

15-421-
На правах рукописи

УДК 669.017 : 621.78

МОРОЗОВА ЕЛЕНА ИВАНОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНЫХ
КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ
СО СТРУКТУРОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОГО АУСТЕНИТА И
МАРТЕНСИТА ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ И
МЕДИЦИНЫ**

**Специальность 05.16.01. - Металловедение и термическая обработка
металлов**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

ВКМ—

Москва - 1999 г.

Работа выполнена в Московском Государственном Техническом
Университете имени Н.Э. Баумана

Научные руководители: доктор технических наук, профессор
А.Г. Рахштадт
доктор технических наук, профессор
В.М. Блинов

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Л.М. Капуткина
кандидат технических наук, старший
научный сотрудник А.В. Кан

Ведущее предприятие: Государственный научный центр ВИАМ

Защита состоится "15" декабря 1999 года на заседании
диссертационного Совета К 053.15.13 Московского Государственного
Технического Университета имени Н.Э. Баумана по адресу: 107005,
Москва, 2-я Бауманская ул., 5.

Ваш отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью
просим высылать по указанному адресу.

С авторефератом можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э.

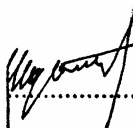
22 1999 г.

НТБ МГТУ им. Н.Э. Баумана



1564781

Морозова Е.И. Исследование

..... И.Н. Шубин

1564781

п.л. Заказ № 514 Тираж 100 экз.
Н.Э. Баумана

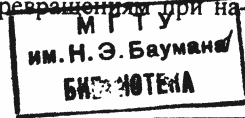
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Прогресс в ряде областей современной техники в значительной мере определяется возможностями создания высокопрочных коррозионностойких экономнолегированных сталей с достаточной для практического использования пластичностью. Существенным недостатком широко применяемых в машиностроении и медицинской технике высокопластичных коррозионностойких стабильноаустенитных немагнитных сталей типа 08X17H13M2T и AISI 316 (08X17H13) является их низкая прочность ($\sigma_{0,2} < 300 \text{ МПа}$) и износостойкость, что ограничивает их использование для высоконагруженных деталей и конструкций. Кроме того, эти стали содержат большое количество дефицитных легирующих элементов, таких как никель и молибден. Существенным недостатком применяемой в технике износостойкой аустенитной марганцовистой стали Гадфильда 110Г13Л является низкая прочность. Широко используемые в машиностроении и медицинской технике мартенситные углеродистые стали типа 12X16H4Б, 40X13 и 95X18 с повышенным содержанием хрома обладают высоким уровнем прочности, однако они имеют низкую пластичность и коррозионную стойкость вследствие выделения при низкой скорости охлаждения от температуры аустенитизации и в процессе отпуска крупных частиц карбида хрома типа Cr_{23}C_6 преимущественно по границам зерен.

18X4951

Проблема повышения прочности коррозионностойких аустенитных сталей путем рационального использования легирующих элементов и прежде всего азота является одной из важнейших в современном материаловедении. Азот в сталях, доступный практически в неограниченных количествах из воздуха, превосходит другие легирующие элементы по упрочняющей и аустенитообразующей способности. Основные направления отечественных и зарубежных работ - введение азота (с применением методов выплавки и литья под давлением) в нержавеющие хромоникелевые, хромомарганцевые и хромоникельмарганцевые стали аустенитного и аустенитно-ферритного классов с целью стабилизации аустенита и повышения стойкости к межкристаллитной коррозии и питтингообразованию. В этих сталях имеются никель и марганец, которые при высоком содержании в стали оказывают отрицательное влияние, соответственно, на упрочняемость и стабильность аустенита. Кроме того, никель является сильным аллергеном, а марганец ухудшает экологию и является дорогим легирующим элементом.

Одним из перспективных путей разработки высокопрочных коррозионностойких экономнолегированных сталей является создание нового класса конструкционных низкоуглеродистых аустенитных сталей со сверхравновесным содержанием азота (используя метод выплавки под давлением) и мартенситных сталей с равновесным содержанием азота на основе системы Fe-Cr-N. Уровень и сочетание физико-механических, химических и специальных свойств таких сталей зависят от концентрации азота в аустените, которая определяет его стабильность по отношению к фазовым превращениям при на-



греве, охлаждении и пластической деформации, а также упрочняемость аустенита и / или мартенсита в результате твердорастворного упрочнения, выделения нитридов или пластической деформации.

В отличие от углерода, азот не образует с хромом соединений, аналогичных по кинетике зарождения и роста карбида Cr_2C_6 , что должно благоприятно сказываться на уровне пластичности и сопротивлении коррозии хромистых аустенитных сталей со сверхравновесным содержанием азота и мартенситных сталей с высоким равновесным содержанием азота.

Целью работы являлось установление закономерностей формирования структуры и механических свойств при нагреве и охлаждении высокохромистых сталей со структурой азотистого аустенита и мартенсита и разработка на этой основе новых сталей для высоконагруженных деталей и конструкций в машиностроении и медицинской технике.

В связи с этим решались следующие задачи:

- изучить влияние азота на фазовые и структурные превращения, механические свойства, упрочняемость и стабильность аустенита при холодной пластической деформации, коррозионную стойкость и износостойкость аустенитных сталей, содержащих от 18 до 24% хрома и от 0,9 до 1,3% азота;

- определить оптимальные составы и режимы термической обработки высокоазотистых аустенитных сталей и дать рекомендации по их промышленному использованию;

- изучить влияние замены углерода азотом на фазовые и структурные превращения, механические свойства, коррозионную стойкость и износостойкость мартенситных сталей типа X16H4Б;

- исследовать структуру, механические свойства и технологическую пластичность металла опытно-промышленной плавки стали 05X16H4AB;

- разработать режимы термической обработки и провести опытно-промышленное опробование стали 05X16H4AB.

