

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии
и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН**

80 лет

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

УДК 669.1; 546.1; 546.3

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.
Сборник научных трудов.
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

Редакционная коллегия

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

Металловедческие особенности и перспективы применения высокоазотистых аустенитных сталей.

О.А. Банных, И.О. Банных

ИМЕТ РАН

e-mail: igorbannykh@gmail.com

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-240-253

Аннотация.

Впервые рассмотрены основные преимущества, недостатки, а также перспективы изучения и применения высокоазотистых сталей аустенитного класса (ВАС.) Главной особенностью эти сталей является формирование аустенитной структуры в результате легирования элементом внедрения – азотом. Это обстоятельство отличает ВАС от практически всех традиционных сталей аустенитного класса, ГЦК решётка которых сформирована в результате легирования элементами замещения. \

Введение.

Высокоазотистыми сталями (ВАС) обычно называют стали, в химический состав которых входит не менее 0,3% азота. Получение аустенитной структуры у таких сталей требует легирования элементами, увеличивающими растворимость азота. Основными элементами, обладающими этими свойствами, являются хром и марганец, которые имеют высокую (более 20%) растворимость в железе. Эффективность большого числа элементов как аустенитообразователей и стабилизаторов аустенита хорошо изучена.

Типичные ВАС содержат менее 0,1% углерода, 18 – 22% хрома, 16 – 22% марганца, а нередко также добавки ванадия, молибдена и других нитридообразующих элементов.

Работы, посвящённые исследованию структуры, фазовых превращений и физико-химических свойств высокоазотистых аустенитных сталей (ВАС) два последних десятилетия занимают большое место в научной деятельности материаловедов практически всех промышленно развитых и, особенно, развивающихся стран мира. Следует вспомнить о том, что сталям этого типа помимо нескольких сотен научных публикаций было посвящено более десяти международных конференций.

Основанием для начала масштабных работ по изучению ВАС явилась возможность значительной экономии дорогостоящего и дефицитного никеля в коррозионностойких сталях. Темпы роста рынка аустенитных коррозионностойких сталей достигли 6 % в год, существенно опережая темпы роста общего производства стали в мире.

При общем производстве никеля более 1, 4 млн. тонн в год по данным Morgan Stanley, цена никеля составила \$10,692 за т в 2016 году и \$12,236 тыс. за т в 2017 году, а по данным лондонской биржи металлов в последнее десятилетие изменялась скачками в пределах от 5 до 14 тысяч долларов.

В 2009 году было произведено коррозионностойких сталей более 30 миллионов тонн, а доля сталей аустенитного класса составила около 55%. Для их изготовления использовалось по данным 67,4 % всего добываемого в мире никеля (рис.1).

