

УДК 669.018.29

Г.С. Севальнев¹, М.В. Анцыферова²,
К.В. Дульнев¹, Т.Г. Севальнева¹, И.И. Власов¹

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОЙ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ

DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-10-16

Проведен анализ влияния концентрации азота на структуру и свойства экономнолегированной конструкционной стали. Установлено, что повышение концентрации азота, как легирующего элемента, увеличивает твердость и измельчает формируемую мартенситную структуру. Показано, что при испытании образцов на износостойкость в условиях сухого трения увеличение концентрации азота повышает интенсивность изнашивания. При приближении концентрации к пределу растворимости происходит упрочнение твердого раствора и уменьшение интенсивности изнашивания в 1,5–1,8 раза по сравнению с образцом, содержащим азот в качестве примеси. Повышение температуры аустенизации при термической обработке приводит к увеличению интенсивности изнашивания на 18–25%.

Ключевые слова: экономнолегированная конструкционная сталь, электрошлаковый переплав под давлением азота, сверхравновесное содержание азота, твердость, износостойкость.

G.S. Sevalnev¹, M.V. Antsyferova²,
K.V. Dulnev¹, T.G. Sevalneva¹, I.I. Vlasov¹

INFLUENCE OF NITROGEN CONCENTRATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SPARINGLY ALLOYED STRUCTURAL STEEL

The article analyzes the effect of nitrogen concentration on the structure and properties of sparingly alloyed structural steel. It has been determined that increasing the concentration of nitrogen as an alloying element increases hardness and grinds the formed martensite structure. It has been shown that during testing of the samples for wear resistance under conditions of dry friction, an increase in nitrogen concentration increases the wear rate. As the concentration approaches the solubility limit, the solid solution hardens and the wear rate decreases by a factor of 1.5–1.8 compared to a sample containing nitrogen as an impurity. The increase in the austenitization temperature during heat treatment leads to an increase in the wear rate by 18–25%.

Keywords: economically alloyed structural steel, pressure electroslag remelting, high nitrogen, hardness, wear resistance.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук [Institute of Metallurgy and Materials Science A.A. Baykova of Russian academy of sciences]; e-mail: imet@imet.ac.ru

Введение

В настоящее время создание высокопрочных экономнолегированных сталей для эксплуатации в сложнагруженных условиях является перспективной областью исследований в рамках «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [1–4]. Для изготовления различных деталей в авиационном машиностроении используются высоколегированные конструкционные стали, вклю-

чающие дорогостоящие компоненты, такие как Ni, Mo, W, V, Nb, Co [5, 6]. Одним из путей снижения содержания дорогих компонентов является введение в твердый раствор железа легирующего элемента азота. Благодаря своему комплексному влиянию на структуру и свойства, азот может быть использован как легирующий элемент для полной или частичной замены таких дорогостоящих легирующих элементов, как Ni, Mo, W, V, Nb, Co и др. [7].

Современные высокоазотистые стали разрабатывают на основе системы легирования Cr–Ni–Mo–N для получения высоких значений прочностных характеристик и эксплуатации в агрессивных средах [8, 9]. Для работы в условиях интенсивного износа наибольшее предпочтение отдают сталям, содержащим в составе одновременно углерод и азот, – для формирования мелкодисперсных карбонитридных фаз, благоприятно влияющих на износостойкость. Однако оба эти элемента являются элементами внедрения с разным размером атомного радиуса, в результате чего они обладают разной кинетикой взаимодействия в кристаллической решетке. Основным упрочняющим элементом является углерод, в то время как введение азота дополнительно влияет на механические характеристики.

В данной работе рассмотрено влияние концентрации азота в твердом растворе железа на структуру и свойства (твердость и износостойкость) экономнолегированной конструкционной стали типа 5ХНМ.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 8.2. «Высокопрочные конструкционные и коррозионно-стойкие свариваемые стали с высокой вязкостью разрушения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

В качестве объектов для исследований использовали образцы из конструкционной низколегированной стали типа 5ХНМ (содержание легирующих элементов – менее 5% (по массе)) с дополнительным легированием карбидо- и нитридообразующими элементами, с постоянной концентрацией углерода и различной концентрацией азота (0,01; 0,045; 0,087; 0,094; 0,14% (по массе)) в твердом растворе.

