

УДК 669.017:539.214:539.56

УГЛЕРОД, АЗОТ И ВОДОРОД В СТАЛЯХ: ПЛАСТИЧНОСТЬ И ХРУПКОСТЬ

*Гаврилюк В.Г., д.т.н., профессор, заведующий отделом физических основ
легирования сталей и сплавов (gavr@imp.kiev.ua)*

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
(03680, Украина, г. Киев, бульвар Академика Вернадского, 36)

Аннотация. Элементы внедрения в стали (углерод, азот и водород) анализируются в терминах их влияния на электронную структуру, свойства дислокаций, упрочнение и разрушение. Подобие и различия в механических свойствах соответствующих твердых растворов контролируются влиянием этих элементов на плотность электронных состояний на уровне Ферми железа и, соответственно, на концентрацию свободных электронов. Углерод уменьшает, а азот и водород увеличивают концентрацию свободных электронов, вследствие чего изменяется характер межатомного взаимодействия, а именно, усиливается его ковалентная или металлическая компоненты. В приближении подвижных и неподвижных атомов внедрения анализируется скорость дислокаций в процессе деформации. В первом случае атомы внедрения являются препятствиями для дислокационного скольжения дислокаций, подвижность дислокаций определяется энтальпией связи дислокаций с примесными атомами. Если атомы внедрения могут сопровождать дислокации, то локально изменяется характер межатомной связи в дислокационных атмосферах, а это влияет на удельную энергию дислокаций и расстояние между ними в плоских скоплениях. На основе выполненных исследований объяснено существенное подобие между водородной хрупкостью аустенитных сталей и наличием вязко-хрупкого перехода в случае их легирования азотом.

Ключевые слова: аустенитная сталь, азот, углерод, водород, пластичность, хрупкость, электронная структура, механические свойства.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-761-768

Высокоазотистые стали привлекают повышенное внимание металлургов благодаря их двум существенным особенностям. Первой особенностью является стабилизация аустенита, что позволяет заменить дефицитный никель или уменьшить его содержание в аустенитных сталях. Вторая заключается в удивительной комбинации прочности и ударной вязкости, впервые обнаруженной Фрезером и Кубишем [1], которые показали, что с повышением содержания азота в аустенитной стали увеличение предела текучести не сопровождается ожидаемым уменьшением ударной вязкости. С тех пор многими учеными исследованы другие уникальные свойства азотистых сталей: среди них повышенное упрочнение границами зерен (например, работы [2 – 4], аномальное упрочнение при криогенных температурах [5 – 7], повышенный коэффициент деформационного упрочнения [8, 9], улучшенные усталостные свойства [10, 11], сопротивление интеркристаллитной коррозии [12], питтингу [13], щелевой коррозии [14] и другие. Благодаря комбинированному легированию азотом и углеродом также получено улучшение прочности и вязкости разрушения мартенситных [15] и аустенитных [16] сталей.

В аустенитных хромо-марганцевых сталях (например, работа [17]) обнаружен вязко-хрупкий переход при низких температурах, что не свойственно металлам с ГЦК решеткой. Некоторые особенности, обнаруженные с помощью растровой и просвечивающей электронной

микроскопии [18], не согласуются с обычно принятыми представлениями о хрупком разрушении.

Цель настоящей работы – показать, что физическая природа влияния азота на прочность и пластичность аустенитной стали заключается в изменении характера межатомных связей. Этот анализ будет основан на сравнении с эффектами, обусловленными углеродом и водородом.

Электронная структура

Ab initio расчет электронной структуры в ГЦК твердых растворах Fe–N, Fe–C и Fe–H был выполнен с использованием теории функционала локальной плотности [19, 20] и программного пакета Wien2k [21] (см. детали в работах [22, 23]). Влияние азота, углерода и водорода на плотность электронных состояний в *3d*-валентной полосе представлена на рис. 1. Видно, что в сравнении с чистым железом элементы внедрения создают связанные состояния у дна *d*-полосы, вызывают сдвиг максимумов плотности состояний и изменяют их интенсивность. Наиболее важной характеристикой является плотность состояний на уровне Ферми, поскольку она определяет концентрацию свободных электронов. Из данных расчета можно заключить, что азот и водород увеличивают, а углерод уменьшает ее.

Эти результаты подтверждаются измерениями концентрации свободных электронов в аустенитных ста-

