

УДК 621.891

О.В.Широков

Українська академія друкарства

## ДЕЯКІ АСПЕКТИ РІДКОМЕТАЛЕВОГО ОКРИХЧЕННЯ ВИСОКОМІЦНИХ НЕРЖАВНИХ СТАЛЕЙ

*Наведено результати структурного аналізу зони руйнування оміднених високоміцних нержавних сталей після механічних випроб розтягом в температурному діапазоні ВТРМО.*

Ключові слова: високотемпературне окрихчення, високоміцні сталі, металеві розплави, адсорбційний вплив

Хромонікелеві сталі знайшли і знаходять широке застосування практично у всіх галузях машинобудування. Це зумовлено їх стійкістю проти різних видів корозії яка визначається, в першу чергу, їх хімічним складом - вмістом таких елементів, як хром, вуглець, нікель, алюміній, кремній. Не менш важливу роль відіграють високі технологічні властивості сталей - деформівність і зварюваність, здатність сприймати той або інший вид термічної обробки, та інше [1-3]. Всього розрізняють п'ять великих груп нержавних сталей, які визначаються їх мікроструктурою. Найбільш поширеними є три. **Аустенітні (Austenitic-A)** - не магнітні сталі, з основними складовими 15-20мас.% хрому і 5-15% нікелю, який збільшує опір корозії. Вони добре піддаються тепловій обробці і зварюванню. Саме аустенітна група сталей найширше використовується в промисловості і у виробництві елементів кріплення. **Мартенситні (Martensitic -C)** - значно твердіші, ніж аустенітні сталі і можуть бути магнітними. Вони зміцнюються, гартуванням і відпуском подібно до звичайних вуглецевих сталей, і знаходять застосування головним чином для виготовлення обладнання для харчової промисловості, ріжучих інструментів у загальному машинобудуванні. В меншій мірі стійкі проти корозії, ніж перші. **Феритні (Ferritic-F)** - сталі значно м'якші, ніж мартенситні унаслідок малого вмісту вуглецю. Згідно із структурною діаграмою (рис.1) можливі широкі варіації сталей за концентрацією легуючих елементів та структурним станом, що дає можливість покращувати властивості металу.

Бурхливий розвиток сучасних технологій, жорсткі вимоги до міцнісних властивостей конструкційних елементів, високі експлуатаційні температури та специфічні середовища спонукали до розробки нових високоміцних нержавних сталей (ВНС) на основі системи Fe-Cr-Ni метою якої є отримання металу оптимального складу, який забезпечує сукупністю таких властивостей як максимальні міцність- корозійна стійкість – технологічність (зварюваність).

Останнім часом особливого значення набула проблема вивчення високотемпературної поведінки (стабільності властивостей, структури, опору окрихченню, тощо) таких сталей у зв'язку із їх придатністю для виготовлення зварно-паяних конструкцій та елементів перспективних ядерних реакторів підвищеної безпечності, в яких у зв'язку з інертністю до водних середовищ та високим опором проникаючій здатності радіоактивного випромінювання, в якості теплоносія пропонується застосування свинцю. І в першому і в другому випадках передбачається контакт твердого металу з рідким (сталь – припой, сталь – теплоносій). Такий контакт може призводити до руйнування твердого металу. Наприклад відомо [4], що за температур близьких до температури плавлення і вище свинець може викликати зниження пластичності металів, зокрема високоміцних сталей. Зниження пластичності пояснюється в рамках уявлень про рідкометалево окрихчення металів (РМО), як наслідок адсорбційної дії середовищ [5].

Вивчення цього явища за високих температур особливо важливе, оскільки дозволяє виявити нові особливості РМО і створити передумови для науково обґрунтованого прогнозування поведінки конструкційних матеріалів у контакті з металевими розплавами, коректувати відповідні хімічні склади.

Метою роботи було встановити структурні особливості зони руйнування високоміцних нержавіючих сталей в наслідок високотемпературного рідкометалевого окрихчення.

Об'єктом досліджень служили близькі за складом хромонікелеві сталі типу 03X13N4Г5M2 (ВНС 55) з дещо різним співвідношенням легуючих хрому та нікелю, яке забезпечило фазовий склад з різною кількістю  $\delta$ -фериту (табл.), (рис.1).

