

ДЕРЖАВНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

На правах рукопису

ТРЕГУБЕНКО Генадій Миколайович

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ВИСОКОМІЦНИХ
КОРОЗИЙНОСТІЙКИХ СТАЛЕЙ ФЕРИТНОГО ТА АУСТЕНІТНОГО
КЛАСУ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МЕТОДУ ТВЕРДОФАЗНОГО
ЛЕГУВАННЯ АЗОТОМ

Спеціальність 05.16.02 – "Металургія чорних металів"

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпропетровськ – 1994

AB 29716

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Державній Металургійній Академії України

Науковий керівник - доктор технічних наук
професор О.В.Рабінович

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук Е.І.Цивірко

кандидат технічних наук В.С.Ігнат'єв

Провідна організація - ДЕРЖАВНИЙ ТРУБНИЙ ІНСТИТУТ

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00810386 (Q)

Захист відбудеться "7" червня 1994 року о 12³⁰ годині на засіданні спеціалізованої ради К 036.02.01 при Державній Металургійній Академії України.

Адреса: 320635, м.Дніпропетровськ, ГСП пр. Гагаріна,4

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Академії

Автореферат розіслано "26" квітня 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
кандидат технічних наук,
доцент

Д.С.Паніотов

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Рівень експлуатаційних характеристик відомих корозійностійких сталей феритного та аустенітного класів не задовольняє постійно зростаючим вимогам їх служби. Одним із шляхів підвищення комплексу міцностних властивостей та корозійної стійкості цих сталей є досягнення мінімальної концентрації вуглеця в сполученні із зміцненням азотом. Додатковий ефект може бути досягнуто при легуванні азототримуючих корозійностійких сталей молібденом і марганцем, а також при дисперсійному зміцненні нітридами ванадію або титану.

Ефективним засобом забезпечення потрібного рівня концентрації азоту та вуглецю є метод твердофазного зневуглецювання та легування азотом /ТЗЛА/, розробці технологічних параметрів якого для широкого кола високохромістких сталей і присвячена ця робота.

Мета роботи. Дослідження термодинамічних та кінетичних закономірностей взаємодії азоту з твердими багатокомпонентними системами та розробка на цій основі технології виробництва високоміцних корозійностійких сталей феритного та аустенітного класів.

Методика досліджень. Для вирішення поставлених у роботі завдань застосовано ряд сучасних засобів фізико-хімічних досліджень і методів аналізу та математичної обробки, які забезпечили високий ступінь вірогідності та надійності отриманих експериментальних даних та аналітичних залежностей.

При проведенні термодинамічних і кінетичних досліджень застосовували металографічний, хімічний та локальний рентгеноспектральний методи аналізу. Кількість азоту визначали при допомозі аналізатора ТС-136 фірми "Леко". Результати усіх експериментів обробляли на ЕОМ.

Наукова новизна. В широкому інтервалі концентрацій легуючих елементів вивчена гранична кількість і активність азоту в системах $Fe-Cr-Mo$, $Fe-Cr-Ni$, $Fe-Cr-Ni-Mo$, $Fe-Cr-Ni-Mn$, $Fe-Cr-Mo-Nb$ та $Fe-Cr-Ni-Mo$ з різною кількістю ванадію та титану при температурах 1200 - 1300°C.

Вперше визначені параметри взаємодії хром-азот другого порядку, ванадій - азот і молібден - азот першого порядку. Одержана узагальнена залежність концентрації азоту в твердому роз-

чині від складу сталі, температури та тиску, Знайдені температурні залежності утримання азоту, зв'язаного в нітриди ванадію та титану. Визначені ефективні та дійсні коефіцієнти дифузії азоту в зазначених системах, які не містять в собі титану; знайдена їх кількісна залежність від складу сталі та температури. Одержана узагальнена залежність константи швидкості абсорбції азоту в поверхневому шарі сталі типу ХІ2М2ТБФР від кількості в ній титану та температури.

Практична цінність. Визначено вплив хімічного та фазового складу феритних та аустенітних сталей на їх механічні та корозійні якості. Показано, що комплексне легування сталі типу ХІ2М2ТБФР титаном і азотом при їх оптимальній кількості /0,35 та 0,18% мас. відповідно/ забезпечує підвищення тривалої міцності при температурі 700°C та $\sigma = 64$ МПа більш ніж у 30 разів. Встановлено, що рівень міцностних якостей труб із сталі типу Х22НІОАМ2 із надрівноважною кількістю азоту 0,69%, істотно вище, ніж у сталі легованої азотом при плавці.

По даним Санкт-Петербурзького науково-виробничого об'єднання арматуробудування "Знамя труда" циклічна міцність сильфонів з високоазотистих сталей типу 22-І0/6/-0/2/ при параметрах по ДЕСТ2І744-83 приблизно на порядок вище, ніж у серійно застосованій сталі 08ХІ8НІ0Т.