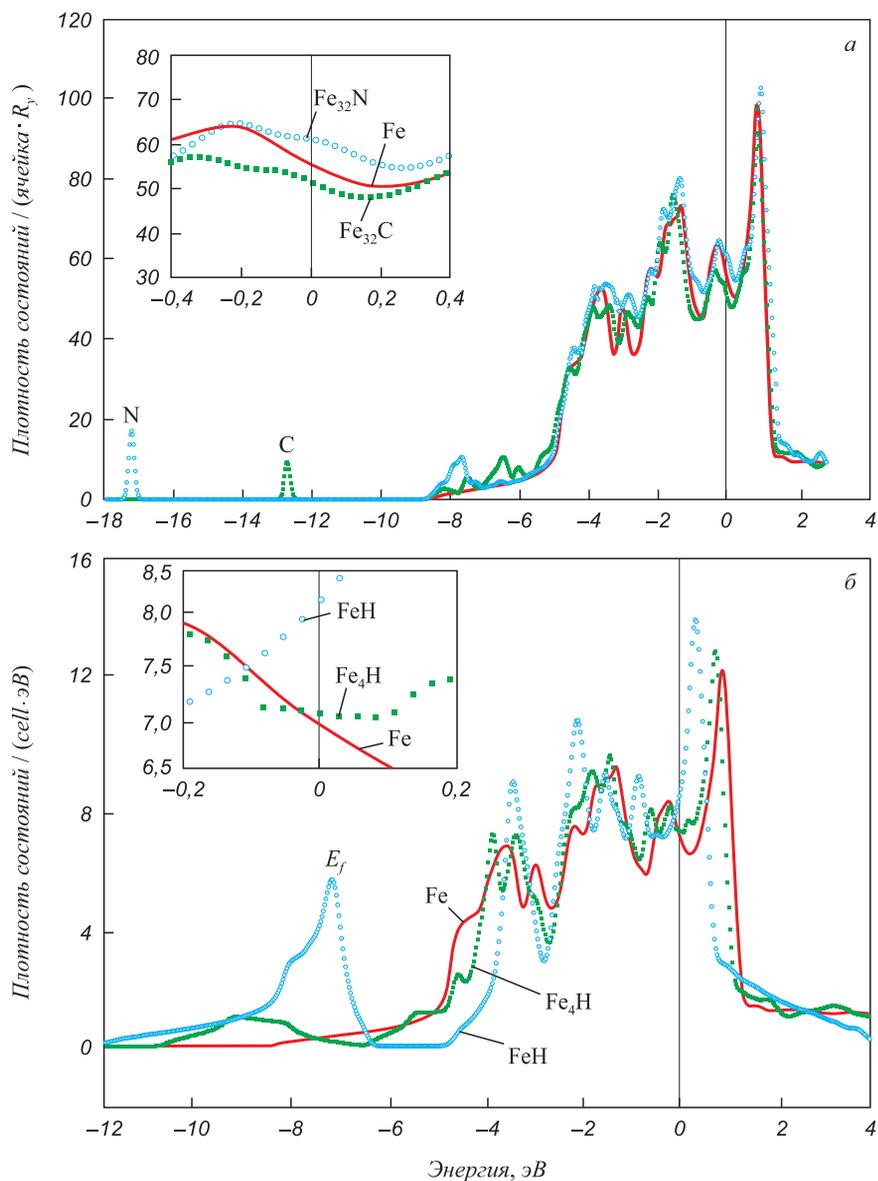


Рис. 1. Влияние элементов внедрения (азота и углерода (а), водорода (б)) на плотность электронных состояний в валентной полосе γ -железа (влияние на уровне Ферми показано в верхнем левом углу)

Fig. 1. Influence of interstitial elements (nitrogen and carbon (a), hydrogen (b)) on the density of electronic states in a valent band of γ -iron (influence on Fermi level is shown in a top left corner)

лях, выполненными по методу электронного спинового резонанса (рис. 2). Электролитическое насыщение водородом в течение 72 ч при плотности тока 50 мА/см² увеличило концентрацию свободных электронов на уровне Ферми в стали Cr18Mn20N0,88 более, чем на порядок. В аустенитной хромоникельмарганцевой стали концентрация свободных электронов повышается с увеличением содержания азота до 2 % (ат.), в то время как в углеродистой стали реальные изменения отсутствуют. Иными словами, металлический характер межатомной связи в аустенитной стали усиливается азотом и водородом, в то время как углерод поставляет свои электроны в ковалентную компоненту межатомного взаимодействия.

Особо интересным оказалось существенное увеличение концентрации свободных электронов в аустенит-

ных сталях при комбинированном легировании углеродом и азотом, что объясняет удивительную комбинацию их прочности и пластичности [24, 25].

Подвижность дислокаций

Поскольку металлический характер межатомных связей уменьшает модуль сдвига, можно ожидать существенных последствий для свойств дислокаций:

(i) – уменьшения удельной энергии дислокаций, то

$$\text{есть линейного натяжения } \Gamma \approx \frac{\mu b^2}{4\pi \log\left(\frac{R}{5b}\right)} \text{ (где } \mu \text{ –}$$

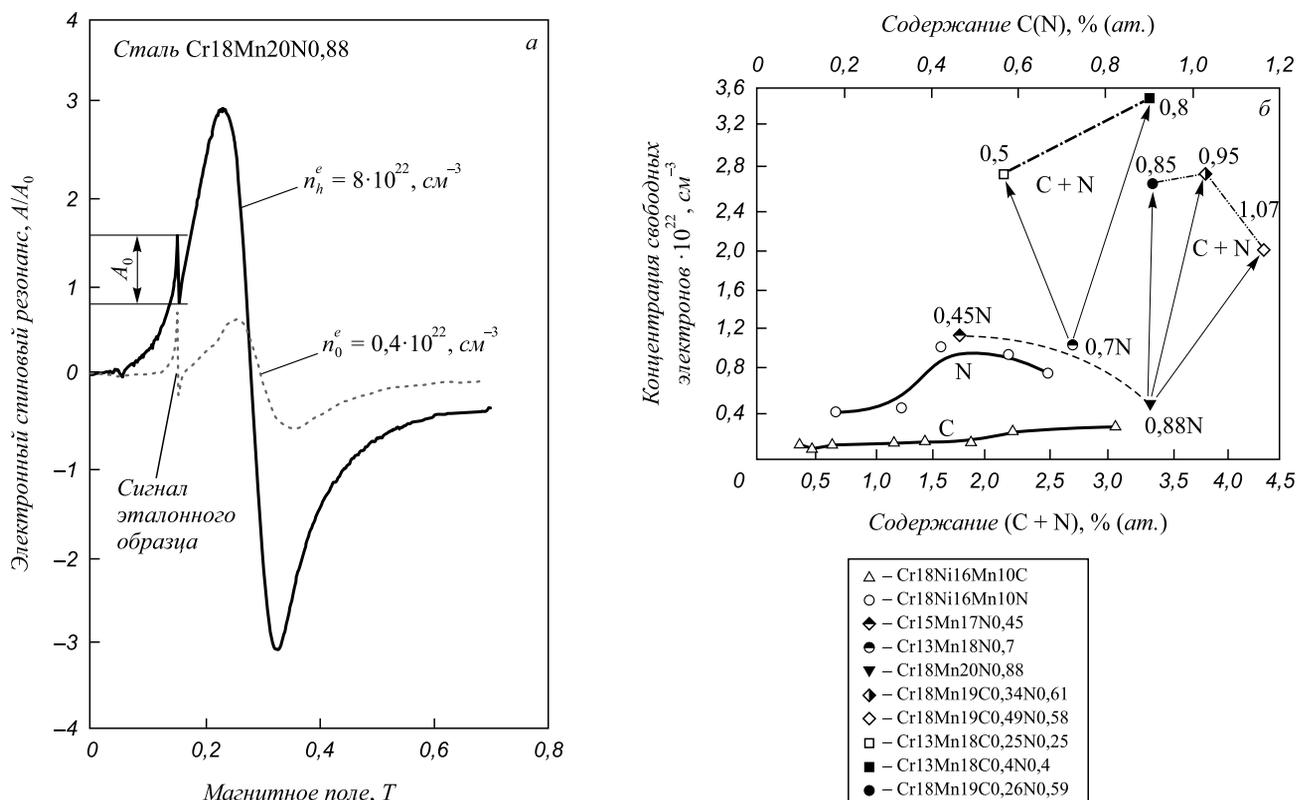


Рис. 2. Влияние водорода (а), азота и углерода (б) на концентрацию свободных электронов в аустенитных сталях (стрелками проиллюстрировано, как изменяется концентрация свободных электронов, если азот в стали частично заменен углеродом)