Хімічний склад нікельвмісних сплавів

Досліджувані матеріали	Вміст легуючих елементів, % мас.						Cr/Ni	Вміст* $\delta$ - фериту, % об.
	№ пл.сталі	Ni	Cr	Mn	Mo	C		
252	4,12	12,80	4,60	1,89	0,026	решта	3,12	1
295	4,00	13,80	4,45	1,89	0,026	-//-	3,45	4

\* - Визначено магнітометричним методом ( ВІАМ, Москва);

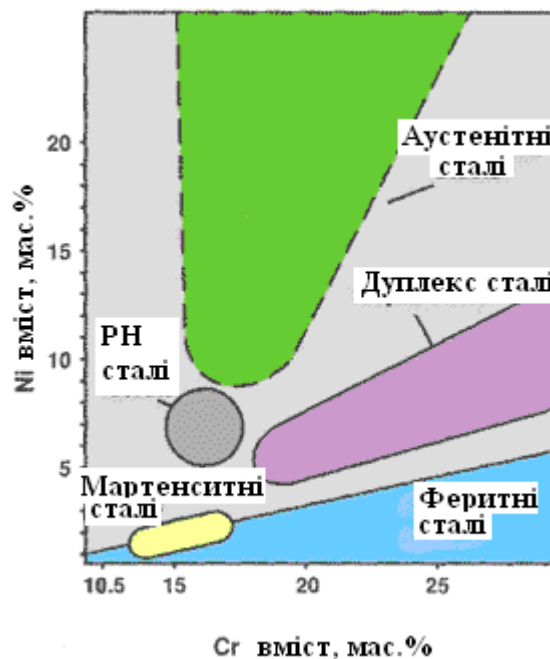


Рис.1. Структурна діаграма хромо-нікелевих сталей[6].

Метал після поставки проходив двоступеневу стандартну термообробку: аустенізація при 1303 К протягом 0,5 год і наступний відпуск при 783 К - 2 год (вихідний стан). З метою вивчення впливу розплавів на механічні властивості твердого металу, зразки лудились припоєм ВІР2 на основі міді. Процес лудження суміщувався за температурою і часом з режимами аустенізації. Випробовування проводились розтягом з постійною швидкістю  $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Визначалась границя короточасної міцності та відносне видовження. Границю текучості як правило не визначали, оскільки ця характеристика менш чутлива до адсорбційної дії середовища. Аналітичні розрахунки [4] на основі адсорбційно-деформаційної моделі РМО показали, що різниця між границею текучості металу покритого розплавом і не покритого не повинна перевищувати 2...5%, що знаходиться в межах похибки при визначенні цих характеристик. Крім того проводили випробування на мало циклову втому (МЦВ).

З метою встановлення характеру (адсорбційний чи корозійний) впливу розплаву на властивості хромо-нікелевих сталей проводився детальний аналіз структури металу до і після механічних випробувань при різних температурах.

Оскільки поверхня руйнування зразків з припоєм після високотемпературних випробувань покрита розплавом, то це не давало можливості ідентифікувати окремі ділянки зламів при їх фрактографічному дослідженні. У зв'язку з цим було розроблено методику, суть якої полягала в тому, щоб перед руйнуванням на поверхні металу була максимально тонка плівка розплаву. Це досягалося шляхом нагріву зразків до температури, яка дещо перевищувала температуру випробувань. У даному випадку до 1423 К. Після витримки зразків при цій температурі у

вертикальному положенні на протязі 0,5 год відбувалося часткове стікання припою. Потім температуру знижували до заданої і проводили руйнування зразка.

Слід зауважити, що деформація до руйнування, попередньо витриманих при 1423 К зразків, завжди вища ніж випробуваних при заданій температурі і однакової за часом витримці. Встановлено, що при 1273 К зразки сталі з 1%  $\delta$ -фериту руйнується за граничної деформації  $\sim 2\text{...}4\%$ , а попередньо витримані при 1423 К -  $6\text{...}8\%$ . Проте, попередні витримки не завжди приводять до потоншення плівки припою, у зв'язку з чим велика кількість деталей структури поверхонь зломів не виявляється. Однак встановлено, що руйнування за низьких граничних деформацій відбувається шляхом низькоенергетичного міжзеренного сколу (рис. 2, а, б). На фрактограмах чітко виділяються фасетки сколу по границях зерен із слідами припою.

