

УДК 669.018.8:539.2

ХЛАДОСТОЙКОСТЬ НОВОЙ ЛИТЕЙНОЙ Cr–Mn–Ni–Mo–N СТАЛИ С 0,5 % N. ЧАСТЬ 1

Костина М.В., д.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник, зав. лабораторией физикохимии
и механики металлических материалов (mvk@imet.ac.ru)

Поломошнов П.Ю., младший научный сотрудник лаборатории физикохимии
и механики металлических материалов

Блинов В.М., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории
конструкционных сталей и сплавов

Мурадян С.О., к.т.н., научный сотрудник лаборатории физикохимии и механики
металлических материалов

Костина В.С., младший научный сотрудник лаборатории физикохимии
и механики металлических материалов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

Аннотация. Исследована хладостойкость лабораторного металла новой азотсодержащей литейной стали аустенитного класса (21 – 22)Cr – 15Mn – 8Ni – 1,5Mo – V (марка 05X21AG15H8MFL) с содержанием азота 0,5 % и пределом текучести ~400 МПа. Для нее построена температурная зависимость ударной вязкости в интервале +20 ... –160 °С и показано, что сталь характеризуется широким интервалом температур вязко-хрупкого перехода с $T_{ДВТ} = -75$ °С, при которой KCV = 120 ± 10 Дж/см². Материал сравнения – промышленная центробежнолитая 18Cr – 10Ni сталь (марка 12X18H10-ЦП) такой уровень KCV имеет при +20 °С. Она не склонна к вязко-хрупкому переходу, ее ударная вязкость снижается более полого и при температурах более низких, чем –80 °С, ее уровень KCV оказывается выше, чем у азотистой стали. Однако во всем интервале климатических температур азотистая литая сталь с 0,5 % N превосходит ее по ударной вязкости. Изученные стали имеют в литой структуре остаточный δ-феррит в количестве до ~10 % в Cr–Ni промышленной стали и меньшее количество в лабораторной азотистой, который обогащен хромом до 26 и 34 % (по массе) соответственно и содержит ~14 % Mn в азотистой стали. Его присутствие не влияет на характер изломов при климатических температурах, однако δ-феррит азотистой стали при –160 °С находится за порогом хладноломкости, поэтому ее излом, полученный при этой температуре, содержит многочисленные трещины в кристаллах δ-феррита. Определенная критериальным методом критическая температура хрупкости, ниже которой данный материал не рекомендуется к использованию, $T_K \approx -110$ °С. Ей соответствует уровень KCV = 68 – 83 Дж/см², более высокий, чем уровень KCV при +20 °С, допускаемый стандартом РФ на отливки из сталей аустенитного класса (до 59 Дж/см²). На основании сопоставления литературных и собственных данных сделан вывод, что у экономно легированных никелем (до 4 %) коррозионностойких сталей обеспечение высокой хладостойкости и, одновременно, высокой прочности за счет легирования 0,5 – 0,6 % азота невозможно.

Ключевые слова: азот, литая сталь, температура, хладостойкость, ударная вязкость, фрактография, вязко-хрупкий переход, хрупкость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-894-906

ВВЕДЕНИЕ

Освоение ресурсов арктического региона невозможно без использования современных хладо- и коррозионностойких материалов, обеспечивающих надежную эксплуатацию ответственных деталей машин и элементов корпусных конструкций. Традиционные Cr–Ni аустенитные стали (АС) с ГЦК решеткой не склонны к хладноломкости, их ударная вязкость монотонно снижается по мере снижения температуры, они широко применяются как хладостойкие и криогенные материалы [1 – 5]. Большую прочность имеют Cr–Mn АС, в которых никель, как стабилизатор аустенита, заменен марганцем и азотом. Последний обеспечивает значительное твердорастворное упрочнение [6 – 12]. Однако

марганец и хром, уменьшая металлическую компоненту межатомной связи в АС, не способствуют обеспечению приемлемого уровня их вязкости разрушения [13]. Такие АС с высоким содержанием азота – исключение из правила монотонного снижения пластичности и вязкости при снижении температуры сталей с ГЦК решеткой. Их особенность – вязко-хрупкий переход, ранее известный только для ферритных сталей [3 – 5, 8, 13, 14]. С ростом содержания в них азота при пониженных температурах их ударная вязкость падает, температура вязко-хрупкого перехода ($T_{ВХП}$, Ductile-Brittle Transition Temperature, $T_{ДВТ}$) повышается [4, 15]. По данным [16], если сталь не должна быть хрупкой при ~–100 °С, содержание азота в ней не должно превышать 0,62 %. Высокой прочностью и хорошей хладостойкостью

обладают, в том числе, деформируемые Cr–Ni–Mn AC с содержанием азота до ~0,5 % [17 – 20].

Детали сложной формы (например, корпуса вентиля) изготавливаются методом литья. Ю.П. Солнцев отмечал: «...имеется много сталей, обладающих высокой хладостойкостью, но нетехнологичных в литье и применяемых только в деформированном виде» [1]. По итогам его анализа максимальную трещиностойкость и хладостойкость имеют литейные стали с $\sigma_{0,2} = 300 - 800$ МПа при +20 °С, ввиду рационального сочетания прочности и пластичности, а стали с меньшим пределом текучести не могут использоваться как хладостойкие из-за низкого уровня прочности [1].

В мировой практике для литых корпусов арматуры для температур эксплуатации от повышенных до криогенных используют литейные Cr–Ni (Cr–Ni–Mo) стали CF3M (316LSS – (17 – 19)Cr – (9 – 13)Ni – 2Mo) или CF3 (304LSS – 19Cr – 9Ni) с пределом текучести ~200 МПа. Они легированы дорогостоящим никелем в высоких концентрациях во избежание образования мартенсита охлаждения и для повышения хладостойкости. Никель, будучи донором свободных электронов в сплавах на основе железа, повышает ударную вязкость, особенно при низких температурах [13]. Исследования композиций (5 – 13)Cr – (20 – 28)Mn – (0 – 6)Ni – (0 – 1,5)V – (0 – 0,2)N показали [21], что хорошим сочетанием характеристик прочности, пластичности, вязкости, коррозионной стойкости обладает хладостойкая сталь 13Cr – 28Mn – 1Ni с 0,7 C, 0,1 – 0,2 % V, 0,2 – 0,3 % N. При 20 °С она имеет предел текучести 300 МПа и KCV = 140 Дж/см², при –196 °С KCV = 90 Дж/см². Высокая ударная вязкость литейной стали с 8Cr – 28Mn – N обусловлена композитной структурой, образующейся из переплетенных прочных дендритных осей и пластичных межосных участков [22]. Важно, что азот не только повышает прочность, но, как и марганец, повышает жидкотекучесть сталей, делая их более технологичными, чем литейные Cr–Ni стали [1].

Можно полагать, что для обеспечения хладостойкости литейной аустенитной стали желательно, чтобы она имела при +20 °С предел текучести ≥ 300 МПа. Сочетание прочности и хладостойкости литейной стали можно рассчитывать получить у Cr–Mn–Ni–Mo–V–N композиции, в которой пределы легирования азотом лимитированы концентрацией, необходимой для обес-

печения значимого твердорастворного упрочнения и концентраций, превышение которой приведет к повышению T_{DBT} при пониженных температурах. Такой сталью может являться литейная сталь аустенитного класса (21 – 22)Cr – 15Mn – 8Ni – 1,5 Mo – V (марка 05X21AG15H8MФЛ) с 0,5 %N [23 – 25, 26].

С учетом изложенного, в работе была поставлена цель – изучить механические свойства и структурно-фазовое состояние стали 05X21AG15H8MФЛ с 0,5 % N при пониженных температурах для оценки перспектив ее применения в качестве хладостойкого литейного материала. В первой части работы были поставлены задачи оценки ударной вязкости данной стали при температурах до –160 °С, фрактографического анализа изломов, выявления ее T_{DBT} и нижней температурной границы ее применения.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования стали 05X21AG15H8MФЛ проводили на металле лабораторной отливки (плита толщиной 40 мм), отожженном при 1100 °С и затем охлажденном в воде. В качестве материала сравнения исследовали центробежно-литую сталь 12X18H10-ЦЛ промышленной выплавки с более высоким содержанием никеля, не упрочненную азотом, в состоянии поставки (образцы вырезали электроискровым способом из фрагмента центробежно-литой трубы). Химический состав исследованных сталей представлен в табл. 1.

Испытания на ударный изгиб при температурах от +20 до –160 °С использовали в качестве основного способа оценки хладостойкости. Их проводили по ГОСТ 9454-78 и ГОСТ 11150-84 на образцах с надрезом по Шарпи на установке Amsler RKP 450 Zwick/Roell. Образцы выдерживали в смеси жидкого азота и спирта не менее 15 мин при температуре на 2 – 6 °С ниже заданной, затем вынимали из ванны, устанавливали на копер и немедленно испытывали.

Микроструктуру шлифов для определения количества остаточного дельта-феррита и его морфологии выявляли как химическим травлением (реактивом состава 50 мл HCl, 2 г CuSO₄, 50 мл C₂H₅OH, 50 мл H₂O травят в течение ~20 с нагретый до 60 – 70 °С образец), так и электролитическим, в 50 %-ном спиртовом растворе азотной кислоты. Подсчет содержания дельта-феррита проводили по методике ASTM E 1245 на панорамных

Таблица 1

Химический состав сталей 05X21AG15H8MФЛ и 12X18H10-ЦЛ, % (по массе), Fe – основа

Table 1. Chemical composition of steels 05Kh21AG15N8MFL and 12Kh18N10-CC (centrifugal casting) (wt.%, Fe – base)

Сталь (марка)	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	S	P	N
05X21AG15H8MФЛ	0,04	14,4	0,24	22,00	7,6	1,12	0,22	0,010	0,011	0,47
12X18H10-ЦЛ	0,12	0,56	0,45	18,10	9,8	–	–	0,008	0,050	0,01

изображениях площадью 3 мм², полученных на оптическом микроскопе Zeiss Axiovert 200 MAT, оснащенном анализатором изображений ThixometPro [27, 28]. Содержание феррита в аустените оценивали магнитометрическим методом (ферритометр МВП-2М). Также в работе использовали световой микроскоп Olympus GX51 и сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega II SBU с приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300.