Реалізація роботи у промисловості. Метод ТЗЛА був застосований при виготовленні дослідно-промислової партії холоднокатаних труб та багат шарових сильфонів з особонизьковуглецевих високохромистих аустенітних сталей. Економічний ефект від реалізації технології складає 267,7 тис. крб. на рік / у цінах 1990р/

Апробація роботи. Матеріали дисертації були докладені на другій конференції "Високоазотисті сталі" /м. Київ, 1992р /на У науково-технічній конференції "Нові конструкційні сталі та сплави і методи їх обробки для підвищення надійності та довговічності виробів /м.Запоріжжя, 1992 р./, на третій міжнародній конференції "High nitrogen steels" /м.Київ, 1993р/

Публікації. По темі дисертації опубліковано вісім печатних работ.

Обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з 6-ти розділів та висновків. Викладена на 180 сторінках, включаючи 102 сторінок машинописного тексту, 43 малюнка, 34 таблиць та 2 додатка. У списку використаної літератури 119 назв.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ВИРОБНИЦТВА КОРОЗІЙНО-СТІЙКИХ СТАЛЕЙ, ЛЕГОВАНИХ АЗОТОМ

На підставі літературних та власних даних проаналізовано вплив азоту на структуру та властивості високохромистих сталей. Показано, що перспективними напрямками розробки високоміцного корозійностійкого металу є: по-перше, аустенітні сталі з твердорозчинним зміцненням азотом і, по-друге, комплексне легування феритних і аустенітних сталей азотом та сильними нітридоутворюючими елементами.

У результаті аналізу існуючих способів виробництва високоазотистих корозійностійких сталей визначено, що одним з ефективних методів є твердофазне знеуглецювання та легування азотом тонкостінного переробного прокату /ТЗЛА/.

Основним завданням цієї роботи було дослідження фізико-хімічних закономірностей взаємодії азота з твердими металічними системами і розробка на цій основі технологічних параметрів методу ТЗЛА для високохромистих сталей феритного та аустенітного класів.

2. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ВЗАЄМОДІЇ АЗОТУ З ТВЕРДИМИ ВИСОКОЛЕГОВАНИМИ МЕТАЛІЧНИМИ СИСТЕМАМИ

2.1. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВЗАЄМОДІЇ АЗОТУ З ВИСОКОХРОМИСТИМ ФЕРИТОМ І АУСТЕНІТОМ

Досліджено граничну кількість азоту в інтервалі температур 1200 – 1300°C у багатокомпонентних системах, умовні позначення яких відповідно з загальноприйнятою маркіровкою легованих сталей, подані у таблиці 2.1.

Експерименти проводилися на плоских зразках товщиною 0,3–2 мм у вакуумній печі опору. Нагрів до заданої температури здійснювали у вакуумі з залишковим тиском порядку 0,13 Па. Ізотермічну витримку проводили в атмосфері особочистого азоту / $N \geq 99,996\%$ / при тиску, в основному 51 кПа для феритних та 101 кПа для аустенітних сталей. Частина експериментів, проведена при тисках 10, 20, 30, 51, 71 кПа, підтвердила підкорення усіх феритних сталей закону Сівертса. Необхідна для досягнення

Таблиця 2.1

Гранична кількість азоту та параметри його дифузії у високолегованому фериті та аустеніті

Тип сталі	I/ [N] _{гф} %	-ΔH Дж/ г-атом	ΔS Дж/ г-атом·К	Д _{эф.} ·10 ⁶ см ² / с	Q, Дж/г- атом	D _о , см ² /с
Феритні сталі						
1. X17M3	0,080-0,086	14000	- 27,0	5,8-2,7	I57100	1,075
2. X17M3Ф	0,089-0,099	20600	- 30,3	4,6-2,0	I75800	3,202
3. X17M3Ф2	0,182-0,414	I58800	- II2,0	-	-	-
4. X25	0,163-0,174	I2900	- 20,4	3,5-I,5	I87400	6,184
5. X25Ф	0,185-0,204	I9200	- 23,3	2,8-I,1	I97200	II,640
6. X25Ф2	0,306-0,563	II4500	- 64,1	-	-	-
7. X25M3	0,173-0,189	I6900	- 22,5	3,3-I,4	I90000	7,148
8. X25M3Ф	0,198-0,224	23600	- 25,6	2,6-I,0	202400	I5,25
9. X25M3Ф2	0,315-0,570	II3600	- 63,3	-	-	-
Аустенітні сталі						
10. X22N10	0,44	-	-	0,605	-	-
11. X22N10Ф	0,54	-	-	0,492	-	-
12. X22N10Ф2	0,92	-	-	-	-	-
13. X22N10M3	0,51	-	-	0,529	-	-
14. X22N10M3Ф	0,61	-	-	0,451	-	-
15. X22N10M3Ф2	0,90	-	-	-	-	-
16. X22N10Г5	0,57	-	-	0,707	-	-
17. X22N10Г5Ф	0,69	-	-	0,575	-	-
18. X22N10Г5Ф2	1,00	-	-	-	-	-
19. X22N10Г5M3	0,65	-	-	0,654	-	-
20. X22N10Г5M3Ф	0,78	-	-	0,569	-	-
21. X22N10Г5M3Ф2	1,13	-	-	-	-	-

