

УДК 669.15'786-196(043)

Пройдак Ю.С., Підгорний С.М., Трегубенко Г.М., Поляков Г.А., Палаш Б.В.
Дослідження кінетики азотування мало- та безнікелевих
корозійностійких сталей в твердому стані

Proidak Yu., Pidhornyi S., Tregubenko G., Polyakov G., Palash B.
Investigation of nitrogen kinetics of little and without nickel
corrosion-resistant steel in the solid state

Мета. Дослідження кінетики азотування в твердому стані прокату з мало- та безнікелевих корозійностійких сталей на усю товщину для отримання стійкої аустенітної структури.

Методика. Азотування зразків проводилося у вакуумній печі при температурах 1200-1350°C при витримках від 2-х до 30-ти годин. Температуру заміряли платино-платинородієвою термопарою з точністю до +10°C. В процесі нагріву зразків тиск азоту підтримували постійним. Після витягання зразків з печі виконували їх аналіз: рентгеноструктурний, пошаровий, металографічний та хімічного складу, у тому разі на вміст азоту.

Результати. Результати проведеної роботи свідчать про принципову можливість азотування Cr-Mn і Cr-Mn-Ni сталей в твердому стані після їх гарячої деформації з відносно невеликою тривалістю процесу при товщині прокату до 7 мм.

Наукова новизна. Вперше проведені дослідження кінетики азотування корозійностійких сталей X15Г12 та X18Н4Г10 в твердому стані при температурах 1200-1350°C.

Практична значущість. Застосування технології азотування мало та без нікелевих корозійностійких сталей в твердому стані значно підвищує їх якість та знижує їх собівартість.

Ключові слова: корозійностійкі сталі, азотування, кінетика, твердий стан, дослідження, азот, аустеніт

Purpose. Investigation of nitriding kinetics in the solid state of rolled low- and nickel-free corrosion-resistant steels to the full thickness to obtain a stable austenitic structure.

Methodology. Nitriding of the samples was performed in a vacuum oven at temperatures of 1200-1350°C at exposures from 2 to 30 hours. The temperature was measured with a platinum-platinum-rhodium thermocouple with an accuracy of + 10°C. During the heating of the samples, the nitrogen pressure was maintained constant. After extraction of the samples from the furnace, their analysis was performed: X-ray diffraction, layer-by-layer, metallographic and chemical composition, in that case for nitrogen content.

Results. The results of this work indicate the fundamental possibility of nitriding Cr-Mn and Cr-Mn-Ni steels in the solid state after their hot deformation with a relatively short duration of the process with a thickness of up to 7 mm.

Scientific novelty. For the first time, studies of nitriding kinetics of corrosion-resistant steels X15Г12 and X18Н4Г10 in the solid state at temperatures of 1200-1350°C were carried out.

Practical value. The application of nitriding technology with little and without nickel corrosion-resistant steels in the solid state significantly increases their quality and reduces their cost.

Keywords: corrosion-resistant steels, nitriding, kinetics, solid state, research, nitrogen, austenite

Вступ. Азот як легуючий елемент знаходить усе більш широке застосування у виробництві корозійностійких сталей. Найбільш важливим чинником застосування азоту є його здатність стабілізувати аустенітну структуру сталі. Використання азоту дозволяє частково, а в деяких випадках повністю, замінити дефіцитний нікель в немагнітних сталях. Так, за даними [1], 0,15-0,25 % азоту еквівалентні в цьому відношенні 4-5 % нікелю.