Для оценки склонности стали к хрупкому разрушению по соотношению вязкой и хрупкой составляющих в изломе ударных образцов при снижении температуры испытания были опробованы методики, описанные в работах [29, 30]. Фрактографический анализ изломов ударных образцов проводили на микроскопе Tescan Vega II SBU.

При определении $T_{\text{ДВТ}}$ использовали метод регрессионного анализа четырехпараметрической гиперболической тангенциальной функции S -образной кривой «энергия удара по Шарпи – температура испытаний», выявляя точку перегиба на кривой (сердину интервала ВХП) в качестве $T_{\text{ДВТ}}$ [31 – 33]:

$$E(T) = A + B \tanh\left(\frac{T - D}{C}\right),$$

где A – вертикальное положение точки перегиба; B – вертикальное расстояние между точкой A и верхним и нижним уровнями поглощенной энергии удара; C – половина ширины области вязко-хрупкого перехода; D – горизонтальное положение точки перегиба. Ключевые параметры кривой перехода могут быть определены с использованием этих параметров: значение $A + B$ определяется как энергия верхнего уровня (ЭВУ), а $A - B$ определяется как энергия нижнего уровня (ЭНУ). Параметр D становится температурой ДВТ, которая является средней температурой в области температурного перехода. При практическом анализе два параметра, ЭНУ и ЭВУ, могут быть определены путем построения графиков измеренных данных по поглощенной энергии, и, следовательно, значение $T_{\text{ДВТ}}$ используется в качестве параметра итерации [31].

Для практики важна оценка критической температуры хрупкости $T_{\text{к}}$, понимаемой как температура, при которой значение ударной вязкости становится ниже допустимого значения и возможно разрушение конструкции или детали. Критическая температура хрупкости может не совпадать с температурой вязко-хрупкого перехода. Например, в работе [34] сталь 20Cr – 10Mn – 3Ni – Mo, V с 0,53 % N (05X20Г10НЗАМФ) с широким интервалом ВХП в состоянии после закалки от 1100 °С и в работе [35] стали 18Cr – 10Mn – 0,35N, содержащие 0 – 2 % Ni и 0 – 2 % Cu, имели при $T_{\text{ДВТ}}$ приемлемый для практики уровень ударной вязкости (125 – 175 Дж/см²). Критерием хладостойкости для аустенитных Cr–Ni сталей считается температура, при которой уровень

ударной вязкости составляет не менее 30 Дж/см² (0,3 МДж/м²) [2]. В данной работе использовали критериальный метод [36], применяемый для оценки прочности оборудования и трубопроводов атомных электростанций, теплоцентралей, станций теплоснабжения, станций промышленного теплоснабжения и установок с исследовательскими или опытными реакторами. Согласно этому методу за $T_{\text{к}}$ принимают температуру, для которой среднеарифметическое значение ударной вязкости должно быть не ниже значений, указанных в табл. 2, а минимальное значение ударной вязкости не ниже 70 % значений, указанных в данной таблице.

Согласно данной методике, по известному значению предела текучести материала при температуре +20 °С выбирают по табл. 2 соответствующие критериальные значения ударной вязкости (KCV)₁. На графике «ударная вязкость – температура» на оси ординат откладывают значение (KCV)₁ и через полученную точку проводят линию, параллельную оси абсцисс, до пересечения с кривой ударной вязкости. Ближайшую от точки пересечения более высокую температуру, при которой проводились испытания, принимали за температуру $T_{\text{к}}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Приведены микроструктуры продольных шлифов испытанных образцов сталей 05X21АГ15Н8МФЛ (рис. 1, а, б, в; после отжига) и 12Х18Н10-ЦЛ (рис. 1, г; в состоянии поставки) после испытаний на ударный изгиб. Различные образцы металла лабораторной отливки стали 05X21АГ15Н8МФЛ характеризуются наличием разных по морфологии кристаллов δ-феррита (рис. 1, а и б, в, соответственно). Количество остаточного δ-феррита в стали 05X21АГ15Н8МФЛ после отжига (от ~1,5 %, рис. 1, а, до 6 – 8 %, рис. 1, б, в) меньше, чем в стали 12Х18Н10-ЦЛ (~10 %, рис. 1, г). Эти результаты коррелируют с данными магнитометрического метода, согласно которому содержание остаточного δ-феррита в стали 12Х18Н10-ЦЛ составляет 4,4 % против 2,6 % в стали 05X21АГ15Н8МФЛ.

Таблица 2

Критериальные значения ударной вязкости при температуре $T_{\text{к}}$, °С [36]

Table 2. Criteria values of impact toughness at temperature $T_{\text{к}}$, °С [36]

Предел текучести при температуре 20 °С, $R_{\text{p0,2}}$, МПа (кгс/мм ²)	Ударная вязкость (KCV) ₁ , Дж/см ² (кгс·м/см ²)
До 304 (31) включительно	29 (3,0)
304 (31) – 402 (41) включительно	39 (4,0)
402 (41) – 549 (56) включительно	49 (5,0)
549 (56) – 687 (70) включительно	59 (6,0)

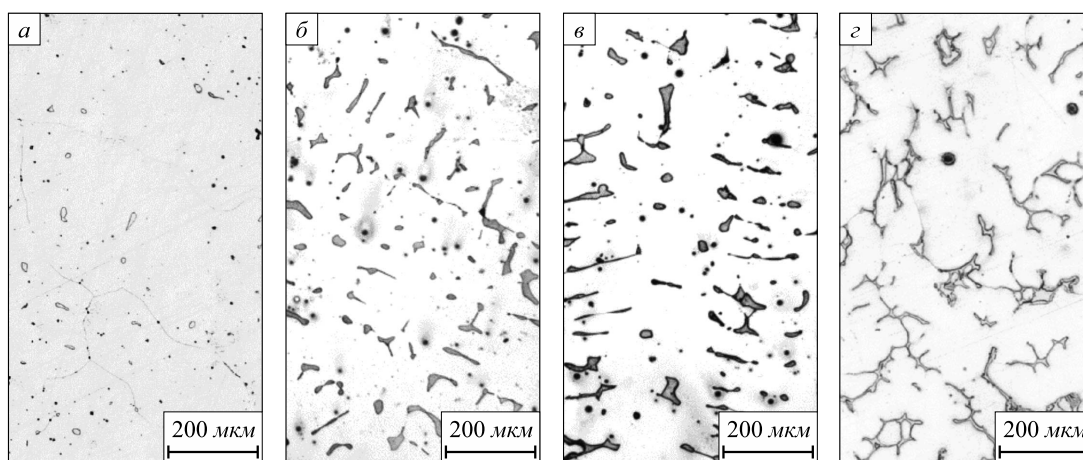


Рис.1. Микроструктура продольных шлифов ударных образцов сталей 05X21AG15N8MFL (а, б, в) и 12X18N10-ЦЛ (з) после испытаний при +20 °C (а, з), -40 и -160 °C (б, в)

Fig.1. Microstructure of longitudinal sections of impact samples of steels 05Kh21AG15N8MFL (a, b, v) and 12Kh18N10-CC (z) after testing at +20 °C (a, z), -40 and -160 °C (b, v)

Разница в морфологии и количестве δ -феррита в этих сталях вызвана как химической неоднородностью металла лабораторной плавки 05X21AG15N8MFL, так и разной глубиной ферритного превращения [37]. В стали 05X21AG15N8MFL глубина ферритного превращения ниже, а интервал аустенитизации шире, чем в стали 12X18N10-ЦЛ [37]. Поэтому при прочих равных условиях в высокоазотистой стали после отжига δ -феррита меньше.

На рис. 2 приведены полученные для обеих сталей кривые изменения ударной вязкости при охлаждении. Ударная вязкость стали 05X21AG15N8MFL плавно снижается в широком интервале температур по мере снижения температуры испытаний (рис. 2).

Методом регрессионного анализа эта зависимость была аппроксимирована гиперболической тангенци-

альной кривой, для нее была определена $T_{\text{ДВТ}}$, равная -75 °C. Оценка $T_{\text{ДВТ}}$ по известным из литературы эмпирическим формулам (1) и (2) дала сильно заниженные значения -162 °C (1) и -128 °C (2):

$$T_{\text{ДВТ}} (\text{K}) = 300[\text{N}] - 30$$

$$(\text{или } T_{\text{ДВТ}} (^\circ\text{C}) = 300[\text{N}] - 303); [8] \quad (1)$$

$$T_{\text{ДВТ}} (\text{K}) = 300[\text{N}] + 100[\text{C}]. [38] \quad (2)$$

Для выбора критериальных значений ударной вязкости и определения $T_{\text{к}}$ по табл. 2 согласно [36], необходима оценка предела текучести стали при 20 °C. Используя результаты проведенных ранее экспериментов, где на металле двух плавок стали 05X21AG15N8MFL с содержанием азота 0,47 % и хрома 21 – 22 % были испытаны на растяжение 49 образцов после отжигов при 1100 – 1200 °C в течение 1 – 8 ч [26], построена гистограмма разброса значений предела текучести стали 05X21AG15N8MFL (рис. 3). Ее соотношение с условиями табл. 2 показало, что половина результатов требует выбора $KCV_1 = 39 \text{ Дж/см}^2$, а другая – выбора более высокого критериального уровня $KCV_1 = 49 \text{ Дж/см}^2$. На рис. 2 отмечен выбранный таким образом интервал критических значений ударной вязкости 39 – 49 Дж/см².

