

ВПЛИВ АЗОТУ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ АУСТЕНІТУ

О. І. Балицький

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5, Львів, 290601, Україна*

(Отримано 28 грудня 1998 р.; в остаточному вигляді — 22 червня 1999 р.)

У роботі досліджено вплив азоту на структуру та характер руйнування аустеніту. Показано, що в інтервалі концентрацій 0.51–0.713 мас.% азот утворює тверді розчини вникнення. При збільшенні вмісту азоту зростає ймовірність утворення ϵ -нітриду Cr_2N , при досить низьких концентраціях азоту сплави схильні до інтенсивного утворення σ -фази. Холодна деформація сталей 18Mn–18Cr здійснюється як мікродвійникуванням, так і звичайним дислокаційним ковзанням, формуючи паралельні смуги в одному чи кількох напрямках.

Ключові слова: аустеніт, азот, графитована гратка, розчинність, деформація.

PACS numbers: 71.15.Nx, 61.66.Fn

I. ВСТУП

Останнім часом азот став повноправним легуючим елементом неіржавіючих аустенітних сталей, які сьогодні володіють максимальним значенням добутку міцності на в'язкість [1]. Ці сталі широко використовують в енергетиці для виготовлення бандажів потужних турбогенераторів, а також у медицині, завдяки унікальним властивостям у зв'язку з відсутністю нікелю, який у багатьох випадках викликає гострі алергічні реакції [2].

Елементи вникнення найбільше з усіх легуючих компонентів зміцнюють хромомарганцеві аустенітні сталі. Вони спотворюють ГЦК-гратку аустеніту, стримуючи переміщення дислокацій. Вивчення ступеня спотворення цієї гратки під впливом одного з таких елементів втілення азоту є актуальним завданням, оскільки аустенітна структура стабілізується легуванням заліза азотом, а ефективність впливу на самперед азоту на зміцнення аустеніту більш як у 10 разів вища за зміцнювальну дію елементів, що формують тверді розчини заміщення [3]. Крім того, недостатня або надмірна концентрація азоту може радикально змінити корозійно-механічні властивості, і тільки при дотриманні оптимальних технологічних параметрів електрошлакового переплаву можна одержати сталь із заданими фізико-механічними властивостями [4].

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки для досліджень зі сталі 18Mn–18Cr виготовляли з бандажів, які поставляють фірми "VSG Energie- und Schmiedetechnik GmbH (Krupp Stahl)" (Німеччина), УЗТМ (Росія)–НКМЗ (Україна), "The Japan Steel Works Ltd" (заводи Nippon, Muroran — Японія).

Концентрація азоту в цих сталях коливається в межах 0,51–0,713 мас.% [5]. Для визначення параметра кристалічної гратки методом рентгеноструктурного аналізу використовували дифракційні мак-

симули (220), (311), (400). Для апроксимації результатів використано метод найменших квадратів. Дебаєграми отримували на установці УРС–60 у камері РКД на випромінюванні CuK_α (40 кВ, 10 мА), а дифрактограми — на ДРОН–3 (CoK_α), ДРОН–4 (CuK_α) зі скануванням через $0,05^\circ$ та швидкістю руху стрічки самописця $1–10^0$ за хв. при чутливості інтенсиметра 200 імп. за сек., (для відфільтрування CuK_β випромінювання застосовували нікелеву фольгу), дифрактометрі Sintax (CuK_α) з кроком сканування $0,02^\circ–0,05^\circ$ та комп'ютерною обробкою даних за програмою PAD X у діапазоні $4^\circ < 2\theta < 125^\circ$. Для дослідження поверхонь руйнування (при 20°C) застосовували растровий електронний мікроскоп Baker Hughes Company, Noran Instruments при збільшенні 1800–2000 \times .

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дебаєграми і дифрактограми ідентифікуються ГЦК-граткою аустеніту. Дифракційні максимуми інших фаз на дебаєграмах та дифрактограмах проявляються слабо.