Научная новизна. Выявлены закономерности изменения фазового состава, структуры, физико-механических и коррозионных свойств новых сталей системы Fe-Cr-N со сверхравновесным содержанием азота после различных режимов термической обработки и пластической деформации. Легирование безуглеродистых сталей, содержащих 18-24% хрома, азотом в количестве более 1% позволяет получить однофазную аустенитную структуру без использования других легирующих элементов и прочность на уровне некоторых применяющихся мартенситных сталей, что открывает богатые возможности для создания нового класса высокопрочных коррозионностойких аустенитных сталей. Максимальное упрочнение таких Cr-N сталей после термической обработки достигается в результате твердорастворного упрочнения азотом и матричных выделений в процессе отпуска дисперсных частиц нитрида хрома типа Cr_2N . Стали, содержащие 1,0-1,3% азота и 21-24% хрома, обладают повышенной термической (при температурах нагрева до 500°C) и деформационной (при холодной пластической деформации с обжатием до 50%) стабильно-

стью аустенита по отношению к $\gamma \rightarrow \alpha$ мартенситному превращению соответственно при нагреве и пластической деформации, т.е. при этом сталь остается немагнитной. Высокая абразивная износостойкость стали типа Х24А120 связана с высокой интенсивностью деформационного упрочнения хром-азотистого аустенита и упрочнения в результате образования мартенсита деформации в количестве около 30% в тонком поверхностном слое изнашивания.

Выявлены закономерности изменения структуры, фазового состава и механических свойств новых высокопрочных коррозионностойких мартенситных низкоуглеродистых сталей типа 05Х16Н4АБ с равновесным содержанием азота. Установлено, что замена углерода азотом в стали типа Х16Н4Б приводит к формированию в процессе охлаждения от температуры конца горячей деформации (ковки или прокатки) и аустенитизации мартенситной структуры без δ -феррита и зернограницных выделений карбидов хрома типа Cr_{23}C_6 , которые снижают пластичность углеродсодержащих сталей. Оптимизировано структурное состояние новых азотсодержащих сталей типа Х16Н4Б, обеспечивающее получение лучшего сочетания механических свойств по сравнению со свойствами, которые имеют аналогичные углеродсодержащие стали. Высокие характеристики статической и циклической прочности, пластичности и вязкости разрушения у азотсодержащих сталей достигаются после аустенитизации и последующего отпуска в результате формирования структуры, представляющей собой пакетный мартенсит с высокой плотностью дислокаций, тонкие прослойки остаточного аустенита в количестве около 12% между кристаллами мартенсита и небольшое количество матричных выделений дисперсных (менее 20 нм) частиц нитрида хрома типа Cr_2N .

Практическая ценность:

1. Разработана новая высокопрочная коррозионностойкая аустенитная сталь типа Х24А120, не содержащая кроме хрома и азота других легирующих элементов.

2. Рекомендованы режимы термической обработки и пластической деформации стали типа Х24А120, обеспечивающие уровень прочности (предел текучести) в 3 раза выше по сравнению с применяющимися аустенитными сталями 08Х18Н10, 08Х17Н13М2Т и 110Г13Л.

3. Рекомендована сталь типа Х24А120 взамен применяющихся сталей:

■ 08Х18Н10 и 08Х17Н13М2Т с высоким содержанием никеля для изделий медицинской техники;

■ 110Г13Л для изделий транспортного машиностроения, работающих в условиях абразивного износа.

4. Разработана новая высокопрочная коррозионностойкая сталь типа 05Х16Н4АБ со структурой азотистого мартенсита и режимы ее упрочняющей обработки. В АО «Электросталь» изготовлена по техническим условиям ТУ-1-5323-96 промышленная партия заготовок из этой стали.

5. Проведено опробование стали 05X16H4AB с положительным результатом:

- в НПО «Энергомаш» в качестве коррозионностойкого материала высоконагруженных сварных деталей двигателя;

- в НПО «Криогенмаш» в качестве материала для деталей криогенной арматуры взамен применяющейся мартенситностареющей стали 03X9K14H6M3Д.

6. Проходят испытания:

- в ЦИТО штифты и пластины, изготовленные из стали X24A120 для остеосинтеза;

- в АО «АВТОВАЗ» детали выхлопной системы автомобиля, изготовленные из стали типа 05X16H2AB с пониженным содержанием никеля.

Апробация работы Основные результаты работы доложены на конференции "Новые материалы, технологии, оборудование. Маркетинг новой металлопродукции" (Москва, выставка "Металл-Экспо '96", 06.02.96.

Публикации По теме диссертации опубликовано 5 работ.

Объем работы Диссертация состоит из введения, 5 глав и основных выводов, изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 77 рисунков, 16 таблиц и список литературы из 93 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность решения проблемы повышения характеристик прочности коррозионностойких стабильно-аустенитных сталей без использования дефицитных и дорогостоящих легирующих элементов и повышения пластичности и сопротивления разрушению высокопрочных коррозионностойких мартенситных сталей.

Первая глава представляет аналитический обзор имеющихся в литературе данных, выявляющий эффективность использования азота в качестве легирующего элемента и достигнутый уровень исследований и разработки сталей со структурой азотистого аустенита и мартенсита. На основании анализа литературы и проведенных ранее в ИМЕТ РАН им. Байкова и МГТУ им. Баумана работ сформулированы задачи данного исследования.

