

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

ХАТКЕВИЧ ВЛАДИМИР МАРКОВИЧ

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ФЕРРИТНЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ
ПОСЛЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЪЁМНОГО
АЗОТИРОВАНИЯ**

Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

**Научный руководитель:
д.т.н., проф. Никулин С.А.**

Москва – 2017

Содержание

Введение.....	4
1 Аналитический обзор литературы.....	10
1.1 Особенности объёмного азотирования.....	10
1.2 Взаимодействие азота с химическими элементами.....	15
1.2.1 Взаимодействие азота с железом.....	15
1.2.2 Взаимодействие азота с легирующими элементами в сталях.....	17
1.3 Структура и фазовый состав сталей с высоким содержанием хрома и азота.....	23
1.4 Структура и фазовый состав высокохромистых сталей после высокотемпературного азотирования.....	25
2 Материалы и методы исследования.....	37
2.1 Материалы для исследования.....	37
2.2 Расчёт объёмной доли нитридов в сплавах.....	40
2.3 Образцы для исследований.....	42
2.4 Методика высокотемпературного азотирования.....	44
2.5 Методики исследования.....	48
2.5.1 Металлографический анализ структуры.....	48
2.5.2 Рентгеновский фазовый анализ.....	49
2.5.3 Электронно-микроскопический анализ.....	50
2.5.4 Механические испытания.....	50
3 Структура и фазовый состав ферритных сталей и сплавов после высокотемпературного объёмного азотирования.....	53
3.1 Кинетика насыщения сплавов азотом.....	53
3.2 Структура, фазовый состав и микротвёрдость стали 08X17T после высокотемпературного объёмного азотирования.....	59
3.3 Структура, фазовый состав и микротвёрдость стали 15X25T после высокотемпературного объёмного азотирования.....	65
3.4 Влияние сильных нитридообразующих элементов на структуру и фазовый состав сплавов после высокотемпературного азотирования.....	69

4 Влияние отжига на структуру, фазовый состав и механические свойства сталей и сплавов после высокотемпературного объёмного азотирования.....	76
4.1 Формирование структуры и механические свойства при отжиге азотированной стали 08X17T.....	76
4.1.1 Чувствительность стали к надрезу.....	87
4.1.2 Циклическая прочность стали.....	93
4.2 Формирование структуры и механические свойства при отжиге азотированной стали 15X25T.....	98
4.3 Особенности формирования структуры и механические свойства ферритных сплавов с ванадием и цирконием после высокотемпературного азотирования и отжига.....	103
Выводы.....	118
Список используемой литературы.....	121

Введение

Актуальность работы

Коррозионностойкие высокохромистые стали ферритного класса с низким содержанием углерода типа X17 – X25 обладают высоким сопротивлением окислению при повышенных температурах, а также высокой коррозионной стойкостью в атмосфере и различных агрессивных средах. Хорошее сочетание механических, технологических и функциональных свойств ферритных коррозионностойких сталей, а также их невысокая стоимость по сравнению с коррозионностойкими сталями других классов, определяют их широкое применение в промышленности. Существенным недостатком, ограничивающим их использование в качестве конструкционного материала, является низкая прочность (предел текучести при комнатной температуре не превышает 360 МПа, а при 700 °С не более 100 МПа).

Повышение прочностных свойств коррозионностойких хромистых сталей ферритного класса позволит существенно расширить область их применения и конкурировать с более дорогими хромо-никелевыми сталями. Поэтому задача повышения прочности ферритных коррозионностойких сталей актуальна.

Возможности повышения прочности ферритных сталей методами термической обработки и пластической деформации без введения дополнительных легирующих элементов весьма ограничены из-за отсутствия фазового превращения $\alpha \leftrightarrow \gamma$. Перспективным методом упрочнения таких сталей является высокотемпературное объемное азотирование, которое в отличие от обычного поверхностного азотирования с образованием твердого и износостойкого поверхностного слоя нитридов позволяет при насыщении азотом повысить прочность всего объема материала за счет комбинации твердорастворного и дисперсионного упрочнения.

Эффективность высокотемпературного объемного азотирования подтверждена для упрочнения сплавов тугоплавких металлов и хромо-никелевых аустенитных сталей. Метод позволяет сохранить технологическую пластичность и

обрабатываемость материала благодаря возможности проведения азотирования после формообразования изделия на заключительных этапах изготовления.

При этом систематических исследований влияния объёмного азотирования на формирование структуры и комплекс механических свойств ферритных коррозионностойких сталей различного химического состава до начала работы не проводилось.

Актуальность диссертационной работы подтверждается её выполнением в рамках контрактов НИТУ «МИСиС» с предприятиями Госкорпорации «Росатом» по направлениям, определенным ФЦП «Развитие атомного энергопромышленного комплекса России на 2007-2010 годы и на перспективу до 2015 года» (Госконтракт № Н.4ф.45.90.11.1122 от 06.04.2011 г.), ФЦП Министерства образования и науки Российской Федерации «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Грант № 14.132.21.1742 от 06 сентября 2012 г. и Госконтракт № 16.516.11.6076 от 28.04.2011 г.) и соглашения о предоставлении субсидии субсидии №14.578.21.0139 от 27.10.2015.

Цель и задачи работы

Цель работы: изучение закономерностей влияния высокотемпературного объёмного азотирования и дальнейшей термической обработки на структуру, фазовый состав и механические свойства ферритных коррозионностойких сталей в широком интервале температур и определение на этой основе режимов их упрочняющей химико-термической обработки.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. Обосновать выбор ферритных сталей и сплавов для проведения высокотемпературного объёмного азотирования.
2. Изучить кинетику процесса насыщения азотом ферритных коррозионностойких сталей типа X17 – X25 при высокотемпературном объёмном азотировании. Установить влияние химического состава на скорость насыщения, растворимость азота, фазовый состав и структуру.

3. Определить режимы объёмного азотирования для достижения сквозного и равномерного насыщения азотом листовых образцов ферритных сталей 08X17T и 15X25T.
4. Изучить влияние отжига после высокотемпературного объёмного азотирования на фазовый состав, структуру и механические свойства сплавов при температурах 20 и 700 °С.
5. Определить оптимальные режимы отжига после высокотемпературного объёмного азотирования для получения комплекса высоких механических свойств ферритных сталей.

Научная новизна работы

1. Впервые проведены систематические исследования структурно-фазовых превращений и измерения механических свойств высокохромистых ферритных коррозионностойких сталей после высокотемпературного объёмного азотирования и отжига. Показано, что высокотемпературное объёмное азотирование с последующим отжигом тонкостенных образцов (0,5 мм) из сталей ферритного класса 08X17T и 15X25T позволяет сформировать во всём сечении структуру с дисперсными выделениями нитридов и повысить статическую прочность в 1,8 – 2,5 раза и циклическую прочность в 1,4 – 1,5 раза при температурах испытания от 20 до 700 °С.
2. Показано, что при высокотемпературном объёмном азотировании в стали 08X17T формируется мартенситная или мартенситно-аустенитная структура с выделениями частиц типа Cr_2N , а в стали 15X25T образуется слоистая структура, при этом отдельные слои состоят из смеси мартенсита, аустенита, феррита и частиц Cr_2N с различным соотношением фаз.
3. Установлены закономерности эволюции структуры и определены механические свойства стали 08X17T при высокотемпературном объёмном азотировании и отжиге в интервале температур 400 – 700 °С. Показано, что прочность азотированной стали после отжига определяется соотношением

твердорастворного и дисперсионного упрочнения: высоким содержанием азота в мартенсите и аустените при низких температурах отжига (400 – 500 °С) и выделением частиц нитридов Cr_2N различной дисперсности при повышении температуры отжига до 550 – 700 °С.

Практическая ценность работы

1. Предложен способ и определены режимы высокотемпературного объёмного азотирования и отжига ферритных коррозионностойких сталей типа 08X17T и 15X25T, обеспечивающие эффективное равномерное упрочнение всего объема материала в сечении до 0,5 мм с сохранением высокой пластичности при температурах испытания от 20 до 700 °С.
2. На основании результатов работы получен патент РФ №2522922 «СПОСОБ ВНУТРЕННЕГО АЗОТИРОВАНИЯ ФЕРРИТНОЙ КОРРОЗИОННО-СТОЙКОЙ СТАЛИ» от 20.07.2014.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту

1. Сравнительные результаты исследования кинетики насыщения азотом при высокотемпературном азотировании ферритных коррозионностойких сталей различного химического состава;
2. Результаты исследования влияния высокотемпературного объёмного азотирования и отжига на структуру и фазовый состав сталей;
3. Механические свойства ферритных сталей после высокотемпературного объёмного азотирования и отжига при испытании на одноосное растяжение (при 20 и 700 °С) и усталость;
4. Режимы высокотемпературного объёмного азотирования и отжига ферритных сталей, которые обеспечивают эффективное равномерное упрочнение всего объема

материала в сечении до 0,5 мм с сохранением высокой пластичности при температурах испытания от 20 до 700 °С.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов работы обеспечивается воспроизводимостью результатов экспериментов и испытаний, выполненных с применением комплекса современных методов исследования и с использованием современного исследовательского оборудования, а также согласованием полученных результатов с литературными данными.

Личный вклад автора

Автор непосредственно участвовал в постановке и проведении экспериментов в процессе всего цикла исследований, в обработке и анализе полученных результатов. Публикации подготовлены при участии соавторов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих отечественных и зарубежных научных конференциях:

1. VI Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур" (ПРОСТ 2012), 17-19 апреля 2012 г., Москва
2. 10th International Symposium of Croatian Metallurgical Society "Materials and Metallurgy" (SHMD-2012), 17-21 June 2012, Sibenik, Croatia
3. Научные чтения, приуроченные к 115-летию члена-корреспондента РАН И.А. Одинга "Механические свойства современных конструкционных материалов", 10-12 сентября 2012, Москва
4. Российская конференция "Материалы ядерной техники" (МАЯТ-2012), 15-16 ноября 2012, Москва
5. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2013, 1-6 февраля 2013 г., Москва

6. VII Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур" (ПРОСТ 2014), 22-24 апреля 2014 г., Москва,
7. Международный симпозиум "Перспективные материалы и технологии", 27-29 мая 2015 г., Витебск, Беларусь
8. XIX Международная конференция "Физика прочности и пластичности материалов", 8-11 июня 2015 г., Самара
9. VI Международная Конференция «Деформация и Разрушение Материалов и Наноматериалов», 10-13 ноября 2015 г., Москва
10. VIII Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур" (ПРОСТ-2016), 19-21 апреля 2016 г., Москва
11. IX Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов" (ФППК-2016) памяти академика Г.В. Курдюмова, 7-11 ноября 2016 г., Черногоровка

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 9 статей в изданиях, включенных в перечень журналов рекомендованных ВАК, 14 работ в сборниках трудов научных конференций, получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы из 96 наименований. Работа изложена на 129 страницах, содержит 78 рисунков и 14 таблиц.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Особенности объёмного азотирования

Азотирование – это процесс поверхностного насыщения металлов и сплавов азотом для изменения их структуры и свойств.

Существуют три основных способа азотирования: в газовых средах, в жидких средах и ионно-плазменное [1 – 4]. Наиболее распространённым методом является газовое азотирование. В этом случае обработку обычно проводят в среде аммиака, степень диссоциации которого при температурах от 500 до 650 °С составляет от 20 до 70 %. Преимуществом метода газового азотирования является простота технологической реализации и низкая стоимость расходных материалов [5].

По сравнению с газовым азотированием процесс ионно-плазменного азотирования протекает быстрее, особенно при малых выдержках. Поэтому, высокая скорость насыщения является основным преимуществом этого метода [5 – 8].

По назначению азотирование можно разделить на поверхностное и объёмное. Поверхностное азотирование заключается в насыщении азотом поверхностного слоя материала для повышения твёрдости, износостойкости, усталостной прочности и, в ряде случаев, коррозионной стойкости в слабоагрессивных средах [9 – 15]. Поверхностное азотирование проводится преимущественно в интервале температур 500 – 600 °С для формирования сплошной приповерхностной нитридной зоны. В то время как при объёмном азотировании происходит образование протяженного диффузионного слоя, состоящего из дисперсных частиц нитридных фаз, относительно равномерно распределённых в легированной азотом матрице, а сплошная нитридная зона на поверхности отсутствует. В отличие от поверхностного, такое азотирование приводит к упрочнению существенного объёма материала [16 – 20].

По температуре процесса, применительно к сталям, азотирование делится на низкотемпературное и высокотемпературное. Границей в данном случае является температура 590 °С, соответствующая эвтектоидному $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ -превращению (γ' - нитрид железа Fe_4N) на диаграмме фазового равновесия системы железо-азот [9, 21]. Высокотемпературное азотирование используют для повышения механических

свойств высоколегированных сталей и специальных сплавов [19, 22 – 28].

Высокотемпературное объёмное насыщение металлов и сплавов элементами внедрения является эффективным методом упрочнения. Наибольшее распространение в настоящее время получило объёмное окисление, закономерности и эффективность влияния на упрочнение которого достаточно хорошо изучены [19, 29]. Объёмное азотирование – это процесс получения в сплавах протяженного диффузионного слоя, состоящего из дисперсных частиц термодинамически стабильных нитридов, более или менее равномерно распределённых в матрице, при отсутствии на поверхности традиционной нитридной зоны [16, 19, 20]. Если традиционное азотирование направлено больше на повышение комплекса свойств поверхности, то объёмное азотирование направлено на повышение комплекса свойств объема материала [12, 30]. Одной из основных целей такого азотирования является повышение жаропрочности сплавов. Известно, что высокие и стабильные в течение длительного времени при высоких температурах и напряжениях механические свойства сталей можно получить, комбинируя твёрдорастворное упрочнение матрицы (например, азотом) и упрочнение частицами второй фазы (например, нитридами) в матрице на основе железа [31 – 34], что и реализуется при объёмном азотировании. Упрочнение дисперсными частицами (карбиды, нитриды, карбонитриды, оксиды, интерметаллиды) широко применяется для сталей и сплавов [35 – 42]. Степень упрочнения материала будет определяться концентрацией азота в твердом растворе, а также морфологией, размерами, количеством и распределением частиц в матрице.

Различают процессы объёмного азотирования 1-го и 2-го рода. Для объёмного азотирования 1-го рода характерно выделение в матрице нитридов основного металла. Зона объёмного азотирования 1-го рода образуется в технически чистых металлах и сплавах, содержащих легирующий элемент с меньшим сродством к азоту, чем основа. Однако, нитриды основного металла, выделяющиеся при охлаждении азотистого твердого раствора, как правило, обладают большой склонностью к коагуляции. Наибольший эффект упрочнения реализуется при объёмном азотировании 2-го рода, т.е. при образовании в матрице дисперсных нитридов легирующих элементов с высокой термодинамической стабильностью [16, 18, 22].

Возможность применения высокотемпературного азотирования (при 600 – 1200 °С) для перлитных, феррито-мартенситных, ферритных и аустенитных сталей, никелевых сплавов и тугоплавких металлов (Ti, Mo, Nb, V, Cr) показана в работах [20, 23 – 25, 43 – 55]. Однако, одной из основных целей азотирования при высокой температуре было не получение процесса объёмного азотирования (в т.ч. сквозного), а сокращение времени традиционного азотирования из-за повышения диффузионной мобильности элементов.

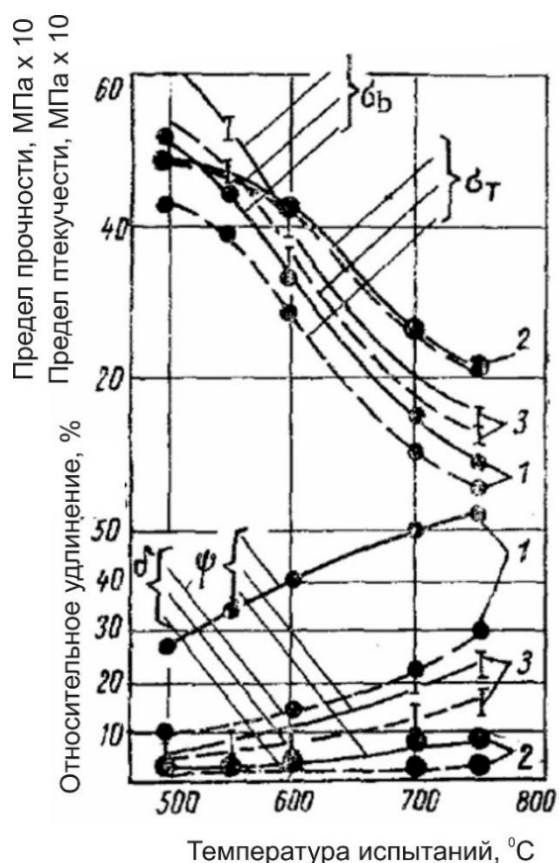
Для конструкционных и инструментальных сталей используется высокотемпературное азотирование с последующим объемным упрочнением закалкой [20]. Такая обработка позволяет повысить износостойкость, усталостную прочность и коррозионную стойкость. Высокотемпературное азотирование коррозионностойких сталей может быть совмещено с операцией нагрева под закалку или под отпуск. Так, азотирование высокохромистой стали 12X13 при 1050 °С (контактный нагрев) в течение 5 – 10 мин с последующей закалкой и отпуском при 550 °С, позволило получить слой толщиной 0,25 – 0,35 мм и твердостью 750 – 800 HV. Структура слоя в этом случае от поверхности в центр представляла собой: $\alpha + \gamma + \text{CrN} \rightarrow \alpha + \text{CrN} \rightarrow \alpha + \gamma' \rightarrow \alpha$.

Хорошие результаты были достигнуты при азотировании никелевых сплавов [16], используемых в качестве материала элементов двигателей газовых турбин, где традиционное упрочнение за счет γ' -фазы имело небольшой эффект по жаропрочности при температурах эксплуатации 900 – 950 °С. Исследовались сплавы никеля с массовой долей хрома – 25 %, олова – 10 % и кобальта – 15 % и добавками титана. После азотирования при 1200 °С зона объёмного азотирования представляла собой твердый раствор и дисперсные нитриды (размером 0,02 – 2,00 мкм) легирующих элементов (TiN, ZrN, HfN) с отсутствием зоны комплексных нитридов. Повышение жаропрочности никелевых сплавов обеспечивалось растворением азота в никеле (твердорастворное упрочнение) и дисперсионным упрочнением нитридами легирующих элементов. В результате объёмного азотирования твердость поверхности сплавов возросла на 30 %, предел прочности при 1100 °С увеличился более, чем в 2 раза, при относительном удлинении не ниже 20 – 25 %.

Высокотемпературное азотирование (при 680 – 1000 °С) повышает жаропрочность стали феррито-мартенситного класса 1X12ВНМФ [43]. Применяли

две обработки на листовых образцах толщиной 1,6 мм: первая состояла в закалке с 1000 °С в масло с последующим азотированием при 680 °С в течение 10 часов, вторая обработка представляла собой азотирование при 1000 °С в течение 1,5 часов с закалкой в масло, и отпуском при температуре 680 °С в течение 10 часов в защитной атмосфере. Испытания на растяжение проводили при температурах 500 – 750 °С. Результаты испытаний сравнивали с результатами испытаний этой стали, обработанной по стандартной схеме термообработки (закалка и отпуск), без азотирования. Показано, что жаропрочность стали при температуре выше 600 °С после азотирования и отпуска существенно выше, чем стали после азотирования и закалки (рисунок 1). Пластические характеристики резко понижаются при обработке, сочетающей азотирование и отпуск, хотя пластичность образцов, азотированных вместе с закалкой остается высокой ($\psi = 10 - 30 \%$) и изменяется в зависимости от температуры испытаний.

Повышение жаропрочности после азотирования феррито-мартенситной стали связано с уменьшением количества α -фазы и существованием стабильного аустенита, легированного азотом в упрочненном слое вследствие γ -стабилизирующего действия азота. Это повышает жаропрочность за счет замедления диффузионных процессов в ГЦК решетке по сравнению с ОЦК решеткой. Кроме этого, наличие вязкого аустенита в азотированном слое ослабляет охрупчивающее действие нитридов хрома, выделяющихся по границам зерен. В образцах, азотированных при температуре отпуска 680 °С, существенное повышение жаропрочности связано также с наличием высокодисперсных нитридов хрома.



- 1) стандартная термообработка (без азотирования); 2) азотирование и отпуск;
3) азотирование и закалка

Рисунок 1 – Изменение механических свойств с температурой для стали 1X12BNMФ после различных обработок [43]

Термодинамическая стабильность присутствующих в стали нитридов выше, чем интерметаллидов и карбидов. Это открывает новые возможности создания высокотемпературных материалов с нитридным упрочнением, которое может быть осуществлено, например, насыщением азотом готовой детали из газовой фазы.

Основной проблемой при исследовании высокотемпературного азотирования является необходимость учета поведения всех легирующих элементов при азотировании, включая их взаимодействие, влияние диффузии азота и склонности к образованию нитридов.

Дисперсность и распределение нитридов зависят от: концентрации легирующих нитридообразующих элементов, свободной энергии образования нитридов, диффузионной подвижности легирующих элементов, растворимости

азота в матрице основного металла, температуры и длительности процесса азотирования.

Свойства сплавов, упрочненных объёмным азотированием, могут быть оптимизированы путем изменения химического состава и параметров процесса азотирования: температуры, длительности, величины азотного потенциала атмосферы на различных этапах азотирования.

Математическое моделирование процессов азотирования, в том числе процесса объёмного азотирования, позволяет решать такие задачи как прогнозирование распределения азота по толщине диффузионного слоя в зависимости от азотного потенциала и состава стали, выбор режимов обработки для формирования диффузионного слоя оптимального состава и строения и др. [56 – 59]. Так, диффузионно-кинетическая модель объёмного азотирования многокомпонентных сплавов, предложенная в работах [60, 61], учитывает возможность образования в азотированном слое участков с преимущественным выделением дисперсных нитридов различной термодинамической стабильности. Например, в хромо-никелевых сплавах с титаном при высокотемпературном азотировании по мере снижения концентрации поступающего азота вглубь слоя формируются два фронта диффузии: первичный фронт продвижения нитридов титана и вторичный фронт образования нитридов хрома. Показано, что можно расчетным путем определить параметры процесса (температуру и время насыщения) для получения дисперсионного упрочнения тонколистового материала только нитридами титана за счет сквозного азотирования. Это позволяет повысить жаропрочность и сохранить жаростойкость сплавов, предназначенных для работы при высоких температурах.

1.2 Взаимодействие азота с химическими элементами

1.2.1 Взаимодействие азота с железом

Атомы азота обладают существенно меньшим атомным радиусом, чем атомы железа и располагаются в качестве элемента внедрения в октаэдрических порах кристаллической решетки железа. Максимальная растворимость азота в

нелегированном феррите достигается при температуре $T = 590\text{ }^{\circ}\text{C}$ и составляет не более 0,115 % масс. Растворимость азота в аустените намного выше, 2,8 % масс. при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворение азота в карбидах приводит к образованию карбонитридов [10].

При достижении достаточной концентрации азота происходит формирование нитридов различной стехиометрии, которые обладают высокой твёрдостью. Их выделение происходит в виде частиц в матрице, которые при дальнейшем росте могут образовать сплошной нитридный слой. Если локальная концентрация азота в феррите не превышает 6,1 % масс., то происходит образование только γ' -нитридов (Fe_4N) имеющих ГЦК-решетку. Повышение концентрации приводит к выделению ε -нитридов (Fe_{2-3}N) с гексагональной решеткой. В диапазоне концентраций от 11,00 до 11,35 % масс. образуются ζ -нитриды (Fe_2N). Кроме выше описанных нитридов приведённых стехиометрий, которые являются стабильными, также существуют метастабильные нитриды α'' -нитридов (Fe_{16}N_2) и α' -нитридов (Fe_8N) [62].

Диаграмма фазового равновесия системы «железо – азот», представленная на рисунке 2, описывает равновесные состояния твердых растворов Fe-N и нитридов [21].

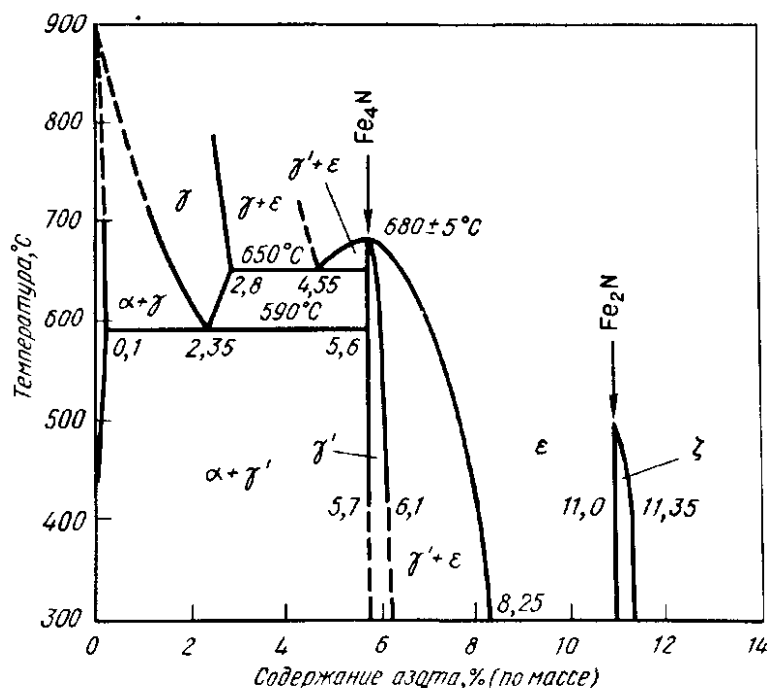


Рисунок 2 – Диаграмма фазового равновесия системы Fe-N

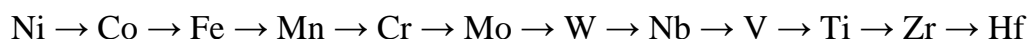
Из нее видно, что, так же как и в системе «железо-углерод», в системе Fe – N присутствует эвтектоид. Выше 590 °С существует аустенитная область, где в твёрдом растворе массовая доля азота может достигать 2,8 % (при 650 °С). При массовой доле азота менее 2,35 % в интервале температур 590 – 800 °С существует двухфазная область, состоящая из азотистых феррита и аустенита, а при 590 °С и массовой доли азота 2,35 % образуется эвтектоид браунит, состоящий из феррита и γ' -нитрида.

В случае углеродистой стали, в зонах, расположенных под слоем соединений (нитридов), продиффундировавший в процессе азотирования азот внедряется в междоузлия кристаллической решетки железа и находится в твердом растворе [10]. При быстром охлаждении до комнатной температуры вследствие слабой растворимости азота в феррите при этой температуре возникает сильно пересыщенный твердый раствор. Из него уже при комнатной температуре, начиная с 0,002 % N, предпочтительно на дислокациях выделяются α'' -нитридные частицы пластинчатой формы с определенной ориентацией, которые несколько увеличивают параметры решетки феррита. При температурах выше комнатной этот процесс ускоряется, α'' -частицы растут до критического размера, затем в результате последующего перераспределения азота и увеличения его концентрации начинается их трансформация в γ' -нитриды. Если после азотирования охлаждение проводится медленно, то уже в процессе его происходит выделение γ' -нитридов, вследствие чего пресыщение матричного твердого раствора при комнатной температуре оказывается меньше, чем после быстрого охлаждения.

1.2.2 Взаимодействие азота с легирующими элементами в сталях

Фазовые диаграммы систем Fe-Cr-N, Fe-Cr-V-N, Fe-Cr-Ti-N и др. и типы фаз, образующихся в данных системах, достаточно хорошо изучены [11, 16, 63 – 70].

Для формирования зоны объёмного азотирования 2-ого рода в сплавах на основе железа необходимо, чтобы легирующий элемент обладал бóльшим сродством к азоту, чем основной металл. Если расположить элементы по возрастанию термодинамической активности по отношению к азоту, получаем следующий ряд [11, 16, 71]:



Находящиеся в этом ряду слева от железа металлы не могут быть использованы в качестве нитридообразующих легирующих элементов. Возникновение зоны объёмного азотирования 2-ого рода возможно только при использовании легирующих элементов, расположенных справа от матричного элемента, начиная с хрома.

Нитриды, образованные разными элементами, существенно отличаются по значению теплоты образования, приведённой в таблице 1, которая определяет их термодинамическую устойчивость [19].

Таблица 1 – Теплота образования нитридов [19]

Нитрид	Теплота образования ΔH_{293} , кДж/моль
Co_3N	+ 8,4
Ni_3N	+ 0,8
Fe_2N	- 4,0
Fe_4N	- 11,0
Mo_2N	- 70,0
W_2N	- 72,0
Cr_2N	- 95,2
CrN	- 118,0
NbN	- 238,0
VN	- 252,0
TiN	- 335,0
ZrN	- 365,0
HfN	- 406,0

Термодинамическая устойчивость является одним из важнейших параметров упрочняющей фазы, так как она оказывает влияние на форму, дисперсность и устойчивость к коагуляции. Анализ термодинамических характеристик показывает, что образование зоны объёмного азотирования 2-ого рода будет происходить при использовании в качестве основного элемента – металла с невысоким сродством к

азоту (Co, Ni, Fe, Mo, W), и легировании сильными нитридообразователями (Cr, Nb, V, Ti, Zr, Hf).

Формирование нитридов в многокомпонентных сплавах обусловлено температурой, при которой проводится процесс азотирования, и парциальным давлением азота в насыщающей среде [72]. На рисунке 3 показано изменение свободной энергии Гиббса ΔG образования нитридов некоторых металлов [73]. Видно, что, управляя азотным потенциалом и используя повышенную температуру процесса азотирования, можно избежать образования нитридов на основе слабых нитридообразующих элементов, так как выделение наиболее стабильных нитридов возможно в широком диапазоне температур и парциальных давлений.

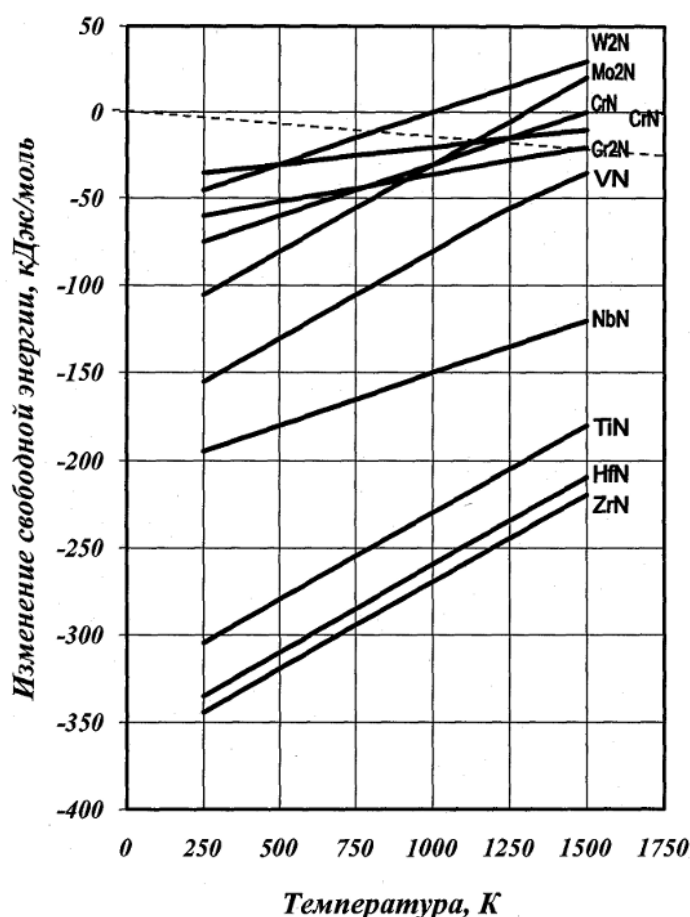


Рисунок 3 – Изменение свободной энергии ΔG при образовании нитридов в зависимости от температуры (пунктирной линией показано изменение положения оси $\Delta G = 0$ при $P_{N_2} < 1$)

Легирующие элементы оказывают существенное влияние на растворимость и скорость диффузии азота. Так, например, введение хрома, молибдена или титана понижает скорость диффузии азота при 600 °С в α -железе более чем в два раза, как показано в таблице 2. Однако, в системе Fe-Ni-Cr-Ti увеличение массовой доли титана всего на 0,9 % приводит к изменению коэффициента диффузии азота при 1100 °С в обратную сторону D_N^t с $2,2 \cdot 10^{-8}$ до $4,6 \cdot 10^{-8}$ см²/с (таблица 2) [16]. Значимость этого параметра связана с его влиянием на скорость продвижения фронта объёмного азотирования, которая лимитируется именно диффузионной подвижностью растворённого в сплаве азота.

Таблица 2 – Коэффициент диффузии азота в сплавах при различных температурах [16].

Сплав	Температура, °С	Коэффициент диффузии азота D_N^t , см ² /с
Fe $_{\alpha}$	600	$1,48 \cdot 10^{-8}$
Fe $_{\alpha}$ + 5 % Cr	600	$0,48 \cdot 10^{-8}$
Fe $_{\alpha}$ + 1,3 % Ti	600	$0,25 \cdot 10^{-8}$
Fe $_{\alpha}$ + 3 % Mo	600	$0,19 \cdot 10^{-8}$
Fe + 25 % Ni + 20% Cr + 1,5 Ti	1100	$2,20 \cdot 10^{-8}$
Fe + 25 % Ni + 20% Cr + 2,4 Ti	1100	$4,60 \cdot 10^{-8}$

Рассмотрим влияние элементов, составляющих основу легирования нержавеющей ферритных и аустенитных сталей. Увеличение содержания никеля приводит к снижению растворимости азота, а увеличение содержания хрома, напротив, её повышает. В качестве подтверждающего примера можно привести изотермические разрезы диаграмм состояния систем Fe-Cr-N и Fe-Cr-Ni-N при температурах 1000 и 1093 °С (рисунок 4), где наглядно видно влияние хрома и никеля на растворимость азота в феррите и аустените.

Пониженная растворимость азота в сплавах с высоким содержанием никеля должна вызывать снижение скорости процессов насыщения при азотировании, что и было отмечено авторами работы [74]. В контексте объёмного азотирования, сплавы с высоким содержанием хрома (например, коррозионностойкие стали типа

X13, X17 и X25) в этом отношении напротив имеют явное преимущество и представляют интерес для исследования. Кроме того, от содержания хрома в стали зависит толщина и характер оксидной плёнки на поверхности. Известно, что с увеличением содержания хрома в стали, толщина оксидной плёнки уменьшается.

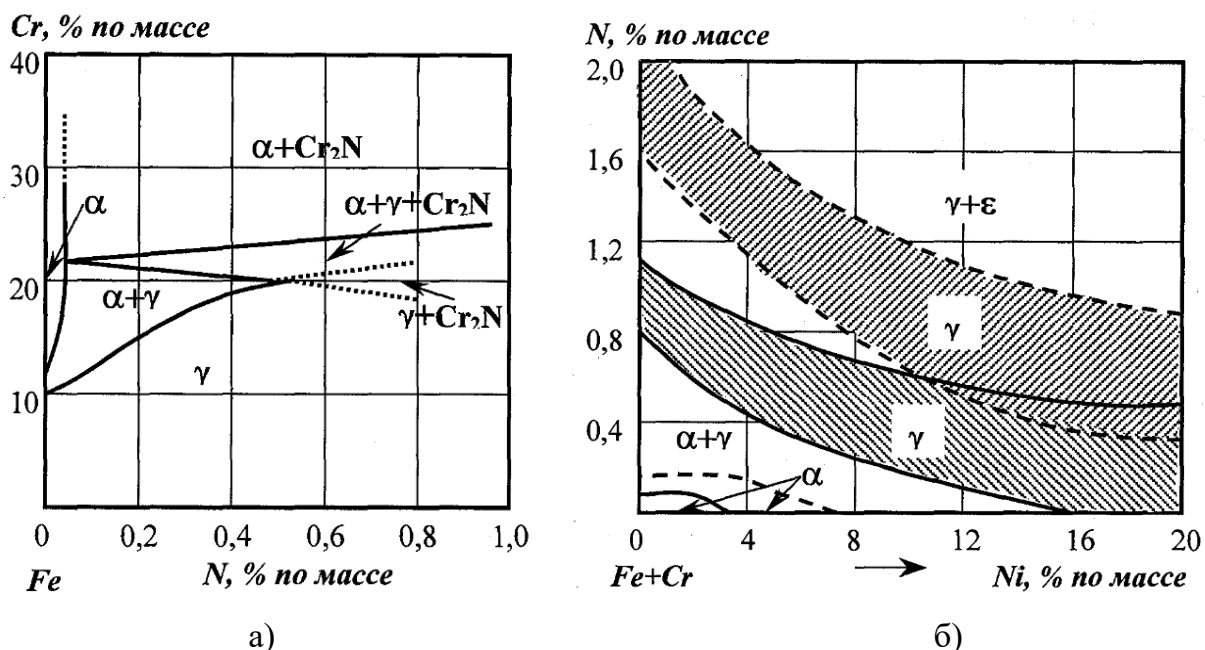


Рисунок 4 – Изотермические разрезы диаграмм фазового равновесия [16]:

а) Fe-Cr-N при $T = 1000\text{ °C}$; б) Fe-Cr-Ni-N $T = 1093\text{ °C}$ (сплошные линии – содержание хрома 24 %, пунктирные линии – содержание хрома 30 %)

На примере аустенитной коррозионностойкой стали было показано [75], что диффузия азота в сталь при ионном азотировании и формирующаяся микроструктура зависят также от предварительной термической обработки стали и, следовательно, от размера зерна. В частности увеличение размера зерна привело к снижению скорости диффузионных процессов.

Фазовый состав, толщина и структура оксидной плёнки могут оказывать решающее влияние на кинетику процессов насыщения. С одной стороны, оксидная плёнка испускает поток свободных электронов, которые дополнительно ионизируют газ насыщающей среды, с другой, является барьером, поглощающим часть кинетической энергии ионов азота [76]. В результате исследования влияния предварительного окисления поверхности на процесс азотирования сталей,

содержащих хром, показана эффективность азотирования через оксидный барьер [77]. Ресурс работы деталей, изготовленных по предложенной технологии, увеличился в 12 раз.

Присутствие в сплаве углерода при объёмном азотировании нежелательно. Углерод связывает в карбиды необходимые для формирования дисперсных нитридов легирующие элементы (Ti, V и т. д.), составляющих основу упрочнения. В сплавах, легированных хромом, углерод приводит к снижению его концентрации в твёрдом растворе. Обоеднение хромом твёрдого раствора затрудняет процесс насыщения и негативно сказывается на коррозионной стойкости. На рисунке 5 приведена трехкомпонентная диаграмма состояния системы Fe-N-C для температуры 575 °С.

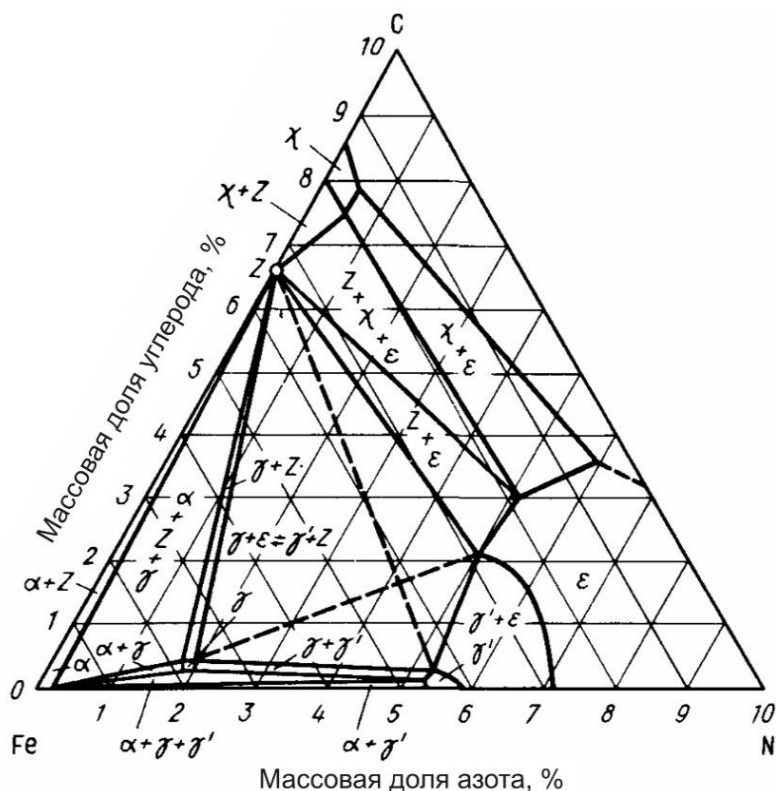


Рисунок 5 – Диаграмма состояния системы Fe-N-C при температуре 575 °С

Из нее следует, что в присутствии углерода ϵ -нитрид может образовываться даже при массовой доле азота ниже стехиометрической [10]. Присутствие нитридов основного металла для достижения наилучшего результата обработки следует избегать.

Таким образом, представляет интерес использовать для высокотемпературного объёмного азотирования ферритные сплавы с минимальным содержанием углерода, основным легирующим элементом которых является хром.

1.3 Структура и фазовый состав сталей с высоким содержанием хрома и азота

Легиrowание при выплавке высокохромистых сталей азотом является известным и опробованным в промышленности методом улучшения комплекса их механических свойств. Стали с массовой долей хрома от 9 до 13 % (например, 12Cr-1Mo-V) обычно используются в паровом энергетическом цикле [78], где при увеличении рабочей температуры могли бы заменить более дорогие аустенитные стали, обладающие невысокими показателями тепловой усталости (низкая теплопроводность и высокий коэффициент теплового расширения), низкими демпфирующими свойствами, склонностью к коррозионному растрескиванию под напряжением и проблемами при сварке [79 – 81]. Легиrowанные азотом жаропрочные коррозионностойкие стали с массовой долей хрома от 9 до 13 % (где углерод заменён азотом частично или полностью) обладают высокими механическими свойствами, в том числе, низкой ползучестью. Это обеспечивается микроструктурой, в которой дисперсные и равномерно распределённые нитриды Cr_2N и карбонитриды $(\text{Nb}, \text{V})(\text{C}, \text{N})$ находятся в мартенситной матрице. Эти стали находят применение на тепловых электростанциях, используются для изготовления основных газопроводов, роторного вала, дисков или лопастей паровых или газовых турбин. Положительное влияние азота на кинетику окисления [80, 81] и коррозионную стойкость [79] даёт возможность использовать их также для изготовления, например, систем впрыска топлива в двигателях или режущего инструмента в пищевой промышленности [82].