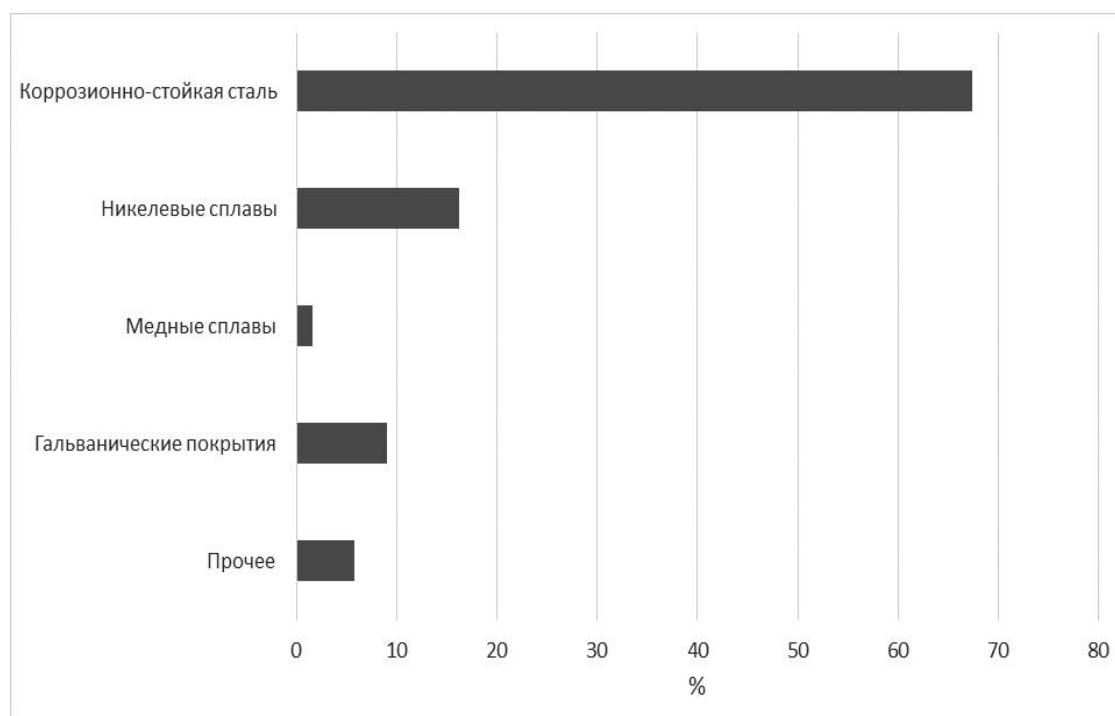


Рис.1. Использование никеля различными отраслями промышленности (данные 2009 года).

Всё вышеизложенное определило необходимость создания аустенитных сталей нового типа с пониженным содержанием никеля по сравнению с основными аустенитными сталями, легированными 8 – 12 % Ni.

Особенность формирования аустенитного состояния ВАС.

Одной из заманчивых возможностей получения и стабилизации аустенитной структуры у этих сталей является введение в их состав азота, обладающего растворимостью в железе. Хорошо известно, что увеличивать растворимость азота в низкоуглеродистых высокохромистых сталях можно целенаправленным легированием, плавкой под повышенным давлением азота и другими способами.

Азот, введенный в стали вышеуказанного типа, может находиться в виде:

- газа, заполняющего поры и трещины;
- элемента внедрения в твердом растворе на основе железа;
- избыточных нитридных фаз.

Две последние формы присутствия азота в стали могут обеспечить положительное воздействие на физико-химические свойства, обеспечив в некоторых случаях преимущества перед традиционными аустенитными сталями.

Накопление сведений о механических и коррозионных свойствах ВАС показало, что по уровню прочности они могут существенно (в 2 – 3 и более раз) превосходить традиционные аустенитные стали, не уступая им в коррозионной стойкости, особенно в таких средах, как морская вода.

Упомянутые выше качества ВАС вызывают оптимизм у большинства как российских, так и зарубежных специалистов, имеющих отношение к производству, обработке и применению ВАС.

Многие, в том числе и авторы настоящей статьи, считали, что ВАС способны если не полностью, то в значительной доле заменить традиционные коррозионностойкие аустенитные стали. Такое мнение, в свете накопленных научных, технологических и эксплуатационных качеств ВАС, нельзя считать в принципе недостижимым, однако, по крайней мере, в ближайшие одно – два десятилетия, выполнить его едва ли удастся. Главная причина заключается в следующем.

Аустенит традиционных высоколегированных сталей формируется и стабилизируется в результате легирования элементами, образующими твёрдые растворы замещения, тогда как аустенитная структура ВАС формируется внедрёнными атомами. Принципиальное различие между традиционными железными сплавами, имеющими ГЦК решётку, и ВАС определяется тем, что первые следует рассматривать как твёрдые растворы замещения, тогда как вторые – как твёрдые растворы внедрения. Именно это различие оказывает решающее влияние на все процессы, вызывающие

структурно-фазовые превращения, а, следовательно, и определяющие физико-химические свойства стали. Этот факт следует рассматривать, как основную особенность, существенно осложняющую замещение традиционных аустенитных сталей на ВАС во многих отраслях промышленности.

Преимущества ВАС.

В выполненных до настоящего времени работах акцент, как правило, делался и продолжает делаться на следующие преимущества ВАС:

а) Экономичность химического состава ВАС в результате уменьшения, или полного исключения из состава стали дорогостоящего и дефицитного никеля. Весьма высокая способность азота, растворённого в сплавах на основе железа, как аустенитообразующего элемента давно и хорошо известна и не требует развёрнутых комментариев.

б) Возможности получения повышенных, по сравнению со свойствами, характерными для традиционных хромоникелевых коррозионностойких аустенитных сталей, механических и антикоррозионных свойств. К числу основных факторов, которые определяют повышенный уровень механических свойств ВАС, следует отнести, прежде всего:

Упрочняющий эффект от внедрённых атомов азота, растворённого в аустените, существенно превышает достигаемый при легировании атомами замещения (рис. 2). Можно отметить, что при содержании азота более 0,2% прочность ВАС возрастает практически по линейному закону.

