



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»

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

Москва – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель:

**Никулин Сергей Анатольевич**

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой металловедения и физики прочности, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Официальные оппоненты:

**Одесский Павел Дмитриевич**

доктор технических наук, профессор, заведующий сектором, Центральный научно-исследовательский институт строительных конструкций им. В.А. Кучеренко (ЦНИИСК)

**Тюфтяев Александр Семёнович**

доктор технических наук, заведующий отделом, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН)

Ведущая организация: Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН)

Защита диссертации состоится «21» декабря 2017 г. в 15:30 ч на заседании Диссертационного Совета Д 212.132.08 Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, в аудитории Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», [www.misis.ru](http://www.misis.ru).

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.132.08, проф., д.ф.-м.н. С.И. Мухин



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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, 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 высокохромистых 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. Этот метод позволяет сохранить технологическую пластичность и обрабатываемость материала благодаря возможности проведения азотирования на заключительных этапах изготовления изделия.

При этом систематические исследования влияния высокотемпературного объемного азотирования на формирование структуры и комплекс механических свойств ферритных коррозионностойких сталей различного химического состава до начала работы не проводили.

Актуальность диссертационной работы подтверждается её выполнением в рамках контрактов НИТУ «МИСиС» с предприятиями ГК «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 РФ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Грант № 14.132.21.1742 от 06.09.2012 г. и Госконтракт № 16.516.11.6076 от 28.04.2011 г.) и соглашения №14.578.21.0139 о предоставлении субсидии от 27.20.2015 «Разработка интеллектуальной системы мониторинга состояния литых ответственных элементов подвижного состава железнодорожного транспорта на основе акустико-эмиссионных измерений при эксплуатации» в рамках ФЦП

«Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2014-2020 годы.

### **Цель работы:**

Изучение закономерностей влияния высокотемпературного объемного 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.

### **Основные задачи:**

1. Обосновать выбор ферритных сталей и сплавов для проведения высокотемпературного объемного азотирования.
2. Изучить кинетику процесса насыщения азотом ферритных коррозионностойких сталей типа X17 – X25 при высокотемпературном объемном азотировании. Установить влияние химического состава на скорость насыщения, растворимость азота, фазовый состав и структуру.
3. Определить режимы объемного азотирования для достижения сквозного и равномерного насыщения азотом листовых образцов ферритных сталей 08X17T и 15X25T.
4. Изучить влияние отжига после высокотемпературного объемного азотирования на фазовый состав, структуру и механические свойства сплавов при температурах 20 и 700 °С.
5. Определить оптимальные режимы отжига после высокотемпературного объемного азотирования для получения комплекса высоких механических свойств ферритных сталей.

### **Научная новизна работы:**

1. Впервые проведены систематические исследования структурно-фазовых превращений и определены механические свойства высокохромистых ферритных коррозионностойких сталей после высокотемпературного объемного азотирования и отжига. Показано, что высокотемпературное объемное 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 объемном азотировании в стали 08X17T формируется мартенситная или мартенситно-аустенитная структура с выделениями частиц типа  $\text{Cr}_2\text{N}$ , а в стали 15X25T образуется слоистая структура, при этом отдельные слои состоят из смеси мартенсита, аустенита, феррита и частиц  $\text{Cr}_2\text{N}$  с различным соотношением фаз.
3. Установлены закономерности эволюции структуры и изменения механических свойств стали 08X17T при высокотемпературном объемном 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  $\text{Cr}_2\text{N}$  различной дисперсности при повышении температуры отжига до 550 – 700 °С.

#### **Практическая ценность работы:**

1. Предложен способ и определены режимы высокотемпературного объемного 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 объемного азотирования и отжига на структуру и фазовый состав сталей;

3. Механические свойства ферритных сталей после высокотемпературного объемного азотирования и отжига при испытании на одноосное растяжение (при 20 и 700 °С) и усталость;

4. Режимы высокотемпературного объемного 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.

**Объектами исследования являлись** образцы из промышленных коррозионностойких сталей ферритного класса 08X17T и 15X25T, а также экспериментальных сплавов Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr, подвергнутые высокотемпературному азотированию.

**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. Одингга «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), 7-11 ноября 2016 г., Черноголовка

### **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.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, анализируется применение метода высокотемпературного азотирования для повышения механических свойств сталей и сплавов, обозначены возможные области применения полученного материала. Определены цель и задачи исследования.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы по теме диссертационной работы, в котором анализируется возможность применения метода высокотемпературного (внутреннего) азотирования для повышения механических свойств сталей и сплавов. Подробно рассмотрены известные данные о взаимодействии азота с химическими элементами, формировании структуры и свойств сталей и сплавов при поверхностном и объёмном азотировании. Анализируется химический состав сталей, перспективных для высокотемпературного азотирования.

**Во второй главе** обоснован выбор материалов, описаны образцы, эксперименты и методики исследований. 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 сплавов представлен в таблице 1. Все сплавы использовались в виде листового проката толщиной 0,5 мм в рекристаллизованном состоянии.

Таблица 1 – Химический состав исходных материалов

Материал	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 исходных материалов обусловлен высоким содержанием в них 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. Основным требованием при выборе легирующих элементов являлось отсутствие интерметаллидных соединений нитридообразующих элементов при температурах азотирования, что необходимо для равномерного нитридообразования в объёме сплава. В качестве дополнительных легирующих элементов были выбраны сильные нитридообразователи V и Zr, образующие нитриды с высокой термодинамической устойчивостью. Расчёты в программе Thermo-Calc трёхкомпонентных диаграмм фазового равновесия систем Fe-Cr-V и Fe-Cr-Zr в диапазоне концентрации хрома от 17 до 25 % масс и концентрации второго легирующего элемента (V или Zr) от 2 до 5 % масс. при 1000 и 1100 °C показали, что во всех сплавах присутствует только  $\alpha$ -фаза.

Образцы для исследований вырезали из листов толщиной 0,5 мм на электроэрозионном проволочно-вырезном станке АРТА-123. Изготавливали следующие типы образцов:

- для металлографических и электронномикроскопических исследований использовали образцы 10×10 мм толщиной 0,5 мм;
- для механических испытаний на одноосное растяжение использовали образцы в форме «лопаток» длиной 165,0 мм, шириной и толщиной рабочей части 5,0 и 0,5 мм, соответственно;
- для усталостных испытаний использовали образцы в форме «лопаток» длиной 140 мм, шириной и толщиной рабочей части 5,0 и 0,5 мм, соответственно;
- для испытаний на растяжение образцов с концентратором напряжений использовали прямоугольные образцы размером 50×10×0,5 мм с центральным надрезом 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.

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 кварцевой ампуле в среде чистого азота.

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), с определением привеса по разности результатов взвешивания образцов до и после азотирования, отнесённой к исходной массе образца.

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 H<sub>2</sub>O. 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.

Исследование фазового состава образцов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра RIGAKU Ultima IV с монохроматизированным излучением CoK $\alpha$ .

Электронно-микроскопические исследования структуры проводили на тонких фольгах с помощью просвечивающих электронных микроскопов JEM-2100 и JEM-200CX (JEOL) при ускоряющем напряжении 160 кВт.

Микротвердость измеряли на микротвердомере Micromet 5101, подключенном к персональному компьютеру через цифровую телекамеру, при нагрузке 100 г и времени приложения нагрузки 10 с. Величину микротвердости в единицах HV измеряли с помощью программы ImageExpert MicroHardness 2. Для получения распределения микротвердости по толщине образцов измерения микротвердости проводили с шагом 80 мкм.

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

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

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 сигналов акустической эмиссии (АЭ). Использовали по 5 образцов каждого состояния. Регистрация сигналов АЭ осуществлялась пьезодатчиком R50I Physical Acoustics Corp. со встроенным предусилителем. Датчик крепился 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. Обработку сигналов АЭ и анализ АЭ-диаграмм проводили в среде LabVIEW.