Во второй главе дано обоснование выбора составов сталей для решения поставленных задач с учетом требований, предъявляемых к ним. Химический состав исследованных сталей аустенитного и мартенситного классов приведен в табл. 1, 2.

Принятые для исследования стали аустенитного класса со сверхвысоким содержанием азота выплавлены методом литья с противодавлением ($P=20$ атм) в среде азота в Институте металлов и технологии металла Болгарской академии наук под руководством Ц. Рашева. Стали мартенситного класса выплавлены в дуговых электропечах. Промышленная плавка проведена в АО "Электросталь" в соответствии с техническими условиями ТУ-1-5323-96.

Таблица 1

Химический состав аустенитных сталей, % (по массе)

Тип стали	C	N	Cr	Ni	Mn
X18A60	0,035	0,610	18,00	0,21	0,25
X18A90	0,009	0,872	18,05	0,06	0,40
X18A110	0,040	1,095	18,60	0,06	0,45
X18A130	0,040	1,319	18,80	0,06	0,26
X21A130	0,020	1,280	21,44	0,07	0,22
X24A120	0,030	1,180	23,85	0,06	0,22

Si≤0,45%; S≤0,015%; P≤0,025%

Таблица 2

Химический состав мартенситных сталей, % (по массе)

№ пл.	Тип стали	C	N	Cr	Ni	Nb	Mn
2.1	05X16H4AB	0,054	0,10	15,5	4,62	0,06	0,1
2.2	05X16H4AB	0,058	0,15	15,3	4,63	0,07	0,1
2.3	05X16H4AB	0,088	0,18	15,5	4,65	0,07	0,1
2.4	05X16H2AB	0,068	0,15	15,8	2,38	0,05	0,1
2.5*	12X16H4B(п)	0,115	≤0,03	15,5	4,61	0,09	0,9
2.6*	05X16H4AB(п)	0,040	0,13	16,3	5,36	0,07	0,4

Si≤0,6%; S≤0,005%; P≤0,03%

*) Сталь промышленной плавки

Термическую обработку проводили преимущественно в лабораторных электропечах.

Для решения поставленных задач применяли следующие методы исследования:

-для определения температуры и природы фазовых и структурных превращений при непрерывном нагреве и охлаждении применяли метод дифференциального термического анализа;

-для определения фазового состава сталей применяли рентгеноструктурный фазовый анализ;

-микроструктуру стали изучали с помощью оптической ("NEOPHOT-2") и просвечивающей электронной (JEM-200) микроскопии;

-содержание ферромагнитной фазы измеряли на магнитном ферритометре;

-твердость образцов измеряли по Виккерсу при нагрузке 1 Н и по Роквеллу при нагрузке 15 Н (ГОСТ9013-59);

-механические испытания включали в себя растяжение в соответствии с ГОСТ1497-84 на установке INSTRON-1185 со скоростью нагружения 1мм/мин на образцах диаметром 5мм и длиной 25мм и испытания на ударную вязкость в соответствии с ГОСТ9103-59 и ГОСТ9450-76 на маятниковом копре МК-30 на продольных стандартных образцах с V-образным концентратором радиусом 0,25мм;

-коррозионную стойкость определяли путем испытаний на стойкость к электрохимической коррозии в 3,5% растворе NaCl и сопротивление межкристаллитной коррозии в электролите 0,5 H₂SO₄+0,01 KSCN(роданид калия);

-износостойкость определяли путем испытаний при скольжении твердого сплава по образцу, а также при скольжении образца по монолитному абразиву.

Третья глава посвящена исследованию влияния азота на фазовые превращения, структуру и свойства сталей, содержащих 18-24% хрома и 0,9-1,3% азота, и разработке новых сталей, не содержащих кроме хрома и азота других легирующих элементов.

Исследование влияния температуры закалки на структуру и свойства высокохромистых сталей с различным сверхравновесным содержанием азота (до 1,3%) показало, что оптимальной является температура 1200°C, обеспечивающая полностью аустенитную структуру за счет максимального растворения нитридов при сохранении мелкого зерна.

Известно, что структура большинства высокоазотистых сталей аустенитного класса после закалки нестабильна по отношению к $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращению при нагреве и пластической деформации. Учитывая актуальность проблемы создания структурно-стабильных высокоазотистых аустенитных сталей, исследовали фазовые и структурные превращения высокохромистых ($\geq 18\% \text{Cr}$) сталей, предварительно закаленных от 1200°C, как при последующем непрерывном нагреве и охлаждении (методом дифференциального термического анализа), так и после отпуска в широком интервале температур и продолжительностей.