Согласно [36], за температуру T_1 следует принимать ближайшую от точки пересечения с линией ударной вязкости более высокую температуру, при которой проводились испытания, и при выполнении ряда экспериментальных процедур данной методики $T_1 = T_{\text{к}}$. В работе не было возможности выполнить испытания в полном объеме методики [36]. Для данного количества испытаний анализ полученных результатов, включая фраттографию (см. ниже), позволяет утверждать, что для стали 05X21AG15N8MFL критическая температура хрупкости, ниже которой данный материал не

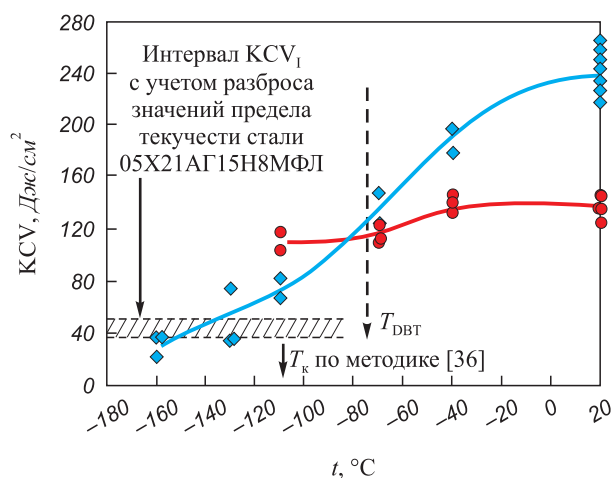


Рис. 2. Температурная зависимость ударной вязкости сталей 05X21AG15N8MFL (◆) и 12X18N10-ЦЛ (●)

Fig. 2. Temperature dependence of impact toughness of steels 05Kh21AG15N8MFL (◆) and 12Kh18N10-CC (●)

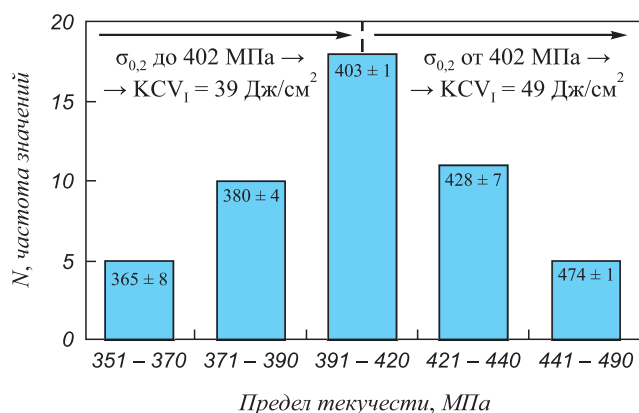


Рис. 3. Значения предела текучести стали 05X21AG15N8MFL с содержанием 21 – 22 % Cr и 0,47 % N при 20 °C и выбор критерияльного значения ударной вязкости KCV₁ (частота значений N – количество образцов с пределом текучести, относящимся к одному из интервалов значений на оси абсцисс)

Fig. 3. Values of yield strength of steel 05Kh21AG15N8MFL with 21 – 22 % of Cr and 0.47 % of N at 20 °C and choice of the criterion value of impact strength KCV₁. N, frequency of values – the number of samples with a yield strength related to one of the intervals of values on the abscissa axis

рекомендуется к использованию, $T_k \approx -110$ °C (рис. 2). За критическую температуру хрупкости рекомендуется принимать «такую температуру, при которой ударная вязкость в два раза ниже, чем при комнатной» [39]. Фактически же, для стали 05X21AG15N8MFL вдвое более низкий, чем при 20 °C, уровень ударной вязкости, это $KCV = 120 \pm 10$ Дж/см², отвечающий температуре вязко-хрупкого перехода. Безусловно, такой уровень вязкости никак нельзя назвать критическим. Во многих научных публикациях T_{DBT} обозначают именно как T_k , однако для имеющей широкий интервал вязко-хрупкого перехода стали 05X21AG15N8MFL, T_{DBT} не совпадает с T_k .

Материал сравнения, сталь 12X18H10-ЦЛ, ведет себя как не склонный к хладноломкости ГЦК-металл. В интервале от +20 до –110 °C ее уровень ударной вязкости снижается незначительно, от 140 до ~110 КДж/см². В интервале климатических температур и вплоть до температуры ВХП азотосодержащей стали (–75 °C) она имеет более низкую ударную вязкость, чем сталь 05X21AG15N8MFL.

Оценить по методикам [29, 30] изменение процента вязкой составляющей в изломе при понижении температуры испытания не удалось: подлежащая замеру трапециевидная зона хрупкого разрушения в центральной части изломов отсутствует. Это закономерно, так как изученные стали принадлежат к совершенно иному – аустенитному классу и находятся также в ином – литом состоянии.

Ниже приводятся результаты фрактографического анализа. Практически все участки излома азотосодержащей стали 05X21AG15N8MFL при +20 °C имеют такой же чашечный характер, с глубокими, энергоем-

кими ямками, как показано на рис. 4, а. В изломе стали 12X18H10Т-ЦЛ достаточно часто встречаются участки, где наряду с ямками находятся и фасетки микроскола, и ступеньки, и раскрывшиеся глубокие микротрещины (рис. 4, б). Это является объективным отражением того факта, что при +20 °C ударная вязкость стали 12X18H10Т-ЦЛ в два раза ниже ударной вязкости стали 05X21AG15N8M2ФЛ. В центральных зонах излома азотистой стали при +20 и при –70 °C имеются участки сдвигового разрушения с ямками, вершины которых направлены навстречу развивающейся трещине.

При температуре минус 70 °C, близкой к T_{DBT} стали 05X21AG15N8MФЛ, изломы этой стали сохраняют вязкий характер, наблюдается их значительная утягивающая деформация по сравнению с изломом Cr–Ni стали (рис. 4, в, г, соответственно). Однако, по сравнению с температурой +20 °C, ямки существенно более плоские, менее энергоемкие, с огранкой. Характерно наличие перехода таких зон в области квазискола (рис. 4, д).

В изломе Cr–Ni стали после испытаний при –70 °C помимо ямочных участков с более крупными, чем у азотистой стали, и также неглубокими ямками, в большом количестве встречаются крупные плоские микрофасетки квазискола (рис. 4, е), что соответствует более низкой ударной вязкости этой стали при данной температуре.

С понижением температуры испытаний до –110 °C у стали 05X21AG15N8MФЛ усиливается смешанный вязко-хрупкий тип разрушения со значительным количеством ямок с включениями, фасеток, а также вязких гребней отрыва, ручьев и язычков. В изломах азотистой стали и при +20 и при –70 °C не прослеживается влияния литой структуры стали, наличие в структуре δ-феррита не приводит к зарождению трещин.

Излом образца стали 05X22AG15N8MФЛ после испытаний при –160 °C свидетельствует о распространении трещин по элементам литой структуры (рис. 5). Аустенит стали 05X21AG15N8MФЛ при –160 °C достаточно хрупкий: видны как внутризеренные, так и межзеренные фасетки квазискола и скола, в том числе по кристаллографическим плоскостями (рис. 5, б), ручьиные узоры, ступеньки, хотя встречаются и ямки отрыва (рис. 5, в, е). Сопоставление излома стали 05X21AG15N8MФЛ (рис. 5, а, г) с морфологическими особенностями литой структуры на шлифе (рис. 5, д) позволило предположить, что многочисленные трещины (рис. 5, а, г, е) образуются в разветвленных кристаллах δ-феррита. Поскольку известно, что феррит в аустенитных сталях обогащен элементами ферритообразователями (Cr, Mo) и обеднен элементами аустенитообразователями (Ni, Mn, C, N), проведено определение химического состава металла рядом с раскрывшейся трещиной на рис. 5, е (участок «δ», спектр 1) и на участке металла с фасеткой скола (участок «γ», спектр 2). Всего в выделенных на рис. 5, е участках, соответствующих, предположительно, этим

