

СИСТЕМА ЛЕГИРОВАНИЯ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ, СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА*

Бурное развитие металлургии азотистых сталей, о чем свидетельствуют материалы международных конференций по азотистым сталям 2006 и 2009 гг. [1; 2] является примечательной особенностью последних лет. Ввиду сложности технологического процесса выплавки (PESR – электрошлаковый переплав под давлением азота), высокоазотистые стали (ВАС) пока не стали массовой продукцией, однако многие задачи современной техники успешно решаются на основе их применения [3]. Это обусловлено уникальным сочетанием в них высокой прочности, вязкости, коррозионной стойкости и других свойств.

Замена никеля азотом в аустенитных коррозионностойких сталях обеспечивает им ряд преимуществ перед традиционными коррозионно-стойкими Cr-Ni-сталями, что обусловлено:

- вкладом в сохранение окружающей среды благодаря сбережению природных ресурсов;
- экономией за счет низкой стоимости азота;
- значительным повышением прочности и более высокой вязкостью по сравнению с другими сталями такой же прочности;
- повышенной коррозионной стойкостью за счет высокого содержания хрома в сталях;
- биосовместимостью с организмом человека благодаря исключению возможной аллергии на никель.

Краткая история азотистых сталей

Несмотря на то, что мировая практика промышленного производства высокоазотистых сталей насчитывает не многим более 20 лет, в 2012 г. выполняется уже 100 лет со времени их открытия.

Согласно обзору литературы, проведенному в работе [3], азотистая сталь была впервые получена в 1912 г. американским инженером Эндрю в сконструированной им печи под высоким давлением газообразного азота.

* Работа выполняется при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-03-00065-а.

Им же обнаружено аустенитизирующее влияние азота на сплавы железа с азотом. В 1928 г. Вефером была построена фазовая диаграмма системы Fe-N, а в 30-х гг. выполнены первые термодинамические исследования Fe-Cr-N-сплавов.

В 1941 г. Рапатц впервые разработал аустенитную Cr-Ni-Mn-азотистую сталь, после чего легирование сталей азотом стали применять с целью экономии никеля. В 40–50-х годах учеными разных стран были получены данные о растворимости азота в сталях, термодинамической стабильности нитридов и диффузии азота в жидкой и твердой фазах. Интерес к азоту был обусловлен тем, что содержание азота в сталях в то время изменяли в двух противоположных направлениях: уменьшали в строительных сталях для предотвращения хрупкости вследствие естественного старения и увеличивали с целью повышения стабильности аустенита в коррозионно-стойких сталях.

В 1963 г., когда Фрезер и Кубиш обнаружили, что с увеличением содержания азота повышение предела текучести не сопровождается ожидаемым снижением ударной вязкости, произошел качественный скачок в изучении аустенитных азотистых сталей. Это означало, что на основе системы Fe-N можно создавать принципиально новый класс сталей с высокой конструкционной прочностью [3].

В 70–90-х годах были продолжены термодинамические исследования азотистых сталей, а в 80–90-х началось масштабное производство сталей со сверхравновесным содержанием азота сначала в Германии, Австрии, СССР, Японии, а в настоящее время – во всех промышленно развитых странах.

Параллельно учеными многих стран изучались структура и свойства сталей, контролируемые химическим составом, с целью понимания их взаимосвязи для обоснованного и рационального использования сталей на практике. Несмотря на 100-летнюю историю азотистых сталей, исследование причин их уникальных свойств стало возможным только после появления новых методов физического металловедения, таких как Мессбауэровская спектроскопия, электронная просвечивающая микроскопия, метод малоуглового рассеяния нейтронов, внутреннего трения, а также компьютерного моделирования процессов в ВАС.