Fig. 2. Influence of hydrogen (a), nitrogen and carbon (b) on the concentration of free electrons in austenitic steels (the pointers show the changes in the concentrations of free electrons if nitrogen in steel is partly substituted by carbon)

модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; R – радиус кривизны дислокации);

- (ii) – уменьшения расстояния между дислокациями в плоских скоплениях, pileups, $d \approx \frac{\pi \mu b}{16(1-\nu)n\tau}$ (где n – число дислокаций в скоплении; ν – коэффициент Пуассона; τ – действующее касательное напряжение).

Первый результат предполагает повышенную подвижность дислокаций, в то время как второй предсказывает увеличение числа дислокаций в скоплении и, следовательно, большее напряжение на лидирующей дислокации ($\tau_l = n\tau$). Таким образом, в случае, если напряжение на лидере не может быть релаксировано, микротрещины должны образоваться при меньшем приложенном напряжении.

Два аспекта взаимодействия между дислокациями и атомами внедрения следует принимать во внимание в зависимости от соотношения между скоростью деформации и подвижностью атомов внедрения. Если атомы внедрения существенно неподвижны при данных температуре и скорости деформации, они всегда блокируют дислокации; эффективность блокирования зависит от соответствующей энтальпии связи между примесным атомом и дислокацией. Энтальпия связи между дислокациями и атомами углерода, азота и водорода

в аустенитных сталях составляет 0,5 – 0,6 эВ [4, 26], 0,7 – 0,9 эВ [4, 26], около 0,1 эВ [23, 27]. В ферритных и мартенситных сталях соответствующие величины составляют примерно 0,8 эВ для азота и углерода [28] и 0,3 эВ для водорода [29]. Эти результаты, полученные в основном в измерениях амплитуднозависимого внутреннего трения (АЗВТ), позволяют предположить, что блокирование дислокаций атомами азота в γ -железе более эффективно в сравнении с углеродом, в то время как в α -железе между влиянием этих элементов нет существенного различия. Атомы водорода блокируют дислокации слабее, но в α -железе это блокирование сильнее, чем в γ -железе, по причине больших упругих искажений, вносимых атомом водорода.

В соответствии с вышеизложенными результатами исследований электронной структуры следует ожидать существенного изменения ситуации, если атомы внедрения могут следовать за дислокациями в процессе пластической деформации. В этом случае подвижность дислокаций должна контролироваться изменением межатомной связи в атмосферах примесных атомов вокруг дислокаций. Экспериментальные результаты иллюстрируют это явление (рис. 3, 4).

В отсутствии релаксационных процессов основной вклад в фон внутреннего трения дают колебания дислокационных сегментов (см., например, работы [30, 31]),

и величина их затухания пропорциональна площади, пересекаемой дислокациями за один цикл колебаний. При постоянной частоте колебаний она пропорцио-

нальна скорости дислокаций. Влияние углерода, азота и водорода на амплитудную зависимость внутреннего трения представлено на рис. 3.

Видно, что насыщение аустенитной стали водородом уменьшает напряжение начала пластической деформации и увеличивает скорость дислокаций (рис. 3, а). Дегазация водорода возвращает кривую АЗВТ в исходное состояние за исключением незначительного приращения внутреннего трения, вызванного увеличением исходной плотности дислокаций из-за жесткого режима электролитического насыщения водородом.

Чтобы выполнить условие совместности скольжения дислокаций с углеродными и азотистыми атмосферами, необходимы более высокие температуры (рис. 3, б). Как следует из полученных данных, подобно водороду и в противоположность углероду азот увеличивает скорость дислокаций.

Измерения релаксации Снука-Кёстера предоставляют возможность исследовать влияние элементов внедрения на подвижность дислокаций в ферритных и мартенситных сталях. Согласно двум основным конкурирующим моделям [32, 33], релаксация Снука-Кёстера

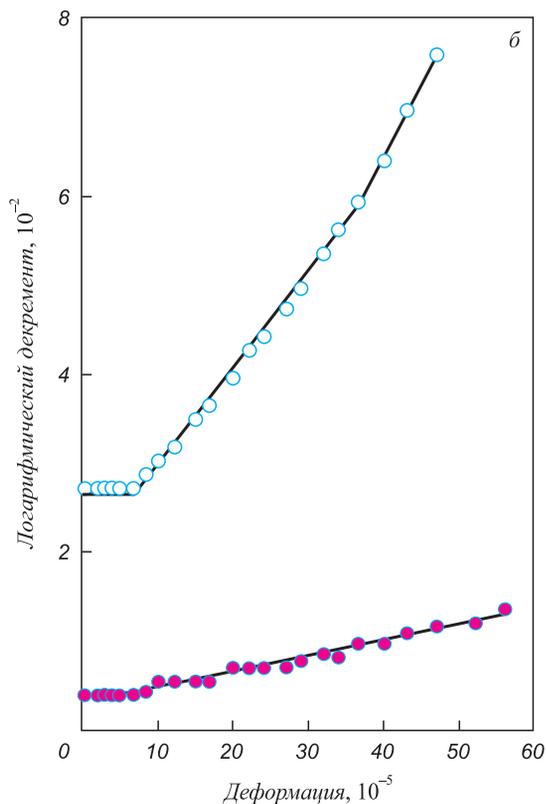
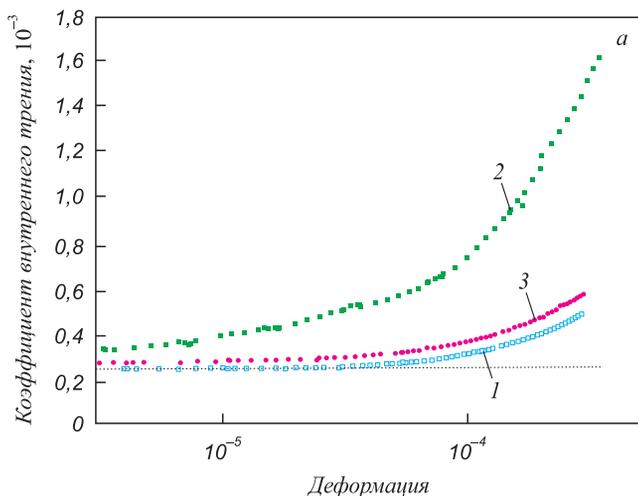


