

УДК 669.14.018.54; 669.172.539.382

МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 05X22AG14N7M

© Владимир Васильевич Глебов¹, Виктор Михайлович Блинов²,
Федор Федорович Репин¹

¹Волжский государственный университет водного транспорта, Нижний Новгород, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия

vgavt@vgavt-nn.ru

Аннотация. Рассмотрены механизмы твердорастворного и зернограничного упрочнения высокопрочных аустенитных сталей атомами азота. Проведено сравнение экспериментальных и расчетных значений прочностных характеристик в зависимости от содержания азота. Показано, что твердорастворное упрочнение является основным механизмом повышения прочности стали.

Ключевые слова: азотсодержащая сталь, механизм упрочнения, твердорастворное упрочнение, зернограничное упрочнение, аустенит.

MECHANISMS OF STRUCTURAL HARDENING OF NITROGEN-CONTAINING AUSTENITIC STEEL OF THE TYPE 05X22AG14N7M

© V.V. Glebov¹, V.M. Blinov², F.F. Repin¹

¹Volga State University of Water Transport, Nizhny Novgorod, Russia

²Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, Russia

vgavt@vgavt-nn.ru

Abstract. The mechanisms of solid-solution and grain-boundary hardening of high-strength austenitic steels by nitrogen atoms are considered. The experimental and calculated values of the strength characteristics are compared with the nitrogen content. It is shown that solid-solution hardening is the main mechanism for increasing the strength of steel.

Key words: high nitrogen steels, hardening mechanism, solid-solution hardening, strengthening grain boundaries, austenite.

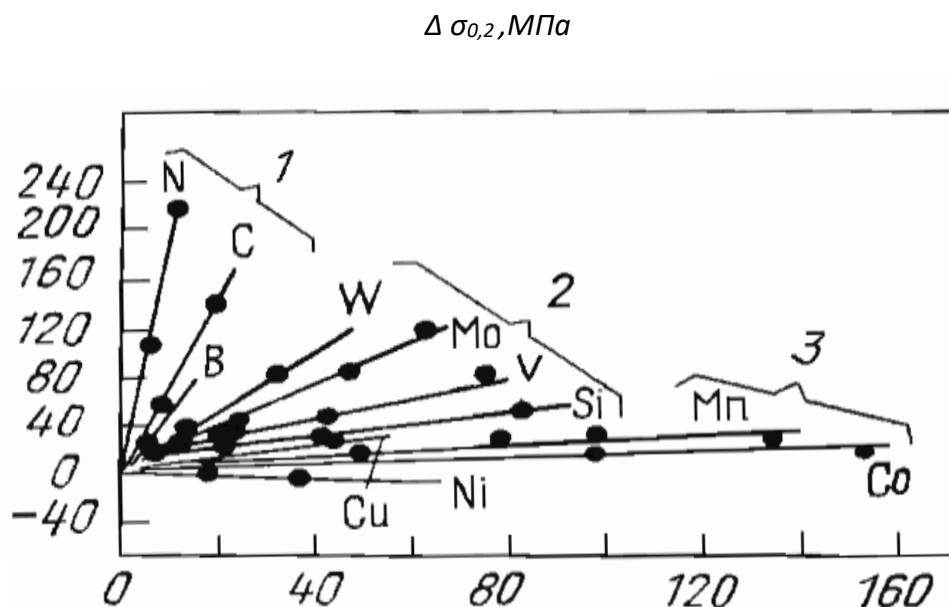
Аустенитные коррозионностойкие стали, обладая комплексом важных и полезных свойств, нашли широкое применение во многих отраслях машиностроения. Аустенитные стали имеют высокую коррозионную стойкость, хорошую жаростойкость и жаропрочность, повышенную пластичность и парамагнитность. Однако, существенным недостатком этих сталей, сдерживающим их применение в качестве материала высоконагруженных деталей и конструкций, является невысокое значение предела текучести ($\sigma_{0,2} < 600$ МПа). Развитие целого ряда отраслей современного машиностроения (транспортного, судового, энергетического и т.д.) настоятельно требует создания и внедрения высокопрочных, вязких, пластичных, коррозионностойких и парамагнитных сталей. Задача повышения уровня прочностных свойств таких сталей является одной из важнейших в современном материаловедении [1].

