



Моляров Алексей Валерьевич

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА, СТРУКТУРА И ЖАРОПРОЧНОСТЬ
ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ
С 12 % ХРОМА**

Специальность 05.16.01

«Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель:

Беломытцев Михаил Юрьевич

доктор технических наук, профессор кафедры металловедения и физики прочности, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Официальные оппоненты:

Зайцев Александр Иванович

доктор физико-математических наук, профессор, директор Центра физической химии, материаловедения, биметаллов и специальных видов коррозии (ЦФМК) ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина»

Чернобаева Анна Андреевна

доктор технических наук, профессор, начальник лаборатории ресурса конструкционных материалов НИЦ «Курчатовский институт»

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Защита диссертации состоится «12» апреля 2018 г. в 15³⁰ ч на заседании Диссертационного Совета Д 212.132.08 Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, стр. 2, в аудитории А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», www.misis.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.132.08, проф., д.ф-м.н. С.И. Мухин



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Жаропрочные стали с 12 % хрома и структурой, представляющей собой комбинацию из пакетов отпущенного мартенсита и зерен высокотемпературного δ -феррита, могут быть использованы для изготовления деталей конструкций ядерных реакторов на быстрых нейтронах (проекты БН, БРЕСТ). Однако применение данных сталей ограничено их узким рабочим диапазоном, что связано с недостаточной жаропрочностью при температурах выше 650 °С. Расширение интервала рабочих температур до 680 °С, а в перспективе и до 700 °С может существенно повысить энергоэффективность реакторных установок. Подобная задача реакторного материаловедения может быть решена как созданием новых марок конструкционных сталей с требуемым комплексом эксплуатационных свойств (в первую очередь по жаропрочности), так и разработкой оптимальных технологий их получения и последующей обработки.

Актуальность диссертационной работы подтверждается ее выполнением в рамках двух государственных контрактов № Н.46.44.90.12.1140 от 04.07.2012 г. и № Н.46.43.90.13.1047 от 25.02.2013 г., заключенных между Государственной корпорацией по атомной энергии «Росатом» и АО «ГНЦ РФ-ФЭИ» с привлечением в качестве соисполнителя НИТУ «МИСиС» для обеспечения выполнения поставленных обязательств со стороны главного исполнителя.

Степень разработанности темы исследования

В период с 2009 по 2014 гг. были проведены совместные теоретические и экспериментальные исследования на базе двух институтов «МИСиС» и «ФЭИ им. А.И. Лейпунского», направленные на разработку новых реакторных 12 %-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей, обладающих более высоким уровнем механических и эксплуатационных свойств по сравнению с базовыми на тот момент времени сталями аналогичного назначения: ЭП-450 (12X12М2БФР), ЭП-823 (16X12МВСФБР) и ЭК-181 (16X12В2ФТаР). Используя методы компьютерного прогнозирования (эта часть работы была выполнена д.ф.-м.н. Образцовым С.М.) и экспрессного металловедческого анализа (эта часть работы была выполнена сотрудниками и студентами кафедры МиФП МИСиС) был получен положительный результат в виде сразу нескольких перспективных химических составов опытных сталей, которые по характеристикам как «холодных», так и «горячих» механических свойств, по сопротивлению ползучести и по стойкости в свинцово-висмутовых расплавах превосходили либо не уступали указанным выше сталям сравнения.

Следующим логическим этапом работы в этом направлении является поиск оптимальных режимов термической обработки разработанных сталей для достижения максимальных показателей их жаропрочности. Представленная научно-исследовательская работа и была выполнена для решения данной задачи.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния различных факторов, действующих на этапе термической обработки ферритно-мартенситных сталей с 12 % хрома, на их микроструктуру и механические свойства, описывающие жаропрочность (под термином жаропрочность в данной работе понимаются характеристики прочности при температурах выше 700 °С и сопротивление ползучести).

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе последовательно решались следующие **основные задачи**:

1. Выявление закономерностей влияния различных видов и режимов термической обработки на характеристики микроструктуры и жаропрочности экспериментальных сталей.
2. Анализ причин, вызывающих различное структурно-механическое поведение исследуемых материалов.
3. Экспериментальное обоснование применимости экспрессных методов проведения механических испытаний.

Научная новизна

Исследованы несколько десятков экспериментальных 12 %-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей, имеющих по номенклатуре и количеству большинства легирующих элементов типичный химический состав сталей данной группы, главными представителями которой являются промышленные стали ЭП-450 (12Х12М2БФР) и ЭП-823 (16Х12МВСФБР). Построены диаграммы изотермического распада переохлажденного аустенита экспериментальных сталей. Показано, что слабая зависимость структурно-механических характеристик многих экспериментальных сталей от параметров и режимов стандартной термической обработки в виде закалки с высоким отпуском объясняется необычно высокой стабильностью аустенита – для некоторых исследуемых сталей минимальное время устойчивости данной структурной составляющей в диапазоне температур их предполагаемой эксплуатации (680-720 °С) может достигать сотен часов. В результате структура и механические свойства таких сталей почти полностью определяются их химическим составом, а термическая обработка выступает в подчиненном отношении.

Установлена связь показателей жаропрочности с некоторыми параметрами диаграмм изотермического распада аустенита и характерной точкой сталей – критической температурой A_{c1} . Показано, что снижение температуры «носа» С-образной кривой и критической температуры A_{c1} , имеющих по отношению друг к другу прямо пропорциональную линейную зависимость, а также увеличение инкубационного периода распада приводят к повышению жаропрочности.

Найдены граничные значения обобщенных хромо-никелевых эквивалентов, при достижении которых стали приобретают полностью мартенситную либо ферритную структуру. Показано, что повышение количества феррита в структуре стали всегда снижает высокотемпературную прочность и сопротивление ползучести.

Практическая значимость

Сформулированы положения по выбору параметров термической обработки жаропрочных сталей с 12 % хрома в зависимости от устойчивости их аустенита при охлаждении и соотношения в структуре мартенсита и δ -феррита.

Определены температурные границы нагрева сталей под закалку, обеспечивающие получение максимальных показателей жаропрочности при минимальной деградации структуры поверхностных слоев металла. Температура нагрева в аустенитную область может варьироваться в пределах от 1050 °С до 1150 °С, а температура и время последующего отпуска – в интервале 680-780 °С и от 2 ч до 10 ч без значимого влияния на характеристики жаропрочности.

Показана возможность применения изотермической закалки для регулирования количественного соотношения мартенсита и феррита в структуре сталей, характеризующихся большой термической стабильностью аустенита.

Предложена методика экспрессных методов получения характеристик прочности при 20-720 °С и ползучести при 700 °С путем проведения испытаний по схеме сжатия на микрообразцах, что значительно сокращает время получения первичных данных. Контрольными испытаниями на растяжение плоских образцов получена зависимость, позволяющая взаимно пересчитывать пределы текучести испытаний на сжатие и растяжение. Показано, что результаты экспрессных (до 11 ч) испытаний на ползучесть при сжатии могут быть количественно сопоставимы с результатами испытаний на длительную (до 1000 ч) ползучесть при растяжении и сформулированы условия для возможности такого сопоставления.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния параметров термической обработки на структуру, предел текучести и сопротивление ползучести жаропрочных экспериментальных 12 %-ных хромистых сталей.

2. Зависимость структурно-механического поведения экспериментальных 12 %-ных хромистых сталей от параметров диаграмм изотермического распада переохлажденного аустенита.

3. Установленные связи показателей жаропрочности экспериментальных сталей с временем инкубационного периода начала распада аустенита, температурой минимальной устойчивости переохлажденного аустенита, критической температурой A_{c1} диаграммы фазового равновесия.

4. Закономерности влияния δ -феррита на предел текучести и сопротивление ползучести экспериментальных сталей.

Достоверность результатов обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач; методически корректно организованным экспериментом; получением большого массива экспериментальных данных; их воспроизводимостью и устойчивой повторяемостью как в условиях эксперимента, так и в сравнении с данными других лабораторий; согласованием основных полученных результатов исследования с теоретическими положениями о повышении жаропрочности.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: VII-ой и VIII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» (ПРОСТ-2014, ПРОСТ-2016), НИТУ «МИСиС», г. Москва; Научно-техническом семинаре «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», НИТУ «МИСиС», г. Москва, 2016.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ, 3 из которых статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, а остальные – тезисы докладов в сборниках материалов научных конференций.