Рис. 3. Влияние элементов внедрения на подвижность дислокаций в аустенитной стали, измеренную с помощью амплитуднозависимого внутреннего трения:

а – водорода в стали Cr25Ni20 в исходном состоянии (1), после насыщения водородом при 50 мА/см² в течение 48 ч (2), после водородной дегазации при 100 °С (3); б – углерода (0,14 %) (●) и азота (0,13 %) (○) в стали Cr18Ni16Mn10 (измерения при 550 °С)

Fig. 3. Influence of interstitial elements on the mobility of dislocations in austenitic steel, measured with the help of amplitude-dependant internal friction:

а – hydrogen in Cr25Ni20 steel in an initial state (1), after hydrogen saturation at 50 mA/cm² during 48 hours (2), after hydrogen degassing at 100 °C (3); б – carbon (0.14 %) (●) and nitrogen (0.13 %) (○) in Cr18Ni16Mn10 steel (measures at 550 °C)

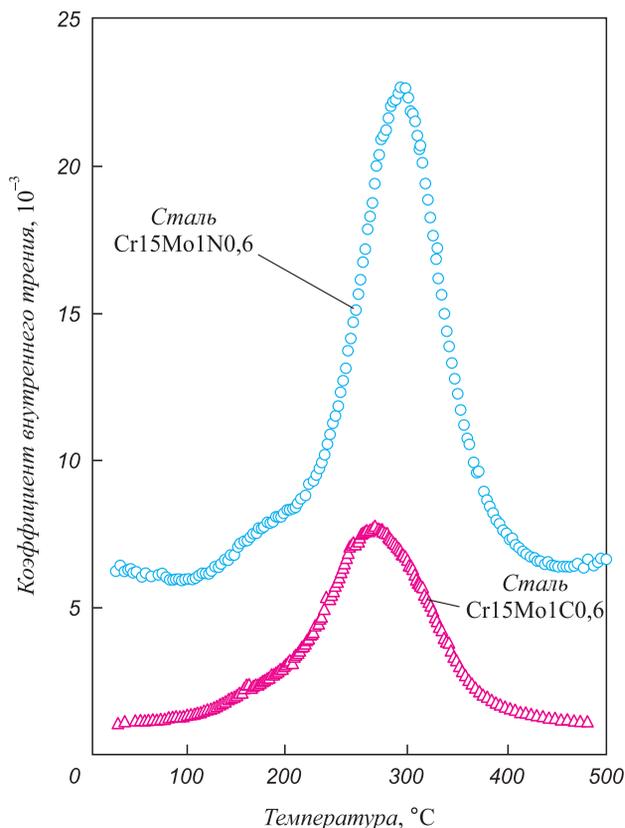


Рис. 4. Влияние углерода и азота на подвижность дислокаций в стали Cr15Mo1N0,62 (48,9 % мартенсита) (○) и Cr15Mo1C0,6 (72,6 % мартенсита) (△), измеренную с использованием релаксации Снука-Кёстера (закалка в воде от 1100 °С)

Fig. 4. Influence of carbon and nitrogen on the mobility of dislocations in steel Cr15Mo1N0,62 (48.9 % of martensite) (○) and Cr15Mo1C0.6 (72.6 % of martensite) (△), measured with the use of Snooke-Koester relaxations (hardening in water from 1100 °C)

обусловлена колебаниями дислокаций, сопровождаемыми миграцией примесных атомов с запаздыванием по фазе между напряжением и откликом. Различие между моделями заключается лишь в том, что в первом случае дислокация интерпретируется как колеблющаяся струна [32], а во втором колебания представлены как образование парных перегибов [33]. Как и в случае фона внутреннего трения амплитуда релаксации пропорциональна площади, замечаемой дислокациями в процессе колебаний. Релаксация Снука-Кёстера, обусловленная атмосферами углерода и азота на дислокациях в мартенситных сталях Cr15Mo1C0,6 и Cr15Mo1N0,62, представлена на рис. 4.

Несмотря на существенно меньший объем мартенситной фазы в азотистой стали (48,9 % против 72,6 % в углеродистой стали по данным Мессбауэровской спектроскопии), амплитуда релаксации Снука-Кёстера, вызванной взаимодействием атом азота – дислокация, оказывается намного выше.

Как показали Такита и Сакамото [34], водород в α -железе вызывает гигантскую релаксацию Снука-Кёстера, величина которой в несколько раз превышает таковую для α -релаксации, обусловленной колебаниями тех же дислокаций в отсутствие водорода. Этот результат является убедительным доказательством повышения скорости дислокаций водородом.

Таким образом, представленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что азот и водород в аустенитных и мартенситных сталях увеличивают подвижность дислокаций, а углерод уменьшает ее.

Механические свойства

Кривые напряжение – деформация сталей Mn12C1,2 (сталь Гадфильда, обозначаемая как C1,2), Cr21Mn23Ni2N0,9 (сталь P-560 фирмы Böhler, обозначаемая как N0,9) и Cr18Mn18C0,345N0,615 (сталь CARNITÒ, обозначаемая как CN0,96) представлены на рис. 5. Механические свойства исследованных сталей приведены ниже (см. детали в работе [25]).