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

**В третьей главе** представлены результаты исследования кинетики насыщения азотом, структуры и фазового состава ферритных сталей и сплавов после высокотемпературного объёмного азотирования.

*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 на рисунке 1. Для получения кинетических кривых проводили высокотемпературное азотирование образцов сплавов при температуре 1075 °С в диапазоне выдержек от 30 мин до 16 ч, после чего образцы взвешивали и рассчитывали массовую долю поглощённого азота.

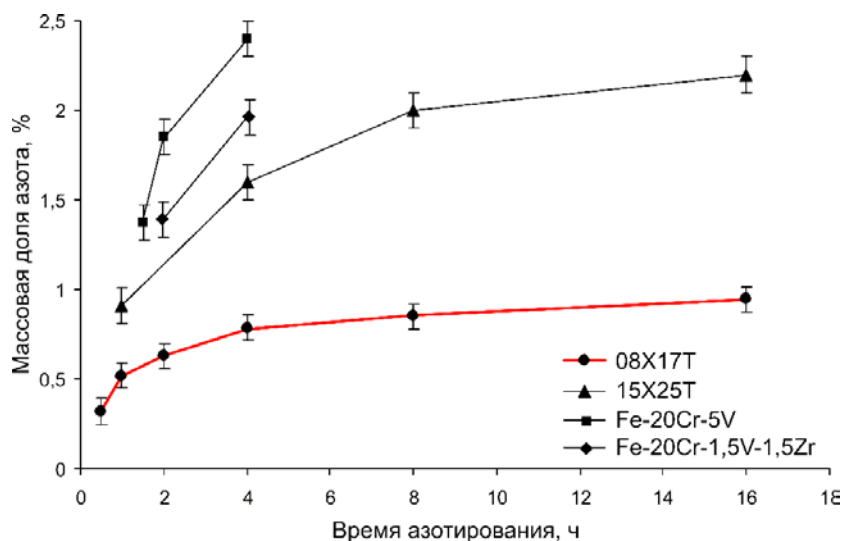


Рисунок 1 – Зависимость массовой доли поглощённого азота от времени выдержки при высокотемпературном азотировании при 1075 °С для сталей 08X17T, 15X25T и сплавов Fe-20Cr-5V и Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr

При азотировании стали 08X17T в течение 4 ч достигается концентрация азота  $C_N = 0,75 \pm 0,05$  % масс. и далее скорость прироста концентрации существенно замедляется. Повышенное содержание хрома в стали 15X25T приводит к увеличению растворимости азота по сравнению с 08X17T. 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, которая при выдержке 4 ч для этих двух сплавов составляет  $1,96 \pm 0,09$  % и  $2,40 \pm 0,10$  % масс., соответственно.

Распределение поглощённого сплавом азота по толщине образца зависит от температуры и времени азотирования. Прогноз формы концентрационного профиля был проведен расчётным путём при описании 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).

Для определения предельно возможной массовой доли поглощённого азота  $C_{\max}$ , которая необходима для расчёта концентрационных профилей, были изготовлены фольги из сталей 08X17T и 15X25T толщиной 150 мкм, которые подвергали азотированию при 1075 °С и выдержке 20 ч. Массовая доля поглощённого азота для сталей составила 0,97 и 2,3 %, соответственно. Расчётные концентрационные профили азота для листовых образцов сталей 08X17T и 15X25T толщиной 0,5 мм при температуре 1075 °С и различных выдержках приведены на рисунках 2 и 3.

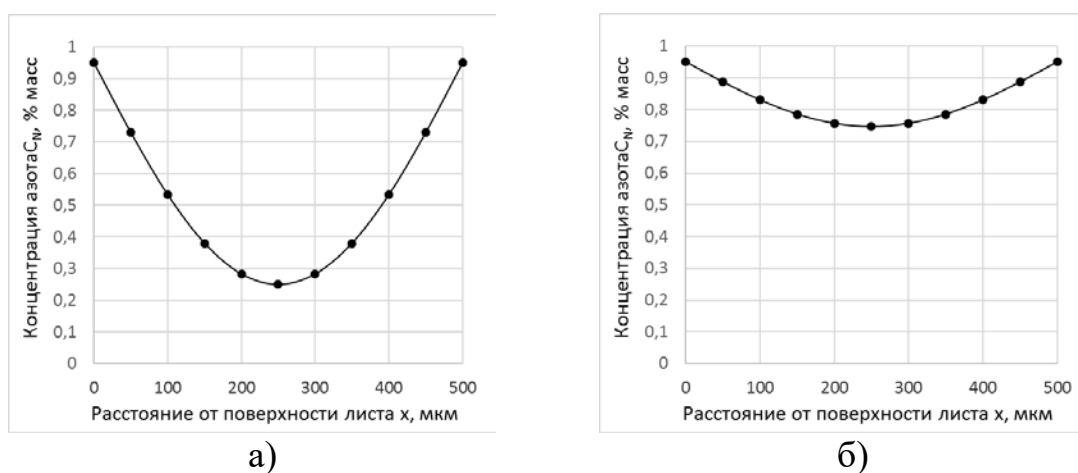


Рисунок 2 – Расчётные концентрационные профили азота для листа стали 08X17T толщиной 0,5 мм после азотирования при 1075 °С и выдержках: а) 1 ч; б) 4 ч

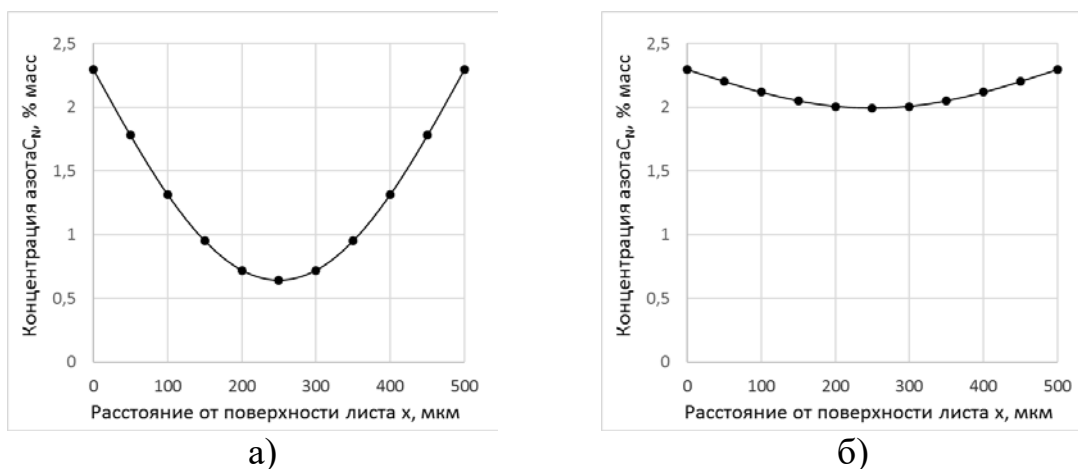


Рисунок 3 – Расчётные концентрационные профили азота для листа стали 15X25T толщиной 0,5 мм после азотирования при 1075 °С и выдержках: а) 2 ч; б) 8 ч

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. Поэтому время выдержки при азотировании требуемое для сквозного насыщения увеличивается.

На основе расчётных концентрационных профилей было определено время выдержки, необходимое для сквозного и относительно равномерного насыщения азотом при азотировании, которое находится в диапазоне от 1 до 4 ч для стали 08X15T и от 2 до 8 ч для стали 15X25T.

*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 °С значительно опережает скорость продвижения фронта азотирования, что хорошо видно на рисунке 4 а, б. Повышенная скорость диффузии азота по границам крупных зёрен вызывает локальное увеличение толщины азотированного слоя в приграничной области (рисунок 4 а). Экспериментально показано, что за 1 ч достигается сквозное насыщение образца (рисунок 4 г). Толщина азотированного слоя прямо пропорциональна времени азотирования. Это согласуется с расчётными концентрационными профилями.

