

К. А. Ланская

ВЫСОКОХРОМИСТЫЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ СТАЛИ



К. А. Ланская

***ВЫСОКОХРОМИСТЫЕ
ЖАРОПРОЧНЫЕ
СТАЛИ***



Москва
„Металлургия“
1976

УДК 669.14.018.85

Высокохромистые жаропрочные стали. Ланская К. А. М., «Металлургия», 1976. 216 с.

На основании отечественных и зарубежных работ, а также результатов исследований, выполненных автором, в книге излагаются данные о жаропрочных высокохромистых легированных сталях, получивших широкое распространение в промышленности и разработанных в последнее время. Рассматриваются структурные и фазовые превращения, протекающие в этих сталях под влиянием высоких температур и длительных выдержек, влияние легирующих элементов на их структуру и свойства. Приводятся рекомендации по производству и применению этих сталей.

Книга предназначена для инженерно-технических работников металлургической и машиностроительной промышленности. Она может быть также полезна для научных сотрудников—металловедов, преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов соответствующих специальностей вузов.
Ил. 77. Табл. 55. Список лит.: 136 назв.

© Издательство «Металлургия», 1976

Л $\frac{31101-099}{040(01)-76}$ 96—76

Оглавление

Предисловие	4
Глава I	
Структурные и фазовые превращения	7
1. Превращения при охлаждении и нагреве ($\gamma \leftrightarrow \alpha$)	10
2. Изменение состава и структуры фаз при отпуске и старении	34
Глава II	
Влияние легирующих элементов на структуру и свойства стали	57
1. Углерод и азот	83
2. Хром	85
3. Никель и марганец	91
4. Кремний, алюминий и германий	93
5. Вольфрам и молибден	102
6. Ванадий	105
7. Кобальт	107
8. Бор	109
9. Примеси и добавки редкоземельных элементов (РЗМ)	117
Глава III	
Свойства некоторых высокохромистых сталей и области их применения	125
1. Стали 08X13 (0X13, ЭИ496), 12X13 (1X13, ЭЖ1), 20X13 (2X13, ЭЖ2)	136
2. Сталь 15X11МФ (1X11МФ)	144
3. Сталь 18X11МНФБ (2X11МФБН, ЭП291)	149
4. Сталь 15X12ВНМФ (1X12ВНМФ, ЭИ802, ЭИ952)	153
5. Сталь 14X12В2МФ (1X12ВМФ, 1X11В2МФ, ЭИ756)	160
6. Сталь 18X12ВМБФР (2X12ВМБФР, ЭИ993)	166
7. Сталь 15X12ВМ1БФР (ЭП752)	174
8. Сталь 12X8ВМ1БФР (ЭП505)	184
Глава IV	
Некоторые вопросы технологии производства высокохромистых сталей	195
1. Выплавка	195
2. Горячая обработка давлением (ковка, прокатка, прошивка)	202
3. Термическая обработка	208
4. Сварка	209
Список литературы	212

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основными направлениями развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы, принятыми на XXV съезде КПСС, предусматривается улучшение качества металла, расширение сортамента металлопродукции, увеличение производства высококачественной стали.

В современной технике непрерывно расширяется применение высокохромистых сталей. Это обусловлено в первую очередь развитием химического и энергетического машиностроения, а также других отраслей промышленности. Повышение рабочих температур и напряжений, использование агрессивных сред, например высокосернистого мазута в качестве топлива, ограничивает применение других сталей и делает необходимым применение высокохромистых сталей.

Высокохромистые стали в зависимости от содержания хрома делят на три группы. К первой группе относят стали мартенситного класса, содержащие до 10% Cr; ко второй группе — стали мартенсито-ферритного и мартенситного классов, содержащие 10—13% Cr, к третьей группе — ферритные стали с содержанием хрома более 13%. Эти стали ферритного класса не претерпевают фазовых превращений [1—3].

Из указанных трех групп сталей наибольшей прочностью и жаропрочностью обладают стали второй группы, содержащие 10—13% Cr. Первая группа сталей обладает более пониженной жаропрочностью, и основное применение стали этой группы находят в нефтяной промышленности, где рабочие давления и температура сравнительно невысокие. Стали третьей группы имеют низкую прочность и жаропрочность. Они применяются в основном как жаростойкие и коррозионно-стойкие для деталей, работающих при высоких температурах и не несущих больших нагрузок.

Повышение параметров пара, рост единичной мощности энергетических установок, увеличение их долговечности, а также использование в качестве топлива

высокосернистого мазута, продукты сгорания которого обладают высокой коррозионной агрессивностью, предопределили использование высокохромистых легированных сталей (10—13% Cr) и легированных хромистых сталей, содержащих 8% Cr.

Использование дешевых низколегированных сталей перлитного класса становится более ограниченным из-за их пониженной жаропрочности и жаростойкости.

Применение жаропрочных сталей аустенитного класса имеет ряд ограничений в связи с их высокой стоимостью, низкой теплопроводностью, высоким коэффициентом линейного расширения, плохой обрабатываемостью на металлорежущих станках и недостаточной жаростойкостью в продуктах сгорания высокосернистого мазута.

Использование 8 и 12%-ных хромистых легированных сталей, являющихся более жаропрочными и жаростойкими, чем низколегированные стали, а также более жаростойкими в продуктах сгорания мазута, чем аустенитные стали, весьма перспективно.

К положительным свойствам 8 и 12%-ных хромистых сталей можно отнести следующие [1, 2]:

при высоких значениях прочности высокая пластичность и ударная вязкость (последнее в том случае, если содержание структурно свободного феррита не превышает 10—15%);

удовлетворительная релаксационная стойкость;

высокая пластичность в условиях длительного разрыва;

стабильность структуры и свойств при длительных выдержках;

высокий декремент затухания;

пониженный коэффициент линейного расширения;

хорошие технологические свойства стали, позволяющие получать крупные поковки.

Высокая прочность и жаропрочность 12%-ных хромистых легированных сталей определяются структурным фактором — фазовым наклепом, наблюдающимся при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении по мартенситному механизму. Стабильность возникшей при этом мартенситной структуры определяется в свою очередь выделением карбидных ($M_{23}C_6$, NbC, VC и др.) и интерметаллидных фаз (фаз типа Лавеса) в процессе дисперсионного твердения, при отпуске и в процессе длительных нагревов по многочисленным дефектам кристаллической решетки, а также применением микролегирования поверхностно активными элементами.

В настоящее время известно большое число жаропрочных сталей с 8 и 12% хрома, легированных W, Mo, Nb, V и другими элементами, из которых благодаря их комплексу свойств изготавливают самые разнообразные детали: лопатки, трубы, крепеж, детали турбин и пр.

Не все эти стали в одинаковой степени освоены промышленностью, некоторые из них мало освоены, но представляют интерес для новой техники.

Автор надеется, что книга будет полезна инженерно-техническим и научным работникам, преподавателям, студентам и будет признателен за все критические замечания по материалам и содержанию настоящей книги.

Автор выражает глубокую признательность товарищам по работе — сотрудникам лаборатории жаропрочных сталей и сплавов Института качественных сталей ЦНИИЧМ — А. М. Корешковой, Э. Н. Горчаковой, Д. В. Кулаковой, Ю. В. Свистову за совместное проведение ряда исследовательских работ, результаты которых изложены в настоящей монографии. Автор благодарит Е. Ф. Яковлеву, Д. Н. Жаркову и О. Ф. Жаркову за выполнение фазового химического и рентгеноструктурного анализов.

Автор выражает глубокую благодарность А. Г. Рахштадту за ценные замечания, сделанные им при рецензировании рукописи.



СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

8—12%-ные легированные хромистые стали относятся к сталям мартенситного или мартенсито-ферритного класса, что в первую очередь зависит от их химического состава, а также режима термической обработки.

Основными структурными составляющими этих сталей, определяющими их свойства, являются: мартенсит, структурно свободный феррит и карбиды $M_{23}C_6$, M_7C_3 , NbC, VC и др. В процессе длительных выдержек при высоких температурах могут выделяться интерметаллидные фазы, которыми чаще всего бывают фазы Лавеса типа AB_2 : Fe_2Mo , Fe_2W , $Fe_2(W, Mo)$. Выделение фаз Лавеса также определяется химическим составом стали.

Далее будет подробно показано влияние различных структурных составляющих на такие свойства стали, как жаропрочность, длительная пластичность и ударная вязкость. Здесь же можно сказать, что проведенные испытания жаропрочности, а также анализ свойств применяемых в промышленности 8—12%-ных легированных хромистых сталей (гл. III) свидетельствуют, что основной структурной составляющей, обеспечивающей прочность и жаропрочность стали, является мартенсит (после соответствующего отпуска). Наличие в структуре стали более 10—15% феррита снижает жаропрочные свойства, пластичность стали как кратковременную, так и длительную, а также ударную вязкость на поперечных образцах.

Известно, что мартенситный механизм превращения $\gamma \rightarrow \alpha$, способствующий образованию кристаллов с большим количеством дефектов, обеспечивает высокую прочность. Это упрочнение получило название фазового наклепа. При сравнении наклепа, созданного фазовым $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращением и пластической деформацией, отмечается [4], что разница между ними не в температуре и скорости деформации, а в многократности деформации в процессе полиморфного превращения. Пластические сдвиги в случае фазового наклепа происходят в разных направлениях и приводят к равномерному накоплению дислокаций во всех системах скольжения. Указывается [4], что упрочнение, которое может быть достигнуто в результате фазового наклепа, примерно такое же, как и после холодной пластической деформации с обжатиями на 30—50%. Дефекты кристаллического строения, создан-

ные при фазовом наклепе, температурно более устойчивы, чем дефекты, возникающие в результате пластической деформации. В то же время известно, что мартенситная структура является метастабильной, особенно под влиянием длительных нагревов и тем более нагревов под напряжением. Так, например, использование 12%-ных хромистых сталей марок 12X13 и 20X13, имеющих структуру мартенсита, возможно до 500°С, выше этой температуры у указанных сталей жаропрочные свойства резко снижаются. Использование мартенситно-старееющих сталей типа марэджинг, имеющих высокую прочность при комнатной температуре (~200 кгс/мм²) и легированных Mo, Ni, Co, Ti, Al и другими элементами, при температурах свыше 500°С не представляется возможным. Эти стали быстро разупрочняются и мартенситная структура не сохраняется.

Нами совместно с З. Т. Кобозевой [5] были проведены исследования мартенситно-старееющей экономнолегированной Cr—Mo—V стали (типа 12X1MФ), содержащей никель в количестве 6% для обеспечения мартенситной структуры, а также титан и алюминий в тех количествах, которые обеспечивали бы выделение вторичных фаз. Ниже приведен состав исследованных сталей, %:

Стали	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Al	V
1	0,12	0,39	0,63	6,4	0,96	0,28	1,79	0,18
2	0,08	0,38	0,57	6,3	0,95	0,29	2,5	0,20

При отпуске в интервале температур 500—600°С в этих сталях происходит интенсивное старение с выделением частиц интерметаллидной фазы типа NiAl или NiTi с объемноцентрированной решеткой. Выделение частиц NiAl или NiTi в указанном интервале температур вызывает значительное упрочнение. Выделение фазы NiAl способствует большему упрочнению, чем фазы NiTi, не вызывая при этом охрупчивания. У стали с алюминием после отпуска при 600°С $\sigma_b = 167$ кгс/мм², $\sigma_{0,2} = 150$ кгс/мм², $\psi = 32\%$, $a_H = 3$ кг·см/см², а у стали с титаном $\sigma_b = 143$ кгс/мм², $\sigma_{0,2} = 135$ кгс/мм², $\psi = 18\%$ и $a_H = 0,5$ кгс·м/см². Испытания на длительную прочность показали, что высокие прочностные свойства, полученные в результате выделения частиц фазы NiAl или NiTi, длительное время сохраняются до температуры 500°С.

Таким образом, исследования показали, что упрочнение фазы типа Ni₃Ti, NiTi, NiAl в Fe—Cr—Ni стали не обеспечивает стабильности мартенсита в мартенситно-старееющих сталях при температурах выше 500°С. Легирование низколегированной Cr—Mo—V стали дополнительно никелем, титаном и алюминием не привело к ее упрочнению при высоких температурах. Наоборот, такого рода сталь обладает значительно более низкими жаропрочными свойствами, чем не содержащая указанных элементов.

Известно [6], что Cr—Mo—V сталь марки 12X1MФ после нормализации с 980°С и отпуска при 730—750°С, 3 ч имеет

пределы длительной прочности за 100 000 ч при 580°С 9 кгс/мм² и при 600°С 5,7 кгс/мм². После такого режима термической обработки структура стали состоит из сорбита и 40—60% феррита. В случае же закалки стали 12X1MФ с 980°С с охлаждением через воду в масло и проведения отпуска при 730—750°С, 3 ч пределы длительной прочности за 100 000 ч при соответствующих температурах выше, а именно: при 580°С 10 кгс/мм², а при 600°С 8,5 кгс/мм². В этом случае структура стали состоит только из сорбита [6]. В последнем случае превращение аустенита в мартенсит позволило создать тонкую субмикроскопическую неоднородность строения — малую величину субзерен, большую их разориентировку и большие искажения в решетке, благодаря чему было достигнуто наиболее полное использование сил межатомных связей.

Исследования показали, что упрочнение явилось результатом фазового наклепа и дисперсионного твердения при высокотемпературном отпуске, вызвавшем выделение высокодисперсных частиц карбидов ванадия, обеспечивающих сохранение (стабильность) дефектов, полученных в результате мартенситного превращения в течение длительного времени при высоких температурах. Высокодисперсные частицы термически устойчивых карбидов ванадия, закрепляя дефекты кристаллической структуры, препятствуют протеканию пластической деформации и задерживают процессы рекристаллизации, создавая тем самым более стабильную структуру.

Стабилизации структуры способствует также отпуск при повышенных температурах. Температура отпуска 730—750°С примерно на 130—150°С превышает рабочую температуру применения стали 12X1MФ.

Таким образом, упрочнение в стали 12X1MФ, так же как и в мартенситно-старееющих сталях, можно создать в два этапа: в результате мартенситного превращения при закалке — 1-й этап и дисперсионного твердения (при отпуске) — 2-й этап. Отпуск проводится при значительно более высоких температурах 730—740°С (а не при 400—500°С), и в этом случае выделяется более термически устойчивая фаза, чем интерметаллиды типа Ni₃Ti, NiTi, NiAl, а именно высокодисперсный карбид ванадия VC, стабилизирующий созданную на 1-м этапе мартенситную структуру.

Резюмируя вышесказанное, можно считать, что для жаропрочных сталей, т. е. сталей, работающих при высоких температурах и особенно рассчитанных на длительный срок службы, обязательным является легирование элементами, обеспечивающими выделение высокодисперсных и термически устойчивых фаз, имеющих высокую температуру выделения и способствующих повышению температуры рекристаллизации. Кроме того, необходимо, чтобы эти фазы выделялись по дефектам кристаллической решетки, в том числе по субграницам, стабилизируя (фиксируя) тем самым

созданную в процессе мартенситного превращения субструктуру и препятствуя разупрочнению и протеканию пластической деформации. Как было показано, к таким фазам относятся в первую очередь карбиды $M_{23}C_6$, ванадия и ниобия и, как далее будет показано, — интерметаллидная фаза Лавеса типа AB_2 .

Представляет интерес также и такое легирование, при котором выделение упрочняющих и стабилизирующих мартенситную структуру фаз происходит не одновременно, а последовательно, т. е. когда на смену одной фазы выделяется другая. Например, как будет показано далее, в 12%-ных хромистых легированных сталях при отпуске по дефектам кристаллической структуры выделяется карбидная фаза $M_{23}C_6$, легированная рядом элементов, повышающих ее стабильность (вольфрам, молибден), а затем в процессе длительных выдержек (старения) выделяется более термически устойчивая интерметаллидная фаза AB_2 .

В наиболее жаропрочных хромистых сталях присутствие карбидов ванадия и ниобия, сохраняющихся в течение длительного времени без изменения, способствует также стабилизации мартенситной структуры.

Ниже будут рассмотрены структурные и фазовые превращения, происходящие в сталях, в том числе и в 8—12%-ных хромистых сталях.

1. Превращения при охлаждении и нагреве ($\gamma \rightleftharpoons \alpha$)

Основными видами фазовых превращений, протекающих в сталях, в том числе и высокохромистых, являются:

1) полиморфное превращение, в частности происходящее при охлаждении—превращение мартенситного типа;

2) эвтектоидный распад и образование твердого раствора из эвтектоидной структуры;

3) распад пересыщенных твердых растворов (старение, отпуск мартенсита) и растворение выделившихся фаз в твердом растворе.

Полиморфные превращения могут протекать как по диффузионному («нормальному»), так и бездиффузионному (мартенситному) механизму, а остальные два вида превращения — только по диффузионному.

Промежуточный механизм превращения, когда превращение аустенита ($\gamma \rightarrow \alpha$) происходит в промежуточной области по мартенситному механизму и связано с диффузионным перераспределением концентраций углерода [7], в высокохромистых сталях не наблюдается.

Так, в стали с 0,12—0,16% С и 13% Cr в температурном интервале между 500°С и температурой мартенситной точки даже при очень длительных выдержках промежуточное превращение отсутствует.

При «нормальном» превращении рост зерна феррита подобен росту зерен при рекристаллизации (так называемый неупорядо-

ченный рост). В этом случае переход атомов через границу не имеет строго закономерного и направленного характера, и поэтому на полированной поверхности образца рельеф при таком виде превращения не образуется. Кристаллы α -фазы имеют полиэдрическую форму.

Бездиффузионное мартенситное превращение происходит по сдвиговому механизму. Главной определяющей чертой мартенситного превращения, согласно Г. В. Курдюмову, является его механизм, сущность которого состоит в закономерной (кооперативной) перестройке кристаллической решетки, сопровождающейся упругоупорядоченным расположением атомов на границе возникающей фазы и приводящей к направленному макроскопическому смещению — сдвигу. При мартенситном превращении диффузия атомов металла и углерода отсутствует, атомы смещаются друг относительно друга на расстояния, не превышающие межатомные. Возможность реализации такого механизма определяется упругостью материала и температурным интервалом протекания фазового превращения. Мартенситное превращение, как и другие фазовые превращения, протекает путем образования зародышей и их дальнейшего роста.

Структурные изменения, кинетика мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения и структура кристаллов мартенсита наиболее подробно изучены на железоникелевых сплавах Г. В. Курдюмовым с сотрудниками, а также во многих зарубежных и отечественных работах [8].