Высокая способность к упрочнению как при горячей, так и при холодной пластической деформации, которая в основном зависит от высокого сопротивления процессам поперечного скольжения дислокаций в связи с характерным для растворённого в аустените азота низким значением энергии дефектов упаковки.

Упрочнение при горячей пластической деформации, как правило, определяется развитием процессов динамических наклёпа и рекристаллизации. Динамические процессы при горячей деформации влияют на структуру зёрен аустенита у стали исследованного состава, но практически не влияют на соотношение между прочностью и пластичностью (рис.3.). Холодная пластическая деформация также обеспечивает возможность использования для упрочнения ВАС высокой диффузионной подвижности внедрённых атомов азота, облегчающей и ускоряющей формирование упорядоченных образований в объёме твёрдого раствора (например, кластеров, зародышей метастабильных фаз или наночастиц избыточных фаз).

Упрочнение в результате холодной деформации, даже при сохранении кристаллической структуры аустенита, существенно больше, чем обеспечиваемое горячей деформацией. Так после прокатки с суммарным обжатием 60% для рассматриваемой ВАС предел текучести составил примерно 1420МПа, а предел прочности – 1820МПа (при такой же степени горячей прокатки их величина составляла соответственно 900 и 1200 МПа) [2].

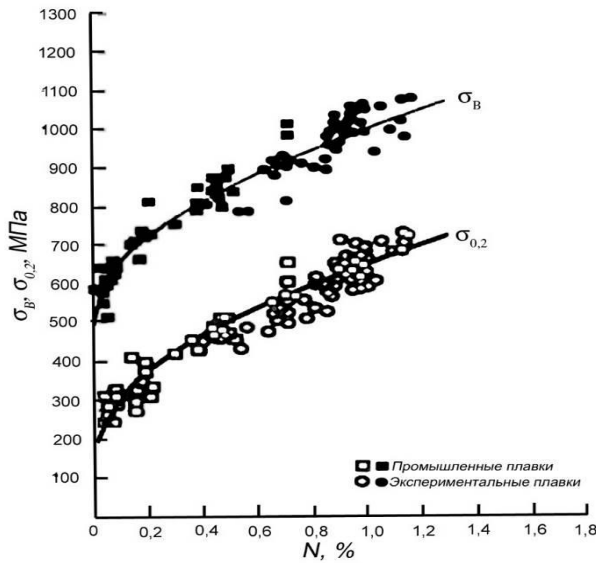


Рис.2. Влияние растворённого в аустените ВАС азота на прочностные свойства при комнатной температуре [1].

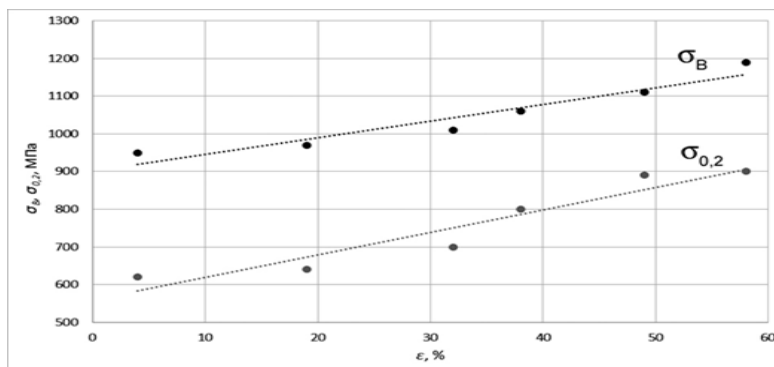


Рис.3. Механические свойства пластины из ВАС, содержащей 0,04%С, 19%Cr, 19%Mn, 0,65%N в горячекатаном состоянии при разных степенях обжатия.

На рис 4а. показан характер деформационного упрочнения для различных типов термомеханического воздействия. Видно, что коэффициент упрочнения $\Theta = \sigma_B / \epsilon$ изменяется с увеличением ϵ практически одинаково как для горячей, так и холодной прокатки горячедеформированного и отожженного металла.