Физические основы азотистых сталей

Обзор экспериментальных данных по исследованию физических основ азотистых сталей приведен в монографии, согласно которой существуют физические основы различного поведения атомов углерода и азота в твердых Fe-C- и Fe-N-растворах, заключающиеся в следующем:

- легирование сталей азотом увеличивает концентрацию электронов проводимости, т.е. усиливает металлический характер межатомного взаимодействия и, тем самым, объясняет повышение в них ударной вязкости (K_C) и вязкости разрушения (K_{IC});

- атомы углерода в бинарных твердых растворах системы Fe-C могут образовывать кластеры, в то время как твердые растворы системы Fe-N склонны к близкому упорядочению;
- провоцируемый азотом ближний атомный порядок в твердых растворах на основе железа является причиной их повышенной термодинамической стабильности [4].

Диаграммы равновесия фаз

Системы Fe-Cr-C и Fe-Cr-N

Повышенная термодинамическая стабильность бинарных твердых растворов в системе Fe-N наблюдается и в многокомпонентных аустенитных сталях на этой основе [3] и находит отражение в диаграммах равновесия фаз в сталях различных систем легирования с азотом [5; 6]. С практической точки зрения это создает возможность получения аустенита в результате закалки от более высоких температур при большем содержании хрома.

На рис. 1 приведен политермический разрез тройной диаграммы Fe-Cr-N при 23 мас.% хрома и структура сплава данной системы с 1,2 % азота. Показано, что в отсутствие азота, ни при каких условиях сплав не был бы аустенитным, в то время как после закалки сплавов с содержанием азота более 0,7 мас.% можно получить аустенит.

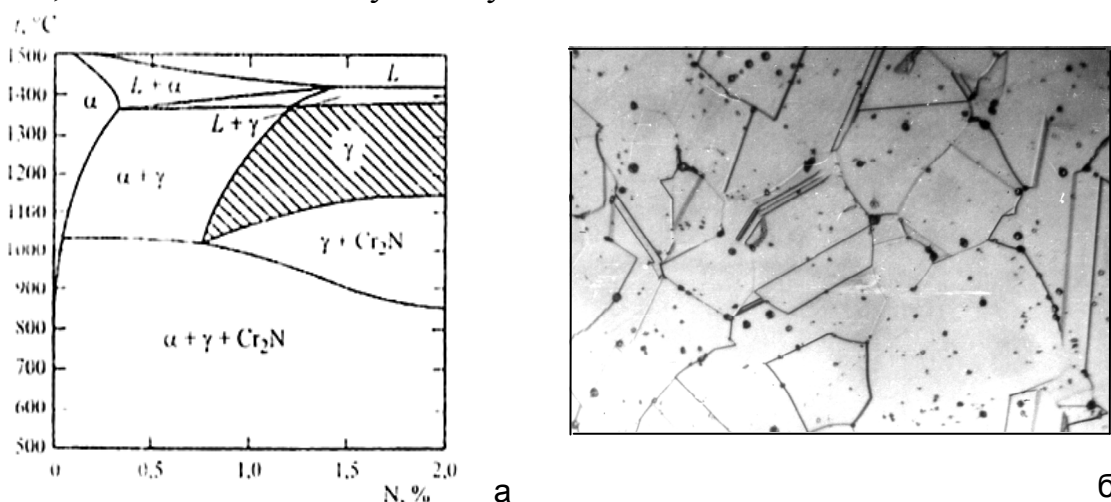


Рис. 1. Политермический разрез диаграммы (а) Fe-Cr-N при 23 % хрома [5];

(б) структура сплава 0X23A1,2, закаленного в воде от 1200 °С, $\times 200$

На изотермическом разрезе системы Fe-Cr-C (рис. 2) при температуре 1050 °С кривая, ограничивающая область растворимости азота в γ -фазе в системе Fe-Cr-N, имеет вид поднимающейся гиперболы, в отличие от системы Fe-Cr-C, где соответствующая кривая растворимости углерода, наоборот, опускается. Таким образом, при отсутствии зернограницных выделений нитридов хрома Cr_2N , создается возможность получения аустенита в результате закалки.

Системы Fe-Cr-Mn-C и Fe-Cr-Mn-N

О фазовом составе сплавов системы Fe-Cr-Mn-C и Fe-Cr-Mn-N с 0,4 и 0,8 мас.% углерода и азота можно судить по изотермическому разрезу диаграммы при температуре 1000 °С (рис. 3). Повышение содержания углерода позволяет повысить содержание хрома в стали лишь до 10 мас.%, в то время как замена углерода азотом – до 20 мас.%, получая в структуре аустенит.