Сталь	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_v , МПа	$\delta_{равн}$, %	$\delta_{общес}$, %	ψ , %
Mn12C1,2	380	765	45	46	33
Cr21Mn23Ni2N0,9	625	1014	45	62	77
Cr18Mn18C0,345N0,615	600	1016	60	75	70

Стали Mn12C1,2 и Cr21Mn23Ni2N0,9 были гомогенизированы при 1050 °С, а сталь Cr18Mn18C0,345N0,615 при 1100 °С с последующим охлаждением в воде.

Несмотря на более высокое содержание углерода в стали Mn12C1,2, предел текучести, предел прочности, относительное удлинение и сужение минимальны. Большее деформационное упрочнение твердых растворов, содержащих азот или азот и углерод, может быть

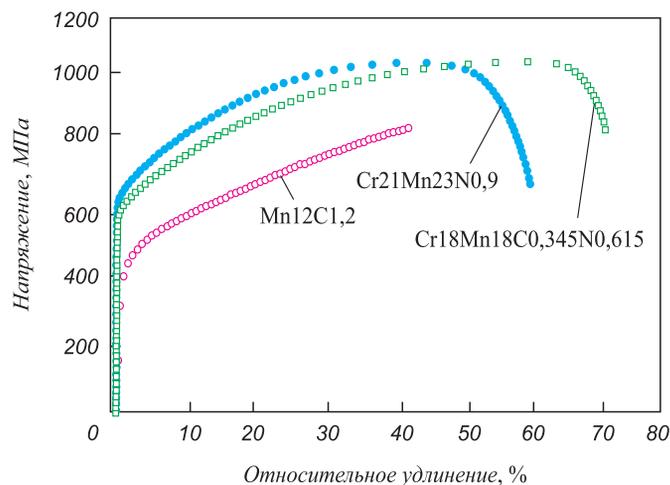


Рис. 5. Инженерные кривые растяжения углеродистой, азотистой и углерод-азотистой сталей:

○ – Mn12C1,2; ● – Cr21Mn23Ni2N0,9; □ – Cr18Mn18C0,345N0,615

Fig. 5. Engineering stress-strain curves of carbon, nitrogen and carbon-nitrogen steels:

○ – Mn12C1,2; ● – Cr21Mn23Ni2N0,9; □ – Cr18Mn18C0,345N0,615

отнесено к более высокой энтальпии связи атомов азота с дислокациями, и, соответственно, более сильному их блокированию в сравнении с атомами углерода в аустените. Дополнительное упрочнение может быть вызвано наличием хрома, понижающего энергию дефектов упаковки в аустените с соответственным расщеплением дислокаций. Различие в пластичности исследованных сталей согласуется с влиянием углерода, азота, а также углерода и азота на концентрацию свободных электронов в твердых растворах (можно сравнить с данными на рис. 2, б).

При использованной скорости деформации $3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ атомы углерода и азота недостаточно подвижны, чтобы сопровождать дислокации, так что пластичность контролируется средним по твердому раствору влиянием легирующих элементов на межатомное взаимодействие. Механические испытания водородсодержащих аустенитных сталей демонстрируют хорошо известный эффект водородной хрупкости, проявляемый в условиях, когда атомы водорода сопровождают дислокации в процессе пластической деформации (например, работа [35]). Благодаря высокой подвижности атомов водорода это условие легко выполняется при обычно применяемых скоростях и температурах механических испытаний.

Согласно гипотезе усиленной водородом локализованной пластичности, разработанной в рамках механики сплошных сред [36], водородные атмосферы вокруг дислокаций экранируют поля их упругих напряжений и по этой причине увеличивают скорость дислокаций и уменьшают дистанцию между дислокациями в плоских скоплениях. Локализация водородом пластической деформации не объяснена в этой модели. Электронная концепция водородной хрупкости [22, 23, 35] описыва-

ет это явление как результат локального усиления металлического характера межатомных связей в окрестности дислокаций и соответствующего уменьшения их линейного натяжения. Локализация пластической деформации обусловлена индуцированным водородом повышением равновесной концентрации вакансий в полосах скольжения, что уменьшает площадь, несущую нагрузку (см. о деталях в работах [23, 35]).

Заметное изменение во влиянии азота и углерода на пластичность аустенитных сталей может быть получено, если условия деформации обеспечивают возможность для атомов углерода и азота мигрировать, сопровождая дислокации, как это имеет место в случае атомов водорода. Этот эффект может быть реализован при низкотемпературной ударной нагрузке, когда реализуется «аномальный массоперенос» [37], природа которого предположительно связана с транспортировкой растворенных атомов движущимися дислокациями [38]. Результаты ударных испытаний представлены на рис. 6. С понижением температуры наблюдается постепенное уменьшение ударной вязкости углеродистой аустенитной стали, в то время как азотистые стали проявляют вязко-хрупкий переход, крайне редко встречающийся в металлах с ГЦК решеткой.

Томота и др. [39] представили результаты тщательных электронно-микроскопических исследований, согласно которым слой под поверхностью разрушения при ударе стали Cr18Mn18N0,5 характеризуется высокой плотностью дислокаций, что свидетельствует о локализованной интенсивной деформации, предшествующей «хрупкому» разрушению. Следы полос сколь-

жения с выступами и впадинами были обнаружены на поверхности разрушения, что интерпретировалось как интенсивное скольжение по отдельным полосам активных плоскостей {111} с последующим образованием субмикротрещин и их слиянием вдоль незадействованных плоскостей {111} аустенита.

Иными словами, аналогично случаю водородной хрупкости реализуется «усиленная азотом локализованная пластичность» в условиях, когда атомы азота могут сопровождать дислокации в процессе деформации, а релаксация напряжений при низких температурах затруднена. Подвижность дислокаций возрастает благодаря повышению концентрации свободных электронов в азотных дислокационных атмосферах, в то время как локализация пластического течения обусловлена наличием ближнего атомного упорядочения в азотистых аустенитных сталях (см. детали в работе [40]).

