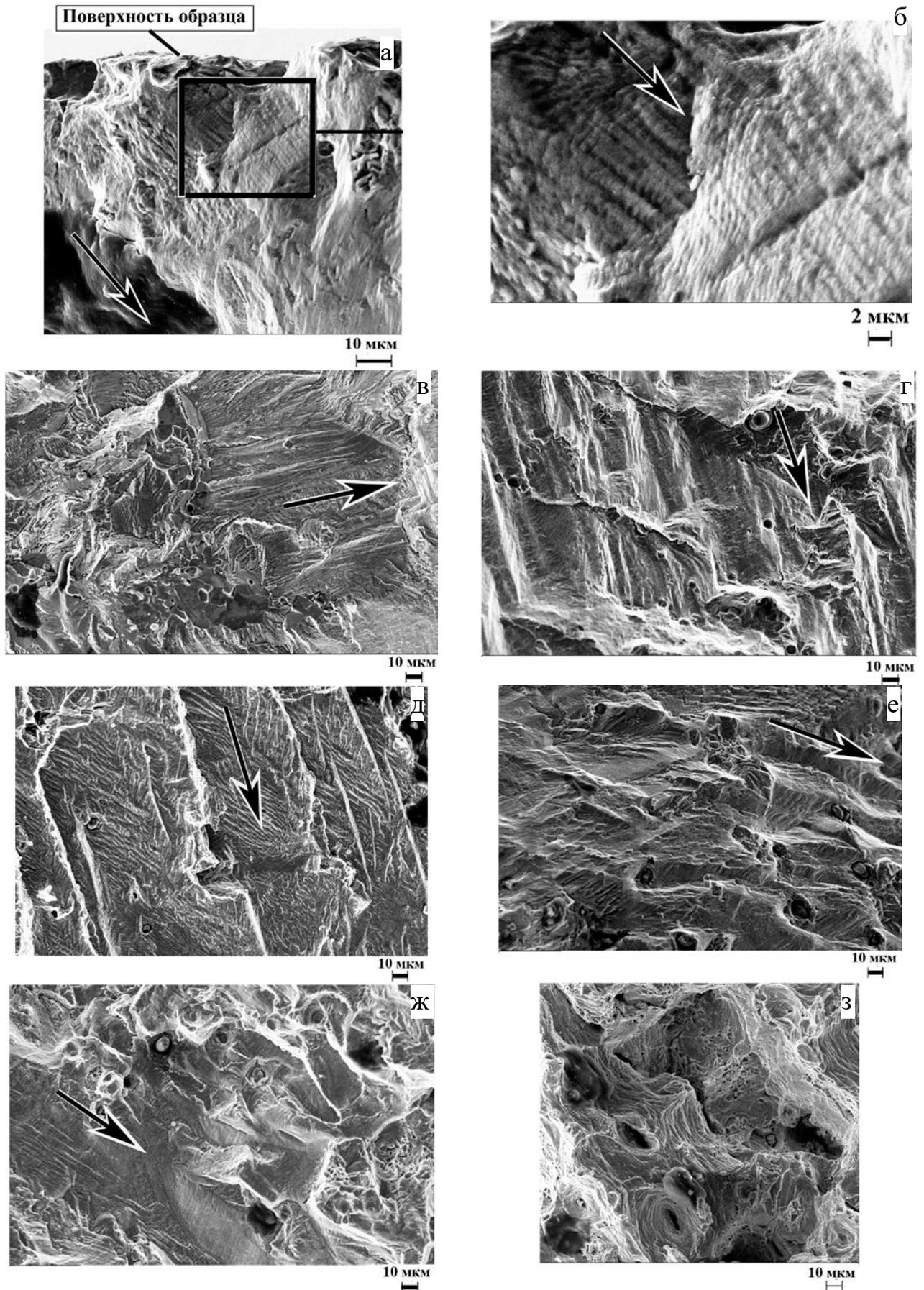


Рис. 58 – Фрактография усталостного разрушения литой стали при 500 МПа ($5,2 \cdot 10^4$ циклов до разрушения). Стрелками указано направление распространения усталостной трещины.

5.3 Исследование коррозионной стойкости стали

На межкристаллитную коррозию (МКК) испытывали образцы стали пл. 1 в исходном литом и термически обработанном состоянии (1200°C, 1ч, вода).

Установленное отсутствие включений нитридов и карбидов по границам зерен литой стали и стали после термообработки должно было гарантировать сталь от МКК (рис. 21, 32). Действительно, при осмотре испытанных на МКК образцов даже в литом, наиболее неоднородном структурном состоянии, загиб на угол 90° показал отсутствие трещин не только на образце, не экспонированном в коррозионной среде, но и на испытанных образцах. Сталь в состоянии после отжига при 1200°C тем более не проявляла признаков МКК [130, 131].

При испытаниях на питтинговую коррозию (ПК) сравнивали литые образцы после термообработок: (1) отжиг при 1200°C, 1 ч, закалка в воде и (2) отжиг при 1200°C, 1 ч, закалка в воде + провоцирующее старение при 700°C, 100 ч. (Влияние старения на сталь 05X22AG15H8MФЛ подробно описано в пункте 4.2. Структура стали после термообработки 1200 °C, 1ч + 700 °C, 100 ч похожа на структуру стали после 1200 °C, 1ч + 800 °C, 20 ч – рис. 47).

Результаты осмотра поверхности испытанных образцов на предмет наличия и интенсивности поражения ПК, в зависимости от длительности выдержки в растворе трихлорида железа и температуры испытания приведены, соответственно, в таблицах 32 и 33 и на рис. 59. Из представленных в таблице 32 данных видно, что при 25 °C, с увеличением длительности выдержки от одного до 10 ч, не прослеживается практической разницы в стойкости против ПК литого металла в закаленном состоянии и металла после закалки и дополнительного провоцирующего старения.

Таблица 32. Результаты визуального осмотра поверхности образцов литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ после испытаний на стойкость к ПК после двух видов термической обработки: 1 – отжиг при 1200°C, 1 ч, закалка в воде; 2 – отжиг при 1200°C, 1 ч, закалка в воде + провоцирующее старение при 700°C, 100 ч.