I/ Гранична кількість азоту у феритних сталях подана для його парціального тиску 5I кПа; в аустенітних сталях — для IOI кПа.
2/ Перше значення для I300°C, друге — для I200°C.

граничної кількості азоту тривалість ізотермічної витримки визначалася по результатах попередніх кінетичних досліджень.

В табл. 2.1. подані результати обробки експериментальних даних у формі рівняння:

$$\lg \frac{[N]_{\text{гп}}}{\sqrt{P_{N_2}}} = - \frac{\Delta H}{19,15 \cdot T} + \frac{\Delta S}{19,15} \quad / 2.1/$$

де $[N]_{\text{гп}}$ - гранична кількість азоту, %;

P_{N_2} - парціальний тиск азоту, Па ;

T - температура, К;

ΔH - змінування ентальпії поглинання азоту, Дж/г-атом;

ΔS - змінування ентропії, Дж/ г-атом·К /.

Аналіз одержаних залежностей показує, що процес твердофазного легування азотом усіх досліджених сталей є екзотермічним, тобто відбувається зменшення граничної кількості азоту з ростом температури. При цьому теплота розчинення азоту підвищується, а ентропія зменшується у межах кожної групи складів із збільшенням кількості хрому, марганцю, молібдену і ванадію при фіксованій кількості інших елементів, наслідком чого і є підвищення розчинення азоту.

Встановлено стрибкоподібний вплив концентрації ванадію при її підвищенні до 1,5% на граничну кількість азоту та його температурну залежність, що пояснюється зміненням форми існування азоту в сталі. Металографічно показано, що в сталях з концентрацією ванадію $\leq 0,6\%$ при усіх вивчених температурах легування азот повністю знаходиться в твердому розчині, а при $\sim 1,5\%$ вже при ізотермічній витримці створюються первинні нітриди, які й забезпечують додаткове поглинання азоту металом. Відповідно для сталей з концентрацією ванадію $\sim 1,5\%$ сумарна гранична кількість азоту вище його розчинності і дорівнює:

$$[N]_{\text{общ}} = [N]_{\text{тв.р-р}} + [N]_{\text{нітр}} \quad / 2.2/$$

де $[N]_{\text{общ}}$ - загальна гранична кількість азоту в сталі, %;

$[N]_{\text{тв.р-р}}$ - кількість азоту у твердому розчині / розчинність, %

$[N]_{\text{нітр}}$ - кількість азоту, зв'язаного в нітрид, %

Одержані аналогічні вирази температурної залежності розчинності азоту у сталях з концентрацією ванадію $\leq 0,6\%$ дозволили провести розрахунок параметрів взаємодії у рівнянні:

$$\lg \frac{[N]_{\text{тв.р-р}}}{\sqrt{P_{N_2}}} = \lg K_{Fe} - \lg f_N^{\text{ст}} =$$

$$= \lg K_{Fe} - \sum_{i=2}^n e_N^i [R_i] - \sum_{i=2}^n e_N^{ii} [R_i]^2, \quad / 2.3/$$

- де K_{Fe} - константа розчинності азоту в чистому α - або γ - залізі, % / Па^{1/2};
 $f_{N,cr}^{ст}$ - коефіцієнт активності азоту в сталі;
 e_N^i, e_N^{ii} - параметри взаємодії першого та другого порядків;
 $[R_i]$ - концентрації легуючих елементів, %;
 n - число компонентів системи, не рахуючи азоту.

Температурні залежності параметрів взаємодії першого і другого порядків визначили обробкою даних методом найменших квадратів у формі рівняння

$$e_N^{i,ii} = \frac{h_N^{i,ii}}{19,15 \cdot T} - \frac{S_N^{i,ii}}{19,15}, \quad / 2.4/$$

де $h_N^{i,ii}$ та $S_N^{i,ii}$ - параметри взаємодії першого та другого порядків для ентальпії та ентропії відповідно, Дж/г-атом та Дж/г-атом·К.

