ЖУРНАЛ ФIЗИЧНИХ ДОСЛIДЖЕНЬ
т. 3, № 2 (1999) с. 184–186

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 3, No. 2 (1999) p. 184–186

ВПЛИВ АЗОТУ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТI АУСТЕНIТУ

О. I. Балицький
Фiзико–механiчний iнститут iм. Г. В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5, Львiв, 290601, Україна
(Отримано 28 грудня 1998 р.; в остаточному виглядi — 22 червня 1999 р.)

У роботi дослiджено вплив азоту на структуру та характер руйнування аустенiту. Показано, що в iнтервалi концентрацiй 0.51–0.713 мас.% азот утворює твердi розчини вникнення. При збiльшеннi вмiсту азоту зростає ймовiрнiсть утворення ϵ–нiтриду Cr_2N, при досить низьких концетрацiях азоту сплави схильнi до iнтенсивного утворення σ–фази. Холодна деформацiя сталей 18Mn–18Cr здiйснюється як мiкродвiйникуванням, так i звичайним дислокацiйним ковзанням, формуючи паралельнi смуги в одному чи кiлькох напрямках.

Ключовi слова: аустенiт, азот, гранецентрована ґратка, розчиннiсть, деформацiя.

PACS numbers: 71.15.Hx, 61.66.Fn

I. ВСТУП

Останнiм часом азот став повноправним леґуючим елементом неiржавiючих аустенiтних сталей, якi сьогоднi володiють максимальним значенням добутку мiцности на в'язкiсть [1]. Цi сталi широко використовують в енерґетицi для виготовлення бандажiв потужних турбоґенераторiв, а також у медицинi, завдяки унiкальним властивостям у зв'язку з вiдсутнiстю нiкелю, який у багатьох випадках викликає гострi алерґiчнi реакцiї [2].

Елементи вникнення найбiльше з усiх леґуючих компонентiв змiцнюють хромомарганцевi аустенiтнi сталi. Вони спотворюють ГКЦ–ґратку аустенiту, стримуючи перемiщення дислокацiй. Вивчення ступеня спотворення цiєї ґратки пiд впливом одного з таких елементiв втiлення азоту є актуальним завданням, оскiльки аустенiтна структура стабiлiзується леґуванням залiза азотом, а ефективнiсть впливу насамперед азоту на змiцнення аустенiту бiльш як у 10 разiв вища за змiцнювальну дiю елементiв, що формують твердi розчини замiщення [3]. Крiм того, недостатня або надмiрна концентрацiя азоту може радикально змiнити корозiйно–механiчнi властивостi, i тiльки при дотриманнi оптимальних технологiчних параметрiв електрошлакового переплаву можна одержати сталь iз заданими фiзико–механiчними властивостями [4].

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки для дослiджень зi сталi 18Mn–18Cr виготовляли з бандажiв, якi поставляють фiрми “VSG Energie– und Schmiedetechnik GmbH (Krupp Stahl)” (Нiмеччина), УЗТМ (Росiя)–НКМЗ (Україна), “The Japan Steel Works Ltd” (заводи Nippon, Muroran — Японiя).

Концентрацiя азоту в цих сталях коливається в межах 0,51–0,713 мас.% [5]. Для визначення параметра кристалiчної ґратки методом рентґеноструктурного аналiзу використовували дифракцiйнi максимуми (220), (311), (400). Для апроксимацiї результатiв використано метод найменших квадратiв. Дебаєграми отримували на установцi УРС–60 у камерi РКД на випромiнюваннi CuK_α (40 кВ, 10 мА), а дифрактограми — на ДРОН–3 (CoK_α), ДРОН–4 (CuK_α) зi скануванням через $0,05^0$ та швидкiстю руху стрiчки самописця 1–10^0 за хв. при чутливостi iнтенсиметра 200 iмп. за сек., (для вiдфiльтровування CuK_β випромiнювання застосовували нiкелеву фольгу), дифрактометрi Sintax (CuK_α) з кроком сканування $0,02^0$–$0,05^0$ та комп'ютерною обробкою даних за програмою PAD X у дiяпазонi $4^0 < 2\Theta < 125^0$. Для дослiдження поверхонь руйнування (при 20° C) застосовували растровий електронний мiкроскоп Baker Hughes Company, Noran Instruments при збiльшеннi 1800–2000^x.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дебаєграми i дифрактограми iдентифiкуються ГЦК–ґраткою аустенiту. Дифракцiйнi максимуми iнших фаз на дебаєграмах та дифрактограмах проявляються слабо.

Змiна параметра ґратки аустенiту сталi 18Mn–18Cr в дiяпазонах 0.51–0.713 мас.% N має монотонний характер (рис. 1). Збiльшення параметра ґратки аустенiту зi зростанням концентрацiї азоту вказує на послаблення сил мiжатомного зв'язку, утворення в цьому концентрацiйному iнтервалi твердого розчину вникнення, що приводить до появи в кристалiчнiй ґратцi аустенiту мiкронапружень i до змiни фiзико–хемiчних властивостей.