№	ТО	Длительность выдержки в растворе, час			
		1	2	5	10
1	отжиг при 1200°C, 1 ч, закалка в воде	Очагов ПК не обнаружено	Очагов ПК практически нет	Очагов ПК практически нет. Микроучастки растрыва поверхности	Единичные неравномерно распределенные очаги ПК
2	отжиг при 1200°C, 1 ч, закалка в воде + провоцирующее старение при 700°C, 100 ч				

Таблица 33. Стойкость стали 05X22AG15H8M2ФЛ после отжига при 1200°C, 1 ч, закалка в воде и отжига при 1200°C, 1 ч, закалка в воде + провоцирующее старение при 700°C, 100 ч. против ПК при 35-50°C

t, °C	τ, ч	ТО	Внешний вид поверхности образца	СПП*, %/ балл стойкости
35	5	1200 °C, 1ч, вода	Мельчайшие очаги ПК	0,3 / 8
		1200 °C, 1ч, вода + 700 °C, 100 ч	Питтинги, как у закаленной структуры	
	10	1200 °C, 1ч, вода	Множественные мельчайшие очаги ПК	1,0 / 6
		1200 °C, 1ч, вода + 700 °C, 100 ч		
45	5	1200 °C, 1ч, вода	Неравномерно распределенные очаги ПК разного размера	16 / 3
		1200 °C, 1ч, вода + 700 °C, 100 ч		
50	5	1200 °C, 1ч, вода	Множественные очаги ПК	33 / 2
		1200 °C, 1ч, вода + 700 °C, 100 ч		

* СПП – степень поражения поверхности по шкале ASTM DIN 610

Согласно шкалам стандарта ASTM DIN 610 коррозионную стойкость к ПК оценивают по 10-бальной шкале размеров площади поражений поверхности (в %). Оценка ~8 баллов дается при площади поражения 0,1%. На поверхности в этом случае инициируются отдельные линейные очаги ПК. Именно такую картину наблюдали при испытании 10 ч. Провоцирующий нагрев не ухудшил стойкость стали к ПК: внешний вид закаленных и состаренных образцов после испытаний совершенно одинаков, низкая степень поражения свидетельствует о стойкости литой стали к ПК при данных условиях испытаний.

С повышением температуры испытательного раствора до 35-50°C интенсивность ПК возрастает. При этом следует особо отметить, что различия в коррозионном поведении между сталью в закаленном и состаренном состоянии также не наблюдалось, внешний вид образцов был одинаковым (табл. 33). Размеры очагов поражения при температуре 35°C остаются мелкими при сроке испытания до 5 ч. С увеличением длительности воздействия среды с температурой 35°C возрастает интенсивность ПК, и, по шкале ASTM DIN 610, она составляет 1% (балл стойкости 6). При испытании 5 ч при 45°C иммунитет к ПК резко снижается (до балла 3), на поверхности наряду с мельчайшими микроочагами инициируются очаги ПК. Исходя из рис. 59, можно считать, что для литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ, имеющей ЭСП = 33,2, в закаленном, а также и состаренном состоянии величина критическая температура питтингообразования составляет $t_{крит. П} = 43°C$ (рис. 59). С повышением температуры испытания до 70-80°C происходит интенсивное общее растворение поверхности образцов, потенциал питтингообразования снижается по причине превалирования скорости общей коррозии над скоростью роста питтингов. (Следует учитывать, что при оценке стойкости к питтинговой коррозии металла литого изделия инициирование очагов ПК определяется не только природой стали, то есть плавочным химическим составом, но и (в определенной степени) наличием микродефектов отливки.

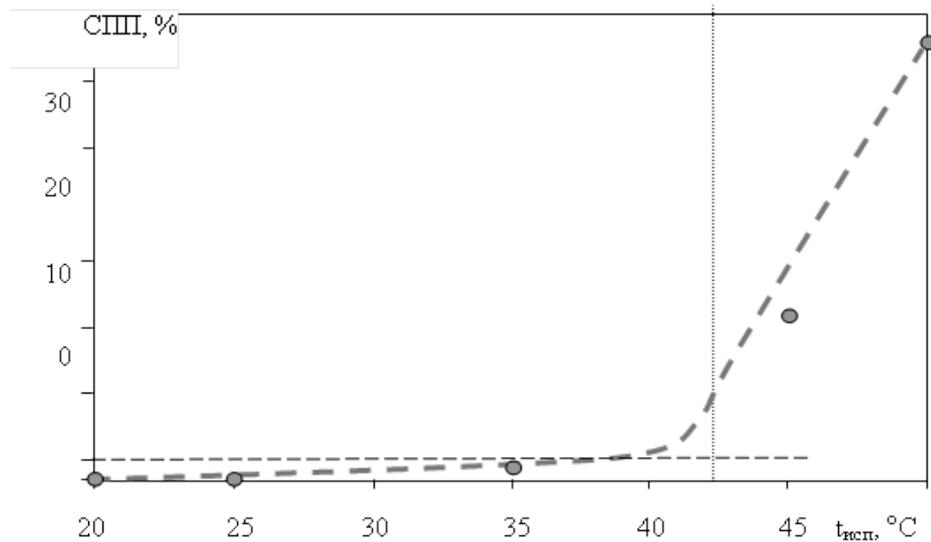


Рис. 59 – Влияние температуры испытаний в 10% FeCl₃ (5 ч) на степень поражения питтинговой коррозией (СПП) образцов стали 05X22AG15H8M2ФЛ

Сравнение свойств стали 05X22AG15H8M2ФЛ с известной сталью AISI 316 (табл. 34) показало, что новая литейная азотистая сталь значительно превосходит сталь AISI 316 по сопротивлению ПК – коэффициент ЭСП – 33 против 24 (у стали AISI 316) и критической температуре питтингообразования.