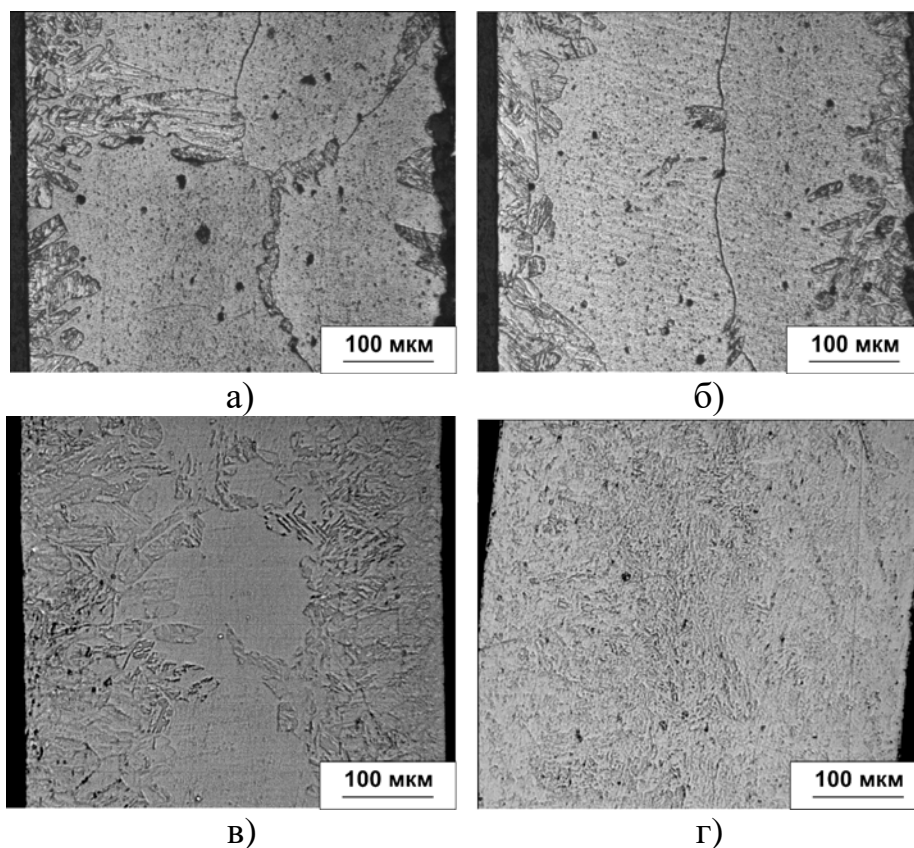


Рисунок 4 – Микроструктура образцов стали 08X17T после азотирования в течение 15 мин (а, б), 30 мин (в) и 1 ч (г)

Согласно построенной в программе ThermoCalc диаграмме фазового равновесия системы Fe - 17 % Cr - N при температуре 1075 °С в диапазоне концентраций азота от 0,03 до 0,30 % масс. присутствуют  $\alpha$ -фаза и  $\gamma$ -фаза. В диапазоне концентраций от 0,30 до 0,62 % масс. присутствует только  $\gamma$ -фаза, а в диапазоне от 0,62 до 1,00 % масс. –  $\gamma$ -фаза и нитрид типа  $\text{Cr}_2\text{N}$ . В зависимости от скорости охлаждения, концентрации азота и стабильности аустенита структура стали 08X17T после

азотирования должна состоять из феррита, азотистого мартенсита, остаточного аустенита и нитридов типа  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

Приведённые результаты расчётов подтверждены 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 4 з). В структуре стали по данным рентгеновского фазового анализа присутствуют нитриды  $\text{Cr}_2\text{N}$  с объемной долей  $< 1\%$  (рисунок 5). В структуре присутствует пакетный мартенсит с шириной реек 150 – 500 нм и нитриды типа  $\text{Cr}_2\text{N}$  как сферической формы диаметром  $140 \pm 60$  нм, так и вытянутые вдоль мартенситного пакета шириной 30 – 200 нм и длиной от 100 нм до 1 мкм.

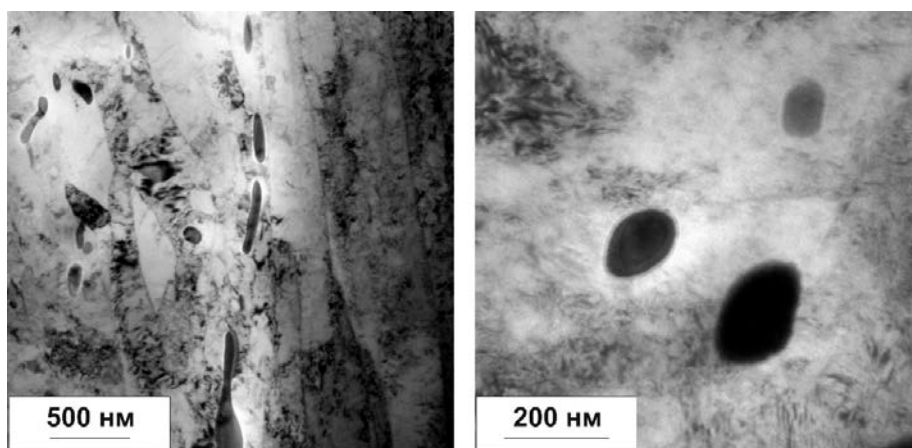


Рисунок 5 – Микроструктура образца стали 08X17T после азотирования при 1075 °C в течение 1 ч и охлаждения на воздухе (ПЭМ)

После азотирования в течение 4 ч и охлаждения на воздухе сталь 08X17T приобретает мартенситно-аустенитную структуру по всему сечению образца. Увеличение концентрации азота в стали выше 0,6 % приводит к стабилизации аустенита. При достижении концентрации азота 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 стали 08X17T. При этом микротвёрдость по толщине образцов после сквозного азотирования в течение 1 ч распределена неравномерно: она минимальная (400 HV) в центральной части образца и максимальная (550 – 650 HV) у поверхности. После азотирования в течение 4 ч микротвёрдость по всему сечению выравнивается и повышается до 600 – 650 HV.

Таким образом, в стали 08X17T при высокотемпературном объёмном азотировании в течение 4 ч возможно получение однородной структуры по сечению образца толщиной 0,5 мм, состоящей из мартенсита, аустенита и нитридов  $\text{Cr}_2\text{N}$ , и повышение микротвёрдости до 600 – 650 HV, что более чем в 3 раза выше микротвёрдости стали в исходном неазотированном состоянии (190 HV).

*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 существования фаз на диаграмме фазового равновесия вдоль концентрационной оси. Расчёты в программе TernoCalc показали, что при

температуре 1075 °С в диапазоне концентраций азота от 0,10 до 0,95 % масс. будут присутствовать  $\alpha$ -фаза и  $\gamma$ -фаза, в диапазоне концентраций от 0,95 до 1,25 % масс. только  $\gamma$ -фаза, а в диапазоне от 1,25 до 2,40 % масс. –  $\gamma$ -фаза и нитрид типа  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

Повышенное содержание хрома в стали 15X25T приводит к ярко выраженному разделению азотированной зоны на три слоя. В структуре образцов стали 15X25T после азотирования при 1075 °С и последующего охлаждения на воздухе хорошо различимы внешний, промежуточный и внутренний слои (рисунок 6).