Наиболее перспективным для повышения уровня прочности аустенитных нержавеющей сталей является применение механизма твердорастворного упрочнения путем увеличения содержания азота, что возможно при соответствующем подборе схемы легирования стали.

В работе [2] показано, что при растворении в железе атомов замещения происходит упрочнение твердого раствора, причем величина упрочнения зависит от ряда факторов: во-первых, от степени различия размеров атомов растворителя и растворенного легирующего элемента; во-вторых, от степени возмущения исходной электронной структуры, которую оценивают по разнице модулей сдвига растворителя и растворенного вещества. В растворах замещения атомы растворенного вещества вызывают, как правило, симметричные искажения кристаллической решетки растворителя, что приводит к сравнительно невысокому эффекту упрочнения.

В растворах внедрения, которые образуются при растворении С и N в α - и γ - железе происходит асимметричное искажение решетки, обуславливающее значительно больший эффект упрочнения по сравнению с раствором замещения. Известно, что взаимодействие атома внедрения с дислокацией, через возмущение объема, обычно существенно сильнее, чем атома замещения [3].

На рис.1 приведена зависимость изменения предела текучести от концентрации легирующих элементов из которой видно, что эффект упрочнения при образовании твердого раствора внедрения \sim в 10 раз выше, чем в случае раствора замещения [2].



Содержание легирующих элементов, % (мас.)

Рис.1. Упрочнение аустенитных коррозионностойких сталей при введении элементов внедрения (1), ферритообразующих (2) и аустенитообразующих (3) элементов замещения.

В работах [4, 5] показано, что азот в нержавеющей сталях понижает энергию дефекта упаковки ($\gamma_{д.у.}$), тогда как углерод её повышает. Известно [6, 7], что энергия дефектов упаковки тесно связана с характером пространственного распределения дислокаций. Например, низкая $\gamma_{д.у.}$ приводит к расщеплению дислокаций, а, как известно, для таких дислокаций поперечное скольжение затруднено. В результате, уменьшение энергии дефектов упаковки обуславливает планарное распределение дислокаций. И наоборот, в металлах с высокой $\gamma_{д.у.}$, благодаря тому, что дислокации не расщеплены, формируется ячеистая структура.

Еще одним путем повышения прочностных свойств аустенитного твердого раствора является измельчение зерна [4]. Известно, что влияние размера зерна на предел текучести описывается соотношением Холла-Петча:

$$\sigma_{\text{зер}} = k_y \chi d^{-1/2} ;$$

где $\sigma_{\text{зер}}$ – зернограницный вклад в предел текучести, МПа; k_y – коэффициент зернограницного упрочнения, МПа \times мм^{1/2}; d – средний диаметр линейного сечения зерна, мм

В [8] было выявлено следующее влияние азота на предел текучести: суммарный вклад азота в $\sigma_{0,2}$ состоит из двух частей, одна из которых это твердорастворное упрочнение; другая, связана с зернограницным механизмом упрочнения, что проявляется в существенном увеличении коэффициента k_y в уравнении Холла-Петча с ростом концентрации азота.

Однако в [8] остается невыясненным, почему азот оказывает такое влияние на коэффициент зернограницного упрочнения k_y .

Согласно [9,10] увеличение зернограницного упрочнения не связано с сегрегацией атомов азота по границам зерен, а определяется взаимодействием атомов азота с дислокациями внутри зерна.