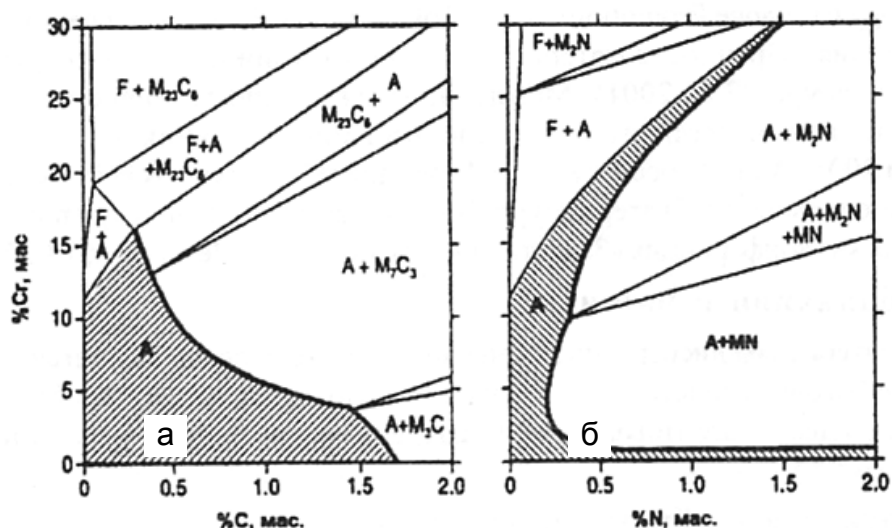
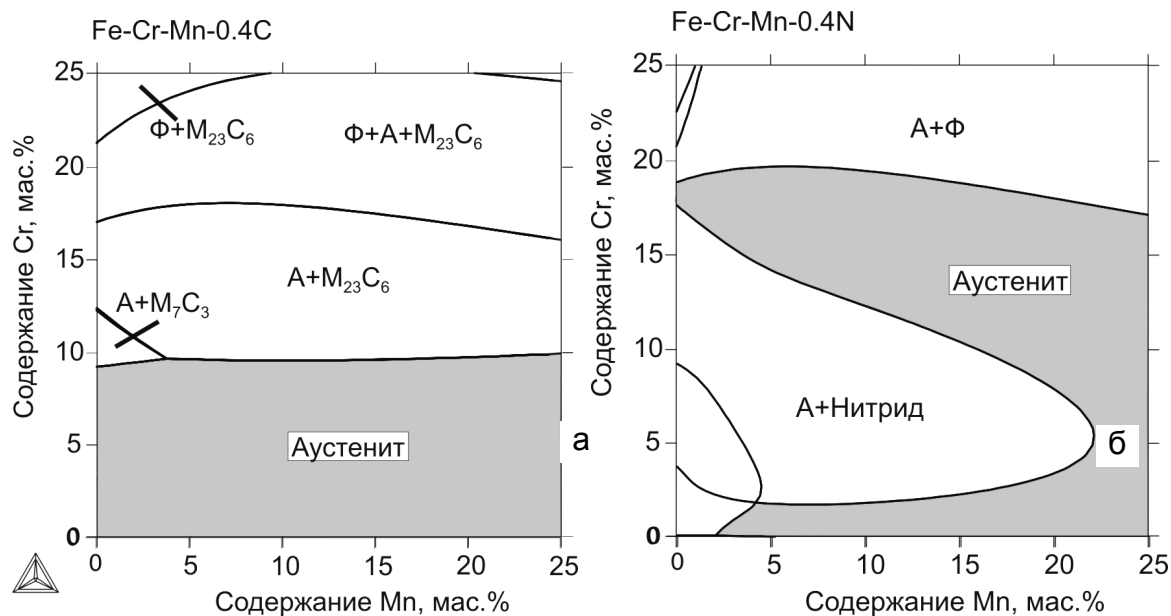


Рис. 2. Изотермические разрезы систем: а– Fe–Cr–C; б– Fe–Cr–N при 1050 °С [6]