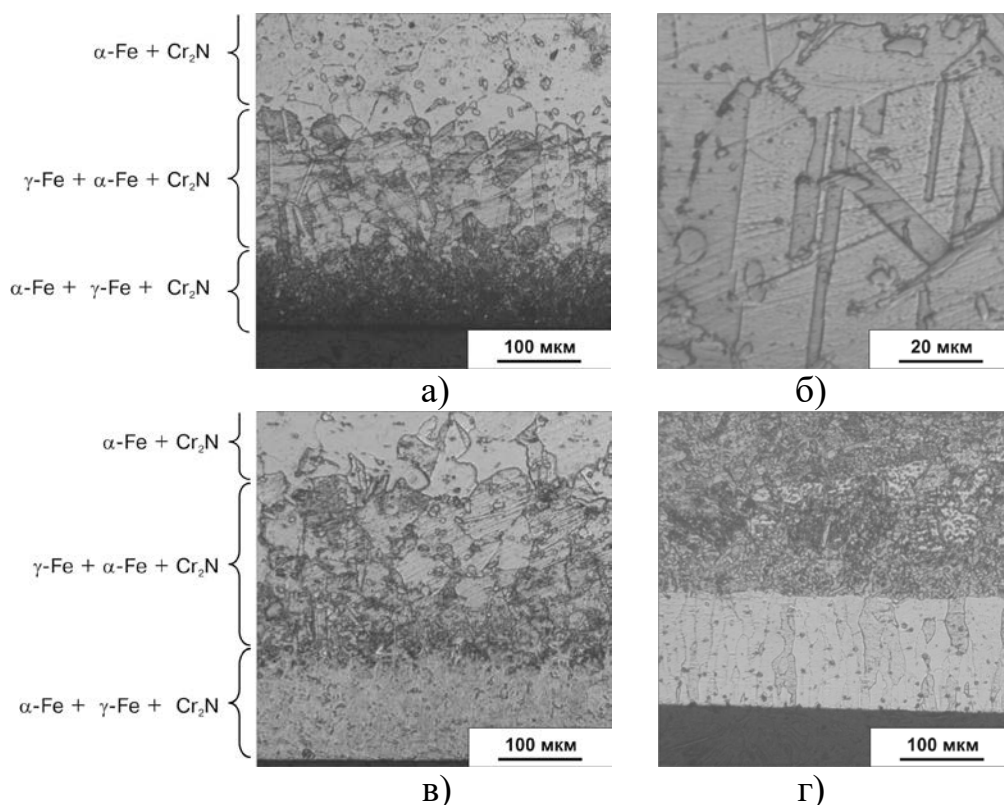


Рисунок 6 – Микроструктура стали 15X25T в различных состояниях (оптическая микроскопия): а, б - азотирование 1 ч; в - азотирование 4 ч; г - азотирование 8 ч и отжиг в вакууме при 1075 °С, 45 мин

Внешний слой по данным рентгеновского фазового анализа состоит из  $\alpha$ -железа,  $\gamma$ -железа и частиц  $\text{Cr}_2\text{N}$  с объемными долями 74; 8 и 18 %, соответственно. Расположенный под внешним слоем промежуточный слой состоит преимущественно из  $\gamma$ -железа с небольшим количеством  $\alpha$ -железа (3 %) и частиц  $\text{Cr}_2\text{N}$  (2 %). Внутренний слой образца состоит из феррита (с размером зерна ~80 мкм) с небольшим количеством частиц  $\text{Cr}_2\text{N}$  (2 %). При увеличении времени азотирования с 1 ч до 8 ч толщина слоев линейно возрастает (рисунок 6 а, в). В течение 4 ч обеспечивается сквозное азотирование образца стали 15X25T толщиной 0,5 мм.

Очень высокая объемная доля нитридов 18 % во внешнем слое ( $C_N \geq 2$  %), вызывающая охрупчивание, может быть снижена с помощью дегазационного отжига в вакууме при температуре 1075 °С после азотирования. В результате приповерхностный слой приобретает ферритную структуру с вытянутыми по направлению к поверхности зёрнами (рисунок 6 г).

В стали 15X25T после азотирования, 4 ч, микротвёрдость у поверхности составляет 690 – 830 HV, а в центральной части находится на уровне 450 HV.

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 (200 HV).

*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 °С в течение 4 ч и охлаждения на воздухе при достижении концентрации азота  $2,40 \pm 0,10$  % масс присутствуют четыре фазы: феррит, мартенсит, аустенит и нитриды ванадия VN. На СЭМ фотографиях поверхности шлифа видны крупные выделения нитридов VN длиной  $4 \pm 2$  мкм (рисунок 7). Рентгеновский фазовый анализ не выявил присутствия в сплаве нитридов  $\text{Cr}_2\text{N}$  ввиду их незначительной объёмной доли, но на ПЭМ изображениях они видны и располагаются между реек мартенсита, толщина которых составляет 150 – 400 нм (рисунок 8).

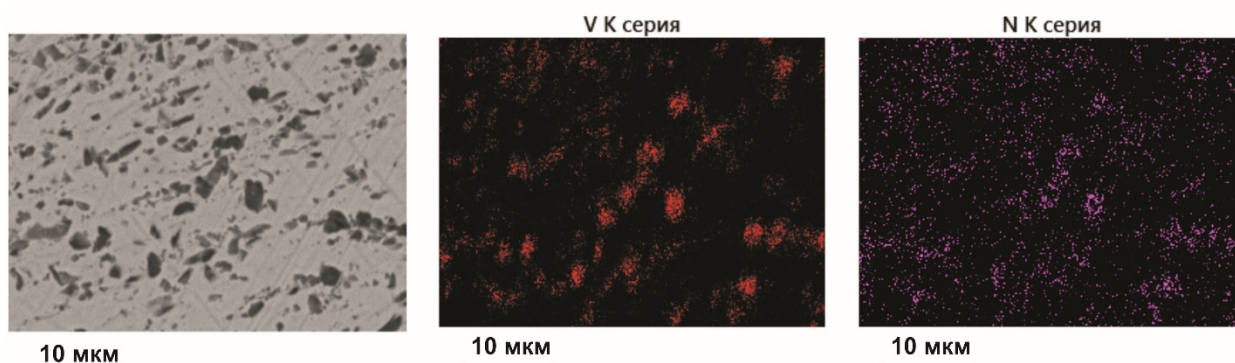


Рисунок 7 – Карты распределения ванадия и азота в структуре сплава после азотирования при температуре 1075 °С

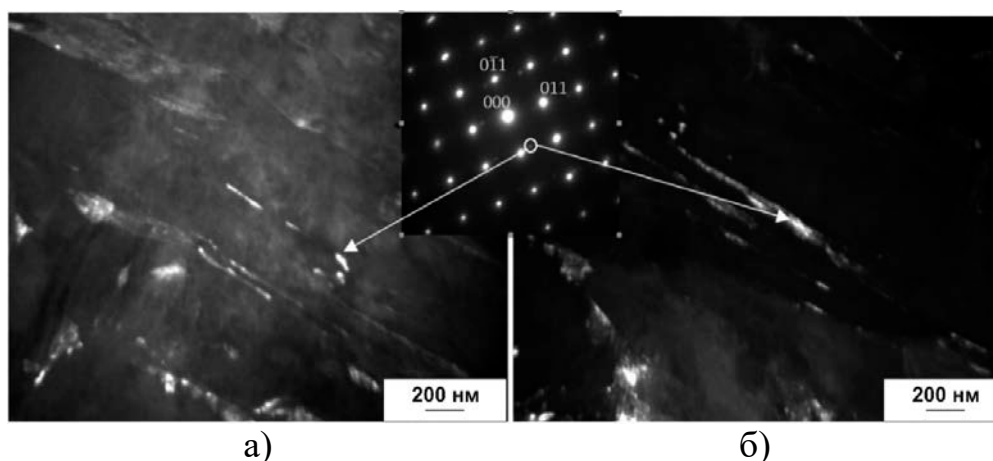


Рисунок 8 - Микроструктура образца сплава Fe-20Cr-5V после азотирования при температуре 1075 °С (ПЭМ): а, б - темнопольные снимки в рефлексе частиц  $\text{Cr}_2\text{N}$

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 при 200 HV в исходном состоянии.