Выплавку стали проводили в вакуумной индукционной печи с последующим электрошлаковым переплавом под давлением на установке ДЭШП-0,1, введенной в эксплуатацию во ФГУП «ВИАМ» [10, 11]. Повышение концентрации азота в твердом растворе проводили во время технологического процесса электрошлакового переплава под давлением с применением шихтового материала, содержащего азот (азотированные ферросплавы хрома и кремния, а также бескислородная керамика, содержащая азот).

Металлографические исследования структуры исследуемой конструкционной низколегированной стали после различных видов термической обработки проводили на оптическом микроскопе Olympus GX-51 при увеличении $\times 500$. Для получения изображения

избыточной фазы в структуре мартенситной матрицы при оптической микроскопии использовали режим съемки в дифференциальном интерференционном контрасте (DIC). Микрошлифы изготавливали по стандартной методике и травили химически в 5%-ном растворе азотной кислоты. ДюрOMETрический анализ проводили с помощью твердомера Durascan 20 при нагрузке 5 кг по ГОСТ 2999–75 «Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу». Для качественного анализа структуры после термической обработки использовали сканирующий электронный микроскоп Hitachi SU8010 в режиме вторичных и обратноотраженных электронов при рабочих увеличениях $\times(2000–10000)$ и ускоряющем напряжении 15 кВ с приставкой для проведения микрорентгеноспектрального анализа с применением программного обеспечения AZtec. Для анализа распределения легирующих элементов в структуре матрицы проводили поэлементное ЭДС-картирование.

Для оценки износостойкости при сухом трении материалов использовали трибометр Nanovea T-50. Испытания проводили по схеме «стержень–диск» при линейной скорости вращения образца $\sim 0,1$ м/с и нагрузке на стержень 10 Н. В качестве контртела использовали шарик диаметром 6 мм из хромистой стали марки 52100 (аналог стали ШХ15), термообработанной на твердость 64 HRC.

Результаты и обсуждение

При расчете растворимости азота в легированном твердом растворе железа учитывают коэффициенты активности атомов азота f_N при взаимодействии с другими элементами и между собой. По данным авторов статьи [12], при рассмотрении системы Fe–N с низким содержанием легирующего элемента азота (рис. 1, а) выстраивание связей происходит между атомом азота и его ближайшими соседями. При повышении концентрации легирующего элемента происходит выстраивание дополнительных связей между соседними атомами азота (рис. 1, б). Введение дополнительных легирующих элементов, повышающих растворимость азота, таких как хром, молибден и т. д., способствует установлению дополнительных связей (рис. 1, в). С учетом фактора связи атомов азота с другими элементами, логарифм коэффициента его активности выражается через следующий полином [13]:

$$\lg f_N = e_N^{(N)} [\% N] + e_N^{(X)} [\% X] + r_N^{(N)} [\% N]^2 + r_N^{(X)} [\% X]^2 + r_N^{(N,X)} [\% N][\% X], \quad (1)$$

где $e_N^{(N)}$, $e_N^{(X)}$, $r_N^{(N)}$, $r_N^{(X)}$, $r_N^{(N,X)}$ – параметры взаимодействия азота и легирующих элементов в железной матрице.

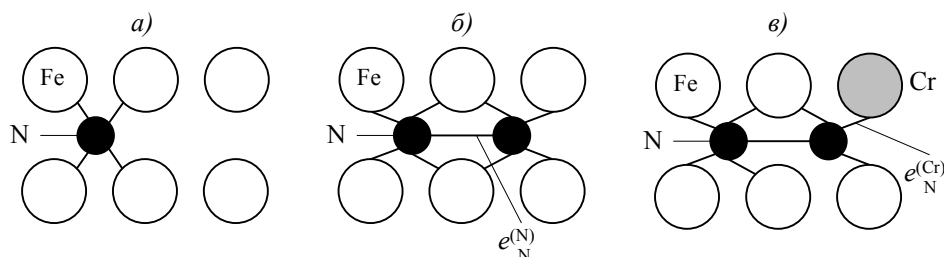


Рис. 1. Упрощенная решетка твердого раствора железа:
 а, б – система Fe–N с низким и высоким содержанием азота соответственно;
 в – система Fe–N–Cr с высоким содержанием азота [12]