Была исследована новая группа порошково-металлургических мартенситных сплавов с высокой массовой долей азота, разработанных для технологий, требующих уникального сочетания устойчивости к коррозии и износостойкости [83]. Новый тип инструментальных сплавов, как и другие похожие сплавы, применяется, например, в пищевой и медицинской промышленности, где стандарты гигиены придают коррозии и износу большое значение. В целом, устойчивость к

коррозии нержавеющей стали – это следствие тонкой оксидной пленки, образованной на поверхности и обогащенной оксидом хрома. Эффективность этой защитной пленки может изменяться добавлением легирующих элементов, таких как Cr, Mo, V и Ti в твердый состав металлической основы [84, 85]. Уход хрома в карбид может значительно снизить устойчивость к коррозии. Практически осуществимый подход – это замена C на N для устранения карбидов хрома и одновременно создания благоприятных условий для формирования нитрида, который может значительно увеличить устойчивость к коррозии и в то же самое время имеет высокую твердость около 60 HRC.

Проводились исследования экспериментального инструментального сплава Fe-Cr-V-N (0,2 % C; 4,2 % N; 21,2 % Cr; 9,0 % V) и коммерческого инструментального сплава Elmax (1,7 % C; 0,1 % N; 18,0 % Cr; 3,0 % V) [86]. После порошково-металлургического процесса образцы подвергались смягчающему отжигу при температуре 750 °C в течение 20 часов перед затвердеванием. В процессе затвердевания образцы отжигали в печи при температуре 1080 °C в течение 30 минут, затем закаляли в вакуумной печи глубоким охлаждением в жидком азоте, а затем отжигали при температуре 200 °C два раза по 2 часа. Равновесная фаза частиц в сплаве Fe-Cr-V-N как функция температуры была рассчитана, основываясь на термодинамических данных с использованием программного обеспечения Thermo-Calc. Смягчающий отжиг при температуре 750 °C в течение 20 часов может создать 4 стабильные фазы. Далее отжиг при температуре 1080 °C изменяет матрицу обычного металла с ОЦК (феррит) на ГЦК (аустенит), растворяя твердую фазу ГПУ и карбид $M_{23}C_6$ в металлической матрице и увеличивая количество другой ГЦК-фазы.

Вычисления прогнозируют существование двух стабильных фаз при температуре выше 1040 °C, т.е. легированная матрица и ГЦК-фаза с более высокой массовой долей V и N по сравнению с легированной матрицей, а также в матрице может присутствовать фаза нитрида. При закаливании путем глубокого охлаждения, легированная матрица претерпевает мартенситное превращение, и дальнейший отпуск при температуре 200 °C не приводит к значительному изменению этой микроструктуры. Микроструктура сплава содержит еще одну фазу нитрида, химический состав которой соответствует M_2X . В этом эксперименте образцы

подвергались отжигу при температуре 1080 °С только в течение 30 минут, что, вероятно, достаточно для достижения равновесия в этом материале. Была рассмотрена коррозионная стойкость инструментального сплава Fe-Cr-V-N, с акцентом на влияние частиц твердой фазы в микроструктуре. В целом, этот новый тип сплава показывает пассивное поведение в растворе 0,1 М NaCl, более предпочтительное, чем для инструментального углеродсодержащего сплава (Elmax). После термообработки этот сплав содержит доминирующий тип нитридных частиц с высокой массовой долей V и N, и небольшое количество нитридных частиц с высокой массовой долей Cr и Mo. Карты потенциала Вольта показывают, что нитриды более предпочтительны с точки зрения коррозии, чем легированная матрица, и что нитридная фаза, обогащенная V и N, имеет наивысший потенциал Вольта. При нарушении пассивности происходит частичное растворение легированной матрицы, что приводит к скоплению нитридных частиц на граничной области. Более того, граничная область, приближенная к нитридам с высокой массовой долей Cr и Mo, более подвержена коррозии, нежели область с нитридами с высокой массовой долей V и N.

Следует отметить, что используемый в данной работе порошковый метод получения материала является сложным и дорогостоящим. В случае тонколистовых изделий альтернативным способом получения азотсодержащих сталей и сплавов может являться легирование азотом из газовой фазы методом высокотемпературного азотирования. Такое азотирование на заключительных этапах изготовления тонкостенных изделий позволит сохранить высокую технологическую пластичность материала за счёт низкой концентрации элементов внедрения (азота) на момент обработки металла давлением.

1.4 Структура и фазовый состав высокохромистых сталей после высокотемпературного азотирования

Исследованию коррозионностойких сталей с высоким содержанием хрома мартенситного, аустенитного и ферритного классов, после азотирования при высоких температурах (800 – 1200 °С) посвящен ряд исследований [87 – 90]. Использование высоких температур процесса насыщения практически исключает

образование в этих сплавах нитридов основного металла (γ' -нитридов Fe_4N) и сопровождается высокой диффузионной подвижностью элементов внедрения, что создаёт предпосылки для реализации объёмного азотирования. Однако, после такого азотирования структура и фазовый состав изучены только в приповерхностных областях материала.

Сталь мартенситного класса 17Cr-1Ni-0.5C (0,5 % C, 0,5 % Si, 0,8 % Mn, 17,1 % Cr, 1,1 % Ni, 0,09 % N) после азотирования при 1050 °C в атмосфере азота при давлении 98,07 кПа в течении 1 ч и заковки претерпевает фазовые и структурные изменения на глубине до 200 мкм [87]. На рисунке 6 показаны фотографии структуры материала. Структура стали после отжига состоит из мартенсита и аустенита (рисунок 6 а). В результате азотирования формируется слоистая структура (рисунок 6 б, в), где тёмный приповерхностный слой толщиной 20 – 30 мкм представляет собой смесь аустенита, мартенсита, выделений карбидов хрома и нитридов хрома, что подтверждается рентгеновским фазовым анализом, а далее следует светлый слой толщиной 80 – 90 мкм, в котором преобладает аустенит и также присутствует карбидная и нитридная фаза.

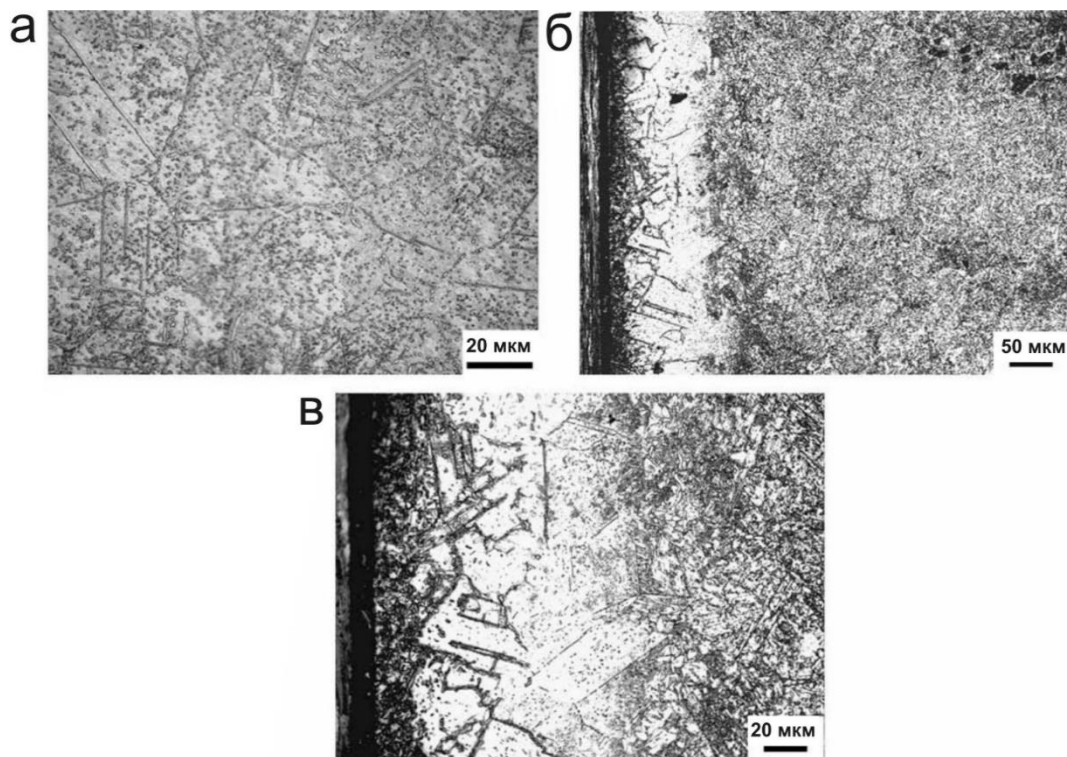


Рисунок 6 – Структура образцов стали 17Cr-1Ni-0.5C: (а) после отжига при 1050 °C; (б), (в) после азотирования при 1050 °C в течении 1 ч [87].

На рисунке 7 представлены результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии выделений в приповерхностном слое. Крупные частицы карбидов и нитридов со средним диаметром 1 – 2 мкм (наибольший – 6 мкм) обладают различной стехиометрией $(Fe, Cr)_x C_x$ и $(Fe, Cr)_x N$, соответственно. Карбиды при данной температуре и концентрации углерода могут выделяться только в присутствии азота.

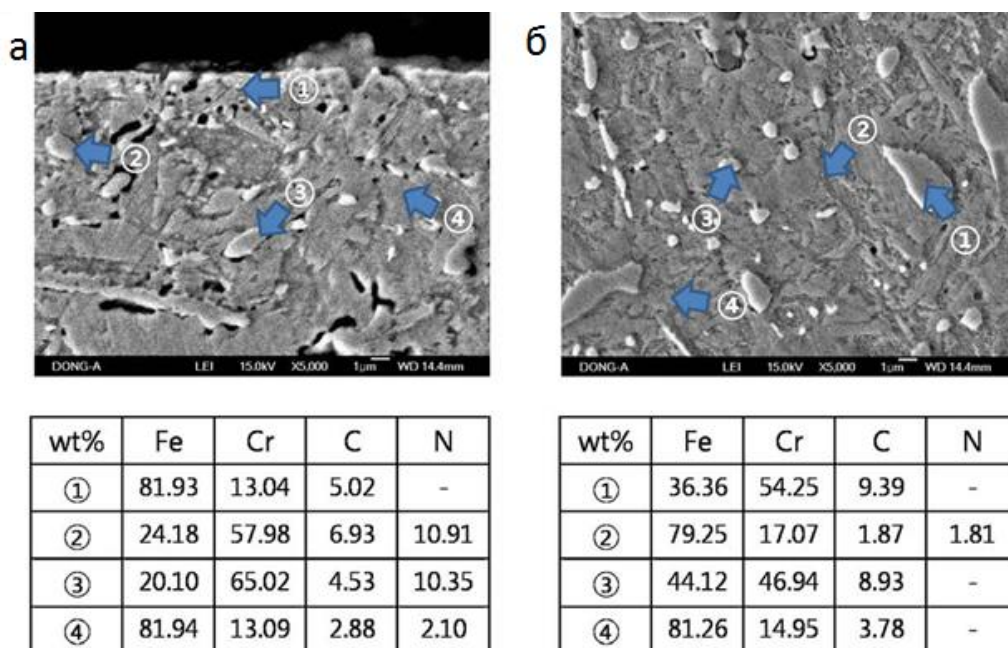


Рисунок 7 – Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии приповерхностного слоя образца стали 17Cr-1Ni-0.5C после азотирования при 1050 °C в течении 1 ч [87]

Насыщение азотом сопровождается встречной диффузией углерода и хрома [87, 91]. Образование карбидов приводит к обеднению углеродом и хромом твердого раствора матрицы, что вызывает диффузию этих элементов в сторону поверхности из приповерхностных областей, что негативно сказывается на скорости диффузии азота. Дополнительное выделение дисперсных нитридов и распад аустенита происходит в процессе отпуска при температуре 550 °C.

Сталь аустенитного класса AISI 304 (0,058 % C, 0,437 % Si, 1,06 % Mn, 18,10 % Cr, 8,10 % Ni) после азотирования при 1020 °C в проточной атмосфере аммиака в течении 6 ч претерпевает фазовые и структурные изменения на глубине до 300 мкм (рисунок 8) [88].

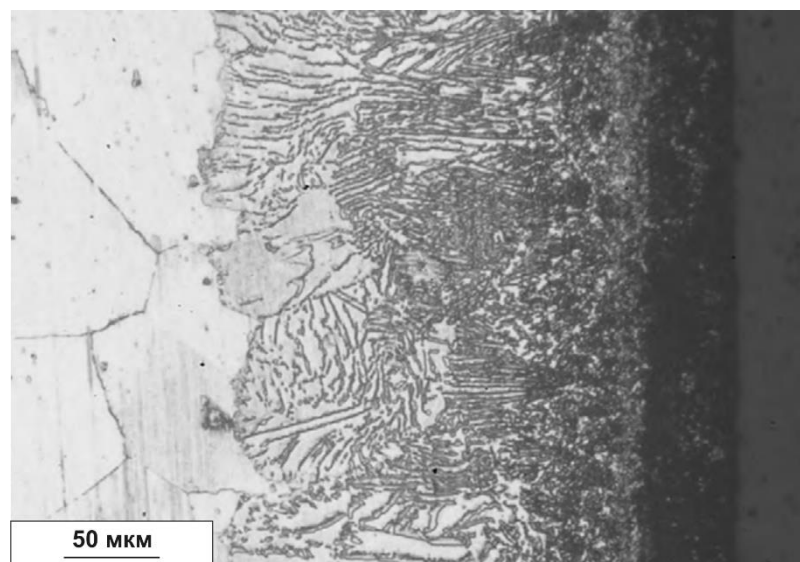


Рисунок 8 – Структура образца стали AISI 304 после азотирования при 1020 °С, 6 ч [88]

На оптическом (рисунок 8) и электронно-микроскопическом изображении (рисунок 9) видно, что зона азотирования состоит из четырёх структурных слоёв. Первый и второй слой (*a*, *b* на рисунке 9) характеризуются дисперсными выделениями, а в третьем, наряду с дисперсными выделениями, наблюдаются также и ламинарные (*c* на рисунке 9). В четвёртом слое присутствуют только ламинарные выделения (*d* на рисунке 9).

Фазовый состав изменяется при удалении от поверхности азотированного образца. На поверхности образца благодаря высокой концентрации азота присутствует наибольшее количество нитридных фаз (CrN , Cr_2N и Fe_4N). Образование нитрида железа Fe_4N на глубине до 20 мкм в этом случае связано с недостаточно высокой температурой процесса азотирования. По мере удаления от поверхности, интенсивность пиков от фаз CrN и Fe_4N снижается, и на глубине 150 мкм остаётся преимущественно фаза Cr_2N , что соответствует третьему структурному слою «с». На глубине 60 мкм обнаруживаются пики, смещённые в сторону меньших углов дифракции относительно пиков γ -фазы, соответствующие насыщенному азотом аустениту (S-фазе). S-фаза также обнаруживается при низкотемпературном плазменном азотировании этой стали [92], низкотемпературном газовом азотировании [93] и низкотемпературной ионной имплантации стали AISI 316 [94].

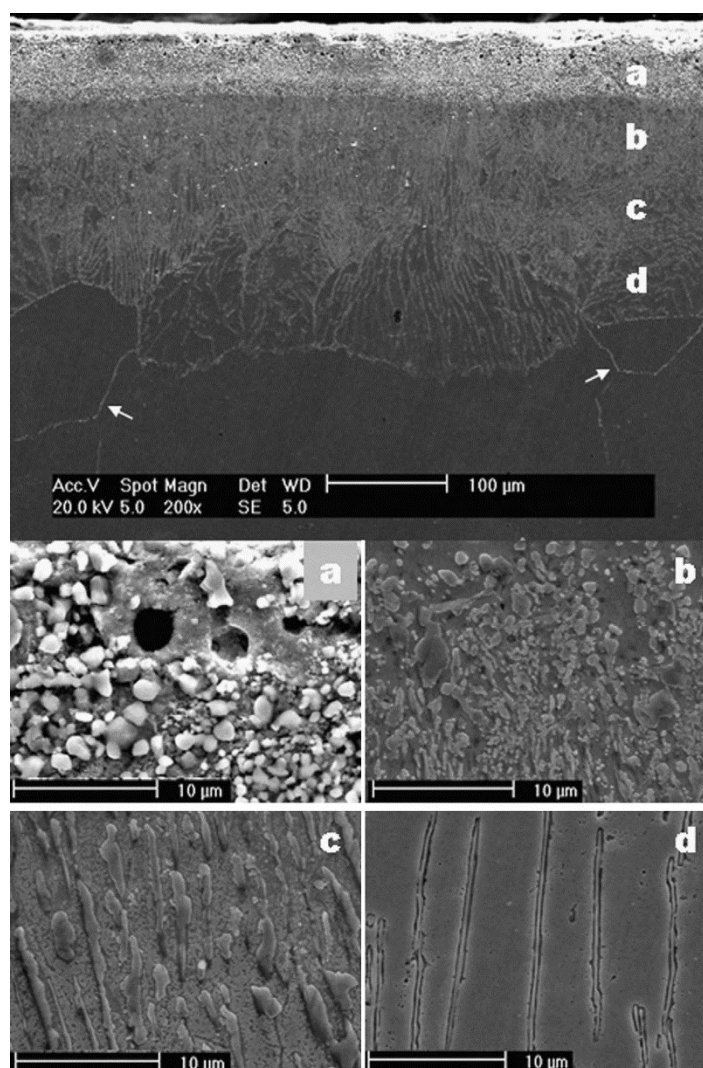


Рисунок 9 – Сканирующая электронная микроскопия образца стали AISI 304 после азотирования при 1020 °C в течении 6 ч (индексами *a*, *b*, *c*, *d* обозначены четыре структурных слоя) [88].

Наличие вышеперечисленных нитридных фаз подтверждено результатами энергодисперсионного рентгеновского анализа химического состава. В приповерхностном слое присутствуют частицы с низким содержанием хрома, которые, как показала рентгеновская дифрактометрия, являются нитридами железа Fe_4N . В остальных структурных слоях присутствуют только выделения с соотношением хрома и азота, которое соответствует нитридам хрома CrN и Cr_2N .

В аустенитной коррозионностойкой стали AISI 304 при высокотемпературном азотировании формирующиеся частицы нитридов хрома имеют достаточно большие размеры и обладают дисперсностью только в структурном слое *b* (рисунок 9) на расстоянии 50 – 100 мкм от поверхности, где их

диаметр составляет от 200 нм до 2,5 мкм.

В образцах стали ферритного класса AISI 430 (0,04 % C, 0,28 % Si, 0,36 % Mn, 16,10 % Cr) толщиной 0,8 мм, подвергнутых высокотемпературному азотированию в атмосфере чистого азота (давление 98,07 кПа) при температуре 1100 °С в течение 15 мин и последующей закалке в воде, зона азотирования достигает 130 мкм (рисунок 10) [89]. При длительности выдержки 10 ч при температурах азотирования 1050 и 1100 °С достигается сквозное азотирование образцов (рисунок 10).

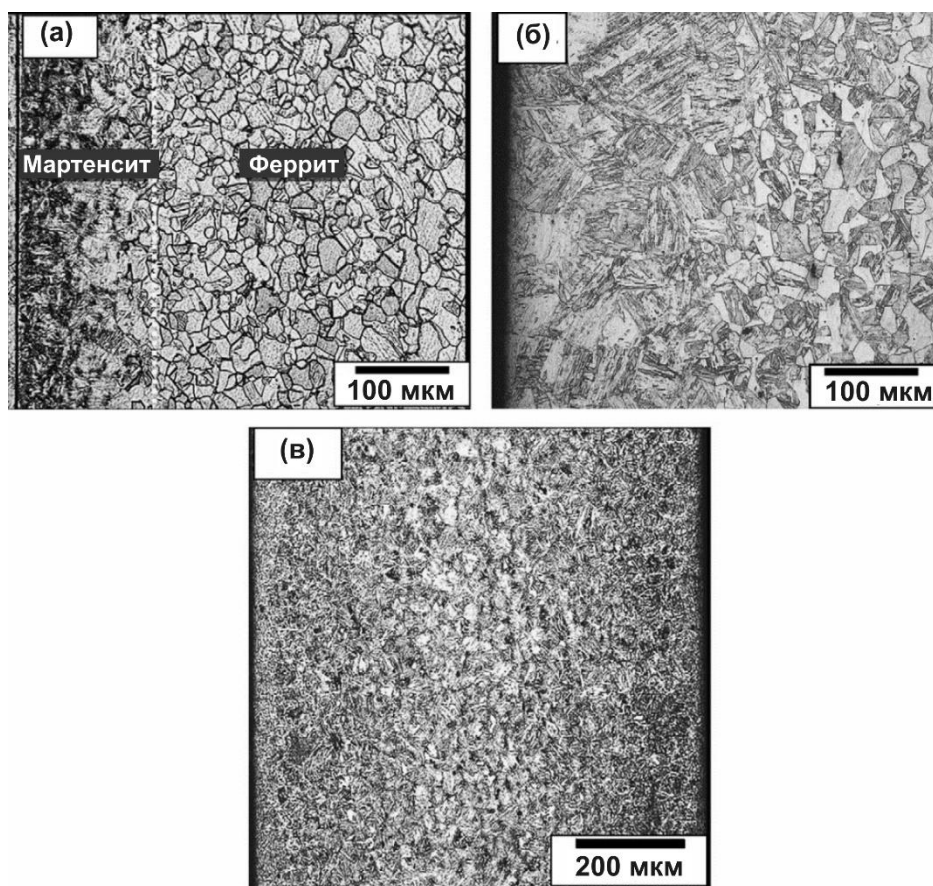


Рисунок 10 – Структура образцов стали AISI 430 после высокотемпературного азотирования и закалки в воду: (а) при 1100 °С в течение 15 мин; (б) при 1100 °С в течение 10 ч; (в) при 1050 °С в течение 10 ч [89].

В азотированной зоне сталь приобретает мартенситную структуру, морфология которой зависит от температуры азотирования. При достаточной выдержке (10 ч) азот в образцах распределяется относительно равномерно (рисунок 11). Существенный градиент концентрации приходится на приповерхностную область до 3 мкм толщиной. При температуре 1050 °С наблюдается пик

концентрации азота на расстоянии 10 мкм от поверхности и пониженная концентрация хрома на расстоянии 3 мкм от поверхности, вызванная его встречной диффузией. На глубине 100 мкм концентрация азота для температур азотирования 1050 и 1100 °С становится приблизительно одинаковой и составляет 0,43 – 0,45 % масс.

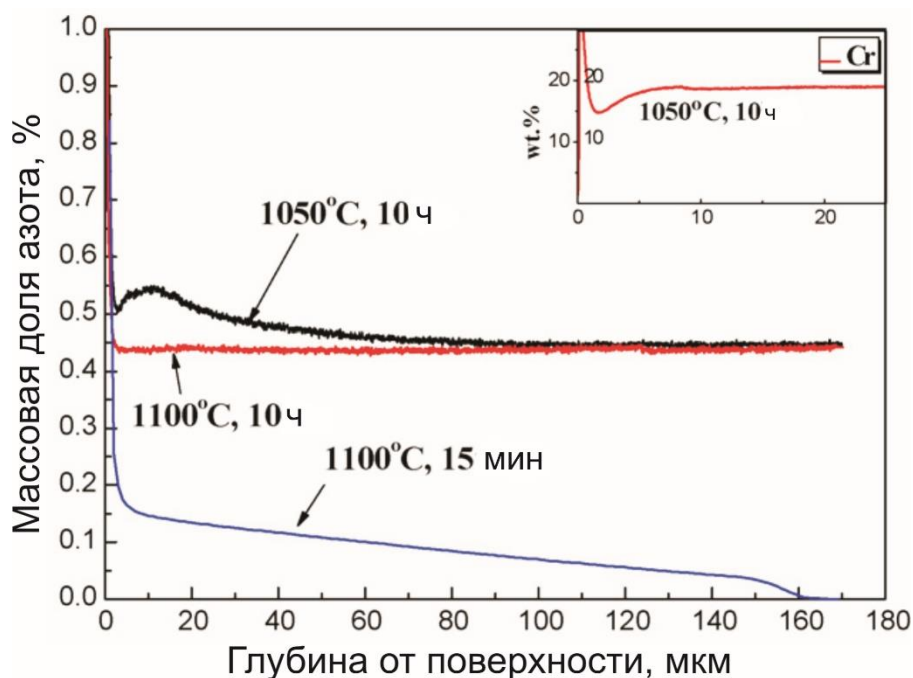


Рисунок 11 – Изменение концентрации азота и хрома от расстояния от поверхности образцов стали AISI 430 после азотирования при 1050 и 1100 °С в течение 15 мин и 10 ч [89].

Из диаграммы фазового равновесия системы Fe-Cr-N следует, что при такой концентрации и температуре 1050 °С должны присутствовать две фазы – аустенит γ и нитрид хрома Cr_2N , а при температуре 1100 °С только аустенит γ [95]. После азотирования при 1050 °С и закалки видны выделения нитридной фазы (рисунок 12 а), которые определяются методом рентгеновской дифрактометрии, как нитриды хрома Cr_2N (рисунок 13). После азотирования при 1100 °С и закалки такие выделения отсутствуют.

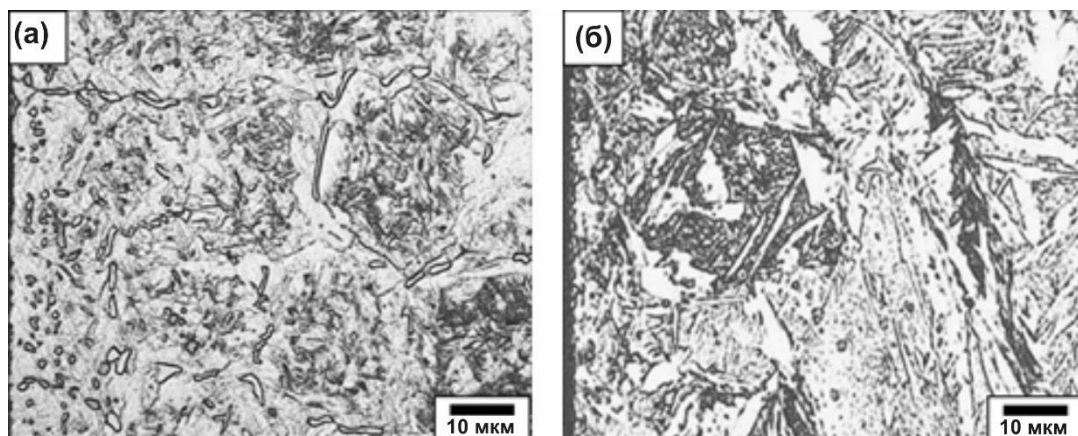


Рисунок 12 – Структура образцов стали AISI 430 после высокотемпературного азотирования в течение 10 ч и закалки в воду: (а) при 1050 °С; (б) при 1100 °С [89].

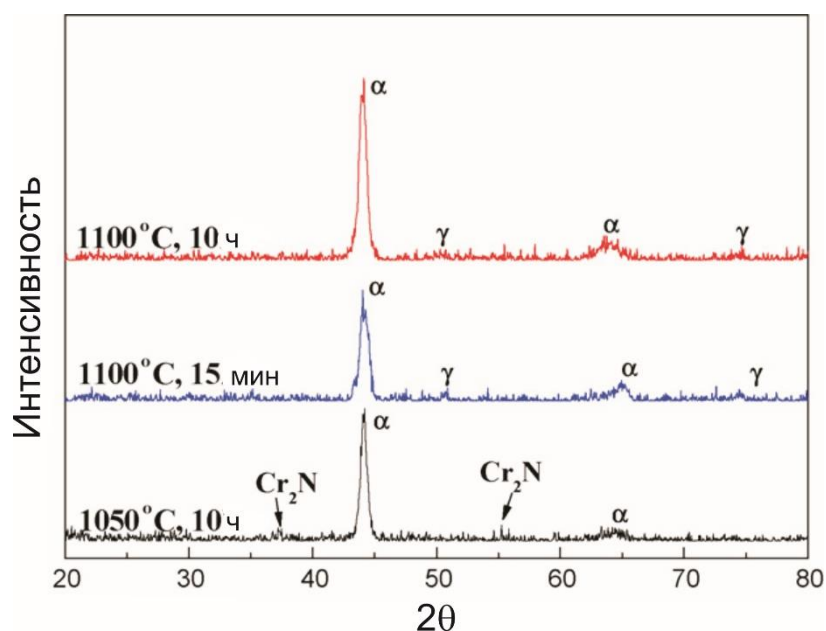


Рисунок 13 – Рентгеновская дифрактометрия образцов стали AISI 430 после азотирования при 1050 и 1100 °С в течении 15 мин и 10 ч [89].

Для всех режимов азотирования пики α -фазы на рентгенограмме соответствуют мартенситу, а после азотирования при 1100 °С наблюдаются также пики γ -фазы, соответствующие остаточному аустениту (рисунок 13), объёмная доля которого для выдержки 15 мин и 10 ч равна 6,8 и 8,1 %, соответственно (рисунок 14 а), что вызвано стабилизацией аустенита при более высоком содержании азота в твёрдом растворе.

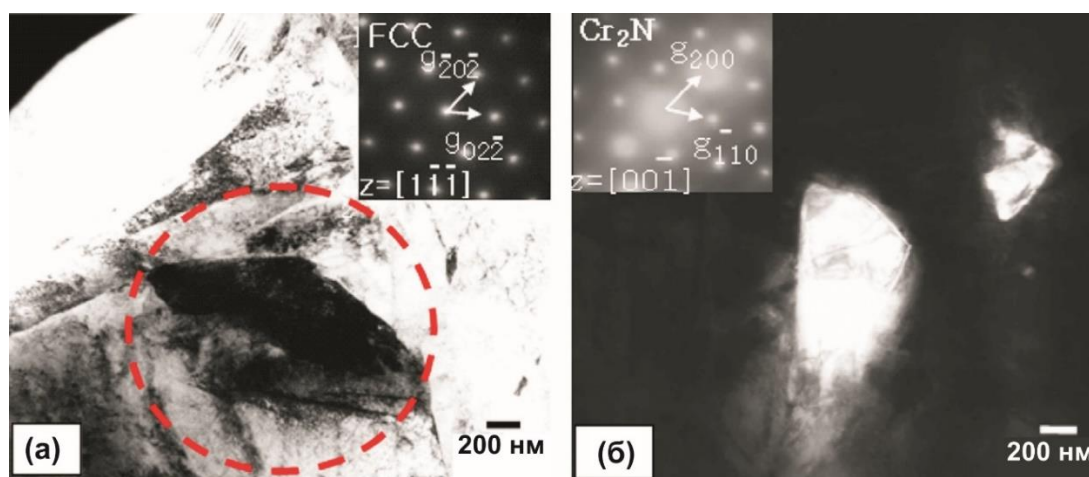


Рисунок 14 – ПЭМ-изображения образцов стали AISI 430 после азотирования:

- (а) при 1100 °С в течение 10 ч (на фотографии остаточный аустенит);
- (б) при 1050 °С в течение 10 ч (на фотографии нитриды хрома Cr_2N) [89]

Нитриды хрома, формирующиеся в результате азотирования при 1050 °С и охлаждения, имеют различную морфологию и размер. Присутствуют как крупные вытянутые частицы шириной до 1 мкм и длиной до 5 мкм (рисунок 12 а), так и небольшие диаметром 300 – 700 нм. Отжиг азотированной стали AISI 430 при температурах ниже 700 °С приводит к выделению из твёрдого раствора частиц нитридов более высокой дисперсности. Так, например, частицы, выделяющиеся при температуре отжига 650 °С, имеют средний размер 160 нм.

Высокотемпературное азотирование в среде чистого азота при температуре 1150 °С и закалка коррозионностойкой стали ферритного класса 409L (0,009 % С, 0,49 % Si, 0,19 % Mn, 11,3 % Cr, 0,1 % Ti) также приводит к формированию зоны азотирования с мартенситной структурой и небольшим количеством нитридов титана размером 200 – 300 нм (рисунки 15 и 16) [90].

Несмотря на пониженное содержание хрома (11,3 %) в стали 409L по сравнению со сталью AISI 430, от которого зависит растворимость и скорость диффузии азота, глубина азотирования уже через 2 ч достигает 600 мкм (рисунок 15 б), благодаря более высокой температуре процесса и легированию титаном.

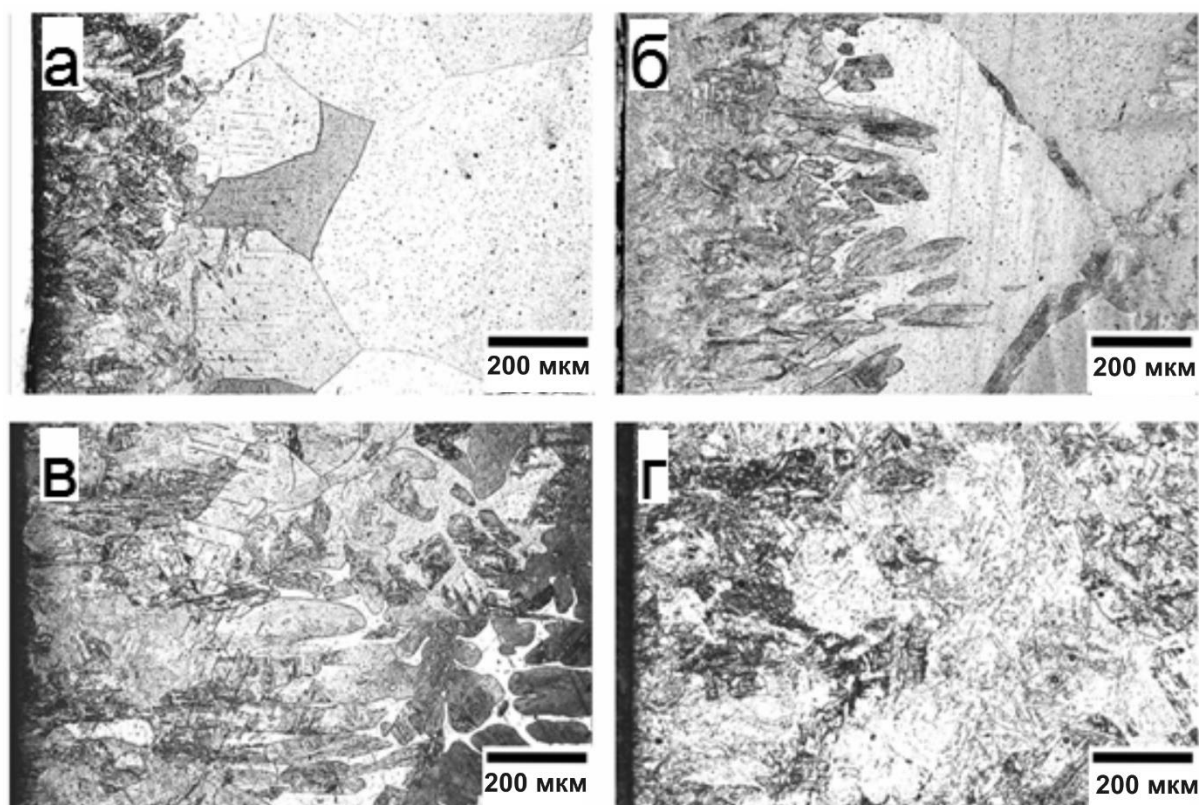


Рисунок 15 – Структура образцов ферритной коррозионностойкой стали 409L после азотирования при 1150 °С в течение: (а) 1 ч; (б) 2 ч; (в) 5 ч; (г) 10 ч [90]

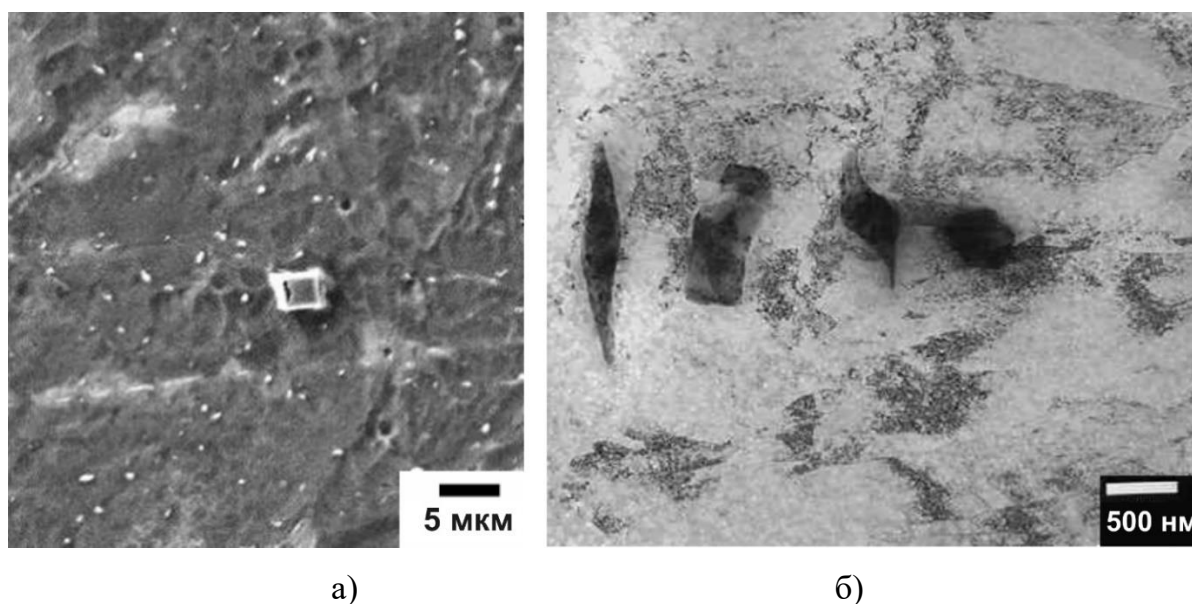


Рисунок 16 – Нитриды титана в структуре ферритной коррозионностойкой стали 409L после азотирования при 1150 °С в течение 10 ч в приповерхностном слое; изображение получено методом: а) СЭМ; б) ПЭМ [90]

На примере стали 409L видно, что азот активно диффундирует вглубь материала как в теле, так и по границам вырастающего из-за высокой температуры процесса азотирования (1150 °C) ферритного зерна, вызывая образование мартенсита в приграничных областях при охлаждении (рисунок 15 б).

Таким образом, анализ литературных источников показал, что для целого ряда металлов и сплавов, варьируя режимы высокотемпературного азотирования и последующей термической обработки, возможно обеспечить упрочнение не только поверхности, но и объёма материала. Такое объёмное азотирование является перспективным методом повышения прочности и жаропрочности металлов и сплавов за счет образования диффузионных слоев термически стабильных дисперсных нитридов легирующих элементов без формирования сплошного слоя нитридов на поверхности. При этом комбинация дисперсионного упрочнения частицами нитридов и твёрдорастворного упрочнения азотом обеспечивает более высокие прочностные свойства материала. В случае тонкостенных изделий предельным случаем объемного азотирования будет сквозное азотирование, однако возможность и закономерности равномерного упрочнения материала в этом случае не изучена.

Метод высокотемпературного азотирования позволяет сохранить технологическую пластичность и обрабатываемость материала благодаря возможности проведения азотирования на заключительных этапах изготовления изделий.

В сталях с высоким содержанием хрома при температурах выше 1000 °C азот обладает высокой растворимостью и диффузионной подвижностью, что создаёт предпосылки для успешного применения метода объёмного азотирования. Упрочнение коррозионностойких хромистых сталей ферритного класса может позволить им конкурировать с более дорогими хромо-никелевыми сталями.

Несмотря на большое число работ, посвященных высокотемпературному азотированию сталей и сплавов, систематические исследования влияния высокотемпературного азотирования на формирование структуры и комплекс свойств высокохромистых коррозионностойких сталей ферритного класса

практически не проводились. Не изучено также влияние последующей термической обработки на структуру и уровень достигнутых при азотировании свойств.

Изучение закономерностей эволюции структуры и изменения механических свойств позволит применить метод высокотемпературного азотирования для сквозного азотирования тонкостенных изделий из коррозионностойких сталей ферритного класса с целью получения комплекса механических свойств с высокой статической и циклической прочностью в широком диапазоне температур.

2 Материалы и методы исследования

2.1 Материалы для исследования

В качестве исходных материалов в работе использовались промышленные коррозионностойкие стали ферритного класса 08X17T и 15X25T. Для исследования влияния сильных нитридообразующих элементов на структурообразование и механические свойства при азотировании ферритных сплавов использовали низкоуглеродистые экспериментальные сплавы Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr на основе железа и хрома с добавлением ванадия и циркония. Химический состав используемых сплавов представлен в таблице 3. Все сплавы использовались в виде листового проката толщиной 0,5 мм в рекристаллизованном состоянии.

Таблица 3 – Химический состав исходных материалов

Сплав	Массовая доля химических элементов, %								
	C	Si	Mn	Cr	Ti	S	P	V	Zr
08X17T	0,06	0,43	0,52	16,6	0,50	0,009	0,034	-	-
15X25T	0,10	0,69	0,60	25,0	0,47	0,009	0,024	-	-
Fe-20Cr-5V	менее 0,005	0,10	0,09	19,8	-	0,018	0,007	4,85	-
Fe-20Cr- 1,5V-1,5Zr	менее 0,005	0,05	0,08	20,8	-	0,018	0,014	1,56	1,60

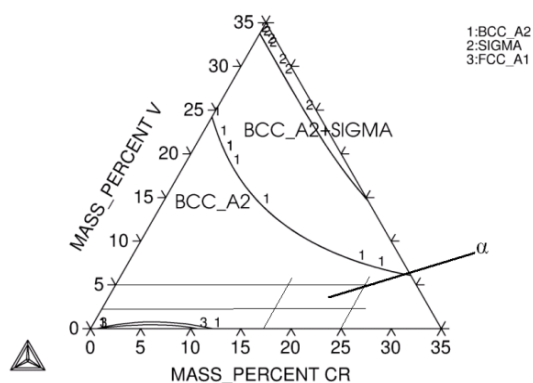
Выбор сталей 08X17T и 15X25T в качестве исходного материала обусловлен высоким содержанием хрома и низким содержанием углерода, при котором практически не формируются карбиды легирующих элементов, за исключением карбидов титана. Это позволяет сохранить хром в твёрдом растворе и обеспечить высокую растворимость азота. В составе экспериментальных сплавов Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr углерод отсутствует по той же причине. Также, при выборе легирующих элементов основным требованием являлось отсутствие интерметаллидных соединений нитридообразующих элементов в интервале

температур азотирования, что необходимо для равномерного нитридообразования. В качестве дополнительных легирующих элементов были выбраны сильные нитридообразователи V и Zr. Образующиеся на их основе нитриды обладают высокой термодинамической устойчивостью. На полученных с помощью программы Thermo-Calc трёхкомпонентных диаграммах фазового равновесия систем Fe-Cr-V и Fe-Cr-Zr (рисунок 17) видно, что в диапазоне концентрации хрома от 17 до 25 % масс. и концентрации второго легирующего элемента (V или Zr) от 2 до 5 % масс. при температурах 1000 и 1100 °C присутствует только α -фаза.