Таблица 34. Сравнение свойств коррозионной стойкости сталей 05X22AG15H8M2ФЛ и стали AISI 316

Марка	%Cr	%Mo	%N	ЭСП ¹	КТП (°C)
AISI 316	16,5	2,1	0,05	24,2	15 ²
05X22AG15H8M2ФЛ	22	1,5	0,5	33	43 ³

¹ Эквивалент стойкости к питтингообразованию, $ЭСП = \%Cr + 3.3\%Mo + 16\%N$
Критическая температура питтингообразования, КТП:

² по ASTM G-48A (за 72 ч в 6% р-ре FeCl₃); ³ по ГОСТам РФ, за 5 ч в 10% р-ре FeCl₃)

Таким образом, можно заключить, что: (1) металл отливки первой плавки (N – 0,47%) стали 05X22AG15H8M2ФЛ и в литом состоянии, и после частично гомогенизирующего структуру отжига при 1200°C (1 ч, вода), не склонен к МКК, ввиду отсутствия включений частиц избыточных фаз на границах зерен и иных структурных элементов литого металла (2). Исследованная сталь в состоянии после закалки (1200°C, 1 ч) и закалки с последующим старением 100 ч при 700°C при ускоренных испытаниях в 10% растворе FeCl₃ по ГОСТ 9.812-89 при температуре 25°C и длительности экспозиции в среде до 10 ч, а также при испытаниях при 35°C, 5 ч, не проявляет склонности к ПК. (3) Для изученной стали (с ЭСП = 33,2), в состоянии после закалки, закалки и старения установлена критическая температура питтингообразования КТП=45°C.

Выводы по главе 5:

1. Износостойкость. Анализ результатов испытаний относительной износостойкости показывает, что износостойкость стали 05X22AG15H8MФЛ находится на одном уровне, и в некоторых случаях превышает таковую для стали 110Г13Л. Увеличение концентрации азота в стали с 0,47 до 0,62 % ведет к увеличению износостойкости в термообработанном состоянии. Сталь с N – 0,62% превышает по износостойкости сталь 110Г13Л на 8%.

2. Циклическая прочность. Благодаря легированию азотом литая сталь аустенитного класса 05X22AG15H8MФЛ после обработки на твердый раствор имеет предел выносливости на базе 10^7 циклов 225 МПа, равный или близкий к пределу текучести традиционных горячедеформированных, обработанных на твердый раствор, коррозионностойких сталей типа 18-10. Область малоциклового усталости этой стали плавно переходит в область многоциклового усталости что свидетельствует о том, что в её структуре нет крупных дефектов, а также о том, что в ней не происходит образование мартенсита деформации под воздействием приложенных напряжений

3. Коррозионная стойкость. Металл отливки новой высокоазотистой (0,47% N) стали 05X22AG15H8M2ФЛ и в литом состоянии, и после частично гомогенизирующего структуру отжига при 1200°C (1 ч, вода), не склонен к МКК, ввиду отсутствия включений частиц избыточных фаз на границах зерен и иных структурных элементов литого металла. Исследованная сталь в состоянии после закалки (1200°C, 1 ч) и закалки с последующим провоцирующим старением (700 °C, 100 ч) при ускоренных испытаниях в 10% растворе FeCl₃ по ГОСТ 9.812-89 при температуре 25°C и длительности экспозиции в среде до 10 ч, а также при испытаниях при 35°C, 5 ч, не проявляет склонности к ПК. Для изученной стали (с ЭСП =33,2), в состоянии после закалки, закалки и старения установлена критическая температура питтингообразования КТП=43°C. Сравнение свойств стали 05X22AG15H8M2ФЛ с известной сталью AISI 316 показало, что новая литейная азотистая сталь значительно превосходит сталь AISI 316 по сопротивлению ПК – коэффициент ЭСП – 33 против 24 (у стали AISI 316) и критической температуре питтингообразования.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Предел текучести применяющихся литейных аустенитных сталей не превышает 290 МПа. Для повышения прочности, коррозионной- и износостойкости литого Cr-Ni-Mn-Mo аустенита предложено его легирование азотом в количестве ~0,5%, выбрана базовая композиция 05X22AG15H8M2Ф для разработки высокопрочной литейной стали. С использованием расчётов содержания азота в твердом металле и выбранных эмпирических критериев наличия/отсутствия феррита и карбидов хрома, проведена предварительная оценка возможности получения у стали (при варьировании содержания ЛЭ) аустенитной, без феррита и карбидов $Cr_{23}C_6$, структуры, при наличии у стали $ЭСП = \%Cr + 3.3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N \geq 31$.

2. Впервые проведено систематическое исследование литой макро- и микроструктуры, фазового состава, особенностей кристаллизации в форме из ХТС, эволюции литой структуры при термической обработке стали 05X22AG15H8M2ФЛ и её модификаций с 0,47-0,62%N. Показано, что литом аустените этих сталей присутствует от 17 до 1 об.% σ -фазы (Fe – 29 Cr- 2,4 Мо - 12 Mn- 3,5 Ni, мас.%) и наноразмерные нитриды типа CrN, отсутствуют карбиды $Cr_{23}C_6$. Количество образовавшейся σ -фазы коррелирует с определенным для равновесного состояния с использованием программы Thermo Calc. Подтверждено, что используя выбранные в работе критерии наличия/отсутствия феррита и карбидов, можно обеспечить отсутствие в структуре литой стали карбидов $Me_{23}C_6$, δ -феррита.

3. Наличие в аустените литой стали высокотвердых кристаллов σ - фазы снижает вязкость и пластичность стали. Для сталей 05X(21-22)AG15H8M(1-2)ФЛ установлена степень влияния азота на подавление образования σ -фазы, что позволяет повысить ударную вязкость стали– в 5-7 раз, пластичность более чем в 10 раз; соответственно, реализуется более высокий (на 230 МПа) уровень предела прочности стали в литом состоянии.

4. При нагреве литой стали выше 800-870°C происходят превращения $\sigma \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$; полнота превращения $\delta \rightarrow \gamma$ зависит от температуры и длительности термической обработки. После ТО сталь 05X21AG15H8MФЛ обладает при -70 ÷ +350°C высокой механической прочностью, пластичностью и вязкостью, нечувствительностью к надразам. При 20°C сталь превосходит применяющиеся в РФ литейные аустенитные стали: по пределу текучести в ~2 раза, по ударной вязкости в ~4,5 раза, по твёрдости – на ~25%. Высокая статическая и усталостная прочность стали после ТО обусловлена твердорастворным упрочнением аустенита азотом и дисперсионным твердением наноразмерными (1 - 5 нм) частицами нитридов CrN, ((Cr,V)N), когерентными кристаллической решетке аустенита.