Для расчета предела растворимости азота с учетом коэффициента активности азота уравнение принимает вид [13]:

$$\lg[N] = \lg \sqrt{P_{N_2}} - \frac{664}{T} - 0,999 - (\lg f_N^{(X)} + \lg f_N^{(N)}). \quad (2)$$

На основе уравнения Сивертса [14], учитывающего химическую активность и концентрацию растворенного азота в железной матрице из газовой фазы под избыточным давлением, в работе [15] получено уравнение для хромомарганцевых конструкционных сталей, дополнительно легированных карбидо- и нитридообразующими элементами. В данном уравнении также учитывается энтальпия и энтропия формируемой системы. Концентрацию азота в твердом растворе стали при выплавке и после электрошлакового переплава под давлением рассчитывали по формуле, которую также использовали в работе [16]:

$$\begin{aligned} \lg[N]_{(T)} = & -560/T - 1,06 - \\ & - \{ (2600/T - 0,39)(-0,048[Cr] + 0,5[Mn] - \\ & - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + \\ & + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P]) + \\ & + 3,5 \cdot 10^{-4}(-0,048[Cr] + 0,5[Mn] - \\ & - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + \\ & + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P])^2 + \\ & + 0,13[N] \} + (700/T - 0,37) + 0,51 \lg[P_{N_2}], \end{aligned}$$

где $[N]_{(T)}$ – концентрация азота при температуре расплава T ; P_{N_2} – давление азота над расплавом.

Для низколегированных конструкционных сталей системы легирования типа 5ХНМ равновесное содержание азота при выплавке в условиях атмосферного давления составляет ~0,045% (по массе). По теоретическим расчетам прогнозируемый предел растворимости сверхравновесной концентрации азота при электрошлаковом переплаве под давлением составляет ~0,23% (по массе), однако достижение такого результата осложнено рядом факторов при проведении технологического процесса (поддержка высоких

значений давления в камере печи, различная концентрация азота в ферросплавах). Для получения сверхравновесного содержания азота с концентрациями 0,087; 0,094 и 0,14% (по массе), электрошлаковый переплав в печи ДЭШП-0,1 проводили под давлением 30 бар (3 МПа) для исключения образования пористости в объеме слитка с последующей доводкой концентраций посредством азотированных ферросплавов и керамики.

Азот, как и углерод, является элементом, расширяющим γ -область. В присутствии азота в сплавах железа с углеродом происходят два процесса: замещение атомами азота атомов углерода в карбидах цементитного типа и внедрение атомов в решетку стали [17]. Поэтому упрочнение посредством введения азота подчиняется тем же закономерностям, что и при введении углерода – введение азота приводит к упрочнению твердого раствора и дисперсионному твердению сталей.

Экономнолегированная сталь типа 5ХНМ со сверхравновесным содержанием азота, в которой при замедленном охлаждении с температуры горячей деформации помимо мартенситной структуры образуются избыточные фазы карбидо- и нитридообразующих элементов, формирующиеся преимущественно по границам зерен, относится к мартенситному классу (рис. 2). В данном случае для получения высокого уровня механических

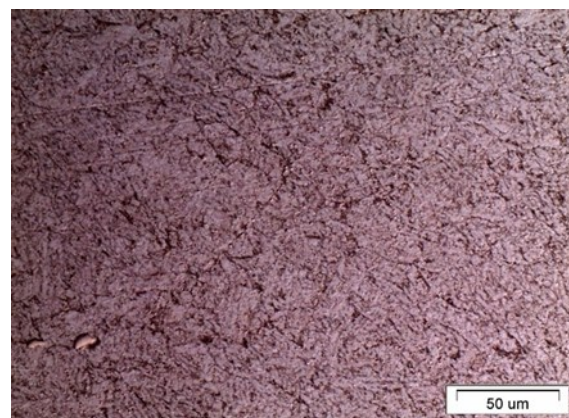


Рис. 2. Структура ($\times 500$) стали после замедленного охлаждения с температуры горячей деформации