Личный вклад

Автор принимал непосредственное участие во всех этапах научно-исследовательской работы: 1) постановке цели и задач исследования, 2) выплавке и осуществлении технологического передела экспериментальных сталей, 3) планировании и проведении экспериментов для получения структурно-механических характеристик на микрообразцах, 4) обработке и анализе полученных результатов с последующим их сопоставлением с известными из литературных источников данными, 5) формулировке основных положений и выводов диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, аналитического обзора литературы, пяти глав с описанием методики и результатов исследования, выводов и списка использованных источников из 183 наименований работ как отечественных, так и зарубежных авторов. Материал диссертации изложен на 183 страницах машинописного текста, содержит 101 рисунок и 30 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обозначена актуальность проблемы повышения показателей жаропрочности при создании новых конструкционных сталей реакторного назначения со сверхжесткими параметрами эксплуатации, что предопределяет практическую значимость настоящей работы. Кратко описаны принципы получения необходимого уровня механических свойств в разрабатываемых сталях, определены и изложены теоретические и методологические основы концепции исследования, а также сформулирована тема диссертационной работы.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по теме исследования, который разделен на две основные части. Первая часть содержит информацию об условиях эксплуатации реакторных сталей и предъявляемых требованиях к их свойствам. Обозначены перспективные подходы получения новых реакторных хромистых сталей с высокими механическими и эксплуатационными свойствами. Рассмотрено влияние химического состава, структурного состояния и термической обработки на характеристики

жаропрочности. Проанализированы особенности изменения микроструктуры и прочностных свойств сталей с 12 % хрома в процессе длительной эксплуатации в условиях ползучести. Вторая часть литературного обзора дает общее представление о механизмах жаропрочности. В ней приводятся основные положения теории деформирования при ползучести, а также рассмотрены некоторые вопросы теории упрочнения при повышенных температурах. По результатам анализа литературных данных получены сведения о процессах и закономерностях, влияющих на жаропрочность сталей с 12 % хрома, что позволило определить круг решаемых вопросов и сформулировать цель и задачи настоящей работы.

Вторая глава посвящена подробному описанию используемых материалов, а также применяемых методов получения образцов и методик проведения экспериментальных исследований с их последовательным обоснованием.

Исследование проводили на нескольких десятках экспериментальных сталях с содержанием хрома на уровне 12 %, а в остальном имеющих различное варьируемое содержание легирующих элементов (таблица 1). Полученные стали представляли весь диапазон структурно-фазовых состояний – от чисто ферритных до полностью мартенситных, что подтверждено металлографическими и рентгенофазовыми исследованиями. Примеры химических составов некоторых исследуемых сталей с различным соотношением структурно-фазовых составляющих, в том числе и предельно достигаемому, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Уровни варьирования содержания легирующих элементов в 12 %-ных хромистых экспериментальных сталях с примерами определенного химического состава для некоторых из них

№ плавки (стали)	Содержание элементов, масс. %															Соотношение фазовых составляющих, об. %
	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	V	Nb	W	Ta	Ti	S	P	B	Zr	
Интервалы варьирования	0,09- 0,23	10,6- 14,3	0,0- 0,26	0,0- 1,92	0,20- 0,77	0,04- 2,90	0,11- 1,0	0,0- 0,42	0,0- 3,4	0,0- 1,46	0,0- 0,7	≤ 0,015	≤ 0,025	0,0- 0,007	0,0- 0,3	
7	0,11	11,4	0,20	1,65	0,21	0,03	0,12	0,35	0	0	0	0,006	0,001	0,004	0	40 Ф, 60 М
9	0,14	12,3	0,12	1,50	0,55	1,38	0,31	0,32	2,20	1,38	0	0,012	0,001	0,004	0	100 Ф, 0 М
15	0,11	11,4	0,26	0,01	0,48	2,50	0,32	0,01	0,65	0	0	0,008	0,002	0,005	0	5 Ф, 95 М

*Ф – δ-феррит, М – мартенсит

Химические составы экспериментальных сталей были разработаны в совместных работах АО «ГНЦ РФ-ФЭИ» и НИТУ «МИСиС» с учетом основополагающих принципов повышения жаропрочности 12 %-ных хромистых сталей (работы Приданцева М.В., Химушина Ф.Ф., Ланской К.А., Борздыка А.М., сотрудников «ВНИИНМ» и «ФЭИ»). При этом основным направлением при разработке комплекса легирующих элементов являлось повышение содержания марганца, исключение таких высокоактивируемых элементов, как ниобий и никель, а также сбалансированное (по параметру хромо-никелевого эквивалента)

изменение содержания других легирующих элементов. В таблице 2 представлены показатели химического состава экспериментальных сталей в виде рассчитанных хромо-никелевых эквивалентов, а также приведены соответствующие им параметры структурного состояния.

Таблица 2 – Показатели структуры и химического состава экспериментальных сталей

№ плавки (стали)	Химический эквивалент, масс. %		Соотношение фазовых составляющих, об. %		Структурный класс стали
	Cr экв.	Ni экв.	Феррит	Мартенсит	
1	15,5	5,2	5	95	мартенситный
2	17,0	4,5	25	75	мартенситно-ферритный
3	14,3	5,2	0	100	мартенситный
5	15,5	3,9	20	80	мартенситно-ферритный
6	16,5	3,0	25	75	мартенситно-ферритный
7	15,9	3,4	40	60	ферритно-мартенситный
8	19,5	3,6	70	30	ферритно-мартенситный
9	20,1	4,8	100	0	ферритный
10	17,8	6,3	10	90	мартенситно-ферритный
11	17,5	5,7	20	80	мартенситно-ферритный
12	15,9	6,0	10	90	мартенситно-ферритный
13	16,4	6,1	5	95	мартенситный
14	15,2	5,8	7	93	мартенситно-ферритный
15	14,6	5,2	5	95	мартенситный
16	19,8	9,8	0	100	мартенситный
17	18,1	5,2	25	75	мартенситно-ферритный
18	21,0	9,3	10	90	мартенситно-ферритный
19	20,5	7,7	20	80	мартенситно-ферритный
20	20,4	7,8	50	50	ферритно-мартенситный
21	14,7	6,3	0	100	мартенситный
22	17,2	6,3	30	70	мартенситно-ферритный
55	16,9	5,8	7	93	мартенситно-ферритный

Для сопоставления опытных сталей с используемыми в настоящее время в промышленности также были выплавлены стали сравнения, химический состав которых соответствовал сталям: ЭП-450 (12Х12М2БФР – разработка АО «ВНИИНМ им. ак. А.А. Бочвара»), ЭК-181 (16Х12В2ФТаР – разработка АО «ВНИИНМ им. ак. А.А. Бочвара») и ЭП-823 (16Х12МВСФБР – совместная разработка ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» и ГНЦ РФ «ФЭИ им. А. И. Лейпунского»).

Методической особенностью работы являлось применение экспрессных методов получения структурно-механических характеристик, что достигалось путем проведения испытаний на микрообразцах. Данный тип образцов являлся основным в наших исследованиях, что обеспечило возможность проведения испытаний для большого количества экспериментальных сталей за очень короткий

промежуток времени. Так, от момента формулирования прогноза химического состава стали и до момента получения характеристик предела текучести и сопротивления ползучести удалось сократить время до двух недель. При этом общий объем исследованных сталей за весь период работ превысил полсотни. Благодаря этому появилась возможность подробно проанализировать основные факторы термического воздействия, оказывающие влияние на микроструктуру и характеристики жаропрочности экспериментальных сталей с 12 % хрома, и на основе обобщения полученных данных выявить закономерности структурно-механического поведения исследуемых сталей.

Технологическая схема получения цилиндрических микрообразцов диаметром и высотой 5-7 мм из слитков массой 3 кг представлена на рисунке 1.

