

**СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА
КОНСТРУКЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА И ХРОМА В УГЛЕРОДИСТЫХ И КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ФЕРРИТНЫХ И МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЯХ В ИНКУБАЦИОННОМ ПЕРИОДЕ РАСПАДА

**А.М. Паршин, Н.Е. Васильков, О.А. Паршина,
И.А. Повышев, Г.Н. Теплухин**

Остановимся на распаде твердого раствора и возникающих при этом структурных напряжениях. Следует считать, что зарождение новой избыточной фазы происходит не мгновенно, а требуется определенное, иногда очень длительное, время для выделения этой фазы. При выделении избыточной фазы последовательно происходят следующие процессы: появление сегрегатов, двумерных, а затем трехмерных образований типа зон Гинье-Престо-на-Багаряцкого, каких-то промежуточных состояний, когерентной фазы и, наконец, обособленной фазы, имеющей границу раздела [1, 2]. Эти процессы, по-видимому, присущи всем пересыщенным твердым растворам, но развитие их с учетом температурно-временных факторов различно, то есть в одних сталях они сильно выражены (например, дисперсионно-твердеющие стали и сплавы), а в других – более слабо (стали типа 18-8 и др.). При этом наиболее важны процессы, которые происходят внутри твердого раствора, т.е. до обособления и коагуляции избыточной фазы [2, 4].

Таким образом, при распаде твердого раствора именно в нем происходят основные структурные превращения, т.е. равномерность (или неравномерность) зарождения фаз, величина и знак структурных напряжений и др.

Нужно учитывать как качественные, так и количественные явления при распаде твердых растворов, происходящих в инкубационном (латентном) периоде и после обособления и коагуляции фаз. Можно отметить три периода при определенных температурных и временных условиях: дораспадный, инкубационный и обособление и коагуляция вторичных избыточных фаз. К сожалению, очень часто учитываются только те процессы, которые происходят на стадиях обособления и коагуляции фаз (количественная сторона процесса). При этом почти не учитывается не менее важное, а иногда и определяющее явление, происходящее до обособления фаз, – инкубационный (латентный) период распада (качественная сторона процесса). Именно в эти моменты образуются напряжения несоответствия. Последнее вызывает большие искажения, определенную неоднородность и дополнительные препятствия движущимся дислокациям. Это в основном определяет и упрочнение сплавов.

Вид характерного структурного состояния твердого раствора в инкубационном периоде распада, т.е. зон предвыделения избыточной фазы, представлен на рис. 1. Когерентное состояние фазы характеризуется появлением при электронно-микроскопическом исследовании фольг на просвет возле формирующихся выделений темного несимметричного контраста (зарождение

одностороннего или двустороннего месяца, «ушек», полусфер различной протяженности и т.д.). Классическая же структурная температурно-временная