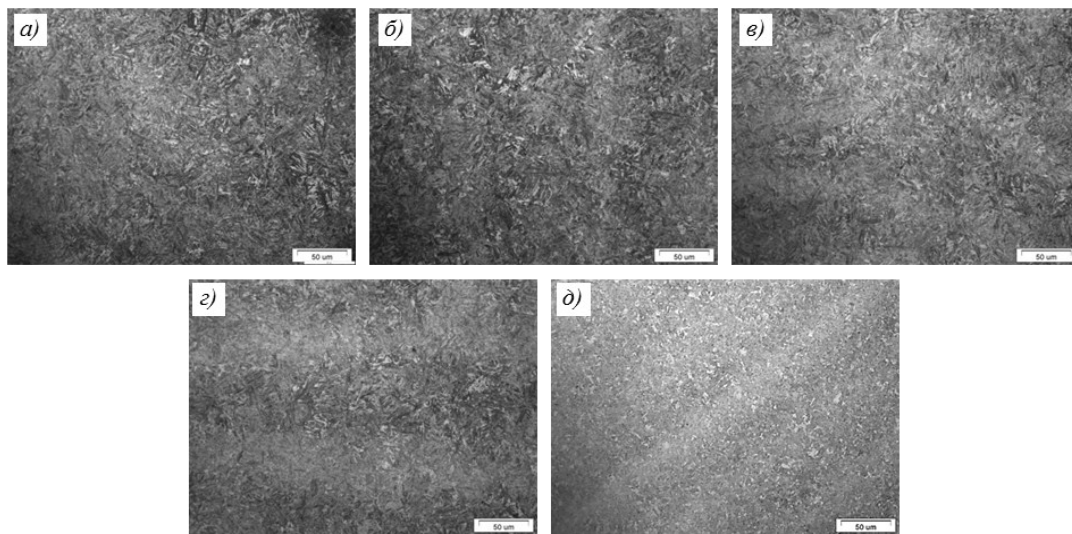


Рис. 3. Структура ($\times 500$) экономнолегированной стали после термообработки (закалка с температуры $A_{c3}+(\Delta t=30-50\text{ }^{\circ}\text{C})$ +низкий отпуск) с концентрацией азота 0,01 (а); 0,045 (б); 0,087 (в); 0,094 (г) и 0,14% (по массе) (д)

характеристик необходимо частичное или полное растворение избыточных фаз в мартенситной матрице.

Оптимальной термической обработкой для сталей, испытывающих высокое контактное нагружение и износ, является закалка и последующий низкий отпуск. Образцы из низколегированной конструкционной стали с различной концентрацией азота обрабатывали по классической схеме (температура закалки $A_{c3}+(\Delta t=30-50\text{ }^{\circ}\text{C})$) и с повышением температуры (Δt) закалки на 75; 100 и 150 $^{\circ}\text{C}$. Заключительной обработкой являлся низкий отпуск, незначительно снижающий твердость и понижающий уровень остаточных напряжений.

При закалке с температуры аустенизации $A_{c3}+(\Delta t=30-50\text{ }^{\circ}\text{C})$ с увеличением концентрации азота в твердом растворе повышается мелкодисперсность формируемой мартенситной структуры (рис. 3) и растворяется часть избы-

точных фаз карбидо- и нитридообразующих элементов. Формирование мелкодисперсной структуры положительно сказывается на уровне механических характеристик. Так, с увеличением концентрации азота в твердом растворе повышается значение твердости (рис. 4). Особенно концентрация азота в твердом растворе оказывает влияние на механические свойства при приближении к верхнему пределу растворимости данного легирующего элемента в железной матрице.

Для выявления избыточных фаз в матрице железа после термической обработки (закалка с температуры $A_{c3}+(\Delta t=30-50\text{ }^{\circ}\text{C})$ +низкий отпуск) проведено исследование структуры методом рентгеноспектрального микроанализа. На выбранном участке структуры проведена энергодисперсионная спектроскопия по легирующим элементам. Результаты исследования приведены на рис. 5.

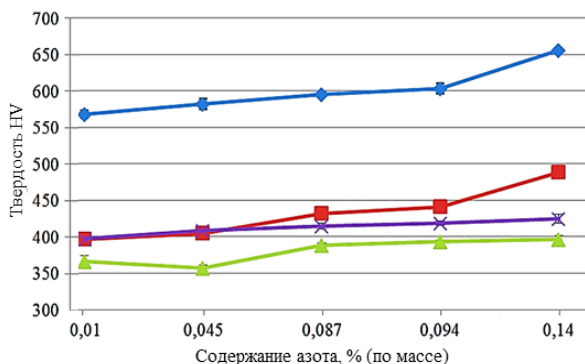


Рис. 4. Твердость экономнолегированной стали после закалки с температуры аустенизации A_{c3} при повышении температуры на 30–50 (♦), 75 (■), 100 (▲) и 150 $^{\circ}\text{C}$ (×)