Одной из главных причин повышенного интереса к этим сплавам являлось то, что изменение содержания никеля позволяло легко варьировать в широком температурном интервале начало прямого и обратного $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ -превращения.

Установлено, что в системе Fe—Ni при содержании никеля до 4—8% (если не прибегать к очень большим скоростям охлаждения) происходит «нормальное» $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение, при котором образуются кристаллы полиэдрической формы с относительно малой плотностью дислокаций. При содержании никеля свыше 8% при скоростях охлаждения, отвечающих закалке, превращение, протекающее «нормальным» путем, заменяется мартенситным, при котором из γ -твердого раствора образуется α -твердый раствор той же концентрации.

Кинетика мартенситного превращения в Fe—Ni сплавах существенно изменяется от температуры начала образования мартенсита [8]. Для сплавов, имеющих мартенситную точку выше или вблизи комнатной температуры (при никеле менее 25%), характерно вялое протекание начальной стадии $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. В этих сплавах аустенит при охлаждении полностью превращается в мартенсит. Кристаллы мартенсита в этом случае не имеют четко выраженной пластинчатой или игольчатой формы, рельеф на поверхности шлифа выражен слабо. Исследование кинетики $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в двойном сплаве Ni16 показало, что при

300° С превращение протекает сначала вяло, а затем скорость его возрастает и в течение 60 мин образуется около 40% α -фазы. При температуре 230° С наблюдается «атермическое» мартенситное превращение. Это свидетельствует, что в Fe—Ni сплавах с мартенситной точкой выше комнатной температуры возможно изотермическое образование мартенсита. Изотермический характер образования аустенита был установлен Л. И. Коган, Г. А. Файвилович и Р. И. Энтиным при более высоких температурах (600—700° С) на сплавах, содержащих 7—8% Cr, 3% Ni и весьма малое количество углерода (0,002%). Мартенситный характер наблюдаемого при столь высоких температурах превращения подтверждается возникновением игольчатого рельефа на полированной поверхности шлифа и характерной для мартенситного превращения зависимостью степени превращения от температуры изотермической выдержки. Указанные авторы отмечают, что характерной чертой этого превращения является очень малая скорость роста пластин α -фазы, равная 10^{-4} — 10^{-6} мм/с, что на 10—12 порядков меньше скорости роста пластин мартенсита [8].

Для сплавов, имеющих мартенситную точку ниже комнатной температуры (например, с содержанием Ni > 30%), характерна «взрывная» кинетика, когда за чрезвычайно малый промежуток времени образуется значительное количество мартенситной фазы. Установлено, что температура «взрыва» не является характерной для данного состава сплава, а зависит от различных факторов (предшествующей температуры деформации, величины аустенитного зерна и т. д.).

Микроструктура кристаллов мартенсита железоникелевых сплавов, образовавшихся при температуре выше комнатной, отличается от образовавшихся при температурах ниже комнатной.

Структура Fe—Ni мартенсита, образовавшегося при температуре выше комнатной (20° С), отличается от игольчатого и его принято называть «массивным». Для массивного мартенсита характерно «зубчатое» строение границ зерен. Аналогичную микроструктуру наблюдали при исследовании кристаллов мартенсита безуглеродистого нелегированного железа после закалки с высоких температур [8]. На полированной поверхности шлифов с «зубчатым» строением границ зерен после специального травления было обнаружено, что аустенитное зерно состоит из нескольких фрагментов. Фрагменты в свою очередь состоят из кристаллов мартенсита, имеющих форму пластин или реек. Внутренняя структура кристаллов «массивного» мартенсита имеет дислокационное строение, мало отличающееся от структуры кристаллов мартенсита низко- и среднеуглеродистых сталей.

Для структуры Fe—Ni сплава, образовавшейся при температуре ниже комнатной, характерны крупные кристаллы мартенсита в виде игл. В этом случае на поверхности шлифа образуется рельеф с четко выраженными границами. Кристаллы мартенсита

в этом случае имеют частично или полностью двойниковую структуру, а не дислокационную.

Однако, несмотря на изменение внутренней структуры кристаллов мартенсита: дислокационной (при содержании Ni до 25%) на двойниково-дислокационную (при содержании Ni > 30%), т. е. при содержании никеля от 4 до 32%, твердость железоникелевых сплавов с мартенситной структурой остается одинаковой и не изменяется. Значительное увеличение содержания никеля не оказывает влияния на прочность мартенсита [8].

При нагреве в Fe—Ni сплавах обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение, так же как и прямое $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение, может протекать «нормальным» и мартенситным путем [8]. В сплавах с 5—10% Ni температура квазиравновесного перехода находится настолько высоко, что обратный переход по мартенситному механизму не может быть реализован. Превращение в этих сплавах протекает «нормальным» путем. В сплавах, содержащих никель в количестве 25% и более, при малых скоростях нагрева обратное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$ происходит по мартенситному механизму. Предполагается, что для сплавов со средним содержанием никеля 10—20% может наблюдаться наложение двух механизмов превращения. Однако считается [8], что возможность преимущественной реализации того или иного механизма зависит не только от содержания никеля, т. е. от температурного интервала превращения, но и от скорости нагрева. При очень больших скоростях нагрева возрастает вероятность протекания бездиффузионного мартенситного превращения.

В Fe—Cr, Fe—Cr—C и других более сложнелегированных сплавах превращение аустенита может протекать по вышеуказанным механизмам, что определяется содержанием хрома, углерода и условиями проведения охлаждения.

Исследования высокохромистой стали [9], в которой содержание хрома в растворе было в пределах 4—10%, показали, что величины параметров решетки хромистого мартенсита мало отличаются от параметров решетки мартенсита в углеродистых сталях. Поэтому практически зависимость осей c и a мартенсита от содержания углерода может быть распространена и на легированные стали.

Рассмотрим структурные и фазовые превращения, протекающие в хромистых сталях при охлаждении и нагреве.

На рис. 1 приведены диаграммы состояния сплавов в зависимости от содержания хрома и углерода. Как следует из этих диаграмм, увеличение содержания хрома сужает γ -область, увеличивает области δ и $\delta + \gamma$, смещает эвтектидную точку в сторону более низкого содержания углерода и переводит ее в область более высоких температур. Влияние содержания хрома более подробно рассмотрено в гл. II.

Согласно этим диаграммам, последовательность образования фаз при охлаждении от жидкого состояния до 600° С в интересую-

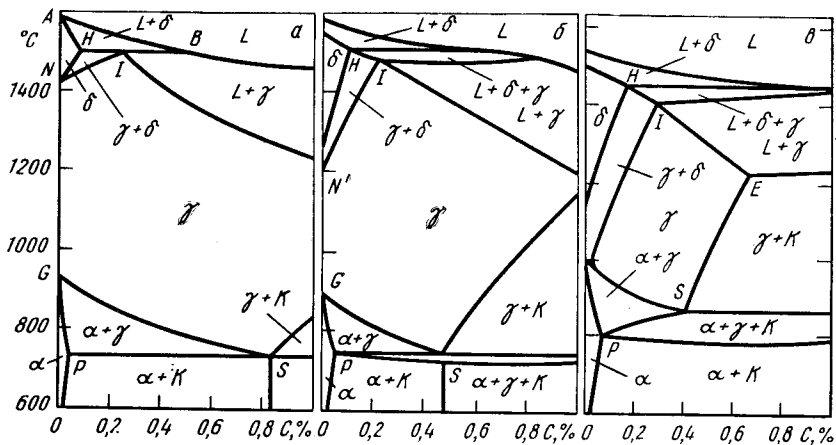
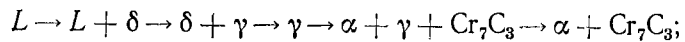


Рис. 1.

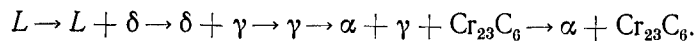
Диаграмма состояния сплавов, содержащих до 1% С:

а — 0; б — 6; в — 12% Сг

щих нас 6- и 12%-ных нелегированных хромистых сталях при постоянном содержании углерода 0,1—0,2% следующая: для 6%-ной хромистой стали



для 12%-ной хромистой стали



В первую очередь начинает выкристаллизовываться высоко-температурная ферритная фаза — δ-феррит, однако далее он претерпевает полное превращение в γ-фазу (аустенит). Аустенит в свою очередь с понижением температуры частично распадается на феррит. В 6%-ной хромистой стали после полного охлаждения в структуре будут наблюдаться только мартенсит и карбиды, в то время как в 12%-ной хромистой стали наряду с мартенситом и карбидами присутствует структурно свободный феррит, но образовавшийся уже из аустенита. Последний в отличие от δ-феррита принято называть α-ферритом.

Рентгенографическими исследованиями [10] было показано, что кристаллографическая структура δ-железа та же, что и α-железа, а именно о. ц. к. структура.

δ-феррит является высокотемпературной аллотропической модификацией α-железа и существует при температурах выше 1390°С. Как известно, в углеродистых и низколегированных сталях δ-феррит при комнатной температуре не наблюдается. Однако в высокохромистых сталях он может встречаться при комнатной температуре. Введение хрома, как и других элемен-

тов, которые способствуют образованию феррита, понижает минимальную температуру устойчивости δ-феррита, замедляет превращение этого феррита в аустенит, благодаря чему он сохраняется до комнатной температуры.

Для литой стали 12% Сг—Мо—W—V экспериментально было показано, что количество выделившегося из жидкой фазы δ-феррита определяется скоростью кристаллизации [11]. Чем больше скорость затвердевания стали, тем меньше δ-феррита выделяется из жидкой фазы и, наоборот, чем меньше скорость охлаждения, тем больше выделяется δ-феррита.

Дальнейшие структурные превращения в твердом состоянии и в первую очередь количество структурно свободного δ-феррита, фиксируемого при 20°С, определяются также скоростью охлаждения. При малых скоростях охлаждения количество δ-феррита уменьшается и его полное превращение в аустенит, согласно диаграмме состояния, может произойти только при очень малых скоростях охлаждения. При больших скоростях охлаждения превращения δ-феррита в аустенит не происходит.

Так, при скорости охлаждения в твердом состоянии ~300°С/с [11] превращение δ-феррита в аустенит не успело произойти и количество δ-феррита в этом случае было примерно такое же, как после затвердевания. При такой большой скорости охлаждения не успело произойти также превращение аустенита в α-феррит и выделение карбидов.

При скорости охлаждения в твердом состоянии ~35°С/ч выделяющийся из жидкой фазы при медленном охлаждении δ-феррит претерпевает (в области δ + γ) только частичное превращение в аустенит, и поэтому в структуре наблюдается достаточно большое его количество. При уменьшении скорости охлаждения до ~5°С/ч в структуре наблюдаются только отдельные разобценные участки δ-феррита. В этой же работе показано, что при дальнейшем охлаждении со скоростью ~7°С/ч при температурах ниже точки A_3 аустенит превращается в α-феррит. При этом α-феррит зарождается на границах имеющих участки δ-феррита и аустенита, т. е. на межфазных границах. Дальнейший рост α-феррита с понижением температуры происходит за счет уменьшения количества участков аустенита. Последующее охлаждение с той же скоростью в интервале температур от 750 до 700°С приводит к заметному росту α-феррита, однако и в этом случае участки δ-феррита сохраняются. Твердость α- и δ-феррита одинакова. Частицы карбидов, выделяющиеся при этом, наблюдаются на участках δ-феррита преимущественно по границам этих участков, в то время как участки α-феррита свободны от карбидов. Это указывает на то, что α-феррит, образовавшийся при превращении аустенита, содержит значительно меньше углерода, чем δ-феррит, выделяющийся из расплава [11].

Таким образом, структура 12%-ной хромистой стали, полученная при медленном охлаждении от начала затвердевания до пол-

ного охлаждения, состоит из крупных участков δ -феррита, карбидов, мартенсита и α -феррита. Последующий нагрев стали с такой структурой до температур, отвечающих γ -области, с дальнейшим быстрым охлаждением не устраняет участков δ -феррита, которые чаще всего наблюдаются в виде сетки.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что наилучшими условиями для получения однородной структуры мартенсита без участков структурно свободного δ - и α -феррита или структуры с минимальным их количеством является быстрое охлаждение стали из расплава (от ~ 1350 до 1100°C) и последующее медленное охлаждение (до 1100°C и ниже) уже в твердом состоянии.

Последующей термической обработкой можно регулировать в структуре содержание δ -феррита и влиять на его форму и распределение.

Исследованиями структурных превращений, протекающих в 12%-ных хромистых сталях при нагреве, показано, что для этих сталей существует температурный интервал, в котором можно получить структуру без феррита или с минимальным его содержанием, выше и ниже этого интервала содержание феррита увеличивается.

В работе [11] показано влияние температуры и длительности нагрева образцов из стали 12% Cr—W—Mo—V, имеющих мартенсито-ферритную структуру с различным количеством структурно свободного феррита. Нагрев образцов производили при температуре от 800 до 1250°C с длительностью от 2 до 150 ч. Микроструктурный анализ показал, что при нагреве на 800°C в процессе выдержки произошло интенсивное выделение мелкодисперсных карбидов в участках δ -феррита, при этом участки δ - и α -феррита не изменялись. При нагреве на 820°C наблюдается незначительное превращение α -феррита в аустенит, а при нагреве на 850°C уже наблюдается значительное превращение α -феррита в аустенит, однако в этом случае сохраняется небольшое количество α -феррита. При нагреве на 890°C происходит полное превращение α -феррита в аустенит, но участки δ -феррита остаются без изменения. Увеличение выдержки при 890°C до 20 ч не сказывается на изменении размера участков δ -феррита. Дальнейший достаточно продолжительный нагрев до 890 — 1100°C (область γ) с последующим охлаждением на воздухе приводит к заметному уменьшению количества δ -феррита. При небольшом исходном количестве δ -феррита (до 1%) выдержка до 20 ч при 950°C приводит к полному устранению δ -феррита. С увеличением температуры нагрева от 950 до 1100°C время, необходимое для устранения δ -феррита, уменьшается. При нагреве до температуры 1000°C и выдержке в течение 20 ч при содержании δ -феррита в исходном состоянии до 5% он полностью устраняется. Повышение температуры нагрева до 1150°C вновь вызывает увеличение содержания δ -феррита в стали, так как при нагреве на указанную темпе-

ратуру сталь будет находиться уже в области, где в равновесии находятся два твердых раствора $\delta + \gamma$. Повышение температуры свыше 1150°C приводит к дальнейшему увеличению содержания δ -феррита.

δ -феррит является метастабильной фазой и в зависимости от его пересыщения при повторных нагревах (отпуске и старении) могут выделяться карбиды и интерметаллиды.

Е. Е. Левиным локальным спектральным анализом образцов из стали 12% Cr—Mo—W—V установлено следующее распределение легирующих элементов (% по массе) между δ -ферритом и мартенситом.

Элемент	δ -феррит	Мартенсит	Содержание элементов в стали
Cr	12,8	11,2	12,0
Mo	0,8	0,5	0,6
W	1,5	0,7	1,0
V	0,38	0,14	0,3
Ni	0,6	0,9	0,8

На количество δ - и α -феррита в 12%-ных хромистых сталях большое влияние оказывают легирующие элементы, которые могут способствовать сужению или расширению областей γ и $\delta + \gamma$, а следовательно, увеличению или уменьшению содержания δ -феррита. Большое влияние в первую очередь оказывает углерод, который способствует расширению γ -области и увеличению содержания карбидов в стали.

Превращение при охлаждении высокохромистых сталей из γ -области в изотермических условиях и при непрерывном охлаждении показало высокую стабильность аустенита, критическая скорость закалки мала, благодаря чему эти стали закаляются при охлаждении на воздухе.

Превращение аустенита в высокохромистых сталях определяется содержанием в нем углерода и легирующих элементов и может протекать «нормальным» путем или по мартенситному механизму.

В 6—8%-ных хромистых сталях превращение аустенита при охлаждении на воздухе протекает в одной низкотемпературной области с образованием только мартенсита, в 12%-ной хромистой стали, низкоуглеродистой или легированной ферритообразующими элементами, превращение протекает в двух областях: высокотемпературной и низкотемпературной с образованием мартенсита и α -феррита.

На рис. 2 приведены диаграммы превращения аустенита при непрерывном охлаждении 7- и 12%-ных хромистых легированных сталей (0,5% Mo; 0,5% W; 0,2% V; 0,3% Nb) (рис. 2, б, в), а также для сравнения 12%-ной хромистой нелегированной стали и стали типа ЭИ756 ($\sim 0,8\%$ Mo, 2% W). Как видно, в 12%-ных хромистых сталях независимо от легирования характер превращения

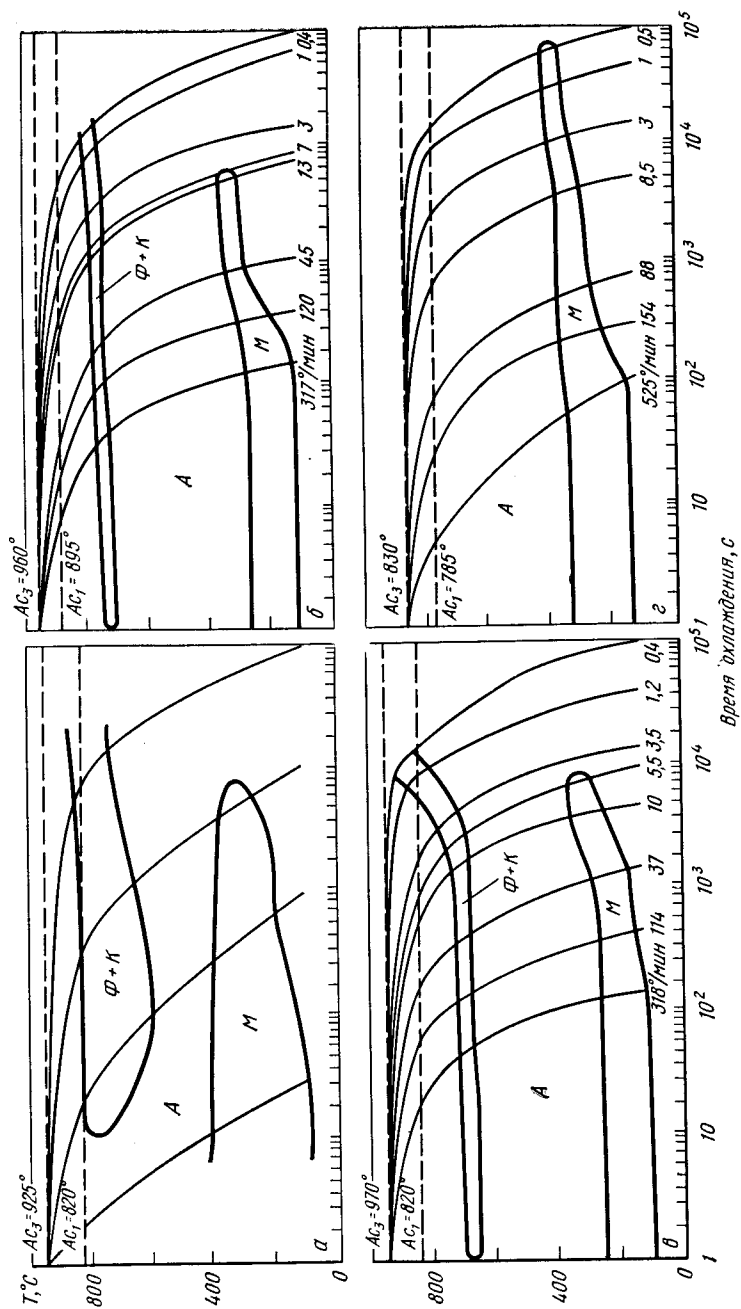


Рис. 2.