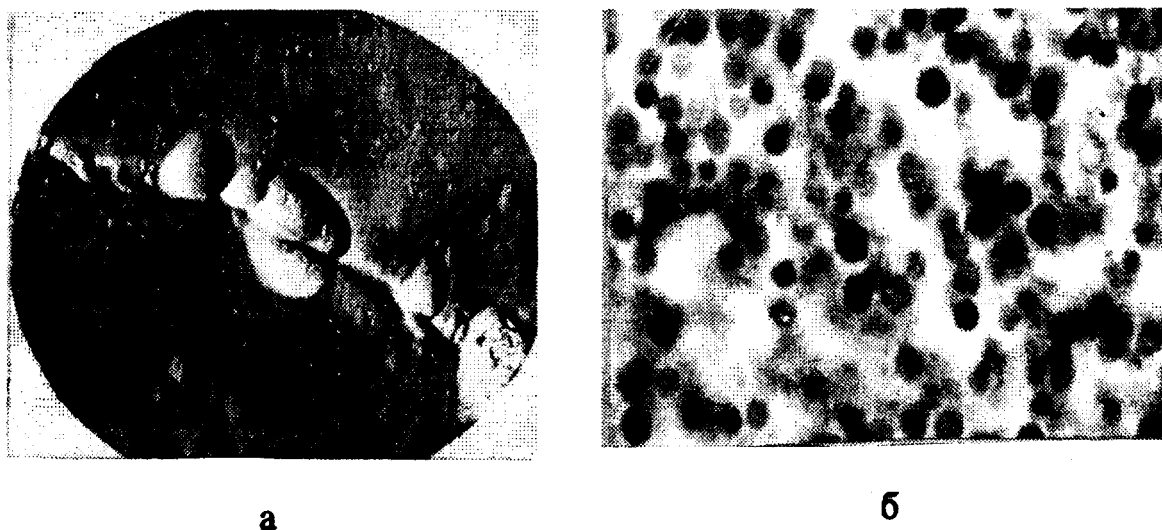


Рис. 1. Структурное состояние в инкубационном периоде распада дисперсионотверждающих сталей: а - предвыделения в стали X12H20T3P (700° С, 100 ч) у граничной области (×11000); б - несимметричный контраст возле формирующихся сферических предвыделений вторичной фазы Ni₃Ti (сталь X12H23T2ЦЧ, 700° С, 100 ч), (×66000×2).

диаграмма сталей и сплавов с пересыщенными твердыми растворами и с тремя неизбежными периодами распада представлена на рис.2.

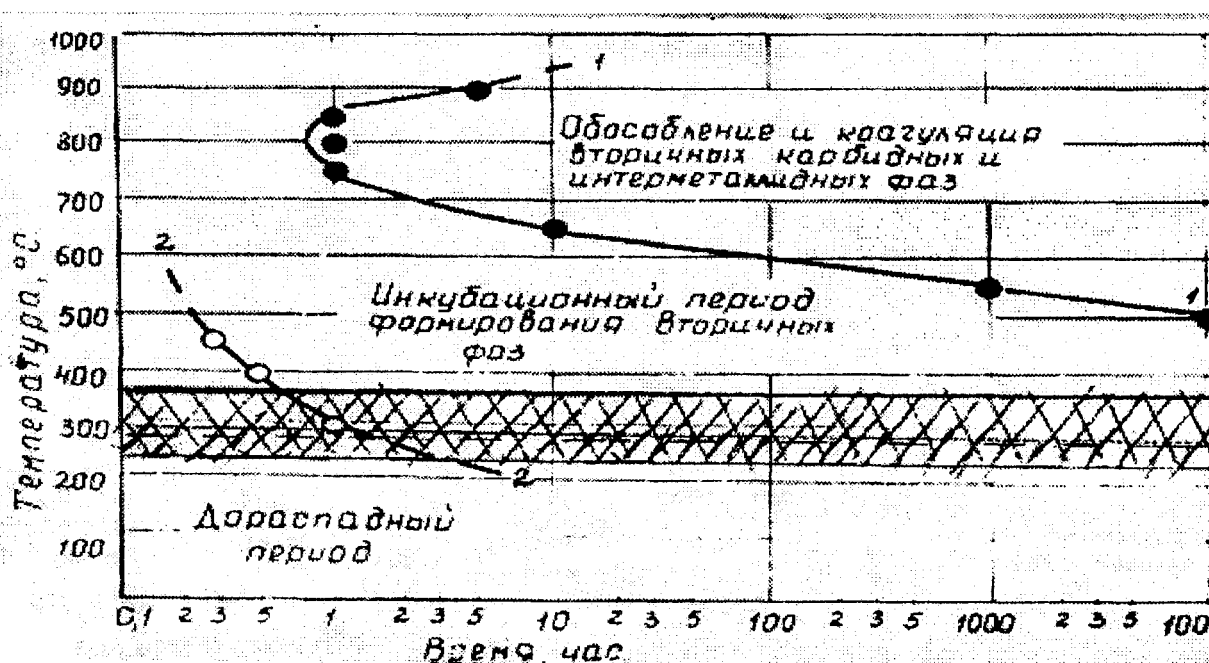


Рис. 2. Диаграмма структурных превращений в сплаве 03X20H45M4BPЧЦ: 1-1 - начало обобщения вторичных фаз; 2-2 - начало появления сегрегатов.

Таким образом, распад твердого раствора весьма сложен и при этом следует учитывать не только качественные стороны процесса (например, построение температурно-временной диаграммы), но и количественные явления, определяющие интенсивность распада, величину и знак напряжений, ме-

сто зарождения вторичных фаз, их количество и т.д.

Следует отметить, что структурные превращения, протекающие на различных стадиях распада твердых растворов, усиливаемые или индуцируемые радиацией, оказывают определяющее влияние на эффекты нейтронного (и ионного) облучения. Изменение служебных свойств конструкционных материалов в процессе облучения определяется характером взаимодействия дислокационной структуры, плотностью и равномерностью распределения дислокаций, изменяющихся в процессе облучения с простыми и сложными комплексами радиационных дефектов и структурных образований, также изменяющихся во времени (от зарождения сегрегатов вторичных фаз до их обособления и коагуляции).