Враховуючи високу вартість нікелю, заміна його частини азотом в хромонікелевих корозійностійких сталях і використання там, де це можливо,

безнікелевих хромомарганцевих сталей з азотом є актуальною можливістю знизити собівартість корозійностійких сталей.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Відомо три основних способи введення азоту в сталь [2]:

1. Виплавка сталі в звичайних дугових електричних печах із застосуванням азотованих феросплавів. Цей метод нині – майже єдиний, який вживаний в промислових масштабах. Його основним недоліком є висока вартість азотованих феросплавів, пов'язана, головним чином, з низькою

Пройдак Юрій Сергійович – д.т.н., проф. НМетАУ
Підгорний Сергій Миколайович – НМетАУ
Трегубенко Геннадій Миколайович – д.т.н., проф. НМетАУ
Поляков Георгій Анатолійович – НМетАУ
Палаш Богдан Валерійович – студент НМетАУ

Proidak Yuriy – d.t.s. prof. NmetAU
Pidhornyi Serhii – NmetAU
Tregubenko Gennadii – d.t.s., prof. NmetAU
Polyakov Georgij – NmetAU
Palash Bohdan – student NmetAU

продуктивністю процесу їх виробництва [3].

2. Виплавка сталі в плазмових печах із застосуванням в якості плазмоутворюючого газу азоту. Відносно висока вартість цього способу робить доцільним його застосування тільки при виплавці особливо високоякісних сталей [4].

Істотним недоліком вказаних методів введення азоту в сталь в процесі її виплавки являється низька пластичність хромомарганценікелевих сталей з азотом в гарячому стані, що значно затрудняє їх обробку тиском і обумовлює високі витратні коефіцієнти на гарячих переділах.

3. Азотування сталі в твердому стані.

Цей метод передбачає введення азоту в сталь після гарячої деформації, тобто виключає загальний недолік перших двох методів [5]. Основним завданням при цьому є відносно рівномірне насичення металу азотом на усю товщину його перерізу до концентрації, що забезпечує чисто аустенітну структуру [6].

Азотування сталі в твердому стані з метою підвищення механічних властивостей поверхні (твердість, зносостійкість і так далі) відомо і широко застосовується з середини 20-х років ХХ століття. Поверхнєве азотування сталі зазвичай проводять при температурах 500-700°C, при цьому глибина насичення складає від 0,1 до 0,8 мм, а середня швидкість азотування - близько 0,01 мм/годину, тобто при усій існуючих режимах азотування швидкість дифузії азоту в сталь мала, тому процес характеризується великою тривалістю і глибина проникнення азоту в сталь незначна.

Цілком зрозуміло, що насичення азотом відносно товстого гарячекатаного передільного металу з вказаною швидкістю не має практичного сенсу і для вирішення цього завдання потрібна розробка інших технологічних умов. Відомостей про висо-

котемпературне аустенізуюче азотування в літературі майже немає, а наявні дані дуже неповні.

Мета і завдання дослідження. Метою справжньої роботи стало дослідження кінетики азотування прокату із мало- та безнікелевих корозійно-стійких сталей на усю товщину для отримання стійкої аустенітної структури.

Матеріали та методи досліджень. В якості матеріалів для проведення досліджень використовували зразки зі сталей Х15Г12 та Х18Н4Г10.

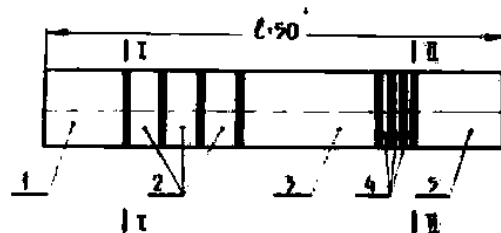
Азотування зразків проводилося у вакуумній печі СШВЛ-3 з вольфрамовим нагрівачем в інтервалі температур 1200-1350°C при витримках від 2-х до 30-ти годин. Температуру заміряли платино-платинородієвою термопарою в алундовому ковпачку. Регулювання температури з точністю до +10°C здійснювали вручну за допомогою ручного регулювання.

Зразки в алундовому тиглі поміщалися в піч, включався форвакуумний насос і проводилося відкачування повітря до тиску 10^{-1} мм рт. ст. Потім включалася піч і після нагріву зразків до температури 700-800°C проводився напуск технічно чистого азоту (99,8 % N₂) до надмірного тиску 9-11 мм рт. ст., щоб запобігти підсосу повітря в піч і сублімацію марганцю при подальшому нагріві.

В процесі нагріву зразків до заданої температури, тиск азоту підтримувався постійним. Напуск азоту в піч і підтримку його постійного тиску здійснювалося за допомогою натекателю. Час виходу на необхідну температуру зазвичай складав 35-45 хвилин.