Термокинетические диаграммы превращения аустенита при непрерывном охлаждении сталей с 12 и 8% Cr:

а — 12Х13 (ЭЖ1); б — 18Х12ВМБФР (типа ЭИ993); в — 14Х12ВМФ (типа ЭИ756); г — 12Х8М1БФР (ЭП505)

аустенита такой же, как и в 12%-ной нелегированной стали. При легировании 12%-ной хромистой стали повышаются критические точки и сужается мартенситная область превращения. Первый эффект свидетельствует о том, что температура нормализации или закалки для этих сталей должны быть повышены.

В исследованных сталях существует верхняя область превращения переохлажденного аустенита в интервале температур 700—750° С, в которой выделяется α -феррит, и нижняя — в интервале 150—250° С, в которой аустенит превращается в мартенсит по бездиффузионному механизму. Следует отметить, что при малых скоростях охлаждения $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение протекает только в верхней области, в результате чего образуется ферритная структура с малой плотностью дислокаций и карбидами по границам зерен.

Уменьшение содержания хрома с 12 до 7% (см. рис. 2) приводит к тому, что превращение протекает в одной низкотемпературной области, лежащей в интервале температур 150—350° С. При небольших скоростях охлаждения эта область располагается в интервале 300—400° С, и получающаяся в результате такого охлаждения структура ближе к структуре бейнита, а не к структуре мартенсита.

Если сравнивать жаропрочные свойства 7- и 12%-ных хромистых сталей аналогичного легирования, то преимущество остается за сталями, легированными 12% хрома. Так, например, пределы длительной прочности за 10 000 и 100 000 ч при 565 и 620° С сталей 12% Cr—Mo—W—V—Nb и 8% Cr—Mo—W—V—Nb следующие:

	565° С $\sigma_{д. п 10 000}$	565° С $\sigma_{д. п 100 000}$	620° С $\sigma_{д. п 10 000}$	620° С $\sigma_{д. п 100 000}$
12%-ная сталь	—	18*	—	11,5
8%-ная сталь	16	13,5	8,5	6,8

* Температура 585° С.

Снижение жаропрочности 6—8%-ных хромистых сталей связывают с присутствием в них недостаточно термически устойчивого тригонального карбида M_7C_3 по сравнению с более устойчивым кубическим карбидом $M_{23}C_6$, присутствующим в стали с содержанием 12% хрома [12]. В то же время известно, что в процессе отпуска тригональный карбид хрома постепенно заменяется кубическим по схеме: метастабильный тригональный карбид насыщается хромом, затем этот карбид растворяется и начинают возникать зародыши более стабильного карбида $M_{23}C_6$. Таким образом, в течение длительных нагревов возможна замена карбида M_7C_3 на карбид $M_{23}C_6$. Наши данные фазового химического и рентгеноструктурного анализов показывают, что в стали 12Х8М1ФБР (ЭП505) присутствует карбид $M_{23}C_6$ уже после отпуска при 720° С длительностью 3 ч, но содержание этого кар-

бида значительно меньше, чем в стали 15X12M1ФБР (ЭП752) (табл. 54, 58). О наличии в 7—8%-ных хромистых легированных сталях с 0,10—0,15% С карбида $M_{23}C_6$ также свидетельствуют данные табл. 1, 2. Установлено, что жаропрочные свойства (время до разрушения при испытании при 600°C , $\sigma = 10 \text{ кгс/мм}^2$ и $\sigma = 15 \text{ кгс/мм}^2$) определяются режимом термической обработки, т. е. структурой стали. В том случае, когда стали подвергали отжигу с последующим медленным охлаждением (табл. 2), т. е. когда структура представляет собой феррит с карбидами, время разрушения у сталей с 7—8% Cr и 12% Cr одинаковое, в случае же проведения закалки или нормализации преимущество по времени до разрушения наблюдается у сталей с 12% Cr.

Повышение температуры нормализации с 980 до 1050°C не приводит к появлению в структуре δ -феррита и способствует увеличению времени до разрушения благодаря большему фазовому наклепу.

Вышесказанное позволяет утверждать, что положительное влияние на жаропрочность (также и на кратковременную прочность) повышенного содержания хрома связано с увеличением фазового наклепа, а также с упрочнением большим количеством карбидной фазы ($M_{23}C_6$).

В стали с 12% Cr мартенситное превращение протекает при температуре на 100°C ниже, чем в стали с 7% Cr. При таком переохлаждении аустенита, вероятно, формируется структура с большим числом дефектов кристаллического строения, что в свою очередь оказывает влияние на процесс формирования

Таблица 1. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ВРЕМЯ ДО РАЗРУШЕНИЯ 7- и 12%-ной ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ. ТЕМПЕРАТУРА ИСПЫТАНИЯ 600°C , $\sigma = 15 \text{ кгс/мм}^2$

Легирование стали	Время до разрушения, ч			
	нормализация $980^\circ\text{C} + 740^\circ\text{C}$, 2 ч	нормализация $1050^\circ\text{C} + 740^\circ\text{C}$, 2 ч	закалка в масле $1050^\circ\text{C} + 740^\circ\text{C}$, 2 ч	отжиг при 980°C
7% Cr—V	24	—	23	17
7% Cr—Mo	388	1 572	952	6
7% Cr—Mo—V	213	956	—	29
7% Cr—Mo—W—V	321	905	—	10
7% Cr—Mo—W—V—Nb	559	—	—	102
7% Cr—Mo—W—V с N	—	308	343	36
12% Cr—Mo—W—V с N	1 940	2 543	—	20
12% Cr—Mo—W—V—Nb	19 876	20 526	26 700	16
12% Cr—Mo—W—Nb	7 073	9 937	7 027	45
12% Cr—Mo—W—V	3 373	4 042	5 981	16

Таблица 2. ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ИЗМЕНЕНИЕ ВРЕМЕНИ ДО РАЗРУШЕНИЯ 7- и 12%-ных ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ В ОТОЖЖЕННОМ СОСТОЯНИИ ПРИ 980°C , ОХЛАЖДЕНИЕ С $v = 10^\circ\text{C/ч}$, ТЕМПЕРАТУРА ИСПЫТАНИЯ 600°C , $\sigma = 10 \text{ кгс/мм}^2$

Легирование стали	Время до разрушения, ч	Фазовый состав, по данным рентгеновского анализа
7% Cr—V	26	$M_{23}C_6 + VC$
7% Cr—Mo	217	$M_{23}C_6 + Mo_2C$
7% Cr—Mo—V	209	$M_{23}C_6 + VC$
7% Cr—Mo—W—V	232	$M_{23}C_6 + VC$
7% Cr—Mo—V—Nb	4418	$M_{23}C_6 + NbC + VC$
7% Cr—Mo—W—V с N	234	$M_{23}C_6 + VN$
12% Cr—Mo—W—V с N	946	$M_{23}C_6 + VN$
12% Cr—Mo—W—V—Nb	280	$M_{23}C_6 + NbC + VC$
12% Cr—Mo—W—Nb	2280	$M_{23}C_6 + NbC + VC$
12% Cr—Mo—W—V	1148	$M_{23}C_6 + Fe_2W$

выделяющихся частиц карбидной фазы и на механизм упрочнения при старении.

Кроме того, выделяющийся в большем количестве карбид $M_{23}C_6$ блокирует большее число дислокаций, способствуя тем самым стабилизации, полученной в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения мартенситной структуры.

Кинетика мартенситного превращения в хромистых сталях не изучалась, хотя, вероятно, можно считать, что она будет подобна кинетике в железоникелевых сплавах, у которых мартенситная точка находится выше комнатной температуры и образуется «массивный» мартенсит.

Кривые изменения твердости двух аналогичных сталей с 7 и 12% Cr (рис. 3) свидетельствуют, что независимо от содержания хрома превращения при нагреве в интервале температур $300—1250^\circ\text{C}$ в этих сталях протекают одинаково. Однако, как было показано ранее, благодаря большему переохлаждению аустенита в стали, содержащей 12% Cr, достигается большее упрочнение (значения твердости более высокие), чем в стали с 7% Cr, но при этом у стали с 12% Cr интервал разупрочнения более широкий и разупрочнение значительнее.

О допустимом содержании структурно свободного феррита (δ и α) в 12%-ных хромистых сталях в литературе нет единого мнения.

В работах, посвященных исследованию механических свойств, отмечается, что содержание феррита в стали должно быть минимальным и не превышать 10—15%, так как при большем содержании феррита происходит снижение прочности, жаропрочности

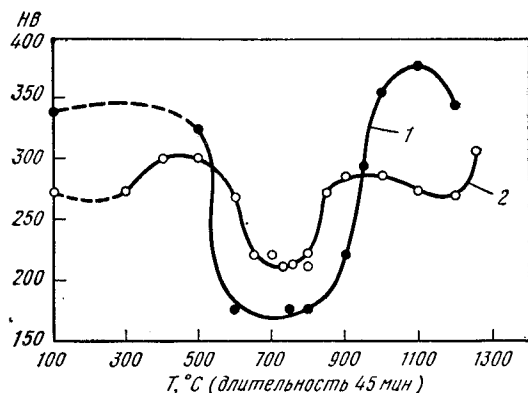


Рис. 3.
Влияние температуры нагрева на твердость стали 1Х12ВМФБР (1) и 1Х8ВМФБР (2)

и ударной вязкости на поперечных образцах [13—15]. В то же время в работах, посвященных исследованию деформируемости в горячем состоянии, указывается, что стали с таким содержанием феррита обладают пониженной деформируемостью, а наилучшей деформируемостью обладают стали со структурой феррита. Однако в отношении деформируемости ферритных сталей в холодном состоянии имеются однозначные данные, указывающие, что такие стали плохо деформируются и подвержены растрескиванию. Подогрев на 150—250°С улучшает их деформируемость.

В работе [16] показано, что деформируемость 12%-ных хромистых легированных сталей с аустенитной структурой хуже, чем деформируемость этих же сталей, но имеющих наряду с аустенитной структурой также феррит. Наличие феррита улучшает деформируемость и уменьшает склонность к горячим трещинам.

Н. С. Алферовой показано, что в горячем состоянии максимальной пластичностью обладают чисто ферритные стали со структурой α -твердого раствора; у таких сталей пластичность во много раз выше, чем у стали чисто аустенитной [17]. Высокую пластичность в горячем состоянии Н. С. Алферова объясняет большой скоростью диффузионных процессов в решетке α -твердого раствора, а следовательно, и более эффективным проявлением процессов отдыха и рекристаллизации при горячей деформации, что обеспечивает возможность более полного развития пластической деформации. Весьма высокая в горячем состоянии пластичность ферритной основы понижается при появлении даже небольших количеств аустенита, а малые количества весьма пластичного феррита, вкрапленного в менее пластичную аустенитную матрицу, также понижают ее пластические свойства. На рис. 4 показана зависимость изменения пластичности (числа кручений до разрушения) от температуры и содержания γ -фазы в стали 15Х6СЮ ($\leq 0,15\%$ С; 1,2—1,8% Si; $\leq 0,5\%$ Mn; 5,5—7% Cr; $\leq 0,3\%$ Nb; 0,7—1,1% Al) [17]. Для этой стали характерен минимум пластичности, обусловленный наличием полиморфных превращений в зоне температур обработки давлением.

При высоких температурах сплавы с ферритной структурой менее прочны, но более пластичны, чем аустенитные стали; появление аустенита в ферритной основе можно рассматривать как образование в пластичной матрице «жесткого» включения, тормозящего развитие деформации и являющегося концентратором напряжений.

В то же время появление феррита в аустенитной основе можно рассматривать как образование менее прочного, но более пластичного включения в сравнительно жесткой основе. Отрицательное влияние включений пластичной фазы — феррита, вероятно, можно объяснить с позиций механизма разрушения материалов с гетерофазной структурой, а именно локализацией деформации в пластичной составляющей, заблокированной окружающей более жесткой основой. Неоднородность структуры в виде включений аустенита в ферритной основе или феррита в аустените должно вызывать и неоднородность деформации с локальными перенапряжениями, что в свою очередь понижает пластичность стали при обработке давлением [17].

Оценка технологической пластичности методом горячего скручивания нержавеющей и жаростойких сталей, проведенная в работе [18], подтвердила данные Н. С. Алферовой. Наиболее высокой пластичностью обладают стали со 100%-ной ферритной структурой. Наличие в аустенитной стали 15—20% α -фазы или такого же количества аустенита в ферритных сталях понижает пластические свойства в 1,5—2,5 раза. Объяснение этому автор работы [18] видит в различии физико-механических свойств α - и γ -твердых растворов, в частности в неодинаковой кинетике их упрочнения и разупрочнения в процессе деформации, что создает локальные напряжения, приводящие к более быстрому разрушению двухфазных сталей при горячей деформации по сравнению с однофазными.

В работе [20] указано, что пластичность стали типа 2Х13МВБФ, содержащей 5—10% структурно свободного феррита

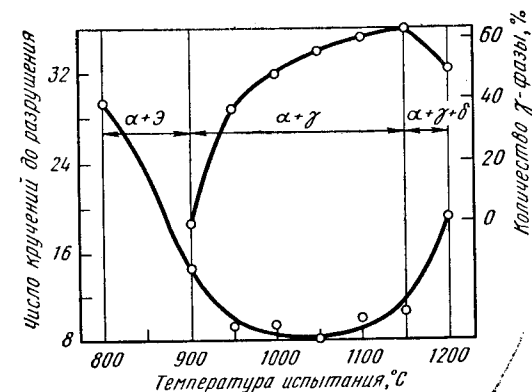


Рис. 4.

Зависимость изменения пластичности (числа кручений) от температуры испытания (нижняя кривая) и количества γ -фазы в стали 15Х6СЮ (ЭИ428) полуферритного класса (Э — эвтектиод)

в интервале температур 1050—1125° С, примерно такая же, как пластичность стали 12Х18Н9Т.

Авторами работы [19] указывается, что наличие в структуре стали 13Х12Н2В2МФ (ЭИ961) δ-феррита снижает ее технологическую пластичность при горячей деформации, в особенности в процессе осадки поковок, на боковой поверхности которых возникают надрывы по границам прослоек δ-феррита.

Далее рассмотрим данные о влиянии содержания феррита на механические свойства. На рис. 5 показано изменение предела длительной прочности за 100, 500, 1000, 3000 и 5000 ч при температуре 620° С Cr—Mo—W—V—Nb стали типа 18Х12ВМБФР (ЭИ993) с различным содержанием кремния, что позволило изменять содержание феррита от 15—20 до 90%. Как вытекает из этих данных, с увеличением содержания феррита снижается длительная прочность. Так, если предел длительной прочности за 5000 ч при 620° С для указанной стали, содержащей 15—20% феррита, равен 14 кгс/мм², то для стали с 40% феррита он уже равен 10 кгс/мм² и для чисто ферритной 6—6,5 кгс/мм². Микроструктуры этих сталей представлены на рис. 6, 7, которые показывают, что скорость охлаждения оказывает влияние на количество феррита в том случае, если его содержание не превышает 40%. В том случае, если сталь практически является чисто ферритной, то скорость охлаждения уже не оказывает влияния на структуру.

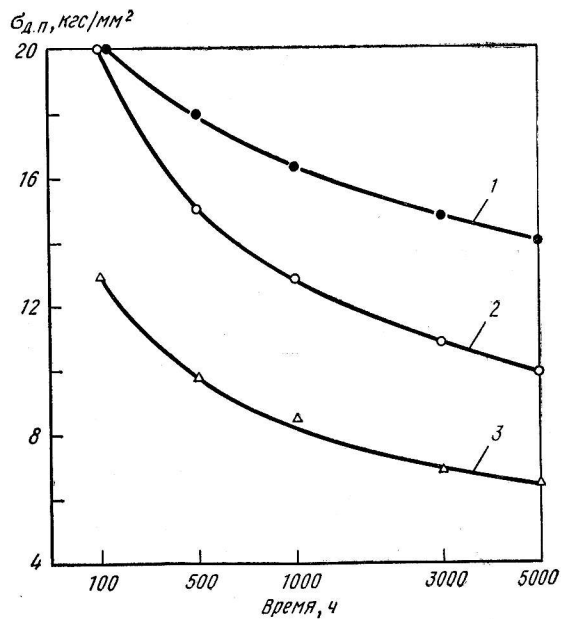


Рис. 5.