В сплаве Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr при азотировании при 1075 °С в течение 4 ч при достижении концентрации азота  $C_N = 1,96 \pm 0,09$  % масс. кроме феррита, мартенсита и аустенита присутствуют нитриды циркония ZrN и нитриды хрома Cr<sub>2</sub>N с объёмной долей 1,3 % и 7,1 %, соответственно. Несмотря на присутствие в составе 1,5 % ванадия, нитриды ванадия не образуются. Микротвёрдость после азотирования у поверхности образцов составляет 760 – 820 HV, а в центре 540 – 590 HV при 200 HV в исходном состоянии.

В четвертой главе приведены результаты исследования влияния 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, образование мартенсита, выделения нитридных фаз и градиент структуры, приводят к повышению внутренних напряжений и охрупчиванию материала. Для придания материалу сбалансированного комплекса механических свойств требуется дальнейшая термическая обработка – отжиг.

Формирование структуры и механические свойства при отжиге азотированной стали 08X17T. Для выявления закономерностей формирования структуры в стали 08X17T при отжиге в интервале температур был выбран режим азотирования с выдержкой 4 ч, который обеспечивает относительно равномерную концентрацию азота на уровне 0,7 – 0,8 % масс. по толщине образца 0,5 мм. После азотирования образцы отжигали в интервале температур от 200 до 900 °С, 5 ч с охлаждением на воздухе. Результаты измерения микротвёрдости на поверхности образцов и испытаний на растяжение приведены на рисунке 9.

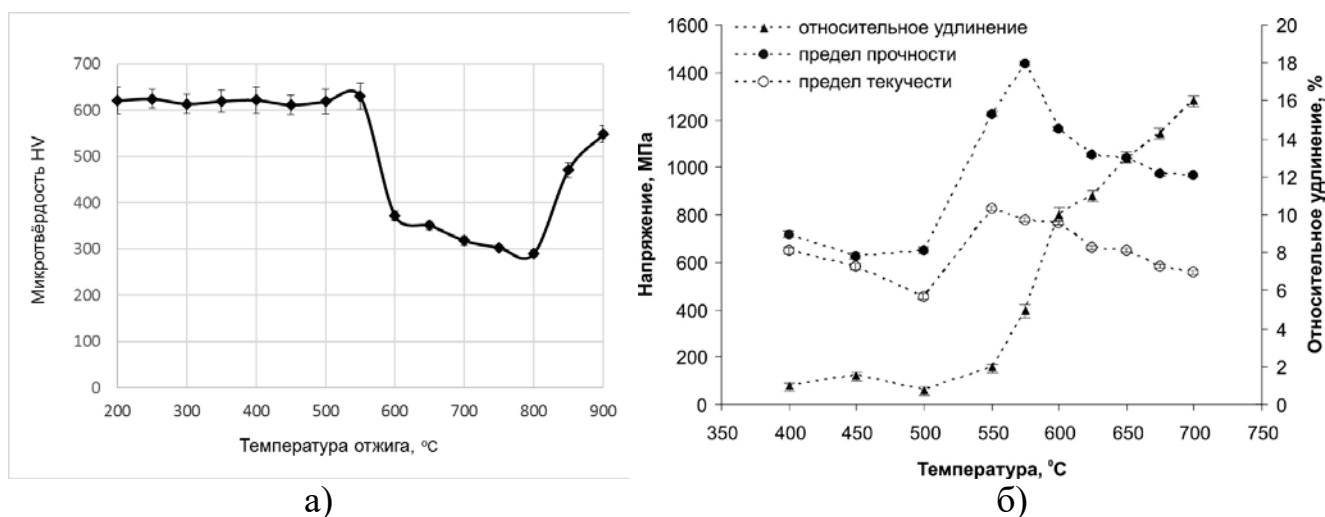


Рисунок 9 – Зависимость микротвёрдости на поверхности (а) и механических свойств при испытании на растяжение (б) образцов азотированной стали 08X17T от температуры отжига

По данным рентгеновского фазового анализа при температуре отжига  $\leq 500$  °С в стали присутствуют мартенсит и аустенит. Микротвёрдость по сечению образцов на расстоянии 0,05 мм от поверхности достигает 598 HV, а на расстоянии 0,125 мм и более находится в интервале от 400 до 480 HV. Большое количество азота в твёрдом растворе (до 0,7 %) и внутренние напряжения приводят к охрупчиванию

материала. Образцы после отжига при температурах 400 – 500 °С при растяжении разрушаются на стадии равномерной деформации при относительном удлинении не более  $\delta = 1 \%$ . Предел прочности при этом составляет не более  $\sigma_B = 713$  МПа.

Повышение температуры отжига до 550 °С приводит к частичному выходу азота из твёрдого раствора за счёт образования дисперсных нитридов  $\text{Cr}_2\text{N}$  с объёмной долей 2,8 %. Частицы нитридов имеют вытянутую форму и ориентированы относительно матрицы (рисунок 10 а). Длина и толщина частиц составляет  $45 \pm 35$  нм и  $6 \pm 4$  нм, соответственно. При этом микротвёрдость по сечению возрастает до 530 – 580 НВ, предел текучести увеличивается до значения  $\sigma_{0,2} = 823$  МПа, а предел прочности до  $\sigma_B = 1221$  МПа.

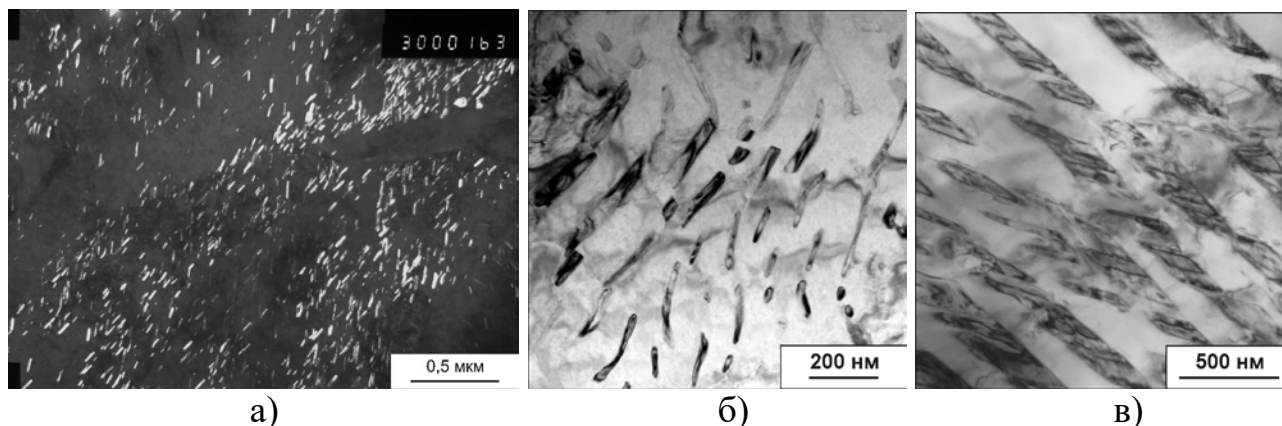


Рисунок 10 - Микроструктура стали 08X17Т после азотирования и отжига (ПЭМ):  
а – отжиг 550 °С, 5 ч; б - отжиг 575 °С, 5 ч; в – отжиг 700 °С, 5 ч

При температуре отжига 575 °С происходит полный распад остаточного аустенита и мартенсита с образованием феррита и нитридов  $\text{Cr}_2\text{N}$ , объёмная доля которых возрастает до 5,1 %. Длина частиц увеличивается до 100 – 300 нм, при толщине от 10 до 40 нм, при этом в ферритной матрице остаётся растворено 0,25 % масс. азота. Микротвёрдость выравнивается по сечению образца и находится в интервале 500 – 540 НВ. Отжиг при 575 °С позволяет достичь максимального предела прочности  $\sigma_B = 1438$  МПа, при относительном удлинении 5 %. Дальнейшее повышение температуры отжига выше 575 °С приводит к укрупнению нитридов  $\text{Cr}_2\text{N}$  и увеличению их объёмной доли, что приводит к разупрочнению стали (рисунок 10 б).