Після витримки зразків в атмосфері азоту заданий час, вони охолоджувалися разом з піччю до температури 100-150°C при надмірному тиску 9-11 мм рт. ст. Після витягання зразків з печі від них відбиралися проби для подальшого аналізу.

Схема відбору проб приведена на рис. 1.



1 - Зразок для рентгеноструктурного аналізу; 2 - Стружка на хімічний аналіз; 3 - Пошаровий аналіз; 4 - Проби для аналізу на азот на ексхалографі "Бальцерс"; 5 - Зразок для металографічного аналізу і для аналізу на MAP- 1.

Рисунок 1. Схема відбору проб

Щоб виключити вплив дифузії азоту через торці зразків на результати аналізів, проби для рентгенівського і металографічного досліджень відбиралися з кожного торця зразків на відстані не менше діаметру від краю. Середній вміст азоту визначався в стружці, відібраній по усьому перерізу зразка, тобто виключався вплив нерівномірності розподілу його по діаметру. Пошаровий аналіз металу проводився тільки на зразках ді-

аметром 7 мм. Вміст азоту визначали хімічним методом.

Результати дослідження. У роботі було досліджено вплив розмірів зразків тривалості, і температури азотування на розчинність азоту в хромонікелевомарганцевої сталі Х18Н4Г10 і безнікелевої хромомарганцевої сталі Х15Г12, а також визначено оптимальний режим азотування різних по товщині зразків.

При постійній температурі збільшення вмісту азоту в сталі підкоряється параболічному закону:

$$[N] = B\sqrt{\tau} \quad (1)$$

де $[N]$ - вміст азоту;

B - константа швидкості;

τ - час ізотермічної витримки, год.

Проте, у зв'язку з тим, що напуск азоту в під проводився при температурі 700°C, за час виходу на задану температуру (1200-1350°C) сталь вже поглинала деяку кількість азоту. Тому у рівняння (1) необхідно ввести коефіцієнт, що враховує вміст азоту в зразках перед початком ізотермічної витримки. Тоді рівняння (1) матиме вигляд:

$$[N] = A + B\sqrt{\tau} \quad (2)$$

Застосовуючи програмне забезпечення MS «EXCEL» були знайдені коефіцієнти рівнянь для образів різних розмірів і різних температур ізотермічної витримки. Результати обробки експериментальних даних представлені на рис. 2 і 3.

Обговорення результатів. Аналіз даних рисунків 2 та 3 показує, що насичення азотом сталі Х18Н4Г10 протікає з більшою швидкістю, ніж Х15Г12. Це може бути пояснено таким чином. Швидкість насичення сталі азотом описується рівнянням:

$$V_N = \frac{d[N]}{d\tau} = \frac{D_N}{\delta} \cdot \frac{F}{V} ([N]_{\text{пов}} - [N]_X) \quad (3)$$