Увесь комплекс виконаних досліджень та розрахунків дозволив одержати узагальнене рівняння, яке зв'язує кількість азоту у твердому розчині високолегованого фериту з його хімічним складом, температурою та тиском

$$\begin{aligned} \lg \frac{[N]_{2-18, P-P}}{\sqrt{P_{N_2}}} = & - \frac{1520}{T} - 3,54 - \left(- \frac{202}{T} + 0,05416 \right) [Cr] - \\ & - \left(- \frac{649}{T} + 0,3047 \right) [V] - \left(- \frac{67,5}{T} + 0,0337 \right) [Mo] - \\ & - \left(\frac{4,61}{T} - 0,0022 \right) [Cr]^2 \quad / 2.5/ \end{aligned}$$

Для феритних сталей з ванадієм $\sim 1,5\%$ із рівнянь /2.2/ та /2.5/ обробкою експериментальних даних одержана залежність концентрації зв'язаного в нітрид азоту від температури:

$$[N]_{нитр} = \frac{4943}{T} - 3,074 \quad / 2.6 /$$

На відміну від феритних сталей, дані по граничній кількості азоту в яких у відомий нам літературі були дуже обмежені, система залізо-хром-нікель-марганець-азот у області поданих у таблиці 2.1 складів, при температурах ТЗЛА /1200 - 1300°С / досліджена досить докладно.

Нами додатково досліджено вплив молібдену і ванадію. При проведенні цих експериментів, результати яких подані в таблиці 2.1, обмежилися температурою 1300°C та тиском азоту 101 кПа. Отримані результати у сполученні з відомими літературними даними дозволили розрахувати значення параметрів взаємодії ванадій-азот / e_N^V / і молібден-азот / e_N^{Mo} / для температури 1300°C:

$$e_N^V = -0,153; e_N^{Mo} = -0,020$$

Металографічний аналіз показав, що в аустенітних сталях з ванадієм ~ 1,5% азот знаходиться як у твердому розчині, так і в первинних нітридах ванадію. По аналогії з феритними сталями балансним розрахунком одержана кількість азоту, зв'язаного в нітрид, яка для 1300°C складає ~ 0,08%.

Одержані рівняння дозволяють з достатньою для практики точністю розраховувати граничну кількість і розчинність азоту, зв'язаного в нітрид для широкого кола високохромистих сталей феритного та аустенітного класів, у тому числі легованих ванадієм і молібденом в області температур, прийнятих для ТЗЛА.

2.2. КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ТВЕРДОФАЗНОГО ЛЕГУВАННЯ АЗОТОМ СТАБІЛІЗОВАНИХ ВАНАДІЕМ ВИСОКОХРОМИСТИХ СТАЛЕЙ

Дослідження кінетики насичення азотом плоских зразків товщиною 2-4 мм проводили по методиці, описаній вище. З метою виключення впливу дифузії через торці, відбір проб здійснювали на відстані не менше товщини зразка від його краю. Коефіцієнти дифузії азота в $\alpha(\gamma)$ - твердому розчині визначали, прийнявши за граничні умови його однакову концентрацію в об'ємі зразка до експерименту та її постійність на поверхні протягом усієї ізотермічної витримки. Розрахунок проводили у формі відомого рішення другого закону Фіка для випадку незалежності коефіцієнту дифузії від концентрації дифундуючої речовини:

$$\frac{[N]_{тв.р-р} - [N]_x}{[N]_{тв.р-р} - [N]_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 D_N x^2}{R^2}\right] \quad 2.71$$

Результати розрахунків для граничних температур подані у таблиці 2.1.

Математичною обробкою експериментальних даних одержано узагальнене рівняння, яке зв'язує коефіцієнти дифузії азоту в

твердому розчині високохромистих феритних сталей з температурою та їх складом:

$$\lg D_N^\alpha = -1,31 + 0,0541[Cr] + 0,023[Mo] + 0,7277[V] - \frac{5330 + 134[Cr] + 49,8[Mo] + 1468[V]}{T}$$

/2.8/

Чисельник дробу рівняння -/2.8/ уявляє собою величину $Q/19,15$, а інші члени - $\lg D_0$.

Як бачимо з рівняння / 2.8/ і таблиці 2,1, запровадження ванадію суттєво знижує дифузійну рухомість азоту як в d -, так і в γ - твердому розчині.

Для випадку високованадистих сталей, які утримують первинні нітриди, розрахунок необхідної тривалості ізотермічної витримки при ТЗЛА проводили по рівнянню:

$$\tau = \frac{\sqrt{[Me]} R^2}{8 [N]_{TB.P-P} D_N} \quad / 2.9/$$

де $\sqrt{\quad}$ - стехіометричний коефіцієнт;

$[Me]$ - Концентрація нітридостворюючого елемента в металі, % ;

D_N - коефіцієнт дифузії азоту в твердому $d(\delta)$ розчині.