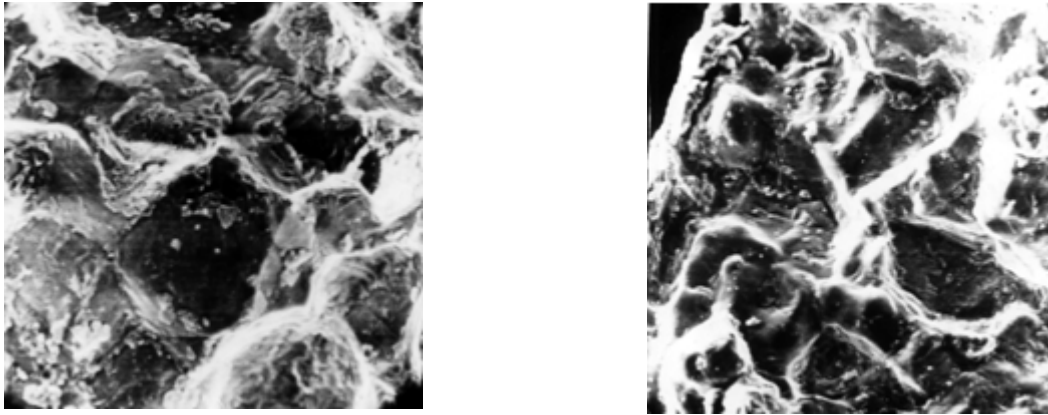


Рис. 2. Фрактограми поверхонь руйнування зразків сталі плавки 295 з припоєм, попередньо витриманих при 1423 К і зруйнованих при: а - 1373 К ( x750); б - 1348 К ( x750).

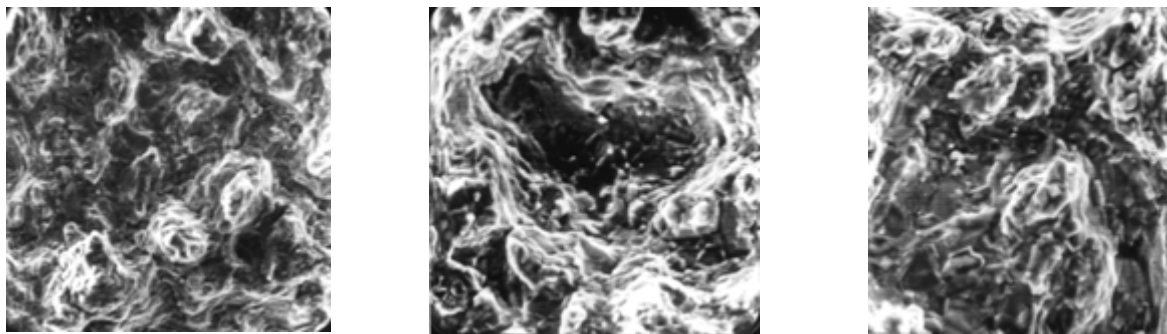


Рис. 3. Характерні фрактограми поверхонь руйнування зразків сталі плавки 252, попередньо витриманих при 1423 К з метою стікання припою і зруйнованих при 1223 К; а - x750 і б, в - x1100.

Якщо ж деформації до руйнування значні, що має місце для сталі пл.252 при температурі 1223 К, злам має чітко виражений в'язкий характер. Проте, його будова не зовсім звичайна і відрізняється від ямкової (рис. 3, а, б, в). Мікрокартина поверхні руйнування свідчить про інтенсивну мікропластичну деформацію, яка передуює остаточному руйнуванню металу. Велика кількість розвинених слідів ковзання деформаційних блоків свідчить про повзучість сталі у процесі руйнування. Огранка пластичних утворень вказує на те, що інтенсивне пластичне течіння відбувається переважно біля границь зерен. Навіть у випадках незадовільних за якістю фрактограм, коли поверхню злому частково покривав розплав, встановлено чітко виражені ознаки міжзеренного руйнування при малих граничних деформаціях. Макрохарактер таких зламів - крихкий (рис. 4).

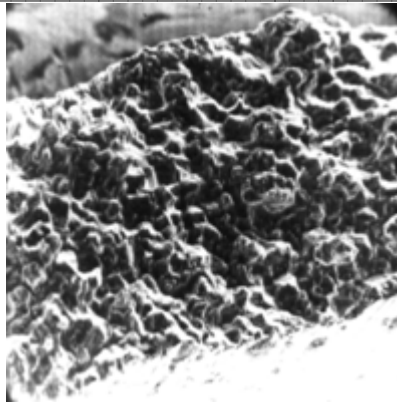


Рис. 4. Поверхня злому металу, руйнування якого відбулося при малих граничних деформаціях (x200).