5. Аустенит стали 05X21АГ15Н8МФЛ с относительно низкой исходной твёрдостью не претерпевает мартенситного превращения при изнашивании. Вследствие низкой ЭДУ марганцовистого высокоазотистого аустенита его фрикционное упрочнение обеспечивает износостойкость на уровне стали Гадфильда 110Г13Л.

6. Сталь 05X21АГ15Н8МФЛ 0,47% N и в литом состоянии, и после отжига при 1200°С с закалкой в воду не склонна к МКК. Провоцирующий нагрев аустенита (старение 8 ч при 600 и 650°С) вызывает его распад по схеме: $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \gamma' + \sigma$, с выделением субмикронных и микронных частицы σ -фазы. Однако даже после старения 100 ч при 700°С сталь не склонна к ПК при испытаниях в 10% растворе FeCl₃ (35°С, 5 ч). Установлена критическая температура питтингообразования: КТП=43°С.

7. На основе расчетов и экспериментальных исследований разработана для промышленного использования марка 05X21АГ15Н8МФЛ с ~0,5% N (патент РФ № 2445397, 20.03.2012 г.), обоснованы режимы её выплавки и термической обработки. Проводится подготовка к внедрению стали.

Список литературы

-
- 1 М.В. Костина, О.А. Банных, С.О. Мурадян. Разработка новой литейной высококоррозионностойкой и высокопрочной аустенитной стали, легированной азотом. Часть 1. Анализ свойств известных коррозионностойких литейных сталей. М., Заготовительные производства в машиностроении, 2011, №3, с.31-38
 - 2 ГОСТ 977-88. Отливки стальные. Общие технические условия.
 - 3 Нехендзи Ю.А. Стальное литье. М.: Metallurgizdat, 1948
 - 4 М.В. Приданцев, Н.П. Талов, Ф.Л. Левин. Высокопрочные аустенитные стали. - М.: Metallurgiya, 1969. - 248 с.
 - 5 Солнцев Ю.П., Борзенко Е.И., Вологжанина С.А. Материаловедение. Применение и выбор материалов. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. – 200 с.
 - 6 Справочные данные сайта MatWeb's - searchable database of material properties, (<http://www.matweb.com>), см.: <http://www.matweb.com/Search/MaterialGroupSearch.aspx?GroupID=239>
 - 7 Публикация, размещенная на Интернет-сайте журнала Stainless Steel World (ISSN 1383 7184): <http://www.stainless-steel-world.net/pdf/11022.pdf>
 - 8 K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai. Recent developments in stainless steels // Materials Science and Engineering R 65 (2009) 39–104
 - 9 А.М. Паршин. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионностойких сталей и сплавов. Челябинск, «Металлургия», Челябинское отд., 1988, 656 с.
 - 10 Béla Leffler, Stainless steel and their properties, Outokumpu. <http://www.outokumpu.com>.
 - 11 ASM International, Metals Handbook, Tenth Edition, Volume 1, Metals Park, Ohio, 1990, pp. 914, 917
 - 12 Stein G., Menzel J., Dorr H. Industrial manufacture of massively nitrogen-alloyed steels / HNS-88, Institute of Metals, London, pp. 32-38
 - 13 Uggowitzer P., Magdowski R, Speidel M.O. Nickel free high nitrogen austenitic steels. //ISIJ International, 1996, v.36, №7, p. 901-908
 - 14 Greenfield P., Beck P. Sigma Phase in Binary Alloys // Journ. Metals, 1954, V.6, №2, Pt.2, p. 253-257
 - 15 Н.Ф. Лашко, Л.В. Заславская, М.Н. Козлова, Г.И. Морозова, К.П. Сорокина, Е.Ф. Яковлева. Физико-химический фазовый анализ сталей и сплавов, Изд. 2-е, М., Metallurgiya, 1978, 336 с
 - 16 Chih-Chun Hsieh and Weite Wu, “Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels,” ISRN Metallurgy, vol. 2012, Article ID 732471, 16 pages, 2012. doi:10.5402/2012/732471
 - 17 A.F. Padilha and P.R. Rios, “Decomposition of austenite in austenitic stainless steels”, ISIJ International, vol.42, no.4, pp.325-337, 2002.

-
- 18 B. Weiss and R. Stickler, "Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel", *Acta Metallurgica*, vol.3, pp. 851-866, 1972
- 19 E. Folkhard. *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. Springer, New York, NY, USA, 1988
- 20 G. Sasikala, S.K. Ray, S.L. Mannan. Kinetics of transformation of delta ferrite during creep in a type 316(N) stainless steel weld metal // *Materials Science and Engineering: A* vol. 359 issue 1-2 October 25, 2003. p. 86 - 90
- 21 J.M. Vitek, S.A. David. The sigma phase transformation in austenitic stainless steel // *Welding Journal* 65 (1986) 106-111s.
- 22 S.A. David, J.M. Vitek, D.J. Alexander. Embrittlement of austenitic stainless steel welds // *Journal of Nondestructive Evaluation* 15 (1996) 129-135
- 23 J. Barcik. Mechanism of σ -phase precipitation in Cr-Ni austenitic steels // *Materials Science and Technology*, Volume 4, Number 1, January 1988, pp. 5-15(11)
- 24 T. Sourmail, H.K.D.H. Bhadeshia. Modelling simultaneous precipitation reactions in austenitic stainless // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 27 (2003) 169-175
- 25 Y. S. Sato and H. Kokawa: Preferential Precipitation Site of Sigma Phase in Duplex Stainless Steel Weld Metal // *Scripta Materialia*, 40-6(1999), 659-663.
- 26 T.P.S. Gill, V. Sharkar, M.G. Pujar, P. Rodriguez. Effect of composition on the transformation of {delta}-ferrite to {sigma} in type 316 stainless steel weld metals // *Scripta Metallurgica et Materialia*; Journal Volume: 32; Journal Issue: 10; Other Information: PBD: 15 May 1995, pp. 1595-1600
- 27 T.P.S. Gill, V. Shankar, M. Vijayalakshim, P. Rodriguez. Influence of carbon on the transformation kinetics of delta-ferrite in type 316 stainless steel weld metals // *Scripta Metallurgica Et Materialia*, 1992, Vol. 27, Iss. 3, pp. 313- 318.
- 28 Kaishu Guan, Xiaodong Xub, Hong Xu, Zhiwen Wang. Effect of aging at 700 °C on precipitation and toughness of AISI 321 and AISI 347 austenitic stainless steel welds // *Nuclear Engineering and Design* Volume 235, Issue 23, December 2005, Pages 2485-2494
- 29 F. Liu, Y.H. Hwang, S.W. Nam. The effect of post weld heat treatment on the creep-fatigue behavior of gas tungsten arc welded 308L stainless steel // *Materials Science and Engineering: A* Volume 427, Issues 1-2, 15 July 2006, Pages 35-41
- 30 T.H. Chen, J.R. Yang. Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel // *Materials Science and Engineering: A* 311 (1), 28-41
- 31 A. Redjaimia, G. Metauer, M. Gantois. Decomposition of delta ferrite in Fe-22Cr-5Ni-3Mo-0,03C duplex stainless steel. // *Proceedings of Duplex Stainless Steels* 91 (1991) 119-126.