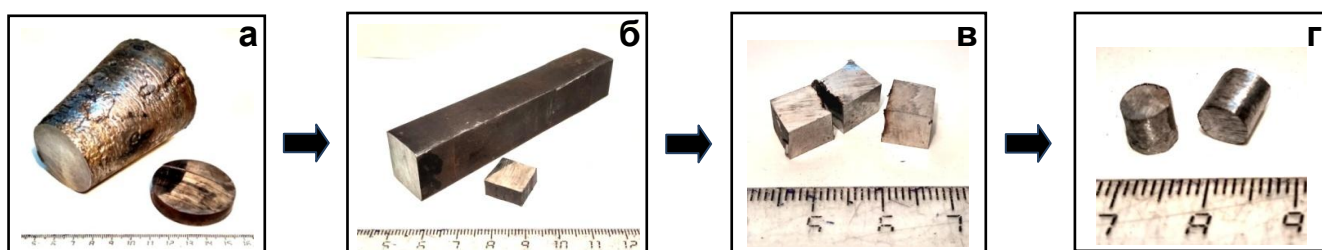


Рисунок 1 – Схема технологической цепочки получения цилиндрических микрообразцов диаметром и высотой 5-7 мм из слитков массой 3 кг для проведения механических испытаний на сжатие:

- а) получение слитков массой 3 кг и проверка их химического состава,
- б) горячая ковка на пруток сечением 16×16 мм,
- в) получение призматических образцов со стороной 6-8 мм,
- г) изготовление цилиндрических микрообразцов диаметром и высотой 5-7 мм

Слитки экспериментальных сталей получали вакуумной индукционной плавкой. Полученные слитки подвергали ковке в несколько заходов с нагревом на 1150 °С до получения прутка квадратного сечения 16×16 мм. От выкованного прутка поперек его оси отрезали пластины толщиной 6-8 мм, из каждой пластины непосредственно получали четыре призматических образца. Данный тип образцов являлся основным для проведения всех опытов, связанных с термической обработкой, а также для исследования микроструктуры путем травления в реактиве Виллела (5 см³ HCl + 2 г пикриновой кислоты + 100 см³ метилового спирта), измерения твердости по шкале Роквелла HRA и микротвердости при нагрузке 0,5 кгс. Для проведения механических испытаний на сжатие из полученных призматических образцов прямоугольного сечения изготавливали цилиндрические микрообразцы диаметром и высотой 5-7 мм.

Применение микрообразцов потребовало нестандартных методов испытаний, поэтому основным методом механических испытаний при всех температурах являлось испытание на сжатие. Механические испытания по схеме сжатия проводили двух видов: для определения предела текучести при

температурах от 20 °С до 720 °С и для определения сопротивления кратковременной ползучести при 700 °С на базе до 11 ч и напряжениях не выше 0,85 от предела текучести с определением скорости ползучести на установившейся стадии. Контроль температуры осуществлялся в процессе всего опыта двумя термопарами класса ХА с диаметром проволоки 0,15 мм и расположенными в точках касания образца с нижним и верхним пуансонами. Колебание температуры по длине образца не превышало 4 °С. При этом ось сжатия образца всегда располагали вдоль оси прутка.

Для оценки сопоставимости результатов испытаний на сжатие и растяжение небольшие куски прутков катали на лист толщиной 2 мм вгорячую и проводили испытания на растяжение на плоских образцах с рабочей частью 20×3×1 мм.

В качестве стандартной термической обработки экспериментальных сталей с 12 % хрома использовали закалку на воздухе при 1100 °С с последующим высоким отпуском при температуре 720 °С. В результате такой термической обработки формировалась структура из зерен δ-феррита и пакетов мартенсита отпуска в разном количественном соотношении. При этом высокий отпуск являлся заключительной операцией для всех режимов варьирования параметров термических обработок, исключая опыты по анализу влияния параметров отпуска.

Структурный класс исследуемых сталей прогнозировался с помощью диаграммы Шеффлера, в которой влияние каждого легирующего элемента приводится к влиянию хрома и никеля с соответствующим коэффициентом пропорциональности. Эквивалентное содержание хрома и никеля с учетом дополнительных легирующих элементов рассчитывалось по следующим формулам:

$$Ni_{\text{экв}} (\text{масс. \%}) = (\% Ni) + 0,5(\% Mn) + 0,3(\% Cu) + 30(\% C) + 25(\% N) \quad (1)$$

$$Cr_{\text{экв}} (\text{масс. \%}) = (\% Cr) + 2(\% Si) + 1,5(\% Mo) + 5(\% V) + 1,75(\% Nb) + 0,75(\% W) + 1,5(\% Ti) + 0,5(\% Ta) \quad (2)$$

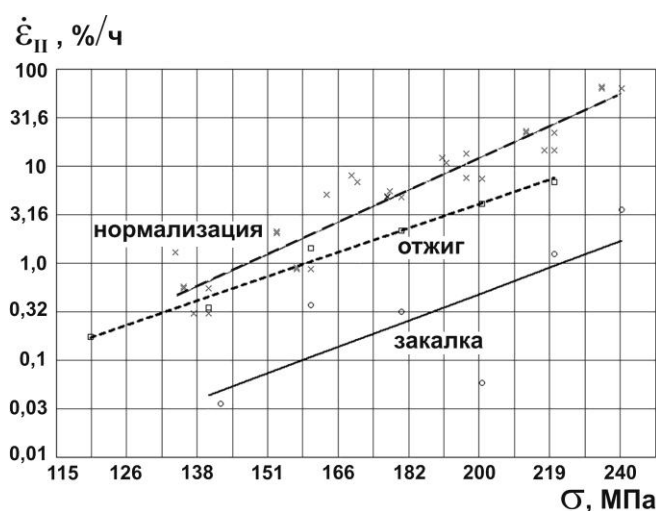
Экспериментально структурный класс определяли металлографически точечным методом и для некоторых опытов – с помощью рентгенофазового анализа. Сопоставление результатов прогноза и экспериментальных наблюдений показало их качественное согласие, однако ввиду широкой зоны перекрытия областей с преобладанием ферритной либо мартенситной структур на поле диаграммы Шеффлера прогнозный метод на ее основе использовался как инструмент качественного анализа.

В третьей главе, которая состоит из трех основных разделов, логически сформированных в соответствии с поставленными задачами работы, приведены, проанализированы и сопоставлены результаты исследования структурно-механических характеристик экспериментальных сталей в зависимости от параметров термической обработки и условий проведения эксперимента.

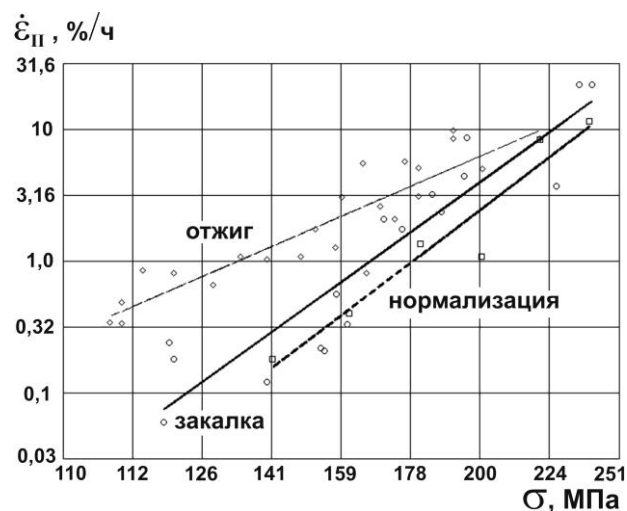
Первый этап проведенных исследований заключался в поиске оптимальной термической обработки и был направлен на определение видов применяемых операций, их последовательности и параметров для каждой стадии (температуры, времени выдержки, скорости охлаждения, среды нагрева). Контрольными характеристиками являлись структура, пределы текучести при 20 °С и 720 °С, а также скорость ползучести.

Первой частью варьирования параметров термической обработки являлось определение оптимальной скорости охлаждения образцов исследуемых сталей. Охлаждение осуществляли в различных условиях: вода, масло, быстрое и медленное охлаждение на воздухе, с печью. Температура нагрева в этих опытах составляла 1100 °С, а время выдержки – 20 мин.

Проведенные исследования показали, что изменение скорости охлаждения не оказывает существенного влияния на предел текучести как при комнатной температуре, так и при температуре 720 °С. Такое поведение оказалось характерным для большинства экспериментальных сталей. В то же время более чувствительной к виду применяемой термической обработки является скорость ползучести. Однако единой закономерности, позволяющей описать зависимость сопротивления ползучести всех экспериментальных сталей от этого параметра термической обработки, выявлено не было. В сталях с большим содержанием мартенсита (85-100 %) преимущество имеют образцы после закалки (рис. 2а), в сталях с содержанием δ -феррита на уровне 25 % и выше высокое сопротивление ползучести обеспечивает охлаждение с любой скоростью (режим закалки или нормализации), кроме медленного охлаждения с печью (режим отжига) (рис. 2б).