Влияние содержания феррита в стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb на ее предел длительной прочности за 100, 500, 1000, 3000 и 5000 ч при 620° С:
1 — 0,8% Si; 2 — 1,3% Si;
3 — 2% Si

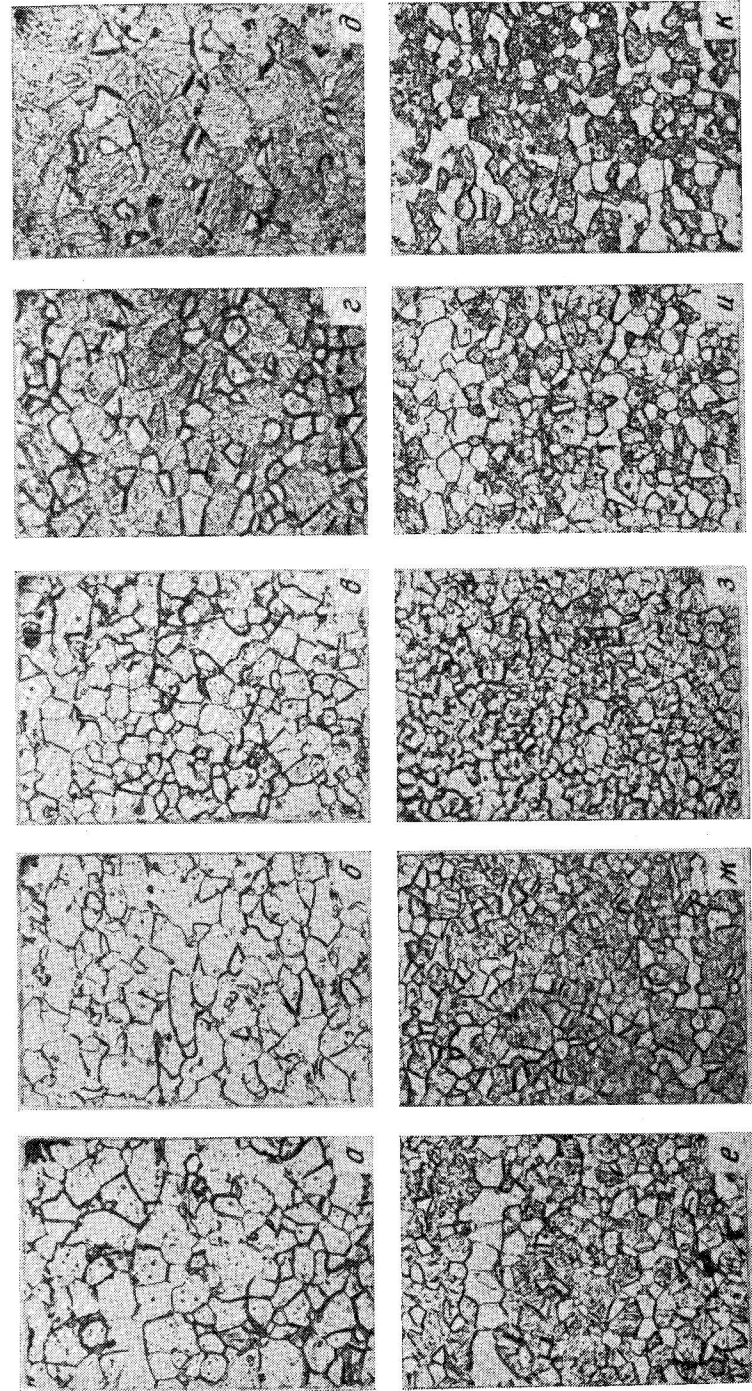


Рис. 6.

Микроструктура стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb с 0,8% Si в зависимости от скорости охлаждения, °С/мин (×500):
а — 1; б — 3; в — 5; г — 9; д — 60; е — 213; ж — 470; з — 1140; и — в масле; к — в воде

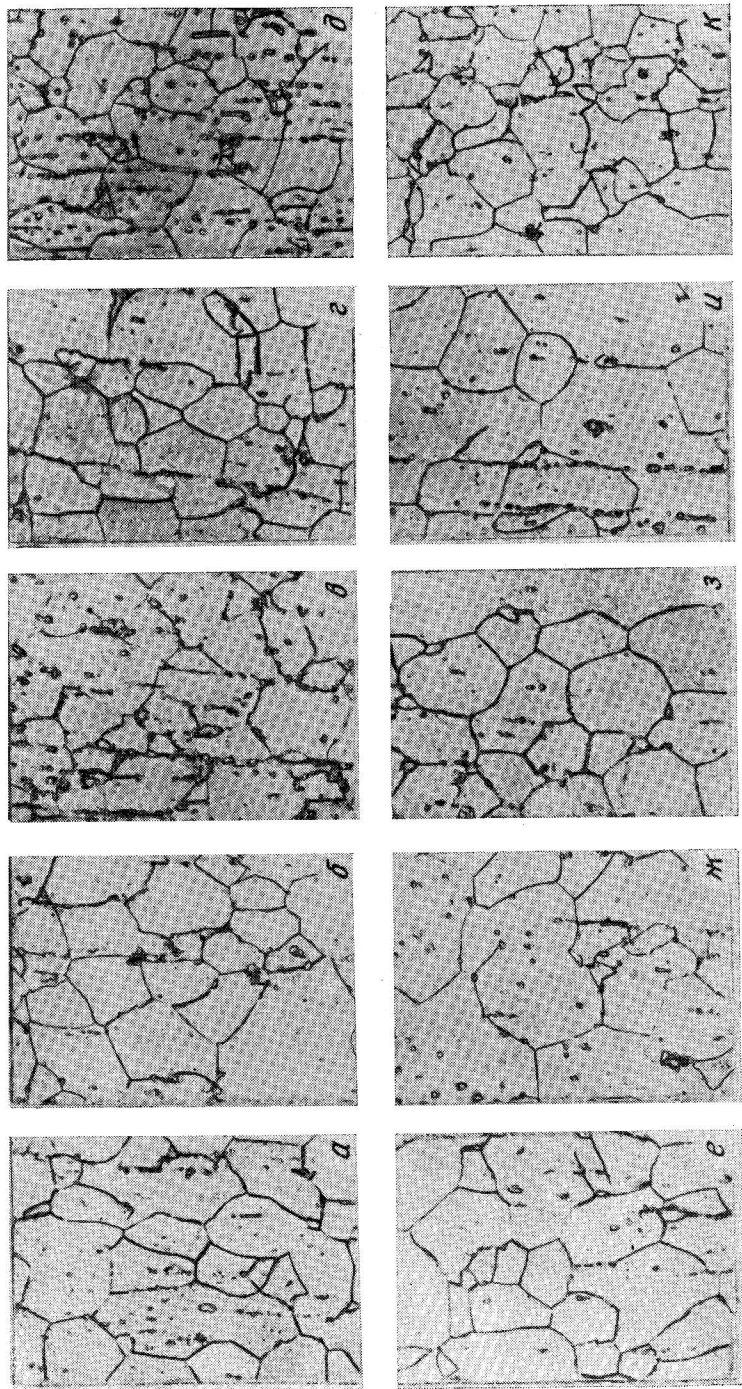


Рис. 7. Микроструктура стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb с 2% Si в зависимости от скорости охлаждения, °С/мин ($\times 500$): а — 1; б — 3; в — 5; г — 11; д — 65; е — 158; ж — 482; з — 1500; и — в масле; к — в воде

В литературе имеются сведения [21, 22], показывающие, что некоторые стали, например 12%-ная хромистая сталь 14X12B2MФ (марки ЭИ756), имеющая в структуре 40% феррита при концентрации легирующих элементов на верхнем пределе, обладает высокими жаропрочными свойствами при температурах до 600° С. Можно считать, что причиной высоких жаропрочных свойств стали 14X12B2MФ (ЭИ756) является (как это будет подробно показано далее) распад твердого раствора феррита в процессе длительных нагревов (или эксплуатации), в результате чего выделяются упрочняющие мелкодисперсные частицы интерметаллидной фазы типа Fe_2W . Проведенные автором с Э. Н. Горчаковой исследования [6] чисто ферритной стали 12X2MB8ФБ (марки ЭП503) показали, что при отпуске в течение 1 ч в интервале температур 650—800° С выделяются мелкодисперсные частицы интерметаллидной фазы Fe_2W , способствующие значительному упрочнению стали. Но для того, чтобы оно сохранилось длительное время, требуется достаточно большое количество этой фазы и, главное, ее равномерное распределение как по телу, так и по границам зерен.

П. А. Антикайном были проведены испытания на длительную прочность труб из трех сталей: 18X12BMBФР (ЭИ993), НТ9 и 14X12B2MФ (ЭИ756), проработавших при параметрах пара 565° С и 255 ат в течение 20600 ч. Испытания на длительную прочность проведены при температуре 620° С и представлены на рис. 8. Химический состав металла труб был следующий:

	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo	V	Nb	$B_{расч}$
ЭИ993	0,17	0,32	0,24	11,5	0,21	0,55	0,43	0,25	0,21	0,003
НТ9	0,21	0,32	0,58	11,5	0,54	0,52	1,0	0,25	—	—
ЭИ756	0,12	0,50	0,73	12,0	0,34	2,0	0,72	0,30	—	—

Данные, приведенные на рис. 8, показывают, что наибольшей прочностью обладают трубы из стали ЭИ993, причем это преимущество сохраняется до 100 000 ч, наименьшей — трубы из стали ЭИ756. Промежуточные значения длительной прочности имеют трубы из стали НТ9 шведского производства.

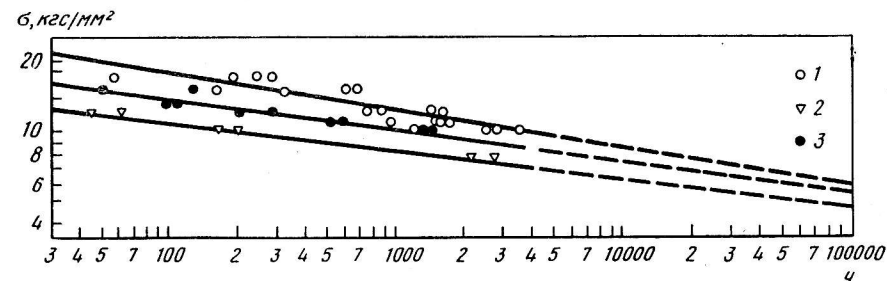


Рис. 8.

Длительная прочность труб из сталей ЭИ993 (1), ЭИ756 (2), НТ9 (3)

Микроструктурный анализ и фазовый химический анализ металла этих труб в исходном состоянии и после 36 000 ч эксплуатации в указанных выше условиях позволяют объяснить полученные П. А. Антикайном данные испытаний на длительную прочность (табл. 3, 4).

Металл исследованных труб имел разное содержание структурно свободного феррита: в трубах из стали ЭИ993 его содержание не превышало 15—20%, в трубах из стали НТ9 — 5%, а в трубах из стали ЭИ756 — 40—50%. В процессе эксплуатации наиболее сильно идет распад α -твердого раствора в стали ЭИ756, выделяется большое количество частиц фазы $Fe_2(W, Mo)$ (~3,5%) и практически совсем не сохраняется мартенсит. Частицы фазы $Fe_2(W, Mo)$ в этой стали значительно менее дисперсные и выделяются в первую очередь по границам бывших ферритных зерен и по телу зерна, образуя в некоторых случаях вокруг них сплошную сетку.

Наиболее слабо протекает распад твердого раствора в стали ЭИ993, о чем позволяют судить данные фазового химического анализа; количество выделяющейся фазы $Fe_2(Mo, W)$ значительно меньше и (как показывает рентгеновский анализ) выделяется она в высокодисперсном состоянии. Под оптическим микроскопом при увеличении 1000 эта фаза не обнаружена. Содержание карбида $M_{23}C_6$ в стали ЭИ993 больше, чем в стали ЭИ756, и несколько меньше, чем в стали НТ9. Он, по-видимому, так же, как и в стали НТ9, выделяется по мартенситным иглам, фиксирует эту структуру и способствует ее сохранению в течение длительного времени.

Таким образом, в сталях с мартенситной или мартенсито-ферритной структурой, но с небольшим содержанием феррита (до 15—20%) распад α -твердого раствора происходит медленнее, при этом частицы фазы Лавеса выделяются на более поздних стадиях старения (эксплуатации), в более высокодисперсном состоянии и более равномерно, чем в сталях, содержащих 40—50% феррита в исходном состоянии (до старения).

Наличие в сталях карбидов ванадия, ниобия, легированного вольфрамом и молибденом карбида $M_{23}C_6$ и выделяющейся интерметаллидной фазы $Fe_2(W, Mo)$ в виде высокодисперсных частиц по многочисленным дефектам мартенситной структуры позволяет сохранить ее в течение длительного времени.

Данные о влиянии содержания феррита на механические свойства приведены в табл. 5. Из этой таблицы следует, что наличие в стали 75—80% феррита снижает значения σ_b , σ_T , HV и особенно резко ударную вязкость. При прокатке труб феррит вытягивается в виде полос вдоль прокатки, способствуя тем самым снижению ударной вязкости на поперечных образцах. При содержании феррита в стали от 40 до 80% возможно снижение ударной вязкости до 0,5 кгс·м/см². Даже в том случае (стали 1Х13МБФ и 1Х13МФ), если в стали содержится 15—20% феррита, возможны отклонения значений ударной вязкости до 0,85 кгс·м/см². Для получения ровных и высоких значений ударной вязкости в ферритных сталях

Таблица 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ФАЗОВОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТАЛЕЙ ЭИ993, НТ9 и ЭИ756 В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ И ПОСЛЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ТЕЧЕНИЕ 36 000 Ч

Сталь	Состояние	Количе- ство фазы, % (по массе)	Содержание элементов в осадке *, % (по массе)							Данные рентгено- структурного анализа	
			Fe	Cr	Ni	W	Mo	Nb	V		C
ЭИ993	До эксплуатации 1050— 1080°С, воздух + отпуск, 720—750°С, 3 ч	1,96	0,45 23,0 87,9	0,60 46 10,65	He обн. То же 0,21	0,08 4,1 0,60	0,11 5,6 0,32	0,22 11,2 0,08	0,07 3,57 0,18	0,13 6,6 0,04	$M_{23}C_6$, Nb (CN), VC
	После эксплуатации	3,62	0,76 21,0 89,2	1,80 47,9 97,7	0,02 0,55 0,19	0,22 6,1 0,46	0,30 8,3 0,13	0,28 7,7 0,02	0,10 2,76 0,15	0,14 3,18 0,03	$M_{23}C_6$, Nb (CN), $Fe_2(W, Mo)$ следы
НТ9	До эксплуатации 1050°С, воздух + отпуск, 760°С, 2,5 ч	1,76	0,52 29,6 87,2	0,76 44,3 10,8	0,01 0,57 0,53	0,09 5,11 0,41	0,10 5,68 0,90	— — —	0,08 4,55 0,17	0,18 10,2 0,03	$M_{23}C_6$, VC
	После эксплуатации	4,89	1,18 24,1 89,6	2,35 48,1 9,26	0,04 0,82 0,51	0,34 6,95 0,16	0,69 14,1 0,31	— — —	0,11 2,25 0,14	0,18 3,68 0,03	$M_{23}C_6$, $Fe_2(Mo, W)$
ЭИ756	До эксплуатации 1000°С + +отпуск, 730—750°С, 3 ч	1,47	0,31 21,0 85,6	0,67 45,5 11,4	He обн. То же 0,34	0,20 13,5 1,81	0,09 6 0,63	— — —	0,10 7 0,20	0,10 7 0,02	$M_{23}C_6$, VC, $Fe_2 W$ следы
	После эксплуатации	5,18	1,48 28,5 88	1,41 27 10,7	He обн. То же 0,34	1,5 29 0,51	0,56 11 0,16	— — —	0,14 3 0,16	0,09 2 0,03	$Fe_2(W, Mo)$, $M_{23}C_6$, VC

* В графе «Содержание элементов в осадке» в первой строке указано содержание элементов к убыли веса стали, % (по массе), во второй — к осадку % (ат.), в третьей — в твердом растворе, % (по массе).

30 Таблица 4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ФАЗАМ (РЕЗУЛЬТАТЫ ХИМИЧЕСКОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО АНАЛИЗА) В СТАЛЯХ ЭИ993, НТ9 и ЭИ756

Сталь	$M_{23}C_6$						$Fe_2 (W, Mo)$						Nb (CN)		VC			
	содержание элементов*1, % (по массе)			количество фазы, % (по массе)	содержание элементов*1, % (по массе)			количество фазы, % (по массе)	содержание элементов*1, % (по массе)			количество фазы, % (по массе)	содержание элементов*1, % (по массе)		количество фазы, % (по массе)			
	Fe	Cr	W		Mo	C	Fe		Cr	W	Mo		Ni	Nb		C	N	V
ЭИ993	2,28	0,57	1,55	0,03	0,04	0,09	0,91	0,19	0,25	0,19	0,26	0,02	0,32	0,28	0,03	0,01	0,10	0,02
	25,0	68,0	1,5	1,5	4	27		21	27	2	2	87,5		9,5	3	0,12		83
НТ9	2,98	0,60	2,05	0,02	0,17	0,14	1,66	0,58	0,20	0,32	0,52	0,04	—	—	—	—	0,11	0,02
	20	69	0,5	6	5	35		27,5	19	31	2,5	—		—	—	—		—
ЭИ756	1,65	0,50	0,99	0,16	0,03	0,07	3,37	0,98	0,42	1,44	0,53	Не обн.	—	—	—	—	0,14	0,02
	30,5	60	3,65	1,8	4,2	29		12,5	43	15,5	—	—		—	—	—		—

*1 В графе «Содержание элементов» в первой строке дано содержание элементов к убыли веса стали, % (по массе), во второй — к осадку, % (ат.).

*2 Соотношение элементов в формуле отклонено от двух из-за трудности отделения $M_{23}C_6$ от фазы Лавеса, по этой причине хром в фазе Лавеса немного завышен. Фаза Лавеса очень дисперсная.

Таблица 5. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРЯЧЕКАТАНЫХ (ЧИСЛИТЕЛЬ) И ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ (ЗНАМЕНАТЕЛЬ) ТРУБ ИЗ 12%-НЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФЕРРИТА (НАГРЕВ ПРИ 780°С, 1 ч, ОХЛАЖДЕНИЕ НА ВОЗДУХЕ) [20]

Марка стали	Содержание феррита*, %	σ_B			σ_T	δ	ψ	a_H , кгс·м/см ²	НВ
		кгс/мм ²	%						
1Х12В4МБФ	75—80	86	16,5	—	67	13—28	—	0,42	229
		55,6			41,5			26	
1Х12С2МБФ	40—50	98	15,5	—	75	21—24	—	0,84	285
		65			46,5			27	
1Х13М2БФ	40—50	114	10,0—17,5	—	—	18—19	66	4,9—18,2	302
		74,5—76,5			21—23			65,5—67,5	
1Х13М1БФ	15—20	124—126	9,0—10,0	—	—	62,5—64	—	4,2—5,9	340
		68,0—73,0			21—23			56,5—60,5	
1Х13МБФ	15—20	132—134	8,9—10,5	—	—	18—19	—	0,85—11,2	332
		71,0—73,0			24—26,5			60,5—61,5	
1Х13МФ	15—20	147—151	8,0—10,5	—	—	25—39	—	0,85—10,6	340
		70,5—72,0			22—25			56,0—61,0	
1Х13В1МБФ	15—20	128—135	7,0—8,5	—	—	38,0—62,5	—	3,1—5,4	332
		75,0—78,0			23—24			62,5—63,5	
1Х11В2МБФ	15—20	140—143,5	6,5—9,0	—	117,5—122	7,5—15	—	14,5—16,2	—
		68,5			24—26,5			55—57	
2Х13МВБФ	5—10	—	—	—	—	—	—	—	495
		65,6			29,7			36,3	

* Содержание феррита определялось при визуальной оценке по площади.