Можно утверждать, что в условиях однофазной аустенитной структуры при деформационном воздействии основным фактором, влияющим на величину Θ , будет количество и подвижность дефектов кристаллической решетки, что в первую очередь определяется наличием элементов внедрения. При этом, высокие величины Θ наблюдаются при малых ϵ , когда возможен как быстрый рост количества дислокаций, так и их свободное распределение в объеме зерна аустенита. Увеличение ϵ приводит к образованию дефектов упаковки, ограничивающих дислокационную подвижность. Это хотя и приводит к увеличению σ_B за счёт увеличения количества дислокаций, существенно снижает пластичность металла (рис. 4б). Данный эффект зависит от вида деформационного воздействия. Так, в условиях холодной деформации предварительно горячедеформированного металла отношение σ_B / δ к ϵ быстро возрастает, поскольку быстрое образование упорядоченных дислокационных скоплений с одной стороны увеличивает прочность металла с другой снижает пластичность. Отжиг горячедеформированного металла приводит к образованию крупного рекристаллизованного аустенитного зерна. Упорядочение дислокационной структуры в данном случае приводит в первую очередь к внутризеренной фрагментации, что положительно влияет на прочность, в то же время, уменьшая отрицательное влияние накопления дефектов кристаллической решётки на пластичность. В условиях горячей деформации процессы динамической рекристаллизации позволяют сохранить отношение σ_B / δ практически постоянным для любой ϵ .

3. Упрочнение границ зёрен и субграниц внутри зёрен элементами замещения в результате ускоренной диффузии этих элементов к местам, насыщенным дефектами кристаллической решётки, инициируется её «разрыхлением» внедрёнными атомами азота

Недостатки ВАС

Чаще всего не находят должного рассмотрения, или вообще не принимаются в расчёт, целый ряд отрицательных качеств ВАС, причиной которых является природа их существования как аустенитных сталей, являющихся твёрдыми растворами внедрения.

Указанное различие в образовании и стабилизации ГЦК решётки между ВАС и традиционными коррозионностойкими сталями позволяет в первом приближении отметить и проанализировать эти качества. К ним в первую очередь следует отнести:

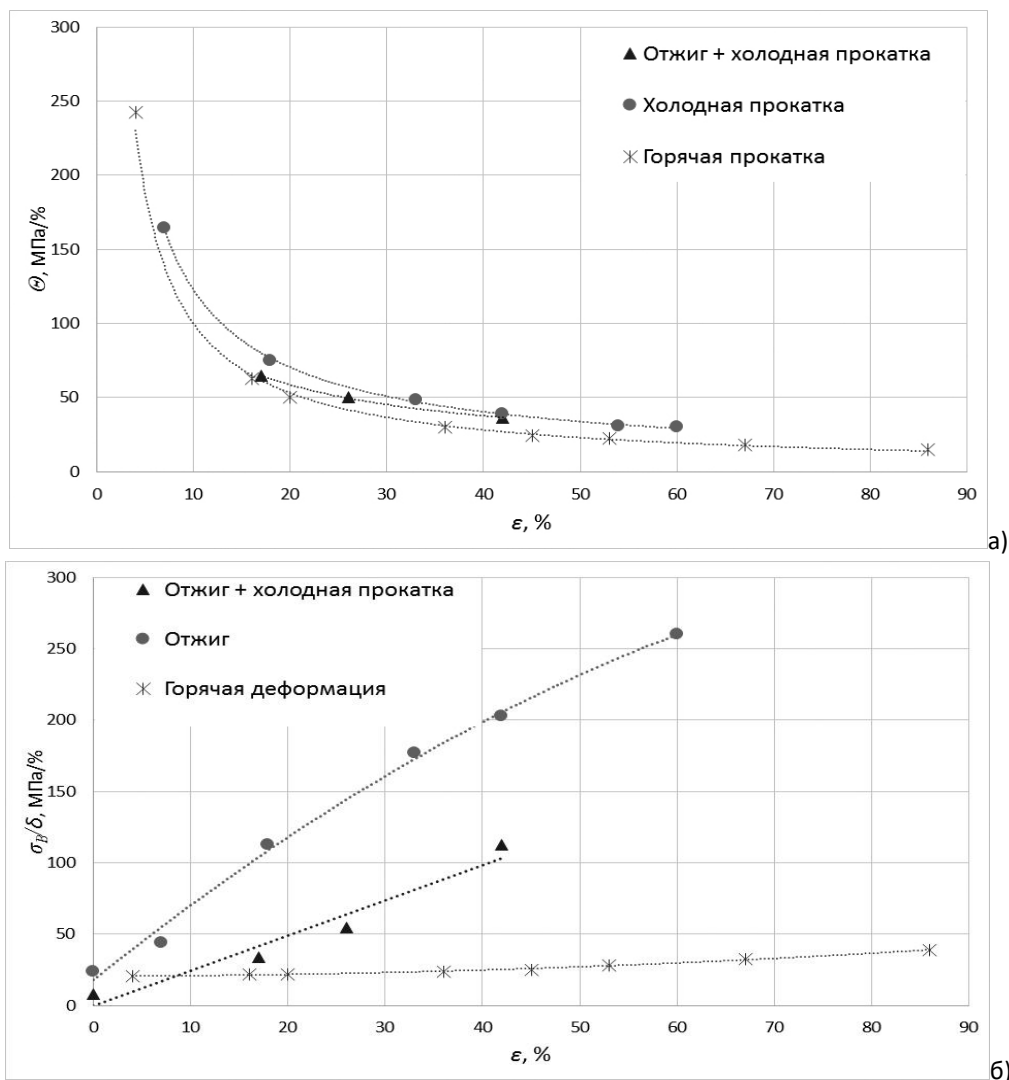


Рис.4. Зависимость Θ (а) и σ_B/δ (б) от ϵ для горячей прокатки и холодной прокатки горячекатаного и отожженного металла

1. Сохранение необходимой концентрации азота при затвердевании расплава стали. Затвердевание стали, как правило, начинается с образования из насыщенного азотом расплава кристаллов δ -феррита, растворимость азота в котором невелика, и это вызывает развитие процесса деазотирования. Этот эффект приводит не только к понижению

содержания азота, но и к ухудшению качества слитка в результате образования пористости. На растворимость азота в δ -феррите можно воздействовать посредством использования в составе стали легирующих элементов, которые её увеличивают, а также путём создания повышенного давления азота над кристаллизующимся металлом. Так, для стали, содержащей 18% Cr и 18%Mn, область гомогенного аустенита в твердом состоянии существует при содержании азота $>0,8\%N$, при этом при нормальном атмосферном давлении кристаллизация протекает из двухфазной области $\delta+\delta$; можно миновать двухфазную область $\delta+\gamma$ в процессе кристаллизации, повышая давление азота над расплавом при температуре кристаллизации металла. [3].

2. Расширение температурного интервала, а также увеличение скорости образования, избыточных азотосодержащих фаз, отрицательно влияющих на пластичность и, особенно, – на уровень вязкости разрушения.

Как после кристаллизации слитка, так и после гомогенизирующего отжига ВАС находятся в метастабильном состоянии. На рис. 5 показана расчётная диаграмма для типичной ВАС, которая демонстрирует её фазовый состав в состоянии равновесия [4].

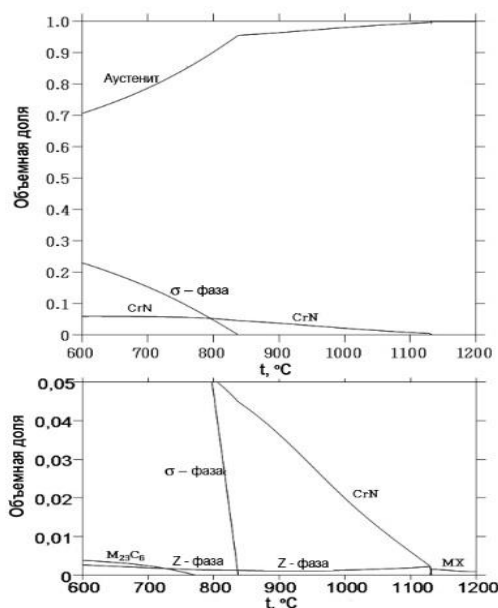


Рис.5. Расчет равновесного фазового состава стали 02X20AG10N4MFБ.

В настоящее время хорошо изучены процессы структурных и фазовых превращений, происходящие при переходе ВАС из метастабильного в стабильное состояние. Общее представление об этих эффектах даёт рис. 6

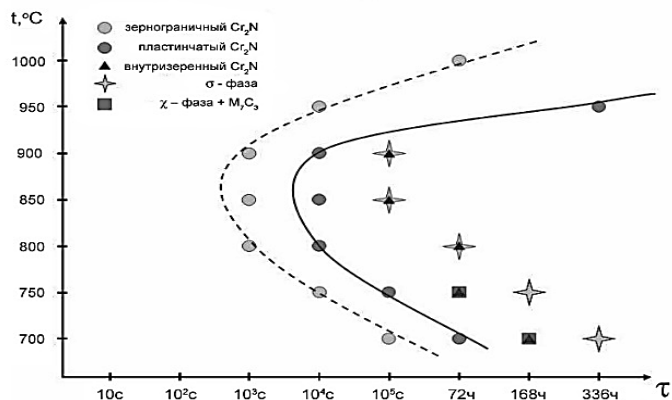


Рис.6. Изменение фазового состава ВАС 18Cr-18Mn-2Mo-0.9N в процессе изотермических отжигов [5].