Зміна параметра гратки аустеніту сталі 18Mn–18Cr в діапазонах 0.51–0.713 мас.% N має монотонний характер (рис. 1). Збільшення параметра гратки аустеніту зі зростанням концентрації азоту вказує на послаблення сил міжатомного зв'язку, утворення в цьому концентраційному інтервалі твердого розчину вникнення, що приводить до появи в кристалічній гратці аустеніту мікронапружень і до зміни фізико-хімічних властивостей.

Таким чином, азот веде себе в багатьох випадках подібно до вуглецю щодо розчинення, стабілізації аустеніту та підвищення міцності й механічного зміцнення, а при повному заміщенні вуглецю — поліпшує стійкість сплаву проти корозійного розтріскування [1] в агресивних середовищах. Як відомо [6], у хромомарганцевих сталях, які містять 12...28% Cr, 10...28% Mn, 0.1...0.8% C, 0.1...0.8% N (при сумарній концентрації вуглецю та азоту в межах від 0.2

до 1.6%) аустеніт може розпадатися за комірковим (понад 820⁰ С) чи гомогенним механізмом. Зі збільшенням концентрації азоту понад 0.5% комірковий розпад починається раніше і здійснюється повніше при монотонному зниженні пластичності та ударної в'язкості.

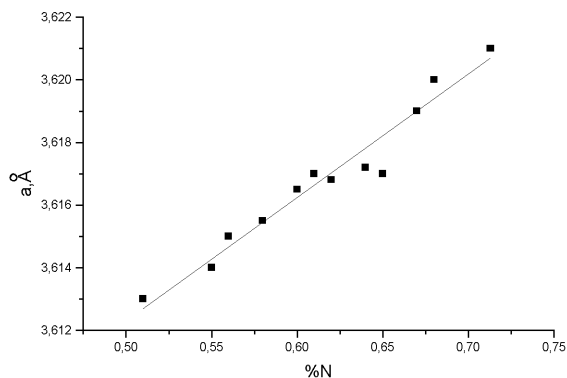
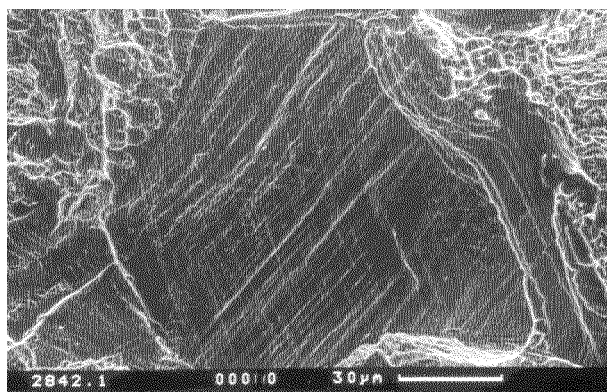
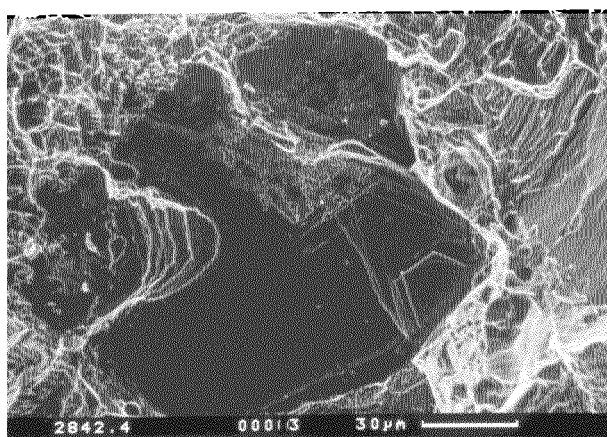


Рис. 1. Вплив азоту на параметр ґратки γ -Fe у сталі 18Mn-18Cr.



а



б

Рис. 2. Фрактограма поверхні руйнування сталі 18Mn-18Cr з 0,56 мас.% N (а — переважають смуги ковзання в одному напрямку, б — формування смуг у взаємноперпендикулярних напрямках).

Холодна деформація сталей 18Mn-18Cr супроводжується як мікродвійникуванням, так і звичайним дислокаційним ковзанням, формуючи паралельні смуги в одному чи кількох напрямках [7].