требуются определенные технологические приемы, позволяющие получать мелкозернистую структуру феррита.

При создании новых сталей для примерной оценки их свойств или разработке технологии пластической деформации бывает важно по химическому составу оценить структуру стали. Было проведено много работ в этом направлении.

Для прогнозирования структуры хромоникелевых нержавеющих и жаропрочных сталей по их химическому составу широко пользуются диаграммой Шеффлера [23] (рис. 9). Однако эта диаграмма учитывает только часть легирующих элементов, применяемых в промышленных сталях.

В связи с этим впоследствии были проведены и опубликованы работы, уточняющие диаграмму Шеффлера путем учета дополнительных легирующих элементов и введения поправок к расчетным коэффициентам эквивалентных содержаний хрома и никеля. В то же время эти уточнения преимущественно относятся к аустенито-ферритной области. Позднее в связи с расширением использования мартенсито-ферритных сталей были опубликованы аналогичные исследования по уточнению мартенсито-ферритной области [24, 25].

Шнайдер [25] переработал диаграмму Шеффлера и предложил определять эквиваленты для хрома и никеля следующим образом. Эквивалент хрома равен —

$$\%Cr + 2 \times \%Si + 1,5 \times \%Mo + 5 \times \%V + 5,5 \times \%Al + 1,75 \times \%Nb + 1,5 \times \%Ti + 0,75 \times \%W.$$

Эквивалент никеля равен —

$$\%Ni + \%Co + 0,5 \times \%Mn + 30 \times \%C + 0,3 \times \%Cu + 25 \times \%N.$$

Авторами работы [27] предложено линии, определяющие процентное содержание феррита в сталях аустенито-ферритного класса (диаграмма Шеффлера), продолжить в область мартенсит + феррит. Правильность полученного при этом структурного соответствия диаграммы Шеффлера для сталей мартенсито-ферритного класса различной степени легированности авторы определяют на литом и кованом металле лабораторных и промышленных плавок. По химическому составу подсчитывали эквивалентные содержания хрома и никеля для каждой стали и определяли расчетным путем их положение на диаграмме, на которую наносили также результаты металлографического определения содержания структурно свободного феррита в тех же сталях [27]. По результатам исследований была построена модифицированная диаграмма Шеффлера для сложнолегированных сталей мартенсито-ферритного класса [27].

Для определения по диаграмме содержания структурно свободного феррита в указанных сталях предлагается рассчитывать

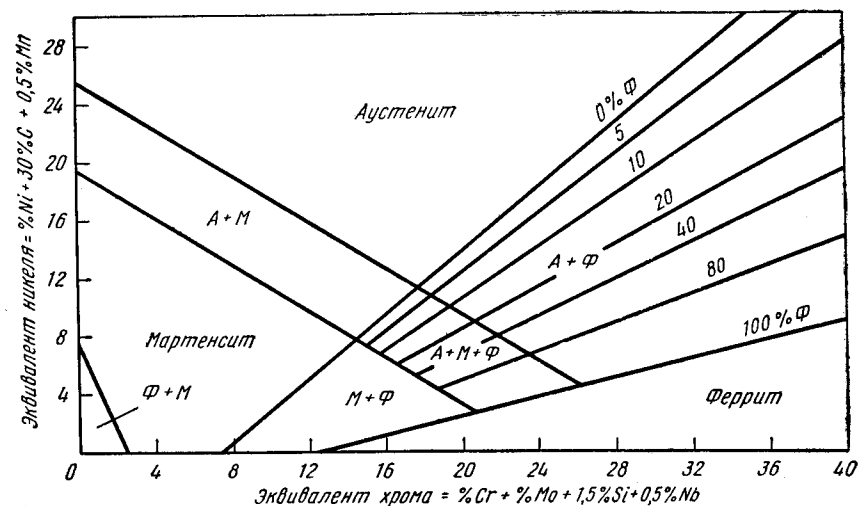


Рис. 9.

Диаграмма Шеффлера

эквивалентное содержание никеля по Шеффлеру при дополнительном учете содержания азота:

$$Ni_{\text{экв}} = \%Ni + 30 \times \%C + 0,5 \times \%Mn + 12 \times \%N.$$

Эквивалентное содержание хрома при этом предлагается подсчитывать по формуле П. Н. Бидули [24]:

$$Cr_{\text{экв}} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \times \%Si + 0,5 \times \%Nb + 0,8 \times \%W + 1,5 \times \%V + 4 \times \%Ti + 3,5 \times \%Al.$$

В отсутствие данных о содержании азота, если азот не является специальной легирующей добавкой, предлагается при расчете $Ni_{\text{экв}}$ коэффициент для марганца принимать 1,5 вместо 0,5 [24].

Несмотря на проведенные в работах [24, 25, 27] уточнения коэффициентов, все-таки нельзя ожидать, что на основании расчетов по выведенным формулам можно будет сделать точный подсчет структурно свободного δ -феррита в стали. В этих формулах не учитывается ликвация, имеющая место в больших отливках, а также то, что часть элементов, входящих в формулы расчета, могут образовывать различные соединения (карбиды, нитриды) и тем самым вносить ошибки в подсчет эквивалентов [28].

Взамен диаграммы Шеффлера авторами работы [29] предлагается новая структурная полукачественная диаграмма низкоуглеродистых нержавеющих сталей аустенитного, аустенито-мартенситного, мартенситного, мартенсито-ферритного и аустенито-ферритного классов. Они считают, что неточность диаграммы Шеффлера заключается в том, что легирующие элементы отнесены

к аналогам хрома (подобно хрому увеличивающим содержание δ -феррита и понижающим температуру мартенситного превращения) или к аналогам никеля (подобно никелю уменьшающим содержание δ -феррита и понижающим температуру мартенситного превращения), в то время как аналогом хрома может быть (с поправкой) только молибден. Кремний — более сильный ферритообразующий элемент, чем хром, но он менее сильно снижает температуру мартенситного превращения по сравнению с хромом. Алюминий по ферритообразующей способности превосходит хром, но в отличие от последнего в нержавеющей стали несколько повышает температуру мартенситного превращения. Элементами, подобными никелю по относительному действию на ферритособразование и температуру мартенситного превращения, могут быть (со значительными поправками) только углерод, азот и марганец. Кобальт же не может быть аналогом никеля потому, что он очень слабо понижает температуру мартенситного превращения нержавеющей стали, хотя довольно сильно подавляет образование δ -феррита. К недостаткам диаграммы Шеффлера также относят прямолинейную направленность лучей, характеризующих разграничение аустенитного и мартенситного классов в области δ -феррита, так как при образовании δ -феррита легированность аустенита изменяется, в результате чего температура мартенситного превращения становится ниже расчетной [29].

Новая диаграмма построена по результатам определения структуры нержавеющей стали различного состава, а также с учетом данных, опубликованных в литературе. По оси абсцисс диаграммы откладывается степень влияния (по отношению к хрому) всех легирующих элементов на образование δ -феррита (хромовый эквивалент ферритообразования), по оси ординат — степень влияния (тоже по отношению к хрому) всех легирующих элементов на температуру мартенситного превращения (хромовый эквивалент мартенситообразования). Диаграмма показывает структуру сталей после закалки с температур (1050—1100°С), которые достаточны для полного растворения карбидов в нержавеющей стали, но при которых еще не наблюдается оптимального увеличения содержания δ -феррита.

2. Изменение состава и структуры фаз при отпуске и старении

Для получения стабильной структуры закаленные (или нормализованные) стали подвергают повторным нагревам — отпуску или старению.

В настоящее время предложено термин «отпуск» применять только к тем сталям и сплавам, которые были подвергнуты закалке с полиморфным превращением, а термин «старение» — в случаях закалки без полиморфного превращения. Применительно к жаропрочным низко- и среднелегированным сталям пользуются обоими

терминами. Однако чаще всего термин «отпуск» используют в том случае, если стали подвергаются кратковременным повторным нагревам при сравнительно высоких температурах, а термин «старение» — при нагревах, протекающих в интервале рабочих температур (т. е. при температурах, при которых предполагается эксплуатация данной стали).

В некоторых случаях температура отпуска совпадает с температурой старения, что обычно наблюдается для сталей или сплавов, работающих при сравнительно низких температурах, а также при высоких температурах, но короткое время. Для жаропрочных, особенно длительно работающих сталей и сплавов температура отпуска обычно выше температуры старения (службы) примерно на 120—150°С, что позволяет обеспечить более стабильную структуру и свойства, а следовательно, и работоспособность.

Старение в жаропрочных сталях и сплавах происходит в результате выделения высокодисперсных упрочняющих фаз из пересыщенных твердых растворов с ограниченной растворимостью, меняющейся с температурой. Процессы старения присущи многим сталям и сплавам, в том числе и углеродистой стали и сталям, легированным Nb, Ti, V, Be, Cu и другими элементами, имеющими ограниченную растворимость.

При старении (отпуске) различают три основные стадии распада пересыщенных твердых растворов. Принято считать, что в начальной стадии распада в результате диффузии возникают области, обогащенные атомами растворенного элемента, т. е. возникает концентрационная неоднородность. В результате этого изменяются некоторые физические свойства, но твердость и прочность стали или сплава не повышаются.

Во второй стадии распада происходит образование новой фазы в обогащенных микросъемках, вначале когерентно связанной с кристаллической решеткой твердого раствора, а затем уже образование самостоятельных дисперсных частиц новой фазы с иной ориентировкой и границами. На этой стадии распада наблюдается значительное повышение твердости и прочности, а также изменение других свойств стали и сплавов. Вторую стадию старения часто называют дисперсионным твердением.

Третья стадия распада характеризуется коагуляцией — постоянным укрупнением образовавшейся упрочняющей фазы. В результате этой стадии происходит разупрочнение и снижение твердости и прочности.

Для сталей и сплавов, жаропрочность которых повышена за счет процесса старения — распада пересыщенных твердых растворов с выделением упрочняющих фаз, большое значение имеют вторая и третья стадии распада и разупрочнения.

Дисперсионное твердение может быть достигнуто за счет карбидной, интерметаллидной и нитридной фаз. Существенное влияние на упрочнение оказывает концентрация легирующих элементов, определяющая количество упрочняющей фазы. Известно, что

чем больше количество упрочняющей фазы, тем больше упрочнение. Однако исследования показывают, что для деталей, предназначенных для длительной службы при повышенных температурах, стали и сплавы, сильно упрочненные путем дисперсионного твердения, не могут быть рекомендованы к применению [6, 30].

В процессе старения существенное влияние оказывают дефекты структуры: избыточные вакансии, дислокации, дефекты упаковки, границы зерен и пластическая деформация [31].

Избыточная концентрация вакансий определяет возможность реализации начальной стадии старения — образование зон (областей). Измерение физических свойств (электросопротивления и др.) сплава Al + 1,9% Si показало, что зоны образуются при комнатной и более низких температурах вскоре после закалки. Увеличение скорости охлаждения при закалке приводит к ускорению, а ступенчатая закалка (остановка охлаждения при 200°С на несколько секунд) — к замедлению (в 10—100 раз) старения.

Наличие дислокаций определяет возможность гетерогенного зародышеобразования при старении. Во многих сплавах выделение новых фаз происходит на дислокациях. Так, в сплавах Al—Mg электронномикроскопическое исследование показало выделение $Mg_{17}Al_{12}$ на дислокациях. Кроме того, отмечена возможность возникновения дислокаций (дислокационных петель) в закаленных сплавах, в которых присутствуют нерастворенные частицы карбидов, интерметаллидов и других фаз. На этих дислокационных петлях могут зарождаться выделения (например, $Mg_{17}Al_{12}$ или NbC) новой фазы.

На дефектах упаковки возможно образование фазы со структурой, которая непосредственно в матрице без дефектов зарождаться не может. Например, в сплаве Pb—Ag равновесное выделение имеет г. ц. к. решетку, в то же время при старении рентгенографически обнаружено выделение с аномальной г. п. у. структурой. Исследования тонких фольг аустенитной стали 18% Cr—12% Ni—1% Nb показали, что дисперсные выделения NbC связаны с дефектами упаковки, которые возникают в процессе старения при 700°С в течение нескольких часов. Выделения были обнаружены при ширине дефектов упаковки 1—2 мкм и размере частиц 100 Å.

В силу того, что работа образования зародыша на границе зерна меньше (так как в этом случае уменьшается поверхностная и упругая энергия), выделение на границах зерен оказывается предпочтительнее, чем выделение внутри зерна.

Пластическая деформация оказывает большое влияние на процесс старения, но на различных его стадиях ее влияние различно. Однако предварительная или одновременная с температурным воздействием пластическая деформация в значительной мере ускоряет процесс старения пересыщенных твердых растворов [31].

Большинство применяемых в промышленности сталей и сплавов относится к дисперсионно упрочняемым, упрочнение их связано

с наличием в их структуре частиц избыточной фазы, затрудняющих пластическую деформацию. Поэтому количество, размер и характер распределения дисперсных частиц упрочняющей фазы являются решающими структурными факторами, определяющими жаропрочность стали или сплава.

Рентгеноструктурным анализом электролитически выделенных порошков карбидов в сталях разного состава исследовали карбидные превращения при отпуске в интервале температур 200—680°С длительностью 12 ч. Результаты исследования [32] хромистых, молибденовых, ванадиевых и вольфрамовых сталей, содержащих ~0,1% С и разные количества легирующих элементов, приведены в табл. 6.

Общая закономерность образования карбидов в указанных сталях следующая: при низких температурах отпуска образуется цементитный карбид M_3C , который при повышении температуры отпуска превращается в другой. В сталях с малым содержанием легирующих элементов и, следовательно, в которых равновесной фазой является цементит, последний сохраняется при всех температурах отпуска. В сталях, в которых равновесной фазой является специальный карбид, происходит изменение фазового состава карбидов, причем это изменение происходит при температуре тем более низкой, чем выше содержание легирующего элемента.

Авторы работ [32, 33] (эти работы были проведены почти одновременно) описывают последовательность карбидных превращений при повышении температуры отпуска следующими схемами:

в хромистой стали — $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$;

в молибденовой стали — $M_3C \rightarrow Mo_2C$;

в вольфрамовой стали — $M_3C \rightarrow M_6C \rightarrow WC$;

в ванадиевой стали — $M_3C \rightarrow MC$.

Методом трансмиссионной электронной микроскопии и измерением твердости исследовали выделение карбидов в стали с 0,16% С и 12,28% Cr при отпуске в интервале 100—800°С длительностью до 100 ч [34]. Предварительно образцы закаляли с 1300°С и обрабатывали холодом при —180°С. Установлено, что отпуск при 300—450°С длительностью до 30 ч снижает твердость стали с HV 540 до 420. Отпуск при 550°С снижает твердость до HV 420 за 15 мин. Отпуск при этой же температуре, но длительностью 1—2 ч снижает твердость до HV 270. На ранней стадии отпуска наблюдается выделение цементита и карбида $(Cr, Fe)_7C_3$. В интервале отпуска 10—60 ч наблюдается одновременное выделение карбидов $(Cr, Fe)_7C_3$ и $(Cr, Fe)_{23}C_6$. В отличие от существующих представлений о том, что при отпуске происходит последовательное превращение $Fe_3C \rightarrow (Cr, Fe)_7C_3 \rightarrow (Cr, Fe)_{23}C_6$, в работе [34] установлено, что карбиды $(Cr, Fe)_7C_3$ могут образовываться из отдельных зародышей по границам зерен. Вторичная твердость связана с дисперсными карбидами, выделяющимися на дислокациях в участках высокой плотности дислокаций.

Таблица 6. КАРБИДОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ОТПУСКЕ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ [32]

Состав стали, %		Температура отпуска, °С					
С	Cr	200	300	400	500	600	680
<i>Хромистые стали</i>							
0,1	0,6	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C
0,1	3	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C M_7C_3	M_3C M_7C_3	M_3C M_7C_3
0,1	4	M_3C	M_3C	M_3C M_7C_3	M_3C M_7C_3	M_7C_3 M_3C	M_7C_3 M_3C
0,1	7	M_3C	M_3C	M_3C M_7C_3	M_3C M_7C_3	M_7C_3 M_3C	M_7C_3
<i>Молибденовые стали</i>							
С	Mo						
0,1	0,3	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C
0,1	0,6		M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C
0,1	1,2		M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	Mo_3C Mo_2C
0,1	2		M_3C	M_3C	M_3C	Mo_3C Mo_2C	Mo_3C Mo_2C
<i>Вольфрамовые стали</i>							
С	W						
0,1	0,6	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C
0,1	1		M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C WC
0,1	2		M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	WC M_3C
0,1	4		M_3C	M_3C	M_3C	WC	WC M_3C
<i>Ванадиевые стали</i>							
С	V						
0,1	0,1	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C
0,1	0,3	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C
0,1	0,6	—	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C
0,1	1,2	MC*	MC*	M_3C	M_3C	MC	MC M_3C

* Вероятно, температура закалки была низкой, в результате чего карбид не полностью растворился при закалке.

Влияние отпуска также оценивали в стали с 0,1% С и 12% Cr в работе [35]. При температуре отпуска 500°С в указанной стали наблюдался максимум твердости HV 420. Выше 500°С происходило снижение твердости и после нагрева при 650—700°С в течение 1 ч твердость снижалась до HV 220. При этом происходят следующие структурные изменения: при отпуске до 300°С выделяется цементит, что приводит к снижению твердости; при отпуске в интервале температур 300—400°С наблюдается вторичное твердение вследствие выделения независимо зародившегося карбида Cr₇C₃. После отпуска при 500°С по границам зерен образуется карбид Cr₂₃C₆ и возрастает количество мелких карбидов Cr₇C₃. В работе [35] также показано, что легирующие элементы могут влиять на устойчивость к отпуску и на дисперсионное твердение. При отпуске Cr—Mo—V стали с содержанием 12% Cr при 650°С, 1 ч структура состоит из относительно крупных частиц M₂₃C₆ и небольшого количества выделений M₂X (на основе Mo₂C) в матрице. Легирующими элементами, которые могут интенсифицировать выделения M₂X и еще больше повысить устойчивость против отпуска, являются кремний и ниобий.