Благодаря высокой диффузионной подвижности внедрённого в ГЦК решётку азота в результате температурных воздействий происходит образование частиц нитрида хрома. Этот процесс начинается на границах зёрен аустенита. Его максимальная скорость имеет место при температурах в интервале 800 – 900°C. Для показанной на вышеприведенном рисунке ВАС с содержанием азота 0,9% инкубационный период рассматриваемого процесса составляет при этих температурах около 17 минут. Следует отметить, что формирование частиц сигма-фазы, лимитируемого скоростью диффузии хрома – элемента замещения – имеет инкубационный период около 26 часов. Практически это различие указывает на высокую вероятность технологических трудностей получения в производственных условиях гомогенной структуры аустенита у ВАС, избегнув образования выделений нитрида хрома, и отсутствие такого рода трудностей при изготовлении даже массивных заготовок, или деталей, из традиционных аустенитных сталей, гомогенность которых лимитируется диффузией элементов замещения.

3. Наличие вязко-хрупкого перехода при сохранении структуры аустенита. Повышение температуры вязко – хрупкого перехода имеет место при повышении содержания азота в стали. Изменение концентрации азота в таких сталях приводит к существенному изменению характера вязкого разрушения. Так ВАС, содержащая 0,5%N, уже при температуре -130°C достигает практически максимального значения $KCV = 324 \text{ Дж/см}^2$, в то

время как аналогичная сталь с 0,6%N достигает такого значения ударной вязкости при 0°C, а сталь с 0,8%N при климатической температуре (рис 7а). Дальнейшее повышение концентрации азота приводит к тому, что близкие к нулевым значения KCV сохраняются у ВАС вплоть до повышенных температур. Видно, что введение 4% никеля при 0,5% азота позволяет избежать образования вязко-хрупкого перехода, с другой стороны, увеличение содержание азота более 1% не может быть компенсировано добавками никеля и молибдена. Такие стали могут иметь крайне низкую ударную вязкость даже при комнатной температуре (рис. 7б).