Предел прочности твердых растворов состоит из двух вкладов:

один из них является атермическим $\sigma_{0,2}^{\text{атер}}$, а второй – $\sigma_{0,2}^{\text{терм}}$, который является термически активируемым процессом, обусловленным температурной зависимостью процесса преодоления препятствий движущимися дислокациями [11]

$$\sigma_{0,2} = \sigma_{0,2}^{\text{атер}} + \sigma_{0,2}^{\text{терм}} ;$$

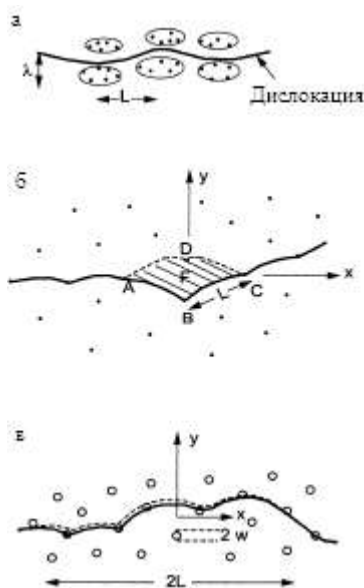


Рис. 2. Схема взаимодействия между дислокацией и растворенными атомами: а – действующие препятствия в соответствии с теорией Мотта-Набарро; б – предельное состояние дислокации в соответствии с теорией Флейшера-Фриделя; в – скопление притягивающих препятствий шириной $2w$ и движение линии дислокации в теории Лабуша с дополнением Набарро [11].

Сила взаимодействия f_0 , действующая на линию дислокации от одного препятствия, настолько мала, что угол θ на который изменяется направление дислокации из-за взаимодействия намного меньше 1: $\theta = f_0/T \ll 1$, где T напряжение линии дислокации. Мотт и Набарро предположили, что среднее внутреннее поле напряжений σ создаваемое внедренными атомами имеет некоторую характерную длину волны λ (Рис.2а). Когда $\theta \ll 1$ линия дислокации не может соответствовать этому полю напряжений и, поэтому средняя величина σ_0 действует на $L \gg \lambda$. Статистические отклонения σ_L от среднего поля напряжений

рассматриваются как «эффективные препятствия» и величина L полностью соответствовала линии дислокации с эффективными препятствиями. Результаты расчетов приводят к следующей зависимости напряжения сдвига τ_c , которое нужно приложить, чтобы преодолеть скопление атомов внедрения атомной концентрации c_{at} :

$$\tau_c \sim \sigma_0^{4/3} c_{at}^{11/9} T^{-1/3} \log c_{at}$$

На практике такой зависимости предела текучести твердого раствора от концентрации не наблюдалось. Недостаток теории Мотта-Набарро, как показал Лабуш, связан с необоснованным выбором длины волны λ и методом расчета среднего отклонения величины σ_L внутреннего поля напряжений.

Суть теории Флейшера-Фриделя состоит в анализе скольжения дислокации через скопление внедренных атомов (рис.2 б), причем они рассматриваются как точечные препятствия. Среднее расстояние между рассматриваемыми препятствиями L . В критическом состоянии равенство внешнего и внутреннего напряжений действующих на дислокацию достигается при: $tb \approx f_0 / L$, где b вектор Бюргера. Условием критического состояния, когда происходит отрыв дислокации от препятствий является $F \approx 1/c$. Из формулы для силы T , действующей по линии дислокации, получаем $F = L^3 tb / 2 T$, и учитывая условие $tb \approx f_0 / L$ получаем уравнение

$$\tau_c b = f_0^{3/2} c^{1/2} (2T)^{-1/2}.$$

Несмотря на ряд недостатков, данное уравнение удовлетворительно описывает данные эксперимента.

Теория, предложенная Лабушем, является модификацией теории Мотта-Набарро (Рис.2в). Лабуш предложил более точный расчет среднего отклонения величины σ_L внутреннего поля напряжений, с учетом влияния ближайших атомных плоскостей, примыкающих к плоскости скольжения. Он также получил более надежное выражение для характерной длины волны λ внутреннего поля напряжений ($\lambda = nBw$), где B – число ≈ 1 . Лабуш предложил следующее выражение для критического напряжения сдвига:

$$\tau_c b = A' \cdot f_0^{4/3} c^{2/3} w^{1/3} T^{-1/3};$$

где A' число ≈ 1 .