В работе [36] подробно изучалось влияние температуры и длительности отпуска (старения) на структурные изменения и механические свойства сложнолегированной стали с никелем, вольфрамом, молибденом, ванадием марки 13X12H2B2MФ (ЭИ961). Сталь подвергалась закалке с 1010°С и затем отпуску. Отпуск (старение) стали при 200°С в течение 5000 ч способствовал выделению небольшого количества карбида Fe₃C и снятию искажения решетки; при отпуске 400°С выделение карбида Fe₃C протекало более интенсивно и вызывало некоторое упрочнение, хотя общее количество карбида Fe₃C за время старения 5000 ч при 400°С не превышало 0,3% (по массе). При отпуске при 475°С вначале образуются преимущественно карбиды (FeCr)₃C с отношением хрома к железу менее 0,3. Общее количество карбидов после выдержки 5 ч достигало 0,5% (по массе). Эти карбиды различали в виде обособленных частиц на участках, свободных от мартенситных игл. С увеличением выдержки общее количество карбидов возрастало, причем в них резко уменьшалось содержание хрома и железа и наблюдалась небольшая коагуляция карбидов. Дальнейшее увеличение выдержки (более 10 ч) вызывало растворение карбидов Fe₃C и образование новых карбидов M₂C на основе хрома, в которых связан почти весь углерод стали [36]. Расположены они в основном внутри зерен. После выдержки 100 ч карбиды (Fe, Cr)₃C отсутствовали, а количество карбидов (Cr, Fe)₂C с соотношением Cr/Fe > 6 достигало ~1,2% (по массе). Микроструктурные исследования показали, что мартенсит к этому времени распадается. После выдержки 500 ч количество карбидной фазы увеличилось до 2% (по массе), исчезли карбиды (Cr, Fe)₂C, при электролитическом осаждении обнаружено выделение легирован-

ных Mo, V и W карбидов $(Cr, Fe)_{23}C_6$ с соотношением $Cr/Fe = 3$. Эти карбиды располагаются преимущественно по границам зерен и их количество меньше расчетного [2,3% (по массе)], когда в них связан весь углерод. Таким образом, если при $400^\circ C$ не наблюдается перераспределения элементов между фазами при длительности до 5000 ч, то при $475^\circ C$ в результате роста диффузионной подвижности происходит перераспределение карбидообразующих элементов, что приводит к изменению состава и структуры карбидов. С повышением температуры отпуска образование наиболее устойчивого для этой стали карбида $M_{23}C_6$ завершается за более короткое время.

При $570^\circ C$ выделение карбидов M_2C завершается через 5 ч, а карбидов $M_{23}C_6$ — через 50—100 ч. При этом также быстро изменяются механические свойства: ударная вязкость через 50 ч снижается с 20—25 до 5—6 кгс·м/см². При температурах выше 600 — $625^\circ C$ время выделения карбидов $M_{23}C_6$ сокращается до 5 ч, при температуре $760^\circ C$ карбиды $M_{23}C_6$ присутствуют в стали при любой продолжительности выдержки. При температурах 625 — $650^\circ C$ образуются карбиды VC, которые, по-видимому (по мнению авторов работы [36]), сохраняются до $760^\circ C$ при выдержках до 5000 ч в высокодисперсном состоянии.

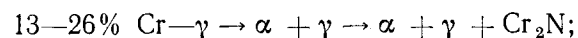
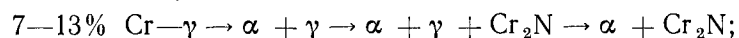
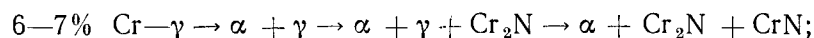
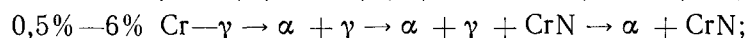
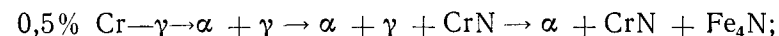
В процессе длительных выдержек при температурах свыше $500^\circ C$ в стали 13X12H2B2MФ из твердого раствора выпадают дисперсные интерметаллидные частицы фазы типа Fe_2W округлой формы. Наибольшее количество фазы Fe_2W обнаружено в осадке, выделенном из образцов после выдержки 5000 ч при $600^\circ C$. При этом из твердого раствора выпал почти весь вольфрам [1,73% (по массе)], а параметр решетки уменьшился с 2,873 до 2,866 Å. Общее содержание карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Fe_2W в анодном осадке в этом случае составляло, по данным фазового химического анализа, более 4,7% (по массе). По расчету, если считать, что весь углерод и вольфрам целиком связаны в карбиде $M_{23}C_6$ и в соединении Fe_2W , эта сумма должна быть ~5% (по массе).

Повышение температуры свыше $600^\circ C$ уменьшает количество фазы Fe_2W , что объясняется увеличением растворимости вольфрама в α -железе, которая при $700^\circ C$ равна 4,5% (по массе). Авторы работы [36] считают, что изменение механических свойств стали 13X12H2B2MФ определяется следующими процессами: выделением из α -твердого раствора части хрома и почти всего углерода, а при более высоких температурах всего вольфрама и других легирующих элементов; изменениями структуры, содержания и дисперсности интерметаллидов, изменением распределения образующихся фаз по границам и объему зерна; изменением связи между карбидными и интерметаллидными частицами и матричным твердым раствором.

Иногда коагуляцию карбидов во время отпуска связывают со строением мартенситного кристалла, в пределах которого существуют области объемно-напряженного состояния [37]. Неодно-

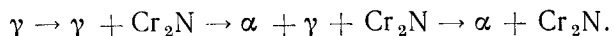
родные напряжения влияют на диффузионные процессы: атомы с большим диаметром стремятся к растянутым слоям, а с малым — к сжатым слоям. Поэтому карбидообразующие элементы, например хром, диффундируют в поверхностные растянутые слои — к периферии мартенситного кристалла, а такой элемент, как кремний, — внутрь кристалла, вытесняя углерод. Отсюда сделан вывод, что при отпуске стали в поверхностных слоях кристаллов должны образовываться более сильно легированные и более устойчивые карбиды, чем внутри их [37]. Учитывая, что коагуляция карбидов в мартенситном кристалле происходит с различной скоростью, по периферии кристалла скорость роста карбидов значительно больше, чем внутри кристалла; карбиды, выделяющиеся внутри кристалла, в процессе отпуска успевают раствориться. Карбиды, выделяющиеся по контуру кристалла, сначала образуют пластинки, которые затем сфероидизируют и располагаются в виде цепочек на периферии бывших мартенситных кристаллов. Этим объясняется появление сорбита с ориентировкой по мартенситу при отпуске легированных сталей.

В сплавах Fe—Cr—N, содержащих 0,5—40% Cr, до 1% N и 0,01—0,02% C, методом оптической и электронной микроскопии были изучены микроструктуры и свойства выделяющихся нитридов [38]. Обнаружены нитриды Fe_4N , CrN и Cr_2N . При содержании 0,1% N по мере снижения температуры в сплавах протекают (в зависимости от содержания хрома) следующие превращения:



свыше 26% Cr— $\alpha \rightarrow \alpha + Cr_2N$.

В сплавах, содержащих более 13% Cr, для получения полностью аустенитной структуры содержание азота должно быть повышено (при 13, 18 и 26% Cr содержание азота должно составлять соответственно 0,1; 0,4 и 0,8%). В этих сплавах превращение протекает следующим образом:



В α -твердом растворе сплавов, содержащих >15% Cr и закаленных в воде с $1100^\circ C$, авторы работы [38] наблюдали очень мелкие выделения игольчатой формы — нитриды Cr_2N , выделяющиеся при охлаждении вследствие понижения растворимости азота в феррите.

В работе [39] электронномикроскопическим методом на просвет и с помощью экстракционных реплик, рентгеноструктурным анализом электролитически высаженных осадков, изучением микро-

твердости и испытаниями на ползучесть исследована кинетика выделения карбидов и нитридов в закаленных и отпущенных 12%-ных хромистых сталях восьми плавов состава: 0,18—0,24% С, 11,7—13,2% Сг; две плавки дополнительно содержали по 0,5% Мо, две плавки 0,38—0,5% V и в одной из них был ниобий в количестве 0,2%. Образцы закаливали с температуры 1150° С и отпускали в интервале температур 500—700° С с выдержкой до 1000 ч. Испытания на ползучесть проводили при температурах 525—625° С.

Установлено, что на ранней стадии отпуска во всех исследованных сталях выделяется цементит внутри кристалла мартенсита и карбиды типа $M_{23}C_6$ по границам кристаллов. Тип выделяющейся внутри зерна фазы на последующих стадиях отпуска зависит от состава стали. В 12%-ной хромистой стали и в стали, дополнительно легированной 0,5% Мо, образуются карбиды M_7C_3 и нитриды M_2N , количество последних тем больше, чем больше содержание азота в стали. После длительных выдержек карбиды M_7C_3 растворяются, а нитриды остаются. В стали, содержащей ванадий, титан или ниобий, нитриды M_2N не обнаруживаются; после отпуска в этих сталях имеются карбонитриды MX . С увеличением содержания углерода возрастает количество цементитных частиц, а не их размер. Период решетки карбидов $M_{23}C_6$ в стали с молибденом и ванадием больше, чем в 12%-ной хромистой стали без добавок легирующих элементов. Скорость возврата в стали с молибденом и ванадием значительно выше, чем Мо—Nb—V стали; это же относится и к скорости ползучести. Наилучшее сопротивление ползучести обнаружено после отпуска при 650—700° С в течение нескольких часов, что определяется выделением дисперсных частиц MX (~150 Å) при сохранении высокой плотности дислокаций. Сопротивление ползучести 12%-ной хромистой стали с молибденом, ниобием и ванадием связывают с взаимодействием дисперсных частиц MX с дислокационной сеткой [39]. Падение жаропрочности наступает при коагуляции частиц. Добавки бора в сталь увеличивают количество $M_{23}C_6$. Введение ниобия способствует измельчению частиц при отпуске и повышению сопротивления ползучести.

Авторами работы [40] в Сг—Мо—W—V—Nb стали с содержанием 12% Сг и 0,04—0,06% N после закалки с 1130—1150° С в масле и отпуска в интервале температур 400—690° С, длительностью от 2 до 500 ч фазовым химическим анализом обнаружены фазы: $M_{23}C_6$, Nb (CN) и карбонитридная фаза, не обнаруженная в предыдущей работе, M_2X . Мелкодисперсная фаза M_2X ($a = 2,87$ Å, $c = 4,47$ Å) обнаружена в интервале температур 500—650° С. Основой этой фазы являются карбид Cr_2C и нитрид Cr_2N . Фаза M_2X имеет плотноупакованную гексагональную решетку, она обогащена хромом, молибденом, вольфрамом, ванадием и отвечает формуле $(Cr, Mo, W, V, Fe)_2(CN)$. Количество фазы M_2X в исследованных сталях [40] в зависимости от температуры

отпуска изменялось от 0,5 до 1,55%. При отпуске 550° С, 1 ч содержание фазы составляло 0,79% и ее состав был следующий (% к массе стали): 0,57% Сг, 0,10% Fe, 0,013% W, 0,06% Мо, 0,05% V, а при отпуске при 550° С, 50 ч ее содержание составляло 1,55% и в нее входили элементы: 1% Сг, 0,21% Fe, 0,07% W, 0,21% Мо, 0,05% V.

Представляет интерес оценить влияние деформации (напряжений) на процессы образования карбидов в высокохромистых сталях. Известно, что деформация увеличивает скорость диффузионных процессов и, в частности, скорость процессов образования карбидов при отпуске. Этому вопросу посвящена работа [41]. В этой работе изучалось влияние деформации при ползучести, температуры и состава стали на скорость перехода карбида Cr_7C_3 в карбид $Cr_{23}C_6$. Исследования были проведены на трех высокохромистых сталях, содержащих 13—14% Сг и 0,35—0,42% С. Образцы закаливали с 1200° С в масле, выдержка при закалке 2 ч. Для сравнения отпуск в интервале температур 550—650° С проводили без нагрузки (для этого одновременно с образцом, который отпускали под напряжением при той же температуре, закладывали контрольный образец). Охлаждение с температуры отпуска проводили в воде. Состав выделенных карбидов определяли электролитическим и рентгенографическим путем. Для установления величины и распределения карбидных частиц осадок исследовали методом электронной микроскопии.

Показано, что в результате приложения нагрузки скорость превращения $Cr_7C_3 \rightarrow Cr_{23}C_6$ уменьшилась, и поэтому содержание образующегося карбида $Cr_{23}C_6$ непрерывно уменьшалось с увеличением величины приложенной нагрузки, соответствующей напряжению до 9,4 кгс/мм². Электронномикроскопическое исследование показало, что при отпуске под напряжением образуются более мелкие включения карбидов по сравнению с обычным отпуском, причем в стали с 0,35% С после отпуска при 550° С карбиды мельче, чем в стали с 0,42% С после отпуска при 610° С. Однако в обоих случаях напряжение способствует измельчению карбидов. В результате отпущенные под напряжением образцы стали с 0,35% С имеют более высокую твердость, чем образцы, отпущенные обычным образом. Кроме того, электронномикроскопические исследования показали, что при отпуске под напряжением выделяется больше карбидов, чем при обычном отпуске. Исходя из этого факта, авторы работы [41] замедление превращения $Cr_7C_3 \rightarrow Cr_{23}C_6$ при отпуске под напряжением объясняют следующим образом. Деформация, возникшая под действием приложенной нагрузки, повышает скорость диффузии растворенных атомов, в результате чего образуется больше зародышей карбидов и скорость их выделения увеличивается. Поэтому количество выделяющихся карбидов при отпуске под напряжением увеличивается, что в свою очередь приводит к более сильному обеднению ферритной основы стали хромом и углеродом в образ-

цах, отпущенных под напряжением, по сравнению с образцами, отпущенными обычным образом. Обеднение феррита хромом и углеродом и приводит к замедлению последующих процессов образования карбидов.

Для начала превращения $\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ карбид Cr_7C_3 должен обогатиться хромом путем диффузии атомов хрома из феррита. Поскольку в образцах, отпущенных под напряжением, содержится большее количество карбида Cr_7C_3 , то феррит сильнее обеднен хромом и углеродом, поэтому, несмотря на то что напряжение увеличивает коэффициент диффузии хрома, приток атомов хрома к карбиду будет меньше. Следовательно, скорость обогащения карбида Cr_7C_3 хромом уменьшается и превращение $\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ будет осуществляться с меньшей скоростью. С повышением напряжения количество выделившихся карбидов увеличивается и, следовательно, обеднение феррита усиливается. Поэтому повышение напряжения уменьшает скорость образования карбидов. Однако при достижении некоторого критического значения дальнейшего повышения напряжения уже не влияет на количество образующихся карбидов. В результате повышения коэффициента диффузии скорость образования карбида может увеличиваться, что и наблюдалось в других работах.

В ряде исследований [42—45] показано, что в высокохромистых сталях, легированных вольфрамом и молибденом, при старении, помимо карбидов, в интервале рабочих температур 550—600° С выделяются частицы фазы Лавеса AV_2 . Фаза Лавеса выделяется в основном в участках δ -феррита и дисперсность ее определяется температурой и длительностью старения. В зависимости от легирования фаза может быть типа Fe_2W , Fe_2Mo и в случае совместного легирования вольфрамом и молибденом — типа $\text{Fe}_2(\text{W}, \text{Mo})$.

При исследовании аустенитных Fe—Cr—Ni сталей типа 1X14N18 с вольфрамом и ферритных сталей типа 12X2M5ФБ и 12X2MВ8ФБ [6] было установлено, что количество фазы Лавеса зависит от содержания вольфрама и молибдена в стали: чем больше содержание этих элементов, тем в большем количестве выделяется указанная фаза.

В работе [42] при исследовании закаленных и отпущенных 12%-ных хромистых легированных сталей и дополнительного старения при 600—800° С в течение 3000 ч авторы установили, что количество и состав выделяющихся при старении фаз зависят не от абсолютного содержания легирующих элементов в стали, а от атомных отношений W/C, Cr/C, W/Cr. При высоком отношении Cr/C наличие карбида M_6C наряду с карбидом M_{23}C_6 определяется высоким значением отношения W/Cr (Mo/Cr). Например, в стали с 0,21% С, 11,1% Cr и 2,6% Mo отношение Mo/Cr = 0,127. В случае же, если сталь имеет гетерогенную структуру (например, мартенсит и феррит) [42], предлагается учитывать не общее отношение легирующих элементов, а их отношение в струк-

турных составляющих. При этом состав структурных составляющих рекомендуется определять с помощью уравнения Эндрыуса

$$\frac{x}{a_3} + \frac{y}{b_3} + \frac{z}{c_3} + \dots = 1,$$

где x, y, z — концентрации легирующих элементов в стали, %; a_3, b_3, c_3 — значения, определенные из отношений

$$a_3 = \varepsilon a_1 + (1 - \varepsilon) a_2;$$

$$b_3 = \varepsilon b_1 + (1 - \varepsilon) b_2 \text{ и т. д.},$$

где ε — атомная доля α - или δ -феррита; a_1, b_1 — концентрации легирующих элементов в α -феррите в бинарной системе, %; a_2, b_2 — концентрации легирующих элементов в γ -фазе в бинарной системе, %; a_3, b_3 — подсчитаны с помощью значений a_1, a_2, b_1, b_2 и т. д. по работе Эндрыуса [46].

Подставляя различные значения доли феррита (ε), были установлены истинные значения феррита. Концентрации легирующих элементов в α - и γ -фазах предлагается подсчитывать по уравнению

$$x = \varepsilon x_1 + (1 - \varepsilon) x_2; y = \varepsilon y_1 + (1 - \varepsilon) y_2,$$

где x_1, y_1 — концентрации элементов в α -железе;

x_2, y_2 — концентрации элементов в γ -железе.

Из приведенных в табл. 7 данных для сталей, химический состав которых в той же последовательности приведен в табл. 8, следует, что уже при отношении (для феррита) W/C = 10,6 и Mo/C = 9,5 из феррита могут выделяться фазы Лавеса. Фазовый состав сталей, содержащих кобальт, аналогичен сталям, в которых в исходном состоянии структура состоит из одного сорбита; после длительных выдержек наряду с карбидом M_{23}C_6 выделяется фаза Fe_2W , которая наблюдается даже при старении 800° С [42].