Высокая массовая доля хрома (от 17 до 25 %) во всех сплавах приводит к стабилизации феррита при температурах высокотемпературного объёмного азотирования (до 1100 °C).

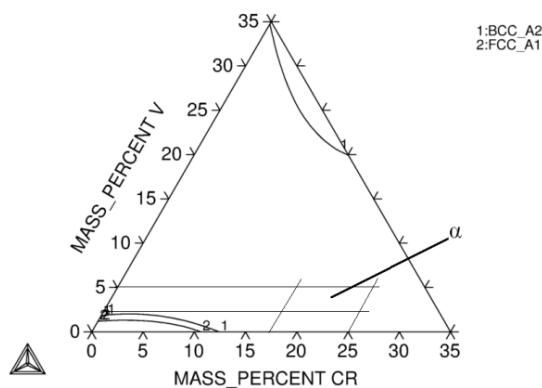
Выплавку экспериментальных сплавов Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr проводили в вакуумной индукционной печи в периклазовом тигле. Нагрев металла проводился в вакууме при давлении 10^{-2} мбар до расплавления. Поскольку при расплавлении возможно разбрызгивание металла из-за понижения растворимости газов (азота, водорода, кислорода) в вакууме, то после полного расплавления давление в рабочей камере медленно снижали, что обеспечивало умеренное кипение. После прекращения кипения металла при максимально высоком вакууме вакуумирование прекращали, в рабочей камере создавалось давление около 50 – 100 мбар инертного газа. Далее производили разливку металла в изложницу с прибыльной надставкой. Через 20 – 30 мин слиток извлекался из изложницы и помещался под слой сухого прогретого песка для медленного охлаждения. Полученные слитки диаметром 43,5 мм и высотой 41,5 мм подвергали горячей ковке с последующей горячей прокаткой на толщину листа 1,5 мм. Далее полученный лист подвергали холодной прокатке на конечную толщину 0,5 мм.

THERMO-CALC (2013.04.18:06.19) :FE-CR-V at T=1173 K
 DATABASE:TCFE6
 T=1173, P=1E5, N=1;



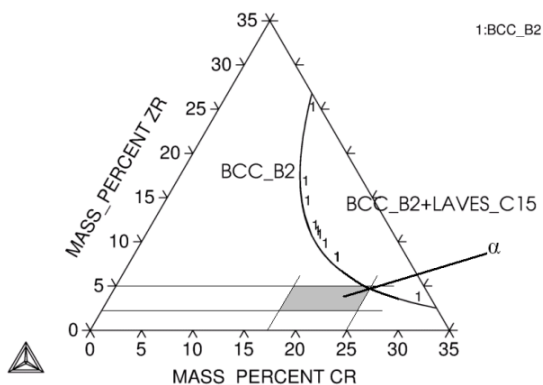
а)

THERMO-CALC (2013.04.18:06.01) :FE-CR-V at T=1373 K
 DATABASE:TCFE6
 T=1373, P=1E5, N=1;



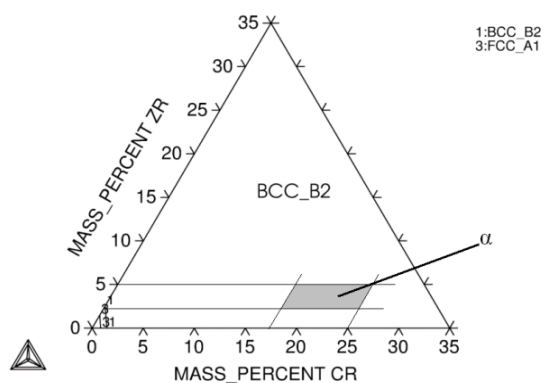
б)

THERMO-CALC (2013.04.17:05.40) :FE-CR-ZR at T=1173 K
 DATABASE:COST2
 T=1173, P=1E5, N=1;



в)

THERMO-CALC (2013.04.17:05.35) :FE-CR-ZR at T=1373 K
 DATABASE:COST2
 T=1373, P=1E5, N=1;



г)

Рисунок 17 – Трёхкомпонентные диаграммы фазового равновесия системы Fe-Cr-V, полученные с помощью программы Thermo-Calc (скриншоты экрана):

а) при T = 1000 °C; б) при T = 1100 °C; системы Fe-Cr-Zr; в) при T = 1000 °C;

г) при T = 1100 °C

2.2 Расчёт объёмной доли нитридов в сплавах

Расчётную объёмную долю выделений нитридной фазы в зависимости от массы поглощённого азота после азотирования, определяли по формуле (1):

$$f_V^{Me_xN} = \frac{f_m^{Me_xN}}{f_m^{Me_xN} + \frac{\rho_{Me_xN}(1-f_m^{Me_xN})}{\rho_{\alpha-Fe}}} \quad (1)$$

где $f_V^{Me_xN}$ – объёмная доля нитрида легирующего элемента;

$f_m^{Me_xN}$ – массовая доля нитрида легирующего элемента;

ρ_{Me_xN} – плотность нитрида легирующего элемента;

$\rho_{\alpha-Fe}$ – плотность матрицы, т.е. твёрдого раствора легирующих элементов в α -железе.

Массовую долю нитридов $f_m^{Cr_2N}$ для сталей 08X17T и 15X25T определяли, пренебрегая влиянием титана, преимущественно связанного в карбиды, и при условии, что весь азот находится в нитридах хрома Cr_2N , используя массовую долю азота, исходя из стехиометрии соединения и атомного веса, по формуле (2):

$$f_m^{Cr_2N} = 8,429 f_m^N \quad (2)$$

где f_m^N – массовая доля азота после азотирования.

Поскольку в используемых сталях концентрация хрома высокая, то можно считать, что объёмная доля нитридов $f_m^{Cr_2N}$ зависит только от концентрации азота после азотирования. Если принять плотность матрицы равной плотности чистого α -железа $\rho_{\alpha-Fe} = 7,874 \text{ г/см}^3$, а плотность нитрида хрома $\rho_{Cr_2N} = 6,510 \text{ г/см}^3$, то максимальная объёмная доля нитридов f_V после азотирования в сталях 08X17T и 15X25T составит:

$$f_V = \frac{10,192}{1,763 + \frac{1}{f_m^N}} \quad (3)$$

В сплавах Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr по мере роста концентрации азота в первую очередь должны формироваться нитриды ванадия VN и нитриды циркония ZrN, до тех пор, пока практически весь ванадий и цирконий не будут связаны в нитриды. Далее начнётся образование нитридов хрома Cr₂N. Суммарная объёмная доля нитридов f_V для сплава Fe-20Cr-5V:

$$f_V = f_V^{VN} + f_m^{Cr_2N} \quad (4)$$

а для сплава Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr:

$$f_V = f_V^{VN} + f_V^{ZrN} + f_m^{Cr_2N} \quad (5)$$

где f_V^{VN} – объёмная доля нитрида ванадия VN;

f_V^{ZrN} – объёмная доля нитрида циркония ZrN.

Для образования максимальной массовой доли нитридов ванадия VN в сплаве Fe-20Cr-5V в соответствии со стехиометрией и концентрацией элемента потребуется массовая доля азота $f_m^N = 0,0133$. Учитывая плотность нитрида ванадия $\rho_{VN} = 5,630$ г/см³, при концентрации азота больше 1,33 %, максимальная суммарная объёмная доля нитридов f_V :

$$f_V = 0,085 + \frac{10,192}{1,763 + \frac{1}{f_m^N - 0,0133}} \quad (6)$$

Для образования максимальной массовой доли нитридов ванадия VN и циркония ZrN в сплаве Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr в соответствии со стехиометрией и концентрацией элементов потребуется массовая доля азота $f_m^N = 0,0064$. Учитывая плотность нитрида циркония $\rho_{ZrN} = 7,090$ г/см³, при концентрации азота больше 0,64 %, максимальная суммарная объёмная доля нитридов f_V :

$$f_V = 0,045 + \frac{10,192}{1,763 + \frac{1}{f_m^N - 0,0064}} \quad (7)$$

Таким образом, формулы (1) – (7) использовали для прогноза объёмных долей фазовых составляющих в сталях и экспериментальных сплавах и расчёта соотношения количества азота в твёрдом растворе и нитридах легирующих элементов после высокотемпературного азотирования.

Оценки показали, что в экспериментальных сплавах Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr объёмная доля нитридов сильных нитридообразующих элементов V и Zr не может превышать 8,5 и 4,5 %, соответственно. Такое количество нитридов при их высокой дисперсности способно оказать сильное влияние на прочность при сохранении достаточного запаса пластичности. Массовая доля хрома на уровне 20 % обеспечивает его высокую концентрацию в твёрдом растворе, несмотря на то, что часть хрома связывается в нитриды.

2.3 Образцы для исследований

Образцы для исследований вырезали из листов толщиной 0,5 мм на электроэрозионном проволочно-вырезном станке АРТА-123, что обеспечило качество поверхности образцов после резки на уровне шероховатости $R_a = 0,1$ мкм.

Изготавливали следующие типы образцов:

- для металлографических и электронно-микроскопических исследований использовались плоские образцы 10×10 мм толщиной 0,5 мм;
- для механических испытаний на одноосное растяжение использовались плоские образцы в форме «лопаток» (рисунок 18) длиной 165,0 мм, шириной и толщиной рабочей части 5,0 и 0,5 мм, соответственно;
- для усталостных испытаний использовались плоские образцы в форме «лопаток» (рисунок 19) длиной 140 мм, шириной и толщиной рабочей части 5,0 и 0,5 мм, соответственно;
- для испытаний на растяжение образцов с концентратором напряжений использовались плоские прямоугольные образцы размером $0,5 \times 10 \times 50$ мм с центральным надрезом (рисунок 20) шириной 4 мм, по краям которого в направлении перпендикулярном направлению растягивающей нагрузки, были выполнены дополнительные надрезы длиной 0,5 мм и толщиной 0,08 мм.

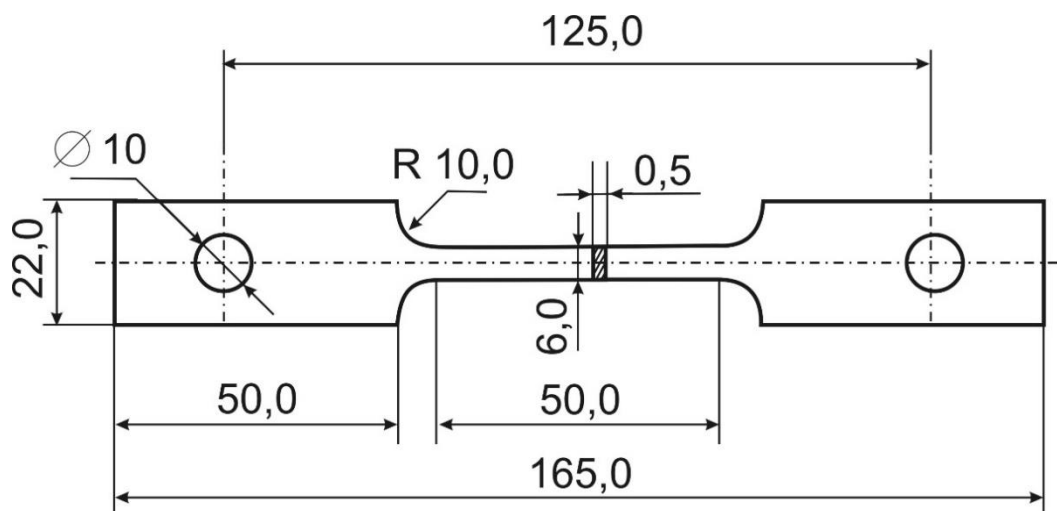


Рисунок 18 – Образец для испытания на одноосное растяжение

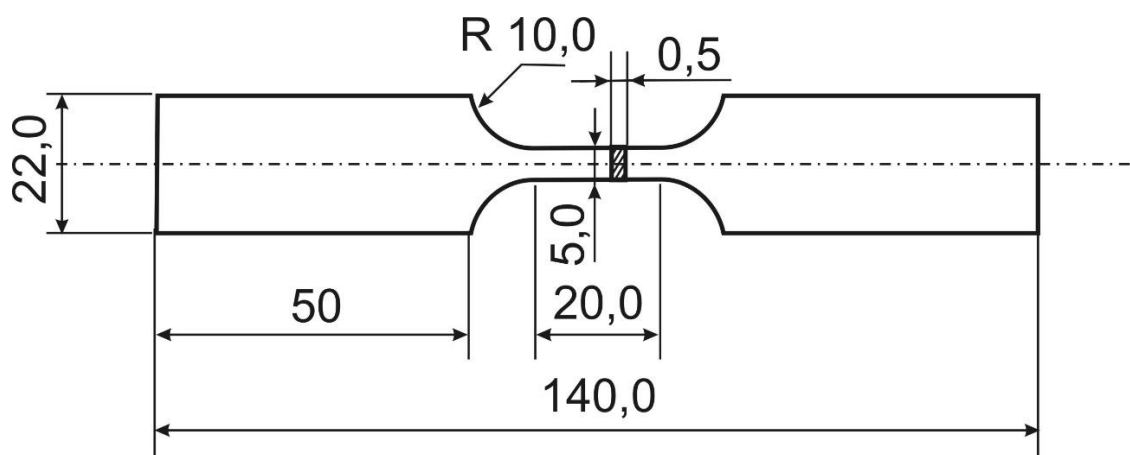


Рисунок 19 – Образец для испытания на усталость

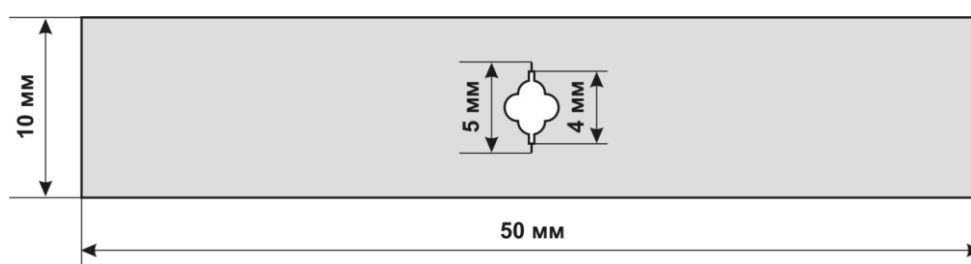


Рисунок 20 – Образец с надрезом для испытания на статическое растяжение

Поверхность рабочей части всех образцов для испытаний подвергалась механической полировке, что обеспечило шероховатость $R_a = 0,3$ мкм. Значение параметра R_a определяли с помощью автоматического лазерного профилографа, смонтированного на базе микротвердомера ПМТ-3 [96].

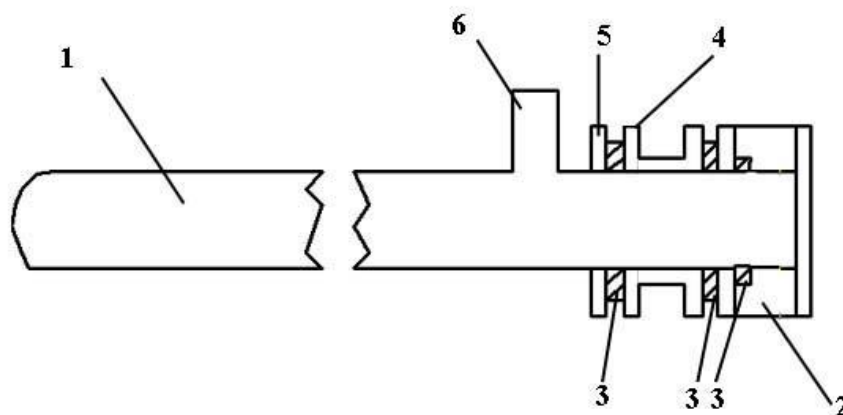
2.4 Методика высокотемпературного азотирования

Образцы для металлографических, электронно-микроскопических исследований и механических испытаний азотировали на экспериментальной установке, которая позволяет проводить азотирование и вакуумный отжиг при температурах до 1150 °С. Процесс объёмного высокотемпературного азотирования проходил в среде чистого азота.

Экспериментальная установка для азотирования включала в себя:

- реактор для проведения процессов азотирования и термообработки;
- систему создания и (при необходимости) поддержания вакуума в рабочем пространстве установки;
- систему напуска газовой среды в реактор;
- нагревательную печь.

Реактор для проведения процессов азотирования и термической обработки представлял собой кварцевую ампулу с наружным диаметром 32 мм, толщиной стенки 2,5 мм и длиной 500 мм, схема которой представлена на рисунке 21.



1 – кварцевая трубка с отводящим штуцером; 2 – неподвижный фланец; 3 – резиновые прокладки вакуумных уплотнений; 4 – стальная деталь уплотнений и крепления; 5 – стальная поджимная пластина; 6 – отводящий штуцер

Рисунок 21 – Схема ампулы для проведения процессов термических и химико-термических обработок

Заданная температура, регистрируемая блоком индикации печи, создавалась в рабочей зоне реактора на длине 180 – 200 мм от его запаянной части. Реактор вводился в печь своей рабочей частью через отверстие в теплозащитной стенке из шамотного кирпича.

На отводящий штуцер надет вакуумный шланг, идущий к клапанно-распределительной коробке вакуумной системы. Внешний вид части кварцевой трубки реактора с установленным на нём съёмным фланцем показан на рисунке 22.

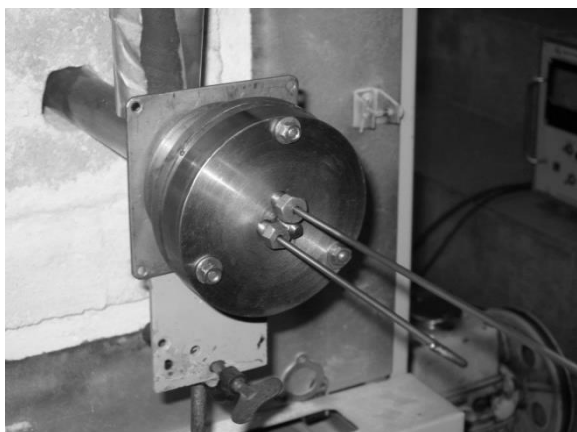


Рисунок 22 – Реактор для проведения процесса азотирования и термической обработки помещённый в печь

Система создания и поддержания вакуума в рабочем пространстве установки включала:

- форвакуумный насос марки РВН-4М производительностью 50 л/мин;
- клапанно-распределительную коробку;
- систему вакуумпроводов и детали контрольно-измерительных приборов (КИП): манометрические датчики (манометрические лампы типа ПМТ-2) и приборы индикации типа вакууметров марки ВИТ-2.

Вакуумная система рассчитана на создание в рабочем пространстве разряжения на уровне 4×10^{-2} мм рт. ст.

В систему напуска газовой среды входили баллон с газом, редуктор давления, буферный баллон и контрольный манометр. Буферный баллон предназначен для компенсации давления газа при его нагревании (соотношение объёмов буферного баллона и рабочего пространства реактора с внутренними каналами вакуумных проводов приблизительно 5 литров / 0,5 литра).

Температуру печи контролировали термопарами группы хромель-алюмель с точностью ± 1 °C и регистрировали электронным измерительно-преобразовательным блоком регистрации температуры, после чего было возможно наблюдать данные в цифровом виде на экране монитора персонального компьютера в виде таблицы текстового документа.

Регулирование температуры осуществляли силовым электрическим блоком, в который входят блок регулирования температуры на базе высокоточного регулятора температуры (ВРТ), амперметры и вольтметры.

Процесс высокотемпературного объёмного азотирования включал следующие этапы:

- обезжиривание поверхности образцов;
- помещение образцов в одноразовый кислородопоглощающий титановый контейнер;
- помещение контейнера с образцами в ампулу для проведения азотирования;
- вакуумирования рабочего объёма установки;
- термическая очистка образцов от остаточного загрязнения при температуре 900 °C в течении 30 секунд;
- напуск азота в рабочий объём установки;
- выдержка образцов заданное время при заданной температуре в атмосфере азота;
- извлечение ампулы с образцами из горячей зоны в холодную;
- извлечение образцов из ампулы после остывания до комнатной температуры.

Блок-схема процесса показана на рисунке 23.



Рисунок 23 – Блок-схема процесса высокотемпературного азотирования

Содержание азота в образцах до и после азотирования определяли на анализаторе ТС-600 (Лесо) методом восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа (гелий) в печи сопротивления.

Кроме того, содержание азота определяли путём взвешивания образцов на аналитических весах GR-202 (погрешность определения массы $\pm 0,0001$ г). Для оценки привеса разность результатов взвешивания образцов до и после азотирования относили к исходной массе образца. Массовую долю азота оценивали, как:

$$\Delta m = \frac{m_i - m_0}{m_0} \cdot 100\%; \quad (8)$$

где m_i – масса образца после азотирования; m_0 — исходная масса образца.

На каждую точку проводили не менее 3-х взвешиваний одного и того же образца с последующим расчетом среднего значения привеса.

2.5 Методики исследования

2.5.1 Металлографический анализ структуры

Металлографический анализ проводили на поперечных шлифах плоских образцов. Для приготовления шлифов выполняли горячую запрессовку образцов в специальную смесь эпоксидной смолы. Горячую запрессовку проводили в автоматической запрессовочной машине Simplimet 1000 при температуре 150 °С и давлении 2×10^7 Па. Приготовленный образец устанавливался на специальный столик прессы и засыпался порошковой смесью эпоксидной смолы (Phenolic Powder). После этого столик с образцом и смесью опускался в специальную камеру, где происходила запрессовка и затвердевание эпоксидной смолы. После запрессовки образцы помещали в револьверный механизм шлифовально-полировальной машины и приготавливали шлифы. Шлифы получали на шлифовально-полировальной машине Buehler Vector Phoenix Beta путем последовательной шлифовки от менее дисперсной шлифовальной бумаги к более дисперсной. При полировке применяли бархат, на который наносили абразивную суспензию Masterprep (0,05 мкм) и полировали 2 – 3 мин.

Металлографический анализ проводили на оптическом микроскопе «Buehler Micromet 5101» при увеличении $\times 100$ и $\times 500$ после травления шлифов в растворе 50 мл HCl (конц.) + 50 мл H₂O. Для измерения размера зерна получали серию фотографий микроструктуры (10 фотографий на образец) с помощью цифровой камеры непосредственно с микроскопа. Размер зерна определяли по фотографиям на персональном компьютере методом случайных секущих с помощью программы ImageExpertPro.

Обработку фотографий проводили с помощью программного обеспечения Image Expert Pro, включая следующие операции: изменение размера фотографии, установку масштаба, бинаризацию, идентификация объекта исследования по цвету. Все фотографии структур были сняты при одних и тех же условиях (яркость и резкость микроскопа и т.д.) и обработаны в программном обеспечении по одинаковым алгоритмам.

2.5.2 Рентгеновский фазовый анализ

Исследование фазового состава образцов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра RIGAKU Ultima IV со следующими основными техническими характеристиками:

Источник излучения:

- максимальная мощность 3 кВт;
- напряжение на трубке 20 – 60 кВ;
- ток на трубке 2 – 60 мкА;
- материал анода Cu, Co.

Гониометр:

- метод сканирования θ_s/θ_d связанные или независимые;
- радиус гониометра 285 мм;
- диапазон углов сканирования от минус 3 до 162 градусов;
- минимальный шаг 0,0001 градусов.

Оптическая система:

- автоматическая юстировка трубки по высоте, гониометра, оптики и детектора;
- двухдиапазонный графитовый кристалл-монокроматор для Cu- и Co-излучения.

Методика проведения исследований на дифрактометре RIGAKU Ultima IV включала следующие этапы:

- юстировку прибора (положения угла гониометра и измеряемого профиля);
- автоматическую калибровку прибора;
- съемку спектров с изучаемого образца и получение дифрактограммы;
- анализ дифрактограмм.

Для идентификации фазы по дифрактограмме определяли значения межплоскостных расстояний d_i , деленные на порядок отражения n от данной плоскости:

$$d_i / n = \lambda / 2\sin\theta, \quad (9)$$

где λ – длина волны характеристического излучения, в котором проведена съемка;

θ – угол скольжения (угол между падающим лучом и отражающей плоскостью) i -го максимума на дифрактограмме.

Полученные экспериментальные значения d/n сравнивали со справочными значениями d/n предполагаемых фаз. Сравнение начинали с наиболее интенсивных линий. Если экспериментальные значения d/n совпадали с приведенными в справочнике значениями d/n трех-четырех самых интенсивных линий предполагаемой фазы, то ее присутствие в исследуемом образце считали доказанным.

2.5.3 Электронно-микроскопический анализ

Электронно-микроскопические исследования структуры проводили на тонких фольгах с помощью просвечивающих электронных микроскопов JEM-2100 и JEM-200CX (JEOL) при ускоряющем напряжении 160 кВт. Фольги изготавливали из пластинок, вырезанных из исследуемых образцов и сошлифованных до толщины 100 мкм с помощью механической полировки с последующей электролитической полировкой.

2.5.4 Механические испытания

Измерение микротвердости

Микротвердость образцов в исходном состоянии и на разных этапах обработки измеряли на микротведомере Micromet 5101, подключенном к персональному компьютеру через цифровую телекамеру. Измерение микротвердости проводили при нагрузке 100 г, времени приложении нагрузки 10 с и увеличении оптического микроскопа $\times 500$. Изображение отпечатков с помощью цифровой камеры выводилось на экран монитора компьютера.

Величину микротвердости в единицах «HV» измеряли по длине диагонали

ромбического отпечатка, полученного при помощи фотографирования изображения шлифа с помощью программы ImageExpert MicroHardness 2.

Для получения точного распределения микротвердости по толщине образцов измерения микротвердости проводили с шагом ~80 мкм (по три измерения на точку с расчетом среднего арифметического значения и среднеквадратического отклонения).

Испытания на одноосное растяжение

Испытания на одноосное растяжение плоских образцов проводили на универсальной испытательной машине Zwick/Roell со скоростью растяжения 5 мм/мин при температурах 20 и 700 °C (± 5 °C) на воздухе, а также на универсальной испытательной машине INSTRON 5966 со скоростью растяжения 5 мм/мин при температуре 20 °C (± 5 °C) на воздухе. Использовали по 5 образцов на точку для каждого состояния.

Испытания на усталость

Испытания на усталость в условиях повторного растяжения с постоянным минимальным напряжением 30 МПа проводили на пульсаторе Instron Electro Puls E3000 при частоте цикла нагружения 30 Гц. Для построения кривой усталости использовали по 15 образцов каждого состояния.

Испытания на растяжение образцов с концентратором напряжений

Испытания на одноосное растяжение с концентратором напряжений проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 5569 при скорости нагружения 2 мм/мин с записью диаграмм «нагрузка-удлинение» и одновременной регистрацией пиковых сигналов акустической эмиссии (АЭ). Использовали по 5 образцов каждого состояния. Регистрация сигналов АЭ осуществлялась пьезодатчиком R50I Physical Acoustics Corp. диаметром 29 и высотой 30 мм со встроенным предусилителем. Датчик был креплен через слой глицерина

непосредственно на образец. Сигналы от датчика поступали в аналого-цифровой преобразователь (АЦП) PXI 1042 National Instruments через усилитель Physical Acoustics Corp. 2/4/6 с коэффициентом усиления $K_y = 10$. Приемно-усилительная аппаратура аналогового тракта обрабатывала входные сигналы АЭ в частотном диапазоне 100 – 1200 кГц и динамическом диапазоне пиковых амплитуд АЭ до 5 В. Оцифрованные сигналы передавались по сети Ethernet в персональный компьютер. Приведенный к входу уровень собственных электронных шумов аппаратуры в рабочей полосе частот составлял $U_{ш} \approx 30$ мВ. Пиковые амплитуды сигналов АЭ (V_p) измеряли в вольтах, причем пороговый уровень сигналов составлял $U_{п} = 100$ мВ. Обработку сигналов АЭ и анализ АЭ-диаграмм проводили с помощью специально разработанной в среде LabVIEW компьютерной информационно-измерительной системы, позволяющей осуществлять визуальный контроль сигнала АЭ во время испытаний, вести цифровую обработку сигналов в режиме реального времени, а также обработку архивированных файлов после окончания измерений. АЭ регистрировалась в течение всего времени испытания при растяжении образцов с одновременной записью диаграммы деформации. Диаграммы деформации и акустической эмиссии совмещали по меткам времени.

Анализ изломов

Анализ изломов образцов после испытаний на растяжение и усталость проводили на сканирующем микроскопе JSM-6610LV (JEOL) при увеличениях $\times 50$ – 10000.

3 Структура и фазовый состав ферритных сталей и сплавов после высокотемпературного объёмного азотирования

3.1 Кинетика насыщения сплавов азотом

Кинетика процесса насыщения азотом листовых образцов исследуемых промышленных ферритных коррозионностойких сталей 08X17T, 15X25T и экспериментальных сплавов Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr представлена кинетическими кривыми – зависимостями массовой доли азота в сплаве от времени выдержки при азотировании, изображенными на рисунке 24. Для получения кинетических кривых было проведено высокотемпературное азотирование образцов сплавов при температуре $T = 1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ в диапазоне выдержек от 30 мин до 16 часов, после чего проводили взвешивание и расчёт массовой доли поглощённого азота C_N по формуле (10).

$$C_N = \frac{\Delta m}{m_{\text{кон}}} \cdot 100\%, \quad (10)$$

где $m_{\text{кон}}$ – масса образца после азотирования, Δm – привес

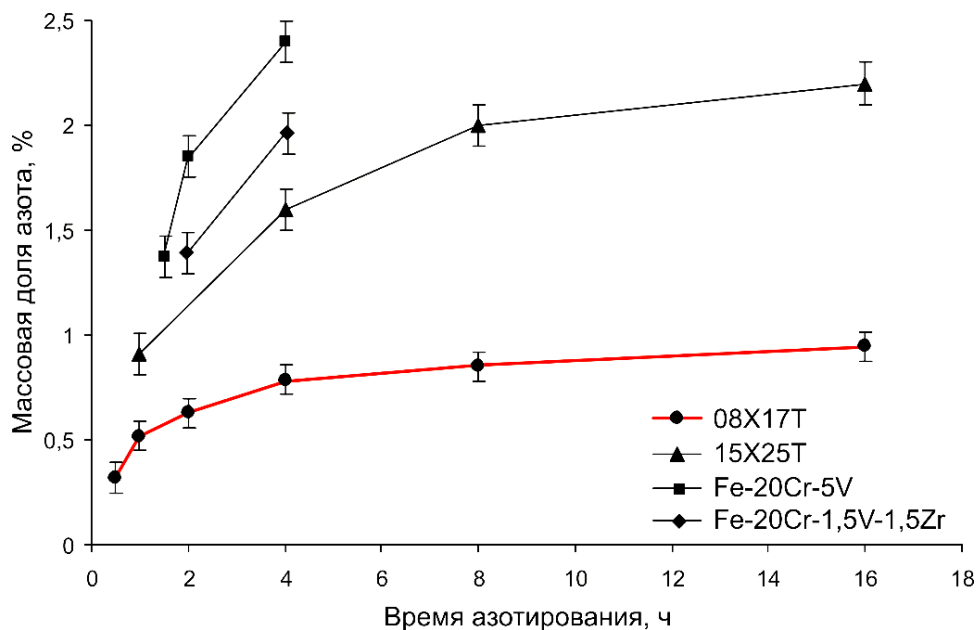


Рисунок 24 – Зависимость массовой доли поглощённого азота от времени выдержки при высокотемпературном азотировании при температуре $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ для сталей 08X17T, 15X25T и сплавов Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr

Кинетические кривые для сталей 08X17T и 15X25T подобны по своему характеру, но отличаются уровнем и скоростью достижения концентрации, соответствующей насыщению. Для стали 08X17T в течение 4 ч достигается концентрация азота $C_N = 0,75 \pm 0,05$ % масс., и далее скорость прироста концентрации существенно замедляется. Так, в течение следующих 12-ти часов концентрация азота возрастает всего на 0,19 % и составляет $C_N = 0,94 \pm 0,06$ % масс. Повышенное содержание хрома в стали 15X25T приводит к увеличению растворимости азота по сравнению с 08X17T. Видно, что в течение 4 ч в стали 15X25T достигается концентрация азота $C_N = 1,60 \pm 0,10$ % масс., а в течение 16 ч $C_N = 2,20 \pm 0,11$ % масс., что более чем в два раза превышает соответствующие значения для стали 08X17T. Присутствие в составе сплавов Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr и Fe-20Cr-5V циркония и ванадия, несмотря на меньшее содержание хрома по сравнению со сталью 15X25T, обеспечивает большую массовую долю поглощенного азота. При выдержке 4 ч для этих двух сплавов она составляет $1,96 \pm 0,09$ и $2,40 \pm 0,10$ % масс., соответственно.

Распределение поглощённого сплавом азота по толщине листа зависит от температуры и времени азотирования. Прогноз формы концентрационного профиля был проведен путём описания процесса насыщения как диффузии из постоянного источника (сорбция) в тело конечных размеров. При этом пренебрегали влиянием фазовых превращений на коэффициент диффузии и предполагали, что весь азот находится в твёрдом растворе. Такая диффузионная задача была решена методом разделения переменных (метод Фурье). Концентрационные профили азота в листе стали – пластине постоянной толщины H при различных выдержках показано на рисунке 25.

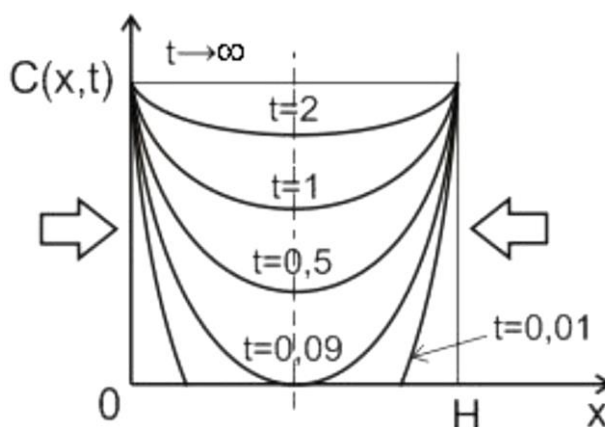


Рисунок 25 – Семейство кривых, описывающее концентрационный профиль азота по толщине пластины при различном времени азотирования.

Функция $C(x, t)$ определяет концентрацию азота на глубине x при времени азотирования t . Начальным условием является равенство функции нулю при нулевом значении времени $C(x, 0) = 0$. Граничным условием является равенство функции максимальной концентрации C_{\max} на внешних поверхностях пластины $C(0, t) = C(H, t) = C_{\max}$.

Функция $C(x, t)$ имеет вид (11):

$$C(x, t) = C_{\max} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp \left\{ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{H^2} \right\} \sin \frac{(2n+1)\pi}{H} x \right] \quad (11)$$

Количество поглощённого пластиной азота q ко времени t (12):

$$q = \int_0^H C(x, t) dx = C_{\max} H \left[1 - \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{H^2} \right\} \right] \quad (12)$$

При продолжительной выдержке t и малой толщине пластины H ($t \rightarrow \infty$, $H \rightarrow 0$), количество поглощённого пластиной азота $q \rightarrow C_{\max} \times H$, а значение функции $C(x, t) \rightarrow C_{\max}$ для любого x . Тогда максимальная концентрация C_{\max} будет равна:

$$C_{\max} = \frac{q}{H} \quad (13)$$

Для определения предельно возможной массовой доли поглощённого азота C_{\max} были изготовлены фольги из сталей 08X17T и 15X25T толщиной 150 мкм, которые подвергали высокотемпературному азотированию при 1075 °С и выдержке 20 ч. Массовая доля поглощённого азота составила 0,97 и 2,3 %, соответственно. При известных максимальной концентрации C_{\max} , толщине пластины H , массе поглощённого азота q и продолжительности азотирования t коэффициент диффузии D рассчитывали, исходя из формулы (12).

Результаты расчётов концентрационных профилей азота по формуле (11) для листовых образцов сталей 08X17T и 15X25T толщиной 0,5 мм при температуре 1075 °С и различных выдержках приведены на рисунках 26 – 27.

Как видно на рисунках 26 и 27, более высокое содержание хрома в стали 15X25T по сравнению со сталью 08X17T кроме повышения растворимости азота приводит к снижению равномерности насыщения по толщине листового материала. За счёт этого увеличивается требуемое для сквозного насыщения время выдержки при азотировании стали 15X25T. Расчёты показали, что сквозное насыщение со схожим градиентом концентрации для стали 08X17T достигается за 1 ч (рисунок 26 *з*), а для стали 15X25T за 2 ч (рисунок 27 *з*). За 4 ч в образце стали 08X17T разница концентрации азота у поверхности и в центре листа составляет 20 % (рисунок 26 *е*). До такого состояния образец стали 15X25T насыщается за 8 ч.

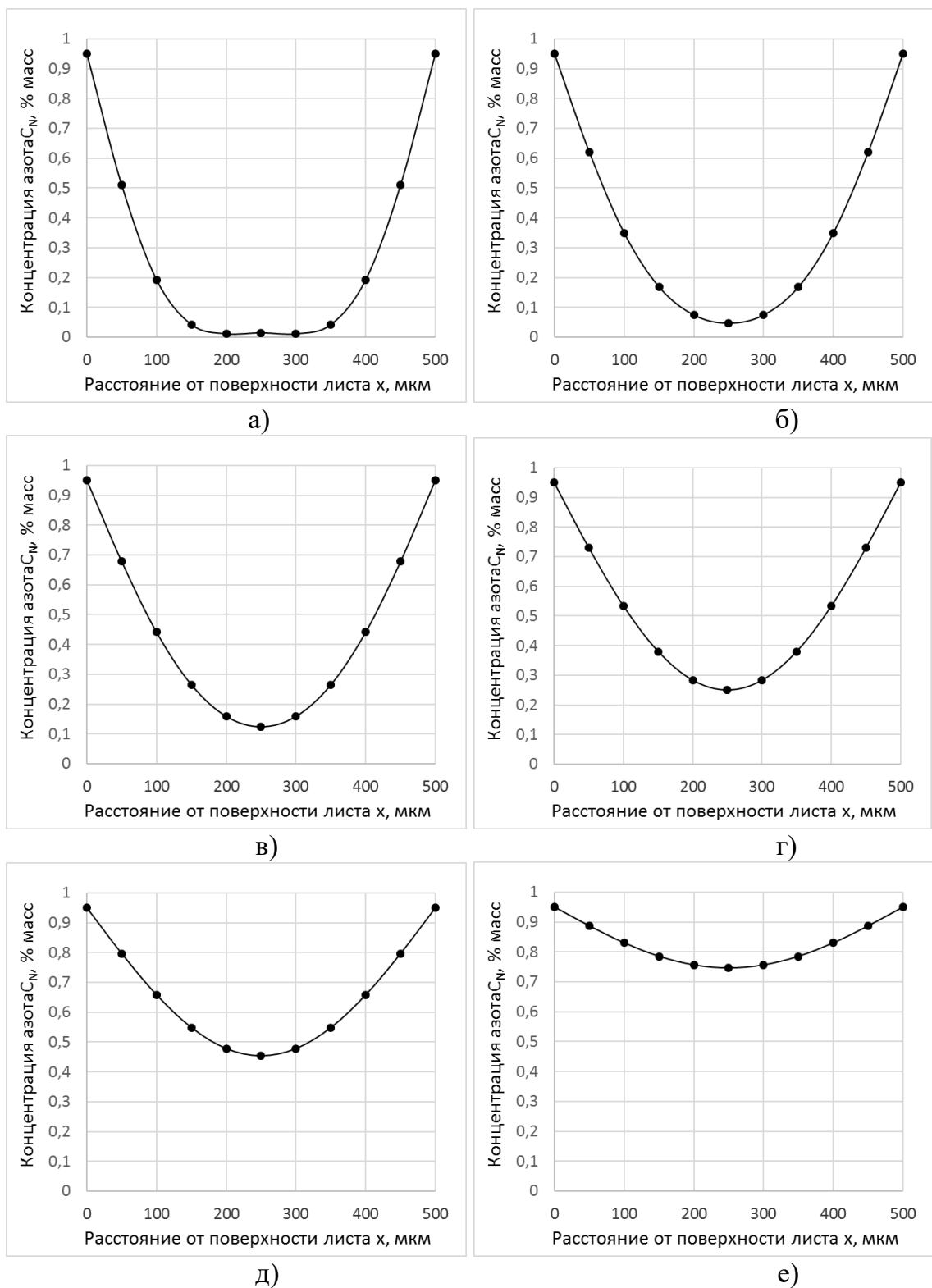


Рисунок 26 – Расчётные концентрационные профили азота для листа стали 08X17T толщиной 0,5 мм после азотирования при температуре $T = 1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержках:
а) 15 мин; б) 30 мин; в) 45 мин; г) 1 ч; д) 2 ч; е) 4 ч.