Такое изменение предела текучести твердых растворов в зависимости от концентрации также наблюдалось в эксперименте. При более детальном анализе упрочнения также важен учет несоответствия размеров атомов и модулей упругости. Сила взаимодействия f_0 в уравнениях (3.2) и (3.3) пропорциональна параметру взаимодействия ε_L , а $\varepsilon_L^2 = \eta^2 + D^2 \delta^2$, где несоответствие модулей и несоответствие размеров определяются модулем сдвига G , параметром решетки a и концентрацией c . $\eta = (1/G)(dG/dc)$ и $\delta = (1/a)da/dc$. D постоянная ≈ 20 .

Однако в большинстве экспериментальных данных отмечается линейная зависимость предела текучести от содержания азота, что заставляет предположить влияние других факторов на атермическую составляющую $\sigma_{0,2}$, кроме размерного несоответствия и различия модулей упругости. В соответствии с [11] можно предположить, что вклад азота в увеличение предела текучести обусловлен упорядоченным расположением атомов азота и ближним порядком в расположении атомов замещения (Cr).

При рассмотрении термической составляющей $\sigma_{0,2}$ следует отметить, что существенное увеличение предела текучести аустенитных азотсодержащих сталей наблюдается при температурах ниже 500°K, и в особенности при температурах ниже комнатной (рис.3) [11]. При этом аномальный эффект упрочнения при пониженных температурах сопровождается достаточно высокой пластичностью и прочностью, если содержание азота не превышает

критического значения. Поэтому аустенитные азотсодержащие стали представляют собой хороший конструкционный материал для криогенной техники.

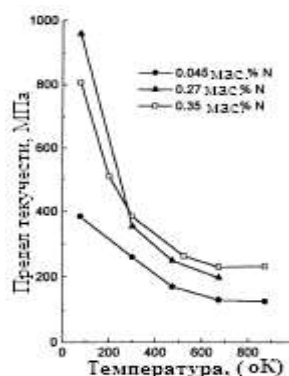


Рис.3. Влияние азота на температурную зависимость предела текучести аустенитных сталей 03X21N10 ($N \sim 0,27\%$) и 05X26N32M3 ($c N \sim 0,045\%$ и $N \sim 0,35\%$) [11].

Существенное влияние азота на низкотемпературное упрочнение аустенитных сталей связано с его влиянием на энергию дефекта упаковки при пониженных температурах. В соответствии с [11] следует отметить, что повышение содержания азота в стали увеличивает число свободных электронов и приводит к более высокой плотности состояний на поверхности Ферми, причем с уменьшением температуры плотность состояний растет. Это обуславливает снижение энергии дефекта упаковки [12], что облегчает процесс его образования. Поэтому чем выше концентрация свободных электронов в стали, тем сильнее зависимость энергии дефекта упаковки от температуры, т.е. более резко выявляется падение $\gamma_{д.у.}$ при снижении температуры.

Зернограничное упрочнение аустенитных сталей с азотом обычно выражается как увеличение k_y в соотношении Холла-Петча, причем k_y характеризует перенос скольжения дислокаций через границу зерна. При повышении содержания азота в составе стали, упрочняющий эффект границ зерен увеличивается. На основе экспериментальных данных в [11] утверждается, что связь атомов азота с дислокациями сильнее, чем с атомами углерода, причем закрепление дислокаций атомами азота усиливается с ростом концентрации азота. Таким образом, можно сделать вывод о том, что вклад азота в механизм зернограничного упрочнения происходит за счет сильного взаимодействия атомов азота с дислокациями, блокирующими источники дислокаций, которые должны инициировать в соседних зернах перенос пластической деформации от зерна к зерну. Для разблокировки источников дислокаций требуется увеличение приложенного напряжения.

С учетом результатов работы [13] нами была выполнена оценка вкладов твердорастворного и зернограничного механизмов упрочнения для стали типа 05X22AG14N7M. При расчете использовались экспериментальные данные работы [14], представленные в виде таблиц 1, 2.

Таблица 1.