Изменение механических свойств при отжиге 600 – 700 °С вызвано только укрупнением выделений нитридной фазы. После отжига 700 °С формируется стабильная структура, состоящая из ферритной матрицы и пластин нитрида  $\text{Cr}_2\text{N}$  толщиной  $100 \pm 40$  нм, одинаково ориентированных в пределах одного зерна (рисунок 10 в). Повышение температуры отжига от 600 до 700 °С приводит к монотонному снижению микротвёрдости с 360 до 310 НВ, предела текучести  $\sigma_{0,2}$  с 657 до 547 МПа, предела прочности  $\sigma_B$  с 1053 до 943 МПа и к увеличению относительного удлинения  $\delta$  с 11 до 16 %.

Итак, максимальная прочность азотированной стали 08X17Т достигается после отжига 575 °С: предел текучести  $\sigma_{0,2}$  в 2,4, а предел прочности  $\sigma_B$  в 3 раза выше, чем в исходном неазотированном состоянии при относительном удлинении  $\delta = 5 \%$ . Однако, структура стали после отжига 575 °С не стабильная. 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 ( $\delta = 16$  %) при комнатной температуре. Высокая прочность азотированной стали сохраняется и при температуре испытаний 700 °С. 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), что в 2,4 – 2,5 раза выше, чем в исходном неазотированном состоянии.

*Чувствительность к надрезу.* Для оценки влияния концентрации азота на чувствительность к надрезу образцы с концентратором напряжений из стали 08X17T подвергали высокотемпературному объёмному азотированию при 1075 °С 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 % и 0,75 % масс., соответственно.

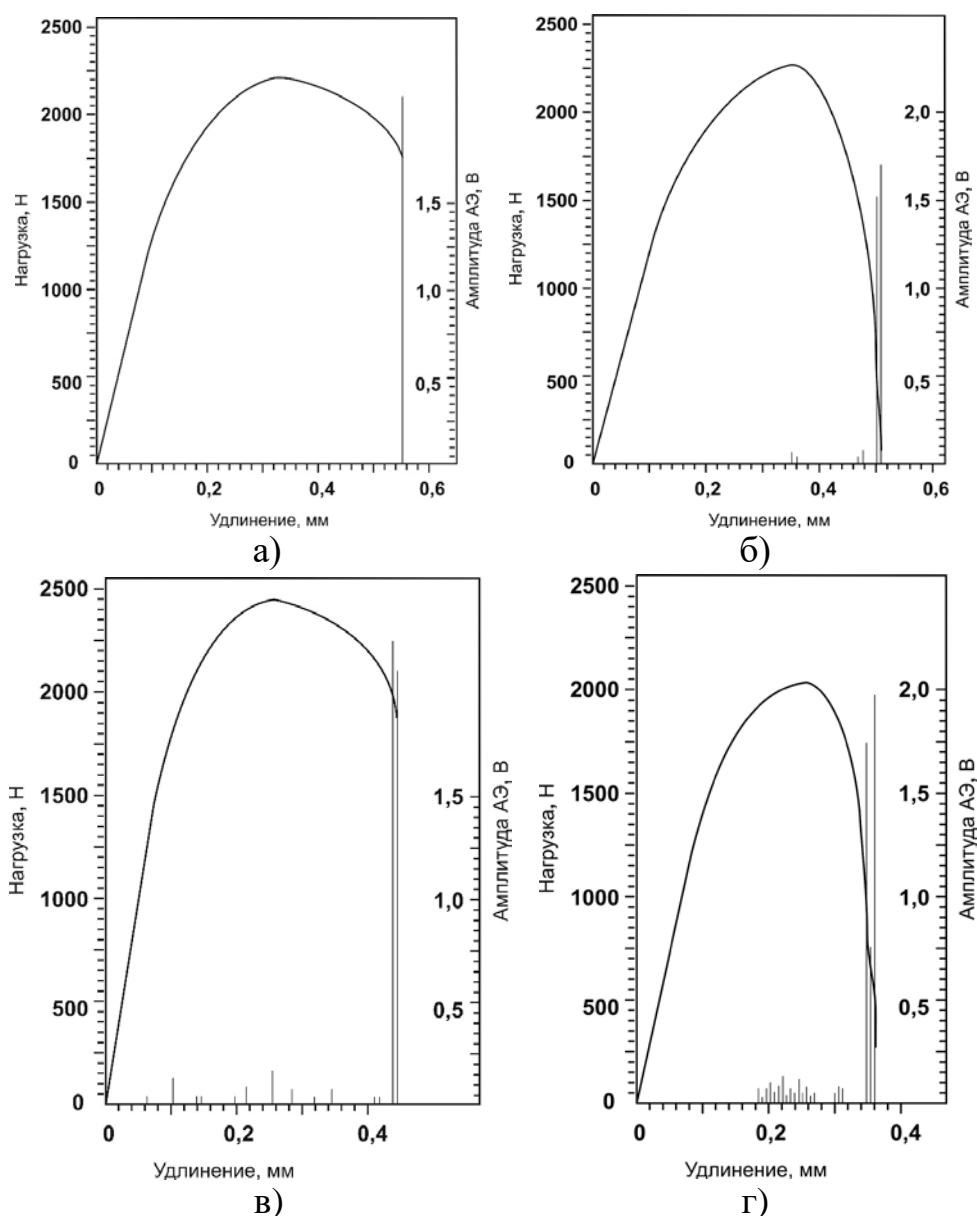


Рисунок 11 – Диаграммы «нагрузка-удлинение» и АЭ для азотированной стали 08X17T с содержанием азота 0,60 % (а, б) и 0,75 % (в, г) при статическом нагружении: а, в – гладкие образцы; б, г – образцы с надрезом

Чувствительность к надрезу оценивали по величине отношению предела прочности образца с надрезом к пределу прочности гладкого образца. Характерные диаграммы «нагрузка-удлинение» гладких образцов и образцов с надрезом с наложенными АЭ-диаграммами приведены на рисунке 11.

Измерения АЭ в процессе испытаний показали, что зарождение трещин в азотированных образцах с надрезом при концентрации азота 0,60 % происходит только непосредственно перед окончательным разрушением, так же как в гладких образцах. В образцах с концентрацией азота 0,75 % микротрещины зарождаются в максимуме нагрузки, но не приводят к образованию магистральной трещины.

Установлено, что надрез не повлиял на прочность образцов стали 08X17T в исходном состоянии и образцов с содержанием азота 0,60 %. При большем содержании азота (0,75 %) наличие концентратора напряжений привело к снижению  $\sigma_B$  на 15 % по сравнению с пределом прочности гладких образцов.

*Циклическая прочность стали.* Образцы стали 08X17T для усталостных испытаний подвергали высокотемпературному объёмному азотированию при 1075 °С в течение 1 ч (охлаждение на воздухе) и последующему отжигу в вакууме при 700 °С в течение 5 ч. Содержание азота в стали после азотирования составило 0,5 % масс. Результаты испытаний приведены в таблице 2, кривые усталости показаны на рисунке 12.

Таблица 2 – Механические свойства стали 08X17T до и после азотирования

Состояние	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_R^*$ , МПа	$\sigma_R/\sigma_B$
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 12 – Кривые усталости стали 08X17T в исходном состоянии (1) и после азотирования (2)

Азотирование и последующий отжиг по указанным режимам повышают циклическую прочность стали в 1,5 раза по сравнению с неазотированным состоянием. Ограниченный предел выносливости после азотирования и отжига повышается пропорционально повышению предела прочности при растяжении с

360 до 540 МПа. Отношение  $\sigma_R/\sigma_B$  как в исходном состоянии, так и после азотирования составляет 0,7.