а



б

Рисунок 2 – Влияние вида термической обработки на зависимость скорости установившейся ползучести ($\dot{\epsilon}_{II}$) от напряжения (σ) при 700 °С для сталей плавов 13 (а) и 6 (б) мартенситного и мартенситно-ферритного класса при описании данных в двойных логарифмических координатах

Далее в работе были проанализированы данные, характеризующие влияние второго важного параметра термической обработки – температуры нагрева под закалку. Диапазон варьирования температур нагрева составлял от 1000 °С до 1250 °С. Нижняя температура соответствовала такому состоянию стали, когда вся мартенситная фаза при нагревании превращалась в аустенит. Верхняя граница диапазона (по литературным данным) обеспечивала полное растворение избыточных фаз типа карбидов и интерметаллидов. Анализ зависимости предела текучести от температуры нагрева показывает, что в интервале 1000-1175 °С предел текучести всех экспериментальных сталей слабо зависит от этого параметра термической обработки. Так, для стали плавки 12 мартенситно-ферритного класса с содержанием мартенсита 90 % предел текучести колеблется на уровне 900 МПа при температуре испытания 20 °С и на уровне 300 МПа при температуре 720 °С.

Нагрев на температуры выше 1175 °С для большинства экспериментальных сталей приводит к резкому снижению прочностных свойств. Проведенные исследования химического и фазового состава по сечению образцов позволили установить, что причиной этого является изменение химического состава поверхностного слоя толщиной 0,1-0,4 мм в результате выгорания легирующих элементов (в первую очередь марганца и углерода) и, как следствие, переход этого слоя металла в ферритный класс. Это явление не удалось предотвратить применением защитных атмосфер.

Сопротивление ползучести в отличие от предела текучести в большей степени зависит от температуры нагрева под закалку. Для большинства экспериментальных сталей оптимальная температура нагрева под закалку, обеспечивающая минимальную скорость ползучести при 700 °С, находится в области близкой к 1100 °С (рис. 3).

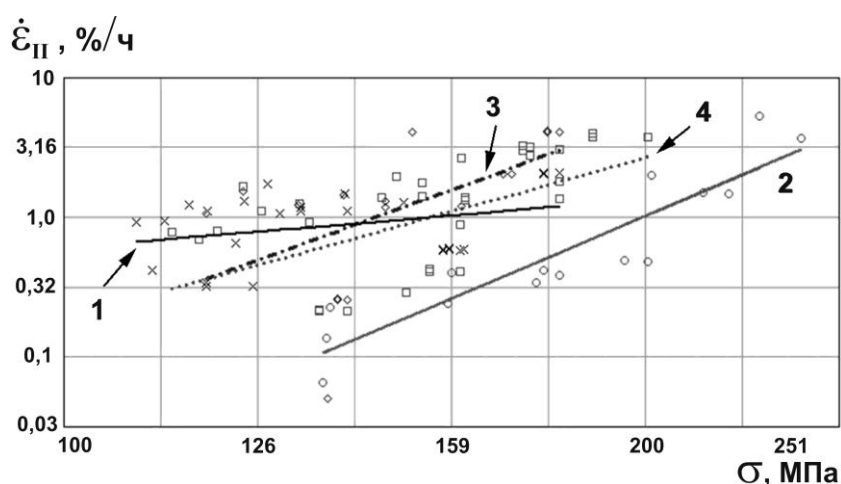


Рисунок 3 – Влияние температуры нагрева под «закалку» на зависимость скорости установившейся ползучести от напряжения при 700 °С для стали плавки 13 в двойных логарифмических координатах. Цифрами на графике обозначены:

- 1 – $T_{\text{нагр}} = 1030$ °С; 2 – $T_{\text{нагр}} = 1100$ °С; 3 – $T_{\text{нагр}} = 1180$ °С;
- 4 – двойная закалка последовательно от 1100 °С и 1175 °С.

В работе также была опробована двойная закалка, применение которой по литературным данным в некоторых случаях оказывает благоприятное влияние на жаропрочность. Однако в нашем случае значимого изменения сопротивления ползучести по сравнению с одинарной закалкой от той же температуры не наблюдается (рис. 3), что свидетельствует об определяющей роли режима последней термической обработки.

Анализ фазового состава экспериментальных сталей показал, что количественное соотношение феррита и мартенсита в структуре экспериментальных сталей слабо зависит от параметров основной стадии термической обработки, на которой формируется высокопрочное состояние с образованием мартенсита, и по существу является только функцией химического состава. При этом для большинства экспериментальных сталей варьирование скорости охлаждения и температуры нагрева под закалку в интервале 1000-1175 °С также не приводит к значимому изменению размера зерна структурных составляющих, что по литературным данным для сталей аналогичного химического состава объясняется наличием дисперсных упрочняющих частиц, которые препятствуют протеканию процессов миграции границ зерен при повышенных температурах. В частности, для стали плавки 12 мартенситно-ферритного класса вне зависимости от вида применяемой термической обработки (от медленного отжига до быстрой закалки) и температуры нагрева в интервале 1000-1175 °С содержание мартенсита остается на уровне 90 % при среднем размере зерна феррита 8 мкм и пакетов мартенсита 30 мкм.

Отдельным пунктом исследований явился анализ влияния параметров отпуска на пределы текучести и сопротивление ползучести. Температура отпуска в этих опытах варьировалась от 670 °С до 780 °С, а время выдержки – от 1 ч до 10 ч. Полученные данные свидетельствуют, что влияние параметров отпуска на предел текучести экспериментальных сталей при комнатной температуре в целом бессистемно, а при температуре 720 °С – отсутствует. Качественно аналогичный результат, подтверждающий слабое влияние параметров отпуска на механические свойства, был получен и в опытах на ползучесть. Металлографический анализ показал, что размер зерна структурных составляющих в исследуемых сталях остается постоянным при увеличении времени отпуска от 1 ч до 10 ч.

Таким образом, обобщая приведенные выше данные, можно сказать, что варьирование основных параметров классической термической обработки, состоящей из закалки и высокого отпуска, не позволяет значимо влиять на характеристики прочности, структурное состояние и размер зерна исследуемых сталей. При этом в отдельных случаях некоторые стали с ферритной структурой (сталь плавки 9, 100 % δ -феррита, $\sigma_{0.2}^{720^{\circ}\text{C}} = 195$ МПа) показывают более высокие показатели жаропрочности, чем стали мартенситного класса (сталь плавки 15, 95 % мартенсита, $\sigma_{0.2}^{720^{\circ}\text{C}} = 189$ МПа). Из этого можно сделать вывод, что прочность экспериментальных сталей определяется, главным образом, их химическим

составом и в значительно меньшей степени исходным структурным состоянием и термической обработкой.

Отдельно стоит отметить, что такое поведение экспериментальных сталей является их важной отличительной особенностью, не характерной, например, для промышленной стали ЭП-450, для которой изменение параметров термической обработки приводит к значимому изменению характеристик жаропрочности. Для поиска причин данного противоречия была проделана следующая часть работы.

Поскольку стандартными приемами термической обработки изменять структурное состояние опытных сталей не представляется возможным, в работе применили такой вид термического воздействия, как изотермическая закалка.

Для этого образцы опытных сталей нагревали до температуры 1100 °С, которая была заведомо выше температуры $A_{с3}$, выдерживали 30 мин, а затем быстро в течение 6-8 сек переносили вместе с кварцевой колбой, в которой они нагревались, в другую печь с температурой 600-900 °С, где и выдерживали заданное время от 15 мин до 400 ч, после чего проводили охлаждение на воздухе. Об изменении структурного состояния образцов исследуемых сталей в результате изотермических выдержек судили на основе металлографического анализа. В качестве дополнительного контроля степени протекания превращений проводили измерение микротвердости.

Если продолжительность выдержки была менее инкубационного периода, то распад аустенита при итоговом охлаждении на воздухе происходил по бездиффузионному механизму с образованием мартенсита (рис. 4а). Если время выдержки было достаточным для распада аустенита по диффузионному механизму, то при исследовании микроструктуры обнаруживали ферритно-карбидную смесь с отчетливой зеренной фрагментацией, характеризующейся пониженной микротвердостью на уровне 220 HV (рис. 4в).