Химический состав опытных плавок сталей типа 05X22AG14N7M

Номер плавки	Содержание элементов, масс.%							
	C	N	Cr	Mn	Ni	Mo	V	Si
5	0,070	0,64	23,1	11,9	4,90	0,80	0,25	0,45
7	0,070	0,74	24,3	14,2	8,20	0,80	0,27	0,10
8	0,060	0,38	18,9	11,8	7,67	1,00	0,21	0,33
9	0,070	0,57	18,7	12,4	6,90	1,00	0,30	0,15
10	0,075	0,55	19,2	11,0	7,70	0,83	0,85	0,20
11	0,070	0,73	20,2	11,0	7,50	0,83	1,34	0,25
12	0,050	0,61	21,6	13,1	7,30	0,73	0,40	0,23

Таблица 2.

Механические свойства опытных плавок сталей типа 05X22АГ14Н7М

Номер плавки	N, масс.%	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ ,%	ψ , %	KCV, МДж/м ²
5	0,64	1013	612	46,8	63,0	2,28
7	0,74	1047	646	41,4	44,8	0,96
8	0,38	876	515	50,5	70,4	3,22
9	0,57	1015	617	41,5	58,6	2,02
10	0,55	969	693	38,0	63,5	2,10
11	0,73	1001	692	36,1	53,8	1,18
12	0,61	998	625	46,0	54,5	0,99

Расчет предела текучести и предела прочности стали выполняли по следующим соотношениям [13]:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + K_{\sigma} \cdot C_N ;$$

где $\sigma_0 = 255$ МПа; $K_{\sigma} = 495$ МПа/%;

$$\sigma_B = \sigma_0 + K_{\sigma} \cdot C_N ;$$

где $\sigma_0 = 525$ МПа; $K_{\sigma} = 785$ МПа/%;

Результаты расчетов представлены на рис.4 и 5.

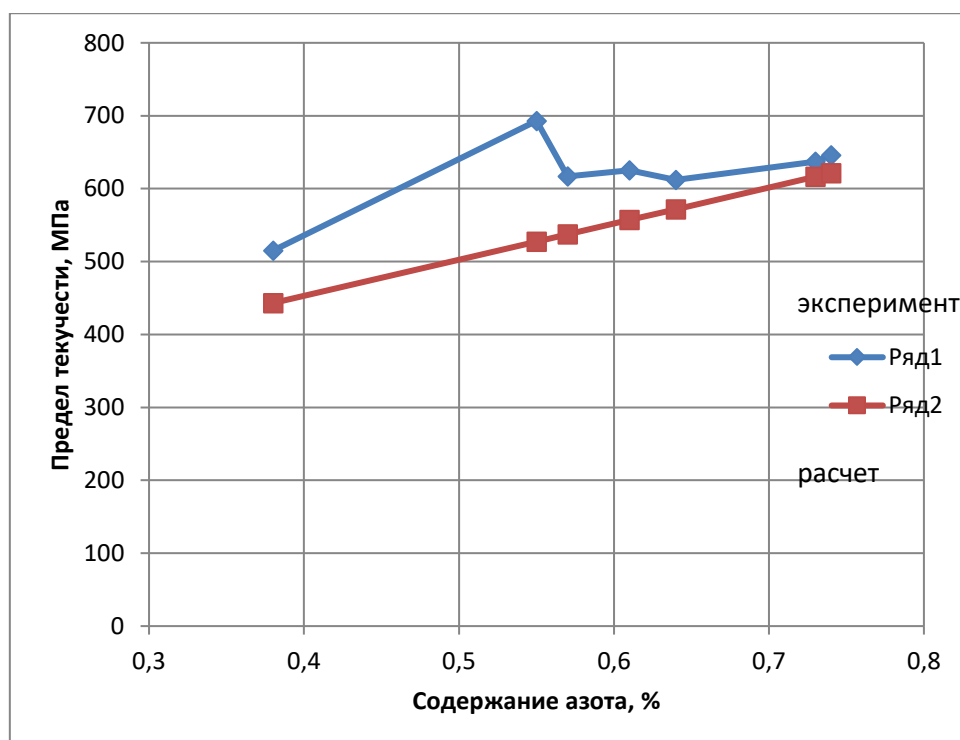


Рис.4. Влияние содержания азота на предел текучести стали типа 05X22АГ14Н7М (ряд 1 – эксперимент. данные из табл.2; ряд 2 – расчет).