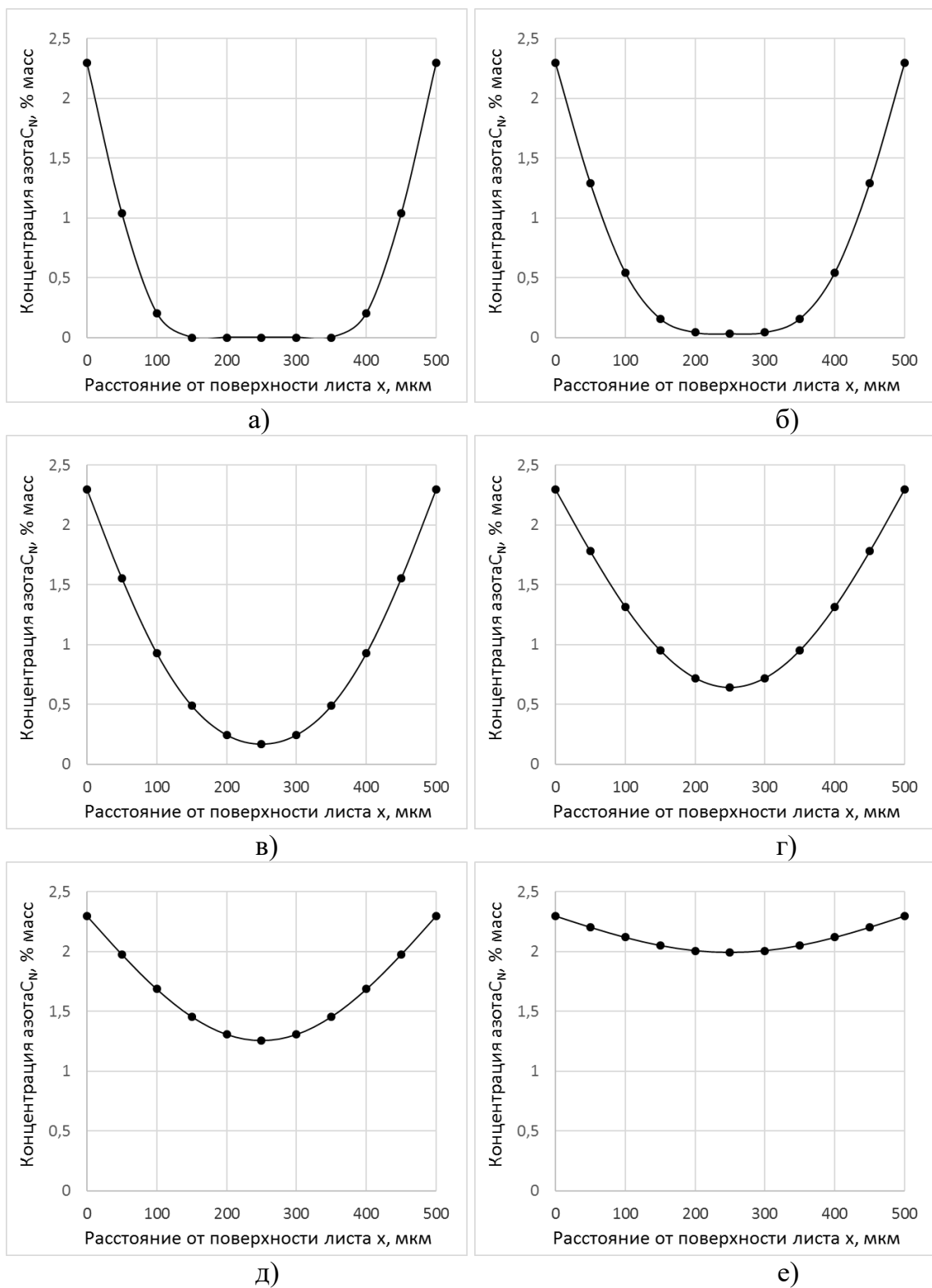
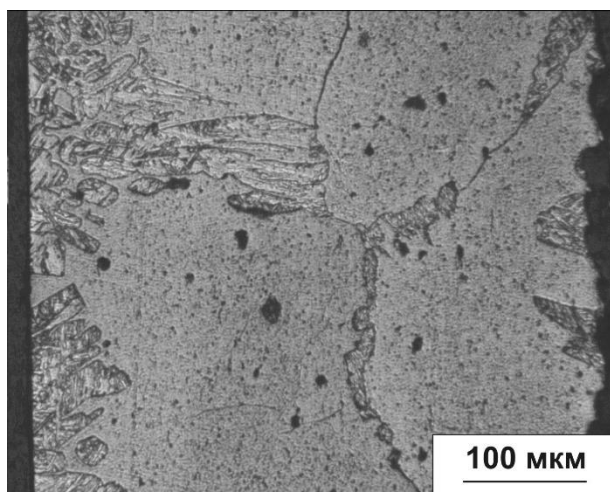


Рисунок 27 – Расчётные концентрационные профили азота для листа стали 15X25T толщиной 0,5 мм после азотирования при температуре $T = 1075^\circ\text{C}$ и выдержках:
а) 15 мин; б) 30 мин; в) 1 ч; г) 2 ч; д) 4 ч; е) 8 ч.

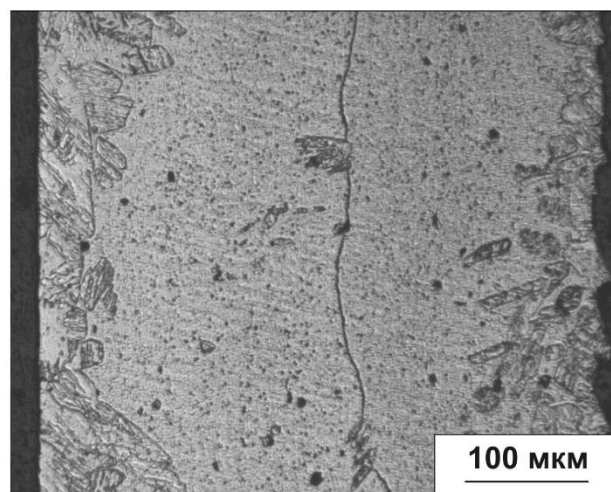
Таким образом, на основе расчётных концентрационных профилей было определено оптимальное время выдержки при азотировании, которое находится в диапазоне от 1 до 4 ч для стали 08X15T и от 2 до 8 ч для стали 15X25T.

3.2 Структура, фазовый состав и микротвёрдость стали 08X17T после высокотемпературного объёмного азотирования

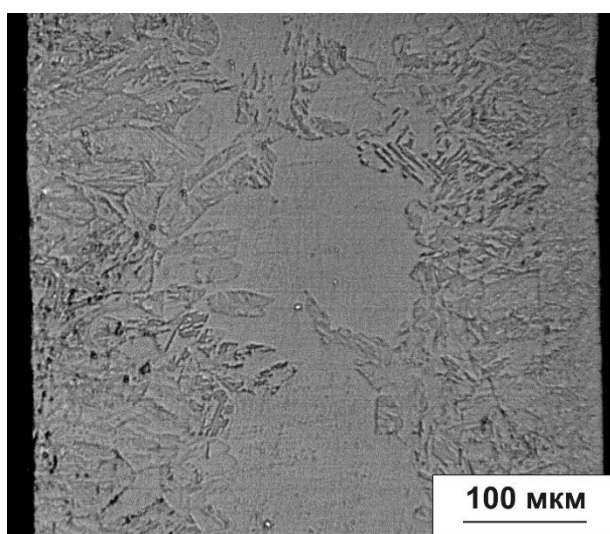
Формирование азотированного слоя и движение фронта азотирования в образцах стали 08X17T при малых выдержках происходит неравномерно, на разную глубину от поверхности. Рост зерна при температуре 1075 °C значительно опережает скорость продвижения фронта азотирования, что хорошо видно на рисунке 28 *а, б*. Повышенная скорость диффузии азота по границам возникших под воздействием высокой температуры крупных зёрен вызывает локальное увеличение толщины азотированного слоя в приграничной области, как показано на рисунке 28 *а*. Экспериментально показано, что толщина азотированного слоя после выдержки 15 минут и охлаждения на воздухе составляет 73 ± 12 мкм (рисунок 28 *а, б*), после выдержки 30 мин увеличивается до 148 ± 16 мкм (рисунок 28 *в*), а за 1 ч достигается сквозное насыщение образца (рисунок 28 *г*). Это согласуется с расчётными концентрационными профилями. Видно, что толщина азотированного слоя прямо пропорциональна времени выдержки при азотировании.



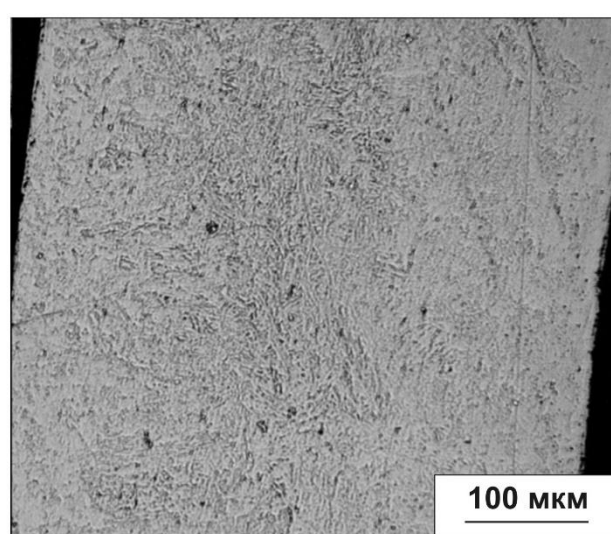
а)



б)



в)



г)

Рисунок 28 – Микроструктура образцов стали 08X17T после азотирования в течение 15 мин (а, б), 30 мин (в) и 1 ч (г)

Согласно построенной с помощью программы ThermoCalc диаграммы фазового равновесия системы Fe - 17 % Cr - N при температуре 1075 °C (рисунок 29) в диапазоне концентраций азота от 0,03 до 0,30 % масс. будут присутствовать α -фаза и γ -фаза. В диапазоне концентраций от 0,30 до 0,62 % масс. присутствует только γ -фаза, а в диапазоне от 0,62 до 1,00 % масс. – γ -фаза и нитрид типа Cr_2N . В зависимости от скорости охлаждения, концентрации азота и стабильности аустенита структура стали 08X17T после азотирования будет состоять из феррита, азотистого мартенсита, остаточного аустенита и нитридов типа Cr_2N в разной пропорции.

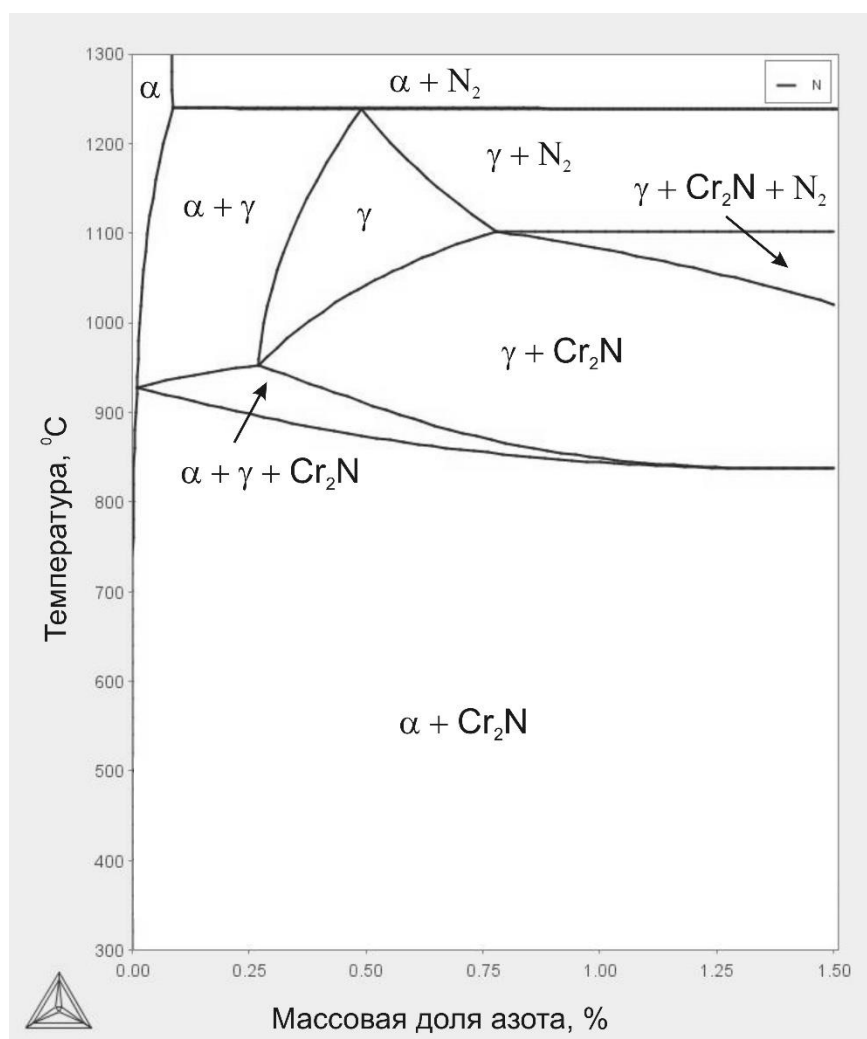


Рисунок 29 – Диаграмма фазового равновесия системы Fe – 17 % Cr – N построенная с помощью программы ThermoCalc

Приведённые результаты расчётов подтверждаются экспериментом. После азотирования в течение 1 ч и последующего охлаждения на воздухе сталь 08X17T по всему сечению образца толщиной 0,5 мм приобретает мартенситную структуру (рисунок 28 з). В структуре стали по данным рентгеновского фазового анализа присутствуют выделения второй фазы нитридов хрома Cr_2N с объемной долей $< 1\%$, которые хорошо видны на СЭМ и ПЭМ-изображениях (рисунки 30 и 31).

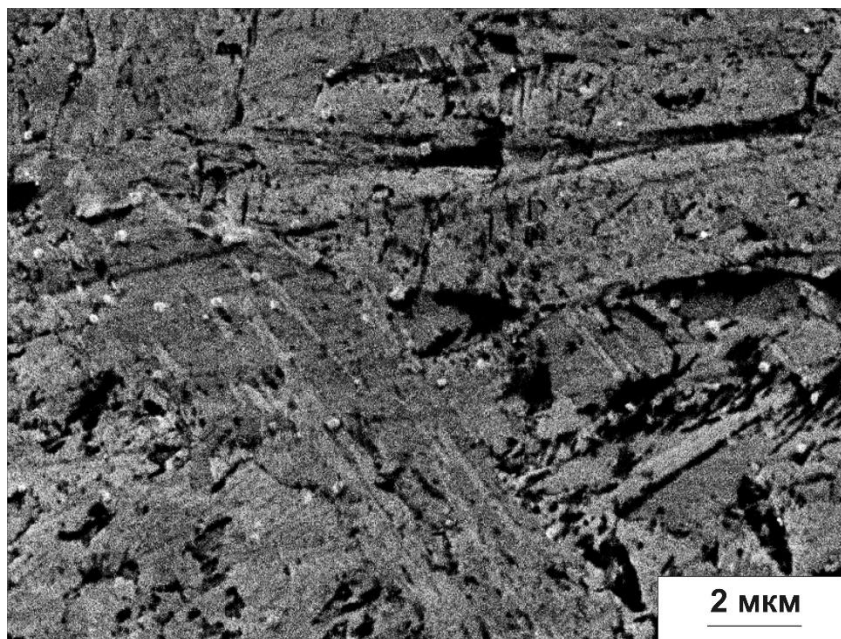


Рисунок 30 – Микроструктура образца стали 08X17T после азотирования при 1075 °С в течение 1 ч и охлаждения на воздухе (СЭМ)

На ПЭМ-изображениях виден пакетный мартенсит с шириной реек 150 – 500 нм и выделения нитридов типа Cr_2N , как сферической формы диаметром 140 ± 60 нм, так и вытянутых вдоль мартенситного пакета шириной 30 – 200 нм и длиной от 100 нм до 1 мкм (рисунок 31).

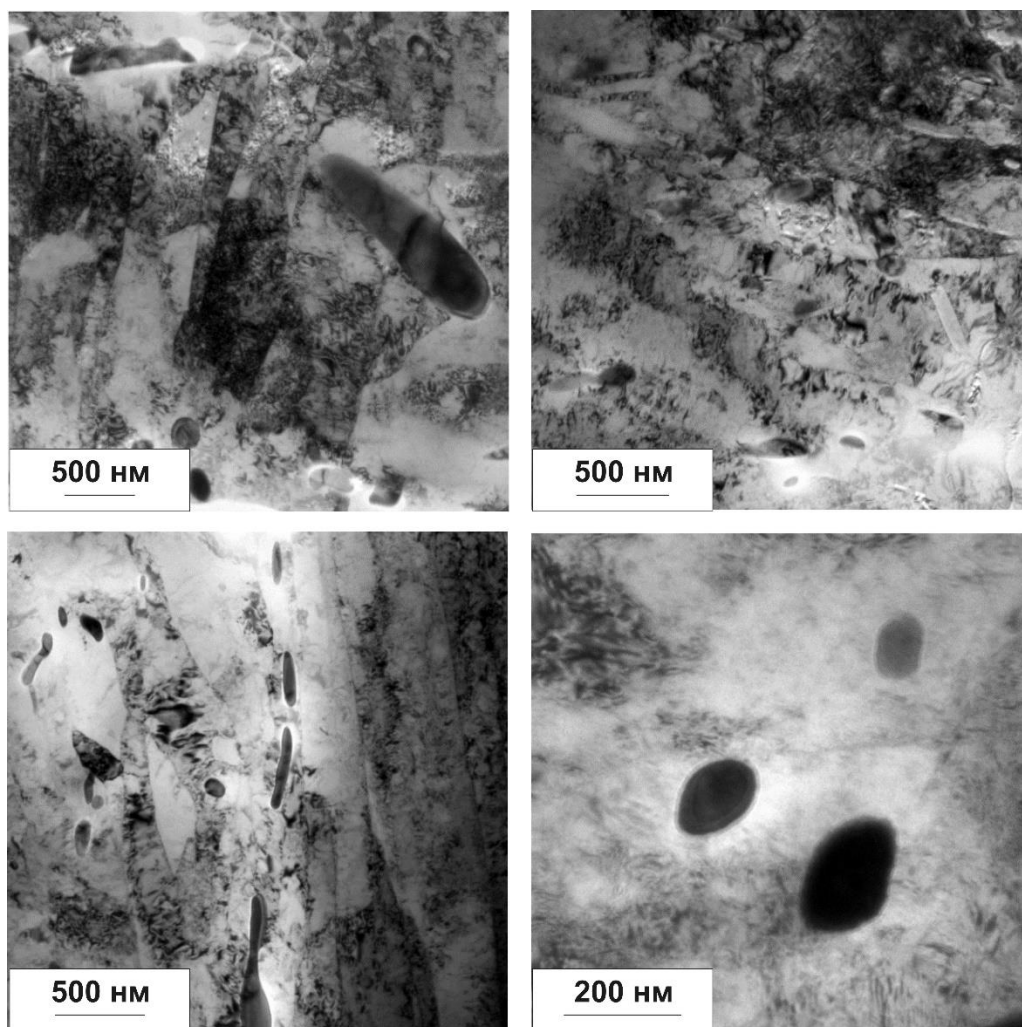


Рисунок 31 – Микроструктура образца стали 08X17T после азотирования при 1075 °С в течение 1 ч и охлаждения на воздухе (ПЭМ)

После азотирования в течение 4 ч и охлаждения на воздухе сталь 08X17T приобретает мартенситно-аустенитную структуру по всему сечению образца. Увеличение средней массовой доли азота в стали выше 0,6 % приводит к стабилизации аустенита. При достижении средней массовой доли азота до 0,7 и 0,8 % в структуре преобладает остаточный аустенит, количество которого составляет 54 и 72 об. %, соответственно.

Высокотемпературное объёмное азотирование и охлаждение на воздухе вызывает повышение микротвёрдости в стали 08X17T (рисунок 32). При этом микротвёрдость стали 08X17T по толщине образцов после сквозного азотирования в течение 1 ч распределена неравномерно: она минимальная (~ 400 HV) в центральной части образца и максимальная у поверхности (550 – 650 HV) при 190 HV в исходном состоянии. После азотирования в течение 4 ч микротвёрдость

выравнивается по всему сечению до значений 600 – 650 HV, что согласуется с расчётными концентрационными профилями азота.

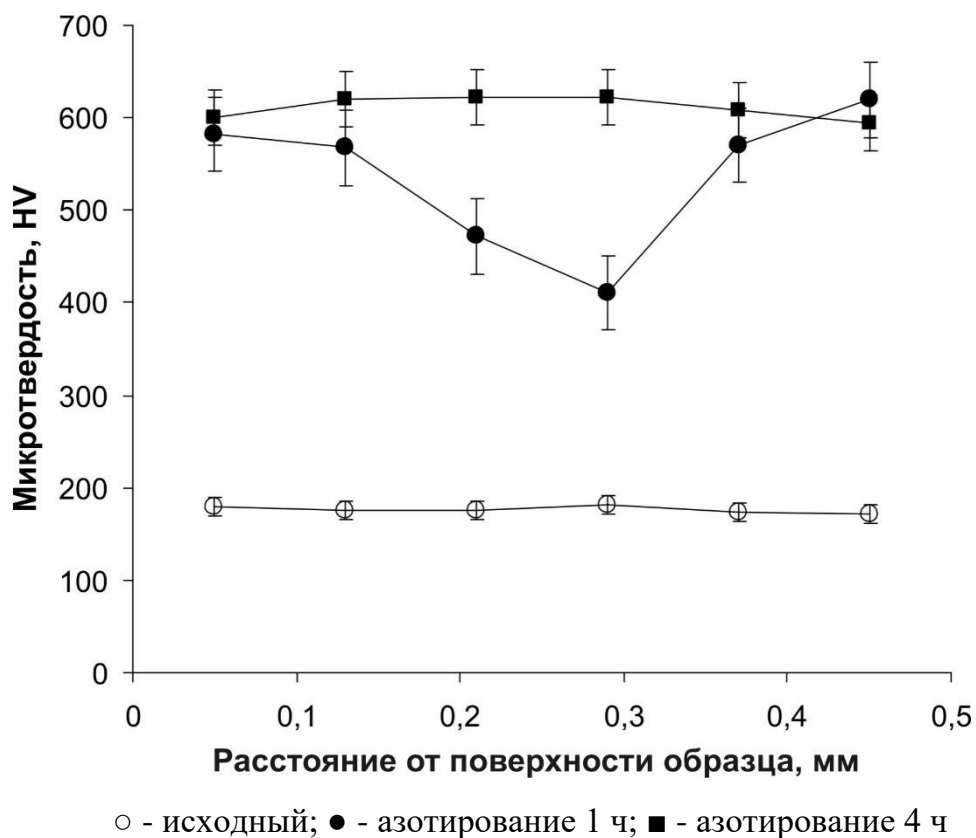


Рисунок 32 – Изменение микротвердости по толщине образцов стали 08X17T после азотирования при температуре 1075 °С и охлаждения на воздухе (толщина образцов 0,5 мм)

Таким образом, в стали 08X17T при высокотемпературном объёмном азотировании возможно получение однородной структуры по всему сечению образца толщиной 0,5 мм, состоящей из мартенсита, аустенита и нитридов хрома Cr_2N с уровнем микротвёрдости 600 – 650 HV, что более чем в 3 раза выше микротвёрдости в исходном неазотированном состоянии.

3.3 Структура, фазовый состав и микротвёрдость стали 15X25T после высокотемпературного объёмного азотирования

Повышенное содержание хрома в стали 15X25T по сравнению со сталью 08X17T приводит к значительному расширению всех областей на диаграмме фазового равновесия вдоль концентрационной оси. Проведённые в программе ThermoCalc расчёты показали (рисунок 33), что при температуре 1075 °C в диапазоне концентраций азота от 0,10 до 0,95 % масс. будет присутствовать α -фаза и γ -фаза, в диапазоне концентраций от 0,95 до 1,25 % масс. только γ -фаза, а в диапазоне от 1,25 до 2,40 % масс. – γ -фаза и нитрид типа Cr_2N .

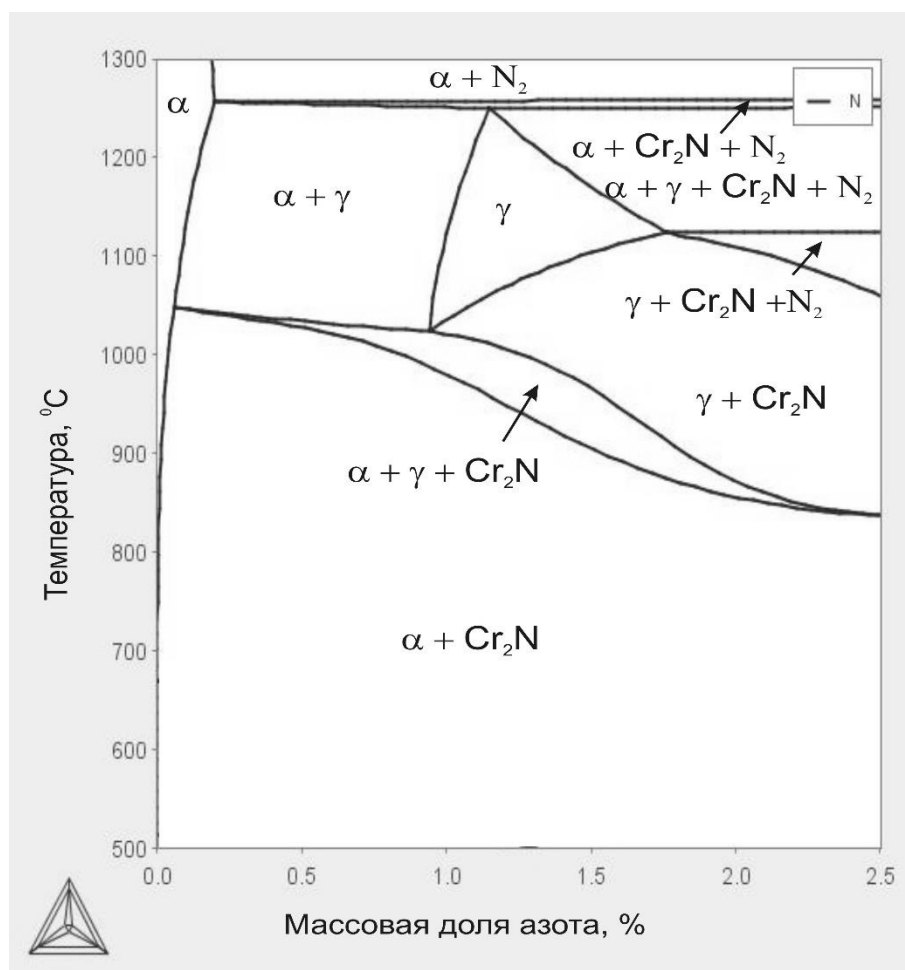


Рисунок 33 – Диаграмма фазового равновесия системы Fe – 25 % Cr – N, построенная с помощью программы ThermoCalc

Повышенное содержание хрома в стали 15X25T также приводит к ярко выраженному разделению азотированной зоны на три слоя.

Для экспериментального изучения кинетики роста слоёв использовались образцы толщиной 2 мм. В структуре образцов стали 15Х25Т после азотирования при 1075 °С и последующего охлаждения на воздухе хорошо различимы внешний, промежуточный и внутренний слои (рисунок 34).

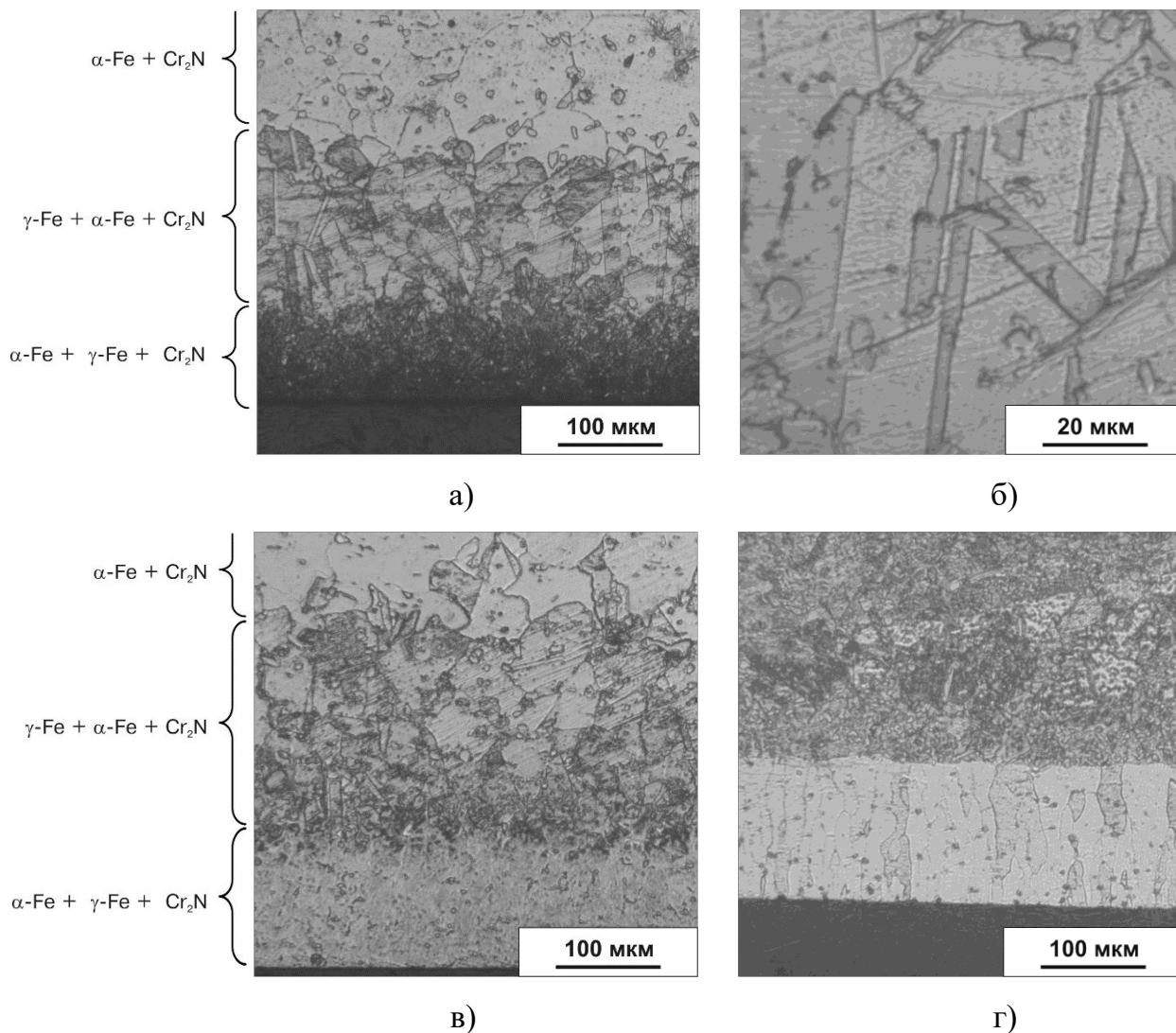


Рисунок 34 – Микроструктура стали 15Х25Т в различных состояниях (оптическая микроскопия): а, б – азотирование 1 ч; в – азотирование 4 ч; г – азотирование 8 ч и отжиг в вакууме при 1075 °С, 45 мин

Внешний слой по данным рентгеновского фазового анализа состоит из α -железа, γ -железа и частиц Cr_2N с объемными долями 74; 8 и 18 %, соответственно. Расположенный под внешним слоем промежуточный слой состоит преимущественно из γ -железа с небольшим количеством α -железа (3 %) и частиц

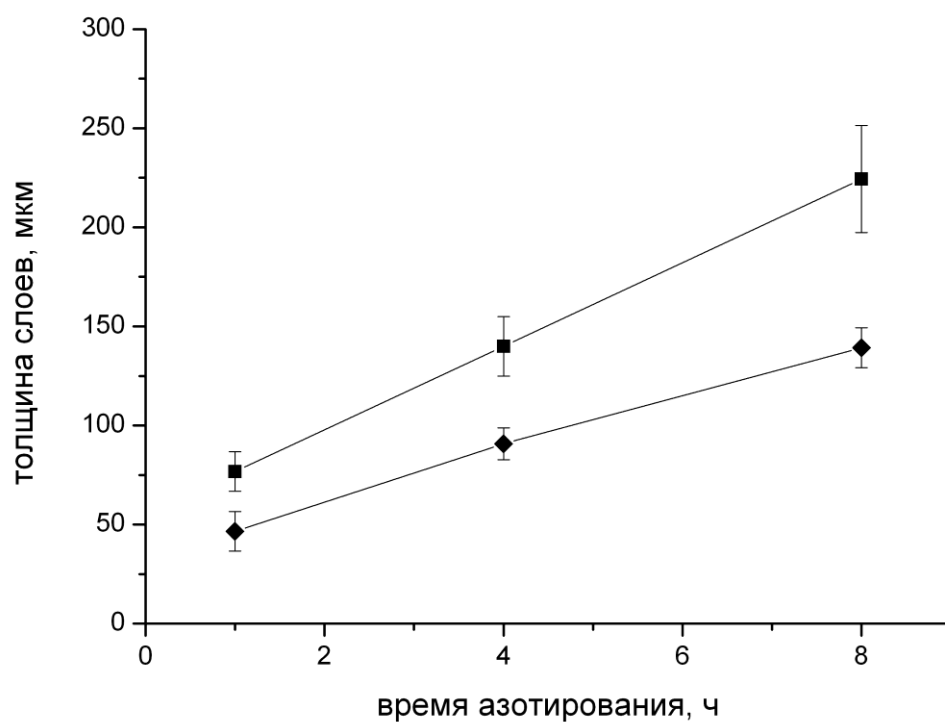
Cr₂N (2 %). Металлографический анализ показал присутствие в структуре двойников (рисунок 34 б). Внутренний слой образца имеет структуру зерен феррита (размер зерна ~80 мкм) с небольшим количеством частиц Cr₂N (2 %) (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты фазового анализа методом рентгеновской дифрактометрии структурных слоёв стали 15X25T после азотирования при 1075 °С

Фаза	Объемная доля, %		
	Внешний слой	Промежуточный слой	Внутренний слой
α -Fe	74,0 ± 0,5	3,0 ± 0,5	98,0 ± 0,5
γ -Fe	8,0 ± 0,5	95 ± 0,5	-
Cr ₂ N	18,0 ± 0,5	2,0 ± 0,5	2,0 ± 0,5

Дегазационный отжиг в вакууме при температуре 1075 °С после высокотемпературного азотирования позволяет снизить высокую концентрацию азота во внешнем слое (≥ 2 %), приводящую к образованию нитридной фазы с объёмной долей 18 %. В результате приповерхностный слой приобретает ферритную структуру с вытянутыми по направлению к поверхности зёрнами (рисунок 34 г).

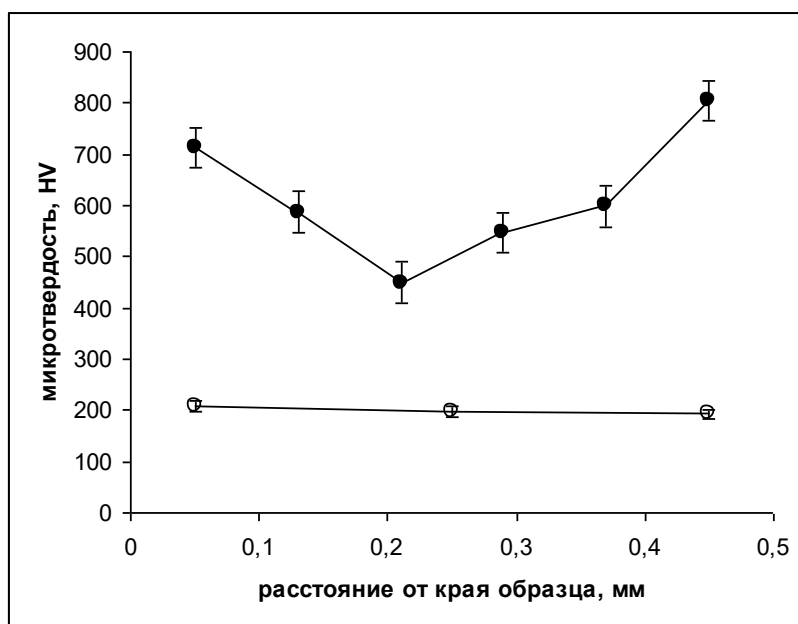
При увеличении времени азотирования происходит смещение границ слоев в результате изменения концентрации азота (рисунок 34 а, в). Показано, что с увеличением времени азотирования с 1 ч до 8 ч толщина слоев линейно возрастает (рисунок 35). В течение 4 ч обеспечивается сквозное азотирование образца стали 15X25T толщиной 0,5 мм.



◆ — толщина внешнего слоя; ■ — толщина промежуточного слоя

Рисунок 35 – Зависимость толщины слоев азотированной зоны в стали 15X25T от времени азотирования при температуре 1075 °C

В стали 15X25T в результате азотирования в течение 4 ч в отличие от стали 08X17T не происходит выравнивания микротвёрдости по сечению образца. У поверхности микротвёрдость составляет 690 – 830 HV, а в центральной части находится на уровне 450 HV (рисунок 36), что соответствует расчётному концентрационному профилю (см. рисунок 27 д).



○ – исходный; ● – азотирование 4 ч

Рисунок 36 – Изменение микротвёрдости по толщине образцов стали 15X25T после азотирования при температуре 1075 °C в течение 4 ч и охлаждения на воздухе (толщина образцов 0,5 мм)

Таким образом, при высокотемпературном объёмном азотировании образцов стали 15X25T толщиной 0,5 мм после выдержки 4 ч достигается повышение микротвёрдости по всему сечению до значений, более чем в два раза превышающих микротвёрдость стали в исходном состоянии.

3.4 Влияние сильных нитридообразующих элементов на структуру и фазовый состав сплавов после высокотемпературного азотирования

В сплавах Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr, содержащих кроме хрома другие сильные нитридообразующие элементы (V и Zr), при высокотемпературном объёмном азотировании структурообразование изменяется по сравнению со сталями 08X17T и 15X25T. В сплаве Fe-20Cr-5V после азотирования при 1075 °C в течение 4 ч и охлаждения на воздухе при достижении концентрации азота $2,40 \pm 0,10$ % масс. присутствуют четыре фазы: феррит, мартенсит, аустенита и нитриды ванадия VN. Объёмные доли приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты фазового анализа методом рентгеновской дифрактометрии сплава Fe-20Cr-5V после азотирования при 1075 °С в течение 4 ч и охлаждения на воздухе

Режим азотирования	Фаза	Объемная доля, %
Азотирование при T = 1075 °С, 4 часа	α -Fe (мартенсит)	$18,1 \pm 0,5$
	VN	$8,1 \pm 0,5$
	γ -Fe	$7,7 \pm 0,5$
	α -Fe (феррит)	$66,1 \pm 0,5$

На СЭМ фотографиях поверхности шлифа видны крупные выделения нитридов ванадия типа VN длиной 4 ± 2 мкм (рисунок 37). На картах распределения концентраций химических элементов по площади образца видна повышенная концентрация ванадия и азота в сформировавшихся частицах (рисунок 38).

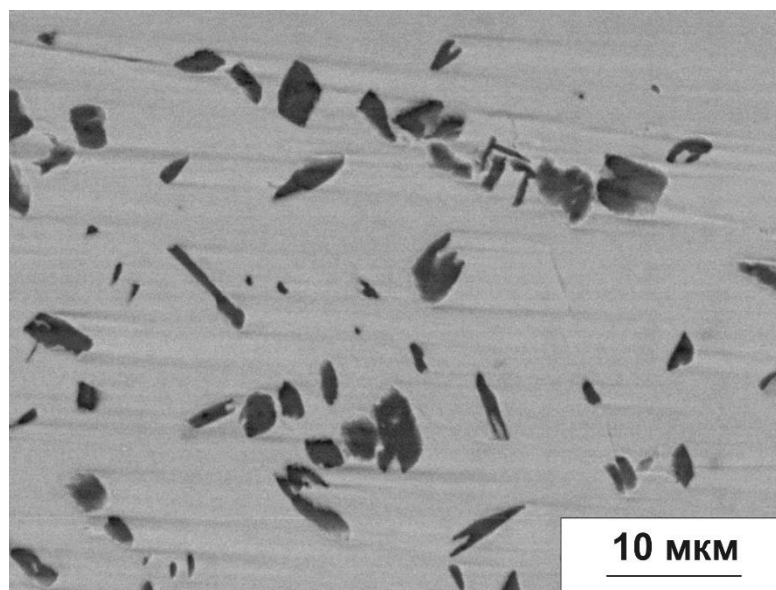


Рисунок 37 – Микроструктура сплава Fe-20Cr-5V после азотирования при температуре 1075 °С и охлаждения на воздухе (СЭМ)

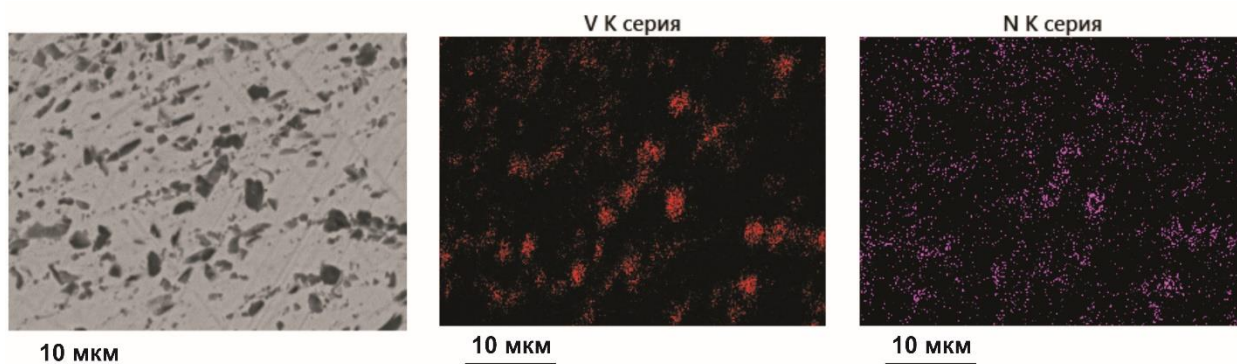


Рисунок 38 – Карты распределения ванадия и азота в структуре сплава после азотирования при температуре 1075 °С

Рентгеновский фазовый анализ не выявил присутствие в сплаве нитридов хрома Cr_2N ввиду их незначительной объёмной доли, но на ПЭМ изображениях они видны и располагаются между реек мартенсита, толщина которых составляет 150 – 400 нм (рисунок 39). После азотирования при 1075 °С в течение 4 ч микротвёрдость сплава у поверхности образца составляет 590 – 630 HV, а в центре образца 340 – 410 HV (рисунок 40).