Характерні прояви цього процесу можна спостерігати на поверхні руйнування сплаву з 0.56 мас.% азоту (рис. 2, а — переважають смуги в одному напрямку, б — формування смуг у взаємноперпендикулярних напрямках).

Збільшений уміст азоту впливає на еволюцію мікроструктури супераустенітних сталей: планарне ковзання при низьких швидкостях деформації, деформаційні двійники при середніх та формування зон сколів при деформаціях руйнування. Саме азот відповідальний за утворення двійників при деформації сплавів [8]. Основною небезпекою при порушенні балансу азоту є утворення крихких інтерметалідних тетрагональних фаз σ -типу $((Cr,Mo)_x(Fe,Ni,Mn)_y)$ чи ϵ -нітриду Cr_2N . Останній також є дуже крихкою гексагональною фазою і тому вирішальною у формуванні міцнісних характеристик високоазотних сталей. Оскільки його склад не є стехіометрично фіксованим, особливу увагу слід приділяти фазовим взаємодіям з елементами, що входять у ці сталі. Крім азоту, в ϵ -фазі може бути вуглець, а невелика кількість хрому замінюватись залізом, нікелем чи марганцем [9].

Легуючі елементи з хемічною активністю меншою, ніж азотна, у твердому розчині, а саме Mn, Mo, V, Nb, Ta, Ti, збільшують уміст нітриду хрому (і відповідно азоту). Елементи з активністю більшою за азотну — Ni, Si, Cu, C, P, B — зменшують уміст нітриду хрому (і відповідно зменшують концентрацію азоту) [10]. Фази хромонікелевих сталей розчиняють обмежену кількість азоту, тоді як у хромомарганцевих сталях можна досягнути його надрівноважного вмісту.

Слід зауважити, що області стабільності σ -фази достатньо широкі й залежать від хемічного складу сплаву, причому азот перешкоджає її випадінню, особливо у Cr-Mn аустеніті [8]. Ураховуючи той факт, що збільшення вмісту азоту приводить до збільшення ймовірності утворення ϵ -нітриду Cr_2N , повинен бути знайдений баланс елементів, що сприяють випадінню σ -фази та утворенню ϵ -нітриду. У результаті аналізу кількісного та якісного впливу різних елементів сплаву на утворення σ -фази виявлено суттєвий вплив заповнення d -електронної оболонки на утворення ϵ -фази. Такий аналіз проведено для бінарних, тернарних та вищих систем [8]. Інтерметаліди σ утворюються при підвищених температурах та в системах, у яких є близько 6.5-7.4 електронів на $3d-4s$ оболонках.

Зміцнення азотистого аустеніту в криогенній області температур відносять на рахунок сильного гальмування дислокацій атомами азоту. Ентальпія зв'язку атомів азоту з дислокаціями в аустеніті дуже велика, перевищує аналогічну характеристику для атомів вуглецю і сумірна з ентальпією зв'язку домішок втілення з дислокаціями в α -залізі [11]. Азот

збільшує металічний компонент міжатомних зв'язків, збільшуючи концентрацію вільних електронів (густину станів на поверхні Фермі), а вуглець підсилює ковалентні зв'язки між атомами в ГЦК-гратці аустеніту за рахунок підвищеної концентрації *d*-електронів. Азотований аустеніт є стабільнішою фазою, ніж аустеніт без азоту. Тому ця обставина, безперечно, впливає на формування високих значень межі міцності та межі текучості матеріалу. З іншого боку, досягнення цих рівнів міцнісних характеристик пояснюють специфікою електронної структури легovanого азотом аустеніту, особливо при низьких температурах, коли теплові коливання затухають і вирішальну роль відіграють форма та висота бар'єрів Пайрлса [12]. Азот суттєво впливає на енергію дефекту упакування і, на відміну від вуглецю знижує, її величину, тобто розщеплює дислокації. Важливим практичним наслідком впливу азоту на ширину дислокації є високі значення коефіцієнта деформаційного зміцнення, опору зношуванню, релаксаційної стійкості. Розщеплення дислокацій в аустеніті приводить до сильної взаємодії дислокацій з атомами азоту, рухливість дислокацій (за даними дослідження внутрішнього тертя) [11] в азотистому ау-

стеніті набагато менша від рухливості дислокацій у вуглецевому аустеніті в усьому дослідженому температурному інтервалі. Це і є фізичною основою технології зміцнення азотистого аустеніту з використанням ефекту деформаційного старіння. Тим не менше, якщо вміст азоту в сплаві перевищує критичну концентрацію, його позитивний вплив зникає через випадання нітридів. З іншого боку, при досить низьких концентраціях азоту сплави схильні до утворення σ -фази.