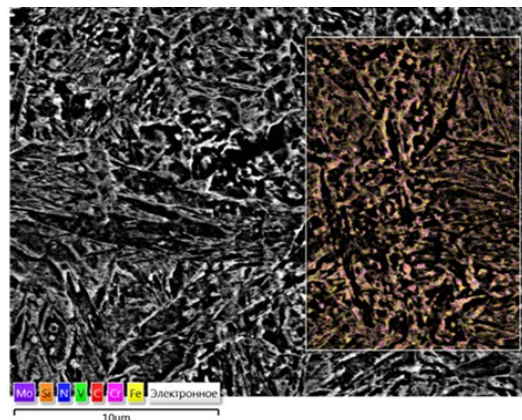


Рис. 5. Элементное картирование ($\times 5000$) участка экономнолегированной конструкционной стали

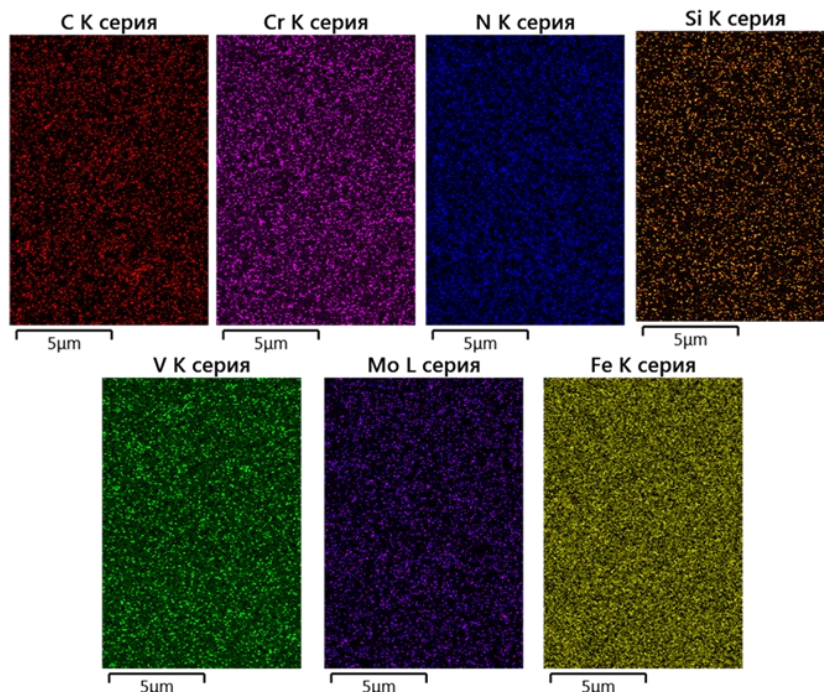


Рис. 6. Энергодисперсионные спектры элементов, входящих в состав стали

По результатам элементного картирования получено, что большинство легирующих элементов в структуре стали распределено равномерно. Однако присутствуют зоны с мелкодисперсными фазами, преимущественно обогащенные хромом. При детальном рассмотрении каждой карты энергодисперсионных спектров легирующих элементов (рис. 6) видно, что у хрома и углерода имеются скопления, которые предположительно образуют избыточные фазы стехиометрического состава типа $Cr_{23}C_6$.

Повышение температуры аустенизации при термической обработке сопровождается ростом зерен. В результате повышения температуры и последующего охлаждения стали с критической скоростью увеличивается количество остаточного аустенита, снижающего значения механических характеристик.

Дальнейшее повышение температуры закалки до $A_{c3}+100$ °C приводит к незначительному снижению твердости вследствие роста зерна, а термическая обработка с температуры $A_{c3}+150$ °C приводит к увеличению твердости вследствие частичного растворения избыточных фаз на основе хрома.

Для исследования влияния концентрации азота в твердом растворе на трибологические характеристики проведены испытания на износостойкость в условиях сухого трения термически обработанных образцов по схеме «стержень–диск». Результаты измерения записываются с помощью датчиков фрикционной силы пары трения «образец–контртело» и датчика глубины износа LVDT и выводятся на диаграмму зависимости параметров от времени (рис. 7).