-
- 32 P.A. Blenkinsop, J. Nutting. Precipitation of the sigma phase in an austenitic steel // *Journal of the Iron and Steel Institute* (1967), pp. 953-958
- 33 D.N. Wasnik, G.K. Dey, V. Kain, I. Samajdar. Precipitation stages in a 316L austenitic stainless steel // *Scripta Materialia*, Volume 49, Issue 2, July 2003, Pages 135–141
- 34 G. Guarnieri, J. Miller, F.J. Vawter, *Transactions of the ASM* 42 (1950) 981.
- 35 J.K.L. Lai, A. Wickens. Microstructural changes and variations in creep ductility of 3 casts of type 316 stainless steel // *Acta Metallurgica* 27 (1979) 217.
- 36 J.K.L. Lai, A. Wickens. Effect of intergranular particle size and spacing on creep ductility of type 316 stainless steel *Scripta Metallurgica* 13 (1979) 1197.
- 37 C.J. McMahon Jr. On the mechanisms of creep damage in type 316 stainless steel // *Scripta Metallurgica* Volume 19, Issue 6, June 1985, Pages 733–737
- 38 K. Kimura, T. Matsup, M. Kikuchi, *Ttsu-Tc-Hacane* 72 (1986) 1420.
- 39 D.J. Li, Y. Gao, J.L. Tan, F.G. Wang, J.S. Zhang. Effect of σ -Phase on the creep properties of Cr25Ni20 stainless steel // *Scripta Metallurgica*, Volume 23, Issue 8, August 1989, Pages 1319–1321
- 40 C.H. Shek, D.J. Li, K.W. Wong, J.K.L. Lai. Creep properties of aged duplex stainless steels containing σ phase // *Materials Science and Engineering: A*, Volume 266, Issues 1–2, 30 June 1999, Pages 30–36
- 41 C.H. Shek, K.W. Wong, J.K.L. Lai, D.J. Li. Hot tensile properties of 25Cr-8Ni duplex stainless steel containing cellular ($\sigma+\gamma_2$) structure after various thermal treatments // *Materials Science and Engineering: A*, Volume 231, Issues 1–2, 15 July 1997, Pages 42–47
- 42 Y. Maehara. Superplastic deformation mechanism of duplex stainless steels // *Transactions of the ISIJ* 27 (1987) 705.
- 43 Y. Maehara. Superplasticity of a 25%Cr-7%Ni-3%Mo-0.14%N Duplex Stainless Steel // in: *Proceedings of International Conference on Stainless Steels*, Chiba, ISIJ, (1991), p. 647-655
- 44 Y.S. Han, S.H. Hong. Microstructural changes during superplastic deformation of Fe-24Cr-7Ni-3Mo-0.14N duplex stainless steel // in: *Proceedings of Conference on Superplasticity and Superplastic Forming*, Las Vegas, 124th TMS Annual Meeting, 1995, p. 101-109
- 45 Young S. Han, Soon H. Hong. The effects of thermo-mechanical treatments on superplasticity of Fe-24Cr-7Ni-3Mo-0.14N duplex stainless steel // *Scripta Materialia*, Volume 36, Issue 5, 1 March 1997, Pages 557–563
- 46 X.-C. Lu, S. Li, X. Jiang. Effects of σ phase in stainless steels on corrosive wear behavior in sulfuric acid // *Wear*, Volume 251, Number 1, October 2001, pp. 1234-1238(5)

-
- 47 T. Ohmura, K. Tsuzaki, K. Sawada, K. Kimura. Inhomogeneous nano-mechanical properties in the multi-phase microstructure of long-term aged type 316 stainless steel // *Journal of Materials Research* Vol. 21, No. 5, May 2006, pp. 1229-1236.
- 48 M. Pohl, O. Storz, T. Glogowski. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel // *Materials Characterization* 58 (2007) 65.
- 49 D.A. Read, E.H. Thomas, *IEEE Transactions on Magnetics* Mag-2 (1966) 415.
- 50 M. Gich, E.A. Shafranovsky, A. Roig, A. Slawska-Waniewska, K. Racka, L.I. Casas, Yu.I. Petrov, E. Molins, M.F. Thomas. Aerosol nanoparticles in the Fe_{1-x}Cr_x system: Room-temperature stabilization of the s phase and s a-phase transformation // *Journal of Applied Physics*, 98, (2005), pp. 024303-1 - 024303-8
- 51 J.K.L. Lai, C.H. Shek, K.W. Wong. A Novel Technique to Detect Hot Spots in High Temperature Boilers // *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol 95, USA, December 2001, pp 51-54
- 52 J.K.L. Lai, K.W. Wong, D.J. Li. Magnetic properties of Feroplug material at sub-ambient temperature // *Acta Materialia*, Volume 44, Issue 2, February 1996, Pages 567–571
- 53 K.W. Wong, Ph.D Thesis, City University of Hong Kong, Hong Kong, 1996.
- 54 D.B. Rayaprolu, A. Hendry. High nitrogen stainless steel wire // *Materials Science and Technology* Materials Science and Technology, V. 4, № 2, pp. 136-145
- 55 J.W. Simmons. Influence of nitride (Cr₂N) precipitation on the plastic flow behavior of high-nitrogen austenitic stainless steel // *Scripta Metallurgica et Materialia*, Volume 32, Issue 2, 15 January 1995, Pages 265–270
- 56 J.W. Simmons, D.G. Atteridge, J.C. Rawers. Sensitization of high-nitrogen austenitic stainless steels by dichromium nitride precipitation // *Corrosion*: July 1994, Vol. 50, No. 7, pp. 491-501.
- 57 J. W. Simmons, B. S. Covino, J. A. Hawk, and J. S. Dunning. Effect of nitride (Cr₂N) precipitation on the mechanical, corrosion, and wear properties of austenitic stainless steel // *ISIJ International* (1996), vol. 36, no. 7, pp. 846–854
- 58 T.-H. Lee, S.-J. Kim, S. Takaki. Time temperature precipitation characteristics of high-nitrogen austenitic Fe-18Cr-18Mn-2Mo-0.9N steel // *Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Sciences* . – 15/12/2006 . – Vol. 37, N 12 . – p. 3445-3454
- 59 Makoto Kikuchi, Masanori Kajihara, Si-Kyung Choi. Cellular precipitation involving both substitutional and interstitial solutes: cellular precipitation of Cr₂N in Cr // *Materials Science and Engineering: A*, Volume 146, Issues 1–2, 25 October 1991, Pages 131–150
- 60 F. Vanderschaeve, R. Tillard, J. Foct. Discontinuous precipitation of Cr₂N in a high nitrogen, chromium-manganese austenitic stainless steel // *Journal of Materials Science* 30 (1995), pp. 6035-6046