У деяких випадках частина поверхні руйнування має макров'язкий характер (рис. 5). Згідно фрактографічного аналізу зародження процесу руйнування відбувається крихко, а долом - в'язко. В результаті поверхня руйнування складається з двох основних частин: крихкої і в'язкої.

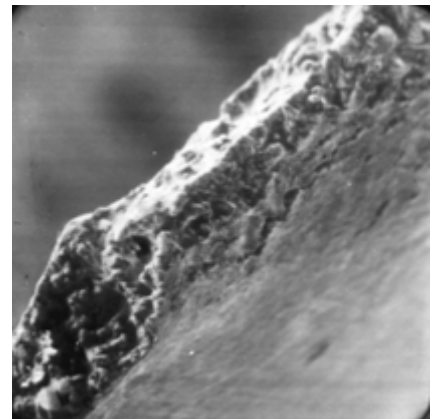
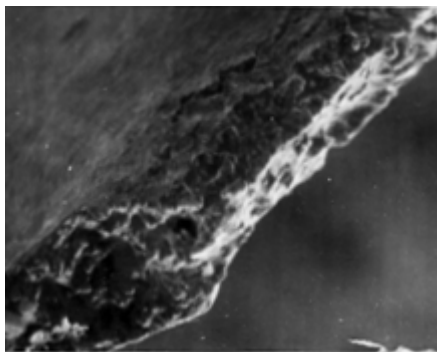


Рис. 5. Зображення в'язких участків зломів (x80).

Після механічних випробувань перпендикулярно поверхні руйнування металу виготовлялись мікрошліфи. Встановлено, що майже для всіх зразків, випробуваних вище 1223 К, характерне проникнення розплаву по границях зерен (рис. 6, а). Але пояснити окрихчення виключно його міжкристалітним проникненням не можна, оскільки в багатьох випадках воно має місце, а окрихчення відсутнє. Зокрема, для сталі пл.252, окрихчення спостерігається за температур вищих 1248 К, а проникнення з 1223 К. Для сталі пл.295 окрихчення починається при 1298 К. Слід зауважити, що коли під дією розплаву зразки руйнуються в'язко, тріщини відсутні, якщо ж вони утворюються, то проникають вглиб металу значно далі, ніж розплав по границях зерен. Останнє характерно для усіх зразків, які руйнувались крихко (рис. 6, б).

Такі тріщини в усіх випадках заповнені розплавом, який поширюється, в основному, по границях аустенітних зерен. Тріщини утворюються як поблизу зони руйнування, так і на віддалі від неї, практично по всій робочій частині зразків (рис. 6, в).