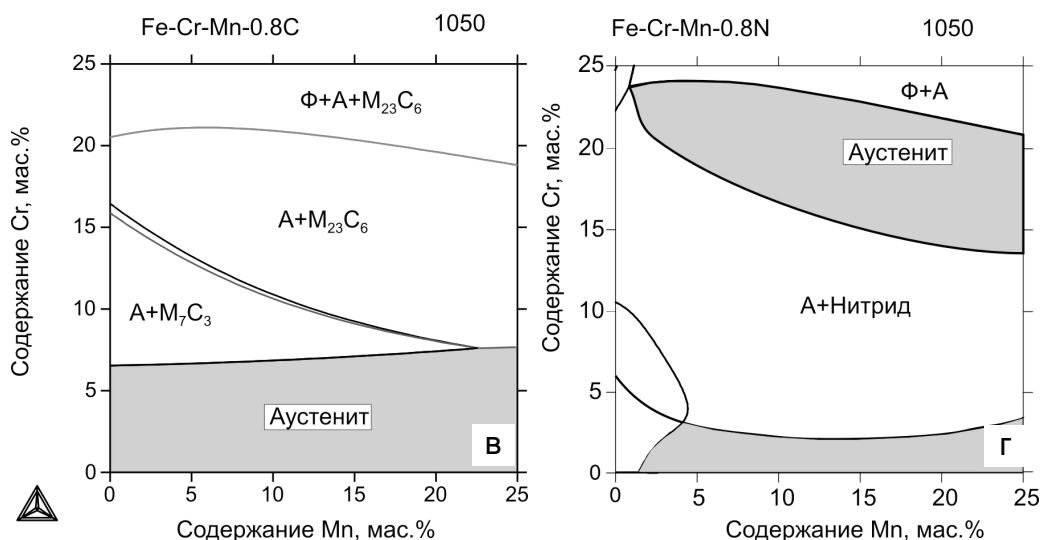


Рис. 3. Изотермические разрезы систем Fe-Cr-Mn-C и Fe-Cr-Mn-N при 1000 (а, б) и 1050 °С (в, г): а) 0,4С; б) 0,4N; в) 0,8 С; г) 0,8 N [7]

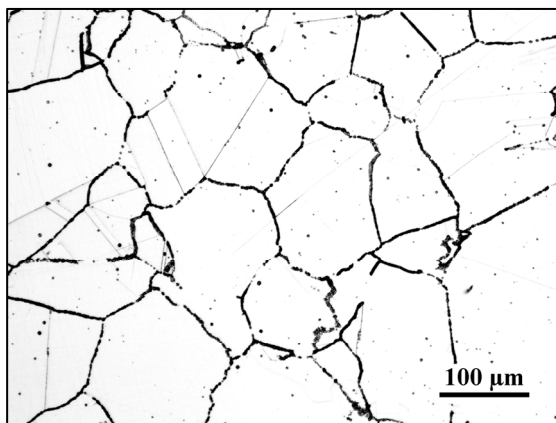


Рис. 4. Структура стали 06X18AG19M2, закаленной в воде от 1050 °С

На рис. 4 показана структура закаленной практически безуглеродистой стали 06X18AG19M2 с 0,8 % азота, состоящая из аустенита.

Механические свойства

Прочность и пластичность

Сравнение нескольких коррозионностойких аустенитных сталей разной системы легирования с Fe-Cr-Ni-сталью, химический состав которых приведен в табл. 1, показывает (табл. 2), что сталь с частичной заменой никеля марганцем имеет в закаленном состоянии более высокую прочность, но более низкую пластичность (δ_5). Сталь с марганцем и азотом вместо никеля обладает как высокой прочностью, так и пластичностью, а полная замена углерода азотом приводит к увеличению всех характеристик механических свойств, включая относительное сужение (ψ). Наибольшее упрочнение показывает высокоазотистая безникелевая сталь (* – PESR).