Выводы. Анализ изменений электронной структуры, поведения дислокаций и механических свойств углерод-, азот- и водородсодержащих сталей позволяет выделить их следующие особенности. Поведение дислокаций и механические свойства существенно контролируются характером межатомного взаимодействия в твердых растворах. Азот и водород увеличивают плотность электронных состояний на уровне Ферми и, соответственно, концентрацию свободных электронов, что усиливает металлический характер межатомных связей. В результате увеличивается пластичность. Однако в условиях сопровождения дислокаций атомами внедрения это приводит к локализации интенсивного пластического течения и, как следствие, к псевдо-хрупкому разрушению. Углерод уменьшает плотность состояний на уровне Ферми, что снижает пластичность без каких-либо спецэффектов при скольжении дислокаций, сопровождаемых атмосферами атомов углерода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Frehser J, Kubisch Ch. // Berg und Hüttenmännische Monatshefte. 1963. Bd. 108. № 11. S. 369 – 380.
2. Norström L.A. // Metal Science. 1977. Vol. 11. № 6. P. 208 – 212.
3. Degallaix S., Focht J., Hendry A. // Mater Sci Technol. 1986. Vol. 2. № 9. P. 946 – 950.
4. Gavriljuk V.G., Berns H., Escher Ch., Glavatskaya N.I., Sozinov A., Petrov Yu.N. // Mat Sci & Eng A. 1999. Vol. 271. P. 14 – 21.
5. Sandström R., Bergqvist H. // Scand J Metallurgy. 1977. № 6. P. 156 – 169.
6. Nyilas A., Obst B., Nakajima H. // Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-93. Editors: Gavriljuk V.G. and Nadutov V.M. Institute for Metal Physics. Kiev, 1993. P. 339 – 344.
7. Gavriljuk V.G., Sozinov A.L., Focht J., Petrov Yu.N., Polushkin Yu.A. // Acta Materialia. 1998. Vol. 46. № 4. P. 1157 – 1163.
8. Uggowitz P.J., Harzenmoser M. // Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-88. Editors: Focht J. and Hendry A. Institute of Metals. – London, 1989. P. 174 – 179.
9. Gavriljuk V.G., Duz' V.A., Yephimenko S.P. // Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-90. Editors: Stein G., Witulski H. Stahl & Eisen. – Düsseldorf, 1990. P. 100 – 103.
10. Nilsson J.O. // Scripta Metallurgica. 1983. Vol. 17. № 5. P. 593 – 596.
11. Vogt J.B., Magnin T., Focht J. // Fatigue Fract Engng Mater Structure. 1993. Vol. 16. № 5. P. 555 – 564.

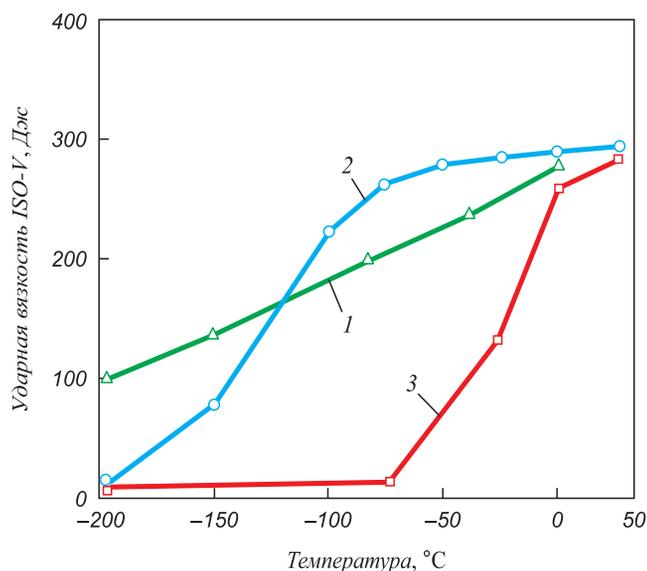


Рис. 6. Ударная вязкость углеродистой и азотистой аустенитных сталей при низких температурах согласно работам [18] и [38]: 1 – Mn18Cr5C0,5; 2 – Mn19Cr18N0,5; 3 – Cr21Mn19N1,0

Fig. 6. Impact resistance of carbon and nitrogen austenitic steels at low temperatures according to the works of [18] and [38]: 1 – Mn18Cr5C0,5; 2 – Mn19Cr18N0,5; 3 – Cr21Mn19N1,0