Таким чином, азот веде себе в багатьох випадках подiбно до вуглецю щодо розчинення, стабiлiзацiї аустенiту та пiдвищення мiцности й механiчного змiцнення, а при повному замiщеннi вуглецю — полiпшує стiйкiсть сплаву проти корозiйного розтрiскування [1] в аґресивних середовищах. Як вiдомо [6], у хромомарганцевих сталях, якi мiстять 12...28% Cr, 10...28% Mn, 0.1...0.8% C, 0.1...0.8% N (при сумарнiй концентрацiї вуглецю та азоту в межах вiд 0.2

до 1.6%) аустеніт може розпадатися за комірковим (понад 820^0 С) чи гомогенним механізмом. Зі збільшенням концентрації азоту понад 0.5% комірковий розпад починається раніше і здійснюється повніше при монотонному зниженні пластичности та ударної в'язкости.

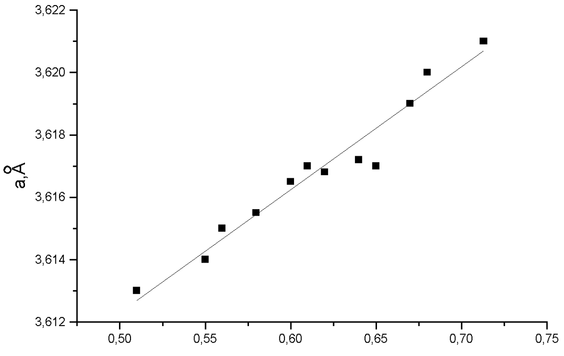
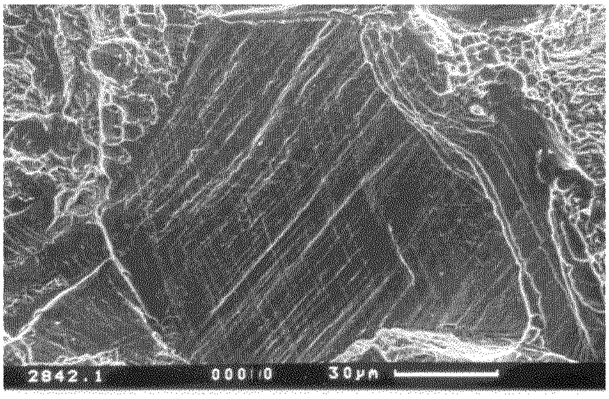
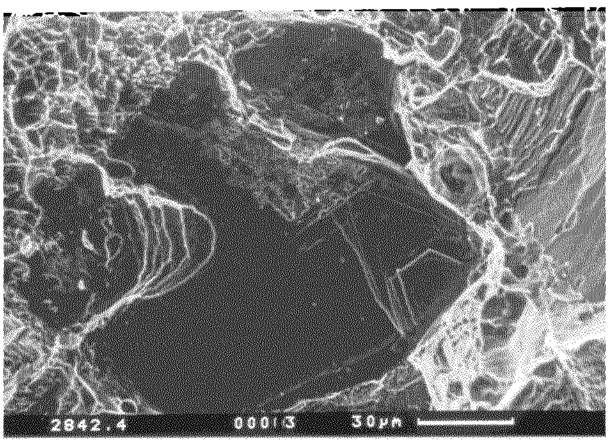


Рис. 1. Вплив азоту на параметр ґратки γ–Fe у сталі 18Mn–18Cr.



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 взаємноперепендикулярних 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 $((\mathrm{Cr,Mo})_x(\mathrm{Fe,Ni,Mn})_y)$ 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 заміщуватись залізом, нікелем чи марганцем [9].

Леґуючі 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 стабільности 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 ймовірности 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 кріогенній 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 компонет міжатомних зв'язків, збільшуючи концентрацію вільних електронів (густину станів на поверхні Фермі), а вуглець підсилює ковалентні зв'язки між атомами в ГЦК–ґратці 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 міцности та межі текучости матеріялу. З іншого боку, досягнення цих рівнів міцнісних характеристик пояснюють специфікою електронної структури леґованого азотом аустеніту, особливо при низьких температурах, коли теплові коливання затухають і вирішальну роль відіграють форма та висота бар'єрів Пайєрлса [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 стійкости. Розщеплення дислокацій в аустеніті приводить до сильної взаємодії дислокацій з атомами азоту, рухливість дислокацій (за даними дослідження внутрішнього тертя) [11] в азотистому аустеніті набагато менша від рухливости 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 ґратки аустеніту сталі 18Mn–18Cr у діяпазонах 0.51–0.713 мас.% N має монотонний характер. Зі збільшенням умісту азоту зростає ймовірність утворення ϵ–нітриду Cr_2N, при досить низьких концетраціях азоту сплави схильні до утворення σ–фази.

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

[1] *Stickstofflegierte Stahle–eine Ubersicht. Ultrahochfeste austenitische Stahle. 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 электометаллургии **3**, 6 (1995).

[5] О. І. Балицький, Фізико–хімічна механіка 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–Cr_2N 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.