З метою якісної оцінки впливу легуючих елементів на дифузій азоту у високохромистому фериті та аустеніті виконано розрахунок дійсних коефіцієнтів дифузії з врахуванням термодинамічної активності в досліджених сталях.

Показано, що хром і марганець збільшують, ванадій зменшує, а молібден практично не впливає на величину дійсного коефіцієнту дифузії азоту в твердому розчині стабілізованих високохромистих сталей феритного класу. Вплив ванадію в γ -твердому розчині виявився дуже незначним.

2.3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТИТАНУ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ТВЕРДОФАЗНОГО ЛЕГУВАННЯ АЗОТОМ СТАЛІ ТИПУ Х12М2ТБФР

У результаті експериментів, одержані кінетичні криві насичення азотом сталі типу Х12М2ТБФР з різною кількістю титану при парціальному тиску азоту 10-51 кПа, температурах 1200 - 1300°C і тривалістю ізотермічної витримки 1 - 12 годин.

Одержані криві досить добре описуються рівнянням:

$$[N]_{\tau} = [N]_{np} - ([N]_{np} - [N]_0) \exp\left(-\frac{S}{V} \cdot K_{(2.11)} \tau\right), \quad / 2.10 /$$

де S/V – геометричний фактор, для пластини $S/V = 1/A$;
 V, S та h – об'єм, площа поверхні і товщина зразка відповідно,
 $см^3, см^2$ та $см$;

$K_{(2.11)}$ – константа швидкості реакції

$$N_{ag} \rightleftharpoons [N] \quad / 2.11 /$$

яка є лімітуючою ланкою процесу.

Експериментальні значення константи швидкості реакції / 2.11 /
 /табл. 2.2/ були оброблені методом найменших квадратів у вигляді
 дії рівняння температурної залежності:

$$\lg K_{(2.11)} = -\frac{E}{19,15 \cdot T} + \lg K_0, \quad / 2.12 /$$

де E – енергія активації реакції / 2.11 /, Дж/г-атом;

K_0 – передекспоненціальний /частотний/ множник, см/с.

Таблиця 2.2.

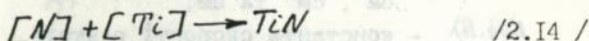
Гранична кількість азоту і значення константи швидкості реакції / 2.11 / у сталі типу Х12М2ТБФР

[Ti] %	[N], % при $P_{N_2} = 10 \text{ кПа}$ та $t, ^\circ\text{C}$		[N], % при $t = 1300^\circ\text{C}$ у $P_{N_2}, \text{ кПа}$			$K / 2.11 / \cdot 10^6$ см/с		E, Дж г-атом	$K_0 \cdot 10^4$ см/с
	1200	1350	10	30	51	1200	1300		
0,35	0,191	0,182	0,175	0,262	0,321	20,7	21,6	18300	0,99
1,0	0,325	0,301	0,279	0,366	0,425	8,9	10,4	34500	1,32
1,20	0,366	0,337	0,311	0,398	0,457	6,8	8,3	47900	2,89
1,35	0,397	0,364	0,335	-	-	5,6	7,0	55000	4,77
1,75	0,479	0,437	0,399	0,486	0,545	3,3	4,5	71500	12,50

Значення константи швидкості реакції / 2.11 / для сталі, яка досліджується, як бачимо з таблиці 2.2, залежить не тільки від температури, але й від кількості у ній титану. Тому для одержання узагальненого рівняння експериментальні значення K були оброблені методом найменших квадратів, як функція вказаних параметрів.

$$\lg K_{(2.11)} = -4,673 + 0,691 [Ti] + \frac{233 - 18,53 [Ti]}{T} \quad / 2.13 /$$

При наявності у складі сталі міцних нітридоутворюючих елементів, до числа яких, у більшій мірі, ніж ванадій, відноситься й титан, відбувається додаткове поглинання азоту, завдяки реакції:



У цьому випадку насичений твердий розчин є переносником азоту, а його середньозважена гранична кількість у металі буде додатково обумовлена концентрацією титану.

Відповідно обробку експериментальних даних /таб. 2.2/ виконано методом найменших квадратів у формі лінійного рівняння:

$$[N]_{np} = \left(\frac{1071}{T} - 0,5208 \right) [Ti] + 0,00118 \sqrt{P_{N_2}} \quad / 2.15 /$$

яке зв'язує граничну кількість азоту у сталі Х12М2ТБФР з концентрацією у ній титану, температурою і тиском.