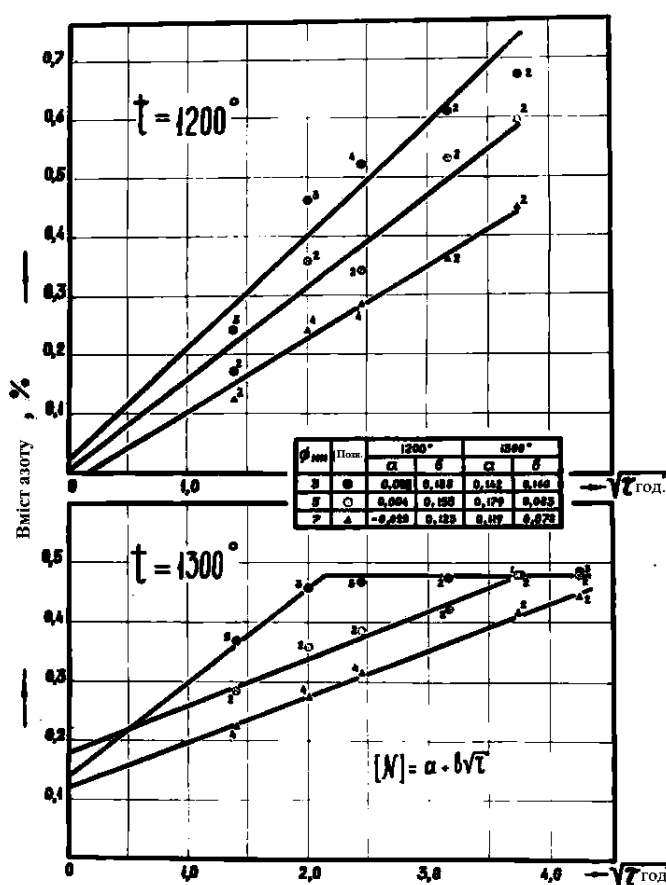


Рисунок 2. Кінетика азотування сталі Х15Г12

Гradient концентрацій по перерізу зразка сталі Х18Н4Г10 вище, ніж сталі Х15Г12 завдяки більш високому вмісту азоту на поверхні зразка (рис. 4).

Підвищена розчинність азоту в сталі Х18Н4Г10 в порівнянні із сталлю Х15Г12 пов'язана, мабуть, з більш високим вмістом хрому в першій з них.

Істотний вплив на швидкість дифузії атомів, які розчинені за принципом впровадження, роблять присадки легуючих елементів. При цьому легуючі елементи можуть істотно впливати на метал-розчинник, спотворюючи його кристалічну решітку, а також збільшуючи або зменшуючи енергію

міжатомного зв'язку в твердому розчині, тим самим створюючи умови для прискореної або уповільненої дифузії.

У літературі (наприклад [7]) є ряд робіт про вплив окремих легуючих елементів на дифузію вуглецю в аустеніті і фериті. Дифузія азоту вивчена набагато менш детально, чим дифузія вуглецю, але оскільки азот розчиняється також за принципом впровадження і має близький вуглецю атомний радіус, то можна вважати, що характер впливу окремих легуючих елементів на дифузію азоту аналогічний їх впливу на дифузію вуглецю.

Некарбідотворювальні елементи, розчиняючись в залізі спотворюють його кристалічну решітку, що призводить до прискорення дифузії вуглецю.