12. Briant C.L. // Effects of nitrogen and cold work on the sensitization of austenitic stainless steels. Report NP-2457 on the research project 1574-1. General Electric Company. – New York, 1982.
13. Kamachi Mudali U., Dayal R.K., Gnanamoorthy J.B., Rodrigez P. // ISIJ International. 1996. Vol. 36. № 7. P. 799 – 806.
14. Azuma S., Miyuki H., Kudo T. // ISIJ International. 1996. Vol. 36. № 7. P. 793 – 798.
15. Berns H., Lueg J., Trojan W., Zoch H.W. // Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-90. Editors: Stein G., Witulski H. Stahl & Eisen. – Düsseldorf, 1990. P. 425 – 429.
16. Gavriljuk V.G., Shanina B.D., Berns H. // Acta Materialia. 2008. Vol. 56. P. 5071 – 5082.
17. Tobler R.L., Meyn D. // Metall Trans A. 1988. Vol. 19. № 6. P. 1626 – 1631.
18. Tomota Y., Xia Y., Inoue K. // Acta Materialia. 1998. Vol. 46. № 5. P. 1577 – 1587.
19. Hohenberg P., Kohn W. // Phys Rev B. 1964. Vol. 136. P. 864 – 871.
20. Kohn W. and Sham L.J. // Phys Rev A. 1965. Vol. 140. P. 1133 – 1138.
21. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D. and Luitz J. // WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Karlheinz Schwarz Techn. Universität. – Wien, Austria. ISBN 3-9501031-1-2. 2001.
22. Teus S.M., Shyvanuk V.N., Shanina B.D., Gavriljuk V.G. // Phys Stat Sol a. 2007. Vol. 204. № 12. P. 4249 – 4258.
23. Gavriljuk V.G., Shanina B.D., Syvanyuk V.N., Teus S.M. // J. Applied Physics. 2010. Vol. 108. P. 083723 – 1-9.
24. Berns H., Gavriljuk V.G., Riedner S., Tyshchenko A. // Steel Research International. 2007. Vol. 78. № 9. P. 710 – 715.
25. Berns H., Gavriljuk V.G., Riedner S. // High Interstitial Stainless Austenitic Steels. Springer. – Berlin, 2013. – 167 p.
26. Гаврилюк В.Г., Дузь В.А., Ефименко С.П., Квасневский О.Г. // ФММ. 1987. Т. 64. № 6. С. 1132 – 1135.
27. Atrens A., Fiore N.F., Miura K. // J Applied Physics. 1977. Vol. 48. № 10. P. 4247 – 4251.
28. Гаврилюк В.Г., Кушнарева Н.П., Прокопенко В.Г. // ФММ. 1976. Т. 42. № 6. С. 1288 – 1293.
29. Zelinski A., Lunarska E., Smialowski M. // Acta Metallurgica. 1977. Vol. 25. P. 305 – 308.
30. Schoeck G., Bisogni E., Shyne J. // Acta Metallurgica. 1964. Vol. 12. № 12. P. 1466 – 1468.
31. Rivière A., Amiraault J.P., Woigard J. // II Nuovo Cimento. 1976. Vol. 33. P. 398 – 407.
32. Schoeck G. // Acta Metallurgica. 1963. Vol. 11. № 6. P. 617 – 622.
33. Seeger A. // Phys Stat Sol a. 1979. Vol. 55. № 2. P. 457 – 468.
34. Takita K., Sakamoto K. // Scripta Metallurgica. 1976. Vol. 10. P. 399 – 403.
35. Gavriljuk V.G., Shanina B.D., Shyvanuk V.N. and Teus S.M. // Corrosion Reviews. 2013. Vol. 31. № 2. P. 33 – 50.
36. Birnbaum H.K., Sofronis P. // Mat Sci & Eng A. 1994. Vol. 176. P. 191 – 202.
37. Лариков Л.Н., Фальченко В.М., Мазанко В.Ф., Гуревич С.М., Харченко Г.И., Игнатенко А.И. // ДАН СССР. 1975. Т. 221. № 5. С. 1073 – 1075.
38. Pogorelov A.E., Ryaboshapka K.P., Zhuravlev A.F. // J. Applied Physics. 2002. Vol. 92. P. 5766.
39. Harzenmoser M.A.E. // Massive aufgestickte austenitisch-rostofffreie Stähle und Duplexstähle. Doctoral thesis, Eidgenössische Technische Hochschule. – Zürich, 1990.
40. Gavriljuk V.G., Berns H. High Nitrogen Steels. Springer. – Berlin, 1999. – 378 p.

Поступила 17 декабря 2013 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. VOL. 58. No. 10, pp. 761–768.

CARBON, NITROGEN AND HYDROGEN IN STEELS: PLASTICITY AND BRITTLINESS

V.G. Gavriljuk, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of physical bases of alloying of steels and alloys (gavr@imp.kiev.ua)

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S of Ukraine (36, Akademika Vernadskogo Blvd., Kiev, 03680, Ukraine)

Abstract. Interstitial elements in steel, carbon, nitrogen and hydrogen, are analyzed in terms of their effect on the electron structure, properties of dislocations, strengthening, plasticity and fracture. It is shown that similarities and differences in the mechanical properties of corresponding solid solutions are controlled by the effect of the above mentioned elements on the density of electron states at the iron Fermi level and, as a result, on the concentration of free electrons. The latter is decreased by the carbon and increased due to nitrogen and hydrogen in the iron, which changes the character of interatomic bonds: carbon enhances their covalent component, whereas nitrogen and hydrogen strengthen the metallic one. The velocity of dislocations in the course of plastic deformation is discussed using the approach of mobile and immobile interstitial atoms. In the first case, they are obstacles for dislocation slip, and mobility of dislocations is determined by the enthalpy of binding between interstitial atoms and dislocations. If interstitial atoms are sufficiently mobile to accompany dislocations, the character of interatomic bonds within the interstitial clouds around the dislocations is locally changed. As a result, the specific energy of dislocations (line tension) and the distance between them in the pile-ups are changed in accordance with the local change of the shear modulus around the dislocations. Based on the performed studies, the effect of interstitial elements on the mechanical properties of steels is discussed. Particu-

larly, the essential similarity between the hydrogen-caused brittleness and the nitrogen-induced ductile-to-brittle transition in the austenitic steels is interpreted.

Keywords: austenitic steel, nitrogen, carbon, hydrogen, plasticity, brittleness, electron structure, mechanical properties.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-761-768

REFERENCES

1. Fehrer J., Kubisch Ch. *Berg und Hüttenmännische Monatshefte*. 1963, bd. 108, no. 11, pp. 369–380.
2. Norström L.A. *Metal Science*. 1977, Vol. 11, no. 6, pp. 208–212.
3. Degallaix S., Focht J., Hendry A. *Mater Sci Technol*. 1986, Vol. 2, no. 9, pp. 946–950.
4. Gavriljuk V.G., Berns H., Escher Ch., Glavatskaya N.I., Sozinov A., Petrov Yu.N. Grain boundary strengthening in austenitic nitrogen steels. *Materials Science Forum*. 1999, Vol. 318, pp. 455–460.
5. Sandström R., Bergqvist H. *Scand J Metallurgy*. 1977, no. 6, pp. 156–169.
6. Nyilas A., Obst B., Nakajima H. *Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-93*. Gavriljuk V.G., Nadutov V.M. eds. Institute for Metal Physics. Kiev. 1993, pp. 339–344.
7. Gavriljuk V.G., Sozinov A.L., Focht J., Petrov Yu.N., Polushkin Yu.A. Effect of nitrogen on the temperature dependence of the yield strength of austenitic steels. *Acta Materialia*. 1998, Vol. 46, no. 4, pp. 1157–1163.
8. Uggowitzer P.J., Harzenmoser M. *Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-88*. Focht J., Hendry A. eds. Institute of Metals. London. 1989, pp. 174–179.