При нагреве до 1200°C в камере ДТА в сталях типа X18A, содержащих 0,9-1,3% азота обнаружены три превращения, тогда как при охлаждении от 1200°C до 20°C фазовых и структурных превращений не обнаружено. Для идентификации процессов происходящих при нагреве и охлаждении была разработана специальная методика, согласно которой образцы подвергали последовательным нагревам и охлаждениям в широком интервале температур. В результате исследования сталей, предварительно закаленных от 1200°C, установлено, что при 500°C независимо от температуры предшествующего нагрева начинается процесс *выделения нитридов* из пересыщенного азотом γ -твердого раствора. При 710-730°C, также независимо от температуры предшествующего нагрева, начинается процесс *растворения нитридов*. При охлаждении после нагрева до температур 750-850°C из-за сильного обеднения при этом γ -твердого раствора азотом происходит $\gamma \rightarrow \alpha$ *превращение по диффузионному механизму*, начинающееся при температуре 680°C. При последующем нагреве до температур выше 850°C происходит *превращение α -фазы*, образовавшейся в процессе охлаждения от предшествующих нагревов, в γ -фазу при температуре 865°C. После нагрева до температур выше 850°C в процессе последующего охлаждения происходит $\gamma \rightarrow \alpha$ *превращение по мартенситному*

механизму из-за незначительного обеднения γ -твердого раствора азотом. Естественно, что чем выше температура нагрева, тем ниже температура начала $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения и, соответственно, изменяется механизм превращения от диффузионного к мартенситному. Анализ результатов экспериментов для сталей с 18%Cr при содержании азота 0,9, 1,1 и 1,3% позволил установить, что с ростом содержания азота в стали снижается температура начала $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения по мартенситному механизму.

Анализ полученных в работе данных о влиянии температуры отпуска в интервале 400-1100°C с выдержками от 2 до 2000 мин. на структуру и свойства сталей, содержащих от 18 до 24 % хрома и от 0,9 до 1,3 % азота, предварительно закаленных от 1200°C, показал, что значительное повышение твердости сталей в интервале температур отпуска 500-700°C связано с процессом ячеистого распада с образованием двухфазных колоний ($\gamma + \text{Cr}_2\text{N}$) на границах и распространением от границ вглубь аустенитных зерен. Нитриды имеют вид реек толщиной около 0,02 мкм с расстоянием между ними около 0,03 мкм. Чем выше температура отпуска, тем меньше его продолжительность для максимального выделения нитридов из γ -твердого раствора. С увеличением содержания азота естественно возрастает объемная доля выделяющихся нитридов и, соответственно, твердость. В интервале температур отпуска 750-850°C из-за образования ферритонитридной структуры твердость сталей снижается. Наибольший уровень твердости сталей после отпуска при 950-1050°C обусловлен структурным состоянием - большим количеством нитридов толщиной около 0,08 мкм, расположенных между пакетами мартенсита толщиной около 0,15 мкм. Анализ результатов измерения твердости, металлографического, рентгеноструктурного, электронно-микроскопического и магнитного исследований сталей типа X18A показал, что увеличение содержания азота от 0,9 до 1,3% приводит к расширению температурно-временной области существования γ -фазы.

Важной проблемой при разработке сталей для изготовления высоконагружаемых изделий является обеспечение в них стабильной аустенитной структуры при холодной пластической деформации, которая может обеспечить существенное повышение прочности. Исследование структуры и свойств предварительно закаленных сталей, содержащих от 18 до 24 % хрома и от 0,9 до 1,3 % азота после деформации прокаткой при 20°C с различными степенями обжата показало (рис.1), что аустенит стали с 0,9% N нестабилен по отношению к $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению даже при малых степенях обжата (<5%). Повышение содержания азота в сталях типа X18A до 1,1 и 1,3% обеспечивает сохранение полностью аустенитной структуры вплоть до степеней обжата 20 и 25%, соответственно. Повышение содержания хрома от 18 до 24% в сталях, содержащих около 1,3% азота, позволило повысить стабильность аустенита к $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению при деформации со степенью обжата до 50%. Это подтверждается данными электронно-микроскопических исследований.

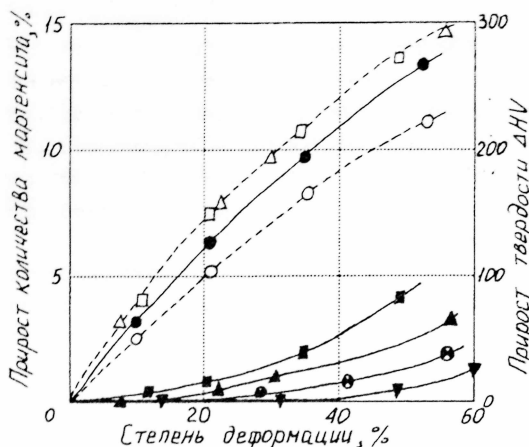


Рис.1. Влияние степени деформации прокаткой при 20°C на количество мартенсита (—) и упрочнение (---) сталей X18A90 (●, ○), X18A110 (■, □), X18A130 (▲, △), X21A130 (●) и X24A120 (▼)

нитных сталей исследованы после закалки 1200°C, обеспечивающей полностью аустенитную структуру, и отпуска при 400°C, ведущего к уменьшению уровня закалочных напряжений при сохранении аустенитной структуры. Кроме того, определяли свойства после отпуска при 600 и 700°C, отвечающих развитию процесса дисперсионного твердения (табл.3). В результате установлено, что сталь X18A90 после закалки от 1200°C преждевременно разрушается в условиях испытания на растяжение из-за присутствия в исходной структуре небольшого количества мартенсита, а также из-за низкой стабильности аустенита с таким содержанием азота при деформации. Стали X18A110 и X18A130, благодаря сочетанию высокой стабильности и сильного упрочнения при деформации такого высокоазотистого аустенита, имеют повышенный уровень прочности ($\sigma_B = 1080-1140$ МПа, $\sigma_{0.2} = 865$ МПа) в сочетании с достаточно высокой пластичностью ($\delta = 18-19\%$, $\psi = 11-12\%$). Отпуск этих сталей при 600°C обеспечивает повышение их прочности до уровня $\sigma_B = 1250-1285$ МПа, $\sigma_{0.2} = 915$ МПа при сохранении повышенной пластичности. Однако после этого отпуска стали уже не являются немагнитными из-за присутствия α -фазы. Отпуск при 700°C приводит к снижению прочности. Установлено, что повышение прочности высокоазотистых сталей с 1,3%N может быть достигнуто и за счет увеличения содержания хрома. Стали X21A130 и X24A120 в закаленном состоянии имеют временное сопротивление 1250 и 1270 МПа, предел текучести 915 и 840 МПа соответственно. Однако, наиболее важным достоинст-