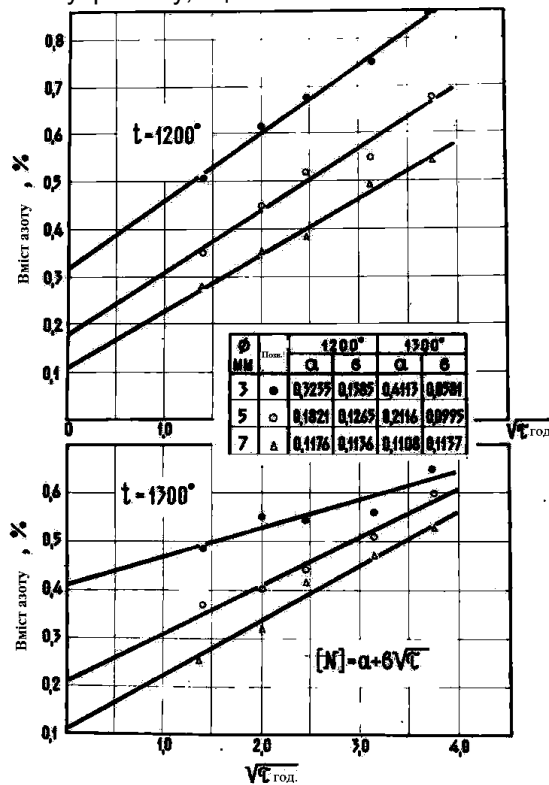


Рисунок 3. Кінетика азотування сталі X18H4Г10

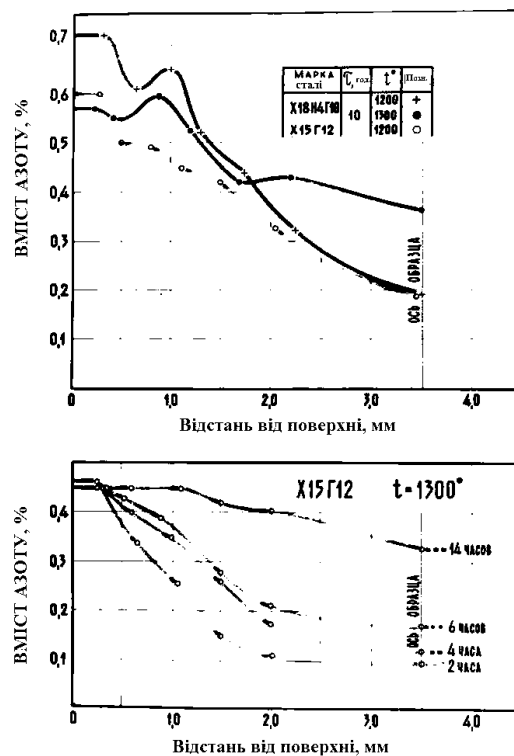


Рисунок 4. Результати пошарового аналізу на азот зразків сталей X18H4Г10 і X15Г12, товщиною (діаметром) 7 мм

Вплив температури, двояко позначається на швидкість процесу і його результати. З одного боку, з ростом температури збільшується коефіцієнт

дифузії азоту, з іншої - зменшується розчинність азоту в аустеніті. Це досить добре ілюструється отриманими даними для сталі X15Г12. Як видно з

рис. 2 при температурі 1300°C в зразках товщиною 3 мм рівноважний вміст азоту (0,49 %) досягається вже через 4,5 години ізотермічної витримки, при температурі 1200°C навіть 14-годинна витримка (0,7 % N) не приводить до граничного насичення азотом зразків товщиною 3 мм.

З метою визначення термодинамічної залежності розчинності азоту були виконані додаткові експерименти при температурах 1325°C і 1350°C з тривалістю ізотермічної витримки - 6 годин. Результати обробки цих даних представлені на рис. 5.

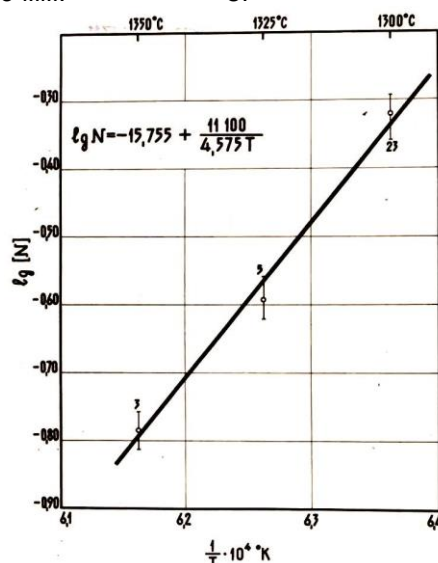


Рисунок 5. Вплив температури на розчинність азоту в сталі X15Г12

З рисунка 5 видно, що з підвищенням температури від 1300°C до 1350°C розчинність азоту зменшується від 0,48 % до 0,15 %. Таким чином, з ростом температури перепад концентрацій по перерізу зразка зменшується, але зростає коефіцієнт дифузії азоту, який розраховується з наступного виразу:

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (5)$$

Співвідношення між цими величинами і визначає складний характер впливу температури на швидкість процесу і, відповідно, пояснює відсутність явного зв'язку між температурою і глибиною шару аустеніту (рис. 6).

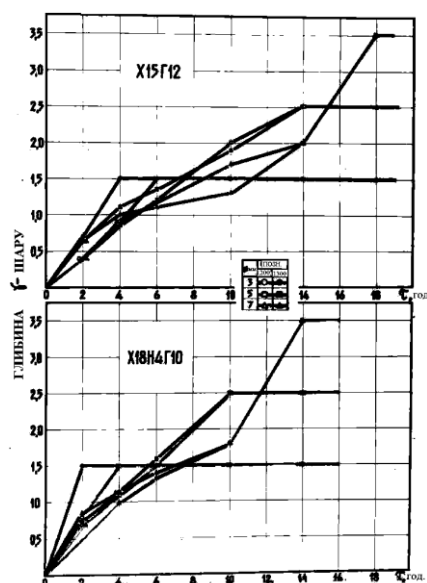


Рисунок 6. Залежність глибини шару аустеніту від тривалості ізотермічної витримки