3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ХІМІЧНОГО І ФАЗОВОГО СКОЛАДУ ДИСПЕРСІЙНОЗМІЦНЕНИХ ВИСОКОАЗОТИСТИХ СТАЛЕЙ НА МЕХАНІЧНІ ТА КОРОЗИЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

Аналіз даних по впливу, температурно-часових параметрів рекристалізації та старіння на значення мікротвердості сталей, які досліджуються, дозволив обрати оптимальні режими термообробки зразків з пробного металу для випробувань на розтягування при 20°C.

На підставі одержаних результатів, а також даних з випробувань сталі типу Х12М2ТБФР на тривалу міцність при 700°C, можна зробити такі висновки про вплив хімічного та фазового складу високохромистих сталей на їх механічні властивості. По-перше, позитивний вплив концентрацій азоту та нітридоутворюючого елементу на механічні властивості феритних сталей є екстремальним і має максимум при $[N] = 0,08 - 0,18\%$, $[V] \sim 0,5\%$ чи $[Ti] \sim 0,35\%$. По-друге, в феритних сталях дуже сильний позитивний вплив хрому - підвищення межі міцності та текучості на 20 МПа/%. Підвищення концентрації молібдену на 3% впливає на механічні властивості неоднозначно: він практично не змінює межі текучості, але підвищує межу міцності та пластичність. По-третє, в аустенітних сталях молібден незначно підвищує механічні властивості, а добавка 5% марганцю практично не впливає на міцність і значно зменшує пластичність. По-четверте, збіль-

шення тривалості старіння з 5 до 20 г. практично не впливає на зміну мікротвердості фериту, що дозволяє зробити висновок про стабільність механічних властивостей високоазотистих феритних сталей в області температур експлуатації. Це положення також підтверджується і результатами випробувань сталі типу Х12М2ТВФР з різною кількістю титану і азоту на тривалу міцність при 700°C у інтервалі напружень 32 - 101 МПа.

Усі досліджені феритні сталі після ТЗЛА і старіння при 650°C не схильні до міжкристалітної корозії при випробуваннях методом АМ / ДЕСТ 6032-89/, у той час, як вихідний метал ці випробування не витримує. Несприйнятливість до МКК в усіх станах показали й аустенітні сталі, окрім одного зразку із сталі 03Х22Н10Г5МЗАФ /0,48% N / після короткочасного /5 г./ старіння при 650°C.

4. ВИГОТОВЛЕННЯ ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВОЇ ПАРТІЇ ХОЛОДНОКАТАНИХ ТРУБ ТА БАГАТОШАРОВИХ СИЛЬФОНІВ ІЗ ВИСОКОАЗОТИСТИХ АУСТЕНІТНИХ СТАЛЕЙ

Одержані результати були покладені в основу розробленої технології виготовлення дослідно-промислової партії холоднокатаних труб та багат шарових сильфонів із корозійностійких, високоміцних аустенітних сталей, легованих азотом у рідкому та твердому станах.

Виготовлення холоднокатаних труб із сталі 03Х22Н10АМ2 здійснювалось з двох партій металу з утриманням азоту 0,31 та 0,69%. Як бачимо з таблиці 4.1, рівень міцностних властивостей металу, що пройшов обробку методом ТЗЛА, істотно вище, ніж у металу легovanого азотом при плавці. Пластичність же знаходиться практично на одному рівні. Звертає на себе увагу той факт, що подрібнення зерна металу з плавочним азотом 0,31% не призводить до підвищення міцностних характеристик. У той же час метал з 0,69% азоту при цьому суттєво зміцнюється. Корозійні випробування по методу АМ з кип'ятинням 24 години металу у стані постачання /без провокуючого відпалювання/ свідчать про відсутність схильності до МКК сталі 03Х22Н10АМ2 як з 0,31 так із 0,69% азоту.

Виготовлена дослідно-промислова партія багат шарових сильфонів різних типорозмірів з особонизьковуглецевих / $\leq 0,03\%C$ / високоазотистих / 0,25 - 0,60 % N / нестабілізованих аустенітних хромонікелевих та хромомолібденових сталей типу 22-10/6/-0/2/.

Результати випробувань труб-шарів свідчать, що механічні властивості сталі є функцією концентрації азоту та розміру зерна. В порівнянні зі сталлю 08X18H10T межа міцності усіх дослідних сталей більше в $\sim 1,5$ рази, межа текучості - більше ніж у 2 рази при збереженні достатньо високого рівня пластичності.

Таблиця 4.1.

Механічні властивості при 20°C холоднокатаних труб зі сталі 03X22H10AM2

Стан металу	[N], [C]		Зерно балл	Механічні властивості		
	!	!		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ_5 , %
Легування азотом при плавці	0,31	0,029	7-8/6/	$\frac{430-490}{470}$	$\frac{710-780}{750}$	$\frac{48-51}{50}$
Додаткове насичення азотом при ТЗЛА	0,69	0,017	7-6/8/	$\frac{620-680}{660}$	$\frac{950-1030}{990}$	$\frac{38-47}{44}$

Циклічна міцність дослідних сильфонів при 350°C приблизно на порядок більше ніж у серійно вживаної сталі 08X18H10T, як за рахунок збільшення кількості азоту, так і за рахунок легування молібденом. Встановлено, що усі досліджені сталі у стані поставання не схильні до МКК.