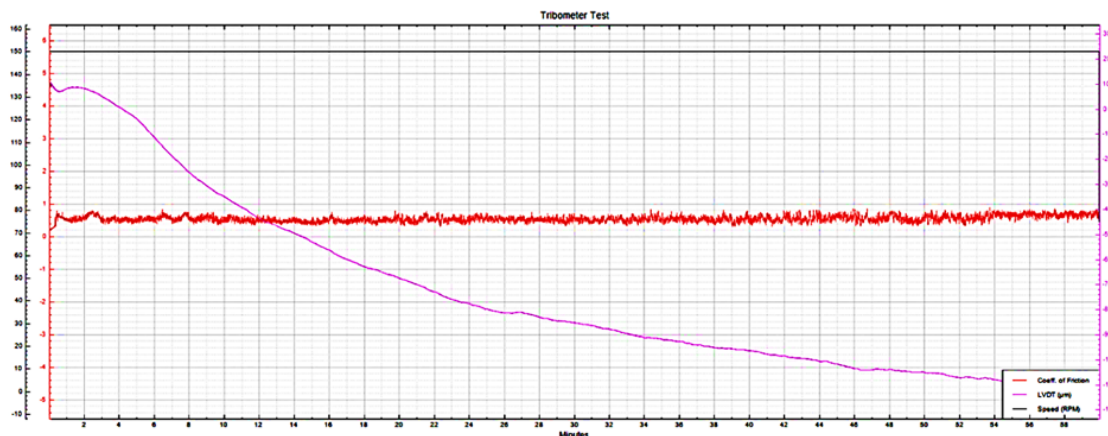


Рис. 7. Диаграмма испытания образца из экономнолегированной стали на трибометре Nanovea T-50

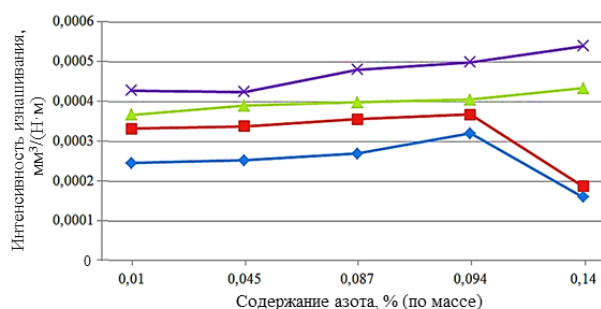


Рис. 8. Интенсивность изнашивания образцов экономнолегированной стали после закалки с температуры аустенизации A_{c3} при повышении температуры на 30–50 (♦), 75 (■), 100 (▲) и 150 °С (×)

Результаты испытаний на износостойкость в условиях сухого трения термически обработанных образцов представлены на рис. 8. Во всех случаях повышение концентрации азота в твердом растворе приводило к повышению интенсивности изнашивания образцов. Предположительно это может быть связано с повышением остаточных напряжений растяжения в экономнолегированной стали, что негативно сказывается на характеристике износостойкости, так как этот параметр является структурно чувствительной величиной [18]. Однако приближение к предельной растворимости азота в твердом растворе железа приводило к снижению интенсивности изнашивания образцов приблизительно в 1,5–1,8 раза. При закалке образцов с более высоких температур аустенизации приводило к практически линейному росту интенсивности изнашивания, что также может быть связано с повышением уровня остаточных напряжений, перераспределением азота в структуре стали, а также с увеличением количества остаточного аустенита. По сравнению с образцом, содержащим азот в качестве примеси, интенсивность изнашивания образца с концентрацией азота 0,14% (по массе) повысилась на 18–25%.

Заключения

Применение азота в качестве легирующего элемента позволяет снизить содержание дорогостоящих элементов в составе стали. Однако, ввиду его низкой растворимости в

железной матрице, для получения сверхравновесного содержания необходимо проводить выплавку на оборудовании, создающем необходимые условия для удержания азота в твердом растворе железа.