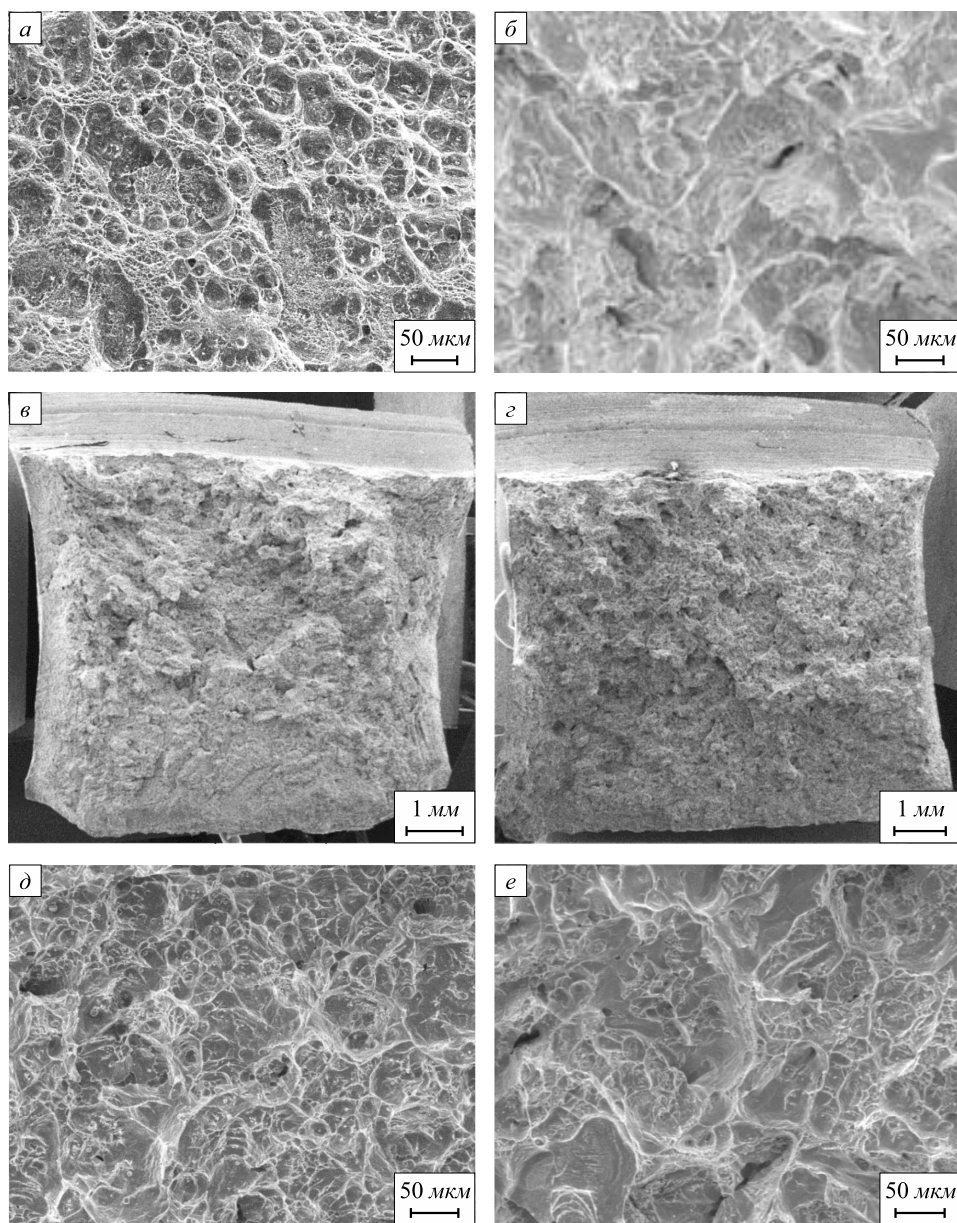


Рис. 4. Изломы сталей 05X22AG15N8M2ФЛ (левая колонка, а, в, д) и 12X18N10Т-ЦЛ (правая колонка, б, з, е): а, б – центральная часть изломов, полученных при $t_{\text{исп}} = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$; в – е изломы после испытаний при $t_{\text{исп}} = -70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в, з – общий вид; д, е – центральная часть изломов)

Fig. 4. Fractures of steels 05Kh21AG15N8MFL (left column, a, в, д) and 12Kh18N10-CC (right column, б, з, е): а, б – central part of the fractures obtained at $T_{\text{test}} = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$; в – е – fracture after testing at $T_{\text{test}} = -70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в, з – general view; д, е – central part of the fractures)

фазам, было сделано по четыре определения содержания хрома, никеля и марганца в каждом из них, всякий раз с его поворотом на 90° в плоскости съемки. Результаты этого энергодисперсионного анализа приведены в табл. 3 в сопоставлении с результатами анализов содержания элементов в аустените и феррите сталей 05X(21-22)AG15N8MФЛ [26] и 12X18N10Т-ЦЛ, сделанных тем же методом при исследовании шлифов.

Полученные концентрации элементов в феррите и аустените соответствуют результатам, полученным в работе [26] (см. табл. 3) и подтверждают предположение о том, что при ударном воздействии при $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$

видимые многочисленные трещины в изломе стали 05X22AG15N8MФЛ образуются в δ -феррите, содержащем $\sim 32\text{ \% Cr} - 14\text{ \% Mn} - 3\text{ \% Ni}$.

ОСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемое при $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ преимущественно хрупкое внутризеренное разрушение аустенита стали 05X21AG15N8MФЛ происходит, как отмечалось выше, в том числе по кристаллографическим плоскостям, однако ярко выраженной картины его разрушения из-за микротрещин, образованных на пересечении дефор-

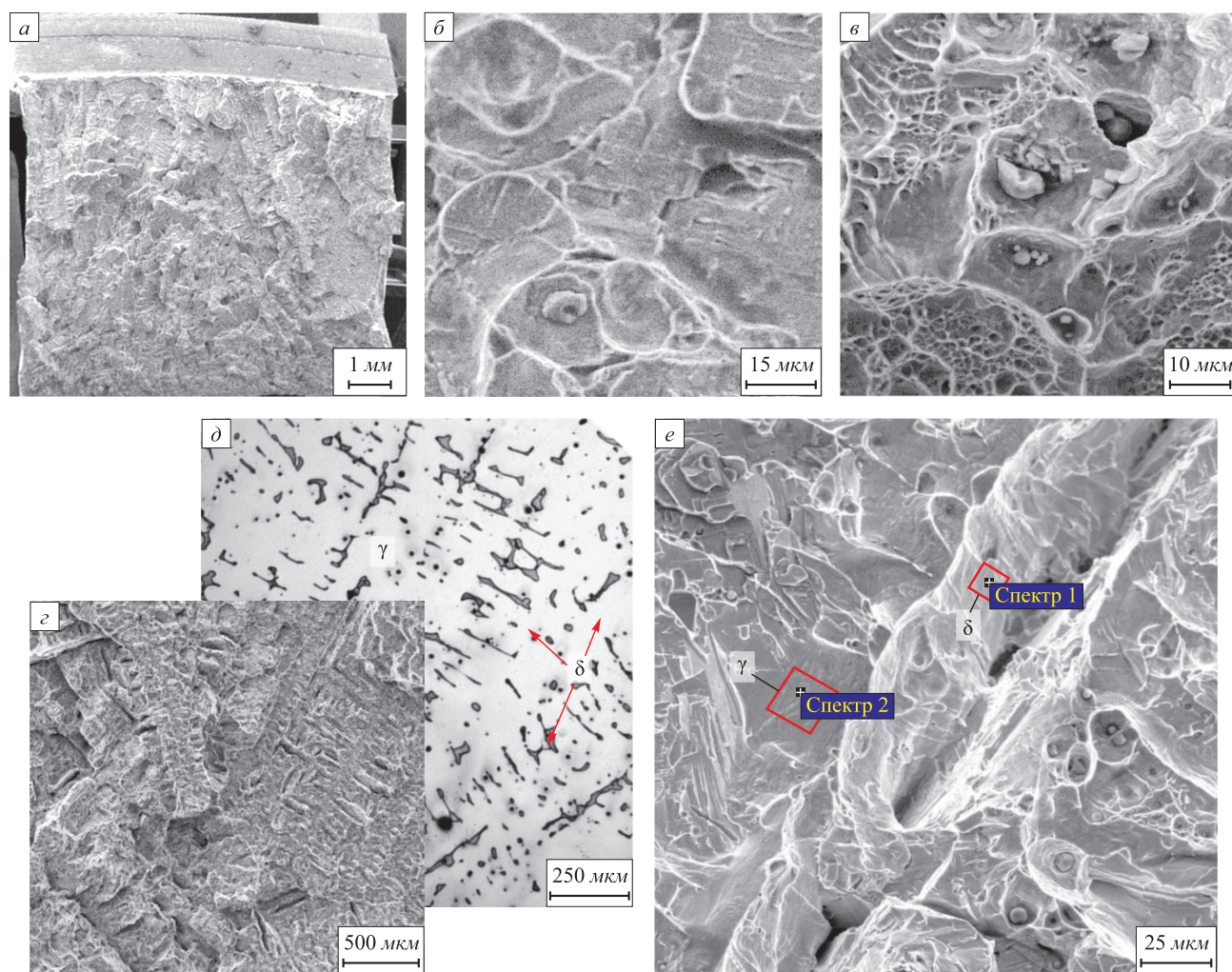


Рис. 5. Влияние литой структуры и δ -феррита на разрушение стали 05X21AG15N8MFL при $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$: дендритная структура в изломе (а, в); элементы квазивязкого разрушения (б, в, е); сопоставление элементов структуры в изломе и на шлифе (з, д); типичная трещина в изломе (е)

Fig. 5. Effect of cast structure and δ -ferrite on destruction of 05Kh21AG15N8MFL steel at $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$: dendritic structure in fracture (а, в); elements of quasi-viscous destruction (б, в, е); comparison of structural elements in the fracture and on the thin section (з, д); typical crack in the fracture (е)

Таблица 3

Среднее содержание основных металлических легирующих элементов в аустените и феррите отожженных сталей 05X(21-22)AG15N8MFL и стали 12X18N10T-ЦЛ, % (по массе)

Table 3. Average content of the main metal alloying elements in austenite and ferrite of the annealed steels 05Kh(21-22)AG15N8MFL and 12Kh18N10-CC (wt.%)

Фаза	Сталь, источник	Cr	Mn	Ni	Mo
Аустенит (γ)	05X22AG15N8MFL, данная работа	$20,97 \pm 1,10$	$17,06 \pm 0,81$	$7,53 \pm 0,73$	Не определено
	05X21AG15N8MFL [26] ¹	$21,87 \pm 0,21$	$16,6 \pm 0,52$	$8,01 \pm 0,20$	$0,94 \pm 0,06$
	12X18N10T-ЦЛ ²	$18,62 \pm 0,73$	—	$9,22 \pm 0,52$	—
Феррит (δ)	05X22AG15N8MFL, данная работа	$31,71 \pm 1,90$	$14,72 \pm 0,06$	$2,76 \pm 0,85$	Не определено
	05X21AG15N8MFL [26] ¹	$26,03 \pm 0,77$	$13,9 \pm 0,13$	$5,02 \pm 0,49$	$1,97 \pm 0,18$
	12X18N10T-ЦЛ ³	$26,46 \pm 1,01$	—	$4,14 \pm 0,65$	—

¹ Среднее по данным шести спектральных анализов для каждой из фаз.

² Среднее по данным пяти спектральных анализов.

³ Среднее по данным семи спектральных анализов.