После закалки структура стали X21A130 представляет собой аустенит с зернами полиэдрической формы с небольшим количеством нерасстворившихся нитридов. После деформации со степенью обжатия 20% в этой стали обнаружено наличие двойникового аустенита с высокой плотностью дислокаций. Установлено, что с ростом содержания азота возрастает степень упрочнения стали при пластической деформации. Высокоазотистый аустенит упрочняется при деформации сильнее, чем мартенсит.

Механические свойства высокоазотистых аусте-

вом этих сталей является их высокая пластичность ($\delta=30$ и 48% соответственно), а также немагнитность. Эти стали по пластичности не уступают широко используемым хромоникелевым аустенитным сталям типа 08X18H10, а по прочности превосходят их в 3-4 раза.

Таблица 3

Механические свойства высокоазотистых высокохромистых сталей после закалки от 1200°C и отпуска.

Тип стали	$t_{\text{отп}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
X18A90	-	780	660	4	0
	400	815	710	5	4
	600	970	690	4	0
	700	1000	620	6	3
X18A110	-	1080	865	19	11
	400	1080	840	18	12
	600	1285	915	18	12
	700	1050	680	16	11
X18A130	-	1140	865	18	12
	400	1170	890	16	12
	600	1250	915	16	12
	700	1100	690	18	10
X21A130	-	1250	915	16	12
	400	1270	890	30	23
	600	1320	940	31	23
	700	1140	725	19	10
X24A120	-	1270	840	48	29
	400	1250	815	51	39
	600	1140	800	13	12
	700	1100	690	23	10
08X18H10 ^{*)}	-	530	220	50	43

^{*)} - после закалки 1050°C

С целью определения комплекса служебных свойств изделий из высокоазотистых аустенитных сталей проводили оценку их износостойкости и коррозионной стойкости. Результаты изучения абразивного износа высокохромистых высокоазотистых сталей показали, что их износостойкость в условиях указанных испытаний зависит не только от фазового состава, но и от концентрации азота в стали. Наиболее высокой износостойкостью обладают стали, содержащие от 18 до 24% хрома и более 1% азота, имеющие после закалки от 1200°C однофазную аустенитную структуру. Распад аустенита с образованием нитридов в результате отпуска при 600-700°C приводит к резкому снижению износостойкости, несмотря на повышение твердости. Установлено, что высокая абразивная износостойкость сталей, содержащих от 18 до 24% хрома

при концентрации азота 1,2-1,3%, не зависит от исходной твердости и связана с интенсивным деформационным упрочнением хром-азотистого аустенита, а также упрочнением в результате образования мартенсита деформации в количестве около 30% в тонком поверхностном слое изнашивания. Эти стали по абразивной износостойкости превосходят сталь 95X18 и не уступают стали Гадфильда.

Коррозионную стойкость высокоазотистых сталей с 18%Cr оценивали по их склонности к пассивации при электрохимической коррозии в 3,5% растворе NaCl. Установлено, что лучшей коррозионной стойкостью обладает сталь с наибольшим содержанием азота (1,3%) после закалки от 1200°C, обеспечивающей максимальное растворение нитридов и, соответственно, наиболее равномерное распределение хрома и азота. Отпуск сталей приводит к снижению их коррозионной стойкости из-за выделения нитридов хрома. Установлено, что по стойкости к межкристаллитной коррозии в 0,5H₂SO₄+0,01KSCN (роданид калия) стали типа X18A, содержащие 0,9-1,3% азота превосходят широко известную коррозионностойкую сталь 08X18H10T.

В центральном научно-исследовательском институте травматологии и ортопедии проводятся натурные испытания высокопрочной коррозионностойкой немагнитной стали X24A120. Применение высокоазотистой немагнитной Cr-N стали с содержанием 24%Cr и 1,2%N в медицинской технике в качестве инструмента и для имплантантов в костную ткань человеческого организма позволит заменить применяемые для этих изделий дорогие сплавы на основе Co-Mo-Cr и аустенитную немагнитную сталь 03X18H16M3 с высоким содержанием никеля и молибдена.

Новая высокоазотистая сталь по сравнению с традиционными применяемыми в медицинской технике нержавеющими сталями имеет следующие преимущества:

- отсутствие никеля, вызывающего аллергические реакции и экзему;
- сочетание высокой прочности и пластичности, что позволит изготавливать из новых сталей высоконагруженные имплантанты, например, тазобедренные суставы;
- немагнитность, поскольку ферромагнитный материал вступает в активные реакции с кровью, содержащей ионы железа;
- минимальное количество в стали углерода, который способствует образованию тромбов;
- стоимость ниже, чем у применяемых нержавеющих Cr-Ni сталей.

В четвертой главе приведены результаты исследований структуры и свойств высокохромистых коррозионностойких сталей мартенситного класса с максимальным равновесным содержанием азота.