Анализ изломов образцов после усталостных испытаний показал, что на начальной стадии развития и на стадии ускоренного роста усталостной трещины в азотированной стали характер разрушения вязкий с наличием характерных усталостных бороздок.

*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 образцы стали 15X25T подвергали азотированию по тому же режиму, как и для стали 08X17T (выдержка при азотировании 4 ч, отжиг при температуре 700 °С в течении 5 ч). Концентрация азота в стали 15X25T после азотирования составила  $C_N = 1,60 \pm 0,10$  % масс.

При отжиге азотированной стали 15X25T, как и в стали 08X17T, формируется периодическая ламинарная структура с пластинчатыми выделениями нитридов  $Cr_2N$  толщиной  $110 \pm 55$  нм в ферритной матрице. Однако кроме дисперсных пластинчатых нитридов в структуре присутствуют крупные частицы  $Cr_2N$  вытянутой формы длиной до 20 мкм. Эти выделения формируются и растут при азотировании, дальнейшем охлаждении и отжиге и приводят к снижению пластичности. Поэтому после азотирования и отжига при 700 °С относительное удлинение стали составляет  $\delta = 9$  % ( $\delta = 16$  % для стали 08X17T), а предел прочности  $\sigma_B = 978$  МПа (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты испытаний на растяжение при температуре 20 и 700 °С образцов стали 15X25T после азотирования и отжигов

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

Для повышения пластичности стали 15X25T после азотирования перед окончательным отжигом применяли дополнительную операцию – промежуточный дегазационный отжиг в вакууме при температуре азотирования 1075 °С, 10 мин. Это позволило увеличить относительное удлинение  $\delta$  до 24 % при снижении предела прочности  $\sigma_B$  до 890 МПа за счёт снижения концентрации азота в приповерхностных областях.

Предел прочности при 700 °С стали 15X25T после азотирования и отжига в 2,7 раза выше, чем в исходном состоянии ( $\sigma_B = 78,0$  МПа) и равен  $\sigma_B = 209,0$  МПа, что почти совпадает с пределом прочности стали 08X17T ( $\sigma_B = 220,0$  МПа), обработанной по аналогичному режиму.

Таким образом, более высокая концентрация хрома в стали 15X25T после высокотемпературного азотирования и отжига при 700 °С в отличие от стали 08X17T приводит к формированию в структуре крупных нитридов, что вызывает снижение пластичности, при той же прочности при комнатной и повышенной температуре, что и у стали 08X17T после такой же обработки. Пластичность стали повышается при использовании дегазационного отжига в вакууме в течение 10 мин при температуре 1075 °С между операциями азотирования и окончательного отжига.

*Особенности формирования структуры и механические свойства ферритных сплавов с ванадием и цирконием.* Присутствие ванадия в сплаве Fe-20Cr-5V изменяет его структуру и механические свойства после высокотемпературного объёмного азотирования по сравнению со сталями 08X17T и 15X25T.

Результаты измерения микротвёрдости по сечению образцов свидетельствуют о высокой однородности материала после азотирования и отжига. После азотирования при 1075 °С в течение 4 ч и отжига при 700 °С микротвёрдость сплава находится на уровне  $346 \pm 17$  HV, что соответствует уровню микротвёрдости сталей 08X17T и 15X25T после аналогичной обработки.

Однако, в отличие от стали в структуре сплава выделяются крупные нитриды ванадия VN диаметром  $4 \pm 2$  мкм, которые не обеспечивают дисперсионного упрочнения и отрицательно влияют на пластичность сплава. Повышение прочности преимущественно связано с количеством 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  $\delta$  падает с 29 % в исходном состоянии до 8 % при концентрации азота  $C_N = 1,70$  % и до 5 % при концентрации азота 2,4 % (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты испытаний на растяжение образцов сплава Fe-20Cr-5V после азотирования и отжига

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

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 с выделением дисперсных нитридов хрома.

При азотировании и отжиге сплава Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr (при концентрации азота  $C_N = 1,96 \pm 0,09 \%$ ) с ванадием и цирконием происходит выделение нитридов циркония ZrN (диаметром  $4 \pm 2$  мкм) и нитридов хрома Cr<sub>2</sub>N. Цирконий является более сильным нитридообразующим элементом чем ванадий, и в его присутствии при данных концентрациях нитриды ванадия не образуются.

Для сплава Fe-20Cr-1,5V-1,5Zr были опробованы два режима отжига после азотирования. Первый при температуре 700 °С, как и для всех остальных сплавов; второй при двойном отжиге при температуре 900 °С в течение 30 мин и далее при 550 °С в течение 5 ч. Объёмные доли нитридов хрома и циркония составляют 10 и 2 %, соответственно, как для первого, так и для второго режима обработки.

После отжига при 700 °С нитриды хрома Cr<sub>2</sub>N имеют пластинчатую форму с толщиной пластин 60 – 190 нм и одинаково ориентированы в пределах одного зерна феррита, как и в сталях 08X17T и 15X25T. При этом микротвёрдость составляет  $353 \pm 15$  HV по всему сечению образца.

После отжига по второму режиму (900 и 550 °С) выделяются частицы нитридов хрома глобулярной формы различного размера: при 900 °С диаметром 140 – 290 нм, а при 550 °С диаметром 15 – 40 нм. В этом случае микротвёрдость возрастает до  $407 \pm 19$  HV.

После отжига при 700 °С предел прочности составляет 717 МПа. 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. Азот упрочняет феррит и понижает пластичность сплава. 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  $\sigma_B = 190$  МПа.

При наличии в сплаве сильных нитридообразующих элементов (Zr, V) после азотирования в процессе отжига формируются такие же структуры, как и в промышленных сталях 08X17T и 15X25T. Отличие заключается в присутствии после азотирования и отжига крупных нитридов циркония ZrN с объёмной долей 2 % и в повышенной концентрации азота в твёрдом растворе, что приводит к охрупчиванию и понижению пластичности сплава.

Таким образом, дополнительное легирование ферритных высокохромистых сталей сильными нитридообразующими элементами не целесообразно из-за образования крупных частиц нитридов, приводящих к охрупчиванию.

## 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 °С 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 –  $2,20 \pm 0,11$  %. При азотировании в течение 4 ч в сталях достигается концентрация азота  $0,75 \pm 0,05$  % масс 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  $\text{Cr}_2\text{N}$  с различным соотношением в слоях.

4. При отжиге стали 08X17T после высокотемпературного объёмного азотирования выделение частиц нитридов  $\text{Cr}_2\text{N}$  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  $\text{Cr}_2\text{N}$  возрастает до 5,1 %. В интервале температур отжига от 600 °С до 675 °С происходит укрупнение нитридов при их объёмной доле 7,5 – 8,5 %. После отжига 700 °С формируется стабильная структура, состоящая из ферритной матрицы и пластин нитрида  $\text{Cr}_2\text{N}$ , 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  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Максимальная прочность  $\sigma_B = 1438$  МПа при относительном удлинении  $\delta = 5$  % достигается после азотирования и отжига при температуре 575 °С 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 °С при формировании структуры, состоящей из безазотистого феррита и дисперсных пластинчатых выделений нитридов толщиной  $100 \pm 40$  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  $4 \pm 2$  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 °С и 700 °С в 2 раза по сравнению с незазотированным состоянием при сохранении высокой пластичности (до  $\delta = 16$  %), низкой чувствительности к надрезу и вязкого разрушения при статическом

нагружении. Циклическая прочность стали 08X17T 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)