мационных структур в разных плоскостях $\{111\}$, как наблюдали в изломе стали 18Cr – 18Mn – 0,7N [40], не выявлено.

Если аустенит литой азотистой стали указанного в табл. 3 состава сохранил при -160°C некоторую вязкость (судя по наличию в изломе участков вязкого ямочного разрушения, см. рис. 5, е), то феррит азотистой стали повел себя при -160°C как материал с низким запасом прочности и вязкости. Сопоставляя свойства феррита в обеих изученных в данной работе сталях, следует отметить, что в стали 12X18H10T-ЦЛ феррит указанного в табл. 3 состава не является хрупким (см. рис. 2). Согласно данным [41], никель слабо влияет на ударную вязкость феррита, тогда как хром, молибден и марганец существенно снижают ее (рис. 6). Соответственно феррит стали 05X22AG15H8MФЛ, содержащий существенно большее количество хрома и значительное количество марганца, в котором присутствует молибден [26], должен быть более хрупким, чем феррит стали 12X18H10T-ЦЛ. При -160°C он находится за порогом хладноломкости.

Для азотистого аустенита не имеется подобных зависимостей влияния легирующих элементов на его ударную вязкость. На рис. 7 приведены результаты исследований хладостойкости деформируемых аустенитных сталей нескольких, наиболее распространенных вариантов систем легирования, в том числе в сравнении с полученной в данной работе температурной зависимостью ударной вязкости для стали 05X21AG15H8MФЛ и ранее полученными данными для деформируемого варианта этой стали [42].

Зависимости 1 и 2 (рис. 7, а) получены разными авторами [43, 44] для классической нержавеющей Cr–Ni–Mo стали типа 316, в которую азот введен для

ее упрочнения. Сталь имеет высокую хладостойкость, однако вследствие легирования азотом в такой высокой (неравновесной для этой стали) концентрации она склонна к ВХП. Тот факт, что кривые 1 и 2 не совпадают, и T_{DBT} , определяемые по этим кривым, отличаются по величине, свидетельствует о существенном влиянии на эту характеристику в том числе фактора величины зерна. На рис. 7, а Cr–Mn сталь 3 также содержит 0,5 % N (для нее это равновесная концентрация азота). Эта сталь иллюстрирует идею замены никеля марганцем в Cr–Ni сталях и, как подтверждает сравнение зависимостей 3, 1 и 2 на данном рисунке, эта замена приводит к снижению T_{DBT} , отмеченному многими авторами.

На рис. 7, а Cr–Mn сталь 4 близка по составу к стали 3, но отличается тем, что в нее введены для улучшения коррозионной стойкости 2 % Mo, а добавка 0,66 % азота компенсирует ферритообразующее действие молибдена, а также должна способствовать повышению коррозионной стойкости и прочности. Повышение концентрации азота до 0,66 % привело к заметному снижению T_{DBT} у стали 4 по сравнению со сталями 316LN (1 и 2) и сталью 3 (роль добавки молибдена не ясна). Компромиссными вариантами легирования, по сравнению со сталью 4 являются Cr–Mn–Ni–Mo стали 5 и 6 (рис. 7, а, б соответственно): никель заменен марганцем не полностью, а частично. Такой компромисс, при содержании азота 0,5 % и примерно таком же содержании молибдена, повышает хладостойкость стали 6 и, особенно заметно, у стали 5 по сравнению со сталью 4 в области температур выше T_{DBT} . Зависимость стали 6 в интервале температур ВХП совпадает с таковой для стали 316LN (кривая 2). Зависимости 7 и 8 получены, фактически, для одной и той же стали Cr(21 – 22) – Mn15 – Ni8 – Mo(1 – 2) – N0,5 в литом (7, данное исследование) и деформированном (8) вариантах. Особо высокий уровень хладостойкости, демонстрируемый кривой 8, получен как за счет выбора химического состава стали, так и за счет того, что был использован высокочистый металл после электрошлакового переплава (ЭШП), а образцы были выполнены с U-образным надрезом. Форма надреза, однако, как показали исследования стали Cr20 – Mn10 – Ni3 – Mo1 – N0,53 [34] и стали Cr(21 – 22) – Mn15 – Ni8 – Mo(1 – 2) – N0,5 в литом [24 – 26] и деформированном [42] вариантах практически не оказывает влияния на уровень ударной вязкости этих материалов. Литейный вариант этой стали (7) на рис. 7 демонстрирует, по сравнению со своим деформируемым прототипом, насколько существенно влияют на способность сопротивляться хрупкому разрушению при пониженных температурах структурно-фазовое состояние стали, ее чистота и размер зерна.

Анализ описанных данных показывает, что обеспечение высокой прочности за счет легирования 0,5 – 0,6 % азота (а если речь идет о равновесной концентрации азота, такая сталь будет легирована

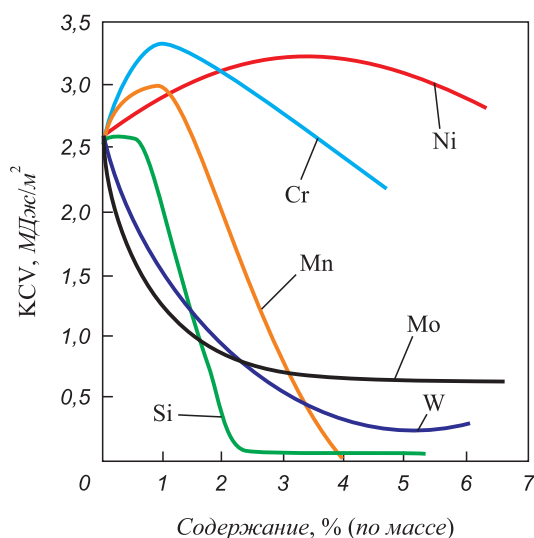


Рис. 6. Влияние содержания легирующих элементов, % (по массе) на ударную вязкость феррита [41]

Fig. 6. Effect of the content of alloying elements (wt. %) on toughness of ferrite [41]

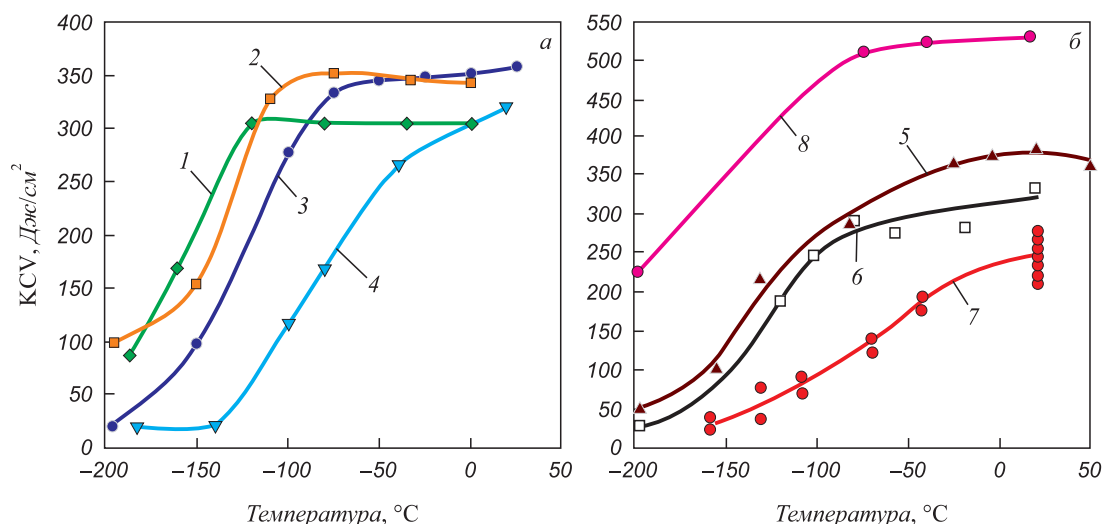


Рис. 7. Ударная вязкость (или поглощенная энергия удара) аустенитных сталей (стандартное структурное состояние сталей – обработка на твердый раствор) систем легирования Cr–Ni–Mo–N, Cr–Mn–Mo–N, Cr–Mn–N (а) и Cr–Mn–Ni–Mo–N (б) с содержанием азота от 0,5 до 0,66 % (по массе) в зависимости от температуры испытания:

1 – Cr17 – Ni13 – Mo2 – N0,5 (316LN) [43]; 2 – Cr17 – Ni13 – Mo2 – N0,5 (316LN) [44]; 3 – Cr18 – Mn19 – N0,5 [3];
4 – Cr18 – Mn16 – Mo2 – N0,66 [43]; 5 – Cr18 – Mn10 – Ni4 – Mo3 – N0,5 [15]; 6 – Cr20 – Mn10 – Ni3 – Mo1 – N0,53 [33];
7 – Cr21 – Mn15 – Ni8 – Mo1 – N0,47 – литая (данное исследование); 8 – Cr22 – Mn15 – Ni8 – Mo2 – N0,51 – ЭШП, деформируемая, образцы с U-образным надрезом (данные из работы [42] и ранее не опубликованные данные В.М. Блинова, М.В. Костиной)

Fig. 7. Impact strength (or absorbed impact energy) of austenitic steels of alloying systems Cr–Ni–Mo–N, Cr–Mn–Mo–N, Cr–Mn–N (a) and Cr–Mn–Ni–Mo–N (b), with a nitrogen content from 0,5 to 0,66 (wt. %), depending on the test temperature:

1 – Cr17 – Ni13 – Mo2 – N0,5 (316LN) [43]; 2 – Cr17 – Ni13 – Mo2 – N0,5 (316LN) [44]; 3 – Cr18 – Mn19 – N0,5 [3];
4 – Cr18 – Mn16 – Mo2 – N0,66 [43]; 5 – Cr18 – Mn10 – Ni4 – Mo3 – N0,5 [15]; 6 – Cr20 – Mn10 – Ni3 – Mo1 – N0,53 [33];
7 – Cr21 – Mn15 – Ni8 – Mo1 – N0,47 – cast (this study); 8 – Cr22 – Mn15 – Ni8 – Mo2 – N0,51 – ESR, deformable, samples with a U-shaped notch (data from [42] and previously unpublished data by V.M. Blinov, M.V. Kostina)

и марганцем, повышающим растворимость азота) и одновременно высокой хладостойкости у экономно легированной никелем коррозионнстойкой стали невозможно. Выбранный авторами баланс легирующих элементов (Cr, Mn, Ni, Mo, N) представляется удачным для получения у изученной литейной стали высокой ударной вязкости при климатических температурах, существенно более высоких, чем та, что характеризует при 20 °C литейные стали аустенитного класса согласно стандарту РФ на стальные отливки [45]. Для них допустимы следующие значения ударной вязкости KCV: для стали 07X17H16ТЛ 39 кДж/см², для сталей 12X18H9ТЛ, 10X18H11БЛ и 12X18H12МЗТЛ 59 кДж/см² и для стали 10X18H9Л 98 кДж/см².