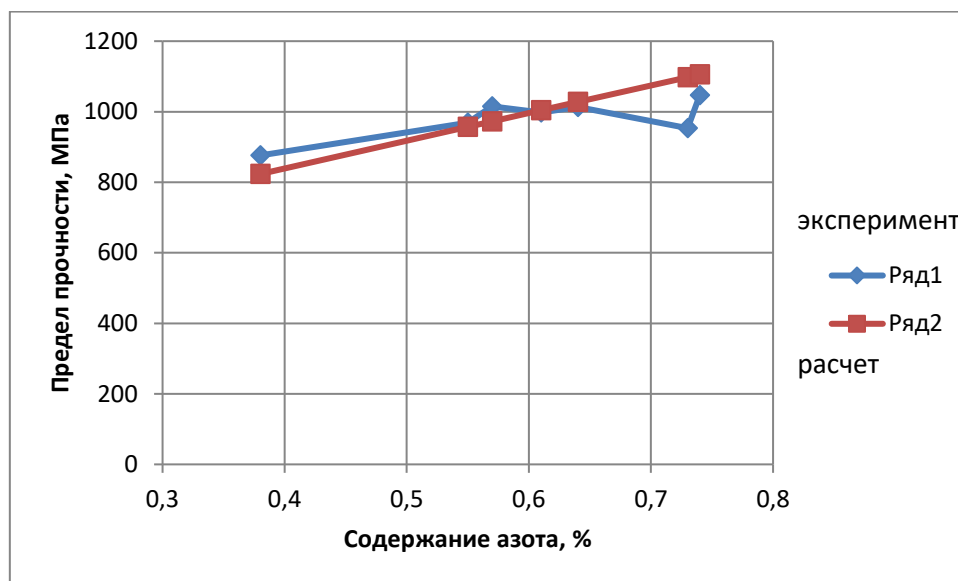


Рис.5. Влияние содержания азота на предел прочности стали типа 05X22AГ14Н7М (ряд 1 – эксперимент. данные из табл.2; ряд 2 – расчет).

Также была выполнена оценка зернограничного упрочнения в зависимости от концентрации азота в стали согласно [13]:

$$K_y = K_y^0 + K C_N ;$$

где $K_y^0 = 25 \text{ МПа} \cdot \text{мм}^{1/2}$; $K = 11,7 \text{ МПа} \cdot \text{мм}^{1/2}$.

Результаты расчета K_y в зависимости от содержания азота представлены на рис.6.