Таблица 1

Химический состав коррозионностойких аустенитных сталей

№ п/п	Марка стали	Содержание легирующих элементов, масс. %									
		C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N	Ti	V	Nb
1	12X18H9T	0,12	2,0	-	18	9,0	-	-	0,7	-	-
2	10X14Г14Н4Т	0,1	14,0	-	14	3,7	-	-	0,5	-	-
3	10X14АГ15	0,1	15,5	-	14	-	-	0,2	-	-	-
4	03X20АГ11Н7М2	0,03	11,0	0,20	20	7,0	2,0	0,4	-	0,2	0,2
5	06X18АГ19М2*	0,06	19,0	-	18	0,1	2,2	0,8	-	0,1	-

Таблица 2

Механические свойства сталей

№ п/п	Марка стали	$\sigma_{0,2}$	σ_B	δ_5	ψ
		МПа		%	
1	12X18H9T	195	540	40	55
2	10X14Г14Н4Т	300	650	35	50
3	10X14АГ15	380	760	55	-
4	03X20АГ11Н7М2	490	820	49	68
5	06X18АГ19М2*	610	1040	42	59

Вязкость разрушения

Усиленный азотом металлический характер межатомного взаимодействия является, как отмечалось выше, тем физическим фактором, который компенсирует охрупчивающее влияние междоузельных атомов в твердом растворе внедрения.

Конструкционная прочность

Анализ прочности и вязкости разрушения различных сталей (рис. 5) позволяет сделать вывод, что аустенитные стали с высоким содержанием азота характеризуются наилучшим сочетанием этих характеристик не только по сравнению со сталями, но и по сравнению с другими известными в мире материалами [8].

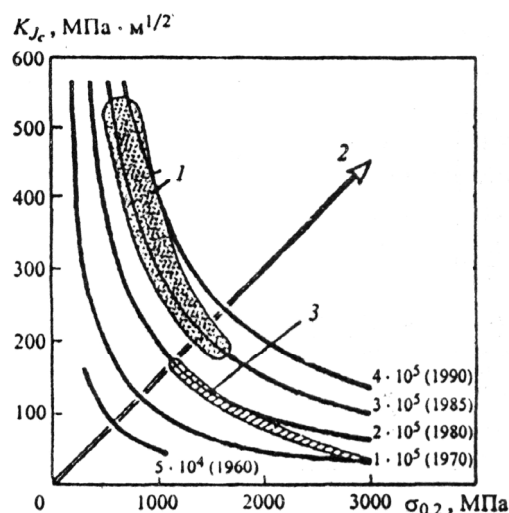


Рис. 5. Соотношение прочности азотистых сталей и вязкости:
1 – азотсодержащие стали; 2 – стали будущего; 3 – лучшие мартенситносталяющие стали [8]

Коррозия сталей с азотом

При введении азота повышение коррозионной стойкости достигается за счет стабилизации аустенита, что позволяет увеличить в ВАС содержание хрома и молибдена, в значительной мере определяющих ее стойкость к коррозии, без повышения содержания никеля и без изменения фазового состава.

В настоящее время известно, что азот, находящийся в твердом растворе, повышает стойкость аустенитных коррозионностойких сталей к общей, точечной и щелевой коррозии, которая определяется химическим составом сплава.

Общая коррозия и МКК

Было показано [9], что высокоазотистые аустенитные Cr-Mn-Ni-Mo-N-стали (07X20AG19H8MФ и 04X22AG17H8M2Ф) превосходят по общей коррозионной стойкости в искусственной морской воде Cr-Ni-сталь (12X18H9T) соответственно в 3 и 40 раз в активном состоянии и способны образовывать более устойчивую пассивную пленку.

Легирование азотом коррозионно-стойких сталей позволяет замедлить или предотвратить образование вторичных пограничных фаз (карбидов и σ -фазы), стабилизировать превращения феррит→аустенит и аустенит→мартенсит, что обеспечивает им высокую стойкость к межкристаллитной коррозии по сравнению с Cr-Ni-сталью. Даже при образовании нитридов Cr_2N наблюдается значительно меньшее обеднение γ -твердого раствора вблизи границ зерен по сравнению с карбидами Cr_{23}C_6 .