Выводы

В качестве хладостойкого материала опробована композиция высокопрочной коррозионнстойкой литейной аустенитной Cr–Ni–Mn–Mo–V стали 0,5X21AГ15H8МФЛ с содержанием азота 0,5 % и пределом текучести ~400 МПа. Для нее построена температурная зависимость ударной вязкости в интервале +20 ... –160 °C и показано, что сталь характеризуется широким интервалом температур ВХП с $T_{DBT} = -75$ °C, при которой $KCV = 120 \pm 10$ Дж/см² (составляющий 1/2 от среднего уровня $KCV_{+20} = 240$ Дж/см²).

Выбранные на основе интервала значений предела текучести стали 05X22AГ15H8МФЛ при +20 °C критериальные значения KCV составляют 39 – 49 Дж/см². Определенная критериальным методом критическая температура хрупкости, ниже которой данный материал не рекомендуется к использованию, $T_K \approx -110$ °C. При этой температуре сталь имеет уровень KCV = 68 – 83 Дж/см², более высокий, чем уровень KCV при +20 °C, допускаемый стандартом РФ на отливки из сталей 07X17H16ТЛ (39 Дж/см²), 12X18H9ТЛ, 10X18H11БЛ и 12X18H12МЗТЛ (59 Дж/см²).

Материал сравнения – промышленная, центробежнолитая Cr–Ni сталь 12X18H10-ЦЛ имеет при +20 °C вдвое более низкий уровень KCV, чем сталь 05X21AГ15H8МФЛ. Сталь 12X18H10-ЦЛ не склонна к ВХП, ее ударная вязкость снижается более полого и при температурах более низких, чем –80 °C, ее уровень KCV оказывается выше, чем у стали 05X21AГ15H8МФЛ. Установление того факта, что во всем интервале климатических температур литая сталь 05X21AГ15H8МФЛ с 0,5 % N превосходит по ударной вязкости традиционную Cr–Ni литую сталь, является важным практическим итогом данной работы.

Обе стали имеют в литой структуре остаточный δ -феррит (от 1,5 до 6 – 8 % в лабораторной азотистой и до ~10 % в Cr–Ni промышленной стали), наличие которого не влияет на характер их изломов при климатичес-

ких температурах. Изломы стали 05X21Ag15H8MФЛ после испытаний при +20, –70 °С имеют вязкий, ямочный характер (с меньшей глубиной и энергоемкостью ямок при более низкой температуре). Обогащенный хромом до 34 %, содержащий ~14 % Mn δ-феррит азотистой стали является более хрупким, чем δ-феррит в Cr–Ni стали, и находится при –160 °С за порогом хладноломкости. Поэтому ее излом, полученный при этой температуре, содержит многочисленные трещины в кристаллах δ-феррита.

Сопоставление литературных и собственных данных показывает, что у экономно легированной никелем (~3 %) коррозионностойкой Cr–Mn–Ni–Mo–N стали обеспечение высокой хладостойкости и, одновременно, высокой прочности за счет легирования 0,5 – 0,6 % азота невозможно, и выбранный авторами баланс легирующих элементов (Cr, Mn, Ni, Mo, N) представляется удачным для получения у изученной литейной стали высокой ударной вязкости при климатических температурах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Солнцев Ю. П. Хладостойкие стали и сплавы. – СПб.: Химиздат, 2005. – 476 с.
2. Арзамасов Б.Н. Материаловедение: Учебник для вузов. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
3. Harzenmoser M.A., Reed R.P., Uggowitzer P.J. The influence of nickel and nitrogen on the mechanical properties of high-nitrogen austenitic steels at criogenic temperatures // HNS 90, Aachen (Germany). October 1990. Dusseldorf, 1990. P. 197 – 203.
4. Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent developments in stainless steels // Materials Science and Engineering: R. 2009. Vol. 65. Issues 4 – 6. P. 39 – 104.
5. Timmerhaus K.D., Reed Richard Palmer. Cryogenic Engineering: Fifty Years of Progress // Springer. 2007.
6. Speidel M.O. Nitrogen containing austenitic stainless steels // Mat.-Wiss. und Werkstofftech. 2006. Vol. 37. No. 10. P. 875 – 880.
7. Leffler B. (2013) Stainless Steels and their Properties. Available at URL: <http://www.hazmetal.com/f/kutu/1236776229.pdf>.
8. Uggowitzer P., Magdowski R., Speidel M.O. Nickel free high nitrogen austenitic steels // ISIJ International. 1996. Vol. 36. No. 7. P. 901 – 908.
9. Young S. Han, Soon H. Hong. The effects of thermo-mechanical treatments on superplasticity of Fe-24Cr-7Ni-3Mo-0.14N duplex stainless steel // Scripta Materialia. March 1997. Vol. 36. Issue 5. P. 557 – 563.
10. Simmons J.W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels // Materials Science and Engineering: A.30 March 1996. Vol. 207. No. 2. P. 159 – 169.
11. Vijayalakshmi M., Shankar P., Sudha C. Microstructural aspects and thermodynamic stability of nitrogen bearing stainless steel / U. Kamatchi Mudali, Baldev Raj (Eds.) // High nitrogen steels and stainless steels- Manufacture, properties and applications, Monograph of the Proc. of Int. Conf. on High Nitrogen Steels, ASM International, Materials Park, Ohio, 2004. P. 113 – 132.
12. Gavrilyuk V.G. Nitrogen in iron and steel // ISIJ International. 1996. Vol. 36. No. 7. P. 738 – 745.
13. Valentin G. Gavrilyuk, Hans Berns. High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications. Berlin; Heidelberg: New York: Springer – Verlag, 1999. – 379 p.
14. Rawers J.C., Doan R.C. Mechanical alloying in reactive and non-reactive gas atmospheres // Metallurgical and Materials Transactions A. 1994. Vol. 25. No. 2. P. 381 – 388.
15. Byoungchul Hwang, Tae-Ho Lee, Seong-Jun Park etc. Correlation of austenite stability and ductile-to-brittle transition behavior of high-nitrogen 18Cr–10Mn austenitic steels // Materials Science and Engineering: A. September 2011. Vol. 528. No. 24. P. 7257 – 7266.
16. Yuan Z., Dai Q., Cheng X. etc. Impact properties of high-nitrogen austenitic stainless steels // Materials Science and Engineering A. 2008. Vol. 475. No. 1. P. 1202 – 1206.
17. Пат. 2205889 РФ. Высокопрочная немагнитная коррозионно-стойкая свариваемая сталь / О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина и др.; заявл. 06.03.2002; опубл. 06.10.2003.
18. Пат. 2303648 РФ. Высокопрочная и высоковязкая немагнитная свариваемая сталь / В.М. Блинов, О.А. Банных, А.А. Ильин и др.; заявл. 21.11.2005. Бюл. изобр. 2007. № 21.
19. Пат. 2562734 РФ. Высокопрочная хладостойкая сталь / Н.В. Малахов, В.В. Орлов, С.А. Голосиенко и др.; заявл. 12.05.2014; опубл. 10.09. 2015.
20. Пат. 2608251 РФ. Хладостойкая аустенитная высокопрочная сталь / Р.О. Кайбышев, А.Н. Беляков, М.В. Однобокова и др.; заявл. 18.11.2015; опубл. 17.01. 2017.
21. Кривцов Ю.С., Колчин Г.Г., Горобченко С.Л. Возможность использования литой стали для криогенных конструкций // Прочность и разрушение сталей при низких температурах. – М.: Металлургия, 1990. С. 215 – 219.
22. Горобченко С.Л., Кривцов Ю.С., Андреев А.К., Солнцев Ю.П. Конкурентоспособность арматурного литья за пределами ударной вязкости или применение нового комплексного метода для подтверждения надежности аустенитных сталей для криогенной арматуры // Трубопроводная арматура и оборудование. 23 декабря, 2013. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.valverus.info/popular/3219-konkurentosposobnost-armaturnogo-litya.html>.
23. Пат. 2445397 РФ. Высокопрочная литейная немагнитная коррозионно-стойкая сталь и изделие, выполненное из нее / О.А. Банных, В.М. Блинов, Е.В. Блинов и др.; заявл. 23.06.2010; опубл. 20.03. 2012.
24. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. и др. Разработка новой литейной высококоррозионностойкой и высокопрочной аустенитной стали, легированной азотом. Часть 3. Структура и механические свойства новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой Cr–Mn–Ni–Mo–N стали // Заготовительные производства в машиностроении. 2011. № 9. С. 39 – 45.
25. Костина М.В., Мурадян С.О., Хадыев М.С., Корнеев А.А. Исследование влияния термической обработки на структуру, фазовый состав и механические свойства новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой Cr–Mn–Ni–Mo–N стали // Металлы. 2011. № 5. С. 33 – 48.
26. Мурадян С.О. Структура и свойства литейной коррозионностойкой стали, легированной азотом: Дис...канд. техн. наук. – М.: ИМЕТ РАН, 2016.
27. Kazakov A.A., Kiselev D. Industrial application of Thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloy's // Microstructure. Metallography, Microstructure and Analysis. 2016. Vol. 5. No. 4. P. 294 – 301.
28. Казаков А.А., Орыщенко А.С., Фомина О.В. и др. Управление природой δ-феррита в азотсодержащих хромоникельмарганцевых сталях // Вопросы материаловедения. 2017. № 1. С. 7 – 21.
29. Пашков Ю.И. О пороге хладноломкости металлов // Заводская лаборатория. 1988. № 7. С. 87 – 90.
30. Методика определения процента вязкой составляющей в изломе ударных образцов (для улучшаемой стали). Приложение 3 к ГОСТ 4543-71.
31. Thak Sang Byun, Timothy G. Lach. Mechanical properties of 304L and 316L austenitic stainless steels after thermal aging for 1500 hours // Light Water Reactor Sustainability Program. U.S. Depart of Energy Office of Nuclear Energy. September 2016. Available at URL: https://lwrs.inl.gov/Materials%20Aging%20and%20Degradation/Mechanical_Properties_of_304L_and_316L_Austenitic_Stainless_Steels_after_Thermal_Aging_for_1500_Hours.pdf.
32. Oldfield W. Curve fitting impact test data: A statistical procedure // ASTM Standardization News. 1975. Vol. 3. No. 11. P. 24 – 29.