Прискорення процесу утворення аустеніту при 1300°C спостерігається тільки для зразків товщиною 3 мм. Так, при 1300°C повна аустенізація зразків товщиною 3 мм сталі X15Г12 відбувається за 4 години ізотермічної витримки, а при 1200°C за 6 годин. Для повної аустенізації зразків товщи-

ною 3 мм сталі X18Н4Г10 потрібні відповідно до 2 і 4 години. Швидкість утворення аустеніту на зразках товщиною 5-ти і 7-ми мм в даному температурному інтервалі приблизно однакова, тобто не залежить від температури процесу. Для повної аустенізації зразків товщиною 5 мм сталі X15Г12

потрібна 14-годинна витримка, 7 мм – 16 - годинна витримка, а для зразків товщиною 5 мм із сталі X18H4Г10 - 10 – годинна витримка, 7 мм - 14 - годинна витримка.

Проте, підвищення температури в силу збільшення коефіцієнта дифузії сприяє отриманню більше рівномірного вмісту азоту по перерізу зразка, що ілюструється даними пошарового аналізу зразків товщиною 7 мм сталі X18H4Г10 (рис. 4), азотованих впродовж 10 годин при температурах 1200°C і 1300°C. У зразку, азотованому при 1200°C спостерігається велика нерівномірність в розподілі азоту по перерізу. На поверхні зразка вміст азоту складає 0,72 %, а по осі - 0,19%, перепад концентрації по перерізу - 0,53 %.

Збільшення температури ізотермічної витримки на 100°C призводить до інтенсивного вирівнювання вмісту азоту по перерізу зразка. В цьому випадку перепад концентрацій по перерізу скла-

дає всього 0,21 % (при вмісті азоту на поверхні 0,57 %, а по осі - 0,36 %).

Позитивний вплив температури на результати процесу проявляється в зменшенні середнього граничного вмісту азоту, необхідного для отримання чисто аустенітної структури, що пояснюється більше рівномірним розподілом азоту по перерізу зразків (рис. 7, 8).

Так, для сталі X15Г12 при 1300°C чисто аустенітна структура, незалежно від розмірів зразків, виходить при середньому вмісті азоту 0,45 - 0,47 %, яке нижче, ніж при 1200°C (0,53 - 0,56 %). Для отримання чисто аустенітної структури в сталі X18H4Г10 необхідно мати вміст азоту при 1300°C - 0,49- 0,52%, при 1200°C - 0,55 - 0,61 %. За інших рівних умов середній вміст азоту, необхідний для отримання чисто аустенітної структури для сталі X18H4Г10 дещо більше чим для сталі X15Г12, попри те, що хромовий еквівалент у X18H4Г10 більше.