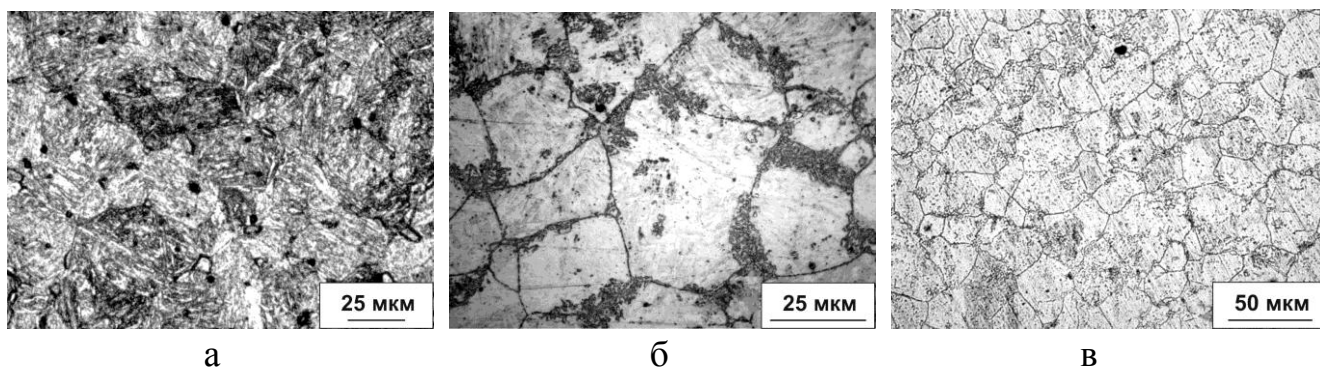


Рисунок 4 – Изменение микроструктуры экспериментальной стали плавки 13 (90 % мартенсита, 5 % δ -феррита) от мартенситной (а) после нормализации 1100 °С и отпуска 720 °С к полностью ферритной (в) в результате изотермической закали в течение 600 ч при 720 °С; б – промежуточная стадия превращения (темные области – мартенсит, светлые – ферритно-карбидная смесь)

Экспериментально полученные температурно-временные данные с подсчитанной объемной долей структурных составляющих позволили построить диаграммы изотермического превращения аустенита для большого числа исследуемых сталей. На рисунке 5 представлены примеры диаграмм изотермического распада аустенита для некоторых из экспериментальных сталей, а также сталей сравнения плавов 1 и 55, химический состав которых соответствовал промышленным сталям ЭП-450 и ЭП-823 соответственно.

Установлено, что температура минимальной устойчивости переохлажденного аустенита 12 %-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей находится в интервале 665-790 °С, а минимальное время устойчивости составляет от десятков минут для стали плавки 1 (аналог стали ЭП-450) (рис. 5в) до десятков часов для стали плавки 55 (аналог стали ЭП-823) (рис. 5г) и сотен часов для некоторых из экспериментальных сталей с почти полностью мартенситной структурой (рис. 5а). Видно, что исследуемые стали сильно различаются по их устойчивости к процессам распада аустенита по диффузионному механизму.

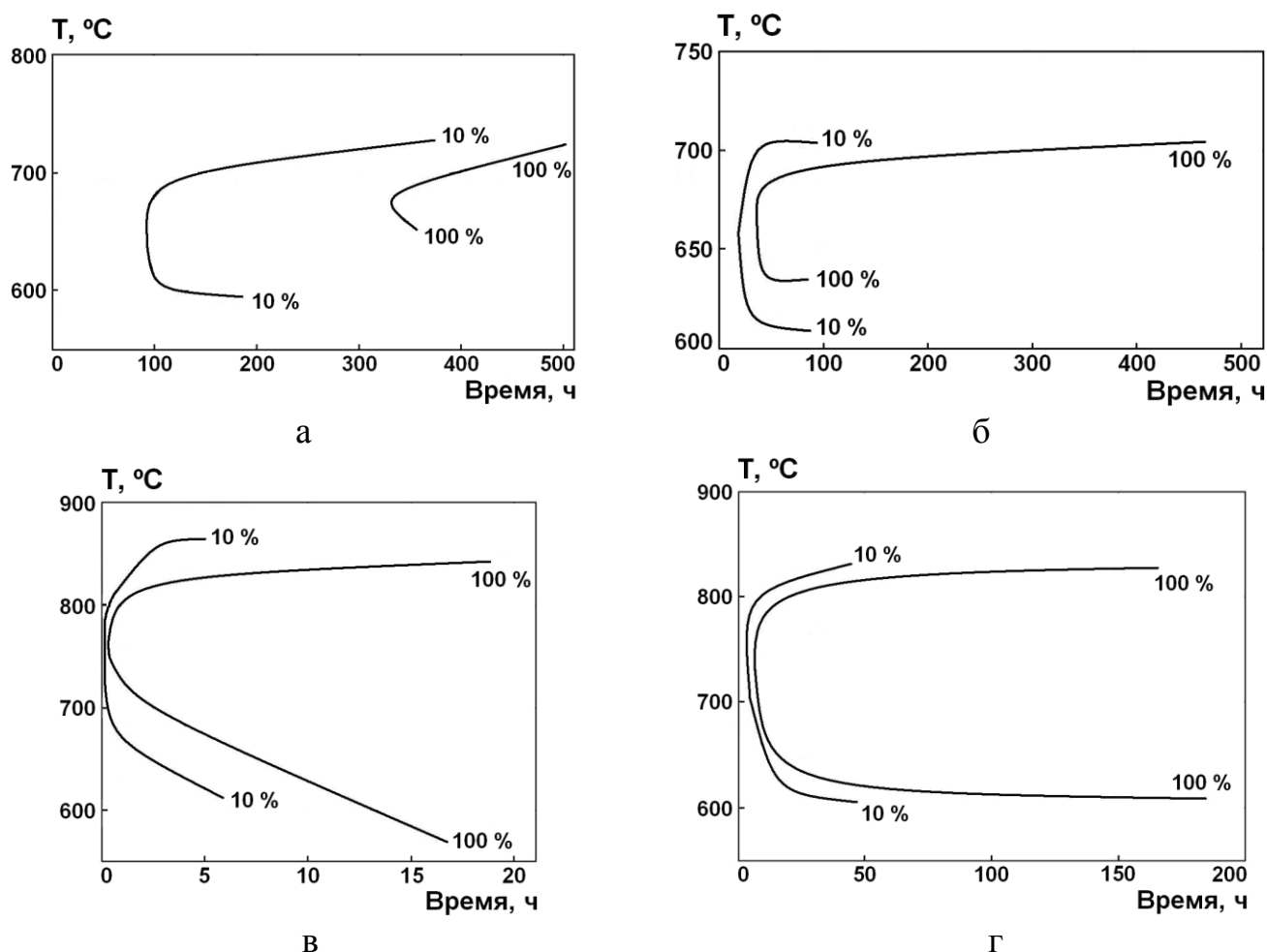


Рисунок 5 – Пример диаграмм изотермического превращения аустенита для экспериментальных сталей плавов 13 (а) и 6 (б) мартенситного и мартенситно-ферритного класса, а также сталей сравнения плавов 1 (аналог стали ЭП-450) (в) и 55 (аналог стали ЭП-823) (г)

Полученные результаты позволили объяснить обнаруженное различие во влиянии термической обработки на стали с различным химическим составом, а именно: в сталях с длительным инкубационным периодом любая скорость охлаждения будет приводить к появлению только мартенсита, в то же время малый инкубационный период даст классическое влияние термической обработки на структуру и механические свойства. Так, для стали плавки 1, химический состав которой отвечал промышленной стали ЭП-450, замедление скорости охлаждения с температуры аустенизации способствует образованию в ее структуре феррита и, как следствие, снижению всех прочностных характеристик. В экспериментальных сталях с большой устойчивостью переохлажденного аустенита прочность и твердость меняются незначительно при замедлении охлаждения в ряду «закалка → нормализация → отжиг», а в структуре сохраняется исходно присущее данным сталям высокое содержание мартенсита. Знание особенностей кинетики превращения аустенита, полученное на основе диаграмм изотермического превращения переохлажденного аустенита, дает возможность назначать схему и параметры термической обработки для конкретной стали.