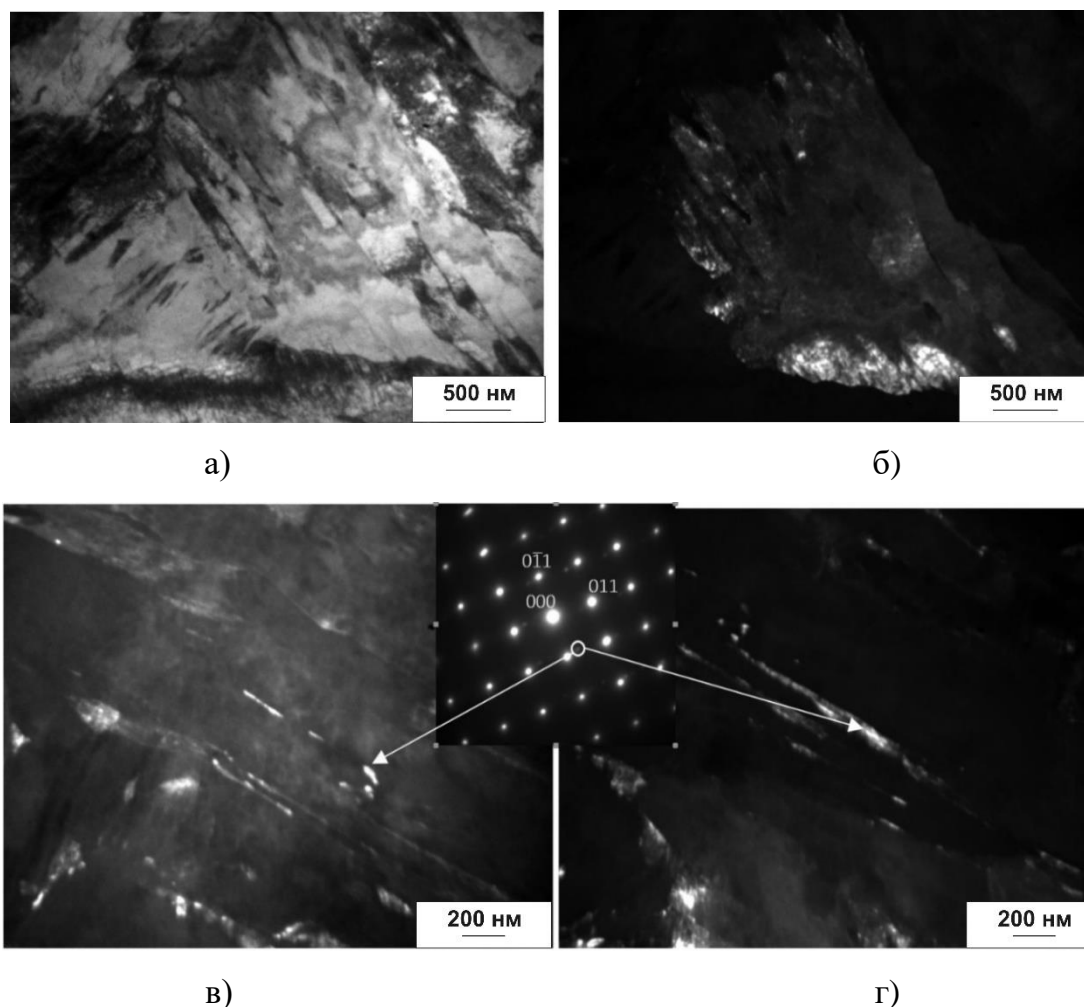
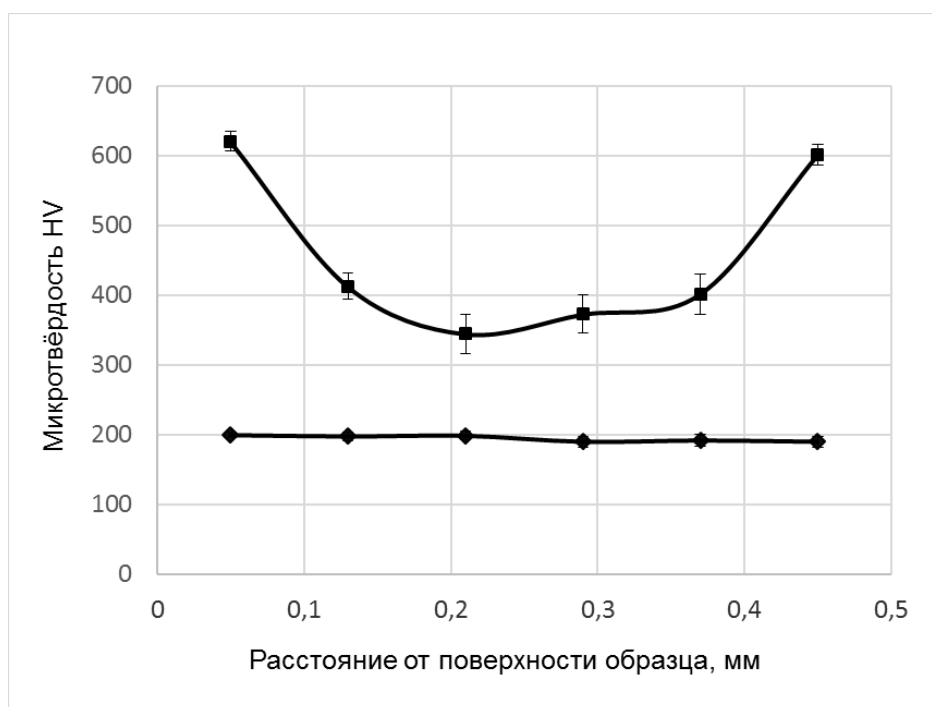


Рисунок 39 – Микроструктура образца сплава Fe-20Cr-5V после азотирования ($T = 1075\text{ }^{\circ}\text{C}$) и охлаждения на воздухе (ПЭМ): а, б – светлопольное и темнопольное изображение пластин азотистого мартенсита; в, г – темнопольные снимки в рефлексе частиц Cr_2N

В сплаве Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr азотирование при $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч приводит к образованию пяти фаз при достижении концентрации азота $C_N = 1,96 \pm 0,09\text{ \% масс.}$ Результаты фазового анализа методом рентгеновской дифрактометрии представлены в таблице 6. Видно, что, несмотря на присутствие в составе 1,5 % ванадия, нитриды ванадия не образуются. При таком химическом составе сплава концентрация 1,5 % V оказывается недостаточной для образования нитридов ванадия. Выделяются только нитриды циркония ZrN и нитриды хрома Cr_2N с объёмной долей 1,3 и 7,1 %, соответственно. После азотирования при $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч микротвёрдость у поверхности образца составляет 760 – 820 HV, а в центре 540 – 590 HV (рисунок 41).

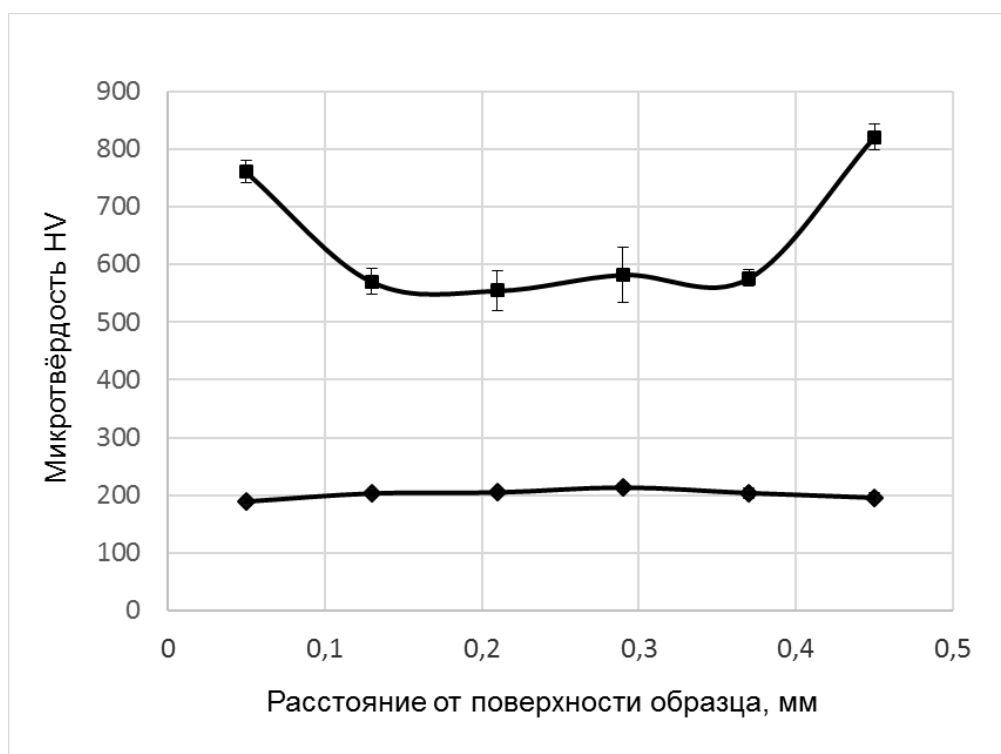


◆ – исходный; ■ – азотирование 4 ч

Рисунок 40 – Изменение микротвердости по толщине образцов сплава Fe-20Cr-5V после азотирования при температуре 1075 °C в течение 4 ч и охлаждения на воздухе (толщина образцов 0,5 мм)

Таблица 6 – Результаты фазового анализа методом рентгеновской дифрактометрии сплава Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr после азотирования при 1075 °C в течение 4 ч и охлаждения на воздухе

Режим азотирования	Фаза	Объемная доля, %
Азотирование при T = 1075 °C, 4 часа	α -Fe (мартенсит)	$25,0 \pm 0,5$
	Cr ₂ N	$7,1 \pm 0,5$
	ZrN	$1,3 \pm 0,5$
	γ -Fe	$15,7 \pm 0,5$
	α -Fe (феррит)	$50,9 \pm 0,5$



◆ – исходный; ■ – азотирование 4 ч

Рисунок 41 – Изменение микротвёрдости по толщине образцов сплава Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr после азотирования при температуре 1075 °С в течение 4 ч и охлаждения на воздухе (толщина образцов 0,5 мм)

Таким образом, исследование кинетики процесса насыщения азотом листовых образцов промышленных ферритных коррозионностойких сталей 08X17T, 15X25T и экспериментальных сплавов Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr показало, что время, требуемое для сквозного азотирования листовых образцов толщиной 0,5 мм при температуре 1075 °С, составляет 1 ч для стали 08X17T и 4 ч для стали 15X25T. При азотировании происходит стабилизация аустенита, образуется азотистый мартенсит, и выделяются нитриды легирующих элементов. В сталях 08X17T и 15X25T это нитриды хрома Cr_2N , а в сплавах Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr кроме них также образуются нитриды ванадия и циркония. Дополнительные легирующие элементы (V и Zr) приводят к снижению равномерности насыщения азотом по сечению образцов.

Азотирование приводит к повышению микротвёрдости по сравнению с исходным состоянием всех исследованных сплавов. Для стали 08X17T оптимальное время азотирования для достижения относительно равномерного насыщения

составляет 4 ч. При такой длительности выдержки достигается концентрация азота $C_N = 0,75 \pm 0,05$ % масс. Образец упрочняется по всему сечению. Микротвёрдость стали повышается со 190 HV в исходном состоянии до 600 – 650 HV после азотирования. Образцы из стали 15X25T за 4 ч упрочняется по всему сечению, но менее равномерно, чем из стали 08X17T. У поверхности микротвёрдость составляет 690 – 830 HV, а в центральной части 450 HV.

4 Влияние отжига на структуру, фазовый состав и механические свойства сталей и сплавов после высокотемпературного азотирования

После высокотемпературного азотирования и охлаждения на воздухе структура сплавов находится в неравновесном состоянии. Большое количество азота в твёрдом растворе и внутренние напряжения, создаваемые образованием мартенсита, выделениями нитридных фаз и градиентом структуры, приводят к охрупчиванию материала и понижению пластичности. Внутренние напряжения возрастают по мере увеличения количества поглощенного азота. Для придания материалу сбалансированного комплекса механических свойств требуется дальнейшая термическая обработка – отжиг.

4.1 Формирование структуры и механические свойства при отжиге азотированной стали 08X17T

После азотирования и охлаждения на воздухе сталь 08X17T приобретает мартенситно-аустенитную структуру с соотношением фаз, зависящим от концентрации азота. Для выявления закономерностей формирования структуры в стали при отжиге в интервале температур был выбран режим азотирования с выдержкой 4 ч, который обеспечивает относительно равномерную концентрацию азота в стали 08X17T по толщине образца 0,5 мм на уровне 0,7 – 0,8 % масс. После азотирования образцы были подвергнуты отжигу в интервале температур от 200 до 900 °С при длительности выдержки 5 ч с охлаждением на воздухе. Результаты измерения микротвёрдости на поверхности образцов приведены на рисунке 42. Результаты испытаний на одноосное растяжение приведены в таблице 8 и на рисунке 43. Диаграммы деформации показаны на рисунке 50.

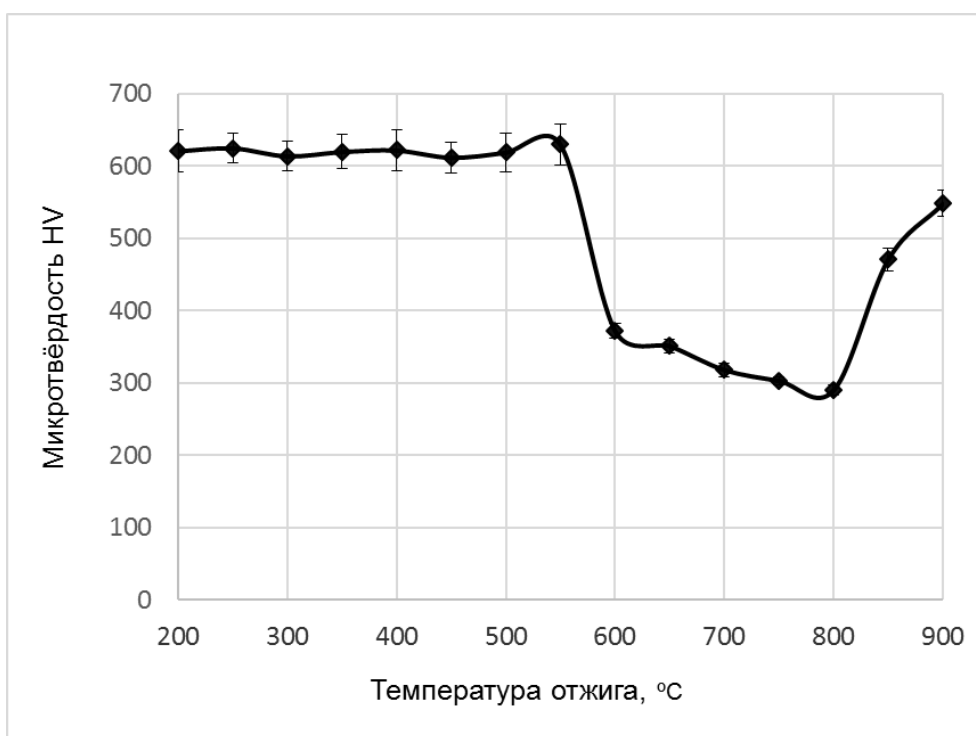


Рисунок 42 – Изменение микротвёрдости на поверхности образцов стали 08X17T после азотирования при температуре 1075 °C , 4 ч ($C_N = 0,7 - 0,8$ % масс) и отжига

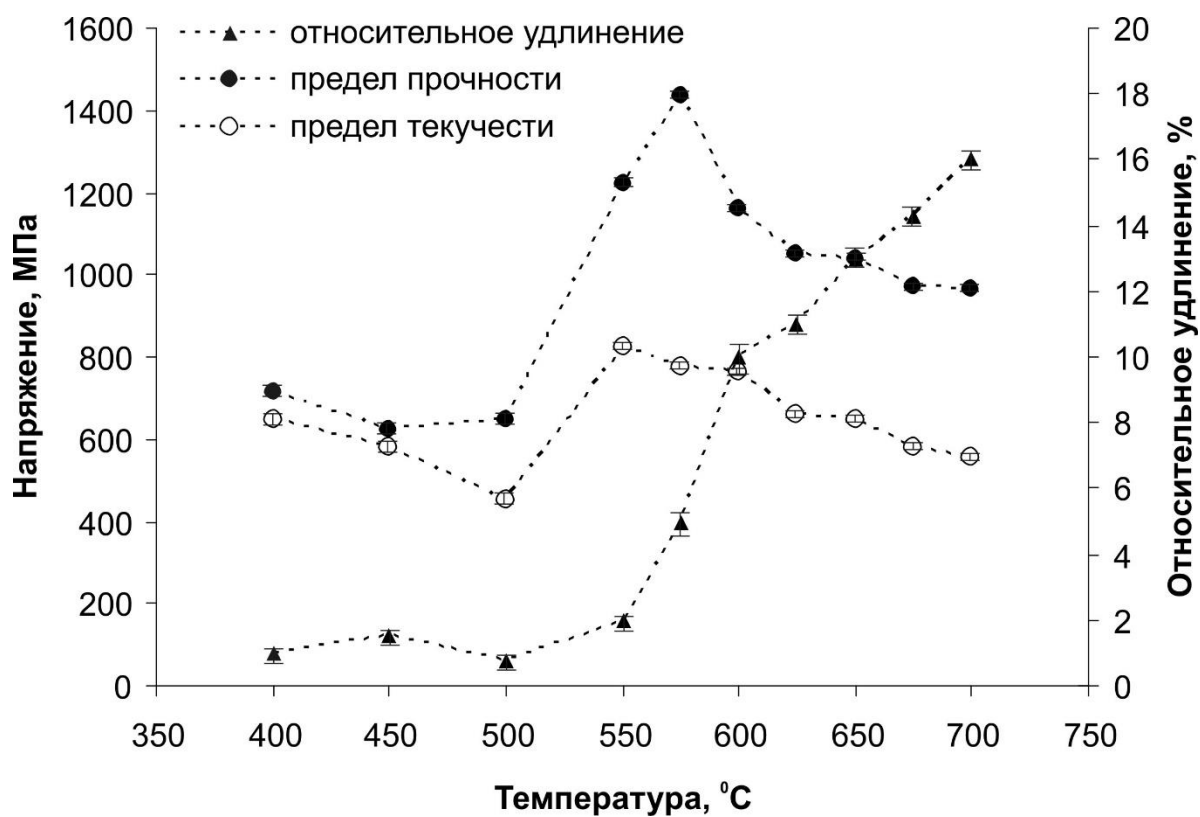


Рисунок 43 – Зависимость механических свойств образцов азотированной стали 08X17T от температуры отжига

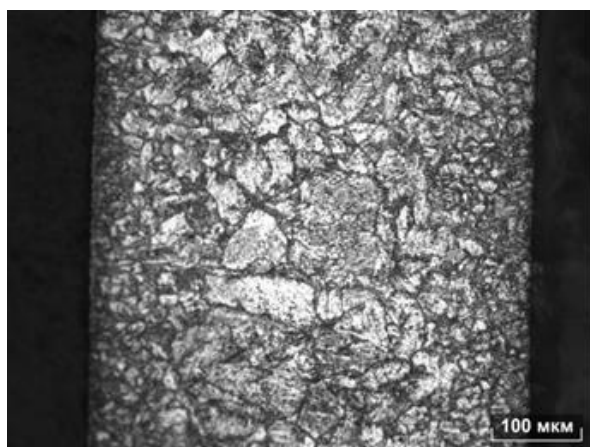
На графике зависимости микротвёрдости от температуры отжига можно выделить три характерных участка. При температурах отжига от 200 до 550 °C микротвёрдость практически не изменяется и находится на уровне 600 – 650 HV. При температуре отжига выше 550 °C происходит её резкое падение до 360 – 370 HV и далее монотонное снижение до 360 – 295 HV в интервале температур от 600 до 800 °C. При температуре выше 800 °C микротвёрдость возрастает и при 900 °C достигает значений 540 – 560 HV.

Падение микротвёрдости в интервале температур выше 550 до 600 °C связано с обеднением твёрдого раствора азотом при образовании и росте нитридов Cr_2N , а последующее монотонное снижение микротвёрдости при 600 – 800 °C вызвано их дальнейшей коагуляцией (рисунок 42). При температуре выше 800 °C происходит частичное растворение нитридов, образование аустенита и повышение концентрации азота в твёрдом растворе (трёхфазная область $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N}$ на диаграмме фазового равновесия). При 900 °C нитриды продолжают растворяться и материал находится в двухфазном состоянии (двухфазная область $\gamma + \text{Cr}_2\text{N}$ на диаграмме фазового равновесия).

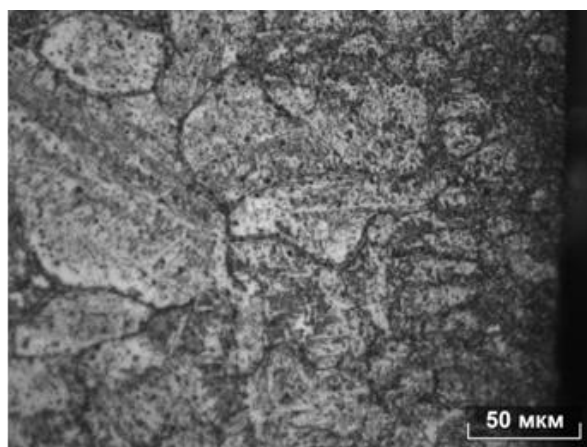
По данным рентгеновского фазового анализа (таблица 7) вплоть до температуры отжига 500 °C в материале присутствуют мартенсит и остаточный аустенит. На оптических фотографиях структуры после отжига 450 °C (рисунок 44 а, б) видны границы бывших аустенитных зерен, размер которых увеличивается от поверхности к центру образца с 5 до 85 мкм. Микротвёрдость по сечению образцов также неравномерна, на расстоянии 0,05 мм от поверхности достигает 598 ± 15 HV, а на расстоянии 0,125 мм и более находится в интервале от 400 HV до 480 HV (рисунок 45). На ПЭМ фотографиях видны иглы мартенсита (рисунок 44 в) и остаточный аустенит с двойниками (рисунок 44 г). Большое количество азота в твёрдом растворе и внутренние микронапряжения приводят к охрупчиванию материала. Образцы после отжига при температурах от 400 до 500 °C при испытании на одноосное растяжение разрушаются на стадии равномерной деформации при относительном удлинении не более $\delta = 1$ %. Предел прочности при этом составляет не более $\sigma_B = 713$ МПа (таблица 8, рисунок 50).

Таблица 7 – Фазовый состав стали 08X17T после азотирования ($C_N = 0,7 - 0,8$ % масс.) и отжигов

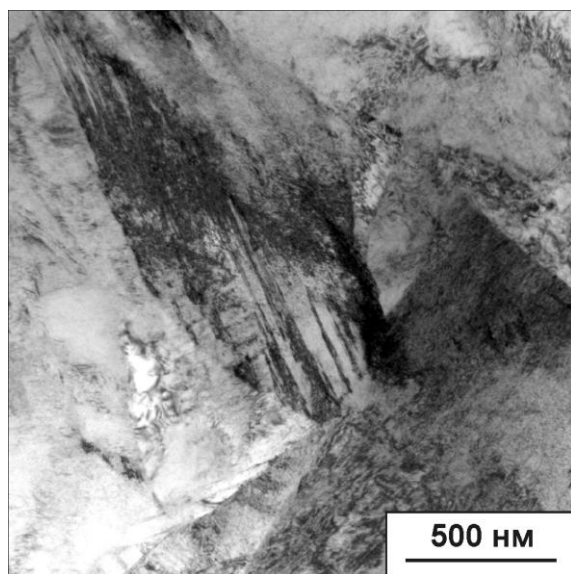
Температура отжига, °C	Фаза	Объемная доля, %
400	γ -Fe (остаточный)	$51.0 \pm 0,5$
	α -Fe (мартенсит)	$49.0 \pm 0,5$
450	γ -Fe (остаточный)	$41.0 \pm 0,5$
	α -Fe (мартенсит)	$59.0 \pm 0,5$
500	γ -Fe (остаточный)	$42.0 \pm 0,5$
	α -Fe (мартенсит)	$58.0 \pm 0,5$
550	γ -Fe (остаточный)	$40.3 \pm 0,5$
	α -Fe (мартенсит)	$56.9 \pm 0,5$
	Cr ₂ N	$2.8 \pm 0,5$
575	α -Fe (феррит)	$94.9 \pm 0,5$
	Cr ₂ N	$5.1 \pm 0,5$
600	α -Fe (феррит)	$92.4 \pm 0,5$
	Cr ₂ N	$7.6 \pm 0,5$
625	α -Fe (феррит)	$92.1 \pm 0,5$
	Cr ₂ N	$7.9 \pm 0,5$
650	α -Fe (феррит)	$91.5 \pm 0,5$
	Cr ₂ N	$8.5 \pm 0,5$
675	α -Fe (феррит)	$91.7 \pm 0,5$
	Cr ₂ N	$8.3 \pm 0,5$
700	α -Fe (феррит)	$91.2 \pm 0,5$
	Cr ₂ N	$8.8 \pm 0,5$



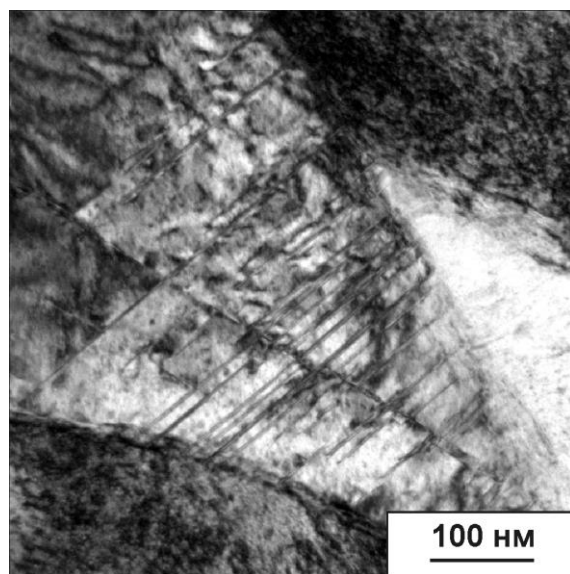
а)



б)



в)



г)

Рисунок 44 – Микроструктура стали 08X17Т после азотирования и отжига при 450 °С, 5 ч (а, б – оптическая микроскопия; в, г – ПЭМ)

Повышение температуры отжига до 550 °С приводит к частичному выходу азота из твёрдого раствора за счёт образования нитридов Cr_2N с объёмной долей 2,8 % (таблица 7). Частицы нитридов имеют вытянутую форму и ориентированы относительно матрицы (рисунок 46). Длина и толщина частиц составляет 45 ± 35 нм и 6 ± 4 нм, соответственно. Микротвёрдость стали остаётся неизменной у поверхности, а по сечению возрастает до 530 – 580 HV (рисунок 45). Предел текучести увеличивается до максимального значения $\sigma_{0,2} = 823$ МПа, а предел прочности до $\sigma_B = 1221$ МПа (таблица 8, рисунок 50).

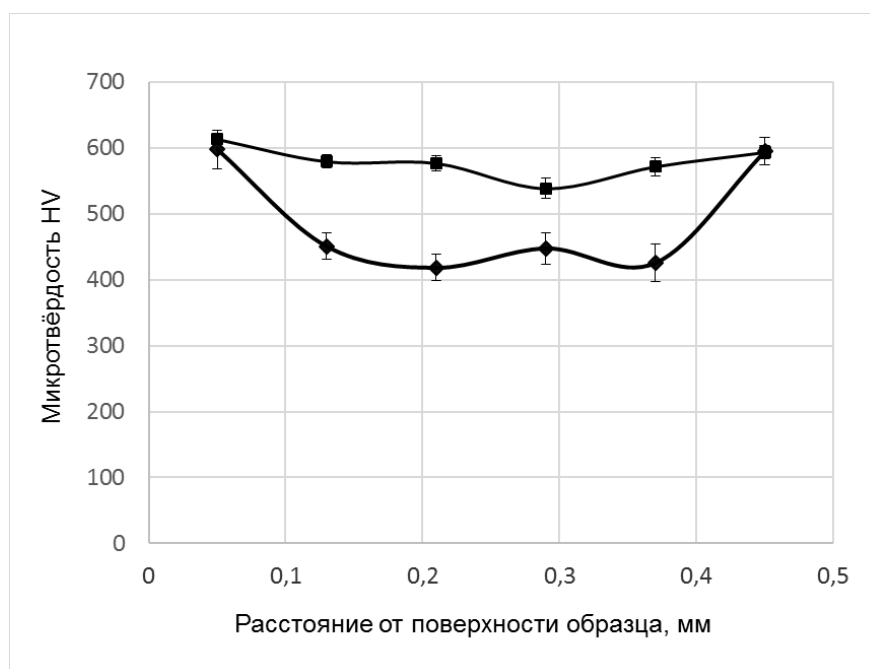


Рисунок 45 – Изменение микротвёрдости по сечению образцов стали 08X17T после азотирования 1075 °C , 4 ч и отжига (♦ - при 450 °C; ■ - при 550 °C)

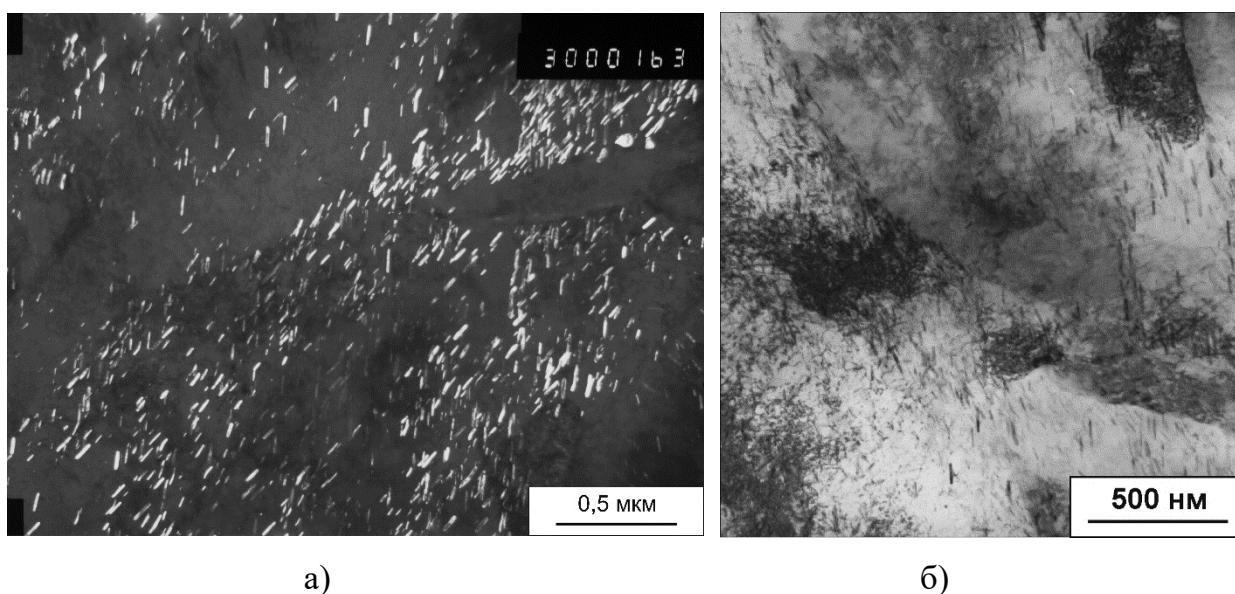
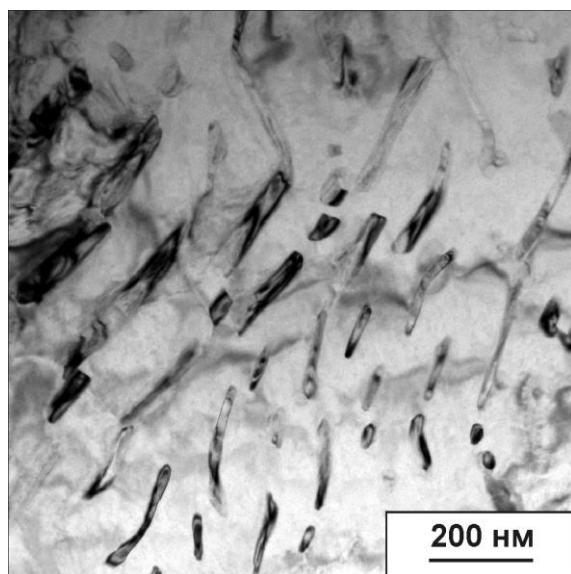


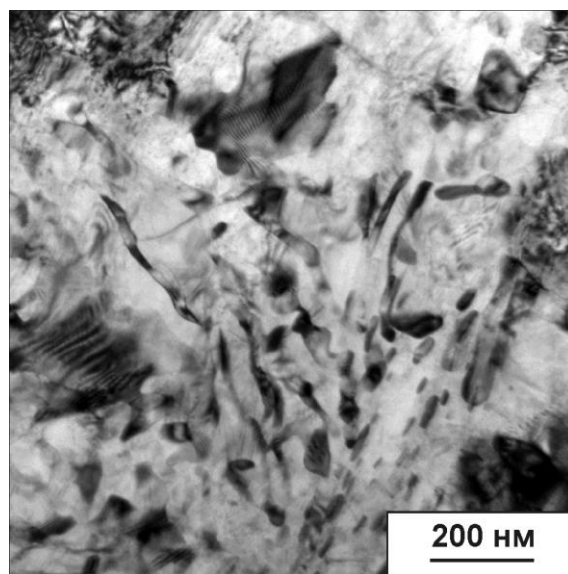
Рисунок 46 – Структура стали 08X17T после азотирования и отжига при 550 °C 5 ч (ПЭМ: а – в тёмном поле; б – в светлом поле)

При температуре отжига 575 °C происходит полный распад остаточного аустенита и мартенсита с образованием феррита и нитридов Cr_2N , объёмная доля которых возрастает до 5,1 % (таблица 7). Длина частиц увеличивается более чем в два раза по сравнению с частицами при температуре отжига 550 °C и составляет 100

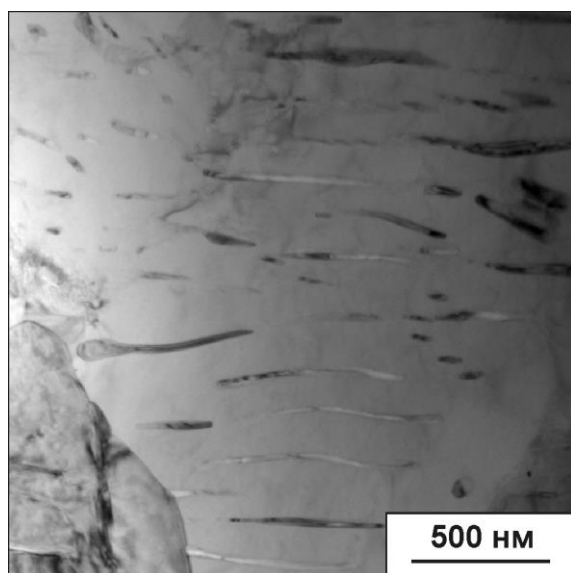
– 300 нм, при толщине от 10 до 40 нм (рисунок 47 *а, б*). При объёмной доле нитридов Cr_2N 5,1 % в ферритной матрице остаётся растворено 0,25 % масс. азота. Микротвёрдость выравнивается по сечению образца и находится в интервале 500 – 540 HV (рисунок 49). Отжиг при 575 °С позволяет достичь максимального предела прочности $\sigma_{\text{в}} = 1438$ МПа, при этом предел текучести понижается на 46 МПа до $\sigma_{0,2} = 777$ МПа (таблица 8, рисунок 50) при относительном удлинении 5 %.



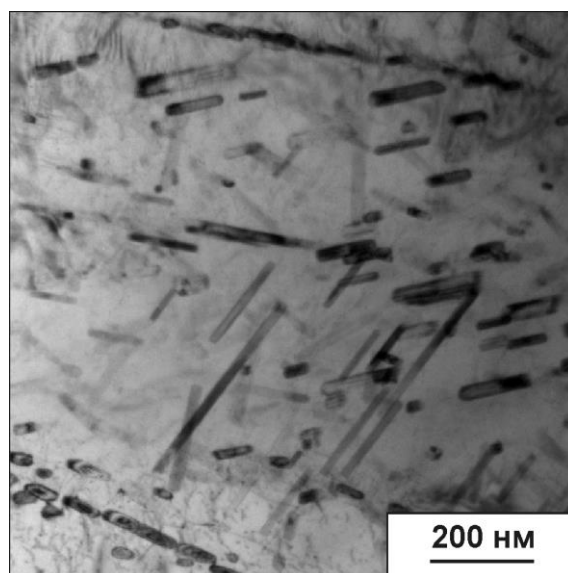
а)



б)



в)



г)

Рисунок 47 – Микроструктура стали 08X17Т после азотирования и отжига
(ПЭМ: а, б – отжиг 575 °С, 5 ч; в, г – отжиг 625 °С, 5 ч)

Дальнейшее повышение температуры отжига выше 575 °С приводит к укрупнению нитридов Cr_2N и увеличению их объёмной доли, что сопровождается разупрочнением стали. После отжига при температуре 600 °С практически весь азот расходуется на образование нитридной фазы с объёмной долей 7,6 %, обедняя твёрдый раствор. Твёрдорастворный механизм упрочнения перестаёт действовать. В результате наблюдается снижение предела прочности ($\sigma_{0,2} = 761$ МПа, $\sigma_{\text{в}} = 1160$ МПа) и увеличение относительного удлинения до 10 % (таблица 8). Далее, при увеличении температуры отжига, объёмная доля нитридов Cr_2N практически не изменяется и соответствует максимально возможной при данной концентрации азота в материале ($C_{\text{N}} = 0,7 - 0,8$ % масс). Изменение механических свойств при отжиге 600 – 700 °С вызвано только укрупнением выделений нитридной фазы. При достижении температуры отжига 700 °С формируется стабильная структура, состоящая из ферритной матрицы и пластин нитрида Cr_2N толщиной 100 ± 40 нм, одинаково ориентированных в пределах одного зерна (рисунок 48).

Таким образом, повышение температуры отжига от 600 до 700 °С приводит к монотонному снижению микротвёрдости с 360 до 310 HV, предела текучести $\sigma_{0,2}$ с 657 до 547 МПа, предела прочности $\sigma_{\text{в}}$ с 1053 до 943 МПа и к увеличению относительного удлинения δ с 11 до 16 %.

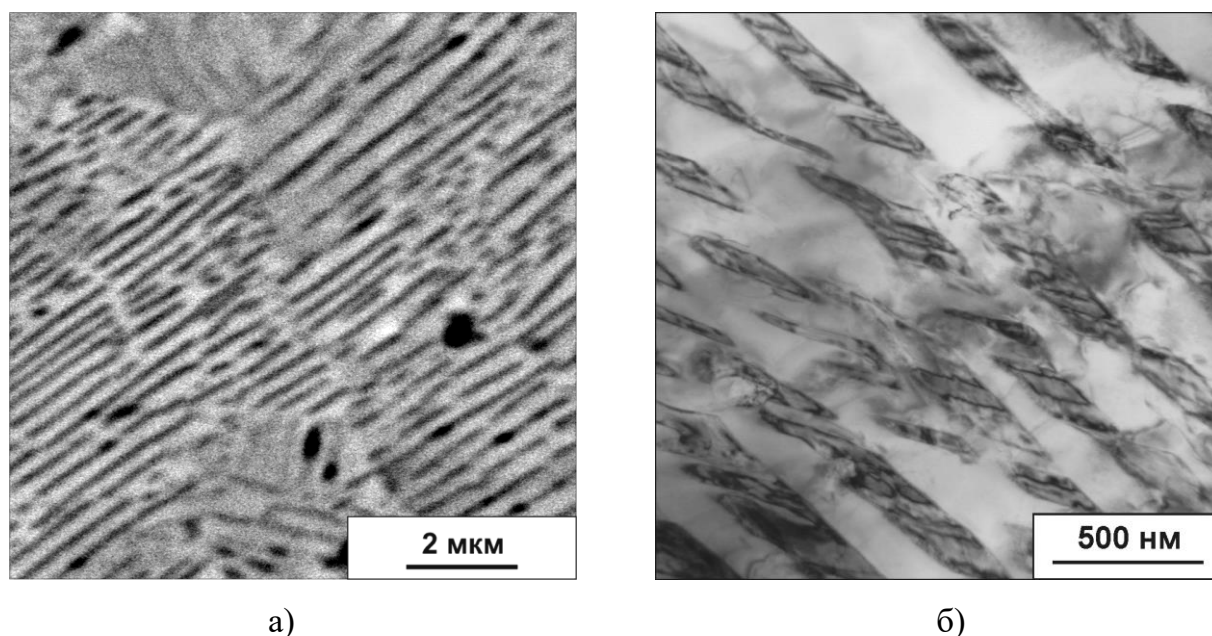


Рисунок 48 – Микроструктура стали 08X17Т после азотирования и отжига при 700 °С (а – СЭМ; б – ПЭМ)

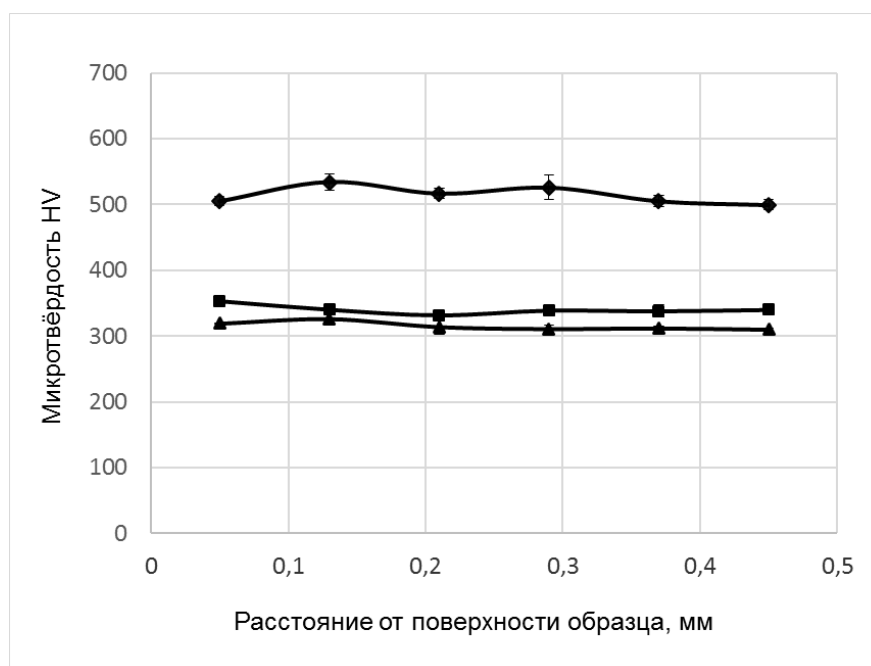


Рисунок 49 – Микротвёрдость по сечению образцов стали 08X17T после азотирования и отжига (♦ – при 575 °C; ■ – при 625 °C; ▲ – при 700 °C)

Таблица 8 – Результаты испытаний на растяжение при температуре 20 °C образцов стали 08X17T после азотирования и отжигов в течение 5 ч

Обработка	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Исходный (до азотирования)	469 ± 10	329 ± 11	$31,0 \pm 3,0$
Отжиг при $T = 400$ °C	713 ± 24	645 ± 25	$1,0 \pm 0,3$
Отжиг при $T = 450$ °C	624 ± 23	582 ± 16	$1,0 \pm 0,5$
Отжиг при $T = 500$ °C	646 ± 25	454 ± 22	$0,8 \pm 0,4$
Отжиг при $T = 550$ °C	1221 ± 19	823 ± 10	$2,0 \pm 0,5$
Отжиг при $T = 575$ °C	1438 ± 23	777 ± 11	$5,0 \pm 1,0$
Отжиг при $T = 600$ °C	1160 ± 12	761 ± 12	$10,0 \pm 2,0$
Отжиг при $T = 625$ °C	1053 ± 15	657 ± 18	$11,0 \pm 1,5$
Отжиг при $T = 675$ °C	969 ± 16	583 ± 14	$14,0 \pm 1,0$
Отжиг при $T = 700$ °C	943 ± 11	547 ± 17	$16,0 \pm 1,0$

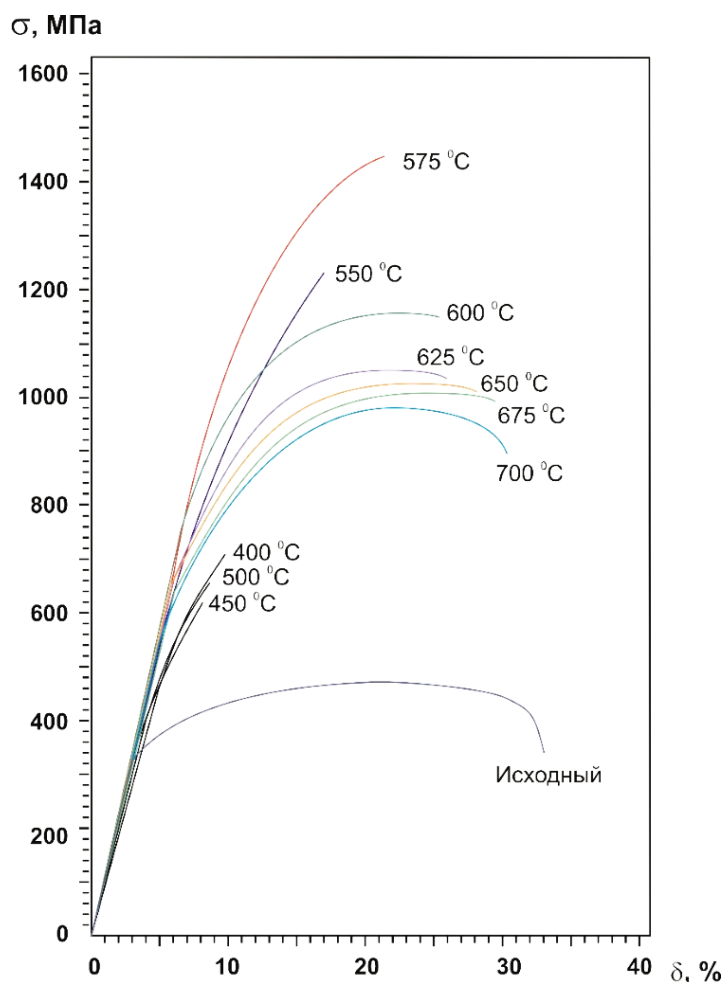


Рисунок 50 – Диаграммы деформации при растяжении образцов стали 08X17T после азотирования и отжигов

Изломы разрывных образцов стали 08X17T после азотирования и отжигов при различных температурах показаны на рисунке 51. Видно, что на макроуровне поверхность изломов после всех режимов отжига плоская, разрушение происходило отрывом под углом 90° к направлению растягивающей нагрузки. С повышением температуры отжига рельеф поверхности излома становится более развитым. Особенно это заметно при температуре отжига выше 575°C (рисунок 51 з, и). На микроуровне строение изломов смешанное: участки хрупкого разрушения чередуются с участками вязкого разрушения. С повышением температуры отжига вязкость изломов повышается. При температуре отжига 575°C и выше в изломах появляются отдельные плоские ямки. При температурах отжига выше 575°C изломы образцов становятся практически полностью вязкие.