При этом еще раз следует указать на важность равномерности распада твердых растворов и величины объемной дилатации на границе раздела «формирующаяся фаза – матрица», предопределяющих появление упругоискаженных областей в матрице, глубину их распространения и уровень напряжений.

На основе этих наших структурно-кинетических концепций прочности и работоспособности конструкционных материалов [1-4] рассмотрим особенности структурных превращений в коррозионно-стойких ферритных сталях при кратковременном и длительном старении и различных температурах (300-700°C). Частично эти вопросы были проанализированы и изложены в работе [5].

Наиболее распространенные коррозионно-стойкие хромистые стали типа X13 могут иметь ферритную, ферритно-мартенситную, мартенситную и другую структуру [2, 6]. Стали с более высоким содержанием хрома являются, как известно, ферритными сталями.

Наличие и полнота $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ превращения в относительно низкохромистых коррозионно-стойких сталях определяют способность их к термической обработке. Чем больше в стали типа X13 углерода (и азота), тем выше должна быть температура закалки. При этом достигается большая растворимость карбидов (и нитридов) и, следовательно, обеспечивается большая твердость. При более низком содержании хрома, чем необходимо для обеспечения нержавеющейности, хромистые стали будут иметь мартенситное строение и даже перлитное.

Для удобства на рис. 3 в отличие от диаграммы Гуляева [6] и Томашова [7] содержание углерода по оси абсцисс отложено в логарифмических координатах. Кроме того, концентрационные кривые АВ и АС даны штрихами, так как они, по нашему мнению, не в полной мере отражают структурное состояние стали системы Fe – Cr – C. Так, на рисунке (правая часть) не учитывается влияние азота – элемента, расширяющего область существования γ -фазы. На правой части рисунка указаны обычные хромистые стали, поставляемые промышленностью, минимальное содержание в них углерода ~0,1 %.

Желательно, чтобы содержание углерода и азота в хромистой нержа-

Теперь рассмотрим особенности структурных превращений в этих сталях. В обычных хромистых ферритных сталях (15% хрома), имеющих повышенное содержание углерода (и азота), в процессе старения образованию σ -фазы типа FeCr предшествует выпадение хромистых карбидов и нитридов. В суперферритных хромистых сталях, т.е. в материалах с минимальным содержанием углерода (и азота), карбидообразование (и нитридообразование) практически подавлено. В связи с этим в стали с высоким содержанием хрома в процессе старения будет только образование σ -фазы¹. Работами [10-12] показано, что даже при 15% хрома возможно образование σ -фазы в ферритных сталях в период длительного старения.

Процессы образования σ -фазы в аустенитных сталях и сплавах из δ -феррита и аустенита подробно изучались и детально рассмотрены в [1]. Интенсивное образование σ -фазы типа FeCr происходит в аустенитных хромоникелевых сталях с содержанием хрома 17-20% (стали типа 1X18H9T, 1X18H11B, X18H22B2T2 и др.). В стали с 16% хрома (сталь марки X16H15M3B) этот процесс замедляется, а с 14% хрома (сталь марки 1X14H14B2M) σ -фаза не была обнаружена и после 10000 ч старения при температуре 750°C.

В дисперсионно-упрочняемой стали марки X12H20T3P с 11,55% хрома σ -фаза не появилась и после испытания на длительную прочность при 750°C со временем до разрушения примерно 22000 ч.

В ферритных же материалах относительно быстро появляется σ -фаза в сталях с 17% хрома и более [6]. Но есть сведения, как уже отмечалось, что она может возникать в сталях и с 15% хрома (500°C, 10000 ч) [10, 11].

В сталях с 13% хрома нами не была обнаружена σ -фаза после старения длительностью 10000 ч в широком интервале температур. Ее не было и в мартенситно-старееющей стали 05X13H4M, содержащей в среднем 13% хрома, после старения в интервале температур 300-600°C длительностью до 20000 ч.