-
- 61 R.D. Knutsen, C.I. Lang, J.A. Basson. Discontinuous cellular precipitation in a Cr–Mn–N steel with niobium and vanadium additions // *Acta materialia* 52 (8), 2407-2417
- 62 N.C.Santhi Srinivas, V.V. Kutumbarao. On the discontinuous precipitation of Cr₂N in Cr-Mn-N austenitic stainless steels // *Scripta Materialia*, Volume 37, Issue 3, 1 August 1997, Pages 285–291
- 63 M.E. Rodriguez-Castillo; V.M. Lopez-Hirata; M.L. Saucedo-Muñoz; H.J. Dorantes-Rosales. Kinetics of cellular precipitation in a 24Cr-15Ni-4Mn-0.03C-0.35N steel // *Journal of Materials Science*, 2004;39, pp. 5537-5539
- 64 Z.Z. Yuan, Q.X. Dai, X.N. Cheng, K.M. Chen. Microstructural thermostability of high nitrogen austenitic stainless steel // *Materials Characterization*, Volume 58, Issue 1, January 2007, Pages 87–91
- 65 T.-H. Lee, S.-J. Kim, Y.-C. Jung. Time-temperature-precipitation characteristics of high-nitrogen austenitic Fe–18Cr–18Mn–2Mo–0.9N steel // *Metallurgical and Materials Transactions A*, December 2006, Volume 37, Issue 12, pp 3445-3454
- 66 S. Heino. Role of Mo and W during sensitization of superaustenitic stainless steel—crystallography and composition of precipitates // *Metallurgical and Materials Transactions A*, Volume 31 Number 8, Aug 2000, Pages 1893 - 1905
- 67 D.B. Rayaprolu, A. Hendry. Cellular precipitation in a nitrogen alloyed stainless steel // *Materials Science and Technology*, Volume 5, Number 4, April 1989 , pp. 328-332
- 68 R. Presser, J.M. Silcock. Aging behaviour of 18Mn–18Cr high nitrogen austenitic steel for end rings // *Metal Science*, Volume 17, Number 5, May 1983 , pp. 241-248
- 69 P. Shankar, D. Sundararaman, S. Ranganathan. Cr₂N precipitation stages in 316LN austenitic stainless steels // *Scripta Metallurgica et Materialia* Volume 31, Issue 5, 1 September 1994, Pages 589–593
- 70 M. Ogawa, K. Hiraoka, Y. Katada, M. Sagara, S. Tsukamoto. Chromium nitride precipitation behavior in weld heat-affected zone of high nitrogen stainless steel // *ISIJ International - Iron and Steel Institute of Japan* . – 15/12/2002 . – Vol. 42, N 12 . – p. 1391-1398
- 71 M. Grujicic, W.S. Owen. Models of short-range order in a face-centered cubic Fe-Ni-Cr alloy with a high concentration of nitrogen // *Acta Metallurgica et Materialia* Volume 43, Issue 11, November 1995, Pages 4201–4211
- 72 M. Murayama, K. Hono, H. Hirukawa, T. Ohmura, S. Matsuoka. The combined effect of molybdenum and nitrogen on the fatigued microstructure of 316 type austenitic stainless steel // *Scripta Materialia* Volume 41, Issue 5, 6 August 1999, Pages 467–473

-
- 73 J.W. Simmons. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels // *Materials Science and Engineering: A* Volume 207, Issue 2, 30 March 1996, Pages 159–169
- 74 D. Sundararaman, P. Shankar, V.S. Raghunathan. Electron microscopic study of σ phase formation in thermally aged 316LN austenitic stainless steels // *Metallurgical and Materials Transactions A* 27 (1996), pp. 1175-1186
- 75 P Shankar, D Sundararaman, S Ranganathan. Clustering and ordering of nitrogen in nuclear grade 316LN austenitic stainless steel // *Journal of Nuclear Materials* Volume 254, Issue 1, 2 March 1998, Pages 1–8
- 76 M. Vijayalakshim, P. Shankar, C. Sudha, in: U.K. Mudali, B. Raj (Eds.), *High Nitrogen Steels and Stainless Steels-Manufacturing, Properties and Applications*, Alpha Science International Ltd., Pangbourne, UK, 2004, pp. 113–132.
- 77 T. Bliznuk, M. Mola, E. Polshin, M. Pohl, V. Gavriljuk. Effect of nitrogen on short-range atomic order in the ferritic δ phase of a duplex steel // *Materials Science and Engineering: A* Volume 405, Issues 1–2, 25 September 2005, Pages 11–17
- 78 I.F. Machado e A.F. Padilha, "Aging behaviour of 25Cr-17Mn high nitrogen duplex stainless steel", *ISIJ INT*, 40(7), 2000, pp. 719-724
- 79 Tae-Ho Lee, Chang-Seok Oh, Chang Gil Lee, Sung-Joon Kim, Setsuo Takaki. Precipitation of σ -phase in high-nitrogen austenitic 18Cr–18Mn–2Mo–0.9N stainless steel during isothermal aging // *Scripta Materialia*, Volume 50, Issue 10, May 2004, Pages 1325–1328
- 80 Chi-Shang Huang, Chia-Chang Shih. Effects of nitrogen and high temperature aging on σ phase precipitation of duplex stainless steel // *Materials Science and Engineering: A* Volume 402, Issues 1–2, 15 August 2005, Pages 66–75
- 81 Фельдгандлер Э.Г., Савкина Л.Я. Азот в коррозионностойких сталях // *Бюллетень Черная металлургия*, 1990, № 11, с. 24 -34
- 82 Briant C.L., Milferd R.A., Hall E.L. Sensitization of austenitic stainless steels. 1. Controlled purity alloys // *Corrosion (USA)*, 1982, V.38, №9 pp. 468-477
- 83 Milferd R.A., Hall E.L., Briant C.L. Sensitization of austenitic stainless steels. 1. Commercial purity alloys // *Ibid*, 1983, V.39, №4 pp. 132-143
- 84 Betrabet H.S., Clark W.A.T. // *Materials Problem Solving Transmission Electron Microscopy: Symposium*, Boston, Mass., December 2-4, 1985, pp. 183-190