33. Yeager K. Nonlinear curve fitting and the Charpy impact test: statistical, mathematical, and physical considerations. Available at URL: <https://www.uakron.edu/dotAsset/2116623.pdf>
34. Ботвина Л.Р., Блинов В.М., Тютин М.Р. и др. Особенности разрушения при ударном нагружении высокоазотистой стали 05X20Г10Н3АМФ // *Металлы*. 2012. № 2. С. 83 – 92.
35. Byoungchul Hwang, Tae-Ho Lee, Seong-Jun Park etc. Ductile-to-brittle transition behavior of high-nitrogen 18Cr-10Mn-0.35N austenitic steels containing Ni and Cu // *Materials Science Forum*. Vols. 654 – 656. P. 158 – 161.
36. ПНАЭ Г-7-002-86 «Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. Приложение 2. Методы определения механических свойств конструкционных материалов. 5. Методика определения критической температуры хрупкости».
37. Казаков А.А., Фомина О.В., Житенев А.И., Мельников П.В. Физико-химические основы управления природой δ -феррита при сварке аустенитно-ферритными материалами // *Вопросы материаловедения*. 2018. Т. 96. № 4. С. 42 – 52.
38. Speidel M.O. Applications and services // *High Nitrogen Austenitic Steel and Stainless Steels*, Kalpakam, 2002.
39. Воложанина С.А., Иголкин А.Ф. Хладостойкие материалы. Лабораторные работы: Учеб.-метод. пособие. – СПб.: Университет ИТМО, 2015. – 42 с.
40. Shiyong Liu, Deyi Liu, Shicheng Liu. Transgranular fracture in low temperature brittle fracture of high nitrogen austenitic steel// *Journal of Materials Science*. September 2007. Vol. 42. No. 17. P. 7514 – 7519.
41. Гуляев А. П. *Металловедение: Учебник для вузов.* – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: *Металлургия*, 1986. – 544 с.
42. Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В. и др. Влияние режимов горячей прокатки и термической обработки на структуру, механические и технологические свойства аустенитной азото-содержащей стали 05X22АГ15Н8М2Ф-Ш // *Металлы*. 2006. № 4. С. 33 – 41.
43. Songtao Wang, Ke Yang, Yiyin Shan, Laifeng Li. Plastic deformation and fracture behaviors of nitrogen-alloyed austenitic stainless steels // *Materials Science & Engineering A*. August 2008. Vol. 490. Issues 1 – 2. P. 95 – 104.
44. Tomota Y, Xia Y, Inoue K. Mechanism of low temperature brittle fracture in high nitrogen bearing austenitic steels // *Acta Mater*. 1998. Vol. 46. No. 5. P. 1577 – 1587.
45. ГОСТ 977-88. Отливки стальные. Общие технические условия.

Поступила в редакцию 1 октября 2019 г.

После доработки 7 октября 2019 г.

Принята к публикации 15 октября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 11, pp. 894–906.

COLD RESISTANCE OF NEW CASTING Cr–Mn–Ni–Mo–N STEEL WITH 0.5 % OF N. PART. 1

M.V. Kostina, P.Yu. Polomoshnov, V.M. Blinov, S.O. Muradyan, V.S. Kostina

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

Abstract. The authors have studied cold resistance of the laboratory metal of a new austenitic grade of nitrogen-containing casting steel (21 – 22) Cr – 15Mn – 8Ni – 1.5Mo – V (Russian grade 05Kh21AG15N8MFL) with nitrogen content of 0.5 % and yield strength of ~400 MPa. The temperature dependence of impact toughness was constructed in the range +20 ... –160 °C and it was shown that the steel is characterized by a wide temperature range of the viscous-brittle transition with $T_{DBT} = -75$ °C, at which KCV = 120 ± 10 J/cm². Comparison material – industrial, centrifugally cast 18Cr – 10Ni steel (grade 12Kh18N10-CC) has such a KCV level at +20 °C. It is not prone to viscous-brittle transition, its impact strength decreases more gently and at temperatures lower than –80 °C and its KCV level is higher than that of nitrous steel. However, in the entire range of climatic temperatures, nitrous casting steel with 0.5 % of N exceeds its impact strength. The studied steels have residual δ -ferrite in the cast structure in an amount of up to ~10 % in Cr–Ni industrial steel and a smaller amount in laboratory nitrous steel. It is enriched by chromium, up to 26 and 34 wt. % respectively, and contains ~14 % of Mn in nitrogen steel. Presence of Mn does not affect the nature of fractures at climatic temperatures. However, δ -ferrite of nitrous steel at –160 °C is beyond the cold brittle threshold. Therefore, its fracture obtained at this temperature contains numerous cracks in δ -ferrite crystals. The critical fragility temperature below which this material is not recommended for use is $T_k \approx -110$ °C; it was determined by the criterion method. It corresponds to a level of KCV of 68 – 83 J/cm², higher than the level of KCV at +20 °C, allowed by the standard of the Russian Federation for castings from austenitic class of steels (up to 59 J/cm²). Based on a comparison of literature and our own data, it was concluded that it is impossible to ensure high cold resistance and, at the same time, high strength, due to alloying of economically alloyed nickel (up to 4 %) corrosion-resistant steels by 0.5 – 0.6 % of N.

Keywords: nitrogen, casting steel, cold resistance, temperature, impact toughness, fractography, ductile-brittle transition, brittleness.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-894-906

REFERENCES

1. Solntsev Yu. P. *Khladoistoikiye stali i splavy* [Cold resistant steels and alloys]. St. Petersburg: Khimizdat, 2005, 476 p. (In Russ.).
2. Arzamasov B.N. *Materialovedenie: ucheb. dlya vuzov* [Materials Science: Textbook for universities]. Moscow: Mashinostroenie, 1986, 384 p. (In Russ.).
3. Harzenmoser M.A., Reed R.P., Uggowitzer P.J. The influence of nickel and nitrogen on the mechanical properties of high-nitrogen austenitic steels at cryogenic temperatures. In: *HNS 90, Aachen (Germany). October 1990*. Dusseldorf, 1990, pp. 197–203.
4. Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering: R*. 2009, vol. 65, Issues 4–6, pp. 39–104.
5. Timmerhaus K.D., Reed Richard Palmer. *Cryogenic Engineering: Fifty Years of Progress*. Springer 2007.
6. Speidel M.O. Nitrogen containing austenitic stainless steels. *Mat.-Wiss. und Werkstofftech.* 2006, vol. 37, no. 10, pp. 875–880.
7. Leffler B. (2013) *Stainless Steels and their Properties*. Available at URL: <http://www.hazmetal.com/f/kutu/1236776229.pdf>.
8. Uggowitzer P., Magdowski R., Speidel M.O. Nickel free high nitrogen austenitic steels. *ISI International*. 1996, vol. 36, no. 7, pp. 901–908.
9. Young S. Han, Soon H. Hong. The effects of thermo-mechanical treatments on superplasticity of Fe–24Cr–7Ni–3Mo–0.14N duplex stainless steel. *Scripta Materialia*. March 1997, vol. 36, no. 5, pp. 557–563.
10. Simmons J.W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels. *Materials Science and Engineering: A*. March 1996, vol. 207, no. 2, pp. 159–169.
11. Vijayalakshmi M., Shankar P., Sudha C. Microstructural aspects and thermodynamic stability of nitrogen bearing stainless steel. In: U. Kamatchi Mudali, Baldev Raj (Eds.) *High nitrogen steels*