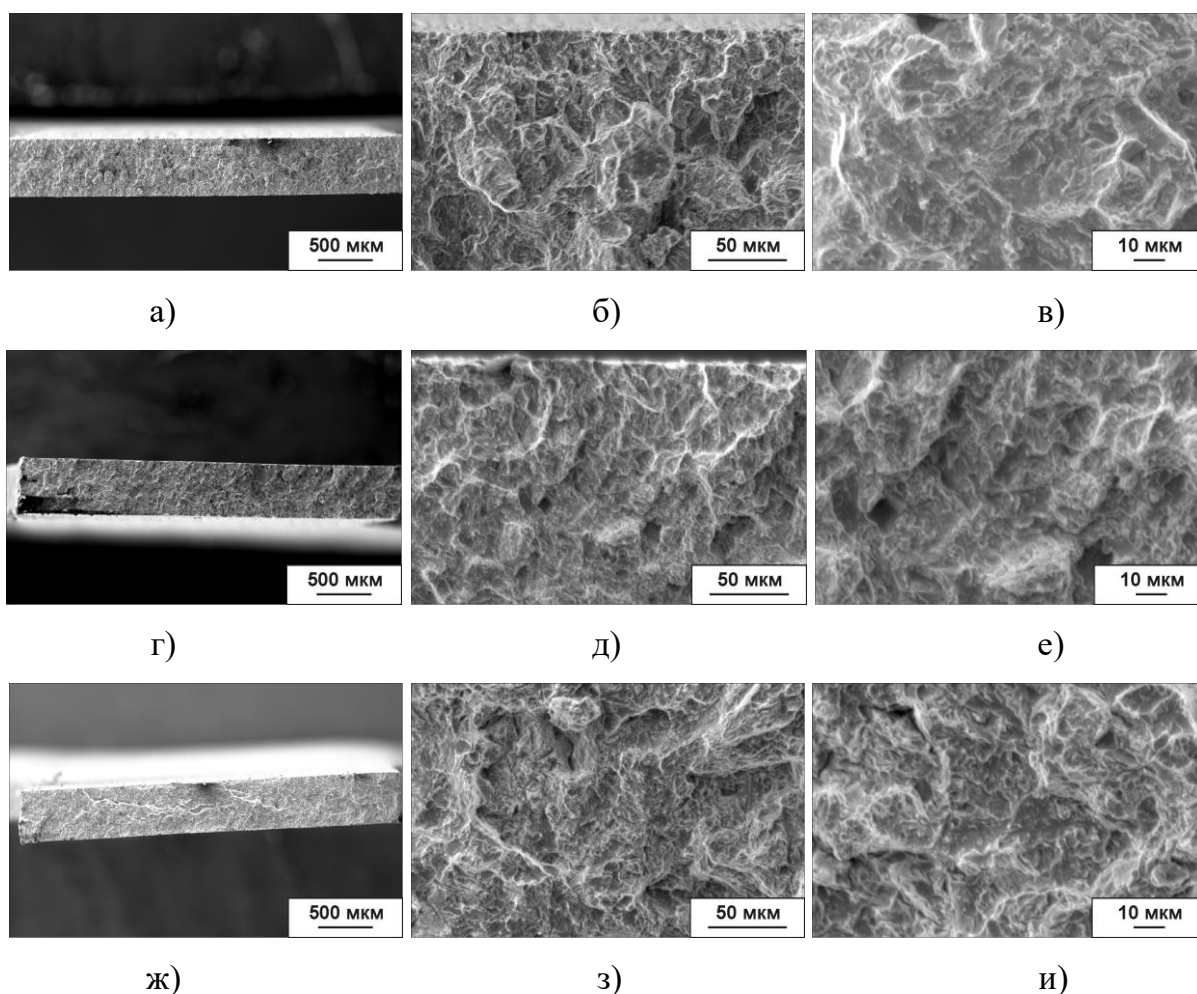


Рисунок 51 – Изломы разрывных образцов азотированной стали 08X17T после отжига при 450 °С (а, б, в); 575 °С (г, д, е); и 625 °С (ж, з, и)

Максимальная прочность азотированной стали 08X17T достигается при температуре отжига 575 °С (рисунок 50). Предел текучести $\sigma_{0,2}$ в 2,4, а предел прочности σ_B в 3 раза выше, чем в исходном не азотированном состоянии при относительном удлинении $\delta = 5\%$ (таблица 8, рисунок 50). Однако, структура стали после отжига 575 °С нестабильна. Поэтому для работы азотированной стали 08X17T в условиях повышенных температур необходим отжиг при 700 °С, при котором формируется стабильная структура с высокой прочностью ($\sigma_{0,2} = 943$ МПа, $\sigma_B = 547$ МПа) и пластичностью ($\delta = 16\%$). Диаграммы деформации при испытании на растяжение при температуре 700 °С образцов азотированной и отожжённой при 700 °С стали 08X17T показаны на рисунке 52. Видно, что предел текучести при 700 °С достигает $\sigma_{0,2} = 178$ МПа (в исходном состоянии 72 МПа), а предел прочности

$\sigma_B = 220$ МПа (в исходном состоянии 89 МПа), то есть в 2,4 – 2,5 раза выше, чем в исходном неазотированном состоянии.

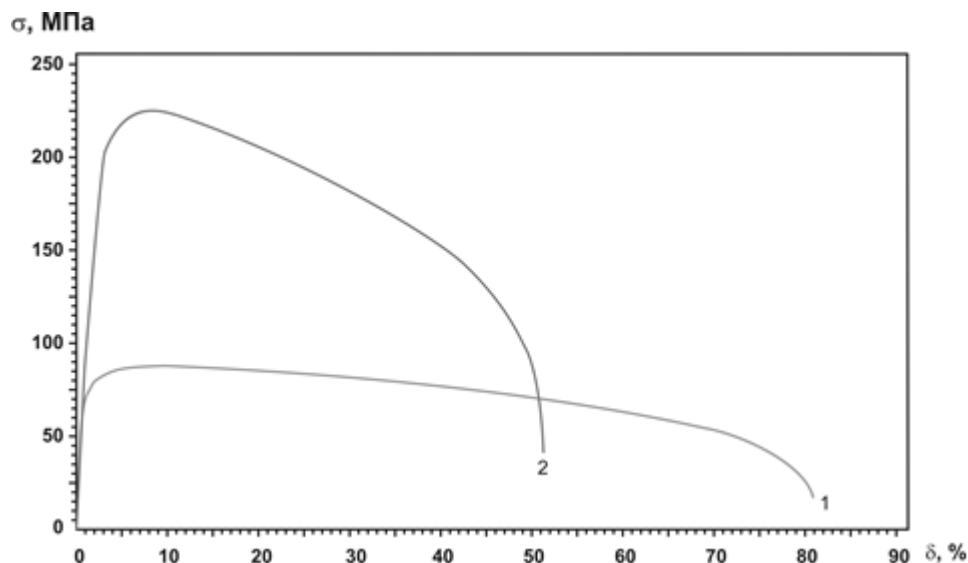


Рисунок 52 – Диаграммы деформации при испытании на растяжение при 700 °С образцов стали 08X17Т: 1 – в исходном состоянии; 2 – после азотирования и отжига 700 °С.

Таким образом, отжиг азотированной стали 08X17Т при температурах 400 – 700 °С позволяет варьировать предел текучести $\sigma_{0,2}$ при комнатной температуре в диапазоне от 547 МПа до 777 МПа, предел прочности σ_B от 943 до 1438 МПа при относительном удлинении δ от 5 до 16 %.

4.1.1 Чувствительность стали к надрезу

Известно, что концентраторы напряжения могут существенно снизить прочность и пластичность материала, чувствительность стали к надрезу возрастает с увеличением ее прочности. В связи с этим в работе была изучена чувствительность к надрезу стали 08X17Т после высокотемпературного объёмного азотирования при испытании на растяжение. Анализ механизмов и кинетики разрушения образцов в процессе испытаний осуществляли по измерениям акустической эмиссии (АЭ) по методике описанной в главе 2.

Для оценки влияния концентрации азота на чувствительность к надрезу образцы с концентратором напряжений для испытаний на растяжение из стали 08X17T подвергали высокотемпературному объёмному азотированию в течение 2 и 4 ч (охлаждение на воздухе) и последующему отжигу в вакууме при 700 °С в течение 5 ч. Массовая доля азота в образцах после азотирования в течение 2 и 4 ч составила $0,60 \pm 0,05$ и $0,75 \pm 0,05$ % масс., соответственно.

В качестве материала сравнения были испытаны образцы с надрезом из низколегированной стали 20ГЛ в двух состояниях. Первое состояние стали 20ГЛ (после нормализации) по уровню прочности $\sigma_B = 523$ МПа соответствовало стали 08X17T в неазотированном состоянии. Второе состояние стали 20ГЛ (после закалки) ($\sigma_B = 958$ МПа) соответствовало уровню прочности стали 08X17T после азотирования в течение 4 ч отжига при 700 °С. Образцы из стали 20ГЛ после закалки имели мартенситную структуру без упрочняющих частиц второй фазы, что отличало её от структуры с выделениями нитридов.

Чувствительность к надрезу оценивали по величине относительного изменения предела прочности образца с надрезом по сравнению с пределом прочности гладкого образца. Характерные диаграммы «нагрузка-удлинение» гладких образцов и образцов с надрезом с наложенными АЭ-диаграммами приведены на рисунках 53 – 55.

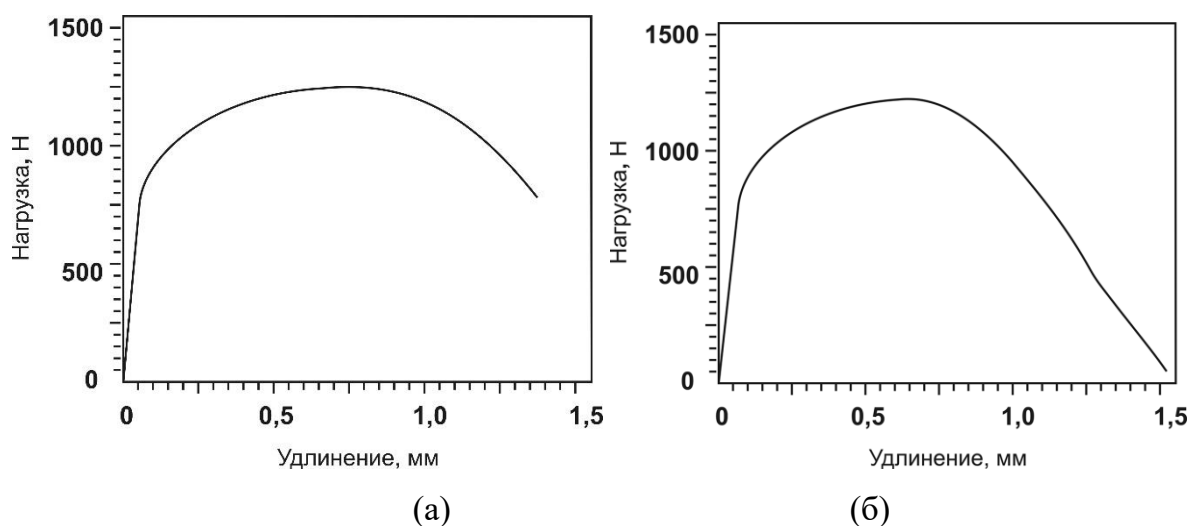
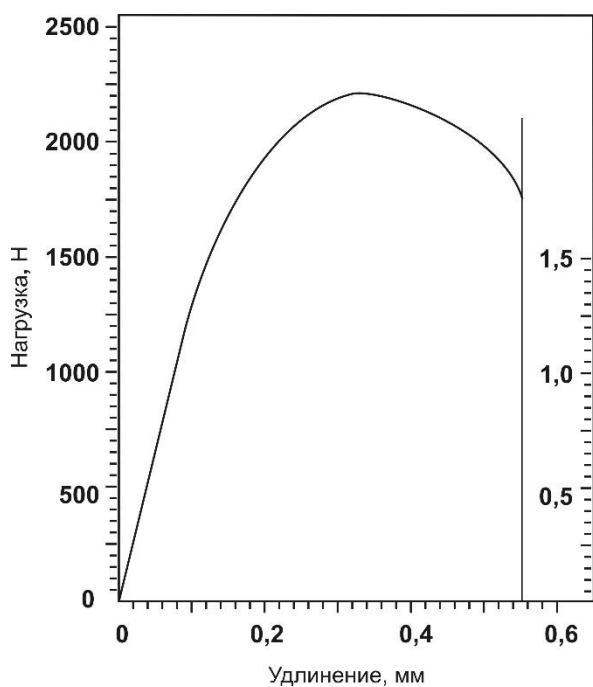
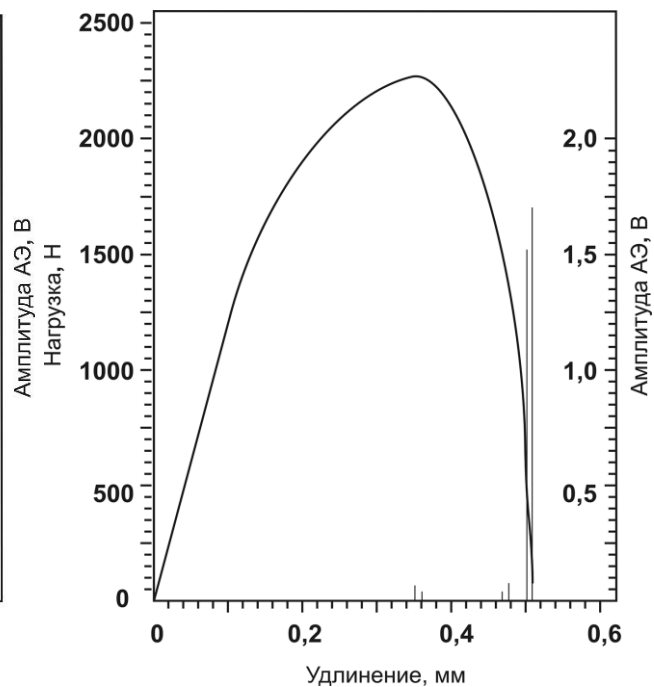


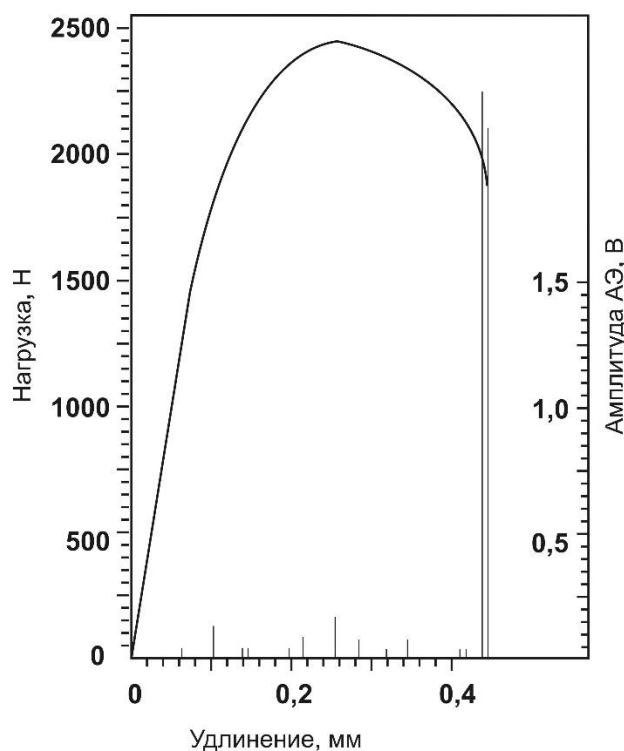
Рисунок 53 – Диаграммы «нагрузка-удлинение» для неазотированной стали 08X17T: а – гладкий образец; б – образец с надрезом



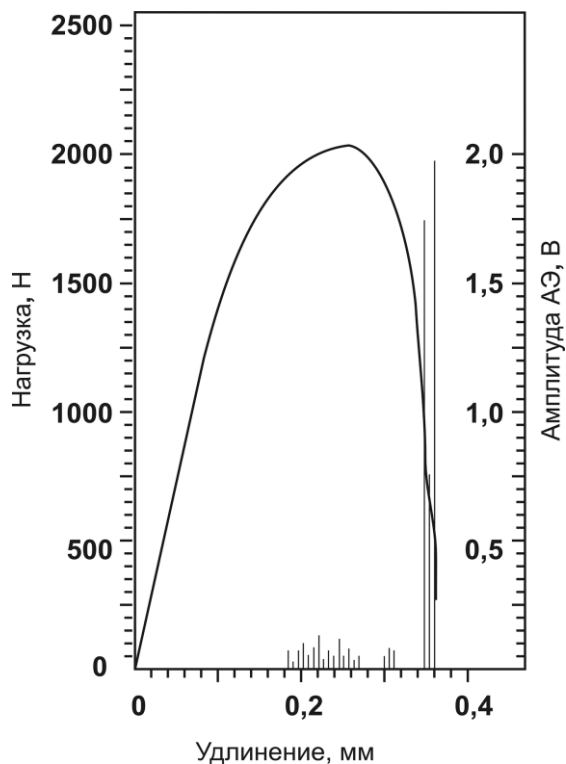
(а)



(б)



(в)

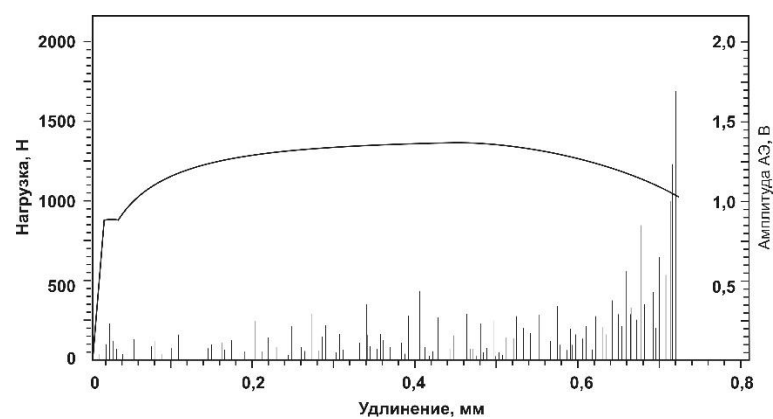


(г)

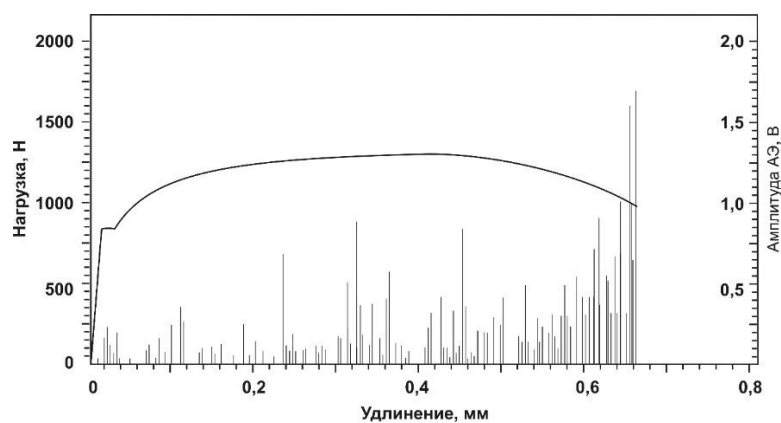
Рисунок 54 – Диаграммы «нагрузка-удлинение» и АЭ для азотированной стали

08X17T с содержанием азота 0,60 % (а, б) и 0,75 % (в, г):

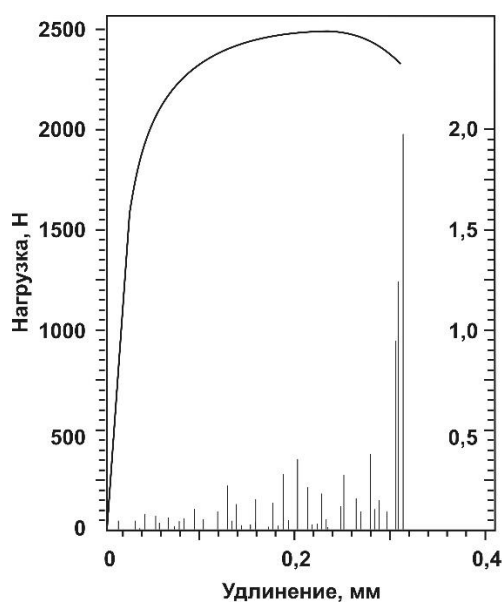
а, в – гладкие образцы; б, г – образцы с надрезом



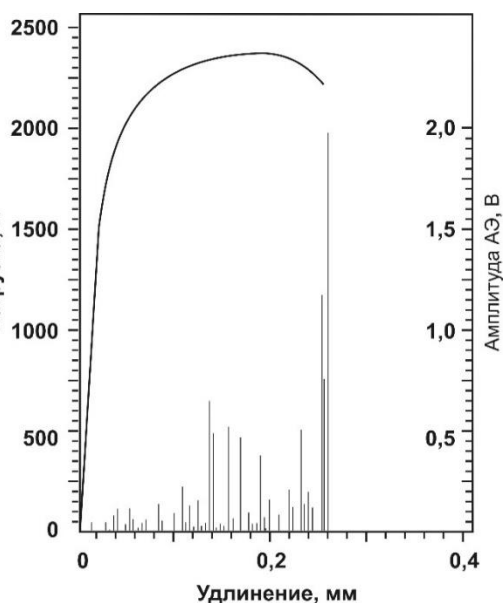
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 55 – Диаграммы «нагрузка-удлинение» и АЭ для нормализованной (а, б) и закаленной (в, г) стали 20ГЛ: а, в – гладкие образцы; б, г – образцы с надрезом

Испытания показали, что надрез не повлиял на прочность образцов стали 08Х17Т в исходном неазотированном состоянии и образцов с содержанием азота

0,60 %. При большем содержании азота (0,75 %) наличие концентратора напряжений привело к снижению предела прочности стали на 15 % по сравнению с результатами испытаний гладких образцов.

На стадии равномерной деформации всех азотированных образцов стали 08X17T на АЭ-диаграммах не зафиксировано сигналов АЭ, превышающих уровень шума, что свидетельствует об отсутствии трещинообразования. И только при образовании шейки наблюдали слабые сигналы АЭ (0,1 – 0,2 В), которые соответствовали образованию микротрещин, развитие которых приводило к образованию магистральной трещины и окончательному разрушению образцов. При окончательном разрушении образца зарегистрированы единичные сигналы АЭ большей амплитуды $\approx 1,5$ В для стали с массовой долей азота 0,60 % и 1,5 – 2,0 В для стали с более высоким содержанием азота (0,75 %) (рисунок 54 б, г).

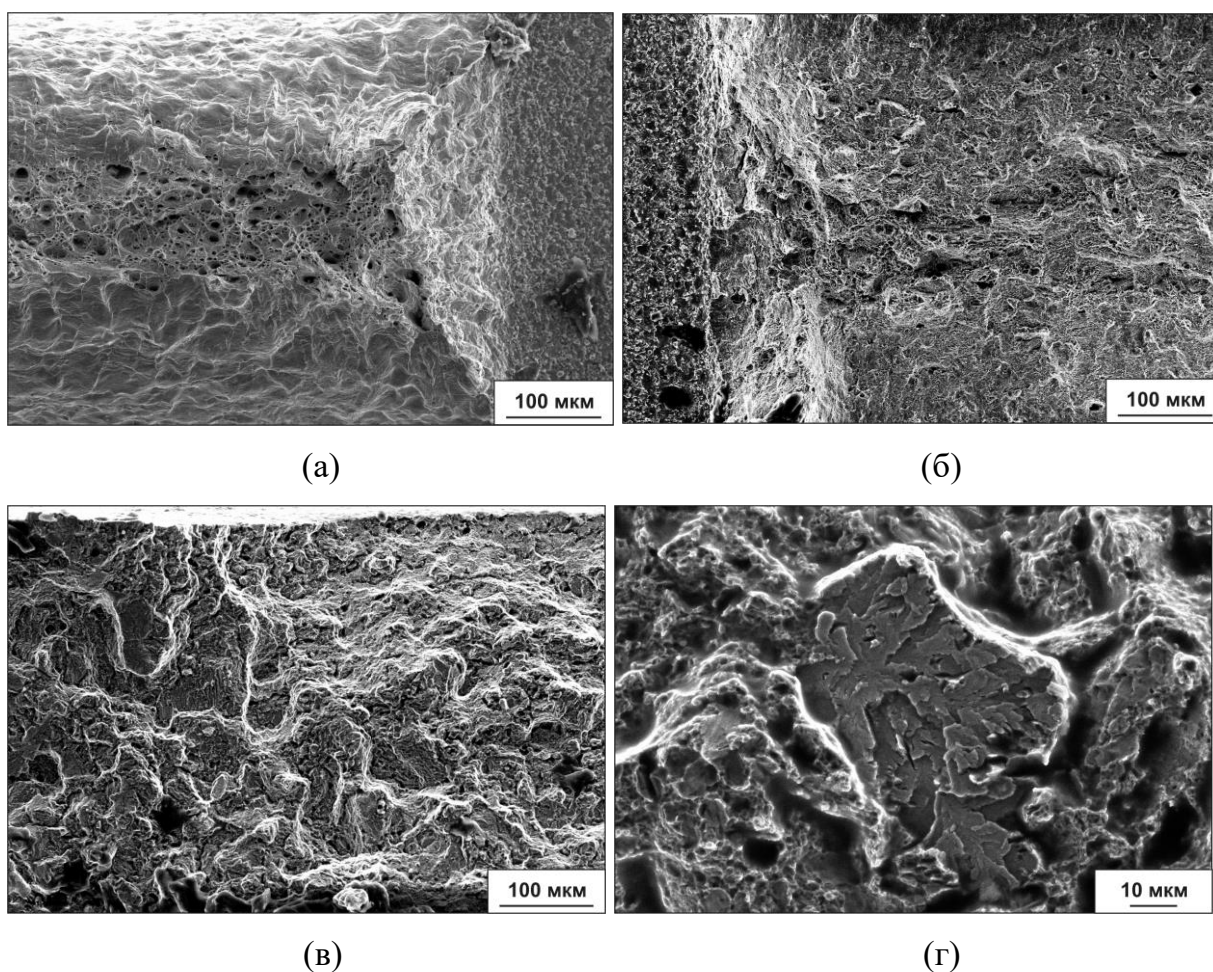


Рисунок 56 – Участок распространения трещины в изломе разрывных образцов с надрезом неазотированной (а) и азотированной стали 08X17T с содержанием азота 0,60 % (б) и 0,75 % (в, г)

У образцов стали 08X17T в исходном состоянии и после азотирования с массовой долей азота 0,60 % излом преимущественно вязкий ямочный (рисунок 56 б). В вершине надреза наблюдается зона пластической деформации, ее радиус меньше, чем для стали в исходном состоянии. Строение изломов образцов азотированной стали 08X17T с более высокой массовой долей азота (0,75 %) смешанное: наблюдаются участки хрупкого и вязкого ямочного разрушения (рисунок 56 в). В изломе непосредственно перед зоной долома выявлены единичные крупные (размером до 50 мкм) фасетки скола (рисунок 56 г). Их образование связано, по-видимому, с повышенной концентрацией азота в твердом растворе. В тоже время, при массовой доле азота в стали 0,75 %, обеспечивающей при азотировании существенное повышение прочности, разрушение при нагружении происходило со значительной пластической деформацией.

При испытании образцов с надрезом из стали 20ГЛ после нормализации зарождение трещин фиксируется уже на стадии равномерной пластической деформации, чему соответствуют импульсы АЭ амплитудой 0,8 – 1,0 В (рисунок 55 а). Затем сформированная макротрещина непрерывно растет с увеличением нагрузки. Этот процесс сопровождается интенсивной АЭ с сигналами амплитудой до 1,0 В. При достижении максимума на диаграмме «нагрузка-удлинение» и далее на стадии сосредоточенной деформации в шейке трещина развивается макроскачками, которые сопровождаются импульсами АЭ большой амплитуды (1,0 – 1,6 В).

При испытании образцов стали 20ГЛ в состоянии высокой прочности после закалки образование трещин фиксируется в зоне равномерной пластической деформации при более высоких нагрузках, чем после нормализации. Процесс трещинообразования сопровождается импульсами АЭ амплитудой 0,4 – 0,6 В (рисунок 55 б). После окончательного формирования магистральной трещины в образцах стали 20ГЛ после закалки, сопровождаемого несколькими импульсами АЭ, разрушение образца замедляется. После этого на АЭ-диаграммах регистрируются только редкие импульсы амплитудой менее 0,5 В. Окончательное разрушение образца сопровождается несколькими импульсами АЭ большой амплитуды ~2,0 В.

Наличие надреза в образцах стали 20ГЛ обоих состояний (нормализация и закалка) привело к снижению предела прочности по сравнению с испытанием

гладких образцов на 10 и 16 %, соответственно. Используемый метод и аппаратура измерения АЭ позволяет регистрировать старт трещинообразования при надрезе длиной 0,5 мм и толщиной 0,08 мм и наблюдать кинетику разрушения вне зависимости от уровня прочности и механизма упрочнения.

Проведенные испытания показали, что при одинаковом уровне прочности низкоуглеродистых сталей, упрочнение дисперсными частицами нитридов при высокотемпературном объёмном азотировании позволяет получить состояние материала менее чувствительное к концентраторам напряжений при статическом нагружении, чем в стали с твёрдорастворным упрочнением. Механизм упрочнения стали 08X17T после высокотемпературного объёмного азотирования и последующего отжига обеспечивает большее сопротивление трещинообразованию при испытании образцов с концентратором напряжений, чем закалка в стали 20ГЛ, при близком уровне прочности.

Таким образом, анализ чувствительности к надрезу показал, что повышение прочность стали 08X17T, по сравнению с исходным неазотированным состоянием, после высокотемпературного объёмного азотирования не повлияло на чувствительность к надрезу при содержании азота до 0,60 %. При повышении массовой доли азота с 0,60 до 0,75 % предел прочности стали при наличии концентратора напряжений снижается на 15 % по сравнению с испытаниями гладких образцов.

4.1.2 Циклическая прочность стали

Для изучения влияния высокотемпературного азотирования на циклическую прочность стали 08X17T образцы для циклических испытаний подвергали высокотемпературному объёмному азотированию при 1075 °С в течение 1 ч (охлаждение на воздухе) и последующему отпуску в вакууме при 700 °С в течение 5 ч. Содержание азота в стали после азотирования составило $0,50 \pm 0,05$ % (масс.). Результаты испытаний приведены в таблице 9, кривые усталости показаны на рисунке 57.

Азотирование и последующий отжиг по указанным режимам повышает циклическую прочность стали σ_B в 1,5 раза (рисунок 57, таблица 9). В области

ограниченной долговечности при циклических испытаниях наблюдался разброс экспериментальных данных (рисунок 57). Из таблицы 14 видно, что предел выносливости стали после азотирования и отжига повышается пропорционально повышению предела прочности при растяжении. Отношение σ_R/σ_B для стали как в исходном состоянии, так и после азотирования не изменяется и составляет 0,7.

Таблица 9 – Механические свойства стали 08X17T до и после азотирования

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	σ_R^* , МПа	σ_R/σ_B
Исходное	380	550	31	360	0,7
После азотирования и отжига	560	790	16	540	0,7

*Предел выносливости на базе 10^7 циклов.



Рисунок 57 – Кривые усталости стали 08X17T в исходном состоянии (1) и после азотирования (2)

Анализ изломов образцов показал, что при циклических испытаниях в условиях повторного растяжения в образцах стали в исходном неазотированном состоянии трещина зарождается с поверхности образца и на стадии стабильного роста распространяется веерообразно (рисунок 58 а, б). На этой стадии наблюдается характерный рельеф поверхности разрушения с типичными усталостными бороздками (рисунок 58 в, г). Стадия ускоренного роста трещины также

характеризуется развитым вязким рельефом (рисунок 58 *д, е*). На рисунке 58 *ж* область А соответствует стадии ускоренного роста усталостной трещины, а область Б – началу стадии статического долома по типично вязкому (ямочному) механизму (рисунок 58 *з*).

В изломах образцов после азотирования и отжига разрушение также всегда начинается с поверхности образца (рисунок 59 *а*). На начальной стадии развития усталостной трещины характер разрушения вязкий с наличием усталостных бороздок, но рельеф поверхности менее развит (рисунок 59 *б–г*). На стадии ускоренного роста усталостной трещины в изломах наблюдаются нерегулярные усталостные бороздки (рисунок 59 *д, е*). В зоне долома наблюдается вязкий ямочный излом (рисунок 59 *ж, з*). Размер ямок вязкого разрушения в азотированной стали значительно меньше, чем в изломах неазотированных образцов.

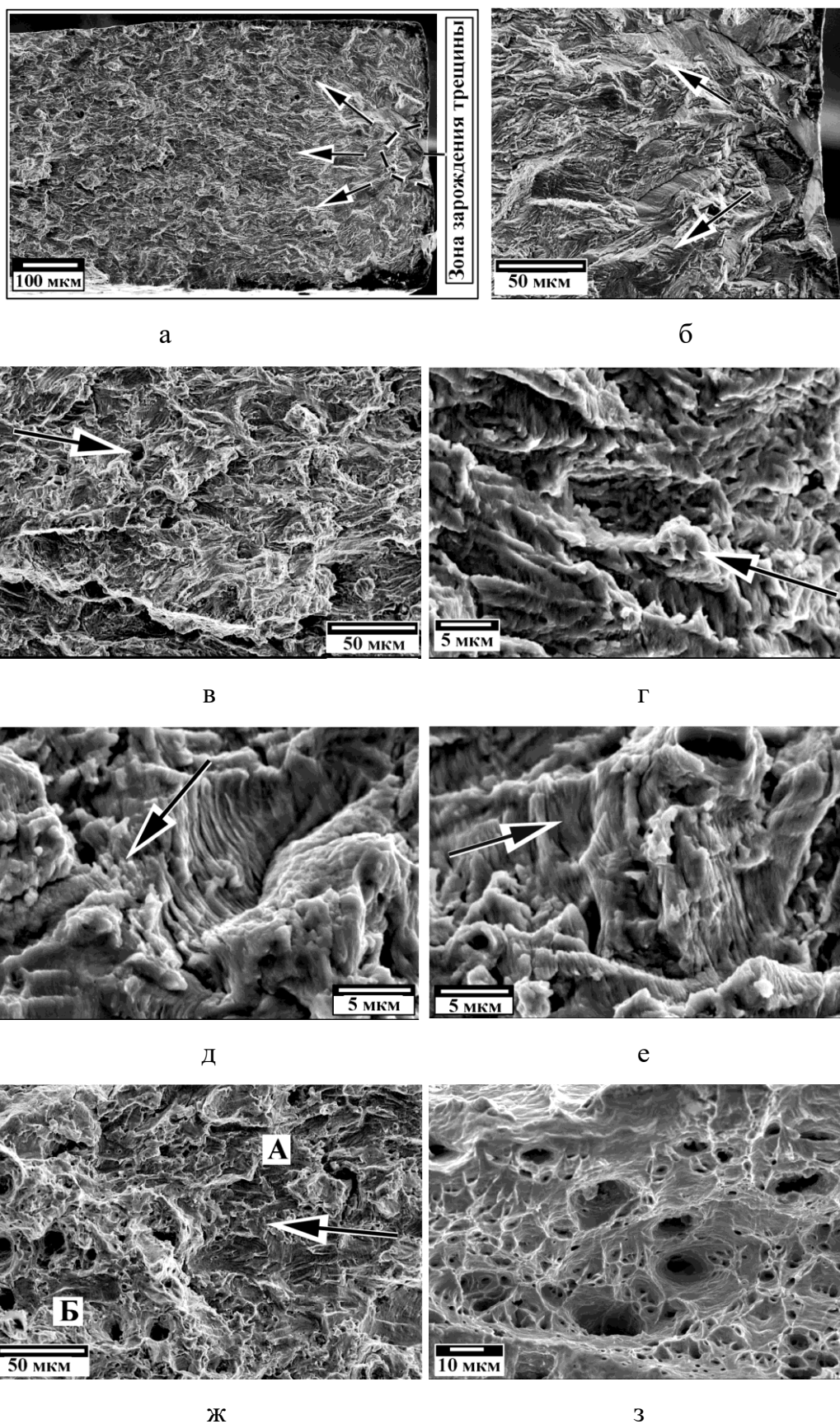


Рисунок 58 – Поверхность усталостного разрушения образцов из стали 08X17Т в исходном состоянии (стрелками показано направление развития усталостной трещины)

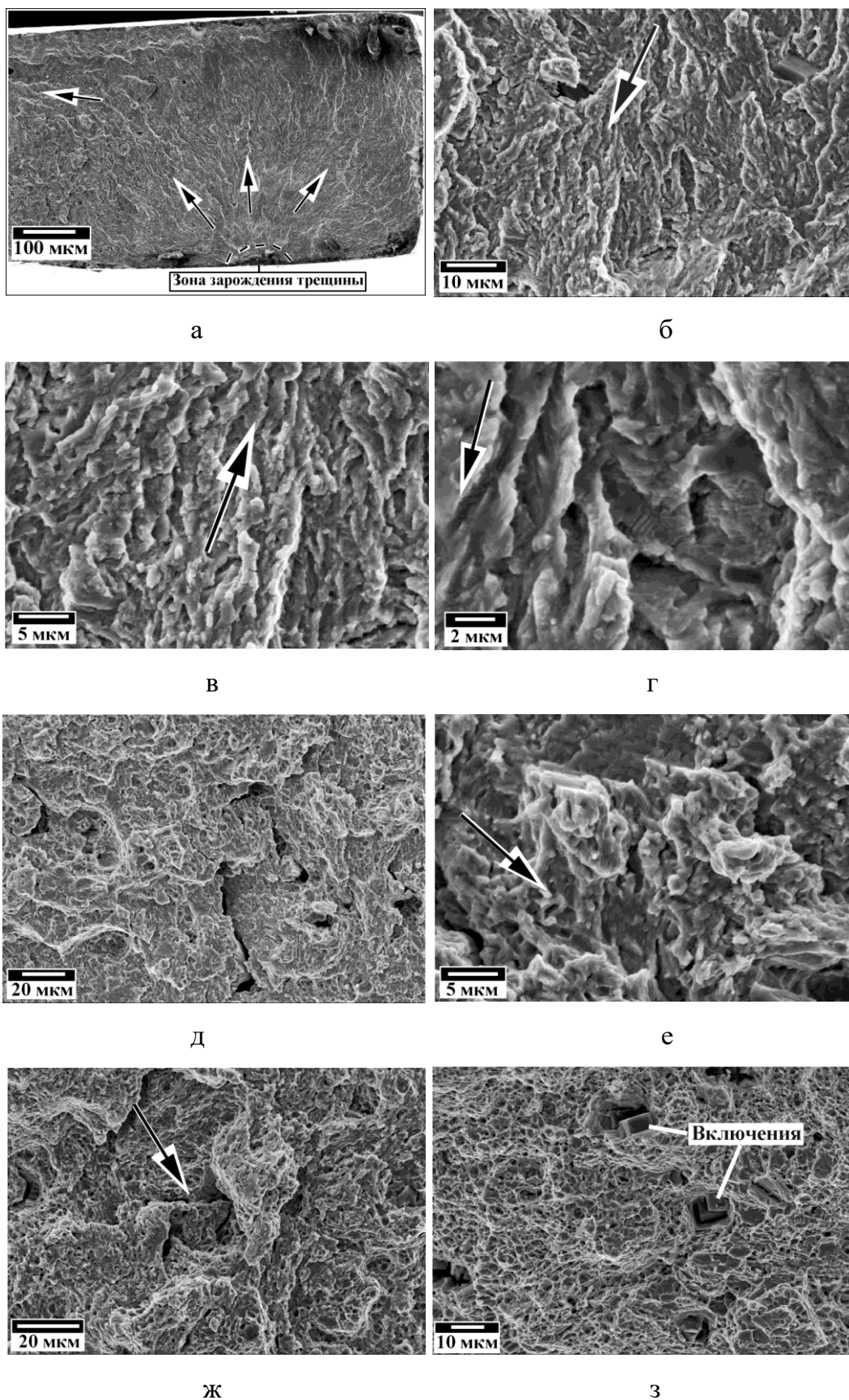


Рисунок 59 – Поверхность усталостного разрушения образцов из стали 08X17T после азотирования и отжига (стрелками показано направление развития усталостной трещины)

Итак, высокотемпературное объёмное азотирование при 1075 °С в течение 1 ч с последующим отжигом при 700 °С в течение 5 ч позволяет повысить циклическую прочность ферритной коррозионностойкой стали 08X17T в 1,5 раза по сравнению с исходным не азотированным состоянием.