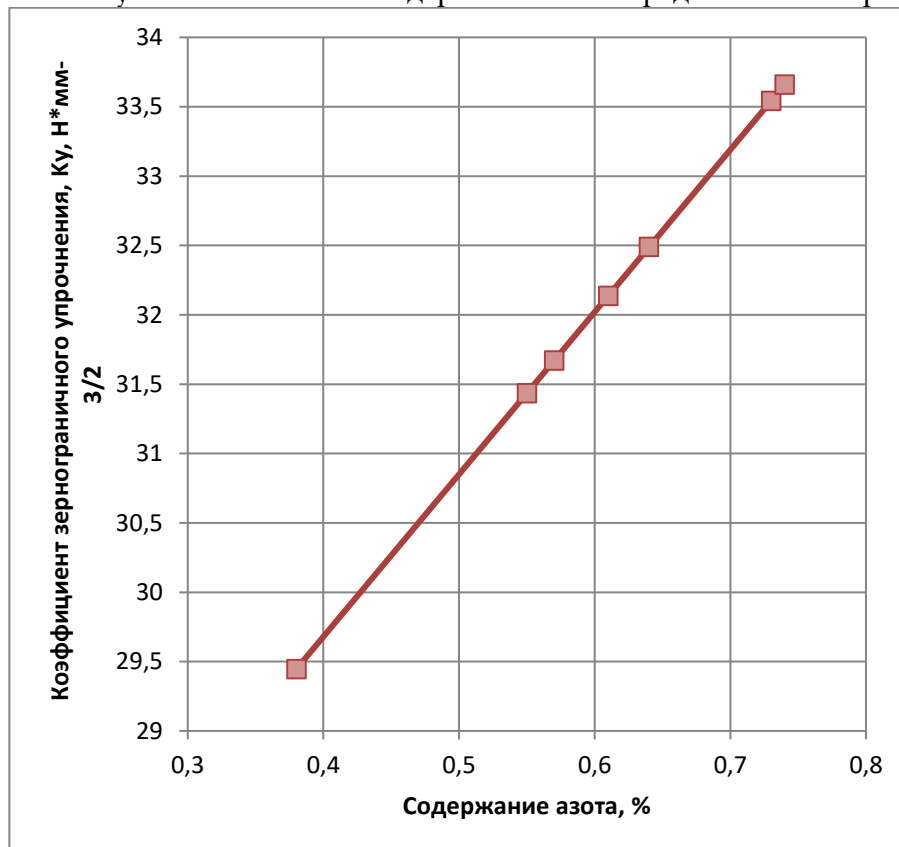


Рис.6. Влияние содержания азота на коэффициент зернограничного упрочнения.

Анализируя полученные результаты можно сделать вывод о том, что в аустенитных азотсодержащих сталях основным механизмом упрочнения является твердорасворный механизм, т.к. угол наклона кривых на рис.4,5 существенно выше, чем на рис.6. Тангенс угла наклона кривых на рис.4,5 составляет $\sim 490 - 780$, а на рис.6 имеет значение ~ 12 . Это подтверждает вывод о преобладающем вкладе в упрочнение азотсодержащей стали твердорасворного механизма, что согласуется с выводами работ [11,13].

Список литературы

1. Банных О.А., Блинов В.М. Дисперсионно-твердеющие немагнитные ванадий содержащие стали. - М.: Наука, 1980.
2. Пикеринг Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей. - М.: Metallurgia, 1982.
3. Штремель М.А. Прочность сплавов, ч. I, Дефекты решетки. - М.: МИСИС, 1999.
4. Базалева К.О. Особенности строения различно легированных азотсодержащих сплавов железа. Дис. канд. техн. наук. - М., МИСИС, 2001.
5. Блинов Е.В. Разработка высокопрочного коррозионностойкого высокоазотистого немагнитного сплава для высоконагруженных деталей. Дис. канд. техн. наук. - М., ИМЕТ РАН, 2008.
6. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. - М.: Мир, 1972.
7. Золотаревский В.С. Механические свойства металлов. - М.: МИСИС, 1998.
8. Norstrom L.A. The influence of nitrogen and grain size on yield strength in type AISI 316L austenitic stainless steel // Met. Sci. – 1977. - № 6.
9. Геращенко И.П., Никитина Н.В., Карманчук И.В. Влияние азота на механизм упрочнения аустенитной нержавеющей стали // Известия ВУЗов, Физика. – 1999. - №7.
10. Козлов Э.В., Теплякова Л.А., Конева Н.А., Гаврилюк В.Г., Попова Н.А., Игнатенко Л.Н., Федосеева Г.Л., Смух С.Ю., Пауль А.В., Подковка В.П. Роль твердорасворного упрочнения и взаимодействий в дислокационном ансамбле в формировании напряжения течения азотсодержащей аустенитной стали // Известия ВУЗов. Физика. - 1996. - №3.
11. Gavriljuk V.G., Berns H. High Nitrogen Steels: structure, properties, manufacture, applications. - Springer, 1999.
12. Панин В.Е., Дударев Е.Ф., Бушнев Л.С. Структура и механические свойства твердых растворов замещения. - М.: Metallurgia, 1971.
13. Эфрос Н.Б., Лоладзе Л.В., Заика Т.П., Шишкова Н.В., Тютенко В.С., Эфрос Б.М., Варюхин В.Н. Структура и механизмы упрочнения высокоазотистых аустенитных сталей // Физика и техника высоких давлений. – 2007. - т.17, №1.
14. Глебов В.В., Тюсина Н.М., Каленихин Ю.Н., Пойменов И.Л., Блинов В.М., Пермитин В.Е. Высокопрочная немагнитная сталь для тяжело нагруженных деталей транспортного машиностроения // Известия АН СССР, сер. Металлы. – 1989. - №1.