За рахунок покращання експлуатаційних властивостей сильфонів досягається економічний ефект 267,7 тис. крб ./ у цінах 1990р./.

В И С Н О В К И

1. У результаті аналізу літературних і власних даних про вплив азоту на структуру та властивості високохромистих сталей показано, що перспективними високоміцними корозійностійкими матеріалами є, як аустенітні сталі з твердорозчинними зміцненням азотом, так і комплексно-леговані азотом і сильними нітридоутворюючими елементами феритні та аустенітні сталі. Одним з ефективних методів їх виготовлення є твердофазне легування азотом тонкостінного переробного прокату.

2. Досліджені термодинамічні закономірності взаємодії азоту з феритними сталями при температурах 1200 - 1300°C та його парціальному тиску 10 - 71 кПа та з аустенітними - при 1300°C та

101 клас. Показано, що гранична кількість азоту в сталях обох класів підкорюється закону Сівертса. Визначені чисельні значення та температурні залежності констант розчинності азоту в феритних сталях і параметри взаємодії хром-азот другого порядку, ванадій-азот і молібден-азот першого порядку. Для аустенітних сталей розраховані e_N^V та e_N^{Mo} при 1300°C. Знайдені температурні залежності концентрації азоту в твердому розчині та зв'язаного у первинні нітриди ванадію та титану.

3. Вивчені кінетичні закономірності високотемпературного твердофазного легування азотом високохромистих сталей. Встановлено, що лімітуючою стадією вказаного процесу для безтитанистих сталей обох класів, незалежно від кількості ванадію є дифузійне масоперенесення азоту в об'ємі металу. Визначені параметри дифузії азоту /передекспоненціальний множник і енергія активації/ та їх кількісна залежність від складу металу, що дозволяє розраховувати основні характеристики ТЗЛА без проведення додаткових експериментів.

Показано, що введення у склад металу титану зміцнює лімітуючу ланку процесу, яким стає перенесення азоту у поверхневому шарі. Розраховані константи швидкості абсорбції азоту в поверхневому шарі сталі типу Х12М2ТВР для різних кількостей у ній титану і температури та одержана їх узагальнена залежність.

4. Досліджені фазові перетворення у високохромистих фериті та аустениті після твердофазного легування азотом і при додатковому старінні. Показано, що в структурі сталей обох класів з кількістю ванадію $\geq 1,4\%$ окрім дрібних, голчастого виду нітридів, які виділяються у процесі охолодження по певним кристалографічним напрямкам, спостерігаються відносно великі /до 8 мм/ первинні нітриди призматичної форми, що утворюються у процесі ізотермічної витримки. У сталі типу Х12М2ТВР, незалежно від концентрації титану $\geq 0,35\%$, має місце утворення дрібнодисперсних первинних нітридів.

5. Досліджено вплив хімічного складу та температурно-часових параметрів рекристалізаційного відпалювання та старіння на механічні властивості та стійкість до міжкристалітної корозії високохромистих феритних та аустенітних сталей.

На основі результатів випробувань сталі типу Х12М2ТВР з різною кількістю титану та азоту на тривалу міцність до 700°C у інтервалі напружень 32 - 101 МПа, показано, що ТЗЛА збільшує

час до руйнування зразків більше, ніж на порядок.

Усі досліджені феритні сталі після ТЗЛА і старіння при 650°C не схильні до міжкристалітної корозії, у той час, як вихідний метал це випробування не витримує. Несприйнятливість до МКК показали й аустенітні сталі, що пройшли ТЗЛА.

6. Виготовлена дослідно-промислова партія холоднокатаних труб із сталі типу Х22Н10АМ2. Встановлено, що рівень міцнісних властивостей металу, що пройшов обробку ТЗЛА, суттєво вище, ніж у металу, легованого при плавці.

Часовий опір зростає з 750 до 950 МПа, межа текучості з 470 до 650 МПа при незначному зниженні відносного подовження $\frac{1}{3}$ 50 до 44 % /.

Корозійні випробування по методу АМ металу у стані постачання свідчать про відсутність схильності до МКК сталі типу Х22Н10АМ2 незалежно від рівню концентрації азоту аж до 0,69% мас.