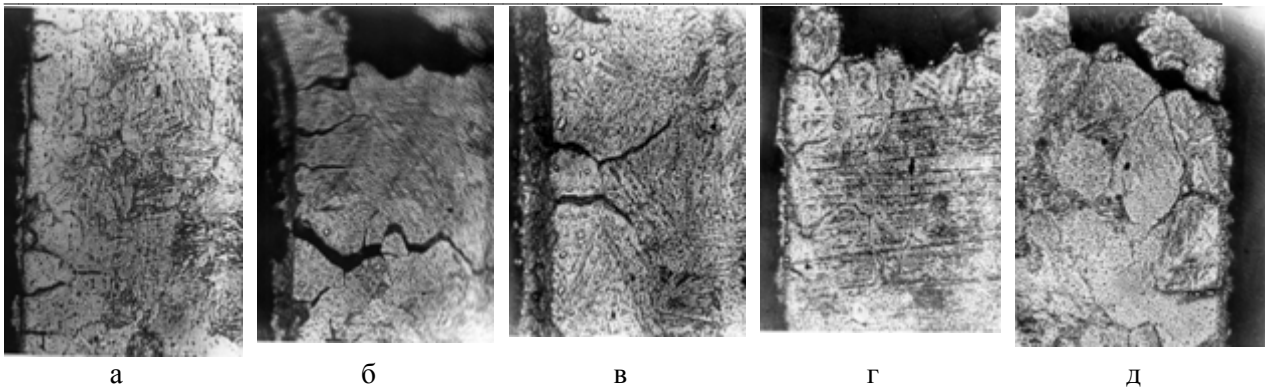
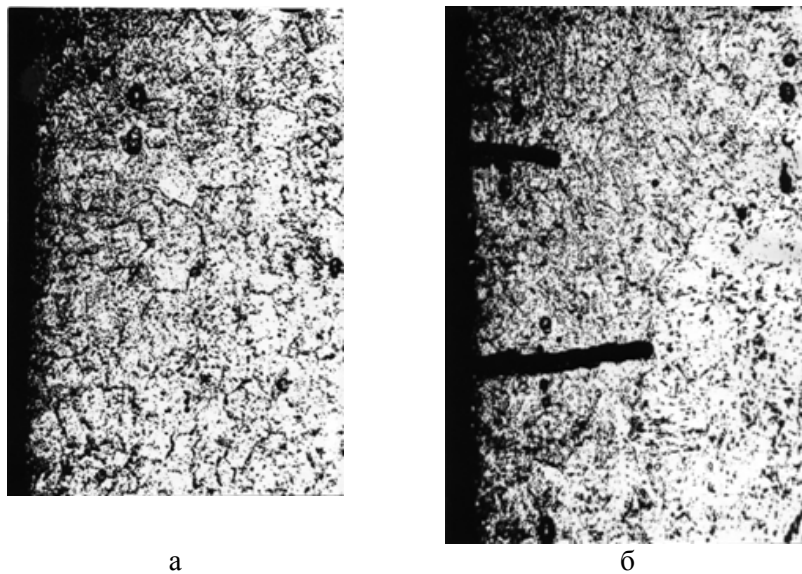


Рис. 6. Утворення мікротріщин на віддалі від зони руйнування сталей пл.295 при температурі випробувань 1348 К (а) і пл.252 - при 1373 К (в) з припоєм на поверхні та утворення міжкристалітних тріщин в області зон руйнування для пл.252 при 1373 К (б); пл.295 при 1348 К (г) і 1373 (д). (Випробовування розтягом); а, б -  $\times 250$ , в-д -  $\times 500$ .

Металографічні дослідження корелюють з результатами фрактографічного аналізу і підтверджують висновок про міжкристалітний тип руйнування при окрихченні сталей (рис. 6, г, д). Раніше[7.8] було встановлено, що для суцільних зразків обох плавів при 1373 К може бути незначне підвищення пластичності, але діаграми розтягу і зовнішній вигляд зломів свідчать, що руйнування крихке (рис. 6, д). Аналіз структури свідчить що за цієї температури існують поодинокі зерна в зоні руйнування які суттєво витягнені в напрямі прикладеного навантаження, але зруйновані транскристалітно.

Відмінною особливістю даних випробувань МЦВ порівняно з розтягом є те, що зміна механічних властивостей спостерігається за температур нижчих  $T_{nl}$  ВПР2[9.10]. Цей ефект підтверджується і даними металографічного аналізу. Після випробувань при 473 К під дією припою з поверхні металу утворюються перпендикулярні до неї тріщини (рис. 7, а, б). З підвищенням температури такі тріщини можливі і за статичного розтягу в аргоні, проте їх густина на зразках з припоєм на порядок більша (рис. 7, в, г). За температури початку плавлення припою 1223 К характер тріщин різко змінюється. Вони стають хвилястими і розповсюджуються інтеркристалітно. Такий вигляд тріщин мають за усіх наступних температур випробувань. Він свідчить про те, що за тривалої взаємодії із сталлю розплав припою ВПР2 проявляє не лише адсорбційну, а й корозійну дію.

Чіткої залежності між фазовим складом (та хімічним) сталей типу ВНС і інтенсивністю корозійної дії розплавів свинцю та міді встановити не вдалося.