Поскольку применение нестандартной термической обработки в виде изотермической закалки явилось инструментом, с помощью которого оказалось возможным не просто изменять, а целенаправленно варьировать соотношение феррита и мартенсита в исследуемых сталях, характеризующихся достаточно продолжительным инкубационным периодом распада аустенита по диффузионному механизму, вплоть до получения 100 % ферритной структуры, в работе были проведены исследования, связанные с изучением влияния ферритной составляющей на характеристики жаропрочности. Вопрос о степени влияния феррита в структуре 12 %-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей на их жаропрочность относится к числу постоянно проверяемых. При этом большинство выводов делается на основании сравнения жаропрочности сталей с различным химическим составом и, как следствие, с различным соотношением мартенсита и δ -феррита, что по существу не является полностью корректным.

В диссертационной работе данный вопрос изучался как на группе сталей, т.е. по определению имеющих разный химический состав, так и на образцах конкретно выбранной стали одной и той же плавки с неизменным составом.

На рисунке 6а представлено влияние содержания δ -феррита в структуре различных экспериментальных сталей на их предел текучести. Очевидным является факт закономерного снижения характеристик прочности по мере увеличения в структуре содержания δ -феррита.

Результаты проведенных опытов на стали фиксированного химического состава также экспериментально показали, что сформулированный вывод о прямой зависимости жаропрочности от содержания в структуре стали δ -феррита, справедлив и по отношению только к α -ферриту. В частности, для стали плавки 13 мартенситного класса прочность на сжатие при 720 °С снижается по

зависимости близкой к линейной от 315 МПа до 155 МПа при увеличении количества феррита в структуре от 5 % после базовой термической обработки до 100 % после полной изотермической заковки (рис. 6б).

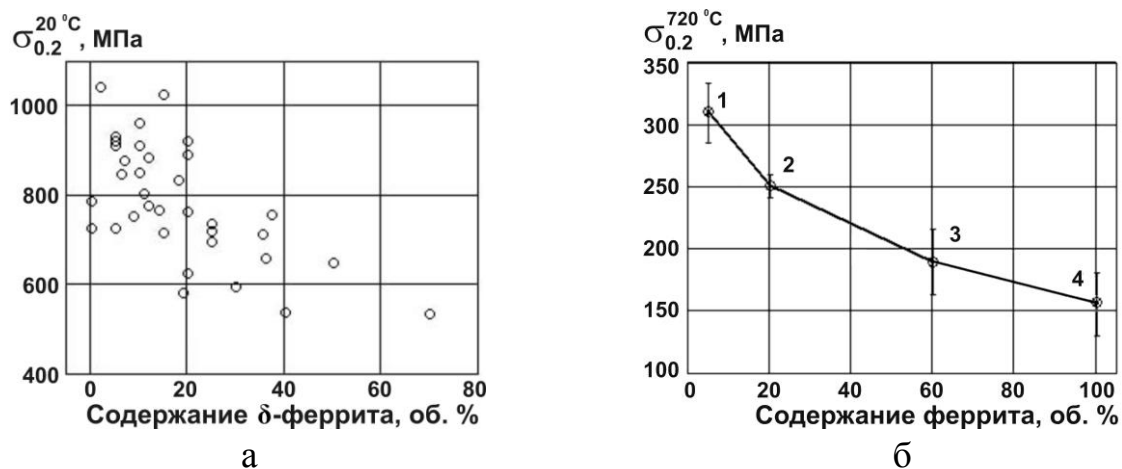


Рисунок 6 – Влияние содержания ферритной фазы на предел текучести при 20 °С (а) и 720 °С (б) целого ряда экспериментальных сталей (а) и стали с неизменным химическим составом плавки 13 мартенситного класса (б)

Цифрами на графике б) обозначены:

- 1 – стандартная термическая обработка (заковка, 1100 °С + отпуск 720 °С, 2 ч);
- 2, 3, 4 – изотермическая заковка при 700 °С в течение 200 ч, 350 ч и 450 ч.

Таким образом, во всех сталях ферритная фаза предсказуемо и негативно воздействует на характеристики жаропрочности и тем сильнее, чем больше ее количество содержится в структуре стали.

Степень распада аустенита по диффузионному механизму также определяет сопротивление экспериментальных сталей ползучести – увеличение в их структуре содержания феррита способствует активации процессов, ответственных за ползучесть. В частности, проведенные испытания на стали плавки 13 с содержанием ферритной составляющей 5 %, 30 % и 100 % показали, что предел ползучести по допускаемой скорости деформации 0,1 %/ч при температуре 720 °С уменьшается с ростом содержания феррита и составляет 190 МПа, 170 МПа и 120 МПа соответственно.

Таким образом, поведение экспериментальных сталей в условиях длительных термических выдержек с реализацией технологической схемы изотермической заковки является не только важным показателем, характеризующим жаропрочность, но и может предоставить сведения об исходной прочности самого твердого раствора в случае распада аустенита полностью по диффузионному механизму. Так, полученные данные свидетельствуют, что в сталях с фиксированным химическим составом различие в механических свойствах для полностью мартенситной и ферритной структуры может достигать нескольких раз: в испытаниях при 720 °С предел текучести отличается до двух раз, а сопротивление ползучести – в 1,5 раза.

Явление снижения жаропрочности не зависит от того, каким именно способом термического воздействия добиваются изменения количества феррита в структуре. Так, длительные отжиги закаленных сталей этой группы при температурах 700-720 °С также приводят к распаду мартенсита с образованием сорбитообразной структуры в виде зерен феррита и распределенных в них многочисленных частиц карбидов и интерметаллидов и формированию подобной же зависимости снижения прочности при увеличении времени старения (рис. 7).

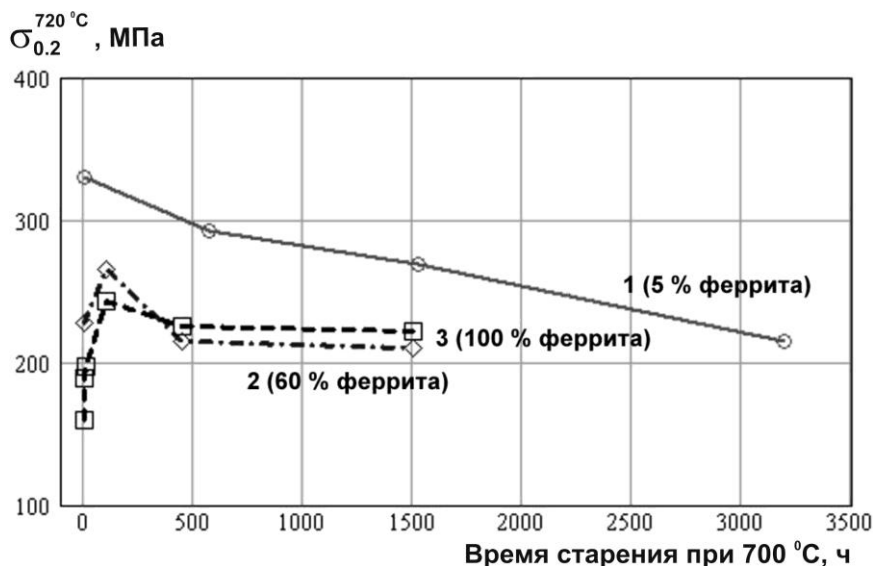


Рисунок 7 – Влияние длительной выдержки при 720 °С на горячий предел текучести при 720 °С для экспериментальных 12 %-ных хромистых сталей с содержанием феррита в их структуре 5 % (1), 60 % (2) и 100 % (3)

В сталях с исходно большим содержанием феррита (после применения только стандартной термической обработки) снижение жаропрочности в сопоставимых опытах по длительным высокотемпературным выдержкам меньше по сравнению со сталями с преобладанием мартенситной составляющей, а в экспериментальных полностью ферритных сталях снижение горячей прочности вообще не наблюдается (рис. 7).

Выявленная зависимость характеристик жаропрочности от особенностей процессов изотермического распада аустенита явилась основой для более подробного анализа. В качестве характерных параметров диаграммы изотермического распада аустенита были приняты следующие величины: температура «носа» С-образной кривой начала распада (T_{\min}), время инкубационного периода (τ_{\min}) и критическая температура A_{c1} . Наиболее важные выявленные зависимости – повышение пределов текучести при 20 °С и 720 °С, во-первых, по мере снижения температуры «носа» С-образной кривой (рис. 8а) и, во-вторых, по мере увеличения инкубационного периода (рис. 8б). Тесная взаимозависимость между двумя температурами T_{\min} и A_{c1} , описываемая линейной функцией, является причиной снижения характеристик кратковременной прочности с увеличением температуры A_{c1} (рис. 8в).