7. Виготовлена експериментальна партія багат шарових сильфонів з особонизькоуглецевих високохромистих аустенітних сталей, легованих азотом у рідкому та твердому стані. Визначено, що механічні властивості труб-шарів є функцією концентрації азоту в металі та розміру зерна. Встановлено, що циклічна стійкість з високоазотистих сталей типу 22-10/6/-0/2/ при 350°C приблизно на порядок вище ніж у серійно вживаної сталі 08Х18Н10Т. Економічний ефект від реалізації технології ТЗЛА на об'єм дослідної партії становив 267,7 тис. крб. / у цінах 1990 р./.

Основний зміст дисертації опубліковано у роботах:

1. Трегубенко Г.Н., Коростелев Г.Р., Заславский Ю.Б. Исследование влияния ванадия и молибдена на физико-химические закономерности взаимодействия азота с высокохромистым ферритом. // Новые конструкционные стали и сплавы и методы их обработки для повышения надежности и долговечности изделий: Тез. докл. У научно-техн. конф. - Запорожье, 1992. - С. 130-131.

2. Исследование влияния титана на физико-химические закономерности твердофазного легирования азотом коррозионноустойчивых сталей ферритного и аустенитного классов. /А.В.Рабинович, Ю.Б.Заславский, Г.Н.Трегубенко и др.// Высокоазотистые стали: Тр. II конф. - Киев, 1992. - Ч. I. - С. 31-33.

3. Применение новых высокопрочных коррозионноустойчивых сталей, легированных азотом, при изготовлении многослойных сильфонов / А.В.Рабинович, Ю.Б.Заславский, Г.Н.Трегубенко и др.// Химическое и нефтяное машиностроение. - 1993. - № 6, - С. 30-32.

4. Physical-chemical mechanism of solid-phase alloying of high-chromium steels by nitrogen / A.V. Rabinovich, G.N. Tregubenko, M.I. Taras'yev e.a. // High nitrogen steels: Proc of the 3rd inter. conf. - Kiev, 1993. - Part I. - P. 154-159.

5. Titanium influence on physicochemical regularity of interaction between nitrogen and ferritic 12Cr-2MoTiVb stainless steel / I.M. Nekludov, B.P. Chernyj, A.F. Vanzha, A.V. Rabinovich, G.N. Tregubenko e.a. // Ibid. - Part I. - P. 178-182.

6. Development of technology and production an experimental batch of thin-wall tubes made of high-nitrogen corrosion-resistant steel using solid-phase decarburization and alloying by nitrogen method (SPDAN) / A.V. Rabinovich, Yu.B. Zaslavsky, G.N. Tregubenko, J.M. Milova // Ibid - Part II. - P. 602-604.

7. Исследование влияния титана на физико-механические закономерности твердофазного легирования азотом коррозионностойких сталей ферритного и аустенитного классов / Б.П. Черный, А.Ф. Ванжа, В.П. Минаков, М.Д. Бредихин, А.В. Рабинович, Д.Б. Заславский, Г.Н. Трегубенко и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. - Харьков, 1993. - Вып. I. - С. 48-49.

8. Исследование предельного содержания азота в высокохромистом феррите, легированном ванадием и молибденом / А.В. Рабинович, Г.Н. Трегубенко, Д.Б. Заславский и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. - 1993. - №3. - С. 83-88.

Impres

1. Исследования по коррозионной стойкости сталей в растворах солей металлов. В. П. Заславский, Г. Н. Трейтсбург, Л. В. Заславский. // Докл. АН СССР, 1952, т. 131, № 3, с. 31-33.

2. Исследования по коррозионной стойкости сталей в растворах солей металлов. В. П. Заславский, Г. Н. Трейтсбург, Л. В. Заславский. // Докл. АН СССР, 1952, т. 131, № 3, с. 31-33.

3. Исследования по коррозионной стойкости сталей в растворах солей металлов. В. П. Заславский, Г. Н. Трейтсбург, Л. В. Заславский. // Докл. АН СССР, 1952, т. 131, № 3, с. 31-33.

4. Исследования по коррозионной стойкости сталей в растворах солей металлов. В. П. Заславский, Г. Н. Трейтсбург, Л. В. Заславский. // Докл. АН СССР, 1952, т. 131, № 3, с. 31-33.

5. Исследования по коррозионной стойкости сталей в растворах солей металлов. В. П. Заславский, Г. Н. Трейтсбург, Л. В. Заславский. // Докл. АН СССР, 1952, т. 131, № 3, с. 31-33.

6. Исследования по коррозионной стойкости сталей в растворах солей металлов. В. П. Заславский, Г. Н. Трейтсбург, Л. В. Заславский. // Докл. АН СССР, 1952, т. 131, № 3, с. 31-33.

В. П. Заславский, Г. Н. Трейтсбург и Л. В. Заславский
 Институт химической физики, Москва, 1952. - 3 с.

1162485

AB 29.716