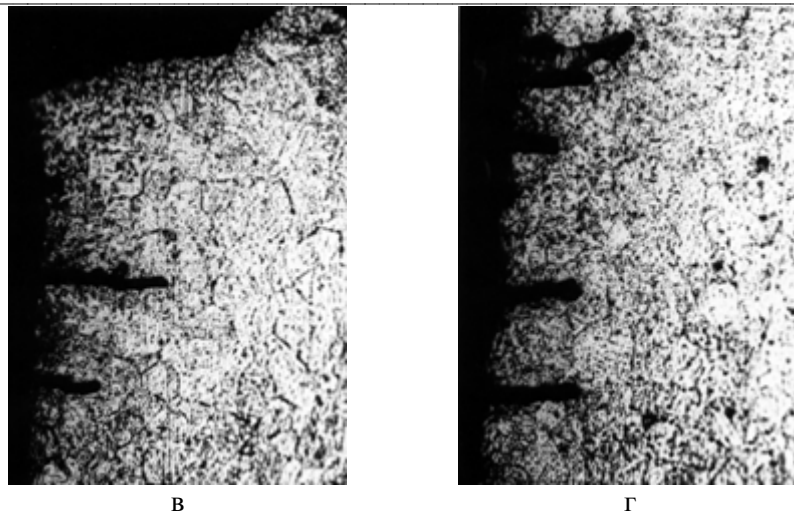


Рис. 7. Утворення тріщин при випробуваннях чистим згином на сталі плавки 295 при 473 К без (а) та з припоєм (б) на поверхні, при 673 К без (в) і з припоєм (г).

Для пояснення високотемпературного окрихнення розплавом міді найбільш вірогідна адсорбційно-деформаційна модель, згідно якій руйнування починається у приповерхневому шарі внаслідок накопичення в ньому великих внутрішніх напружень. Цей процес активується середовищем і температурою доти, поки швидкість релаксації напружень не перевищить швидкість їх наростання. Якщо середовище слабо активне, то ефект окрихнення повинен зміщуватись в область високих температур. Прикладом цього можуть служити системи залізо - індію, залізо - евтектика на основі свинцю та індію. Евтектика викликає менший окрихчувальний ефект ніж розплав індію і, відповідно, він проявляється при більш високих температурах.

Детальний металографічний і фрактографічний аналізи свідчать, що у випадках, руйнування металу за низьких граничних деформацій, в області температур окрихнення воно здійснюється шляхом низькоенергетичного міжзеренного сколу. Коли ж критичні деформації великі, злами мають в'язкий характер. Проте їх будова не просто ямкова, а зберігає розвинені сліди ковзання деформаційних блоків, як результат інтенсивної мікропластичної деформації біля границь зерен внаслідок повзучості на етапі передруйнування. В окремих випадках початковий стан руйнування протікає крихко, а долом - в'язко. Аналіз температурних залежностей механічних властивостей в присутності розплавів свинцю чи міді і без них показав, що перед високотемпературним окрихненням (за температурою) проявляється пластифікуюча дія середовища. Температурний діапазон пластифікації відповідає інтервалу підвищення пластичності матеріалу взагалі. Згідно діаграм стану системи залізо-хром-нікель та з результатами власних рентгеноструктурних досліджень, температури пластифікації відповідають температурам поліморфного перетворення, які при нагріві зміщуються в область більш високих температур, а при охолодженні - нижчих. До 1198 К процес поліморфного перетворення завершується. Мінімальна температура, після охолодження від якої в поверхневих шарах сталей ВНС утворюється  $\gamma$ -фаза, становить 773 К. Така низька температура спричинена стабілізуючою дією міді на область існування  $\gamma$ -фази. Встановлено, що у вихідному стані структура сталі складається із  $\alpha$ -фази і невеликої кількості  $\delta$ -фериту, яка залежить від хімічного складу металу. При кімнатній температурі структура переважно мартенситна з незначною феритною складовою. Загальний рівень механічних властивостей, зокрема відносно видовження, істотно залежить від фазового складу сплавів (і, відповідно, від хімічного складу). З цим фактором пов'язана температура переходу металу у крихко-в'язкий стан. Однозначної залежності між фазовим, хімічним складом та температурними інтервалами окрихнення і максимального прояву цього ефекту не виявлено. Проте встановлено, що при мінімальному і максимальному вмістах  $\delta$ -фериту (1 і 12 об. %) окрихнення відбувається при дещо нижчих температурах, ніж при проміжкових його концентраціях - 4...6 об.% (рис. 8). У першому випадку  $\delta$ -фериту в структурі майже немає, за винятком окремих ділянок в мартенситних колоніях; а в останньому він присутній у вигляді окремих зерен. При проміжкових концентраціях  $\delta$ -ферит виділяється тонкими прошарками з дрібних зерен по границях мартенситних колоній або аустенітних зерен, які зафіксовані після гартування металу у воді від температур окрихнення.