Исследования фазовых превращений при нагреве и охлаждении сталей типа 05X16H4AB методом ДТА установлена их зависимость от величины никелевого эквивалента ($Ni = \%Ni + 0,12\%Mn + 30\%C + 18\%N$), характеризую-

шего аустенитообразующую способность. Чем больше его величина, тем ниже температура начала мартенситного превращения при охлаждении. Установлено, что независимо от температуры закалки углеродсодержащая сталь типа 12Х16Н4Б существенно превосходит азотсодержащую сталь типа 05Х16Н4АБ по уровню твердости, так как карбиды хрома типа $Cr_{23}C_6$ растворяются при более низких температурах по сравнению с нитридами хрома типа Cr_2N . Важным преимуществом стали со структурой азотистого мартенсита является меньшая скорость роста размеров зерен при повышении температуры закалки. Определена оптимальная температура закалки этих сталей равная 1000°C, как обеспечивающая максимальную твердость при сохранении достаточно мелкого зерна (20 - 25 мкм). После охлаждения стали 05Х16Н4АБ из аустенитной области (от температуры 1000°C) обнаруживается остаточный аустенит в виде прослоек между кристаллами α -мартенсита, который характеризуется низкой энергией дефектов упаковки.

Максимальный эффект дисперсионного твердения достигается в сталях типа 05Х16Н4АБ после отпуска при 400°C. В результате этого отпуска твердость азотсодержащей стали выше, чем углеродсодержащей, что по данным микроструктурного анализа связано с более дисперсным и гомогенным распределением нитридов по сравнению с карбидами. Азотсодержащая сталь типа 05Х16Н4АБ после отпуска в интервале температур 300-350°C сохраняет в отличие от углеродсодержащей повышенную твердость, так как в ней нет легкокоагулирующих карбидов цементитного типа.

Для определения оптимальной концентрации азота в стали типа 05Х16Н4АБ определяли их механические свойства (табл.4). Установлено, что повышение содержания азота обеспечивает повышение прочности. При концентрации его более 0,15% снижаются пластичность и особенно ударная вязкость. По уровню прочности и пластичности все исследованные азотсодержащие стали типа Х16Н4Б, благодаря более дисперсному и гомогенному распределению частиц избыточных фаз, а также особому распределению остаточного аустенитов прослойках между кристаллами мартенсита, превосходят углеродсодержащую сталь того же типа. Установлено, что содержание азота около 0,15% в сталях типа Х16Н4Б при минимальной концентрации углерода является оптимальным.

Таблица 4

Механические свойства сталей типа Х16Н4Б после закалки от 1000°C и отпуска при 400°C

№ пл.	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	ψ , %	KCV, Дж/см ²
2.1	1420	1290	62	71
2.2	1550	1350	55	68
2.3	1580	1250	45	66
2.4	1560	1320	62	655
2.5	1350	1180	52	73

Для установления эффективности замены углерода азотом в сталях типа X16H4AB определяли комплекс специальных свойств: коррозионную стойкость при электрохимической коррозии в 3,5% растворе NaCl и износостойкость при скольжении твердого сплава по образцу. Установлено, что азотсодержащая сталь типа 05X16H4AB по склонности к пассивации не уступает, а после некоторых режимов термической обработки и превосходит углеродсодержащую коррозионностойкую сталь типа 12X16H4B. По износостойкости азотсодержащая сталь существенно превосходит углеродсодержащую, независимо от температуры отпуска, благодаря более высокой твердости нитридов по сравнению с карбидами.

В пятой главе приведены результаты исследования структуры и свойств стали мартенситного класса опытно-промышленной плавки. Для опытно-промышленного опробования была выбрана сталь 05X16H4AB с оптимальным содержанием азота (0,13%), позволяющим получать наиболее благоприятное с практической точки зрения сочетание прочности, пластичности, вязкости и коррозионной стойкости.

Исследование влияния горячей и холодной прокатки на свойства стали 05X16H4AB показало, что она обладает высокой технологической пластичностью. Эта сталь без промежуточных отжигов может быть прокатана при температуре 20°C с обжатием до 80%, а при горячей прокатке (700-1200°C) допускает обжатие за один проход через валки до 60%. Максимальный эффект упрочнения имел место после прокатки при температуре 400°C за счет деформационного старения мартенсита. Установлено, что холодная и горячая (при 1000°C) прокатка стали 05X16H4AB не приводят к радикальному снижению количества остаточного аустенита, по сравнению с закаленным состоянием, свидетельствует о достаточно высокой деформационной стабильности остаточного аустенита стали, легированной азотом.

Исследовали структуру и механические свойства стали 05X16H4AB промышленной выплавки в исходном состоянии - после горячей прокатки (при температуре ее окончания около 1000°C) и после закалки от 1000°C с различной скоростью охлаждения, а также после дополнительного отпуска при 400°C. Исследованиями установлено, что сталь типа 05X16H4AB нечувствительна к скорости охлаждения при закалке и поэтому ее можно применять в горячекатаном состоянии с последующим отпуском при 400°C без ухудшения структуры и свойств.