## **ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ**

### **Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ**

1. S.A. Nikulin, S.O. Rogachev, V.M. Khatkevich, A.B. Rozhnov, T.A. Nechaykina. Effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of 0.08%C-17.0%Cr-0.8%Ti steel after "internal" nitriding // Journal of Alloys and Compounds.–2013.–V. 564.–P. 114-116
2. Никулин С.А., Рогачев С.О., Хаткевич В.М., Рожнов А.Б. Упрочнение ферритной коррозионностойкой стали методом «внутреннего» азотирования // Металловедение и термическая обработка металлов.–2013.–№ 7.–С. 9-12
3. С.А. Никулин, С.О. Рогачев, В.М. Хаткевич, А.Б. Рожнов. Структура и твердость коррозионно-стойких ферритных сталей после высокотемпературного азотирования // Физика металлов и металловедение.–2014.–Т. 115.–№ 2.–С. 198-203
4. С.О. Рогачев, С.А. Никулин, В.Ф. Терентьев, В.М. Хаткевич, Д.В. Просвирнин, Р.О. Савичева. Влияние внутреннего азотирования на усталостную прочность ферритной коррозионно-стойкой стали // Деформация и разрушение материалов // Деформация и разрушение материалов.–2014.–№ 8.–С. 30-34
5. В.М. Хаткевич, С.А. Никулин, А.Б. Рожнов, С.О. Рогачев. Механические свойства и характер разрушения ферритных коррозионно-стойких сталей после высокотемпературного азотирования // Металловедение и термическая обработка металлов.–2015.–№ 4.–С. 26-31
6. Sergey A. Nikulin, Vladimir M. Khatkevich, Stanislav O. Rogachev and Kristina S. Denisenko. Structure, Mechanical Properties, and Fracture Behavior of a Fe-Cr-V Alloy Doped with Nitrogen by High-Temperature Gas-Phase Nitriding // Metallurgical and Materials Transactions A.–2015.–V. 46.–N. 12.–P. 5864-5870
7. С.А. Никулин, В.М. Хаткевич, С.О. Рогачев, К.С. Денисенко, Т.А. Нечайкина. Структура и механические свойства сплава системы Fe-Cr-V, легированного азотом из газовой фазы методом высокотемпературного азотирования // Физика и химия обработки материалов.–2016.–№ 2.–С. 52-57
8. С.О. Рогачев, С.А. Никулин, В.М. Хаткевич, Д.Ю. Ожерелков, А.В. Моляров. Оценка чувствительности к надрезу азотированной стали методом акустической эмиссии // Деформация и разрушение материалов.–2016.–№ 11.–С. 25-29
9. С.О. Рогачев, С.А. Никулин, В.М. Хаткевич. Эволюция структуры и механические свойства объемно-азотированной коррозионно-стойкой ферритной стали при отпуске в интервале температур 400-700 °С // Физика металлов и металловедение.–2017.–№ 8.–С. 1-6

### **Публикации в других изданиях и сборниках трудов научных конференций**

1. В.М. Хаткевич, С.А. Никулин, С.О. Рогачев и др. Упрочнение стали 08X17T методом высокотемпературного «внутреннего» азотирования // Сборник трудов

VI-ой Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур" (ПРОСТ 2012), 17-19 апреля 2012 г.–М.: Издательство "Альянс Пресс", 2012.–С. 200.

2. В.М. Хаткевич, С.А. Никулин, С.О. Рогачев и др. Механические свойства стали 08X17T, упрочненной методом «внутреннего» азотирования // Сборник трудов VI-ой Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур" (ПРОСТ 2012), 17-19 апреля 2012 г.–М.: Издательство "Альянс Пресс", 2012.–С. 212.

3. Nikulin S.A., Belomyttsev M.Yu., Khatkevich V.M. et al. Dispersion strengthening of 0.08 %C-17.0 %Cr-0.8 %Ti steel by "internal" nitriding // Summaries of lectures of 10th International Symposium of Croatian Metallurgical Society "Materials and Metallurgy" (SHMD-2012), Sibenik, Croatia, June 17-21, 2012.–Metallurgija, 2012.–V. 51.–N 3.–P. 403

4. Рогачев С.О., Хаткевич В.М., Никулин С.А. и др. Влияние высокотемпературного «внутреннего» азотирования на структуру и механические свойства стали 08X17T // Научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга "Механические свойства современных конструкционных материалов". Москва. 10-12 сентября 2012 г./ Сборник материалов.–М, ИМЕТ РАН, 2012.–С. 207-208

5. С.А. Никулин, С.О. Рогачев, В.М. Хаткевич и др. Повышение прочности ферритной коррозионностойкой стали методом «внутреннего» азотирования // Всероссийская научно-техническая конференция "Материалы ядерной техники" (МАЯТ-2012), тезисы.–М.: ОАО "ВНИИНМ", 2012.–С. 134

6. С.А. Никулин, С.О. Рогачев, В.М. Хаткевич и др. Возможность повышения жаропрочности ферритной коррозионностойкой стали методом «внутреннего» азотирования // Научная сессия НИЯУ МИФИ-2013. Аннотации докладов. В 3 томах. Т. 1. Инновационные ядерные технологии. Высокие технологии в медицине. М.: НИЯУ МИФИ, 2013.–С. 160

7. С.О. Рогачев, С.А. Никулин, Д.В. Просвирнин и др. Усталостная прочность ферритной коррозионностойкой стали 08X17T после высокотемпературного «внутреннего» азотирования // Сб. трудов VII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2014. 22-24 апреля 2014 года, Москва. – М.: ПОЧЕРК МАСТЕРА, 2014.–С. 16

8. С.А. Никулин, В.М. Хаткевич, А.Б. Рожнов и др. Высокотемпературное внутреннее азотирование ферритных коррозионностойких сталей // Сб. трудов VII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2014. 22-24 апреля 2014 года, Москва. – М.: ПОЧЕРК МАСТЕРА, 2014.–С. 175

9. Никулин С.А., Хаткевич В.М., Рогачев С.О. Высокохромистые коррозионностойкие ферритные стали с повышенными прочностными характеристиками // Перспективные материалы и технологии : сборник материалов международного симпозиума, Витебск, 27-29 мая 2015 г. / УО "ВГТУ".–Витебск, 2015.–С. 161-162

10. Рогачев С.О., Хаткевич В.М., Денисенко К.С. Структура, фазовый состав и механические свойства сплава Fe-20%Cr-5%V легированного азотом из газовой фазы методом высокотемпературного азотирования // Физика прочности и пластичности материалов: сб. тез. XIX Международной конференции /



Ответственный редактор А.М. Штеренберг.–Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2015.–С. 197

11. Рогачев С.О., Хаткевич В.М., Ожерелков Д.Ю. и др. Оценка чувствительности к надрезу объемно азотированной стали 08X17T при статическом нагружении тонких листов // VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 10-13 ноября 2015 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2015.–С. 104-105

12. С.О. Рогачев, С.А. Никулин, В.М. Хаткевич и др. Механические свойства объемно-азотированной коррозионностойкой стали при растяжении тонких листов с надрезом // Сб. трудов VIII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2016. 19-21 апреля 2016 года. – М., 2016–С. 67

13. С.О. Рогачев, С.А. Никулин, В.М. Хаткевич и др. Эволюция механических свойств объемно-азотированной стали при отпуске в интервале температур 400-700 °С // Сб. трудов VIII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2016. 19-21 апреля 2016 года. – М., 2016.–С. 209

14. Рогачев С.О., Хаткевич В.М., Никулин С.А. и др. Фазовый состав и механические свойства хромистых сталей с ванадием и цирконием после высокотемпературного азотирования // Фазовые превращения и прочность кристаллов: сб. тезисов IX Международной конференции (7-11 ноября 2016, Черноголовка), Черноголовка.–С. 114

#### **Патенты**

1. Патент РФ №2522922 «СПОСОБ ВНУТРЕННЕГО АЗОТИРОВАНИЯ ФЕРРИТНОЙ КОРРОЗИОННО-СТОЙКОЙ СТАЛИ» от 20.07.2014