Можно полагать, что в сплавах могут быть и такие структурные превращения, которые не приводят в конечном итоге к выпадению избыточных фаз. К таким превращениям можно отнести процессы упорядочения, образования дальнего и ближнего порядка, К-состояния, расслоения твердых растворов и др. Если такие процессы протекают в ферритных хромистых сталях типа X13 с низким содержанием элементов внедрения, то неизбежно должно изменяться электросопротивление при наложении температурно-временных циклов. Известно, что электросопротивление – наиболее структурно-чувствительная характеристика. Исследования показали, что, действительно, в ферритных сталях уже в процессе отжига происходит изменение электросопротивления без образования вторичных фаз [2]. Что это? Ранние стадии рас-

¹ Безусловно, при большом количестве, например, молибдена или вольфрама возможно образование фаз Лавеса. При легировании другими элементами замещения возможно образование вторичных интерметаллидов.

пада, заканчивающиеся выделением обособленной вторичной фазы, или процессы, не заканчивающиеся выделением обособленной фазы (расслоение, упорядочение, К-состояние и др.)? Этот вопрос требует специальных целенаправленных исследований. Однако анализ широкого комплекса исследований дает основание высказать следующие соображения.

Полагается, что в хромистых коррозионно-стойких сталях при низком содержании хрома, т.е. в сталях типа X13, возможно проявление упорядочения [6] либо, как большинство считает, расслоение (по хрому) твердого раствора [11]. В последнем случае образование богатых и бедных хромом твердых растворов в процессе старения не приведет к образованию вторичной фазы. Эти процессы расслоения происходят только внутри исходного (маточного) твердого раствора.

Если процессы карбидо- и нитридообразования практически подавлены вследствие малого содержания в анализируемых сталях углерода и азота, а образование вторичных интерметаллидов невозможно вследствие принятого легирования (например, фаз Лавеса и др.), то возможно образование только σ -фазы типа FeCr. В таком случае можно считать, что расслоение исходного твердого раствора представляет одну из стадий предвыделения σ -фазы. Если это так, то распад твердого раствора хромистых нержавеющей сталей с относительно низким содержанием хрома с ОЦК-решеткой подобен распаду аустенитных твердых растворов, имеющих ГЦК-решетку [1, 2]. В таком случае выпадение σ -фазы в ферритных хромистых сталях представляется как многостадийный процесс, включающий образование сегрегатов, дальнейшее развитие расслоения, возникновение промежуточных состояний формируемой фазы, когерентной и, наконец, обособившейся σ -фазы, имеющей поверхность раздела с маточным твердым раствором и сравнительно легко изолируемой при физико-химическом анализе. Чем больше в нержавеющей хромистых сталях хрома, тем эти процессы скоротечнее и менее развит период предвыделения, т.е. процессы преимущественно расслоения, происходящие в инкубационном, латентном периоде распада. При содержании хрома 15-17% и более возможно появление σ -фазы, как уже отмечалось, при незначительных во времени периодах старения. Более высокое содержание хрома (более 20%) в ферритных сталях значительно интенсифицирует процесс σ -образования, нивелируя развитость процессов предвыделения, т.е. развития ранних стадий распада.

При низком содержании хрома процесс развития ранних стадий распада весьма сильно выражен и даже указывается на его самостоятельность [10-12].

Оставаясь на позициях развития ранних стадий σ -образования в ферритных и суперферритных хромистых нержавеющей сталей, в противоположность концепциям расслоения твердого раствора как самостоятельного структурного превращения, следует указать, что при этих обоих процессах расслоение и максимальное проявление лимитируется количеством хрома в

обогащенных участках твердого раствора. Его должно быть, по крайней мере, не более 15%, ибо при таком содержании, как ранее указывалось, уже происходит образование σ -фазы.

Конечно, нужно учитывать и возможное содержание хрома в σ -фазе. Количество его в возникающей σ -фазе хромистых сталей и процессы её долегирования в период старения хромом требуют проведения специальных исследований. В σ -фазе же, возникшей при распаде δ -феррита в аустенитной стали 18-8-3М, содержание хрома было в пределах 27,5-28,7% [1, 13, 14]. Если в хромистых сталях образуется относительно бедная хромом σ -фаза, то это не очень значительно приведет к обеднению хромом твердого раствора. Коррозионная стойкость при этом незначительно уменьшится. При развитых процессах расслоения (карбидо- и нитридообразования) коррозионная стойкость может заметно уменьшиться [7].