Микроскопические исследования свидетельствуют, что частицы фазы Лавеса выделяются преимущественно в участках феррита. В том случае, если эти участки отсутствуют (как в сталях с кобальтом), они выделяются по сорбиту.

В мартенситно-стареющих Fe—Ni сталях, легированных молибденом (16% Ni + 5% Mo), упрочнение за счет выделения частиц фазы Fe_2Mo происходит в несколько стадий [8]. На первой стадии отпуска (1—2 мин) наблюдается очень быстрое увеличение твердости на HV 25—30. На второй — твердость практически не изменяется. Во время третьей стадии происходит дальнейшее увеличение твердости с тем большей скоростью, чем выше температура. В Fe—Ni сталях, содержащих 1% Mo, выделения частиц фазы Fe_2Mo при отпуске не наблюдается, хотя происходит быстрый подъем твердости на начальной стадии на-

Таблица 7. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СТАЛЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ АТОМНЫХ ОТНОШЕНИЙ ОСНОВНЫХ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ [42]

Содержание δ-феррита в стали, %	Атомное отношение элементов в стали			Атомное отношение элементов в феррите			Атомное отношение элементов в сорбите			Фазы, обнаруженные после выдержки при 650° С в течение 3000 ч
	Cr/C	W/C	W/Cr	Cr/C	W/C	W/Cr	Cr/C	W/C	W/Cr	
—	19,0	0,373	0,019	—	—	—	—	—	—	$M_{23}C_6$
48	21,1	1,95	0,093	94,4	11,1	0,118	12,7	0,93	0,073	$M_{23}C_6 + Fe_2W$
28	16,9	1,29	0,076	97,5	10,6	0,109	13,1	0,95	0,072	$M_{23}C_6 + Fe_2W$
41	26,4	2,15	0,081	135,0	16,7	0,124	15,6	1,23	0,079	$M_{23}C_6 + Fe_2W$
43	26,2	2,17	0,083	133,0	13,7	0,103	16,0	1,02	0,064	$M_{23}C_6 + Fe_2W$
35	12,2	1,56	0,127	74,0	12,7	0,172	8,4	0,87	0,104	$M_{23}C_6 + M_6C + Fe_2Mo$
25	13,7	1,15	0,084	81,5	9,5	0,117	10,7	0,78	0,073	$M_{23}C_6 + M_6C + Fe_2Mo$
—	14,2	1,12	0,070	—	—	—	—	—	—	$M_{23}C_6 + Fe_2Mo$
—	9,5	0,8	0,084	—	—	—	—	—	—	$M_{23}C_6 + Fe_2Mo$

Таблица 8. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СТАЛЕЙ (ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СМ. В ТАБЛ. 7)

C	Cr	W	Mo	V	N	Co	C	Cr	W	Mo	V	N	Co
0,14	11,5	0,8	0,6	0,28	0,018	—	0,21	11,1	—	2,60	0,25	—	—
0,13	11,9	3,9	0,66	0,24	0,020	—	0,20	11,9	—	1,84	—	—	—
0,15	11,0	3,0	—	0,19	0,012	—	0,21	12,9	3,6	0,16	0,30	—	5,6
0,10	11,4	4,0	—	—	0,062	—	0,28	11,6	3,4	—	—	—	5,5
0,10	11,3	3,3	—	0,18	0,018	—	—	—	—	—	—	—	—

грева. Резкое возрастание твердости в начальный момент изотермической выдержки, наблюдаемое в сплавах с молибденом, связано с перемещением атомов молибдена к дислокациям и с их закреплением [8]. Далее твердость не изменяется, пока не начинается дисперсионное твердение. Авторы работы [8] считают, что центрами вновь образующихся частиц второй фазы, вероятно, служат области, обогащенные атомами молибдена. В сплаве с 1% Мо упрочнение на этой стадии отсутствует. С увеличением содержания молибдена возрастает степень пересыщения α -фазы. Увеличивается термодинамический стимул для распада, как следствие, снижается критический размер зародыша, способного к росту. Уменьшается время, требуемое для начала распада мартенсита, возрастают скорость упрочнения и величина прироста твердости.

Важная роль дефектов структуры при распаде твердого раствора молибдена в железе была показана Хорнбогеном. Им было показано, что процесс распада сплава Fe—Mo определяется гетерогенным зарождением на дислокациях и других структурных дефектах.

Характер выделения фаз Лавеса типа Fe_2W , Fe_2Mo , $Fe_2(W, Mo)_6$ в чисто ферритных сталях 12Х2МВ8ФБ, 12Х2М5ФБ и 12Х2М2В4ФБ исследовался в работах [47, 48]. Рентгенографическим анализом электролитически выделенных осадков показано, что в сталях в закаленном состоянии и при температурах отпуска ниже 600° С длительностью 1 ч фаза Лавеса отсутствует. Повышение температуры отпуска до 800° С приводит к увеличению твердости, уменьшению удельного электросопротивления. Максимальное значение твердости (HV 180—200) наблюдалось при 750° С, минимальное значение периода решетки твердого раствора (2,879—2,875 Å) и удельного электросопротивления — при 800° С. При дальнейшем повышении температуры отпуска твердость понижается, а период решетки твердого раствора и удельное электросопротивление возрастают, достигая исходных значений после обработки при 1200° С. Изменение свойств сталей в интервале температур 650—900° С вызвано выделением до 10% (по массе) избыточной фазы. Межплоскостные расстояния и интенсивности выявленных на рентгенограммах линий позволили [48] заключить, что фазы, выделяющиеся в сталях в интервале температур 650—900° С, изоморфны фазам Лавеса со структурой $MgZn_2$. Периоды решеток фаз после отпуска 800° С, 1 ч следующие: Fe_2W — $a = 4,733$ Å, $c = 7,753$ Å, $c/a = 1,638$; Fe_2Mo — $a = 4,730$ Å, $c = 7,745$ Å, $c/a = 1,632$; $Fe_2(W, Mo)$ — $a = 4,731$ Å, $c = 7,744$ Å, $c/a = 1,632$.

По данным о двойном вульф-брегговском рассеянии рентгеновских лучей показано, что выделение частиц фаз Лавеса сопровождается дроблением кристаллитов на блоки мозаики и их разворотом. Увеличение длительности старения в интервале температур 600—900° С приводит к увеличению углов разориентировки, усредненные значения величины которых изменяются в пределах от 4 до 13 мин.

Различают три интервала выделений фаз Лавеса в исследованных ферритных сталях. В интервале температур 725° С и выше происходит гетерогенный распад. В интервале температур 670—625° С на ранних стадиях одновременно идут два процесса — гомогенное и гетерогенное выделение. Увеличение длительности старения приводит к растворению гомогенно выделившихся частиц и росту частиц на дефектах структуры. В интервале температур 585° С и ниже зарождение частиц гомогенно.

Электронномикроскопические исследования показали, что на ранних стадиях старения при температурах ниже 670° С, т. е. там, где возможно гомогенное выделение, зарождение частиц сопровождается эффектами аномального рассеяния электронов при

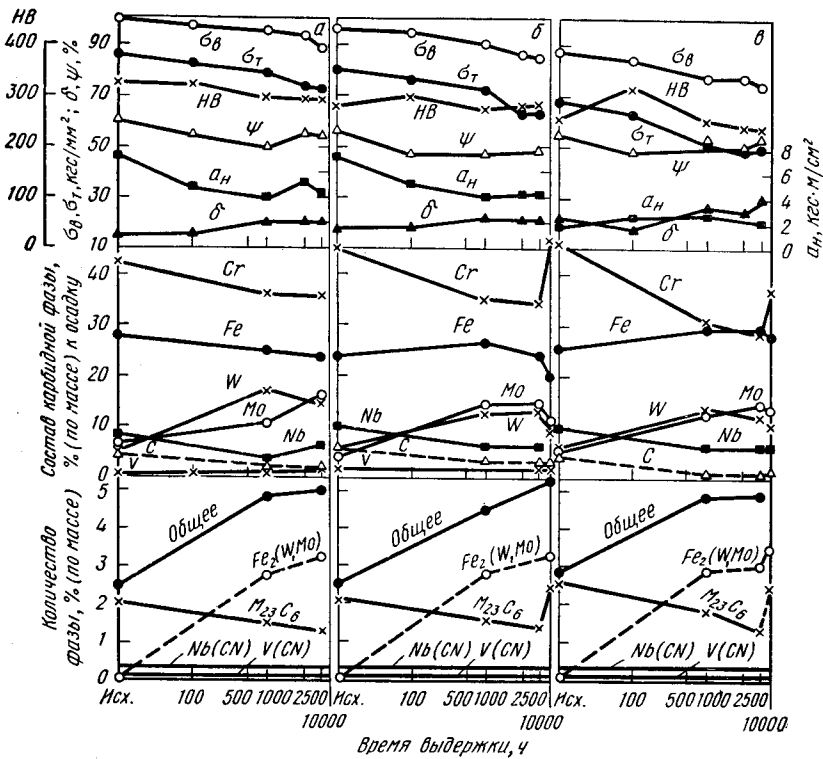


Рис. 10.

Влияние длительности старения при 620° С и содержания кремния на механические свойства и фазовый состав стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb:
а — 0,8% Si; б — 1,3% Si; в — 2% Si

микродифракции, что свидетельствует о существовании зонной стадии. Первоначально выделяющиеся частицы когерентно связаны с матрицей. Наблюдается упругий деформационный контраст. Частицы имеют форму дисков, лежащих в плоскостях (110) α-твердого раствора.

Изменения свойств сталей, исследованных в работах [47, 48], авторы связывают с гетерогенным выделением частиц фаз Лавеса или с потерей когерентности частиц, гомогенно выделяющихся на данных стадиях старения. Определенная энергия активации выделения фазы Fe₂W (Q = 66 ккал/моль) позволила считать, что процессы распада, отвечающие изменению свойств, контролируются диффузией атомов вольфрама в α-железе.

Нами с сотрудниками было проведено исследование влияния длительного старения на изменение свойств и фазовый состав трех сталей 12% Cr—Mo—W—V—Nb типа ЭП993, отличающихся друг от друга содержанием кремния (0,8%; 1,3% и 2%), а также ста-

лей 12% Cr—Mo—Nb и 12% Cr—Mo. Старение проводилось при температуре 620° С, длительностью до 10 000 ч. Перед старением все стали подвергали нормализации с 1050° С и отпуску при 700° С в течение 3 ч. Результаты этих исследований представлены в табл. 9 и на рис. 10, 11. В табл. 9 приведено изменение содержания элементов в общем анодном осадке, а в табл. 10 — результаты дифференциального анализа — содержания элементов по фазам. Наличие и тип фаз были определены рентгеноструктурным анализом.

Во всех исследованных сталях с увеличением длительности старения наблюдается примерно одинаковое, постепенное снижение прочностных свойств, ударной вязкости и повышение пластических свойств (рис. 10, 11). При этом исходные прочностные свойства (после нормализации и отпуска) были разные, наиболее высокими значениями пределов прочности и текучести обладала сталь 12% Cr—Mo—W—V—Nb с минимальным содержанием кремния и наиболее низкими — сталь 12% Cr—Mo. Это в первую очередь связано со структурным состоянием сталей: чем больше в стали структурно свободного феррита, тем ниже прочностные свойства.

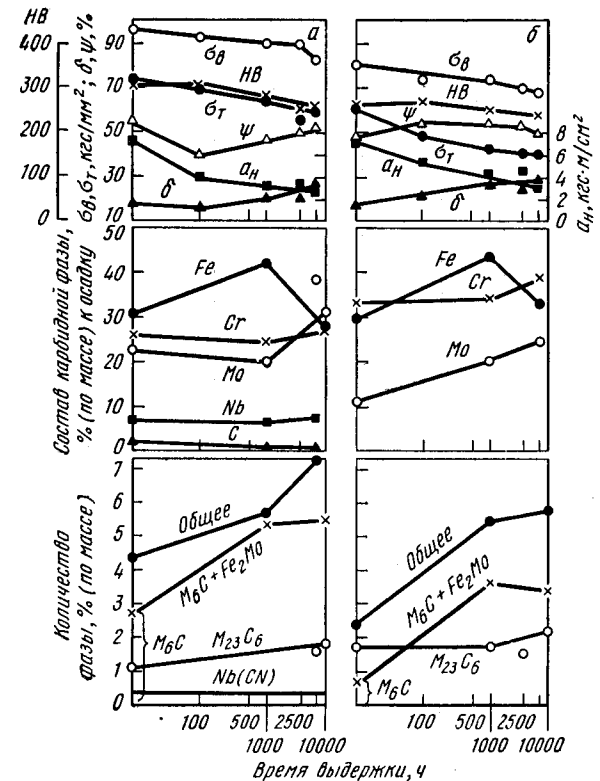


Рис. 11.

Влияние длительности старения при 620° С на механические свойства и фазовый состав сталей 12% Cr—Mo—W—V—Nb (а) и 12% Cr—Mo (б). Содержание Si ~ 1%

Таблица 9. СОСТАВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ВЫДЕЛЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОСАДКОВ НЕКОТОРЫХ 12%-НЫХ ХРОМИСТЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ СТАРЕНИЯ ПРИ 620°С

Сталь	Режим термической обработки и старения	К _Л Ф _Ф О _Ф С _Ф В _Ф М _Ф %	Содержание элементов в осадке *, %								Данные рентгеновского анализа	
			Cr	Fe	Ni	W	Mo	Nb	V	Si		C
Cr—Mo—W—V—Nb (0,8% Si)	1050°С, воздух + отпуск, 700°С, 3 ч	2,6	1,13 43	0,74 28	0,02 1	0,15 6	0,15 6	0,23 9	0,04 2		0,13 5	M ₂₃ C ₆ , Nb (CN), V (CN)
	То же + старение, 1000 ч	4,8	1,73 36	1,22 26	0,06 1	0,81 17	0,51 11	0,27 5	0,07 1,5		0,12 2,5	M ₂₃ C ₆ , Nb (CN), Fe ₂ (W, Mo), V (CN)
	То же + старение, 5000 ч	4,95	1,78 36	1,2 24	0,04 1	0,63 13	0,65 13	0,32 6,5	0,11 2,2	0,1 2,0	0,12 2,4	Fe ₂ (W, Mo), Nb (CN), M ₂₃ C ₆ , V (CN)
Cr—Mo—W—V—Nb (1,3% Si)	1050°С, воздух + отпуск, 700°С, 3 ч	2,7	1,23 47	0,67 24	0,02 1	0,14 4,5	0,12 10	0,28 2	0,06 2		0,15 6	M ₂₃ C ₆ , NbCN, V (CN)
	То же + старение, 1000 ч	4,5	1,6 35	1,20 27	0,05 1	0,56 12	0,64 14	0,28 6	0,04 2		0,15 3	M ₂₃ C ₆ , Fe ₂ (W, Mo), Nb (CN), V (CN)
	То же + старение, 5000 ч	4,77	1,62 34	1,17 24	0,07 1	0,58 13	0,70 15	0,30 6	0,09 2	0,09 2	0,15 3	Fe ₂ (W, Mo), Nb (CN), M ₂₃ C ₆ , V (CN)
Cr—Mo—W—V—Nb (2% Si)	То же + старение, 10 000 ч	5,60	2,75 49	1,15 20	0,05 1	0,44 8	0,61 11	0,26 5	0,07 1		0,15 2,5	Fe ₂ (W, Mo), Nb (CN), M ₂₃ C ₆ , V (CN)
	1050°С, воздух + отпуск, 700°С, 3 ч	2,8	1,13 46	0,72 25	0,03 1	0,17 6	0,15 5	0,28 10	0,04 1		0,13 5	M ₂₃ C ₆ , Nb (CN), V (CN)
	То же + старение, 1000 ч	5,2	1,66 31	1,62 30	0,1 2	0,68 13	0,68 13	0,28 6	0,07 1		0,11 2	M ₂₃ C ₆ , Fe ₂ (W, Mo), Nb (CN), V (CN)

Продолжение табл. 9

Сталь	Режим термической обработки и старения	К _Л Ф _Ф О _Ф С _Ф В _Ф М _Ф %	Содержание элементов в осадке *, %								Данные рентгеновского анализа	
			Cr	Fe	Ni	W	Mo	Nb	V	Si		C
Cr—Mo—W—V—Nb (2% Si)	То же + старение, 5000 ч	5,2	1,5 29	1,51 29	0,11 2	0,67 13	0,77 15	0,32 6	0,16 3	0,10 2	0,11 2	Fe ₂ (W, Mo), M ₂₃ C ₆ , Nb (CN), V (CN)
	То же + старение, 10 000 ч	6,2	2,31 37	1,64 27	0,12 2	0,62 10	0,79 13	0,28 4	0,11 2	0,17 3	0,13 2	Fe ₂ (W, Mo), M ₂₃ C ₆ , Nb (CN), V (CN), M ₆ C следы
	1050°С, воздух + отпуск, 700°С, 3 ч	4,1	1,13 28	1,32 32	0,19 5	—	1,03 25	0,33 8	—	—	0,10 2	M ₆ C, Nb (CN), M ₂₃ C ₆
Cr—Mo—Nb (1% Si)	То же + старение, 1000 ч	5,7	1,40 24	2,45 43	0,30 5	—	1,17 20	0,33 6	—	—	0,09 2	Fe ₂ Mo, M ₆ C, Nb (CN), M ₂₃ C ₆
	То же + старение, 5000 ч	7,4	1,45 20	2,05 28	0,35 5	—	2,84 38	0,52 7	—	0,1 1	0,09 1	Fe ₂ Mo, Nb (CN), M ₆ C, M ₂₃ C ₆
	То же + старение, 10 000 ч	7,4	2,07 28	2,05 28	0,36 5	—	2,36 32	0,36 5	—	0,10 1	0,10 1	Fe ₂ Mo, Nb (CN), M ₆ C, M ₂₃ C ₆
Cr—Mo (~1,5% Si)	1050°С, воздух + отпуск, 700°С, 3 ч	2,4	1,25 33	0,68 30	0,02 1	—	0,27 12	—	—	—	0,13 5	M ₂₃ C ₆ , M ₆ C
Cr—Mo—W—V—Nb (2% Si)	То же + старение, 1000 ч	5,4	1,8 33	2,39 44	0,02 0,5	—	1,1 20	—	—	—	0,13 25	Fe ₂ Mo, M ₂₃ C ₆ , M ₆ C
	То же + старение, 5000 ч	5,09	1,97 39	1,55 30	0,03 0,5	—	1,27 25	—	—	0,14 2,5	0,13 3	Fe ₂ Mo, M ₂₃ C ₆ , M ₆ C
	То же + старение, 10 000 ч	5,80	2,68 46	1,5 26	0,02 0,5	—	1,32 23	—	—	1,35 2,5	1,05 2	Fe ₂ Mo, M ₂₃ C ₆ , M ₆ C

* В графе «Содержание элементов в осадке» в первой строке указано содержание элементов к убыли веса стали, % (по массе), во второй строке — к осадку, % (по массе).