-
- 85 Колчин Г.Г., Ермаков Б.О. Склонность к межкристаллитной коррозии хромоникелевых аустенитных сталей, легированных азотом и молибденом // Защита металлов, 1986, Т.22, №5, стр. 763-765
- 86 Шапиро М.Б., Бернштейн М.Л., Барсукова И.М. Влияние азота на стойкость стали типа 03X19AG3N10 против межкристаллитной коррозии // Металловедение и термическая обработка металлов, 1984, №1, с. 45-47
- 87 Kovove materialy, 1986, V.24, №1, pp. 3-24
- 88 Шапиро М.Б., Барсукова И.М. Влияние азота на коррозионную стойкость низкоуглеродистой аустенитной стали // Защита металлов, 1984, Т.22, №2, с. 250-254
- 89 Бабич С.Г. Коррозионно-электрохимические свойства карбидов и нитрида хрома и их влияние в качестве избыточных фаз на коррозионное поведение нержавеющей сталей: Автореферат канд. Дис. М. 1988, 24с.
- 90 Pedrazzoli, R., Speidel, M.O. Korrosion und Spannungsrisskorrosion von stickstoffhaltigen Stählen, Ergebnisse der Werkstoffforschung, Verlag Thubal-Kain, Schweiz, Zürich, 1991, pp.103-121
- 91 M. O. Speidel. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels // Mat-wiss. u. Werkstofftech. 2006, 37, No. 10, pp. 875-880
- 92 Pleva, J. Korrosionsfeste stickstofflegierte Stähle – Eigenschaften und Erfahrungen, Ergebnisse der Werkstoffforschung, Verlag Thubal-Kain, Schweiz, Zürich, 1991, pp. 153-165
- 93 Roman Ritzenhoff, André Hahn. Corrosion Resistance of High Nitrogen Steels, Corrosion Resistance, Dr Shih (Ed.), ISBN: 978-953-51-0467-4, InTech, DOI: 10.5772/33037. Available from: <http://www.intechopen.com/books/corrosion-resistance/corrosion-resistance-of-high-nitrogen-steels>
- 94 Колчин Г.Г., Ермаков Б.О. Об устойчивости хромоникелевых аустенитных сталей, легированных азотом и молибденом, к питтинговой коррозии // Защита металлов, 1988, Т.24, №6, с. 989-990
- 95 Wallin T., Jargelius R. The effect of nitrogen alloying on the pitting crevice corrosion resistance of CrNi and CrNiMo austenitic stainless steels // Bulletin Korrosionsist., 1986, №101, p. 161-164
- 96 Degallaix S., Fact I. Nitrogen in austenitic stainless steels // Memories et Etudes Scientifiques de la Revue de Metallurgie, 1988, №2, p. 111-123
- 97 Двухфазная коррозионностойкая сталь NAS64 // Токусюко, 1982, Т.31, №10, с. 10-11
- 98 Dondus I.I., Bond A.P. Corrosion resistance of stainless steels in seawater // Materials Performance, 1985, V. 24, №10, p. 54-59
- 99 Castel I., Bavay I., Bourgain P. Nouveaux aciers inoxydables austeno-ferritiques lamines a froid pour l'industrie chimique // Bulletin Cercle d'Etudes Metaux, 1986, V.15, №11, p. 1816-1819

100 . О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина, Е.В. Блинов, Г.Ю. Калинин Влияние режимов горячей прокатки и термической обработки на структуру, механические и технологические свойства аустенитной азотосодержащей стали 05X22AG15H8M2Ф-Ш // М., Металлы, 2006, №4. с. 33-4

101 О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина, Е.В. Блинов, Т.Н. Зверева Исследование свариваемости высокоазотистых коррозионностойких аустенитных сталей типа X22AG16H8M // М., Металлы, 2007, №4, стр. 51-67

102 М.В. Костина, О.А. Банных, В.М. Блинов, Е.В. Блинов, В.Н. Карпов. Новый высокопрочный коррозионно-стойкий сплав для хирургических инструментов /III Троицкая конференция «Медицинская физика и инновации в медицине», г. Троицк Московской обл., 3-6 июня 2008 г., с.95-98

103 Rigina L.G., Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M., Zvereva T.N. Effect of alloying on the composition-stable nitrogen content and phase composition of corrosion-resistant Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-V-Nb alloys after solidification. 9-th Int. konf. High Nitrogen Steels, Moscow, July 2009, p.

104 Л.Г. Ригина, Я.М. Васильев, В.С. Дуб. И др. Легирование стали азотом. // М., Электрометаллургия, 2005, №2, с.14-21

105 Schurman E., Kunze H. Aquivalente Wirkung von Zusatzelementen auf Loslichkeit, Aktivitatskoeffizienten des Stickstoffs bzw. Schwefels in Eisenreichen Drei und Mehrstofflegierungen bei 1600°C. // Giessereiforschung. -1967.-В. 19.- № 2.- S.101

106 Стомахин А.Я., Юрин В.В., Котельникова Г.И., Григорян В.А. Термодинамика растворов азота в жидкой стали и оптимизация нитридообразующих микродобавок. Труды I Всесоюзной конференции «Высокоазотистые стали». Киев. 18-20 апреля 1990. С. 35-39.