Питтинговая коррозия

Отмечается, что наиболее эффективно влияние азота на сопротивление питтинговой коррозии. Показано, что с повышением содержания азота в Cr-N- [8, 10], Cr-Ni-[11] и Cr-Ni-Mn-сталях [12]

наблюдается значительное повышение потенциала питтингообразования. Было показано [13], что существенное влияние на питтинговую коррозию оказывает режим термической обработки: если рекристаллизация стали при аустенитизации сопровождается распадом пересыщенного γ -твердого раствора, то при повышении температуры аустенитизации наблюдается снижение потенциала $E_{\text{по}}$; при отсутствии распада, наблюдается обратная зависимость. С точки зрения способности образования питтингов закаленное состояние является наиболее уязвимым; отпуск приводит к смещению потенциала $E_{\text{по}}$ в область положительных потенциалов.

Коррозионное растрескивание под напряжением

Экспериментально установлено, что при соответствующей технологии упрочнения можно повысить прочность высокоазотистых сталей с 30 % хрома и 1,2 % азота до $\sigma_{0,2} = 3600$ МПа [8]. В то же время для изделий современной техники, работающих в условиях сложного нагружения, в которых проявляется эффект коррозионного растрескивания под напряжением (КРН), целесообразно использовать высокоазотистые стали после упрочнения не выше чем 1400 МПа.

Таблица 3

Механические свойства и параметры КРН сталей

№ п/п	Марка стали	Режим заковки	σ _{0,2}	σ _B	δ, %	σ _K	σ _Π	Δσ/σ _K , %
			МПа			МПа		
1	01X21A(1)	1200 °C	650	920	21	1250	810	35
2	01X18A(1)H2	1200 °C	820	900	9	910	590	32
3	04X22A(0,5)Г17Н8М2	1100 + 500°C	610	950	34	2400	1800	24
4	07X20A(0,4)Г9Н8МФ	1100 + 500°C	490	820	49	2350	2100	11
5	05X20A(0,4)Г11Н7М2	1100 + 500°C	650	920	21	1990	1640	18

Результаты испытаний КРН и стандартных механических свойств сталей трех систем легирования Cr-N, Cr-Ni-N и Cr-Mn-Mo-N приведены в табл. 3 [9; 14; 15]. Более высокой прочностью и меньшей пластичностью обладали Cr-N- и Cr-Ni-N-стали с высоким содержанием азота. Из трех сталей системы легирования Cr-Mn-Mo-N с меньшим содержанием азота прочнее оказалась сталь с 9 % марганца, дополнительно легированная 0,58 % ванадия. При этом стали этой группы значительно превосходили первые две по пластичности и вязкости.

Стали первой группы с повышенным содержанием азота и без марганца значительно охрупчивались в растворе хлорида натрия по сравнению с испытаниями на воздухе. Стали с марганцем проявляли меньшую склонность к КРН и то только после старения при 500 °C.

Разработка и совершенствование ВАС

Разработка новых композиций, а также оптимизация состава существующих высокоазотистых сталей, их термической и термомеханической обработки в настоящее время продолжаются. Ведутся исследования по отработке состава коррозионностойких Cr-, Cr-Mn- и Cr-Mn-Ni-сталей, легированных совместно азотом и углеродом. Показано, что это существенно расширяет γ -область на равновесной фазовой диаграмме и повышает свойства сталей [7, 16].

Таким образом, природа межатомного взаимодействия Fe и N и распределение атомов N в решетке аустенита обуславливает уникальность свойств ВАС, сочетающих высокие механические (прочность и вязкость) и коррозионные (сопротивление общей и питтинговой коррозии, МКК и КРН) свойства. Более высокий комплекс свойств показывают стали системы легирования Cr-Mn-N, перспективными также считаются стали, легированные совместно N и C.