9. Gavriljuk V.G., Duz' V.A., Yephimenko S.P. *Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-90*. Stein G., Witulski H. eds. Stahl & Eisen. Düsseldorf. 1990, pp. 100–103.
10. Nilsson J.O. The effect of slip behaviour on the low cycle fatigue behaviour of two austenitic stainless steels. *Scripta Metallurgica*. 1983, Vol. 17, no. 5, pp. 593–596.
11. Vogt J.B., Magnin T., Focht J. *Fatigue Fract Engng Mater Structure*. 1993, Vol. 16, no. 5, pp. 555–564.
12. Briant C.L. *Effects of nitrogen and cold work on the sensitization of austenitic stainless steels. Report NP-2457 on the research project 1574-1*. General Electric Company. New York. 1982.
13. Mudali U. K., Dayal R.K., Gnanamoorthy J.B., Rodrigez P. Relationship between pitting and intergranular corrosion of nitrogen-bearing austenitic stainless steels. *ISIJ International*. 1996, Vol. 36, no. 7, pp. 799–806.
14. Azuma S., Miyuki H., Kudo T. Effect of alloying nitrogen on crevice corrosion of austenitic stainless steels. *ISIJ International*. 1996, Vol. 36, no. 7, pp. 793–798.
15. Berns H., Lueg J., Trojan W., Zoch H.W. *Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-90*. Stein G., Witulski H. eds. Stahl & Eisen. Düsseldorf. 1990, pp. 425–429.
16. Gavriljuk V.G., Shanina B.D., Berns H. Ab initio development of a high-strength corrosion-resistant austenitic steel. *Acta Materialia*. 2008, Vol. 56, pp. 5071–5082.
17. Tobler R.L., Meyn D. Cleavage-like fracture along slip planes in Fe-18Cr-3Ni-13Mn-0.37N austenitic stainless steel at liquid helium temperature. *Metallurgical Transactions A*. 1988, Vol. 19, no. 6, pp. 1626–1631.
18. Tomota Y., Xia Y., Inoue K. *Acta Materialia*. 1998, Vol. 46, no. 5, pp. 1577–1587.
19. Hohenberg P., Kohn W. *Phys Rev B*. 1964, Vol. 136, pp. 864–871.
20. Kohn W., Sham L.J. *Phys Rev A*. 1965, Vol. 140, pp. 1133–1138.
21. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D. and Luitz J. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz Techn. Universität. Wien. Austria. ISBN 3-9501031-1-2. 2001.
22. Teus S.M., Shyvanuk V.N., Shanina B.D., Gavriljuk V.G. Effect of hydrogen on electronic structure of fee iron in relation to hydrogen embrittlement of austenitic steels. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2007, Vol. 204, no. 12, pp. 4249–4258.
23. Gavriljuk V.G., Shanina B.D., Syvanuk V.N., Teus S.M. Electronic effect on hydrogen brittleness of austenitic steels. *Journal of Applied Physics*. 2010, Vol. 108, pp. 083723 – 1-9.
24. Berns H., Gavriljuk V.G., Riedner S., Tyshchenko A. High strength stainless austenitic CrMnCN steels – Part I: Alloy design and properties. *Steel Research International*. 2007. Vol. 78, no. 9, pp. 710–715.
25. Berns H., Gavriljuk V.G., Riedner S. *High Interstitial Stainless Austenitic Steels*. Springer. Berlin, 2013, 167 pp.
26. Gavriljuk V.G., Duz' V.A., Efimenko S.P., Kvasnevskii O.G. Interaction of carbon atoms and nitrogen with dislocations in austenite. *Physics of Metals and Metallography*, 1987, Vol. 64, no. 6, pp. 1132–1135. (In Russ.).
27. Atrens A., Fiore N.F., Miura K. *J Applied Physics*. 1977, Vol. 48, no. 10, pp. 4247–4251.
28. Gavriljuk V.G., Kushnareva N.P., Prokopenko V.G. On the nature of structural changes during the tempering of lower bainite. *Physics of Metals and Metallography*, 1976, Vol. 42, no. 6, pp. 1288–1293. (In Russ.).
29. Zelinski A., Lunarska E., Smialowski M. *Acta Metallurgica*. 1977, Vol. 25, pp. 305–308.
30. Schoeck G., Bisogni E., Shyne J. *Acta Metallurgica*. 1964, Vol. 12, no. 12, pp. 1466–1468.
31. Rivière A., Amirault J.P., Woïrgard J. *II Nuovo Cimento*. 1976, Vol. 33, pp. 398–407.
32. Schoeck G. *Acta Metallurgica*. 1963, Vol. 11, no. 6, pp. 617–622.
33. Seeger A. *Phys Stat Sol a*. 1979, Vol. 55, no. 2, pp. 457–468.
34. Takita K., Sakamoto K. *Scripta Metallurgica*. 1976, Vol. 10, pp. 399–403.
35. Gavriljuk V.G., Shanina B.D., Shyvanuk V.N., Teus S.M. Hydrogen embrittlement of austenitic steels: Electron approach. *Corrosion Reviews*. 2013, vol. 31, no. 2, pp. 33–50.
36. Birnbaum H.K., Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture. *Materials Science and Engineering A*. 1994, Vol. 176, pp. 191–202.
37. Larikov L.N., Fal'chenko V.M., Mazanko V.F., Gurevich S.M., Kharchenko G.I., Ignatenko A.I. *DAN SSSR*. 1975, Vol. 221, no. 5, pp. 1073–1075. (In Russ.).
38. Pogorelov A.E., Ryaboshapka K.P., Zhuravlev A.F. Mass transfer mechanism in real crystals by pulsed laser irradiation. *Journal of Applied Physics*. 2002, Vol. 92, pp. 5766.
39. Harzenmoser M.A.E. *Massive aufgestickte austenitisch-rostoffreie Stähle und Duplexstähle*. Doctoral thesis, Eidgenössische Technische Hochschule. Zürich, 1990.
40. Gavriljuk V.G., Berns H. *High Nitrogen Steels*. Springer. Berlin. 1999. 378 p.

Received December 17, 2013