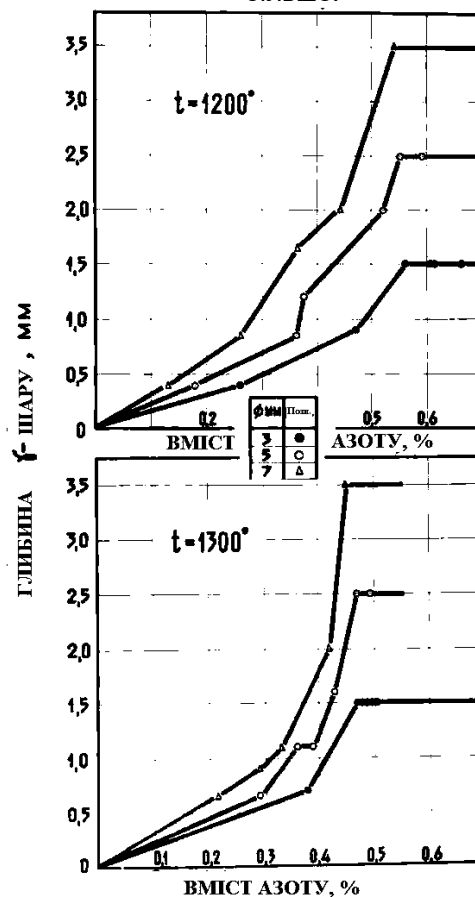


Рисунок 7. Залежність глибини шару аустеніту від вмісту азоту в зразках сталі

Це можна пояснити більшою розчинністю азоту в сталі X18H4Г10. Так, при 1200°C концентрація азоту на поверхні зразка сталі X18H4Г10 дорівнює 0,72%, а сталі X15Г12 - 0,59 %. Вміст азоту в центрі зразків цих сталей однаковий (0,19 % N) (рис. 4).

Таким чином, із-за більшої нерівномірності розподілу азоту по перерізу, середній його вміст необхідний для отримання чисто аустенітної структури, в сталі X18H4Г10 більше.

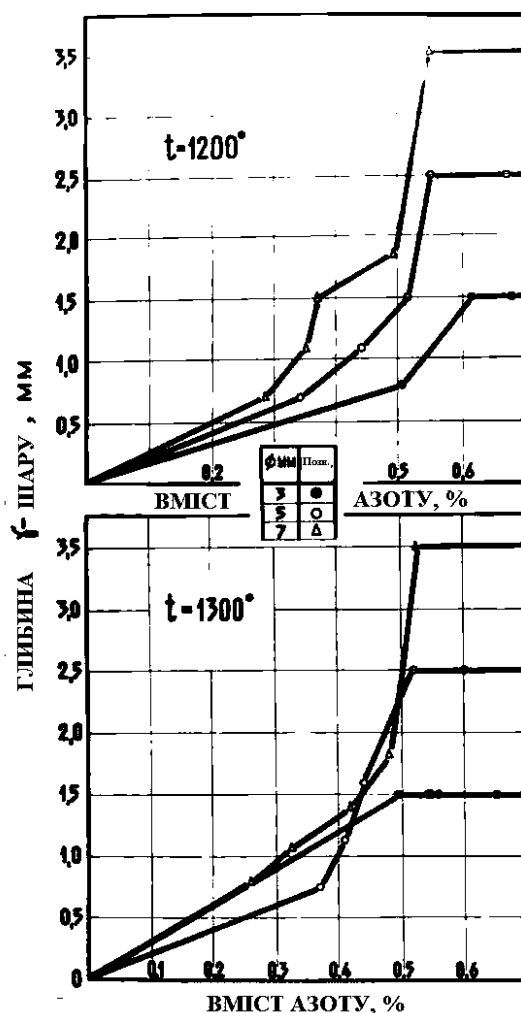


Рисунок 8. Залежність глибини шару аустеніту від вмісту азоту в зразках сталі X18H4Г10

Концентрація азоту на поверхні зразка залежить від хімічного складу сталі і температури процесу. Тривалість ізотермічної витримки не впливає на концентрацію азоту в поверхневому шарі (рис. 4). Збільшення середнього вмісту азоту в зразках зі збільшення часу витримки відбувається за рахунок росту його концентрації в глибині зразків. Таким чином, тривалість ізотермічної витримки робить істотний вплив на рівномірність розподілу азоту по перерізу зразків при постійній температурі, що ілюструється даними пошарового аналізу зразків товщиною (діаметром) 7 мм зі сталі X15Г12, які азотовані при 1300°C (рис. 4).

Перепад концентрації азоту по перерізу зразка, рівний при 2-годинній витримці 0,37% зі збільшенням часу витримки зменшується і при 14 годинах складає усього 0,12%, що не перевищує допустимі межі його вмісту згідно стандартів.

З рисунка 6 видно, що глибина шару аустеніту на зразках товщиною 7 мм зі сталі X15Г12 ($[C] \leq 0,1\%$), які азотовані при 1300°C, при 2 - годинній витримці дорівнює 0,65 мм, 4 - годинній витримці дорівнює - 1 мм, 6 - годинній витримці дорівнює - 1,1 мм, 14 - годинній витримці дорівнює - 1,8 мм, при цьому мінімальна кількість азоту, при якому ще отримуємо чисто аустенітну структуру відповідно дорівнює відповідно 0,34%, 0,35%, 0,355%, 0,41% (рис. 4).