На основании результатов механических испытаний сталей 05X16H4AB и 12X16H4B промышленной выплавки с одинаковым суммарным содержанием углерода и азота установлено (рис.3), что по уровню прочности азотсодержащая сталь существенно превосходит углеродсодержащую, а по пластичности практически не уступает ей благодаря более гомогенному распределению и повышенной дисперсности нитридов по сравнению с карбидами, а также присутствию около 12% остаточного аустенита, расположенного в прослойках между кристаллами α -мартенсита. В зависимости от требований, предъявляе-

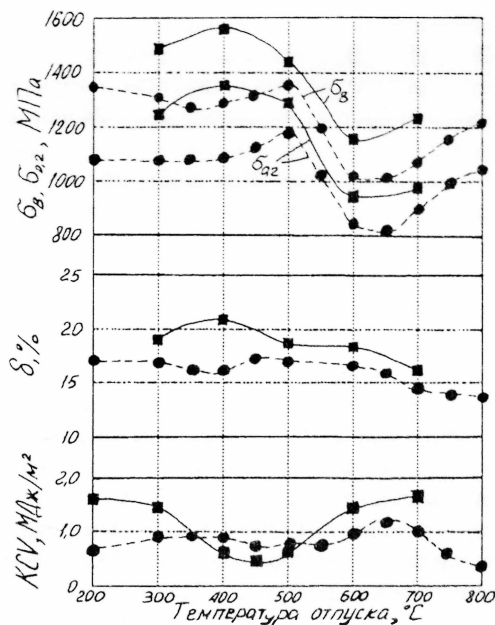


Рис.2. Влияние температуры отпуска на механические свойства сталей 12X16H46 (о---о) и 05 X16H4AB (п—п)

мым к свойствам, оптимальными для стали

1) закалка от 1000°C и отпуск при 300°C, 1 ч ($\sigma_B = 1490$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1280$ МПа, $\delta = 19\%$, KCV = 1,45 МДж/м²);

2) закалка от 1000°C и отпуск при 400°C, 1 ч ($\sigma_B = 1550$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1365$ МПа, $\delta = 21\%$, KCV = 0,56 МДж/м²).

Сталь 05X16H4AB промышленной выплавки рекомендована для изготовления высоконагруженных изделий и прошла промышленное опробование в НПО "Криогенмаш" в качестве материала для деталей криогенной арматуры типа "седло клапана" взамен используемой в настоящее время мартенситностареющей стали 03X9K14H6M3Д, которая со-

держит значительное количество дефицитных и дорогостоящих легирующих элементов. Испытания сварного соединения стали 05X16H4AB со сталью 12X18H10T, из которой в большинстве своем изготавливается криогенная арматура, при комнатной и криогенной температурах показали его высокую прочность и вязкость. Оценка коррозионной стойкости стали на образцах, вырезанных из сварного соединения, при периодическом их захлаживании жидким азотом (75 циклов) показала, что стойкость стали 05X16H4AB в промышленной атмосфере не ниже, чем стали 12X18H10T в таких же условиях.

В НПО «Энергомаш» проходит опробование металл промышленной плавки стали 05X16H4AB с целью использования ее в качестве высокопрочного коррозионностойкого материала высоконагруженных сварных деталей двигателя. Исследована свариваемость стали 05X16H4AB. По данным испытаний на растяжение сварные соединения после закалки от 1000°C - 1 час и отпуска при 300°C - 2 час имеют хорошее сочетание повышенных значений прочности ($\sigma_B = 1200$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1100$ МПа) и ударной вязкости (KCU = 0,95 МДж/м²). Результаты опробования стали 05X16H4AB(п) показали, что эта сталь по свариваемости превосходит применяемые в НПО «Энергомаш» аналогичные высокопрочные и более легированные мартенситные стали.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлены особенности структуры и свойства изучаемых высокопрочных аустенитных коррозионностойких сталей с 18-24%Cr и со сверхравновесным содержанием азота.

2. Определены фазовые превращения в сталях типа X18A при нагреве и охлаждении. При нагреве определены температуры начала выделения (500°C) и растворения ($710-730^{\circ}\text{C}$) нитридов типа Cr_2N , а также $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения ($840-860^{\circ}\text{C}$). В процессе медленного охлаждения сталей происходит $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение по двум механизмам: во-первых - по диффузионному при 680°C с образованием при охлаждении из обедненного азотом аустенита крупных зерен феррита полиэдрической формы и нитридов хрома; во-вторых - по бездиффузионному, с образованием при охлаждении из обедненного азотом аустенита пакетного мартенсита. При повышении температуры нагрева стали температура начала мартенситного превращения снижается. Последняя также снижается при увеличении концентрации азота (от 0,9 до 1,3 %) в аустените.

3. Установлена температура закалки (1200°C), обеспечивающая практически полное растворение нитридов при сохранении мелкозернистой структуры (средний размер зерна около 25 мкм). После этой закалки достигается максимальное пересыщение азотом аустенита и, как следствие, максимальное его твердорастворное упрочнение.

4. Показано, что аустенит сталей, содержащих более 1,0% азота, после закалки от 1200°C термически стабилен по отношению к $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению при нагреве до 500°C с выдержкой до 200 мин. Повышение температуры или длительности выдержки при нагреве приводит к небольшому повышению прочности, однако пластичность при этом снижается. Лучшее сочетание прочности ($\sigma_B = 1270$ МПа, $\sigma_{0,2} = 840$ МПа) и пластичности ($\delta = 48\%$, $\psi = 29\%$) достигается в стали X24A120 после закалки от 1200°C . По уровню предела текучести эта сталь превосходит широко используемую сталь 08X18H10 в 3-4 раза, а по пластичности не уступает ей.

5. Установлено, что аустенит хромистых сталей, содержащих 18, 21, 24%Cr и более 1% азота стабилен по отношению к $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению при деформации до 25, 40 и 50% соответственно. С повышением содержания азота возрастает степень упрочнения сталей при пластической деформации. Упрочнение при пластической деформации таких сталей происходит за счет наклепа аустенита без образования мартенсита.