IV. ВИСНОВКИ

Зміна параметра гратки аустеніту сталі 18Mn-18Cr у діяпазонах 0.51-0.713 мас.% N має монотонний характер. Зі збільшенням умісту азоту зростає ймовірність утворення ϵ -нітриду Cr₂N, при досить низьких концентраціях азоту сплави схильні до утворення σ -фази.

Холодна пластична деформація сталей 18Mn-18Cr відбувається як мікродвійникованням, так і звичайним дислокаційним ковзанням, формуючи паралельні смуги в одному чи кількох напрямках.

-
- [1] *Stickstofflegierte Stähle—eine Übersicht. Ultrahochfeste austenitische Stähle. Ergebnisse der Werkstoff-Forschung, B.4*, edited by M. O. Speidel and P. J. Uggowitzer (Verlag der Schweizerischen Akademie der Werkstoffwissenschaften "Thubal-Kain", Zurich, 1991).
- [2] *Materials Day. Materials in Medicine*, edited by M. O. Speidel and P. J. Uggowitzer (Hochschulverlag AG an der ETH Zurich, 1998).
- [3] K. I. Irvine, T. Gladman, F. B. Pickering, J. Iron and Steel Inst. **207**, 1017 (1969).
- [4] Б. И. Медовар, Г. М. Григоренко, Ю. М. Помарин, А. В. Чернец, В. Я. Саєнко, В. И. Кумыш, Проблемы специальной электрометаллургии **3**, 6 (1995).
- [5] О. І. Балицький, Фізико-хімічна мехніка матеріалів **2**, 108 (1998).
- [6] C. Hsiao, E. J. Dulis, Trans. Am. Soc. Met. **49**, 655 (1957).
- [7] Ю. Н. Гойхенберг, Л. Г. Журавлев, В. Ю. Внуков, Физ. мет. металлов. **69**, 99 (1990).
- [8] P. Mullner, C. Solenthaler, P. J. Uggowitzer, and M. O. Speidel, Acta Metall. **42**, 2211 (1994).
- [9] P. J. Uggowitzer, R. Magdowski, and M. O. Speidel, La metallurgia italiana **86**, 347 (1994).
- [10] X.-H. Zeng, *Nitrogen Solubility in Iron-Base Alloys and Powder Metallurgy of High Nitrogen Stainless Steels* (Zurich, 1991).
- [11] В. Г. Гаврилюк, В. А. Дузь, С. П. Ефименко, О. Г. Квасницкий, Физ. мет. металлов. **64**, 1132 (1987).
- [12] В. Г. Гаврилюк, С. П. Ефименко, в: *Высокоазотистые стали. Труды I Всесоюзной конференции. Киев 18-20 апреля 1999 г.* (Киев, 1990), с. 5.

THE INFLUENCE OF NITROGEN ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF AUSTENITE

A. I. Balitskii

National Academy of Sciences of Ukraine Karpenko Physico-Mechanical Institute,
5 Naukova Str., Lviv, UA-290601, Ukraine

E-mail: balitski@ah.ipm.lviv.ua

Homepage: <http://vision.ipm.lviv.ua/~balitski/index.html>

The influence of nitrogen on the structure and properties of austenite is studied. It is shown that change of 18Mn-18Cr steel austenite lattice parameter in the range of 0.51-0.713 wt.% N has a monothonic character. Increase of nitrogen content leads to a possibility of ϵ -Cr₂N creation. Decrease of nitrogen content can lead to the creation of a σ -phase. Cold working of 18Mn-18Cr steel is accompanied by microtwinning as well as by simple dislocation mechanism with strip formation in one or several directions.