Для экономнолегированных сталей типа 5ХНМ предел равновесной концентрации азота составляет 0,045% (по массе), максимальная растворимость при сверхравновесной концентрации ~0,23% (по массе). Азот, как и углерод, упрочняет твердый раствор, в результате чего после термической обработки повышается твердость экономнолегированной стали. Наибольшее влияние на механические характеристики он оказывает при приближении концентрации к максимальной растворимости. Методом оптической микроскопии получено, что повышение концентрации азота приводит к измельчению формируемой мартенситной структуры. Повышение температуры аустенизации при термической обработке приводит к увеличению количества остаточного аустенита и росту зерна, в результате чего снижаются механические свойства экономнолегированной стали. При проведении элементного картирования установлено, что в структуре (помимо мартенситной структуры) после термической обработки формируются мелкодисперсные избыточные фазы на основе хрома. Распределение азота и других легирующих элементов в структуре стали происходит равномерно.

Испытания экономнолегированной стали на износостойкость в условиях сухого трения показали, что незначительное повышение концентрации азота (больше равновесной) приводит к увеличению интенсивности изнашивания при небольшом приросте твердости. Предположительно это может быть связано с формированием остаточных напряжений растяжения, которые негативно сказываются на трибологических характеристиках. При приближении к максимальной растворимости интенсивность изнашивания снизилась в 1,5–1,8 раза. При закалке с более высоких температур повышение концентрации азота приводило к повышению интенсивности изнашивания на 18–25%, что предположительно связано с увеличением остаточных напряжений растяжения, количества аустенита и перераспределением азота в структуре стали.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. На перекрестке науки, образования и промышленности // Эксперт. 2015. №15 (941). С. 49–53.

3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
4. Buznik V.M., Kablov E.N. Arctic materials science: current state and prospects // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2017. Vol. 87. No. 5. P. 397–408.
5. Громов В.И., Курпякова Н.А., Коробова Е.Н., Седов О.В. Новая теплостойкая сталь для авиационных подшипников // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №2 (74). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-17-23.
6. Гулина И.В., Седов О.В., Яковлев Н.О., Гриневиц А.В. Особенности испытания подшипниковой стали // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №10 (82). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-76-83.
7. Рашев Ц.В. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. София: Изд-во Проф. Марин Дринов, 1995. 272 с.
8. Удод К.А., Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Павлов А.А., Шапошников Н.Г., Дьяконов Д.Л. Особенности структурообразования низкоуглеродистых хромистых коррозионностойких сталей, легированных азотом // Metallurg. 2019. №1. С. 31–36.
9. Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Удод К.А., Шапошников Н.Г., Мельниченко А.С. Особенности формирования структуры и свойств хромистых коррозионностойких сталей, легированных азотом // Metallurg. 2015. №10. С. 34–39.
10. Крылов С.А., Евгенов А.Г., Щербаков А.И., Макаров А.А. Новая электрошлаковая печь под давлением ДЭШП-0,1: освоение и перспективы развития // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №5 (41). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-4-4.
11. Крылов С.А., Макаров А.А., Тонышева О.А., Мосолов А.Н. Исследование влияния качества расходуемого электрода на технологический процесс электрошлакового переплава под давлением высокоазотистых сталей // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №9 (69). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-3-11.
12. Satir-Kolorz A.H., Feichtinger H.K. On the solubility of Nitrogen in liquid iron and steel alloys using elevated pressure // Zeitschrift fur Metallkunde. 1991. Vol. 82. No. 9. P. 689–697.
13. Siwka J., Hutny A. An universal formula for the calculation of nitrogen solubility in liquid nitrogen-alloyed // METAVK. 2009. Vol. 48 (1). P. 23–27.
14. Gavriljuk V.G., Berns H. High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications. Verlag, Berlin, Heidelberg: Springer, 1999. 386 p.
15. Ригина Л.Г. Исследование и разработка технологии ЭШП и ЭШПД хромомарганцевых сталей, легированных азотом: дис. ... канд. техн. наук. М., 2005. 145 с.
16. Банных И.О., Банных О.А., Анцыферова М.В., Громов В.И., Тонышева О.А., Севальнев Г.С. Обоснование выбора состава и выплавка среднеуглеродистой низколегированной деформационно-упрочняемой азотсодержащей стали в условиях электрошлакового переплава при повышенном давлении азота // Электрометаллургия. 2018. №5. С. 24–29.
17. Гудремон Э. Специальные стали: пер. с нем. 2-е изд. М.: Металлургия, 1966. 1274 с.
18. Куксенова Л.И., Герасимов С.А., Лаптева В.Г. Износостойкость конструкционных материалов: учеб. пособие для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. 237 с.