Подводя итоги сказанному, можно утверждать, что при развитых процессах расслоения (или предвыделения) содержание хрома в обогащенных и обедненных областях твердого раствора низколегированных нержавеющей хромистых сталей должно быть в пределах 11-15%. Это значит, что если процессы расслоения или предвыделения сильно развиты (относительно высокая температура, длительное время работы и др.), то отдельные объемы твердого раствора ферритных нержавеющей сталей будут содержать хрома меньше, чем необходимо согласно концепции положительного электрохимического потенциала. В этом случае будет заметно снижение коррозионной стойкости. Это требует некоторого повышения минимума хрома в составе низкохромистых коррозионностойких сталей.

После такого широкого анализа и обобщения имеющихся результатов исследования построим своеобразную диаграмму коррозионно-стойких ферритных сталей «содержание хрома – время». Своеобразность заключается в том, что в отличие от широко распространенных структурно-фазовых диаграмм типа «температура, время, превращение» (три Т), по оси ординат откладывается содержание хрома. И в данном случае не представляет собой важности температура, при которой образуется σ -фаза, а главным является лишь факт ее образования. Такая диаграмма представлена на рис. 4.

Вот она и убедительно показывает, что с уменьшением содержания хрома в ферритных коррозионностойких сталях факт выпадения σ -фазы значительно отодвигается, и при 13-14% хрома этот процесс требует весьма значительного времени. Если при высоком содержании хрома инкубационный период распада невелик, то с понижением его содержания он довольно расширяется и приобретает как бы даже «самостоятельное значение» – температурно-временную область расслоения твердых растворов.

Факт построения указанной диаграммы «содержание хрома – время» убеждает в том, что расслоение твердого раствора в ферритных хромистых сталях, т.е. появление во времени обогащенных хромом зон, а следовательно,

и обедненных, есть ранняя стадия распада твердого раствора в период формирования богатой хромом σ -фазы (или хромистого карбида, когда в стали содержится углерод).

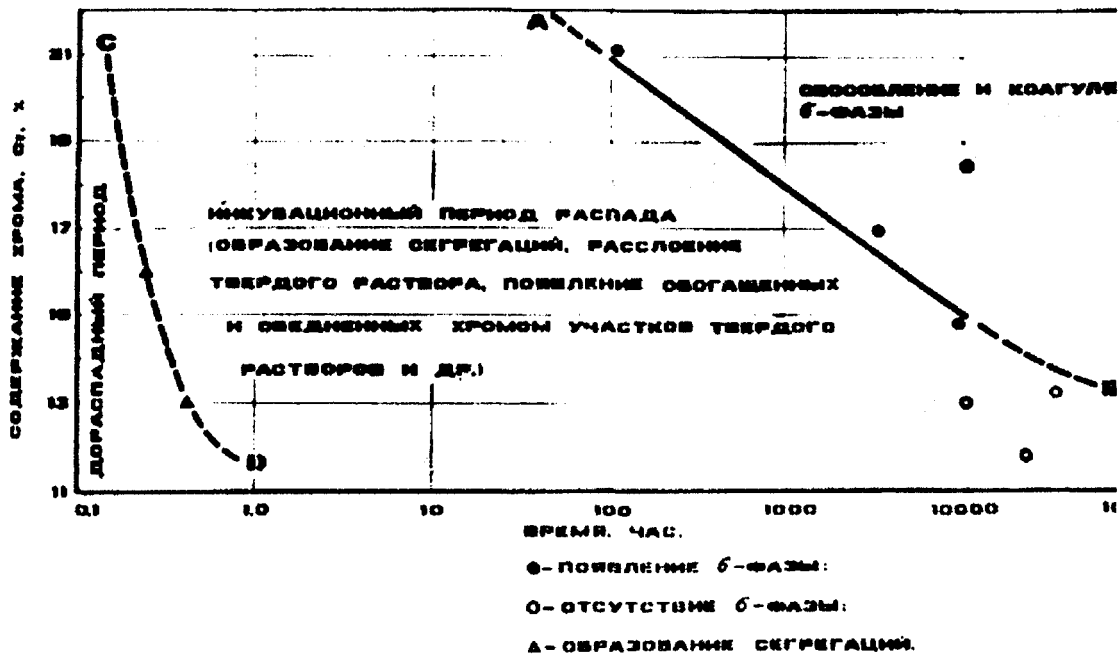


Рис. 4. Диаграмма структурных превращений в суперферритных хромистых сталях: АВ - начало обособления (●) и отсутствие (○) σ -фазы; СД - начало образования сегрегатов (начало изменения электросопротивления, ▲).