107 Feichtinger H., Satir-Kolorz A. Solubility of Nitrogen in Liquid Iron and Steel. // Giess. Forsch. - 1989. -V.41. - S.146-165

108 В.В. Назаратин, Л.Г. Ригина, М.В. Костина, С.О. Мурадян, В.Д. Горбач, С.А. Кузьмин, Е.В. Стацукровский. Исследование возможности применения новой высокоазотистой стали для производства литых заготовок //М., Литейное производство, № 6, 2009, с.23-28

109 TCS Steel and Fe-alloys Databasy, in Iron and Steel alloys TCFE6, Editor 2008, Thermo-Calc Software AB

110 Козлов П.А. Исследование влияния легирования на фазовый состав и свойства жаропрочных 9%-ных хромистых сталей для элементов теплоэнергетического оборудования // Канд дис., Москва, 2012, 140 с.

111 Greenfield P., Beck P. Sigma Phase in Binary Alloys // Journ. Metals, 1954, V.6, №2, Pt.2, p. 253-257

112 Jaffee R.I., Nielson H.P. Platinum-tungsten Alloys // *Metals Technology*, 1948. Techn Publ., № 2420, p. 1-13.

113 Физическое металловедение / Уманский Я.С., Финкельштейн Б.Н., Блантер М.Е. и др. М.: Металлургиздат, 1955. 724 с.

114 Н.Ф. Лашко, Л.В. Заславская, М.Н. Козлова, Г.И. Морозова, К.П. Сорокина, Е.Ф. Яковлева. Физико-химический фазовый анализ сталей и сплавов, Изд. 2-е, М., Металлургия, 1978, 336 с.

115 Shirley H.T. Microstructural characteristics of acid corrosion in 18% Cr, 8-14% Ni, 3% Mo steels // *Journ. Iron and Steel Inst.*, 1953, v. 174, Pt. 3, p.242-249

116 Hoar T.R., Bowen K.W. The electrolytic separation and some properties of austenite and sigma in 18-8-3-1 chromium-nickel-molybdenum-titanium steel // *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1953, v.45, p.443-474.

117 http://snvs.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=493&Itemid=99.

118 М.В. Костина, С.О. Мурадян, М.С. Ходыев, А.А. Корнеев. Исследование влияния термической обработки на структуру, фазовый состав и механические свойства новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали // М., Металлы, №9, 2011, с. 33-48

119 Патент №2445397 на изобретение «Высокопрочная литейная немагнитная коррозионно-стойкая сталь и изделие, выполненное из нее», зарегистрирован в госреестре Изобретений РФ 20.03.2012, патентообладатель ИМЕТ РАН, авторы О.А. Банных, В.М. Блинов, Е.В. Блинов, М.В. Костина, С.О. Мурадян, Л.Г. Ригина и др.

120 M.V. Nevitt and P.A. Beck. Curie Temperatures of Binary and Ternary Sigma Phases. *Transactions AIME. Journal of metals*, May 1955, p.669-674.

121 Parshin A.M. Structure, Strength and Radiation Damage of Corrosion-Resistant Steels and Alloys//*American Nuclear Society. La Grande Park, Illinois, USA*, 1996, 361 p.

122 Hsieh, C.C., Lin, D.Y. and Wu, W., “Precipitation Behavior of σ Phase in 19Cr-9Ni-2Mn and 18Cr-0.75Si Stainless Steels Hot-Rolled at 800 °C with Various Reduction Ratios”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 467, No. 1-2, pp. 181–189, 2007.

123 Kraposhin V., Jakovleva I., Karkina L., Nuzhny G., Zubkova T., Talis A. Microtwinning as a common mechanism for the martensitic and pearlitic transformations// *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.102>

124 В. С. Крапошин, А. И. Плохих, А. Л. Талис, М. В. Костина, С. О. Мурадян. Кооперативный механизм превращения σ -фаза \rightarrow феррит в нержавеющей стали 05X22AG15N8M2Ф и прокаливаемость сталей // М., МИТОМ, № 12 (2013), с.

125 О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина, Е.В. Блинов, Т.Н. Зверева. Исследование свариваемости высокоазотистых коррозионностойких аустенитных сталей типа X22AG16N8M // М., Металлы, 2007, №4, стр. 51-67

126 М.В. Костина, С.О. Мурадян, В.В. Немов, Е.В. Блинов исследование физико-механических свойств новой литейной высокоазотистой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали // XVI международная научно-техническая конференция «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов и конструкций» 15 - 16 марта 2011 г., г. Санкт-Петербург, стр. 133-137

127 Костина М.В. Развитие принципов легирования Cr-N сталей и создание коррозионно-стойких сталей нового поколения со структурой азотистого мартенсита и аустенита для высоконагруженных изделий современной техники // Докторская дис., Москва, 2003, 237 с.

128 Л.Г. Коршунов. Испытание металлов на износостойкость при трении // В кн. Металловедение и термическая обработка стали // Под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта, М., Металлургия, 1991, Т.1, кн. 2, с. 387-413

129 Е.В. Блинов, В.Ф. Терентьев, Д.В. Просвирнин, В.М. Блинов, Н.В. Бакунова. Циклическая прочность коррозионно-стойкой аустенитной азотсодержащей стали 05X22AG15N8MФ в условиях повторного растяжения // М., Металлы, №1, 2012, с 80-87

130 М.В. Костина, И.Л. Харина, С.О. Мурадян, В.В. Немов. Исследование стойкости новой литейной высокоазотистой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали к межкристаллитной, питтинговой и щелевой коррозии // XVI международная научно-техническая конференция «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов и конструкций» 15 - 16 марта 2011 г., г. Санкт-Петербург, стр.229-233

131 М.В. Костина, И.Л. Харина, С.О. Мурадян, В.В. Немов. Стойкость к локальной коррозии новой литейной высокоазотистой высокопрочной аустенитной стали // Сборник статей международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», 18 по 20 мая 2011г, Москва, ВИАМ, стр. 144-145