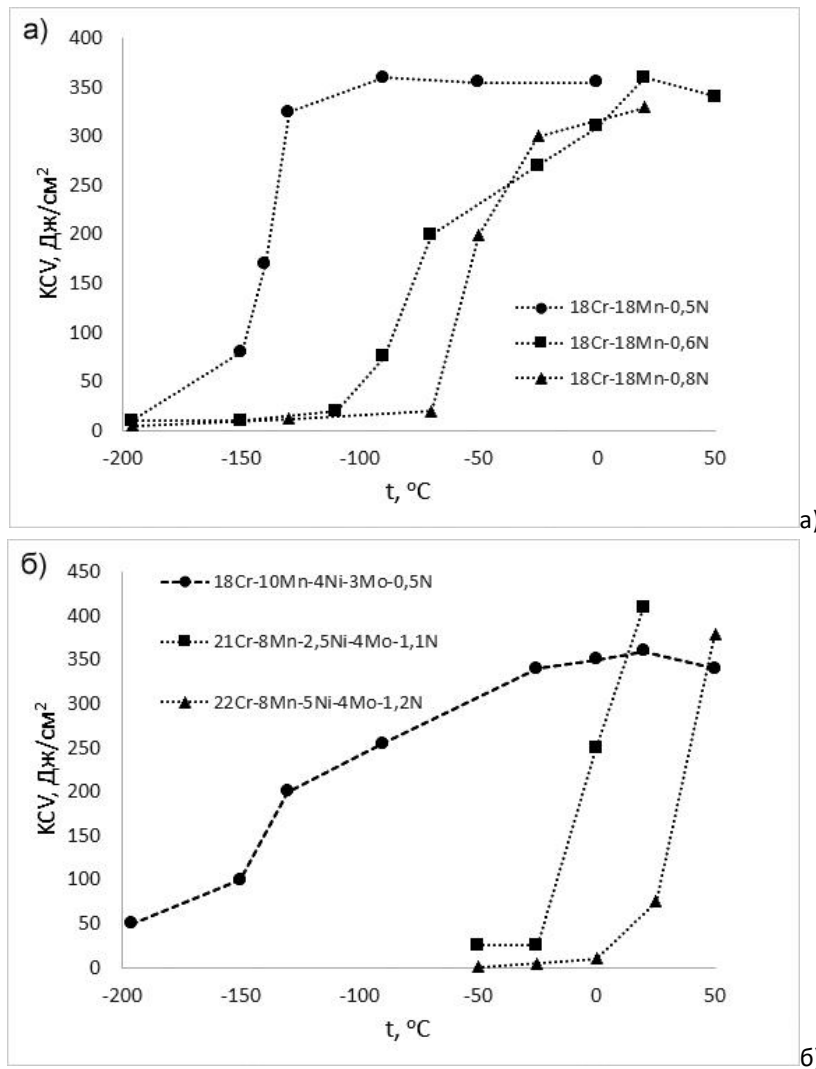


Рис.7. Зависимость величины ударной вязкости от температуры испытания для Cr-Mn ВАС (а) и Cr-Mn-Ni-Mo ВАС (б) с различным содержанием азота [5].

4. Затруднение свариваемости.

Свариваемость, наряду с весьма большими экономическими затратами, практически неизбежными при создании и эксплуатации крупнотоннажных агрегатов для производства и сварки ВАС, является обстоятельством, до настоящего времени лимитирующим применение ВАС в ряде важных отраслей промышленности, в частности для большинства сварных конструкций в тяжёлом, энергетическом и транспортном машиностроении, станкостроении и горнодобывающей промышленности. Традиционная сварка плавлением ВАС приводит к развитию деазотирования, образованию трещин в наплавленном металле при затвердевании, трещин в зоне термического влияния (ЗТВ), вызванных ликвационными процессами, а также пористости. Эти эффекты проявляются тем интенсивнее, чем выше содержание азота в стали. Даже применение развивающихся в последнее время методов соединения ВАС, таких, как сварка трением или лазерная сварка не обеспечивают равной прочности основного металла и зоны термического влияния сварного соединения. []

5. Уменьшение технологической пластичности при повышенных температурах.

С увеличением содержания азота резко повышается температура верхней границы фазовой области, соответствующей выделению нитридов хрома из аустенита. Это требует проведение горячей пластической деформации в узком интервале температур, чего нередко трудно добиться в промышленных условиях. Выход по температуре деформации за рамки этого интервала вызывает выделение нитридов хрома, наличие которых значительно снижает прочность, пластичность и вязкость, либо вообще переводит сталь в категорию нетехнологичных для имеющегося в заводских условиях оборудования.

Перспективы исследований и применения.

Существенным фактором, определяющим возможность критической оценки перспектив применения ВАС в современных условиях, являются выполненные до настоящего времени обширные исследования присущих им отрицательных особенностей, связанных с развитием фазовых превращений и изменений структурного состояния под действием различных внешних воздействиях.

Главную роль в оценке перспектив развития фундаментальных и прикладных работ, направленных на определение «ниши», которую реально

могут занять ВАС, в общем объёме использования коррозионностойких аустенитных сталей, должна играть вышеизложенная концепция. Она базируется на том, что формирование кристаллической структуры этих сталей происходит, как результат легирования стали азотом – элементом внедрения, а не элементами замещения (хромом, никелем, марганцем, или другими элементами, формирующими и стабилизирующими ГЦК решётку).

В рамках развиваемых представлений о роли азота, как элемента внедрения, формирующего аустенитную структуру ВАС, можно констатировать, что далеко не исчерпаны возможности повышения технологических, механических и коррозионных свойств ВАС за счёт рационального использования термопластических способов обработки, позволяющих активно воздействовать на формирование зёрненной структуры аустенита, типы и скорость образования избыточных фаз.

Лишь отрывочные сведения имеются по изучению влияния на вышеуказанные свойства ряда легирующих элементов, растворяющихся в аустените, однако, не входящих в комплекс традиционных для ВАС, например, меди, вольфрама, кобальта.

Недостаточно исследована эффективность легирования ВАС элементами, или комплексами элементов, формирующими дисперсные фазы при температурах, которые превышают начало кристаллизации расплава и воздействуют на формирование структуры слитка. Едва ли можно считать исследованной роль микролегирующих элементов в формировании структуры и свойств ВАС.

В современных условиях ВАС в промышленных масштабах нашли значительное практическое применение в двух направлениях:

Как материал для не свариваемых деталей электрогенераторов, главными требованиями к которому является высокая прочность, отсутствие феррита, мартенсита, или других ферромагнитных фаз. Для изготовления этих деталей можно использовать практически все способы упрочнения, рассмотренные выше, так как их изготовление не требует сварки. Немецкая кампания «Энергietechnik Эссен» освоила производство слитков ВАС до 20 тонн и необходимое их деформирование в процессе изготовления бандажные узлы роторов электрогенераторов, которые являются наиболее нагруженным элементом конструкции турбогенераторов. В США, Японии, Германии и ряде других стран проводились и продолжают работы по созданию технологичного материала для указанного назначения.