6. Установлено, что повышение содержания азота до 1,3% в сталях типа X18A повышает стойкость к межкристаллитной коррозии в $0,5\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{KSCN}$ по сравнению со сталью 08X18H10 и не ухудшает их коррозионную стойкость при электрохимической коррозии в 3,5% растворе NaCl.

7. Установлено, что высокоазотистые аустенитные стали, содержащие 21-24% хрома и 1,2-1,3% азота после закалки от 1200°C , при испытаниях в

условиях скольжения по монолитному абразиву превосходят по износостойкости высокоуглеродистые мартенситную сталь 95X18 и аустенитную сталь 110Г13Л за счет интенсивного деформационного упрочнения хром-азотистого аустенита и упрочнения в результате образования мартенсита деформации в количестве около 30% в тонком поверхностном слое изнашивания.

8. Разработана новая высокопрочная коррозионностойкая и износостойкая немагнитная высокохромистая (21-24%Cr) и высокоазотистая (1,3%N) сталь с повышенной пластичностью, которая рекомендуется для высоконагруженных изделий медицинской техники взамен применяющихся высоконикелевых немагнитных сталей типа 08X18H10 и 08X17H13M2T и для транспортного машиностроения взамен применяющейся немагнитной стали 110Г13Л.

9. Исследованы структура и свойства новых высокопрочных коррозионностойких мартенситных сталей типа 05X16H4AB с равновесным содержанием азота.

10. Определены температуры фазовых и структурных превращений при нагреве и охлаждении сталей типа X16H4AB, содержащих 0,03-0,18% N. Увеличение значения величины никелевого эквивалента $Ni_{экв} = \%Ni + 0,12\%Mn + 30\%C + 18\%$ приводит к снижению температуры начала мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения при охлаждении сталей.

11. Установлено, что закалка от 1000°C, обеспечивает максимальное растворение частиц карбидов, нитридов и карбонитридов при сохранении мелкого зерна.

12. Показано, что твердость углеродосодержащей стали после отпуска при 300-350°C снижается из-за обеднения мартенсита углеродом и коагуляции выделившихся при пониженных температурах метастабильных карбидов цементитного типа, тогда как этого эффекта не отмечается у азотсодержащей стали.

13. Наилучшим сочетанием механических свойств обладает сталь типа X16H4AB, содержащая около 0,15% азота. Высокая прочность ($\sigma_B = 1550$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1365$ МПа) при сохранении повышенной пластичности ($\delta = 21\%$) достигается у этой стали после закалки от 1000°C и последующего отпуска при 400°C. По уровню прочности и пластичности азотсодержащая сталь 05X16H5AB мартенситного класса превосходит углеродосодержащую сталь того же типа 12X16H5B, благодаря гомогенному распределению и повышенной дисперсности частиц нитридов по сравнению с карбидами, а также наличию прослоек остаточного аустенита (~12%) между кристаллами мартенсита.

14. Установлено, что замена углерода азотом в мартенситных сталях типа X16H4B сохраняет повышенную коррозионную стойкость и обеспечивает лучшую износостойкость при скольжении твердого сплава по образцу.

15. Показано, что сталь 05X16H4AB обладает высокой технологической пластичностью и может быть прокатана без промежуточных отжигов при

комнатной температуре с обжатием до 80%, а при горячей прокатке (700-1200°C) допускает обжатие за один проход через валки до 60%. Максимальный эффект упрочнения достигается после прокатки при 400°C за счет деформационного старения мартенсита.

95. Опытное опробование стали 05X16H5AB в НПО "Криогенмаш" показало, что свойства этой стали удовлетворяют требованиям, предъявляемым к высоконагруженным элементам криогенной арматуры. Сталь 05X16H5AB рекомендована в качестве материала для изготовления деталей типа «седло клапана» криогенной арматуры взамен мартенситностареющей стали 03X9K14H6M3Б. Опытное опробование стали 05X16H5AB в НПО «Энергомаш» показало эффективность использования ее в качестве коррозионностойкого материала высоконагруженных сварных деталей двигателя.

Основные результаты диссертации отражены в работах:

1. Блинов В.М., Костина М.В., Морозова Е.И. Высокопрочные экономнолегированные аустенитные Fe-Cr-N сплавы // Новые материалы, технологии, оборудование. Маркетинг новой металлопродукции: Тез. докл. на Международной конференции, - Москва, 1996. - С.35 - 36.

2. Блинов В.М., Костина М.В., Морозова Е.И. Высокопрочная азотосодержащая мартенситная сталь типа 05X16H4Б // Новые материалы, технологии, оборудование. Маркетинг новой металлопродукции: Тез. докл. на Международной конференции, - Москва, 1996. - С.41 - 43.

3. Заявка на патент РФ N98121664/02 от 07.12.98 Высокопрочная коррозионностойкая аустенитная сталь / О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина, Ц.В. Рашев, Ю.И. Устиновщиков, Ч.А. Андреев, Е.И. Морозова, А.В. Дымов.

4. Структура и свойства высокоазотистых аустенитных сплавов Fe-18%Cr с содержанием никеля до 2% / Ю.И. Устиновщиков, А.В. Рац, О.А. Банных и др. // Металлы. - 1998. - N2. - С.38-43.

5. Фазовые и структурные превращения в высокоазотистых аустенитных сплавах Fe-18%Cr / В.М. Блинов, Е.И. Морозова, А.Г. Рахштадт и др. // Митом. - 1998. - N9. - С.13-15.