Список использованных источников

1. *Han Dong, Jie Su, V.O. Speidel* (eds). Proceedings of 9-th International Conference on High Nitrogen Steels. HNS 2006, Beijing, China. Beijing, Metallurgical Industry Press, 2006. 486 p.
2. *Svyazhin A.G., Prokoshkina V.G., Kossyrev K.L.* Proceedings of 10-th International Conference on High Nitrogen Steels. HNS 2009, Moscow, Russia. Moscow, MISIS, 2009.
3. *Гаврилюк В.Г.* Физические основы азотистых сталей // Перспективные материалы: Структура и методы исследования. Тольятти: ТГУ, МИСиС, 2007. С. 5–74.
4. *Gavriljuk V., Berns H.* High Nitrogen Steels. Berlin: Springer, 1999. 378 p.
5. *Speidel H.J.C., Speidel M.O.* Nickel and Chromium based High Nitrogen Alloys // HNS 2003. High Nitrogen Steels. Zurich, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2003. P. 101–112.
6. *Berns H.* Stickstoffmartensit, Grundlage und Anwendung // HNM: Harter.-techn., mitt. 2000. 55, N 1. P. 8–14.
7. *Berns H.* High Interstitial Stainless Austenitic Steels, Part I: Constitution, Heat Treatment, Properties, Applications // Proceedings of 10-th International Conference on High Nitrogen Steels. HNS 2009, Moscow, Russia. Moscow, MISIS, 2009. P. 129–139.
8. *Шнайдель М.О.* Новые азотосодержащие аустенитные нержавеющие стали с высокими прочностью и пластичностью // МнТОМ. 2005. № 11. С. 9–14.
9. *Березовская В.В.* Коррозионные свойства аустенитных Cr-Mn-Ni-N-сплавов с разным содержанием марганца / Березовская В. В., Костина М.В., Блинов Е.В., Банных И.О., Боброва Е.В., Мельник В.П. // Металлы. 2008. № 1. С. 36–41.

10. *Mushnikova S.Y., Kostina M.V., Andreev Ch.A., Zhekova L.Ts.* Effect of the structure and phase composition on the pitting corrosion resistance of the Cr-N steels with overequilibrium nitrogen content // Proceedings of 10-th International Conference on High Nitrogen Steels. HNS 2009. Moscow, MISIS, 2009. P. 300–305.
11. *Kamachi Mudali U., Ningshen S., Tyagi A.K., Dayal R.K.* Influence of metallurgical and chemical variables on the pitting corrosion behaviour of nitrogen-bearing austenitic stainless steels. High Nitrogen Steels. Abstr. 5th Intern. Conf. Espoo-Stockholm, 1998. 44 p.
12. *Janick-Czachor M., Lunarska E., Szklarska-Smialowska Z.* Effect of Nitrogen content in a 18Cr-5Ni-10Mn Stainless Steel on the Pitting Susceptibility in Chloride Solution // Corrosion. 1975. V.31, N 11. P. 394–398.
13. *Berezovskaya V.V., Egorova V.Y., Merkushev E.A.* Structure, Mechanical and Corrosion Properties of High Manganese Steels with High Content of Nitrogen. [Электронный ресурс]. // The 1st International Conference on High Manganese Steels. Conference Proceedings CD-ROM. May 15-18, 2011, Grand Hilton Hotel, Seoul, Korea, HMnS 2011. 2011, A-37, p. 1–7. <http://hmns2011.com>.
14. *Костина М.В.* Влияние химического состава и термической обработки на коррозионные свойства высокоазотистых сплавов на основе железа, содержащих 15–24 % Cr. / Банных О.А., Блинов В.М., Дымов А.В., Березовская В.В. // Металлы. 2001. № 3. С. 26–34.
15. *Березовская В.В.* Влияние термической обработки на структуру и свойства высокоазотистой аустенитной коррозионностойкой стали 03X20AG11H7M2 / Березовская В. В., Банных О.А., Костина М.В., Блинов В.М., Шестаков А.И., Саврай Р.А. // Металлы. 2010. № 2. С. 34–43.
16. *Gavriljuk V., Shanina B., Tyshchenko A., Berns H., Riedner S.* High Interstitial Stainless Austenitic steels, Part II: Electronic and crystal structure, effect of loading // Proceedings of 10-th International Conference on High Nitrogen Steels. HNS 2009, Moscow, Russia. Moscow, MISIS, 2009. P. 140–149.