Австрийская компания SBO/Bohler разработала и освоила в производстве набор ВАС для немагнитных утяжеленных бурильных труб.

Для повышения предела текучести утяжеленных бурильных труб более 1000 МПа используется процесс теплойковки.

Оба вышеуказанных примера являются стимулом дальнейшего совершенствования технологии производства ВАС, необходимого для расширения областей применения разнообразных неферромагнитных высокопрочных изделий с высокой коррозионной стойкостью, в том числе и крупногабаритных, но не имеющих сварных соединений.

Работа над совершенствованием процессов сварки ВАС, несомненно, заслуживает продолжения. В России такие работы не без определённого успеха выполняются, например, в ЦНИИ КМ «Прометей».

Высокая прочность, высокая технологическая пластичность, коррозионная стойкость, усталостная прочность и относительно низкая стоимость ВАС открывают для них широкое поле использования в медицине в качестве ортопедических и зубных имплантов, искусственных суставов и других элементов костной ткани. С увеличением концентрации азота в ВАС уменьшается деградация металла в плазме крови. Это связывается с эффектом блокирования точек активного растворения в пассивирующей плёнке. Указанный эффект, однако, может нарушаться при использовании упрочнения методом холодной пластической деформации, ограничивая возможности упрочнения ВАС, требующиеся, например, для изготовления высокопрочного медицинского инструмента различного назначения.

Особого внимания заслуживает развитие работ по оценке возможности использования ВАС в условиях нейтронного облучения. При отсутствии в составе ВАС никеля и молибдена, который может быть заменен вольфрамом в эквивалентных количествах, значительно уменьшится по сравнению с традиционными Cr-Ni и Cr-Ni-Mo аустенитными сталями количество образующихся под действием нейтронов долгоживущих радионуклидов, что, например, должно упростить операции хранения и утилизации отработавшего ресурс металла атомных реакторов. Следует учитывать также возможность ВАС, как сплава, ГЦК структура которого сформирована действием растворённого азота, для регулирования вредного для механических свойств процесса распухания под действием нейтронов. Несомненно, следует использовать для минимизации радиационного распухания Cr-Ni-Mn-N, или Cr-Ni-Mn-W-N аустенитные стали, химический состав которых позволяет обеспечивать в рабочих условиях активной зоны реакторов деления последовательное формирование в аустенитной матрице нескольких избыточных фаз (рис.6), и, как следствие этого, последовательное формирование новых стоков для радиационных дефектов.

Заключение.

Успешность в развитии работ фундаментального и прикладного направления по дальнейшему исследованию и практическому применению ВАС требует последовательной опоры на использование особенности их формирования, как сталей, ГЦК решётка которых сформирована внедрёнными атомами азота, а не легированием аустенитообразующими элементами, образующими твёрдый раствор по типу замещения.

Нецелесообразно затрачивать научные силы для попыток создавать ВАС, имеющие целевое назначение для таких эксплуатационных условий, которые не могут обеспечивать стабильность структуры и свойств ВАС, в силу особенностей поведения внедрённых атомов азота.

Литература

1. M. O. Speidel. Austenitische rostfreie Stähle mit Stickstoff. *Mat-wiss. u. Werkstofftech.* 2006, 37, No. 10.
2. Bhav Singh B., Siva Kumar K., Madhu V., Arockia Kumar R., Effect of Hot Rolling on Mechanical Properties and Ballistic Performance of High Nitrogen Steel, *Procedia Engineering*, Volume 173, 2017, Pages 926-933, doi.org/10.1016/j.proeng.2016.12.144.
3. Berns H., Gavriljuk V.G., Riedner S., Tyshchenko A., High Strength Stainless Austenitic CrMnCN Steels, *Steel research int.* vol. 78, 2007, №9. pp.712-717.
4. Банных И.О., Корреляция зеренной структуры и механических свойств высокоазотистой аустенитной стали 02X20AG10N4MФБ после отжига, Деформация и разрушение материалов, №12, 2015 г, стр 25-29.
5. И.О. Банных, О.А. Банных, Современное состояние исследований и применения высокоазотистых аустенитных сталей. М.: Наука и технологии, 2017, 64 с. (2,96 уч-изд. л).