Висновки. Результати проведеної роботи свідчать про принципову можливість азотування без і малонікелевих корозійностійких сталей в твердому стані після їх гарячої деформації з відносно невеликою тривалістю процесу при товщині прокату до 7 мм.

Бібліографічний опис

1. Пат. 38055 Україна, МПК⁷ C22C38/58. Аустенітна корозійностійка сталь / Вінець Ю.С., Трегубенко Г.М. та ін.. - № 2000052920; Заявл. 23.05.00; Опубл. 16.02.04, Бюл. № 2.
2. Разработка состава и технологии получения азотсодержащих лигатур на основе отсегов ферросплавного производства / Ю.С. Пройдак, Г.Н. Трегубенко, Г.А. Поляков, С.Н. Подгорный // Сучасні проблеми металургії. - 2016. - 19, №1 - С. 133-140.

3. Modeling the nitrogen absorption by steel bath from nitrogen-containing ferroalloys / Yu.S. Venets, G.N. Tregubenko, M.I. Taras'ev, A.V. Rabinovich // Metallurgicheskay i Gornorudnaya Promyshlennost. – 2000. - №4. – p. 35-38.
4. Лакомский В.И. Легирование жидкого металла азотом из электродуговой плазмы. – Кембридж: International Science publishing, 1999. – 223 с.
5. Трегубенко Г.Н. Возможности производства тонкостенного проката из высокоазотистых коррозионно-стойких сталей / Г.Н. Трегубенко, Ю.Б. Заславский, М.И. Тарас'ев, А.В. Рабинович // Сталь. – 1999. - № 8. – С. 61-63.
6. Use of new high-strength corrosion-resistant steels alloys with nitrogen in the manufacture of multilayer bellows / A.V. Rabinovich, Yu.B. Zaslavskii, G.N. Tregubenko et al / Chemical and Petroleum Engineering. – 1993. №6 - p. 30-32.
7. Gavreljuk V.G., Berns H. High nitrogen steels. Structure, properties, manufacture, application. – Springer, 1999. – 300 p.

Reference

1. Pat. 38055 Ukraine, IPC7 C22S38 / 58. Austenitic corrosion-resistant steel / Vinets YS, Tregubenko GM etc. - № 2000052920; Application 23.05.00; Publ. 16.02.04, Bull. No. 2.
2. Development of the composition and technology for obtaining nitrogen-containing ligatures based on screenings of ferroalloy production / Yu.S. Проїдак, Г.Н. Трегубенко, Г.А. Polyakov, SN Podgorny // Modern problems of metallurgy. - 2016. - 19, №1 - P. 133-140.
3. Modeling the nitrogen absorption by steel bath from nitrogen-containing ferroalloys / Yu.S. Venets, G.N. Tregubenko, M.I. Taras'ev, A.V. Rabinovich // Metallurgicheskay i Gornorudnaya Promyshlennost. – 2000. - No. 4. – p. 35-38.
4. Lakomsky V.I. Alloying liquid metal with nitrogen from an electric arc plasma. - Cambridge: International Science publishing, 1999. - 223 p.
5. Tregubenko G.N. Possibilities for the production of thin-walled rolled products from high-nitrogen corrosion-resistant steels / G.N. Tregubenko, Yu.B. Zaslavsky, M.I. Tarasyev, A.V. Rabinovich // Steel. - 1999. - No. 8. - S. 61-63.
6. Use of new high-strength corrosion-resistant steels alloys with nitrogen in the manufacture of multilayer bellows / A.V. Rabinovich, Yu.B. Zaslavskii, G.N. Tregubenko et al / Chemical and Petroleum Engineering. – 1993. - No.6 - p. 30-32.
7. Gavreljuk V.G., Berns H. High nitrogen steels. Structure, properties, manufacture, application. – Springer, 1999. – 300 p.