Расслоение твердого раствора, как явствует из данного подхода, безусловно, свойственно и аустенитным твердорастворно-упрочняемым и дисперсионно-твёрдеющим сталям и сплавам. Выделению σ -фазы, различных фаз Лавеса, γ^1 -фаз типа Ni_3Ti и др., т.е. формированию вторичных фаз (карбидов, нитридов, интерметаллидов и др.) в инкубационном периоде распада твердого раствора, неизбежно свойственно избирательное обогащение тем элементом (или элементами), который входит в будущую избыточную фазу.

Межкристаллитная коррозия аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов есть также результат обогащения и обеднения хромом приграничных областей зерен в период формирования карбида $Cr_{23}C_6$.

Таким образом, если отметить, что при выделении избыточной фазы последовательно происходят процессы: появление сегрегатов, двумерных, а затем и трехмерных образований типа зон Гинье-Престона-Багаряцкого, каких-то промежуточных состояний, когерентной фазы и, наконец, обособленной фазы, имеющей границу раздела [1, 2], то в данном случае при формировании избыточной фазы преимущественно учитываются методы её обнаружения (физические методы: электросопротивление, плотность, внутреннее трение и др.; рентгеноструктурный и микрорентгеноструктурный анализы, электронноскопическое исследование, физико-химический анализ и др.). Если же говорить о расслоении твердого раствора, то в этом случае отмечается только физическая сущность процесса, его целенаправленность в процессе

предвыделения фазы. Становится понятным и перераспределение углерода в переохлажденном аустените в обычных перлитных углеродистых и легированных сталях. Это было впервые показано проф. А.С. Завьяловым [15]. Перераспределение углерода в переохлажденном аустените обуславливает обогащение им одних областей за счет обеднения других. Характер перераспределения углерода в аустените в инкубационном периоде распада аустенита диктуется его диффузионной способностью, его температурно-концентрационными условиями [16].

В итоге, в обогащенных углеродом областях зерен углеродистых сталей формируется карбид Fe_3C , а в обедненных углеродом зонах создаются условия для полиморфного превращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паршин А.М. Структура, прочность и пластичность нержавеющей жаропрочных сталей и сплавов, применяемых в судостроении. – Л.: Судостроение, 1972. – 288с.
2. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сталей и сплавов. – Челябинск: Металлургия, 1988. – 656с.
3. Паршин А.М., Тихонов А.Н., Бондаренко Г.Г. и др. Радиационная повреждаемость и свойства сплавов/ Под ред. Паршина А.М. и Тихонова А.Н. – СПб.: Политехника. – 1995. – 301с.
4. Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов /Под ред. Паршина А.М. и Платонова П.А. (А.Д. Амаев, А.М. Крюков, И.М. Неклюдов, А.М. Паршин, П.А. Платонов, А.Н. Тихонов, Н.С. Хлопкин, Я.И. Штромбах). – СПб.: Политехника. – 1997. – 320 с.
5. Паршин А.М., Повышев И.А. Особенности распада твердых растворов и природа высокой стойкости к радиационному набуханию сталей. // Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов: Сб. – СПб.: СПбГТУ, 1996. – С.40-46.
6. Гуляев А. П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1978. – 648с.
7. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защита металлов. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 591с.
8. Miska Kurt H. – Mater. Eng., 1977, Vol.85, N4, pp.69-76.
9. Ульянин Е.А. Коррозионно-стойкие стали и сплавы. – М.: Металлургия. – 1983. – 280с.
10. Steigereval A.F. Stainless Steels, 1977, Vol. 77, pp.57-59
1. Леванова А.Н. Ферритные коррозионно-стойкие стали: Обзорная информация. Вып.3, ЦНИИЧМ. – 1980.
12. Shirley H.T. – Y. Juonand Steel Inst., 1953, Vol. 174. - Part 3. - P. 242.
13. Hoag T.P., Bowen K.W. – Trans. ASM, 1953, Vol.45, P.443.
14. Завьялов А.С., Кусницына З.И. Изотермическое мартенситное превращение в стали // Металловедение: Сб. – Л.: Судпромгиз, 1961. – №5. – С.44-55.
15. Теплухин Г.Н. Закономерности структурообразования в сталях перлитного класса. – Л.: ЛГУ, 1982. – 182с.