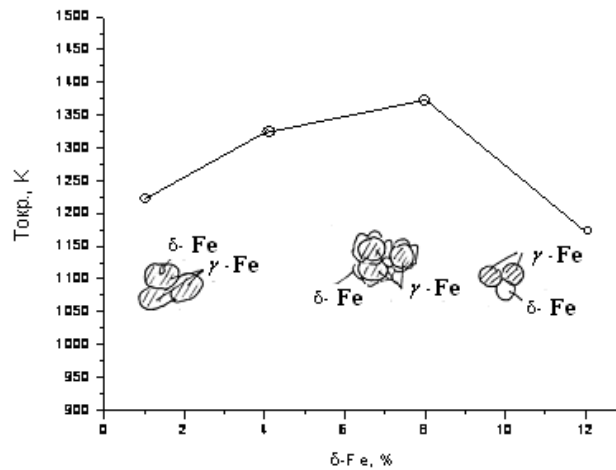


Рис. 8. Вплив об'ємного вмісту  $\delta$ -фериту на температуру максимального окрихнення сталей типу ВНС та схеми його розподілу.

Враховуючи різницю механічних властивостей  $\gamma$ -фази і  $\delta$ -фериту (властивості якого, за аналогією, повинні бути близькі до властивостей  $\alpha$ -фериту), за проміжкових концентрацій останнього слід очікувати його більшу релаксуюча здатність. За мінімальних і максимальних концентрацій  $\delta$ -фериту поверхневі тріщини, розвиваючись вглиб, мають більшу ймовірність для низькоенергетичного міжзеренного проходження. Експеримент по визначенню довговічності в процесі малоциклових випробувань показали, що у високотемпературній області окрихнення під дією розплавів вона обмежена і руйнування металу може відбуватися навіть до завершення першого циклу навантаження.

Висновки:

1. Сталі з різним вмістом  $\delta$ -фериту окрихчуються в різних температурних інтервалах. З підвищенням кількості  $\delta$ -фериту нижня температура крихко-в'язкого переходу зміщується в область більш високих температур. Відновлення пластичності незалежно від вмісту феритної складової ( $\delta$ ) відбувається при 1373 К.

2. Характер руйнування окрихненого металу міжкристалітний. Поза температурним інтервалом окрихнення він руйнується в'язко незалежно від фазового стану припою.

3. Випробуваннями на МЦВ встановлено зниження довговічності даних сталей у високотемпературній області. Руйнування може відбуватися на стадії першого циклу навантаження, що свідчить про адсорбційний вплив середовища.

1. Специальные стали./Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. М.:Металлургия, 1985, 408с.
2. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: Справ.изд./А.П. Шлямнев и др. М.: ИНТЕРМЕТ Инжиниринг,2000, 232с.
3. Нержавеющие стали /Химушин Ф.Ф. М.:Металлургия, 1967, 800с.
4. Попович В.В., Дмуховская И.Г. Жидкометаллическое охрупчивание деформируемых металлов. - Львов; 1983. - 68 с. - (Препр. АН УССР. Физ.-мех. ин-т; № 69).
5. Создатель современной коллоидной химии. К 100-летию со дня рождения П.А.Ребиндера/ ВЕСТНИК РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, 1998, т. 68, № 9, с. 836-848.
6. Виды и свойства нержавеющей стали/ Электронный ресурс: <http://rostfrei.ru/edelstahl.nsf/pages/tableproperties>
7. Широков О. В., Рудковський Є. М. Вплив мідного припою на механічні властивості деяких аустенітних сталей, Мат. Седьмой ежегодной межд. Промышленной конф. «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях» 12-16 февраля 2007 г., п. Славское, Карпаты. - с.376-378.
8. Широков В.В. Влияние омеднения на механические свойства типа 03X13H4Г5M2 в широком диапазоне температур./ Публ. прочности. - 1994. - №2. - С. 48-54.
9. О.В.Широков. Високотемпературне рідкометалеве окрихнення сталей ВНС. Мат. Всеукраїнської конференції молодих вчених "Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології" , СММТ-2008.-К, 2008.-С.9-14.
10. В.В. Широков, О.В.Широков/ Окрихнення деяких аустенітних сталей мідно та свинцем. Наук.нотатки. Міжвуз.зб. (за напрямом «Інженерна механіка»), Луцький ДТУ,2007,629с. С.581-585 .