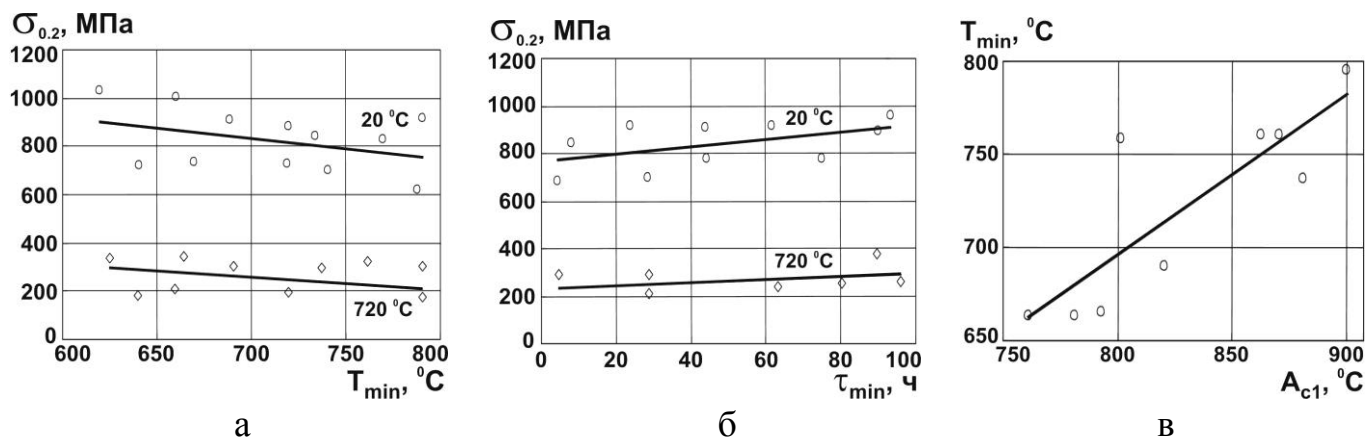


Рисунок 8 – Зависимость предела текучести экспериментальных сталей при 20 °С и 720 °С от температуры «носа» С-образной кривой распада аустенита (а) и времени инкубационного периода начала распада аустенита (б). На графике в) показана взаимосвязь температуры «носа» С-образной кривой распада аустенита (T_{min}) и критической температуры A_{c1}

В работе также сделана попытка связать анализируемые параметры устойчивости переохлажденного аустенита (T_{min} , τ_{min} , а также A_{c1}) с характеристиками структуры и химического состава экспериментальных сталей. Установлено, что с ростом содержания δ -феррита в структуре опытных сталей наблюдается тенденция к повышению температуры A_{c1} , характеризующей начало протекания $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения при нагреве. Само содержание δ -феррита в сталях тесно связано с обобщенным Cr-Ni эквивалентом, рассчитываемым как разница хромового и никелевого эквивалентов, определяемых на основе методики Шеффлера. С увеличением значения никелевого эквивалента и, как следствие, уменьшением обобщенного Cr-Ni эквивалента в структуре наблюдается снижение доли δ -феррита (рис. 9), что должно повышать жаропрочность сталей. При этом структура полностью ферритная, если величина обобщенного Cr-Ni эквивалента превышает 15 масс. % и полностью мартенситная при значениях менее 7 масс. %.

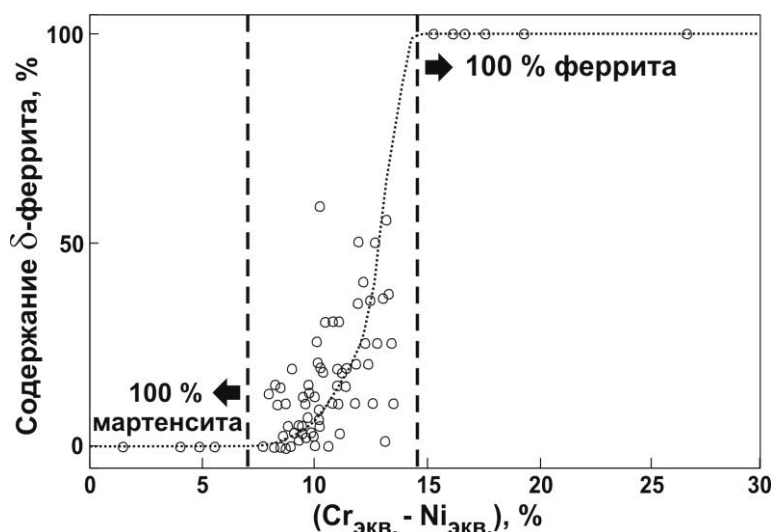


Рисунок 9 – Зависимость содержания δ -феррита в экспериментальных сталях от значения обобщенного Cr-Ni эквивалента

Из многочисленных параметров, характеризующих уровень легирования и электронное состояние стали (суммарная доля легирующих элементов, сумма валентных электронов на один атом, показатель баланса легированности, сумма электронов связи, значения стандартных решеточных констант) слабая связь обнаружена между суммарной молярной долей легирующих элементов и температурой A_{c1} (рис. 10а) и однотипная зависимость между решеточными константами (как для $G \cdot b^2$, так и для $G \cdot b^3$) и температурой A_{c1} (и в паре с ней – для T_{min}) (рис. 10б).

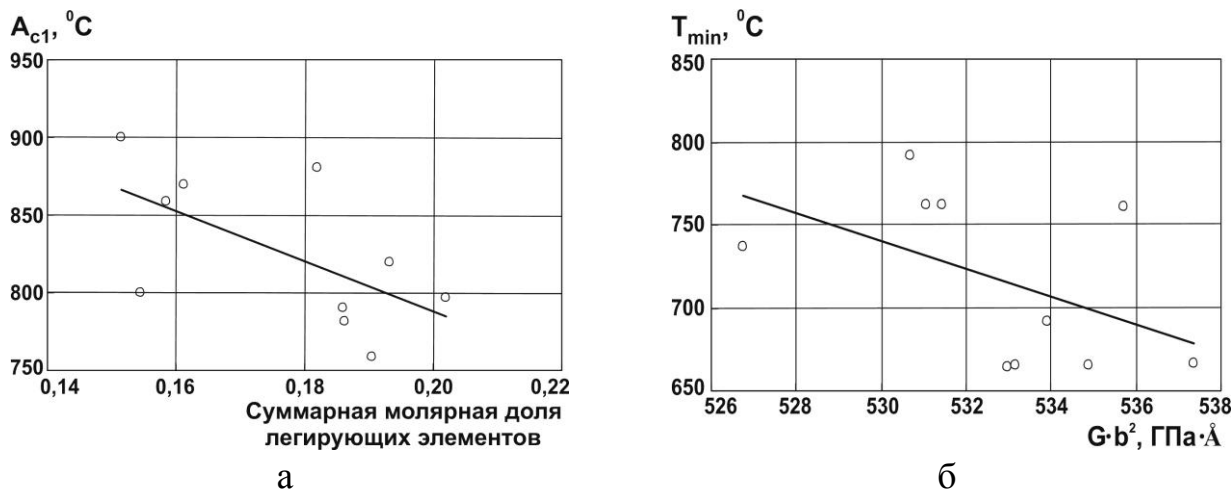


Рисунок 10 – Зависимость температуры A_{c1} и температуры «носа» С-образной кривой T_{min} от степени легирования (а) и решеточной константы энергии $G \cdot b^2$ (б)

Анализ полученных зависимостей показывает:

1. Распад переохлажденного аустенита по диффузионному механизму облегчается с повышением в структуре сталей содержания δ -феррита, снижением уровня легированности и увеличением доли ферритостабилизирующих элементов в их составе, что в совокупности приводит к снижению жаропрочности.

2. Все воздействия, приводящие к затруднению диффузионного распада аустенита, а именно: снижение температуры «носа» С-образной кривой и критической температуры A_{c1} , увеличение времени инкубационного периода, повышение сил связи в кристаллической решетке через увеличение решеточных констант будут приводить к повышению жаропрочности.

Заключительным этапом работы являлось экспериментальное обоснование применимости экспрессных методов испытаний, проведенных по схеме сжатия с использованием цилиндрических микрообразцов. С этой целью были сопоставлены механические характеристики, полученные при испытаниях на сжатие, с результатами контрольных испытаний на растяжение и проанализированы их воспроизводимость в различных условиях.