4.2 Формирование структуры и механические свойства при отжиге азотированной стали 15X25T

Для определения влияния более высокого содержания хрома в составе ферритной стали на формирование структуры и механические свойства после высокотемпературного объёмного азотирования и последующего отжига были использованы образцы стали 15X25T, подвергнутые азотированию по режиму, определённому как оптимальный для стали 08X17T (азотирование при 1075 °С, 4 ч и отжиг при 700 °С, 5 ч). Концентрация азота в стали 15X25T после азотирования составила $C_N = 1,60 \pm 0,10$ % масс. Результаты испытаний на растяжение при температуре 20 и 700 °С приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты испытаний на растяжение при температуре 20 и 700 °С образцов стали 15X25T после азотирования и отжигов

Обработка	Температура испытаний, °С	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Исходный (до азотирования)	20	522 ± 13	410 ± 12	$42,0 \pm 4,0$
	700	78 ± 5	63 ± 6	$103,0 \pm 9,0$
Отжиг при $T = 700$ °С, 5 ч	20	978 ± 16	551 ± 14	$9,0 \pm 1,0$
	700	209 ± 9	149 ± 12	$56 \pm 5,0$
Отжиг при $T = 1075$ °С, 10 мин и при $T = 700$ °С, 5 ч	20	890 ± 10	524 ± 12	$24 \pm 3,0$

Микротвёрдость стали 15X25T после азотирования и отжига при 700 °С одинаковая по сечению образца и находится на уровне 335 – 360 HV (рисунок 60), что в 1,7 раза выше, чем в исходном состоянии. Высокая концентрация азота в стали 15X25T не приводит к существенному увеличению её микротвёрдости по сравнению со сталью 08X17T. Это связано с морфологией и размером частиц нитридной фазы Cr_2N . В стали 15X25T как и в стали 08X17T наблюдается периодическая ламинарная структура (пластины нитрида Cr_2N толщиной 110 ± 55 нм в ферритной матрице, см. рисунок 61), но в ней также присутствуют нитриды Cr_2N вытянутой формы длиной до 20 мкм, которые хорошо видны в изломах образцов (рисунок 56 б, г). Эти выделения формируются на этапе азотирования и укрупняются при дальнейшем охлаждении и отжиге. Их наличие и повышенная концентрация азота в приповерхностной области приводят к охрупчиванию и снижению пластичности. После азотирования и отжига при 700 °С предел прочности стали 15X25T составляет $\sigma_B = 978$ МПа, что несколько выше чем у стали 08X17T ($\sigma_B = 943$ МПа) после аналогичной обработки, а относительное удлинение, напротив, ниже $\delta = 9$ % ($\delta = 16$ % для стали 08X17T) (рисунок 62).

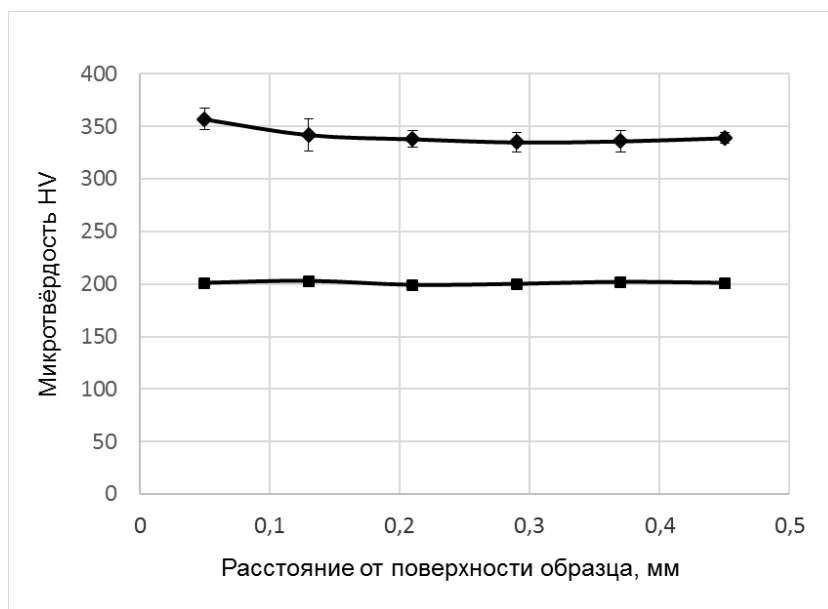
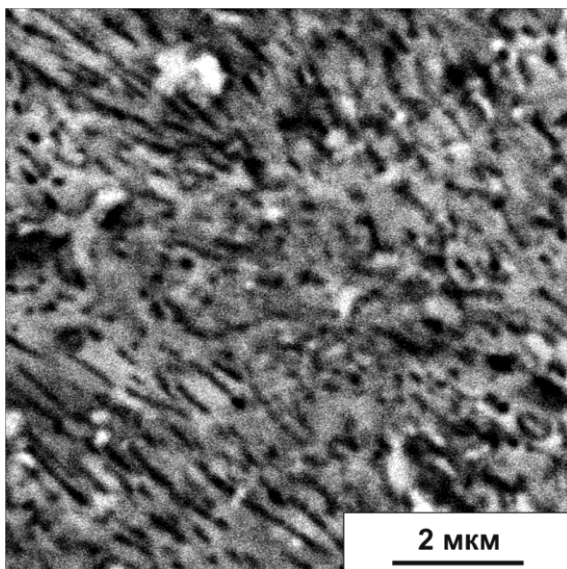


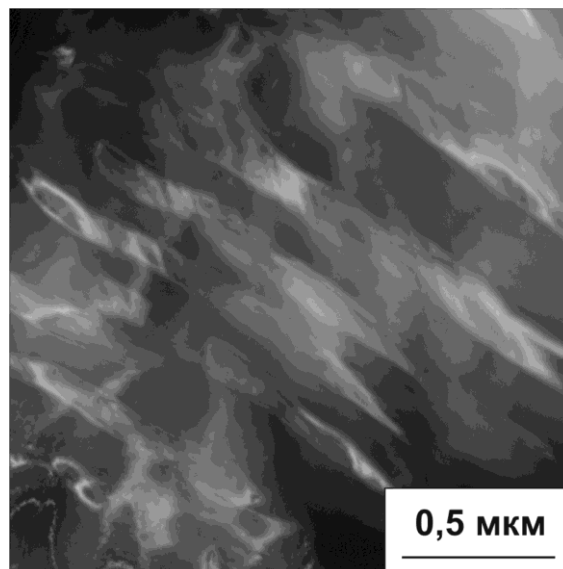
Рисунок 60 – Изменение микротвёрдости по сечению образцов стали 15X25T:

■ – в исходном состоянии; ◆ – после азотирования и отжига при 700 °С

($C_N = 1,60 \pm 0,10$ % масс.)



а)



б)

Рисунок 61 – Микроструктура стали 15X25Т после азотирования и отжига при 700 °С (а – СЭМ; б – ПЭМ)

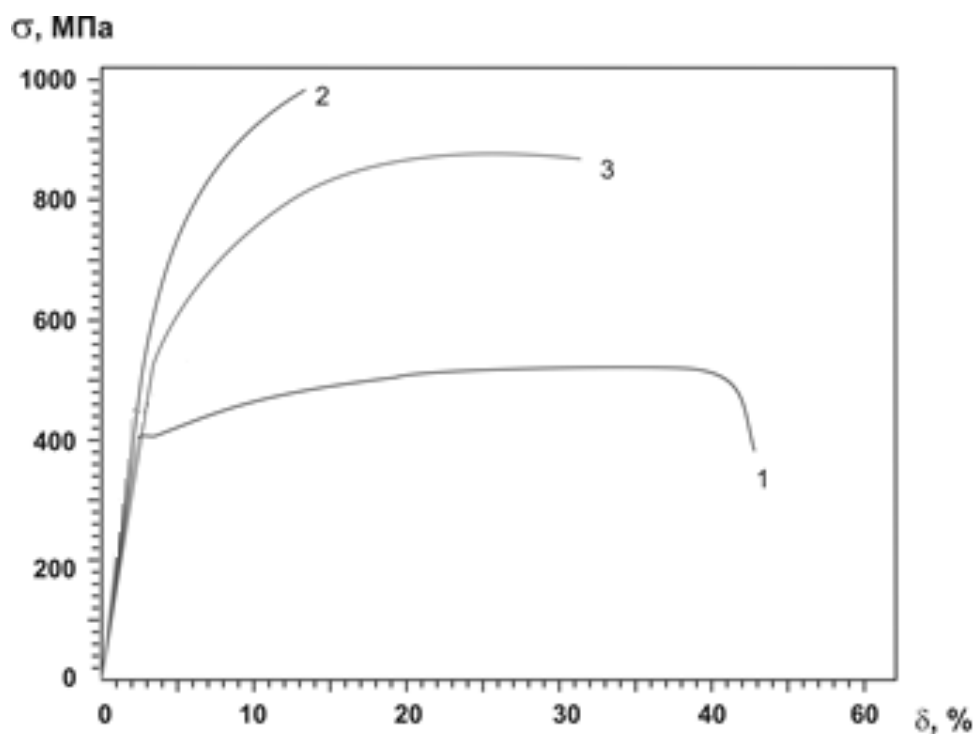
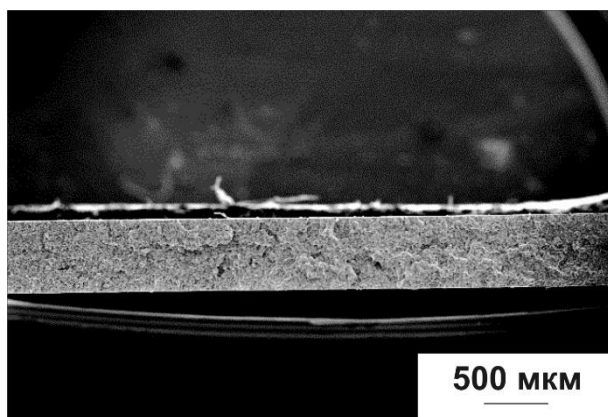


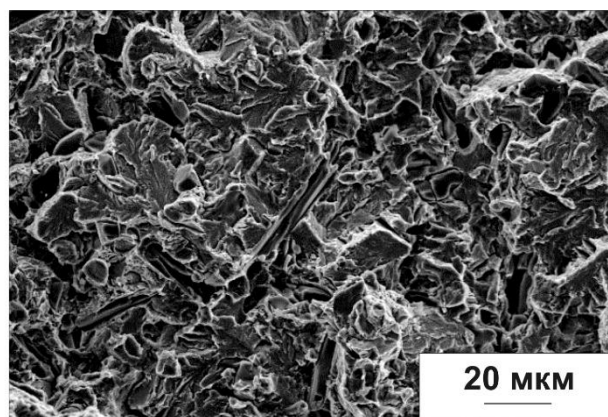
Рисунок 62 – Диаграммы деформации при испытании на одноосное растяжение при комнатной температуре образцов стали 15X25Т:

1 – в исходном рекристаллизованном состоянии; 2 – после азотирования и отжига при 700 °С в течении 5 ч; 3 – после азотирования, отжига в вакууме при 1075 °С в течении 10 мин и отжига при 700 °С в течении 5 ч

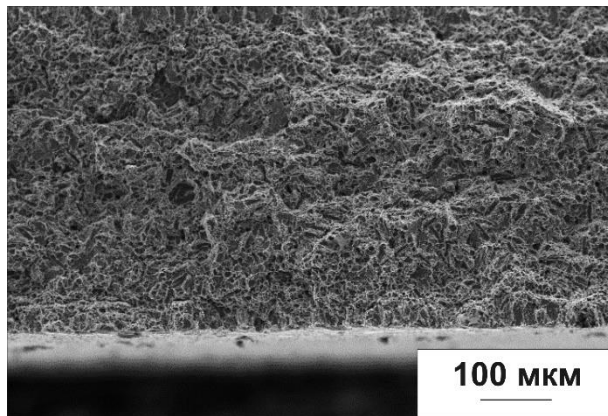
Для повышения пластичности образцов стали 15Х25Т после азотирования перед окончательным отжигом применяли дополнительную операцию – промежуточный дегазационный отжиг в вакууме при температуре азотирования 1075 °С в течение 10 мин. Это позволило увеличить относительное удлинение δ с 9 до 24 % при некотором снижении предела прочности σ_B до 890 МПа за счёт уменьшения концентрации азота в приповерхностных областях образцов.



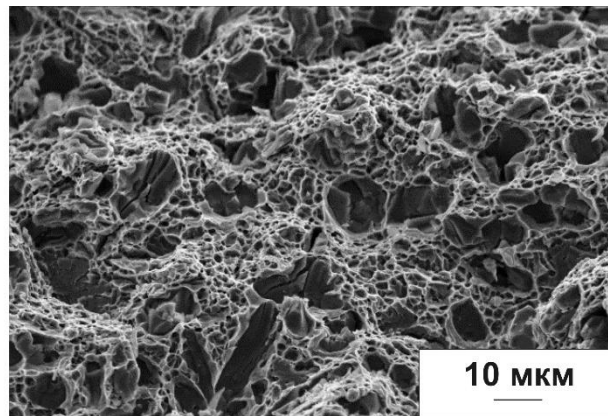
а)



б)



в)



г)

Рисунок 63 – Изломы разрывных образцов азотированной стали 15Х25Т после отжига при 700 °С (а, б); после промежуточного отжига в вакууме при 1075 °С в течении 10 мин и отжига при 700 °С (в, г)

Поверхность изломов разрывных образцов на макроуровне после всех режимов термической обработки плоская, разрушение происходит отрывом под углом 90° к направлению растягивающей нагрузки (рисунок 63 а, в). В изломах

образцов после отжига при температуре 700°С присутствуют участки вязкого и хрупкого разрушения. Также видны крупные нитриды и вторичные трещины на них (рисунок 63 б). После обработки с использованием дегазационного отжига разрушение происходит преимущественно по вязкому ямочному механизму, а участки хрупкого разрушения наблюдаются только вблизи крупных нитридов Cr_2N .

Типичные диаграммы деформации при испытании на одноосное растяжение при 700 °С показаны на рисунке 64. Предел прочности при 700 °С стали 15Х25Т после азотирования и отжига в 2,7 раза выше, чем в исходном состоянии ($\sigma_{\text{в}} = 78,0$ МПа) и равен $\sigma_{\text{в}} = 209,0$ МПа, что почти совпадает с пределом прочности стали 08Х17Т ($\sigma_{\text{в}} = 220,0$ МПа) обработанной по аналогичному режиму.

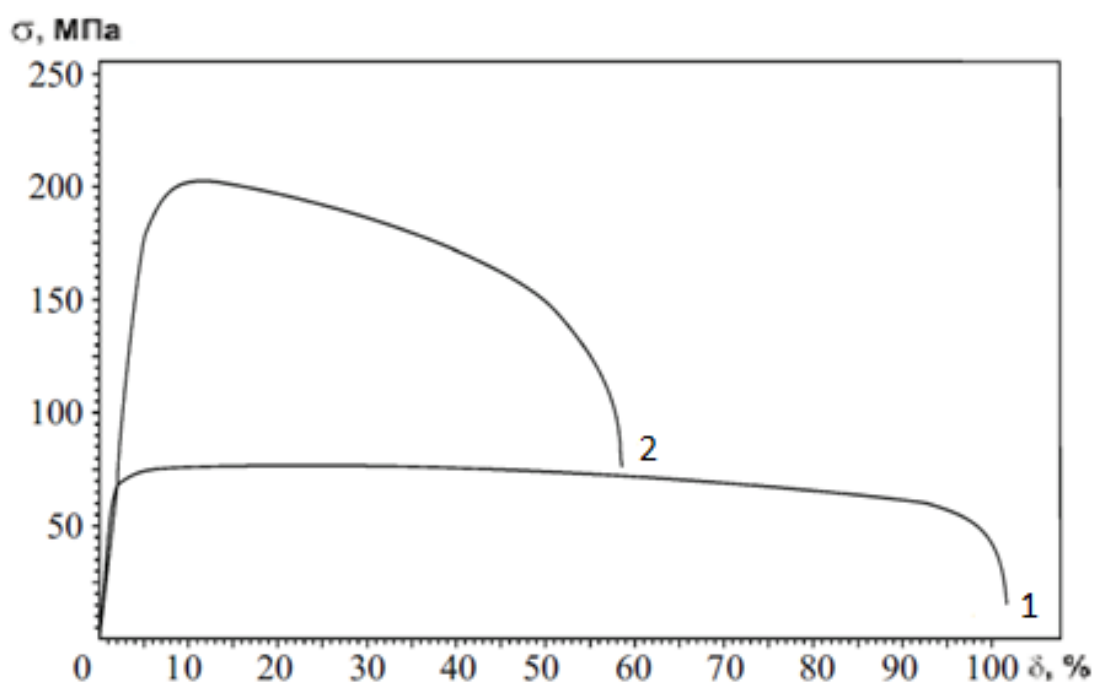


Рисунок 64 – Диаграммы деформации при испытании на одноосное растяжение при 700 °С образцов стали 15Х25Т: 1 – в исходном состоянии; 2 – после азотирования и отжига 700 °С.

Таким образом, более высокое содержание хрома в стали 15Х25Т после высокотемпературного азотирования и отжига при 700 °С в отличие от стали 08Х17Т приводит к формированию в структуре крупных нитридов, что вызывает охрупчивание и снижение пластичности, при той же прочности при комнатной и повышенной температуре, что и у стали 08Х17Т после такой же обработки.

Пластичность стали повышается при использовании дополнительного дегазационного отжига в вакууме в течение 10 мин при температуре 1075 °С между операциями азотирования и окончательного отжига.

4.3 Особенности формирования структуры и механические свойства ферритных сплавов с ванадием и цирконием после высокотемпературного азотирования и отжига

Для изучения влияния ванадия на формирование структуры и механические свойства при высокотемпературном объёмном азотировании и последующем отжиге использовали образцы сплава Fe-20Cr-5V, которые подвергали азотированию при 1075 °С в течении 2 и 4 ч и отжигу при температуре 700 °С. Результаты испытаний на одноосное растяжение представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты испытаний на растяжение образцов сплава Fe-20Cr-5V после азотирования и отжига

Обработка	Температура испытаний, °С	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Исходный (до азотирования)	20	522 ± 12	324 ± 10	$29,0 \pm 3,0$
	700	76 ± 8	65 ± 6	$120 \pm 9,0$
Азотирование при $T = 1075$ °С 4 ч и отжиг при $T = 700$ °С ($C_N = 1,7 \pm 0,10$ % масс)	20	923 ± 13	552 ± 10	$5 \pm 1,0$
	700	185 ± 7	140 ± 12	$60 \pm 6,0$
Азотирование при $T = 1075$ °С 2 ч и отжиг при $T = 700$ °С ($C_N = 2,4 \pm 0,10$ % масс)	20	756 ± 14	432 ± 12	$8 \pm 1,0$

Присутствие ванадия в сплаве Fe-20Cr-5V изменяет структуру и механические свойства после высокотемпературного объёмного азотирования по сравнению со

сталями 08X17T и 15X25T. В нём уже в процессе азотирования образуются крупные нитриды ванадия VN диаметром 4 ± 2 мкм (рисунок 37). Гораздо более мелкие нитриды хрома Cr₂N начинают выделяться на этапе охлаждения (толщиной менее 50 нм) и последующего отжига (толщиной менее 200 нм) в том случае, если концентрация азота в сплаве превышает 1,33 %, что требуется для связывания всего ванадия в нитриды. Отжиг при 700 °C после азотирования приводит к выделению нитридов хрома в количестве, зависящем от концентрации азота. По данным рентгеновской дифрактометрии, при концентрации азота в сплаве $C_N = 1,7 \pm 0,10$ % масс. объёмная доля нитридов хрома составляет 3,6 %, а нитридов ванадия 8,3 %. При концентрации азота $C_N = 2,4 \pm 0,10$ % масс. объёмная доля нитридов хрома возрастает до 8,8 %, при этом объёмная доля нитридов ванадия остаётся на том же уровне (таблица 12). Выделившиеся при отжиге 700 °C нитриды хрома длиной и шириной 200 – 750 и 20 – 150 нм, соответственно, располагаются преимущественно в теле ферритного зерна (рисунок 65).

Таблица 12 – Результаты фазового анализа методом рентгеновской дифрактометрии сплава Fe-20Cr-5V после азотирования и отжига

Режим химико-термической обработки	Фаза	Объёмная доля, %
Азотирование при T = 1075 °C 2 ч и отжиг при T = 700 °C ($C_N = 1,7 \pm 0,10$ % масс)	α -Fe	$88,1 \pm 0,5$
	VN	$8,3 \pm 0,5$
	Cr ₂ N	$3,6 \pm 0,5$
Азотирование при T = 1075 °C 4 ч и отжиг при T = 700 °C ($C_N = 2,4 \pm 0,10$ % масс)	α -Fe	$82,8 \pm 0,5$
	VN	$8,4 \pm 0,5$
	Cr ₂ N	$8,8 \pm 0,5$

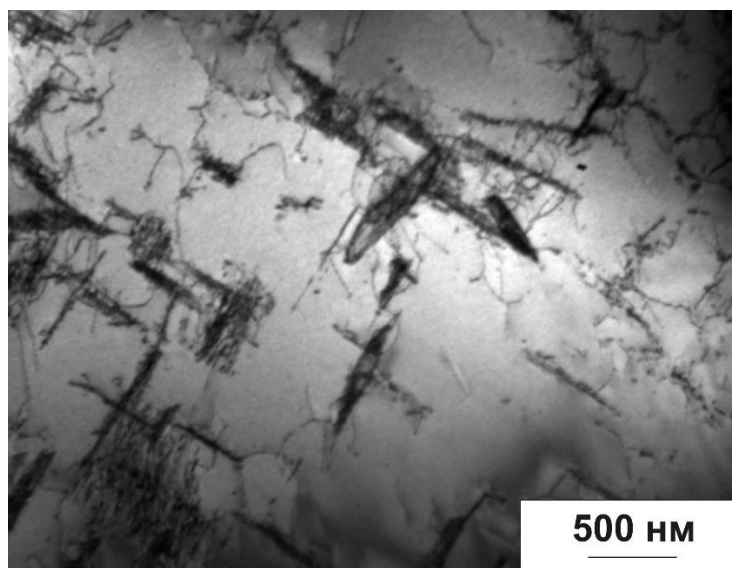


Рисунок 65 – Нитриды хрома Cr_2N в сплаве Fe-20Cr-5V после азотирования при 1075 °C и отжига при 700 °C

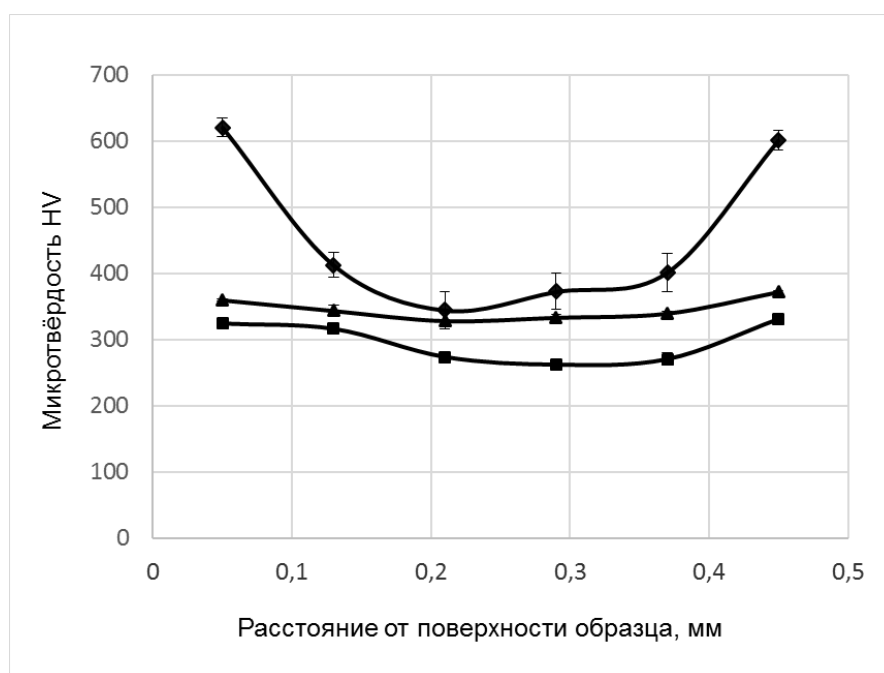


Рисунок 66 – Изменение микротвёрдости по сечению образцов сплава Fe-20Cr-5V после высокотемпературного азотирования при 1075 °C: ♦ – выдержка 4 ч, охлаждение на воздухе; ▲ – выдержка 4 ч, отжиг при 700 °C, 5 ч ($C_N = 2,4 \pm 0,10$ % масс.); ■ – выдержка 2 ч, отжиг при 700 °C ($C_N = 1,7 \pm 0,10$ % масс.)

Результаты измерения микротвёрдости по сечению образцов свидетельствует о высокой однородности материала после азотирования и отжига. После азотирования в течение 4 ч и отжига при 700 °C микротвёрдость сплава находится

на уровне 346 ± 17 HV (рисунок 66), что соответствует уровню микротвёрдости сталей 08X17T и 15X25T после аналогичной обработки.

Крупные нитриды ванадия VN диаметром 4 ± 2 мкм не обеспечивают дисперсионного упрочнения и отрицательно влияют на пластичность сплава. Повышение прочности сплава преимущественно связано с выделением дисперсных нитридов хрома. При концентрации азота 2,4 % предел текучести и предел прочности составляют 552 и 923 МПа, соответственно (т.е. увеличиваются в 1,8 и 1,9 раз по сравнению с исходным состоянием). При этом относительное удлинение δ падает до 8 % при концентрации азота $C_N = 1,70$ % и до 5 % при концентрации азота 2,4 % (рисунок 67, таблица 11).

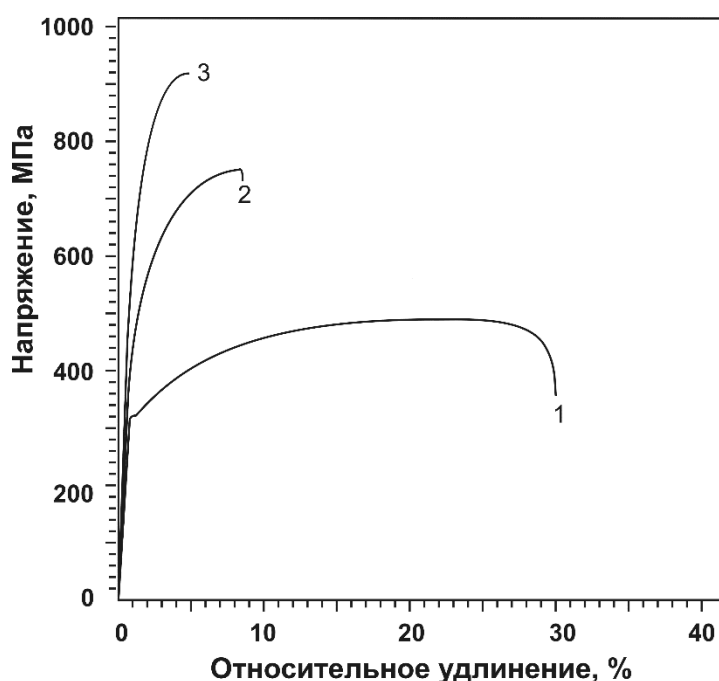


Рисунок 67 – Диаграммы деформации сплава Fe-20Cr-5V: 1 – исходное состояние;
2 – азотирование ($T = 1075$ °C, 2 ч) и отжиг ($T = 700$ °C) ($C_N = 1,70$ %);
3 – азотирование ($T = 1075$ °C, 4 ч) и отжиг ($T = 700$ °C) ($C_N = 2,40$ %)

Разрушение образцов сплава при растяжении происходит по хрупкому механизму. В изломах видны фасетки скола и крупные вторичные трещины (рисунок 68).

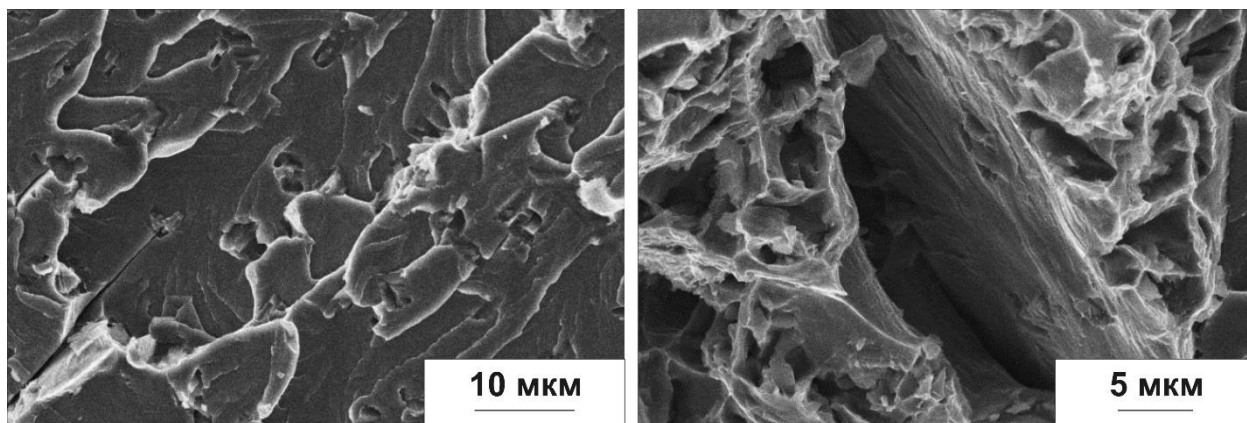


Рисунок 68 – Изломы разрывных образцов азотированного сплава Fe-20Cr-5V после отжига при 700 °C ($C_N = 1,66 \%$)

Испытания на одноосное растяжение при температуре 700 °C показали, что сплав Fe-20Cr-5V после азотирования и отжига при 700 °C упрочняется относительно исходного состояния, при этом предел прочности возрастает до $\sigma_B = 185,0$ МПа (рисунок 69).

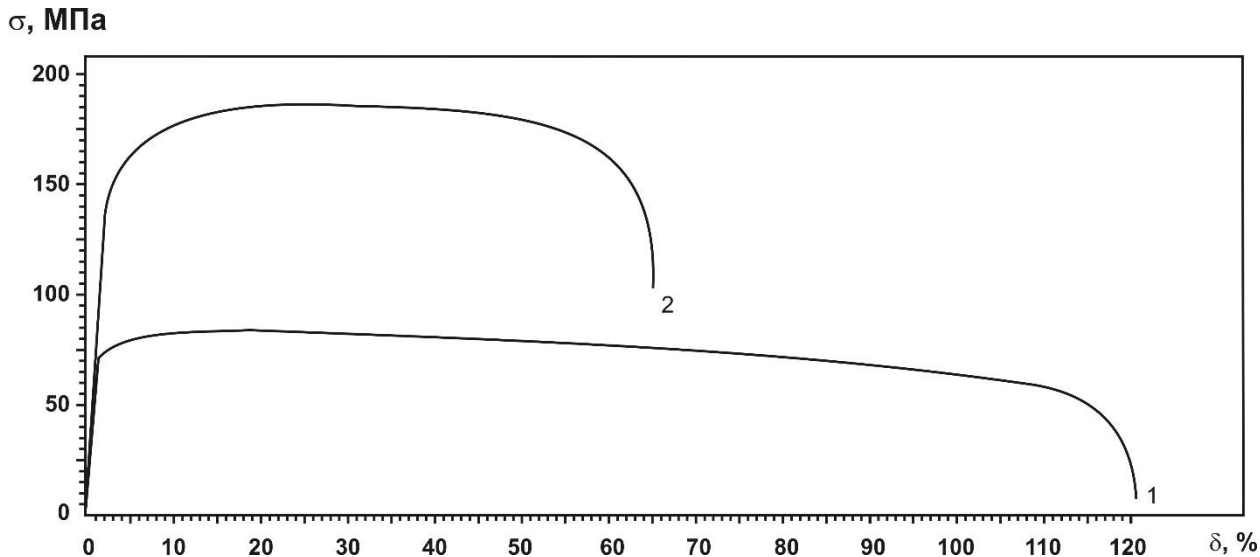


Рисунок 69 – Диаграммы деформации при растяжении образцов сплава Fe-20Cr-5V при 700 °C: 1 – в исходном состоянии; 2 – после азотирования и отжига 700 °C

Таким образом, присутствие ванадия в сплаве Fe-20Cr-5V приводит при азотировании к образованию крупных нитридов ванадия и не способствует

повышению прочности, а увеличение прочности сплава в процессе отжига связано исключительно с выделением дисперсных нитридов хрома.

Для изучения совместного влияния ванадия и циркония на формирование структуры и механические свойства при высокотемпературном объёмном азотировании и последующем отжиге использовали образцы сплава Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr, которые подвергали азотированию при $T = 1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 4 ч и отжигу при различных температурах. Результаты испытаний на одноосное растяжение представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты испытаний на одноосное растяжение образцов сплава Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr после азотирования и отжига

Обработка	Температура испытаний, $^{\circ}\text{C}$	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Исходный (до азотирования)	20	540 ± 12	374 ± 8	$20,0 \pm 2,0$
	700	81 ± 6	68 ± 7	$115,0 \pm 12,0$
Азотирование при $T = 1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 ч и отжиг при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч ($C_N = 1,96 \pm 0,09\text{ \% масс}$)	20	717 ± 9	457 ± 10	$2,0 \pm 0,5$
	700	190 ± 10	126 ± 11	$98,0 \pm 11,0$
Азотирование при $T = 1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 ч и отжиг при $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин и при $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч ($C_N = 1,96 \pm 0,09\text{ \% масс}$)	20	1000 ± 14	814 ± 16	$1,5 \pm 0,5$

При азотировании и отжиге сплава Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr ($C_N = 1,96 \pm 0,09\text{ \%}$) с ванадием и цирконием происходит выделение нитридов циркония ZrN и нитридов хрома Cr_2N . Цирконий является более сильным нитридообразующим элементом, чем ванадий. В его присутствии при данных концентрациях нитриды ванадия не образуются, что подтверждается данными рентгеновской дифрактометрии (таблица 14).

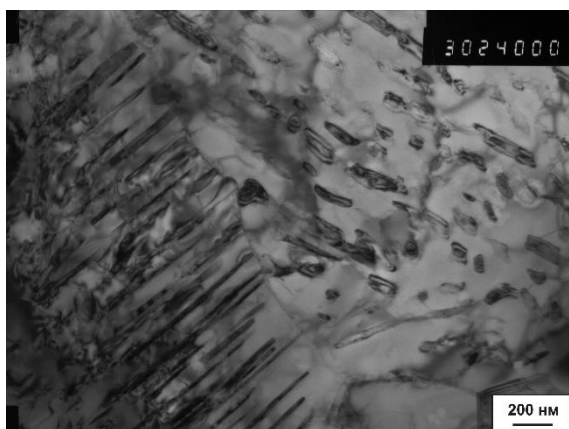
Таблица 14 – Результаты фазового анализа методом рентгеновской дифрактометрии сплава Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr после азотирования и отжига

Режим химико-термической обработки	Фаза	Объемная доля, %
Азотирование при $T = 1075\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 ч Отжиг при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч	$\alpha\text{-Fe}$	$88,5 \pm 0,5$
	Cr_2N	$9,6 \pm 0,5$
	ZrN	$1,9 \pm 0,5$
Азотирование при $T = 1075\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 ч Нагрев при $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин Отжиг при $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч	$\alpha\text{-Fe}$	$88,0 \pm 0,5$
	Cr_2N	$10,0 \pm 0,5$
	ZrN	$2,0 \pm 0,5$

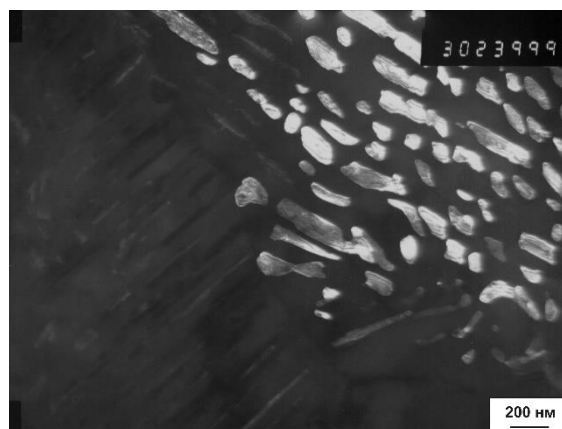
Для сплава Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr были опробованы два режима отжига сплава после азотирования. Первый – при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, как и для всех остальных сплавов, второй – двойной отжиг при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин и далее при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч. Объёмные доли нитридов хрома и нитридов циркония после обработки по этим двум режимам значительно не отличаются и составляют 10 и 2 %, соответственно (таблица 14).

После отжига при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ нитриды хрома Cr_2N имеют пластинчатую форму с толщиной пластин 60 – 190 нм и одинаково ориентированы в пределах одного зерна феррита (рисунок 70), как и в сталях 08X17T и 15X25T. При этом микротвёрдость составляет $353 \pm 15\text{ HV}$ по всему сечению образца (рисунок 72).

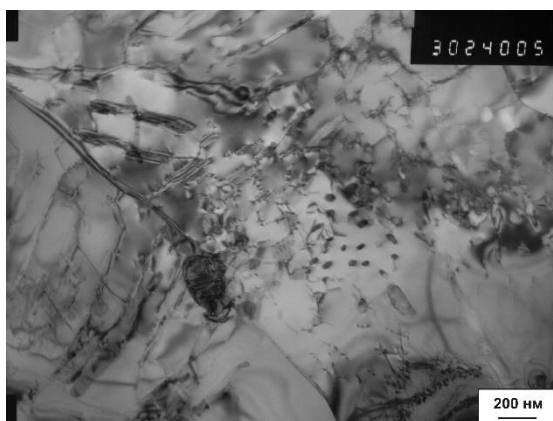
После отжига по второму режиму ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) выделяются частицы Cr_2N глобулярной формы различного размера. При $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ выделяются частицы диаметром 140 – 290 нм, а при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ дополнительно выделяются частицы диаметром 15 – 40 нм (рисунок 71). В этом случае микротвёрдость возрастает до $407 \pm 19\text{ HV}$ (рисунок 72).