- and stainless steels – Manufacturing, properties and applications, Monograph of the Proc. of Int. Conf. on High Nitrogen Steels, ASM International. Materials Park, Ohio, 2004, pp. 113–132.
12. Gavriljuk V.G. Nitrogen in iron and steel. *ISIJ International*. 1996, vol. 36, no. 7, pp. 738–745.
 13. Valentín G. Gavriljuk, Hans Berns. *High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications*. Berlin; Heidelberg: New York: Springer – Verlag, 1999, 379 p.
 14. Rawers J.C., Doan R.C. Mechanical alloying in reactive and non-reactive gas atmospheres. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1994, vol. 25, no. 2, pp. 381–388.
 15. Byoungchul Hwang, Tae-Ho Lee, Seong-Jun Park, Chang-Seok Oh, Sung-Joon Kim. Correlation of austenite stability and ductile-to-brittle transition behavior of high-nitrogen 18Cr–10Mn austenitic steels. *Materials Science and Engineering: A*. September 2011, vol. 528, no. 24, pp. 7257–7266.
 16. Yuan Z., Dai Q., Cheng X., Chen K., Xu W. Impact properties of high-nitrogen austenitic stainless steels. *Materials Science and Engineering A*. 2008, vol. 475, no. 1, pp. 1202–1206.
 17. Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V., Lyakishev N.P., Rigina L.G., Gorynin I.V., Rybin V.V., Malyshevskii V.A., Kalinin G.Yu., Yampol'skii V.D., Butskii E.V., Rimkevich V.S., Sidorina T.N. *Vysokoprochnaya nemagnitnaya korrozionno-stoikaya svarivaemaya stal'* [High strength non-magnetic corrosion-resistant weldable steel]. Patent RF no. 2205889. Publ. 06.10.2003. (In Russ.).
 18. Blinov V.M., Bannykh O.A., Il'in A.A., Sokolov O.G., Kostina M.V., Blinov E.V., Rigina L.G., Zvereva T.N. *Vysokoprochnaya i vysokovyazkaya nemagnitnaya svarivaemaya stal'* [High strength and high viscosity non-magnetic weldable steel]. Patent RF no. 2303648. *Byulleten' izobretenii*. 2007, no. 21. (In Russ.).
 19. Malakhov N.V., Orlov V.V., Golosienko S.A., Rybakov S.A., Sheremet N.P., Khlusova E.L., Legostaev Yu.L., Semicheva T.G., Mal'tsev A.B., Tomin A.A., Malyshevskii V.A. *Vysokoprochnaya khladoistoikaya stal'* [High strength cold resistant steel]. Patent RF no. 2562734. Publ. 09.10.2015. (In Russ.).
 20. Kaibyshev R.O., Belyakov A.N., Odnobokova M.V., Tikhonova M.S., Dolzhenko P.D. *Khladoistoikaya austenitnaya vysokoprochnaya stal'* [Cold resistant austenitic high strength steel]. Patent RF no. 2608251. Publ. 17.01.2017. (In Russ.).
 21. Krivtsov Yu.S., Kolchin G.G., Gorobchenko S.L. Possibility of using cast steel for cryogenic construction. In: *Prochnost' i razrushenie staley pri nizkikh temperaturakh* [Strength and fracture of steels at low temperatures]. Moscow: Metallurgiya, 1990, pp. 215–219. (In Russ.).
 22. Gorobchenko S.L., Krivtsov Yu.S., Andreev A.K., Solntsev Yu.P. Competitiveness of reinforcing castings outside impact strength or the use of a new integrated method to confirm the reliability of austenitic steels for cryogenic reinforcement. *Truboprovodnaya armatura i oborudovanie: Electronic resource*. Available at URL: <http://www.valverus.info/popular/3219-konkurentosposobnost-armaturnogo-litya.html> (In Russ.).
 23. Bannykh O.A., Blinov V.M., Blinov E.V., Kostina M.V., Muradyan S.O., Rigina L.G., Solntsev K.A. *Vysokoprochnaya liteinaya nemagnitnaya korrozionno-stoikaya stal' i izdelie, vypolnennoe iz nee* [High-strength foundry non-magnetic corrosion-resistant steel and a product made from it]. Patent RF no. 2445397. Publ. 20.03.2012. (In Russ.).
 24. Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M., Muradyan S.O., Khadyev M.S. Development of a new foundry highly corrosion-resistant and high-strength austenitic steel alloyed with nitrogen. Part 3. Structure and mechanical properties of the new foundry high-nitrogen corrosion-resistant Cr–Mn–Ni–Mo–N steel. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii*. 2011, no. 9, pp. 39–45. (In Russ.).
 25. Kostina M.V., Muradyan S.O., Khadyev M.S., Korneev A.A. Phase transformations in a corrosion-resistant high-chromium nitrogen-bearing steel. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011, vol. 2011, no. 9, pp. 813–825.
 26. Muradyan S.O. *Struktura i svoystva liteinoi korrozionnostoikoi stali, legirovannoi azotom: dis...kand. tekhn. nauk* [Structure and properties of casting stainless steel alloyed with nitrogen: Cand. Sci. Diss.]. Moscow: IMET RAN, 2016. (In Russ.).
 27. Kazakov A.A., Kiselev D. Industrial application of Thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloy's. *Microstructure. Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2016, vol. 5, no. 4, pp. 294–301.
 28. Kazakov A.A., Oryshchenko A.S., Fomina O.V., Zhitenev A.I., Vikhareva T.V. Controlling behavior of δ -ferrite in nitrogen-containing chromium–nickel–manganese steels. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017, vol. 8, no. 6, pp. 817–826.
 29. Pashkov Yu.I. On the kind of the cold-brittleness threshold of metals. *Zavodskaya laboratoriya*. 1988, no. 7, pp. 87–90.
 30. *Metodika opredeleniya protsenta vyazkoi sostavlyayushchei v izlome udarnykh obraztsov (dlya uluchshaemoi stali)*. *Prilozhenie 3 k GOST 4543-71* [Method for determining the percentage of viscous component in the fracture of impact samples (for improved steel). Application 3 to GOST 4543–71]. (In Russ.).
 31. Thak Sang Byun, Timothy G. Lach. Mechanical properties of 304L and 316L austenitic stainless steels after thermal aging for 1500 hours. *Light Water Reactor Sustainability Program. U.S. Department of Energy Office of Nuclear Energy*. September 2016. Available at URL: https://lwrs.inl.gov/Materials%20Aging%20and%20Degradation/Mechanical_Properties_of_304L_and_316L_Austenitic_Stainless_Steels_after_Thermal_Aging_for_1500_Hours.pdf.
 32. Oldfield W. Curve fitting impact test data: A statistical procedure. *ASTM Standardization News*. 1975, vol. 3, no. 11, pp. 24–29.
 33. Yeager K. *Nonlinear curve fitting and the Charpy impact test: statistical, mathematical, and physical considerations*. Available at URL: <https://www.uakron.edu/dotAsset/2116623.pdf>.
 34. Botvina L.R., Blinov V.M., Tyutin M.R., Bannykh I.O., Blinov E.V. Fracture of high-nitrogen 05Kh20G10N3AMF steel during impact loading. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012, vol. 2012, no. 3, pp. 239–247.
 35. Byoungchul Hwang, Tae-Ho Lee, Seong-Jun Park, Chang-Seok Oh, Sung-Joon Kim. Ductile-to-brittle transition behavior of high-nitrogen 18Cr–10Mn–0.35N austenitic steels containing Ni and Cu. *Materials Science Forum*. Vols. 654–656, pp. 158–161.
 36. *PNAE G-7-002-86: Normy rascheta na prochnost' oborudovaniya i truboprovodov atomnykh energeticheskikh ustanovok. Prilozhenie 2. Metody opredeleniya mekhanicheskikh svoystv konstruktivnykh materialov. 5. Metodika opredeleniya kriticheskoi temperatury khrupkosti* [PNAE G-7-002-86: Standards for calculating the strength of equipment and pipelines of nuclear power plants. Application 2 Methods for determining the mechanical properties of structural materials. 5. Methodology for determining the critical temperature of fragility]. (In Russ.).
 37. Kazakov A.A., Fomina O.V., Zhitenev A.I., Mel'nikov P.V. Physico-chemical fundamentals of controlling the nature of δ -ferrite at welding with austenitic-ferritic materials. *Voprosy Materialovedeniya*. 2018, vol. 96, no. 4, pp. 42–52. (In Russ.).
 38. Speidel M.O. Applications and services. In: *High Nitrogen Austenitic Steel and Stainless Steels*, Kalpakam, 2002.
 39. Vologzhanina S.A., Igolkin A.F. *Khladoistoikie materialy. Laboratornye raboty: Ucheb.-metod. posobie* [Cold resistant materials. Lab: Teaching aid]. St. Petersburg: Universitet ITMO, 2015, 42 p. (In Russ.).
 40. Shiyong Liu, Deyi Liu, Shicheng Liu. Transgranular fracture in low temperature brittle fracture of high nitrogen austenitic steel. *Journal of Materials Science*. September 2007, vol. 42, no. 17, pp. 7514–7519.
 41. Gulyaev A.P. *Metallovedenie. Uchebnik dlya vuzov* [Metallurgy. Textbook for universities]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 544 p. (In Russ.).
 42. Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V., Blinov E.V., Kalinin G.Yu. Effect of hot-rolling and heat-treatment conditions on the structure and mechanical and technological properties of nitrogen-bearing austenitic steel 05Kh22AG15N8M2F-Sh. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2006, vol. 2006, no. 4, pp. 306–313.
 43. Songtao Wang, Ke Yang, Yiyin Shan, Laifeng Li. Plastic deformation and fracture behaviors of nitrogen-alloyed austenitic stainless

- steels. *Materials Science & Engineering A*. August 2008, vol. 490, Issues 1–2, pp. 95–104.
44. Tomota Y, Xia Y, Inoue K. Mechanism of low temperature brittle fracture in high nitrogen bearing austenitic steels. *Acta Mater*. 1998, vol. 46, no. 5, pp. 1577–1587.
 45. GOST 977-88. *Otlivki stal'nye. Obshchie tekhnicheskie usloviya* [GOST 977-88. Steel castings. General specifications]. (In Russ.).

Information about the authors:

M.V. Kostina, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher, Head of the Laboratory "Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials" (mvk@imet.ac.ru)

P.Yu. Polomoshnov, Acting Junior Researcher of the Laboratory "Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials"

V.M. Blinov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Constructional Steels and Alloys

S.O. Muradyan, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Laboratory "Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials"

V.S. Kostina, Acting Junior Researcher of the Laboratory "Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials"

Received October 1, 2019

Revised October 7, 2019

Accepted October 15, 2019