Экспериментально показано (рис. 11), что между пределами текучести, измеренными в испытаниях на сжатие и растяжение, на образцах после одинаковых термических обработок существует линейная зависимость с коэффициентом пропорциональности 1,3:

$$\sigma_{0.2}^{\text{при сжатии}} = 1,3 \cdot \sigma_{0.2}^{\text{при растяжении}}. \quad (3)$$

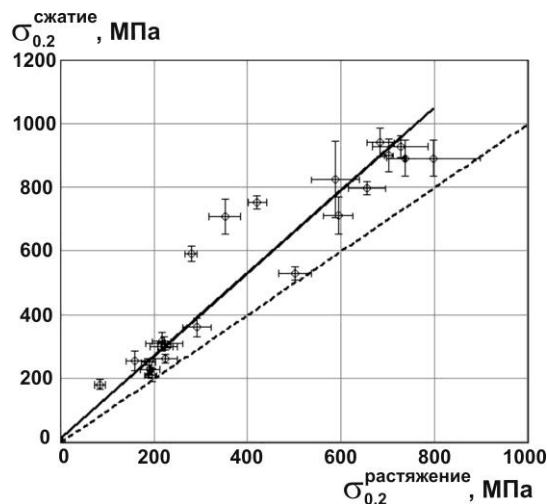


Рисунок 11 – Соотношение результатов по измерению предела текучести экспериментальных сталей при испытаниях на сжатие и растяжение в интервале температур 20-720 °С

При этом абсолютная разница между испытанием на сжатие и растяжение зависит от уровня прочности: с ростом предела текучести она нарастает. В то же время относительное различие, т.е. абсолютная разница, нормированная на значение предела текучести при сжатии, является постоянной величиной.

Сопоставление результатов механических испытаний на ползучесть, проведенных по схеме сжатия и растяжения, также показали достаточно хорошую сходимость (таблица 3, позиции 1 и 2). Однако в отличие от предела текучести данные по ползучести сопоставимы только в условиях, отвечающих металлу одной и той же плавки (таблица 3, позиции 1-2 и 3-5). Если плавки разные, то сопоставимость и повторяемость результатов для стали одной и той же марки непредсказуемы (таблица 3, позиции 6-8).

Таблица 3 – Характеристики ползучести при напряжении 120 МПа и температуре 700 °С при испытаниях на сжатие и растяжение сталей плавки 6 (09Х12ВЗБР) и 13 (15Х13Г2СФР), а также сталей трех повторных плавки (55-1, 55-2 и 55-3) с химическим составом, соответствующим промышленной стали ЭП-823

№ п/п	Материал	Метод испытания	Длительность испытания, ч	Скорость установившейся ползучести, %/ч
1	Сталь плавки 6 (09Х12ВЗБР)	Сжатие	10	0,057
2	Сталь плавки 6 (09Х12ВЗБР)	Растяжение	45	0,033
3	Сталь плавки 13 (15Х13Г2СФР), опыты 2012 г.	Сжатие	10	0,083
4	Сталь плавки 13 (15Х13Г2СФР), опыты 2015 г.	Сжатие	11	0,081
5	Сталь плавки 13 (15Х13Г2СФР), опыты 2016 г.	Сжатие	8	0,113
6	Сталь плавки 55-1 (аналог ЭП-823)	Сжатие	9,5	2,47
7	Сталь плавки 55-2 (аналог ЭП-823)	Сжатие	10	0,264
8	Сталь плавки 55-3 (аналог ЭП-823)	Сжатие	7,2	1,06

Исследование как пределов текучести, так и сопротивления ползучести на образцах, отличающихся продольной и поперечной ориентировкой вырезки по отношению к оси деформации, показало преимущество поперечных образцов на 15-20 % перед образцами продольного типа (таблица 4).

Таблица 4 – Сопоставление результатов по измерению предела текучести и сопротивления ползучести в зависимости от ориентировки образцов экспериментальных сталей

Сталь плавки 5 (12X12M2БФР)	Температура испытания			
	20 °С		720 °С	
Тип образцов	Поперечные	Продольные	Поперечные	Продольные
Предел текучести, МПа	824,4	729,8	246,2	207,7
Среднеквадратичное отклонение, МПа	10,4	19,7	9,97	9,27
Сталь плавки 40 (10X26ТД)	Температура испытания 700 °С			
	Поперечные		Продольные	
Скорость ползучести (%/ч) для напряжения 65 МПа	0,56		0,61	
Предел ползучести (МПа) при скорости ползучести 0,1 %/ч	55		47	

ВЫВОДЫ

1. Влияние всех видов и режимов термической обработки на структуру и механические свойства 12 %-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей определяется стабильностью переохлажденного аустенита, данные о кинетике превращения которого могут быть получены из анализа диаграмм изотермического распада. При длительном инкубационном периоде распада аустенита любая скорость охлаждения приводит к появлению только мартенсита, что не позволяет значимо влиять на предел текучести таких сталей путем изменения параметров термической обработки. В то же время малый инкубационный период дает классическое влияние термической обработки на структурно-механические характеристики.

2. В сталях с большим содержанием мартенсита (85-100 %) максимальное сопротивление ползучести имеют образцы после закалки, в сталях с содержанием δ -феррита на уровне 25 % и выше высокое сопротивление ползучести обеспечивает охлаждение с любой скоростью (режим закалки или нормализации), кроме медленного охлаждения с печью (режим отжига). При этом температура нагрева в аустенитную область может варьироваться в пределах от 1050 °С до 1150 °С, а температура и время последующего отпуска – в интервале 680-780 °С и от 2 до 10 ч без значимого влияния на характеристики жаропрочности.

3. Кратковременные механические свойства экспериментальных сталей с длительным инкубационным периодом распада аустенита (более 10 ч) являются преимущественно функцией их химического состава и в значительно меньшей степени функцией исходного структурного состояния и термической обработки.

4. Уменьшение прочностных характеристик экспериментальных сталей пропорционально повышению содержания феррита в их структуре. В стали с фиксированным химическим составом различие в механических свойствах для полностью мартенситной и ферритной структуры может достигать до двух раз.

5. Распад переохлажденного аустенита по диффузионному механизму облегчается с повышением в структуре сталей содержания δ -феррита, снижением уровня легированности и увеличением доли ферритостабилизирующих элементов в их составе, что в совокупности приводит к снижению жаропрочности.

6. Все воздействия, приводящие к затруднению диффузионного распада аустенита, а именно: снижение температуры «носа» С-образной кривой и критической температуры A_{c1} , увеличение времени инкубационного периода, повышение сил связи в кристаллической решетке через увеличение решеточных констант будут приводить к повышению жаропрочности.

7. Испытание микрообразцов по схеме сжатия позволяет определять предел текучести стали в интервале температур 20-720 °С и пересчитывать полученные значения в предел текучести, измеряемый при растяжении, по формуле:
$$\sigma_{0,2}^{\text{при сжатии}} = 1,3 \cdot \sigma_{0,2}^{\text{при растяжении}}.$$

8. Скорости ползучести для образцов стали одной марки и одной плавки при разных способах нагружения (растяжение или сжатие) имеют сходные значения, в то же время значения скорости ползучести для образцов стали одной марки, но разных плавок, даже при одном способе нагружения (сжатии) могут различаться на порядок.

9. Отработанная методика проведения испытаний на микрообразцах по схеме сжатия и ее аппаратное оформление обеспечивают получение воспроизводимых во времени характеристик жаропрочности.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. **Моляров А.В.** Анализ и прогнозирование физико-механических свойств реакторной стали методами искусственного интеллекта и прикладной статистики / Рачков В.И., Образцов С.М., Конобеев Ю.В., Соловьев В.А., Беломытцев М.Ю., Моляров А.В. // Атомная энергия. 2014. Т. 116. № 5. С. 259-261.

2. **Моляров А.В.** Влияние термической обработки на структуру и механические свойства 12 %-ной хромистой стали с нестабильным аустенитом / Беломытцев М.Ю., Козлов Д.А., Кузько Е.И., Моляров А.В., Носиров Т.Н. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 5. С. 374-379.

3. **Моляров А.В.** О соотношении жаропрочности и содержания феррита в 12 %-ных хромистых сталях с ферритно-мартенситной структурой / Беломытцев М.Ю., Образцов С.М., Моляров А.В. // Металлург. 2017. № 9. С. 46-51.