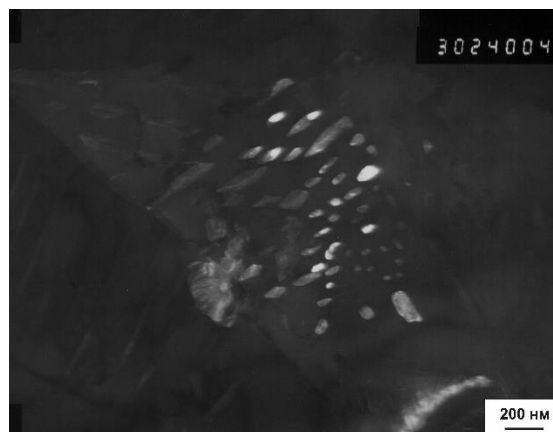
(a)



(б)



(в)



(г)

а, в) светлое поле; б, г) темное поле

Рисунок 70 – Микроструктура сплава Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr после азотирования при 1075 °С, 4 ч и отжига при 700 °С, 5 ч

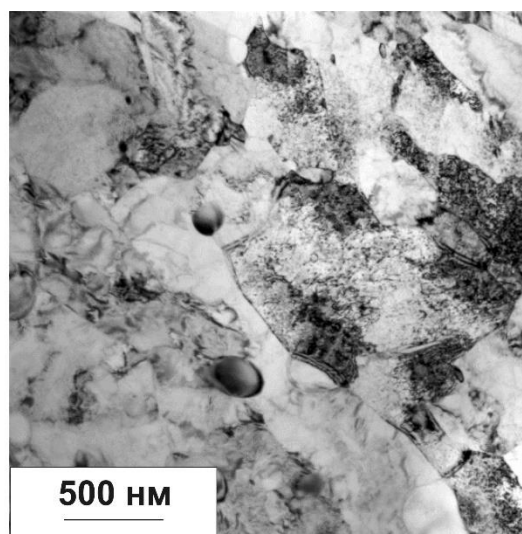
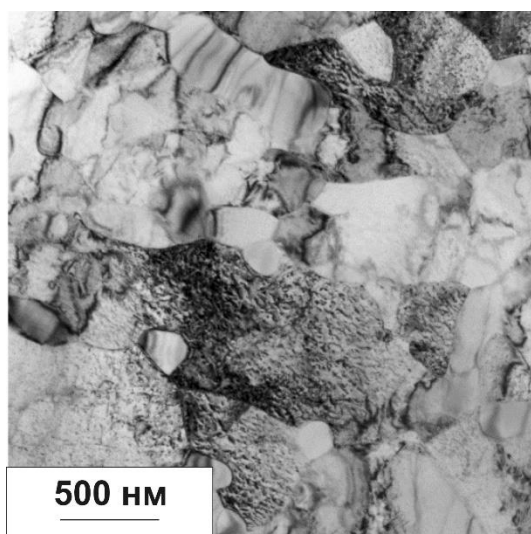


Рисунок 71 – Микроструктура сплава Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr после азотирования при 1075 °С, отжига при 900 °С, 30 мин и отжига при 550 °С, 5 ч

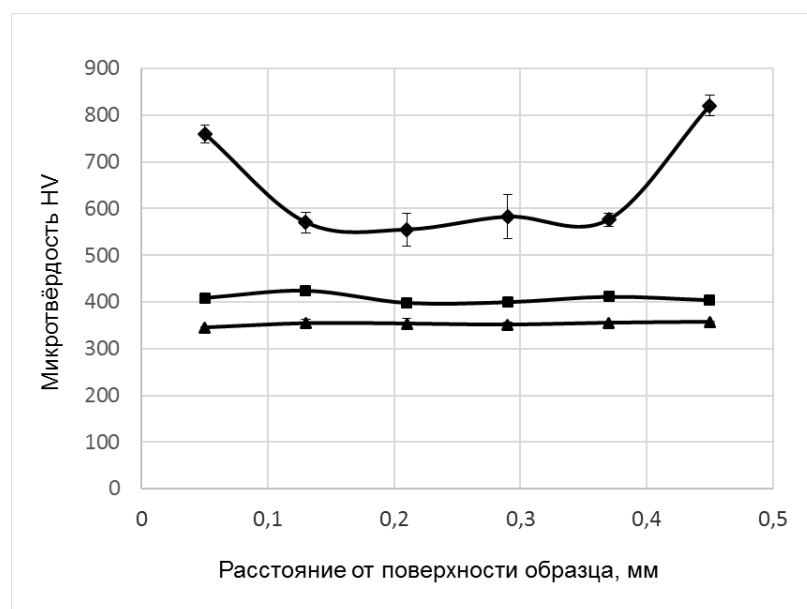
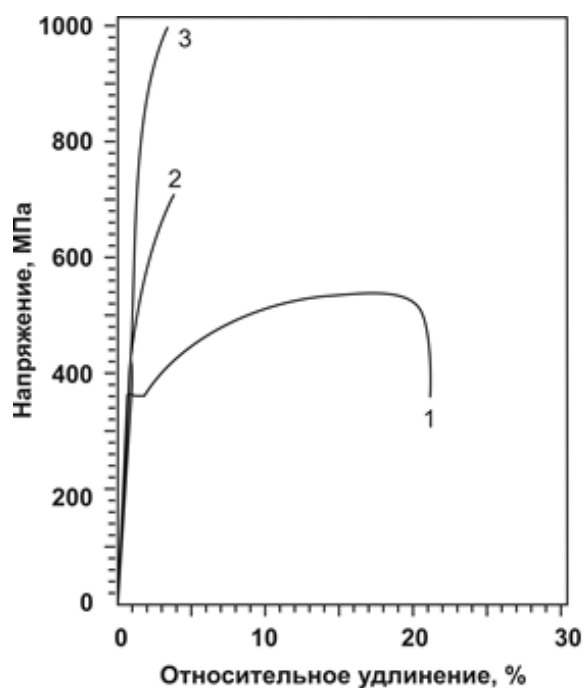


Рисунок 72 – Изменение микротвёрдости по сечению образцов сплава Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr после высокотемпературного азотирования при 1075 °C в течение 4 ч ($C_N = 1,96 \pm 0,09$ %): \blacklozenge – охлаждение на воздухе; \blacktriangle – отжиг при 700 °C, 5 ч; \blacksquare – отжиг при 900 °C, 30 мин и отжиг при 550 °C, 5 ч

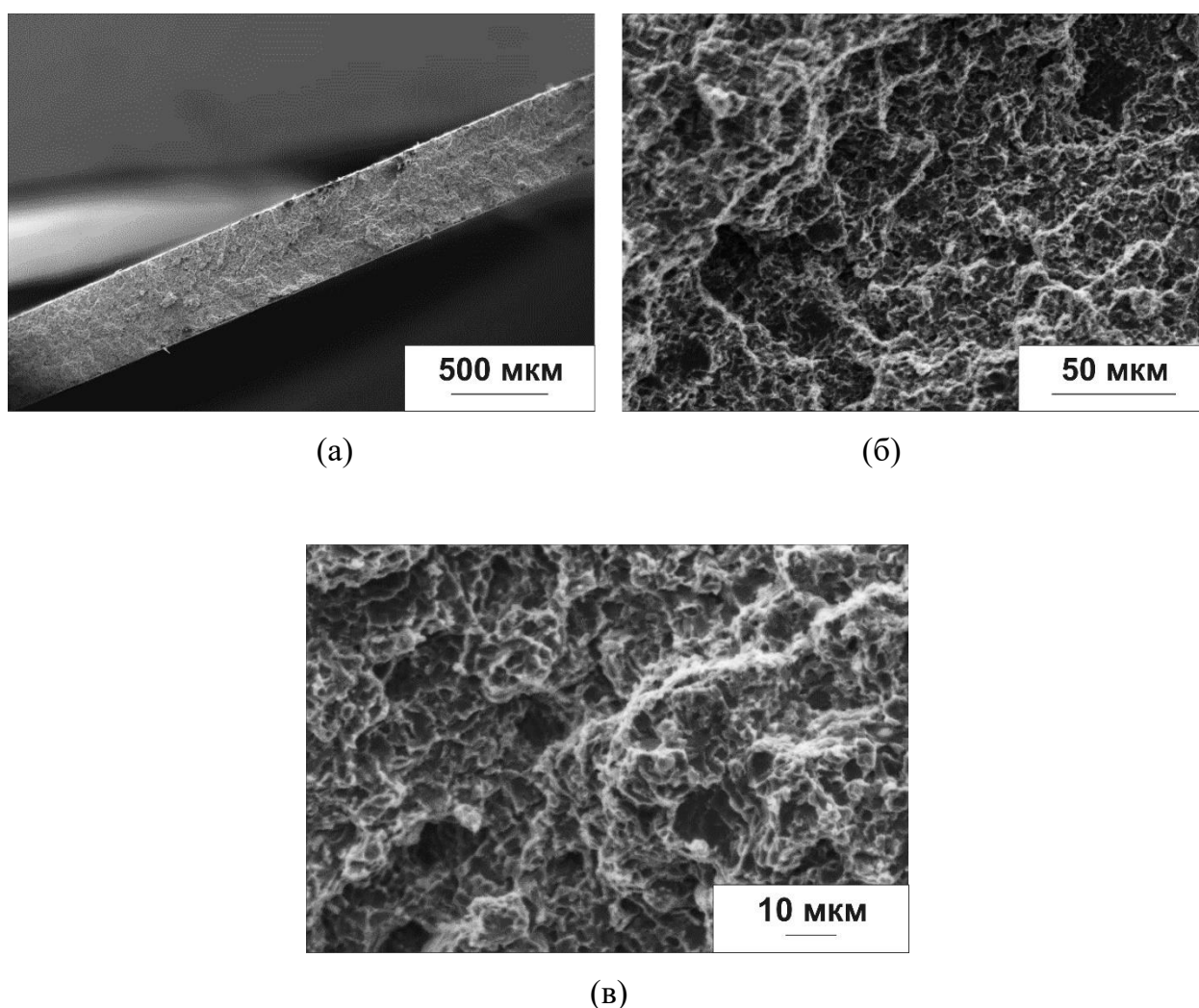


1 – исходное рекристаллизованное состояние; 2 – азотирование при 1100 °C, 4 ч и отжиг при 700 °C, ч; 3 – азотирование при 1100 °C, 4 ч, нагрев при 900 °C, 30 мин и отпуск при 550 °C, 5 ч

Рисунок 73 – Диаграммы деформации образцов сплава Fe – 20Cr – 1,5V – 1,5Zr при растяжении при комнатной температуре

Структура сплава после отжига при 700 °С обеспечивает предел прочности 717 МПа (рисунок 73, таблица 13). Термическая обработка с двойным отжигом при 900 и 550 °С позволяет увеличить предел прочности до 1000 МПа. Однако при всех режимах отжига сплав находится в охрупченном состоянии, и относительное удлинение не превышает 2 %. Это связано с тем, что оставшийся в твёрдом растворе ванадий повышает растворимость азота в феррите. При этом пластичность сплава понижается.

Изломы разрывных образцов после азотирования и отжига при 700 °С вязкие ямочные с редкими отдельными фасетками скола (рисунок 74).



а – общий вид излома; б, в – микростроение излома

Рисунок 74 – Излом разрывного образца сплава Fe – 20Cr – 1,5V – 1,5Zr после азотирования при 1075 °С в течение 4 ч и отпуска при 700 °С после испытания на растяжение при комнатной температуре

При испытании на растяжение при температуре 700 °С сплав Fe – 20Cr – 1,5V – 1,5Zr после азотирования и отпуска при 700 °С имеет предел прочности $\sigma_B = 190,0$ МПа (рисунок 75, таблица 13).

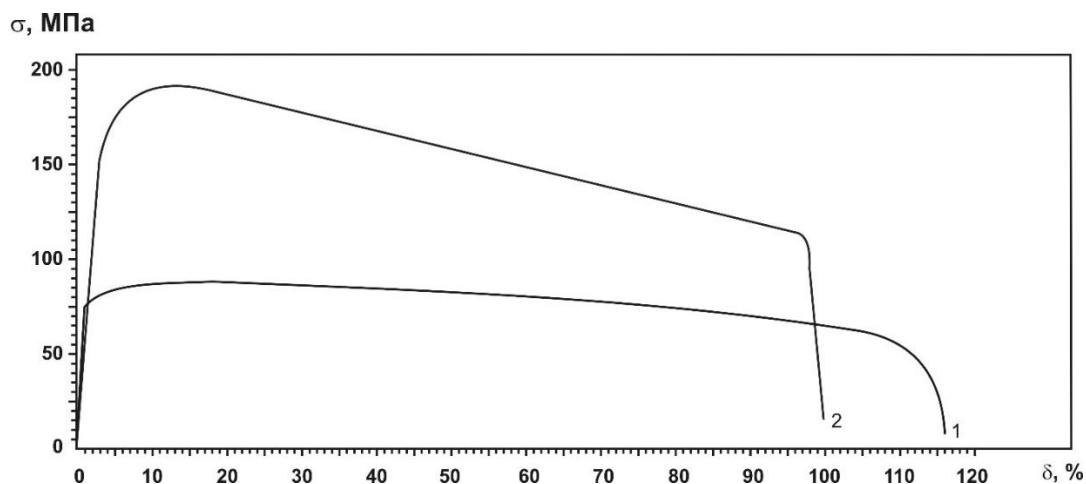
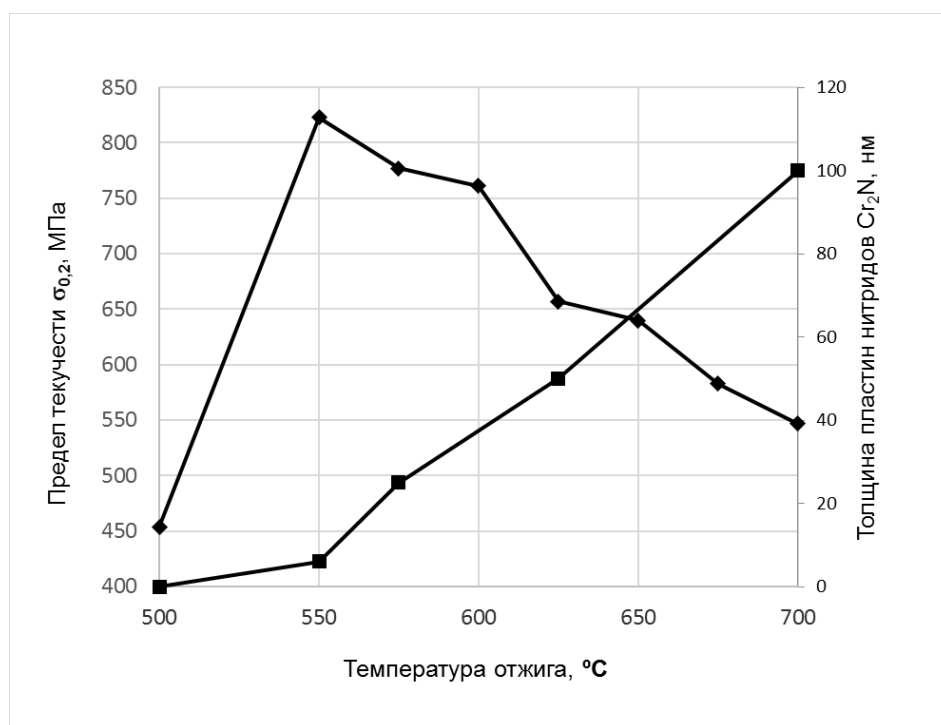


Рисунок 75 – Диаграммы деформации при испытании на одноосное растяжение при 700 °С образцов сплава Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr: 1 – в исходном рекристаллизованном состоянии; 2 – после азотирования и отжига 700 °С

Таким образом, присутствие в сплаве Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr сильных нитридообразующих элементов (Zr, V) способствует формированию структуры после азотирования и отжига с крупными нитридами циркония ZrN размером 3 ± 1 мкм с объёмной долей 2 % и повышенной концентрацией азота в феррите, что приводит к охрупчиванию и понижению пластичности сплава.

Исследования влияния отжига в интервале температур от 200 до 700 °С на структуру и механические свойства стали 08X17T после высокотемпературного азотирования показали, что фазовый состав, структура и механические свойства определяются температурой отжига. Фазовый состав существенно не изменяется до температуры отжига 500 °С. При этом в структуре преимущественно присутствует азотистый мартенсит и остаточный аустенит. Для такой структуры характерны и невысокий предел прочности (не более $\sigma_B = 713,0$ МПа) и низкая пластичность (относительное удлинение не превышает $\delta = 1$ %). При температуре отжига 550 °С начинается выделение из твёрдого раствора наноразмерных нитридов типа Cr_2N , что приводит к резкому повышению прочностных характеристик. Предел прочности возрастает до $\sigma_B = 1221,0$ МПа при относительном удлинении $\delta = 2$ %. При температуре отжига 575 °С происходит полный распад как остаточного аустенита, так и азотистого мартенсита, и продолжается выделение нитридов. Структура состоит из ферритной матрицы и пластинчатых нитридов типа Cr_2N . При этом достигается максимальная прочность ($\sigma_B = 1438,0$ МПа при относительном удлинении $\delta = 5$ %). При повышении температуры отжига с 575 до 650 °С объёмная доля нитридов возрастает и достигает максимальных значений. Обогащение азотом твёрдого раствора вызывает понижение предела прочности до $\sigma_B = 1045$ МПа и повышение пластичности до $\delta = 13$ %. Далее при отжиге при температуре от 650 до 700 °С происходит увеличение толщины пластин нитридов без увеличения их объёмной доли. При температуре отжига 700 °С структура становится перлитоподобной периодической, состоящей из чередующихся пластин нитрида типа Cr_2N толщиной 100 ± 40 нм, ориентированных в пределах одного зерна, в ферритной матрице. Такая структура является наиболее стабильной из всех исследуемых состояний и обеспечивает предел прочности ($\sigma_B = 943$ МПа), который в два раза превышает предел прочности стали в исходном состоянии, и относительное удлинение $\delta = 16$ %. Прочность стали определяется объёмной долей и размером частиц нитридной фазы. Взаимосвязь предела текучести с дисперсностью нитридов показана на рисунке 76.



◆ – предел текучести $\sigma_{0,2}$; ■ – толщина выделений нитридов Cr_2N

Рисунок 76 – Зависимость предела текучести $\sigma_{0,2}$ и толщины выделений нитридов Cr_2N от температуры отжига азотированной стали 08X17T ($C_N = 0,8 \text{ \% масс}$)

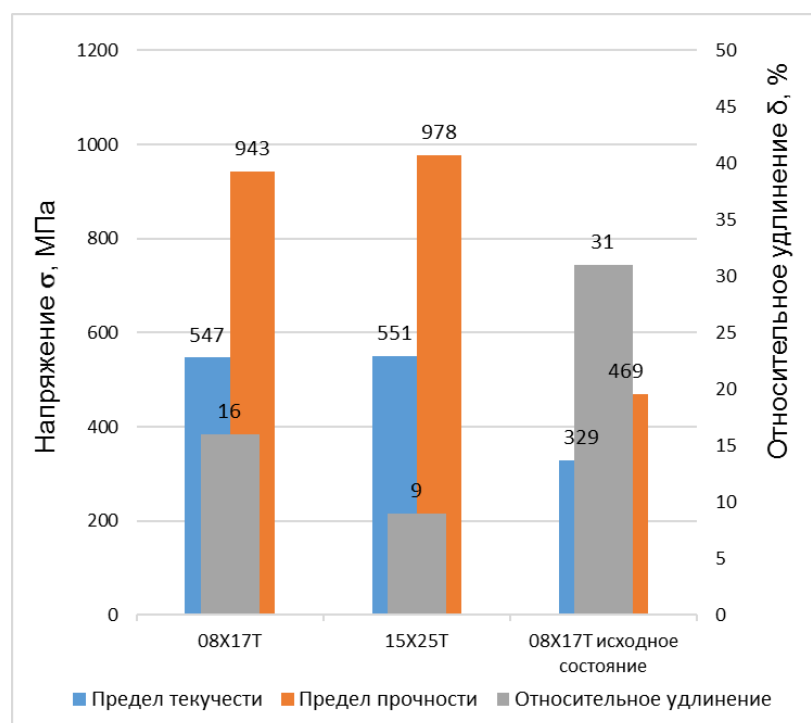


Рисунок 77 – Сравнение механических свойств стали 08X17T и 15X25T после азотирования при 1075 °C в течение 4 ч и отжига при 700 °C в течение 5 ч при испытании на одноосное растяжение при комнатной температуре

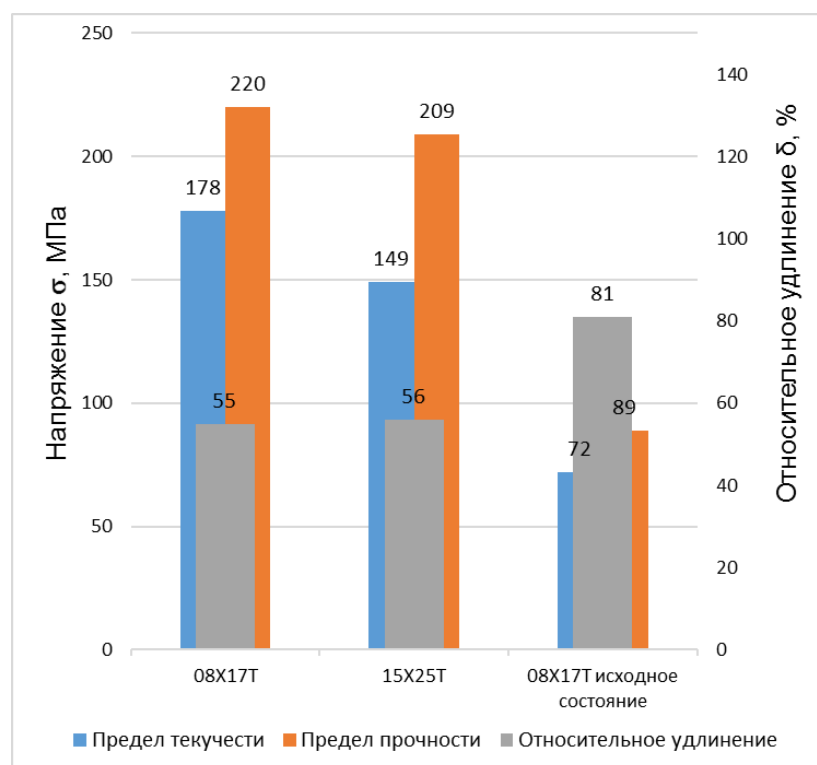


Рисунок 78 – Сравнение механических свойств стали 08X17T и 15X25T после азотирования при 1075 °С в течение 4 ч и отжига при 700 °С в течение 5 ч при испытании на одноосное растяжение при температуре 700 °С

Отжиг при температуре 700 °С после высокотемпературного объёмного азотирования во всех исследуемых сплавах приводит к формированию структуры подобной структуре стали 08X17T (пластинчатые выделения нитридов Cr_2N в ферритной матрице). В стали 15X25T кроме пластинчатых выделений присутствуют крупные нитриды хрома Cr_2N размером 10 ± 5 мкм, а в сплаве Fe-20Cr-5V крупные нитриды ванадия VN размером 4 ± 2 мкм. Это приводит к снижению их пластичности. В сплаве Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr снижение пластичности обусловлено как выделением нитридов ZrN, так и повышенной концентрацией азота в твёрдом растворе. Поэтому введение в состав ферритных хромистых сплавов сильных нитридообразующих элементов (V, Zr) является нецелесообразным при высокотемпературном объёмном азотировании.

Таким образом, высокотемпературное объёмное азотирование и отжиг приводит к повышению прочностных характеристик по сравнению с исходным состоянием всех исследуемых сплавов. На рисунках 77 и 78 представлено сравнение механических свойств ферритных сталей при испытании на одноосное растяжение

при комнатной и повышенной температуре. Видно, что сталь 08X17T и сталь 15X25T после азотирования и отжига по одинаковому режиму обладают близкими прочностными характеристиками при комнатной температуре, но сталь 08X17T обладает более высокой пластичностью.

Выводы

1. Проведены систематические исследования структурно-фазовых превращений и механических свойств высокохромистых ферритных коррозионностойких сталей после высокотемпературного объёмного азотирования и отжига в интервале температур от 20 до 700 °С.
2. Определена кинетика процесса насыщения при высокотемпературном объёмном азотировании при 1075 °С промышленных ферритных коррозионностойких сталей 08X17T, 15X25T и экспериментальных сплавов Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr. Показано, что при одинаковом времени выдержки масса поглощённого азота в сплавах возрастает с увеличением содержания нитридообразующих элементов. Сквозное насыщение листовых образцов толщиной 0,5 мм при объёмном азотировании достигается после выдержки 1 ч для стали 08X17T и 4 ч для стали 15X25T. Максимальная концентрация азота в стали 08X17T составляет $0,94 \pm 0,06$ % масс., а в стали 15X25T $2,20 \pm 0,11$ % масс. При азотировании в течение 4 ч в сталях достигается концентрация азота $0,75 \pm 0,05$ и $1,60 \pm 0,10$ % масс., соответственно. Присутствие в сплавах Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr сильных нитридообразующих элементов (V, Zr) увеличивает скорость поглощения азота, и при выдержке 4 ч концентрация составляет $1,96 \pm 0,09$ и $2,40 \pm 0,10$ % масс., соответственно.
3. Показано, что в зависимости от длительности объёмного азотирования в стали 08X17T формируется однородная по сечению мартенситная или мартенситно-аустенитная структура, а в стали 15X25T формируется слоистая структура, состоящая из смеси мартенсита, аустенита, феррита и нитридов Cr_2N с различным соотношением фаз в слоях.
4. При отжиге стали 08X17T после высокотемпературного объёмного азотирования выделение частиц нитридов Cr_2N высокой дисперсности с объёмной долей 2,8 % начинается при температуре выше 550 °С. Повышение температуры отжига до 575 °С приводит к полному распаду мартенсита и аустенита с образованием

ферритной фазы, а объёмная доля нитридов Cr_2N возрастает до 5,1 %. В интервале температур отжига от 600 °C до 675 °C происходит укрупнение нитридов при их объёмной доле 7,5 – 8,5 %. После отжига 700 °C формируется стабильная структура, состоящая из ферритной матрицы и пластин нитрида Cr_2N , одинаково ориентированных в пределах одного зерна.

5. Механические свойства стали 08X17T после высокотемпературного объёмного азотирования и отжига определяются соотношением твёрдорастворного упрочнения азотом и дисперсионного упрочнения нитридами хрома Cr_2N . Максимальная прочность $\sigma_B = 1438$ МПа при относительном удлинении $\delta = 5$ % достигается после азотирования и отжига при температуре 575 °C при формировании структуры с дисперсными частицами нитридов хрома толщиной от 10 до 40 нм и длиной 100 – 300 нм с 0,25 % растворенного в ферритной матрице азота. Оптимальное соотношение прочности ($\sigma_B = 943$ МПа) и пластичности ($\delta = 16$ %) достигается после азотирования в течение 4 ч и отжига 700 °C при формировании структуры, состоящей из безазотистого феррита и дисперсных пластинчатых выделений выделений нитридов толщиной 100 ± 40 нм с объёмной долей 8,5 %.

6. В сплавах Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr с сильными нитридообразующими элементами (V, Zr) при высокотемпературном объёмном азотировании формируется структура с крупными нитридами ванадия VN и циркония ZrN размером 4 ± 2 мкм, что вызывает охрупчивание и снижение пластичности сплавов.

7. Определены режимы высокотемпературного азотирования и отжига для сквозного упрочнения тонкостенных изделий из высокохромистых ферритных коррозионностойких стали 08X17T толщиной до 0,5 мм, обеспечивающие повышение прочности при 20 и 700 °C более чем в 2 раза по сравнению с неазотированным состоянием при сохранении высокой пластичности (до $\delta = 16$ %), низкой чувствительности к надрезу и вязкого разрушения при статическом нагружении. Циклическая прочность стали 08X17T при 20 °C повышается в 1,5 раза по сравнению с неазотированным состоянием.

8. На основе результатов работы разработан способ внутреннего азотирования ферритной коррозионностойкой стали (патент RU 2522922 от 20.07.2014)

Список используемой литературы

1. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Газовое азотирование деталей, машин и инструмента. М.: Машиностроение, 1982. - 60 с.
2. Герасимов С.А. Прогрессивные методы азотирования. М.: Машиностроение, 1985. - 32 с.
3. Лахтин Ю.М. Современное состояние процесса азотирования // Металловедение и термическая обработка металлов. 1993. - №7. – с. 6-11
4. Банных О.А., Зинченко В.М., Прусаков Б.А., Сыропятов В.Я. Развитие азотирования в России. -М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998, 67 с.
5. Л.С. Ляхович, справочник «Химико-термическая обработка металлов и сплавов», М.: «Металлургия», 1981
6. Р.К. Вафин. Влияние ионного азотирования в тлеющем разряде с магнитным полем на структуру и фазовый состав инструментальных сталей Р6М5 и Х12: Дис...канд. техн. наук. - Томск, 2013. - 142 с.
7. Рамазанов К.Н. Высокотемпературное ионное азотирование конструкционных и инструментальных сталей в тлеющем разряде с полым катодом: Дис...канд. техн. наук. - Томск, 2009. - 152 с.
8. J.H. Sung, D.W. Joo, I.S. Kim, C.Y. Kang, J.H. Sung. Phase changes of Fe-20Mn-13Cr-3Co/1.2Ti alloys during solution nitriding // Met. Mater. Int. - 2005. V. 11. - p. 157-163
9. М.А Смирнов, В.М. Счастливец, Л. Г. Журавлёв. Основы термической обработки стали. – М.: ООО «Наука и технологии», 2002. – 439 с.
10. Азотирование и карбонитрирование. Под ред. А.В. Супова. - М.: Металлургия, 1990. - 139 с.
11. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Азотирование стали. - М.: Машиностроение, 1976. - 256 с.
12. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шпис Г. Теория и технология азотирования. - М.: Металлургия, 1991. - 320 с.
13. D.L. Williamson, J.A. Davis, P.J. Wilbur. Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing // Surf. Coat. Technol. - 1998. - V. 103/104. - P. 178-184

14. M. Samandi, B.A. Shedden, D.I. Smith, G.A. Collins, R. Hutching, J. Tendys. Microstructure, corrosion and tribological behaviour of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel // Surf. Coat. Technol. - 1993. - V. 59. - P. 261-266
15. S. Mändl, D. Manova, H. Neumann, M.T. Pham, E. Richter, B. Rauschenbach. Correlation between PIII nitriding parameters and corrosion behaviour of austenitic stainless steels // Surf. Coat. Technol. – 2005. - V. 200. - P. 104-108
16. Л.Г. Петрова. Моделирование процессов внутреннего азотирования жаропрочных сталей и сплавов: Дис...докт. техн. наук. - М: МАДИ, 2001. - 402 с.
17. Л.Г. Петрова, О.В. Чудина. Применение методологии управления структурообразованием для разработки упрочняющих технологий // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2010. - № 5. - С. 31-34
18. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Внутреннее азотирование металлов и сплавов // Металловедение и термообработка металлов. - 1974. - № 3. - С. 20-28
19. Кипарисов С.С, Левинский Ю.В. Внутреннее окисление и азотирование сплавов. - М.: Металлургия, 1979. - 200 с.
20. Лахтин Ю.М. Высокотемпературное азотирование // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1991. - № 2. – С. 25 - 29
21. Hansen M., Anderko K. Constitution of binary alloys, McGraw Hill Book Co., Inc., New York/Toronto, 1958. - pp. 670 – 675
22. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Азотирование тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1972
23. L.G. Petrova. Internal nitriding of high-temperature steels and alloys // Metal Science and Heat Treatment. - 2001. - V. 43. - N. 1-2.- P. 11-17
24. L.G. Petrova. High-temperature nitriding of refractory alloys // Metal Science and Heat Treatment. - 2004. - V. 46. - N. 1-2. - P. 18-24
25. Петрова Л.Г. Упрочнение аустенитных сталей и сплавов за счет формирования твердого раствора при азотировании // Упрочняющие технологии и покрытия. - 2007. - № 4. - С. 9-17
26. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Голубева О.Г., Данелия Е.П. Внутреннее азотирование сплавов системы хром-титан // Изв. АН СССР. Металлы. - 1984. - №1. - С. 188-190

27. Лахтин Ю.М., Фетисова И.П. Высокотемпературное азотирование стали 1Х12ВНМФ // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1970. - №6. - С. 6-10
28. Лахтин Ю.М., Фетисова И.П. Влияние высокотемпературного азотирования на механические свойства жаропрочных сталей // Защитные покрытия на металлах. - 1971. - Вып. 83. - №5. - С. 83-88
29. Данелия Е.П., Розенберг В.М. Внутреннеокисленные сплавы. - М.: Металлургия, 1978. - 231 с.
30. Лахтин Ю.М. Перспективы развития процесса азотирования // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1980. - № 7. - С. 39-45
31. Прочность сплавов. Часть 1. Дефекты решетки: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. Штремель М.А.–М.: Металлургия, 1999. - 384 с.
32. Прочность сплавов. Часть II. Деформация: Учебник для вузов. Штремель М.А.–М.: МИСиС, 1997. - 527 с.
33. Разрушение. В 2 кн. Кн. 1. Разрушение материала : моногр. / М.А. Штремель.–М.: Изд. Дом МИСиС, 2014. - 670 с.
34. Разрушение. В 2 кн. Кн. 2. Разрушение структур : моногр. / М.А. Штремель.–М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. - 976 с.
35. Ляхович Л.С. Специальные стали. – Минск: Высшая школа, 1985. - 208 с.
36. Специальные стали. Учебник для вузов / Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. – М.: Металлургия, 1985. - 408 с.
37. Коган Я.Д., Булгач А.А. Расчет упрочнения металлов дисперсными нитридами по механизмам Мотта-Набарро и Орована // Повышение надежности и долговечности деталей машин и инструмента методами химико-термической обработки. М.: МАДИ, 1981. - С. 12-21.
38. Беньковский О.И., Моисеев В.Ф., Трефилов В.И. Дисперсное упрочнение сплавов ванадия нитридами // Порошковая металлургия. 1981. - №9. - С. 51
39. Упрочнение конструкционных сплавов нитридами / М.И. Гольдштейн, А.В. Гринь, Э.Э. Блюм и др. М.: Металлургия, 1970. - 222 с.
40. Гольдштейн М.И., Фарбер В.М. Дисперсионное упрочнение стали. М.: Металлургия, 1979. - 208 с.

41. Мартин Дж. Микромеханизмы дисперсионного твердения сплавов: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1983. - 167 с.
42. Ozbaysal K., Inal O.T. Precipitation hardening of maraging steels during ion nitriding // Ind. Heat. - 1990. - V.57. – N. 3. - P. 35-37
43. Yu. M. Lakhtin and I. P. Fetisova. High-temperature nitriding of steel 1Kh12VNMF // Metal Science and Heat Treatment. - 1970. - N. 6. - P. 6 - 9.
44. Jee Hyun Sung, Dong Won Joo, In Soo Kim, Chang Yong Kang, Jang Hyun Sung, Phase changes of Fe–20Mn–13Cr–3Co/1.2Ti alloys during solution nitriding // Metals and Materials International. - 2005. - V. 11. - N. 2. - P. 157-163
45. М.А. Штремель, В.В. Медведев, Б.В. Мочалов, М.Ю. Беломытцев. О возможности внутреннего азотирования никелевых сплавов // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. - 2005. - № 5. - С. 30.
46. М.Ю. Belomyttsev, М.А. Lushkin, S.N. Votinov. Increased thermal stability of vanadium alloys after nitriding // Steel in Translation. - 2011. - V. 40. - N. 11. - P. 952-953
47. А.В. Моляров, М.Ю. Беломытцев. Исследование процесса высокотемпературного азотирования сплавов на основе ванадия // Сборник трудов VI-ой Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур" (ПРОСТ 2012), 17-19 апреля 2012 г. - М.: Издательство "Альянс Пресс", 2012. - С. 186
48. С.М. Garz'on, A.P. Tschiptschin. EBSD texture analysis of a high temperature gas nitrided duplex stainless steel // Materials Science and Engineering A. - 2006. - V. 441. - P. 230-238
49. Masahiro Nagaеа, Yoshito Takemoto, Tetsuo Yoshio, Jun Takada, Yutaka Hiraoka. Preparation of structurally controlled dilute molybdenum–titanium alloys through a novel multi-step internal nitriding technique and their mechanical properties // Materials Science and Engineering A. - 2005. - V. 406. - P. 50-56
50. М.Ю. Беломытцев. Структура и свойства сплавов ванадия системы V–Cr–Ti после азотирования // Сборник трудов V-ой Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур" (ПРОСТ 2010), 20-22 апреля 2010 г. - М.: МИСиС, 2010. - С. 227.
51. Mukherjee A. X., Martin J. W. Hardening of a Molybdenum Alloy by Nitride Dispersions // J. Less-Common Metals. - 1960. - V.2. - №5. - P. 392-398.

52. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Влияние азотирования на свойства молибдена // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1968. - №1. - С. 24.
53. Коган Я.Д., Лахтин Ю.М., Шашков Д.П. Влияние азотирования на жаропрочность и температурный порог хрупкости молибденовых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1968. - №9. - С. 20-26.
54. Шашков Д.П. Влияние азотирования на жаропрочность и хрупкость ниобиевого сплава ВН2АЭ // Физика металлов и металловедение. - 1978. - Вып. 46. - № 2. - С. 396-403.
55. Беломытцев М.Ю., Беляков Б.Г. Исследование влияния давления газовой фазы на процесс внутреннего азотирования сплавов молибдена // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1986. - Вып.8. - №5. - С. 681-688.
56. Коган Я.Д. Математическая модель процесса азотирования / Я.Д. Коган, Ю.М. Лахтин, Л.П. Фролова // Тез. докл. науч.-техн. симпозиума «Терм. и химико-терм. обраб. в машиностроении» / Центр. и Саратов. обл. правления НТО Машпром. МАДИ. – 19-21 сент. 1978 г. Саратов. - М., 1978. - С. 205–208.
57. Лахтин, Ю.М. Модель прогнозирования технологических режимов регулируемого процесса низкотемпературного газового азотирования / Ю.М. Лахтин, А.А. Булгач // Новое в металловедении и терм. обраб. металлов : тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф, Тольятти, 18-20 сент. 1979 г. Ч. 1, 2. - М., 1979.
58. Лахтин Ю.М. Прогнозирование распределения твердости в азотированном слое сталей / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Г.А. Солодкин, Л.А. Глиberman // Металловедение и терм. обраб. металлов. - 1986. - № 1. - С. 14–18.
59. Принципы математического моделирования процессов ХТО / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, А.М. Васьковский, А.А. Булгач // Металловедение и терм. обраб. металлов. - 1979. - № 8. - С. 43–47.
60. Л.Г. Петрова. Прикладное применение моделей химико-термической обработки для разработки технологий поверхностного упрочнения // Вестник ХНАДУ. - 2010. - №. 51. - С. 26 -34.
61. Петрова Л.Г. Моделирование кинетики азотирования многокомпонентных сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2002. - № 10. - С. 22-23

62. K.H. Jack. The synthesis and characterization of bulk α'' -Fe₁₆N₂ // Journal of Alloys and Compounds. - 1995. - V. 222. N. 1-2. - P. 160-166
63. Jiaying Xie, Lidong Teng, Nanxian Chen, Seshadri Seetharaman. Study of Chromium Activity in the Cr-Fe-N System by Galvanic Cell Method // Metallurgical and Materials Transactions A. - 2010. - V. 41A. - P. 172-180
64. Б.И. Леонович, Б.В. Ощепков. Термодинамический анализ системы железо-хром-азот // Вестник ЮурГУ. - 2009. - № 14. - С. 21-26
65. Hilmar Kjartansson Danielsen, John Hald. On the nucleation and dissolution process of Z-phase Cr(V,Nb)N in martensitic 12%Cr steels // Materials Science and Engineering A. - 2009. - V. 505. - P. 169-177
66. Véronique Massardier, David Colas, Jacques Merlin. Determination of the Conditions of the Chromium Nitride Formation in a ULC Steel of Fe–Cr–N Type with 0.7% Cr // ISIJ International. - 2007. - V. 47. - N. 3. - P. 472–478
67. Y.Z. Shen, S.H. Kim, H.D. Cho, C.H. Han, W.S. Ryu, C.B. Lee. M₂N nitride phases of 9% chromium steels for nuclear applications // Journal of Nuclear Materials. - 2008. - V. 378. - P. 153-158
68. B. Ozturk, R. Matway, R.J. Fruehan. Thermodynamics of inclusion formation in Fe-Cr-Ti-N alloys // Metall. Mater. Trans. B. - 1995. - V. 26B. P. 563-67.
69. A. Strang, V. Vodarek. Z phase formation in martensitic 12CrMoVNb steel // Materi. Sci. Tech. - 1996. V. 12. P. 552-556
70. S. Hertzman, M. Jarl. A Thermodynamic analysis of the Fe-Cr-N system // Metall. Trans. A. – 1987. - V. 18A. - P. 1745-1752
71. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Булгач А.А. Влияние легирующих элементов на термодинамическую активность и растворимость азота в фазах азотированного слоя//Металловедение и термическая обработка металлов. -1982. - №4. - С. 15-18.
72. Петрова Л.Г. Термодинамический анализ образования нитридных фаз при азотировании легированной стали / Л.Г. Петрова, Д.М. Зюзин // Вестник МАДИ (ГТУ). - 2004. - Вып. 3. - С. 58-65.
73. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов. М.: Металлургия, 1982. - 160с.

74. Kamemura Y., Tanimura M., Tamura N. The Behavior of Nitriding and Carburizing for Heat Resisting Alloys // J. Iron and Steel Inst. Jap. - 1981. - V. 61. - N. 5.- P. 511
75. D. Manova, S. Mändl, H. Neumann, B. Rauschenbach. Influence of grain size on nitrogen diffusivity in austenitic stainless steel // Surface & Coatings Technology. - 2007. - V. 201. - P. 6686-6689
76. Мирдель. Электрофизика: Справочник. - М.: Гостехиздат, 1978.- 612 с.
77. Петрова Л.Г. Влияние предварительного окисления поверхности на процесс азотирования сталей, содержащих хром / Л.Г. Петрова, В.А. Александров, Л.П. Шестопалова // Вестник ХНАДУ : сб. научн. тр. - Харьков : ХНАДУ. - 2009. - Вып. 46. - С. 82-85.
78. A. Czyrska-Filemonowicz, A. Zielińska-Lipiec, P.J. Ennis. Modified 9% Cr steels for advanced power generation: microstructure and properties // Journal of Achievments in Materials and Manufacturing Engineering. - 2006. - V. 19. - N. 2. - P. 43-48
79. G. Stein, H. Witulski (Eds.), in: Proceedings of the Conference on High Nitrogen Steels (HNS90), Aachen, Germany, Stahlund Eisen, Düsseldorf, 1990
80. M. Kikuchi, Y. Mishima (Eds.), in: Proceedings of the Conference on High Nitrogen Steels (HNS95), Kyoto, Japan, ISIJ Int. 36 (7), 1996
81. H. Hänninen, S. Hertzman, J. Romu (Eds.), Proceedings of the Conference on High Nitrogen Steels (HNS98), Espoo/Stockholm, Trans Tech Publication Ltd., Switzerland, 1999
82. H. Hänninen, J. Romu, R. Ilola, J. Tervo, A. Laitinen. Effect of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties // Journal of Processing Technology. - 2001. – V. 117. P. 424-430
83. O. Sandberg, Advanced nitrogen alloyed steels – properties and application experiences // Proceedings of the 8th International Tooling Conference. - Aachen, 2009. - P. 357-367
84. M.H. Ras, P.C. Pistorius, Possible mechanisms for the improvement by vanadium of the pitting corrosion resistance of 18% chromium ferritic stainless steel, Corros. Sci. - 2002. - V. 44. - P. 2479-2490

85. R. Merello, F.J. Botana, J. Botella, M.V. Matres, M. Marcos, Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn–N duplex stainless steels // *Corrosion Science*. - 2003. - V. 4. - P 909-921
86. Majid Sababi, Sebastian Ejnermark, Jörgen Andersson, Per M. Claesson, Jinshan Pan. Microstructure influence on corrosion behavior of a Fe–Cr–V–N tool alloy studied by SEM/EDS, scanning Kelvin force microscopy and electrochemical measurement // *Corrosion Science*. - 2013. - V. 66. - P. 153-159
87. H.W. Lee, J.H. Kong, D.J. Lee, H.Y. On, J.H. Sung. A study on high temperature gas nitriding and tempering heat treatment in 17Cr–1Ni–0.5C // *Materials and Design*. - 2009. - V. 30. - P. 1691-1696
88. D.Q. Peng, T.H. Kim, J.H. Chung, J.K. Park. Development of nitride-layer of AISI 304 austenitic stainless steel during high-temperature ammonia gas-nitriding // *Applied Surface Science*. - 2010. - V. 256. - P. 7522-7529
89. J.H. Sung, J.H. Kong, D.K. Yoo, H.Y. On, D.J. Lee, H.W. Lee, Phase changes of the AISI 430 ferritic stainless steels after high-temperature gas nitriding and tempering heat treatment // *Materials Science and Engineering A*. - 2008. - V. 489. - P. 38-43
90. Dae Kyoung Yoo, Hea Joeng Lee, Chang Yong Kang, Kwang Ho Kim, Young Hee Kim, Jang Hyun Sung, A Study on Nitrogen Permeation and Tempering Heat Treatment of AISI Type 409L Ferritic Stainless steel // *Solid State Phenomena*. - 2006. - V. 118. - P. 149-154
91. Garvriľjuk V.G., Berns H. High nitrogen steels. 1st ed. Springer, 1999
92. X. Xu, Z. Yu, L. Wang, J. Qiang, Z. Hei Phase depth distribution characteristics of the plasma nitrided layer on AISI 304 stainless steel // *Surface and Coatings Technology*. - 2003. - V. 162. - P. 242-247
93. J. Baranowska, Characteristic of the nitride layers on the stainless steel at low temperature // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. - V. 180-181. - P. 145-149
94. J. Dudognon, M. Vayer, A. Pineau, R. Erre. Grazing incidence X-ray diffraction spectra analysis of expanded austenite for implanted stainless steel // *Surface and Coatings Technology*. - 2008. - V. 202. - P. 5048-5054
95. A.P. Tschiptschin, Predicting microstructure development during high temperature nitriding of martensitic stainless steels using thermodynamic modeling // *Materials Research*. - 2002. - V. 5. - P. 257-262

96. Кузько Е.И., Кудря А.В., Стариков С.В. Бесконтактный автоматический лазерный профилограф для изучения макрогеометрии образцов // Заводская лаборатория. - 1992. - Т. 58. - № 9. - С. 63.