Таблица 10. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ФАЗОВЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКО

Режим термической обработки и старения	$M_{23}C_6$							$Fe_2(W, Mo)$		
	содержание элементов *1, %							содержание		
	Fe	Cr	W	Mo	$C_{расч}$	Количество $Fe_2(W, Mo)$ и M_6C , % (по массе)	Fe	Cr	Mo	
Сталь Cr—Mo—W—										
1050° С, воздух + отпуск, 700° С, 3 ч	2,14	0,65	1,21	0,15	0,06	0,08	—	—	—	—
То же + старение, 620° С, 1000 ч	1,65	0,48	0,92	0,09	0,07	0,10	2,87	0,74	0,81	0,44
То же + старение, 620° С, 5000 ч	1,44	0,37	0,84	0,08	0,07	0,08	3,04	0,83	0,94	0,58
Сталь Cr—Mo—W—										
1050° С, воздух + отпуск, 700° С, 3 ч	2,22	0,68	1,26	0,14	0,06	0,08	—	—	—	—
То же + старение, 620° С, 1000 ч	1,66	0,35	1,08	0,06	0,05	0,12	2,64	0,85	0,52	0,59
То же + старение, 620° С, 5000 ч	1,35	0,38	0,76	0,07	0,08	0,06	2,99	0,79	0,86	0,62
То же + старение, 620° С, 10 000 ч	2,38	0,50	1,62	0,04	0,12	0,10	3,31	0,91	0,81	0,59
Сталь Cr—Mo—W—										
1050° С, воздух + отпуск, 700° С, 3 ч	2,46	0,72	1,32	0,17	0,15	0,10	—	—	—	—
То же + старение, 620° С, 1000 ч	1,82	0,62	0,99	0,09	0,04	0,08	2,83	1,0	0,41	0,64
То же + старение, 620° С, 5000 ч	1,43	0,48	0,71	0,07	0,09	0,08	3,03	0,67	0,79	0,68
То же + старение, 620° С, 10 000 ч	2,46	0,71	1,60	0,04	0,11	0,11	3,34	0,91	0,81	0,68
Сталь Cr—Mo—										
1050° С, воздух + отпуск, 700° С, 3 ч	1,05	0,39	0,56	—	0,06	0,04	2,8 **	0,93	0,57	0,97
То же + старение, 620° С, 1000 ч	0,8	0,17	0,52	—	0,11	0,04	4,64 **	2,28	0,88	1,06
То же + старение, 620° С, 5000 ч	1,54	0,48	0,84	—	0,14	0,08	4,36 **	1,54	0,48	1,86
То же + старение, 620° С, 10 000 ч	1,66	0,31	1,12	—	0,15	0,08	5,37 **	1,74	0,95	2,21
Сталь Cr—										
1050° С, воздух + отпуск, 700° С, 3 ч	1,71	0,44	1,1	—	0,1	0,07	0,67 **	0,24	0,23	0,17
То же + старение, 620° С, 1000 ч	1,79	0,44	1,19	—	0,08	0,08	3,8 **	1,95	0,61	1,02
То же + старение, 620° С, 5000 ч	1,72	0,52	1,0	—	0,11	0,09	2,49 **	0,94	0,52	0,82
То же + старение, 620° С, 10 000 ч	2,23	0,52	1,42	—	0,18	0,11	3,58 **	0,98	1,26	1,14

*1 В первой строке указано содержание элементов к убыли веса стали, % (по массе),
 *2 Nb (CN) рассчитан по содержанию Nb в анодном осадке, а V (CN) — по содержанию V, обнаруженному в анодном осадке.
 *3 Углерод в карбиде M_6C .
 *4 Карбид M_6C + интерметаллид Fe_2Mo .
 *5 Карбид M_6C .

ТОРЫХ 12%-НЫХ ХРОМИСТЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ СТАРЕНИЯ

Mo) и M_6C				Количество Nb(CN), % (по массе)	Nb(CN) **			Количество V(CN), % (по массе)	V(CN) **		
элементов *1, %					содержание элементов *1, %				содержание элементов *1, %		
W	Ni	Si	$C_{расч}$		Nb	C	N		V	C	N
V—Nb (0,8% Si)											
—	—	—	—	0,26	0,23	0,02	0,01	0,07	0,05	0,01	0,01
—	—	—	—	—	88	8	4	—	71	14,5	14,5
0,72	0,06	0,1	—	0,26	0,23	0,02	0,01	0,08	Не определялось		
25	2	4	—	—	88	8	4	—	—	—	—
0,55	0,04	0,10	—	0,36	0,32	0,02	0,02	0,14	0,11	0,02	0,01
18	1	3	—	—	89	5,5	5,5	—	79	14	7
V—Nb (1,3% Si)											
—	—	—	—	0,31	0,28	0,02	0,01	0,08	0,06	0,01	0,01
—	—	—	—	—	91	6	3	—	75	12,5	12,5
0,5	0,05	0,13	—	0,31	0,27	0,02	0,02	0,05	Не определялось		
19	5	2	—	—	88	6	6	—	—	—	—
0,51	0,07	0,14	—	0,34	0,3	0,02	0,02	0,11	0,09	0,01	0,01
17	5	2	—	—	88	6	6	—	82	9	9
0,68	0,12	0,17	0,01 **	0,3	0,26	0,02	0,02	0,08	0,07	0,01	<0,01
20	4	5	0,5	—	87	6	6	—	87,5	—	—
V—Nb (~2% Si)											
—	—	—	—	0,31	0,28	0,02	0,01	0,06	0,04	0,01	0,01
—	—	—	—	—	89	6,5	5	—	66,7	16,7	16,7
0,59	0,01	0,18	—	0,32	0,28	0,02	0,02	0,08	Не определялось		
21	1	6	—	—	88	6	6	—	—	—	—
0,60	0,18	0,11	—	0,36	0,32	0,02	0,02	0,13	0,10	0,02	0,01
20	6	4	—	—	88	6	6	—	77	15,5	7,5
0,59	0,12	0,17	0,01 **	0,32	0,28	0,02	0,02	0,12	0,11	0,01	<0,01
18	4	5	0,5	—	88	6	6	—	91,6	8,3	—
Nb (~1% Si)											
—	—	—	—	0,07 **	0,33	0,02	0,01	—	—	—	—
—	—	—	—	3	36	89	6	—	—	—	—
—	0,3	0,03	—	0,37	0,33	0,03	0,02	—	—	—	—
—	6	1	—	—	87	8	5	—	—	—	—
—	0,35	0,10	0,03 **	0,39	0,33	0,03	0,02	—	—	—	—
—	8	2	1	—	87	8	5	—	—	—	—
—	0,36	0,10	0,01 **	0,40	0,36	0,02	0,02	—	—	—	—
—	7	2	0,5	—	90	5	5	—	—	—	—
Mo (1,5% Si)											
—	—	—	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	4,5	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,02	0,15	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,5	4	1	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,02	0,15	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,5	6	1	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,02	0,16	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,5	5	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—

во второй строке — к фазе, % (по массе).
 *1 В первой строке — к фазе, % (по массе).
 *2 Nb (CN) рассчитан по содержанию Nb в анодном осадке, а V (CN) — по содержанию V, обнаруженному в анодном осадке.

Первые три стали независимо от того, что содержание кремния в них было разное, имели одинаковый фазовый состав как в исходном состоянии, так и после старения. В исходном состоянии в этих сталях присутствуют карбид $M_{23}C_6$ и карбонитриды Nb(CN) и V(CN). Кубический карбид $M_{23}C_6$ имеет сложный состав, в него, помимо хрома и железа, входят вольфрам и молибден. После 1000 ч старения в стали появляется фаза типа $Fe_2(W, Mo)$, в которую, кроме того, входят хром, никель и кремний. Состав карбида $M_{23}C_6$ и фазы типа $Fe_2(W, Mo)$ в процессе старения почти не меняется, но увеличивается количество фазы $Fe_2(W, Mo)$. Количество карбида $M_{23}C_6$ после 5000 ч старения немного уменьшается, а при 10 000 ч выдержки резко возрастает. Состав и содержание карбонитридов ниобия и ванадия в процессе старения не изменяются.

В стали 12% Cr—Mo—Nb в исходном состоянии присутствуют карбиды $M_{23}C_6$, M_6C и карбонитрид ниобия Nb(CN). Карбид $M_{23}C_6$ в этой стали менее легирован, содержит, помимо хрома и железа, только молибден (в небольшом количестве). Количество карбида M_6C почти в два раза больше, чем карбида $M_{23}C_6$, в состав карбида M_6C входят хром, железо и почти половина молибдена, находящегося в стали. При старении в течение 1000 ч выделяется также фаза Лавеса типа Fe_2Mo , количество которой увеличивается, но значительно меньше, чем в первых трех сталях. К сожалению, разделить фазы M_6C и Fe_2Mo не удалось.

В стали 12% Cr—Mo уже в исходном состоянии присутствует карбид M_6C , но в значительно меньшем количестве, чем в предыдущей стали. Содержание молибдена в этом карбиде также меньше. При 1000-ч выдержке выделяется фаза типа Fe_2Mo , содержащая дополнительно хром. Приведенные в табл. 9, 10 данные показывают, что распад твердого раствора наиболее полно проходит в двух последних сталях, имеющих меньшее количество легирующих элементов, хотя абсолютное содержание этих элементов было значительно больше (например, молибдена).

Испытания на длительную прочность при 620° С продолжительностью от 100 до 5000 ч показали, что наиболее высокой жаропрочностью обладает сталь 12% Cr—Mo—W—V—Nb с 0,80% Si и наименьшей — сталь 12% Cr—Mo. В порядке уменьшения жаропрочности стали можно расположить в следующем порядке с возрастающим содержанием кремния: 12% Cr—Mo—W—V—Nb, затем 12% Cr—Mo—Nb и 12% Cr—Mo (рис. 5).

Электронномикроскопическое исследование было проведено Л. Н. Смирновой и А. Н. Фатеевой на репликах и фольгах. При приготовлении реплик с образцов шлифы были химически протравлены в реактиве: HCl — 5 мл, пикриновая кислота — 4 г, этиловый спирт 95 мл. Отделение угольных реплик производилось в 10%-ном растворе H_2SO_4 в метаноле при $I = 0,2$ А. Фольги были получены из массивных образцов механической полировкой до толщины 0,1 мм и последующим электролитическим утонением

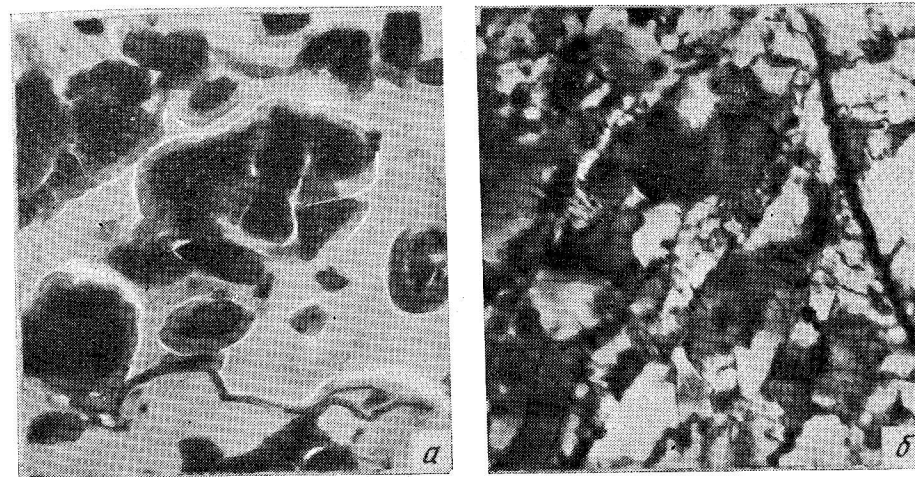


Рис. 12.

Тонкие пленки карбонитрида ниобия ($\times 52\,000$, реплика) (а), карбид $M_{23}C_6$ ($\times 12\,000$, фольга) (б)

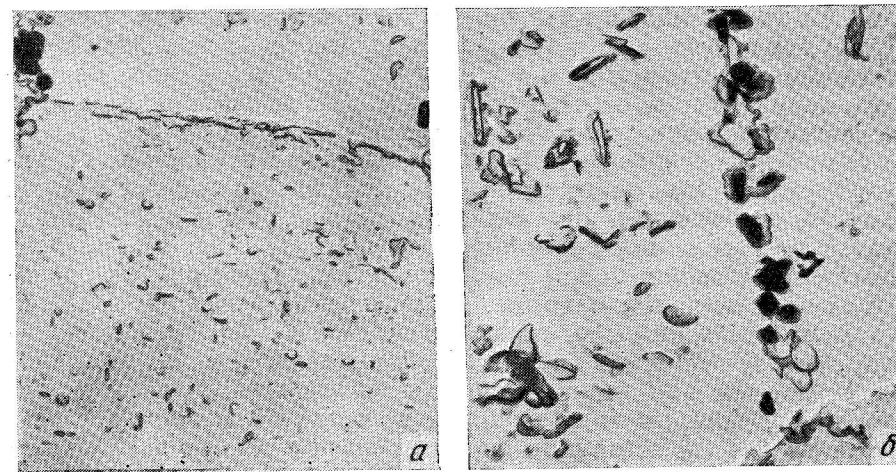


Рис. 13.

Изменение частиц фазы Лавеса в стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb в зависимости от длительности старения при 620° С ($\times 12\,000$, реплика):

а — 1000 ч; б — 5000 ч

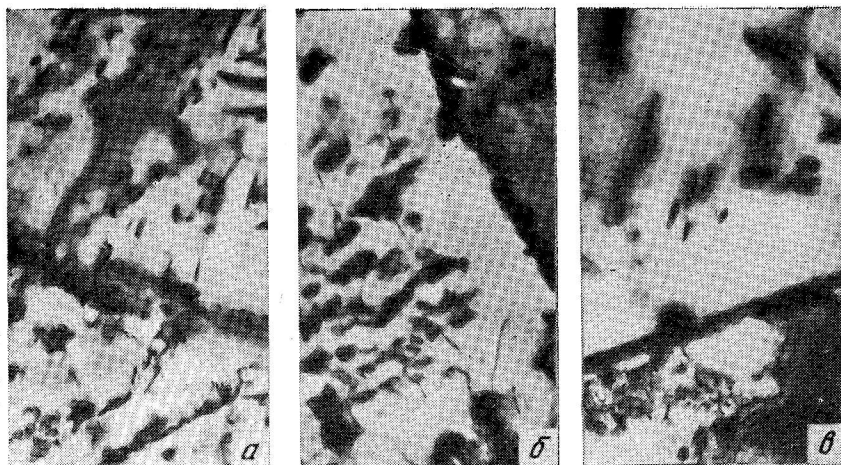


Рис. 14.

Изменение частиц фазы Лавеса в стали 12% Cr—Mo—Nb после нормализации 1050° С и отпуска 700° С, 3 ч (а) и дополнительного старения при 620° С в течение 1000 ч (б), 5000 ч (в) ($\times 12\,000$, фольга)

в реактиве: 700 мл ортофосфорной кислоты и 130 г хромового ангидрида.

Во всех образцах сталей, содержащих ниобий, независимо от длительности старения присутствуют скопления Nb (CN) (рис. 12, а, реплика) в виде тонких пленок. Карбонитрид ванадия обнаружен не был. Карбид $M_{23}C_6$ располагается по границам зерен на межфазных границах и по контуру игл отпущенного мартенсита, сохраняя тем самым его ориентацию почти при всех длительностях старения (рис. 12, б, фольга).

В процессе старения при 1000-ч выдержке в участках структурно свободного феррита выделяются частицы фазы Лавеса (рис. 13, а, реплика), при 5000-ч выдержке они коагулируют и размер их увеличивается примерно в два раза (рис. 13, б). Фаза Лавеса представляет собой тонкие стержни, строго ориентированные по отношению к матрице. Вдоль границ зерен наблюдается зона, свободная от выделения частиц $Fe_2(W, Mo)$. Это, по-видимому, вызвано тем, что карбид $M_{23}C_6$ выделяется ранее на границах зерен, обедняя приграничную зону по хрому, молибдену и вольфраму, которые также входят в состав фазы Лавеса.

На рис. 14 представлены фольги образцов из стали 12% Cr—Mo—Nb после нормализации и отпуска (а), после старения 1000 ч (б) и 5000 ч (в). Эти данные показывают, что карбид M_6C выделяется при отпуске в участках структурно свободного феррита, как и фаза Лавеса. При 1000-ч выдержке размеры карбида M_6C сильно увеличиваются, а при 5000-ч выдержке происходит интенсивная коагуляция.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СТАЛИ

Высокохромистые жаропрочные стали содержат одновременно несколько элементов, иногда прямо противоположных по своему действию. Только при определенном сочетании и содержании легирующих элементов в стали можно получить требуемые структуру и свойства. Ранее было показано, что основными структурными составляющими высокохромистых сталей являются мартенсит, структурно свободный феррит и упрочняющие карбидные, нитридные, карбонитридные или интерметаллидные фазы. Наличие и количество той или другой структурной составляющей определяется легирующими элементами, входящими в сталь.

Как известно, теория легирования сталей базируется прежде всего на влиянии легирующих элементов на положение критических точек железа [1, 49—51], что определяет влияние этих элементов на расширение или сужение γ - или α -областей.

На рис. 15 показано влияние основных легирующих элементов W, Mo, V, Nb, Si, Al, а также мало изученных Y и Ge на положение γ -области в сплавах железа. Этот график составлен на основании имеющихся в литературе бинарных диаграмм состояния систем железо—легирующий элемент. Такие элементы, как Mo, W, Nb, V, представляющие собой d -переходные металлы и имеющие о. ц. к. структуру, способствуют стабилизации α -фазы и выклинивают γ -область. Выклинивают γ -область также Al и Si, Ge, хотя эти элементы и не имеют о. ц. к. структуры. Все перечисленные элементы снижают точку A_4 и повышают точку A_3 , т. е. точки, соответствующие температурам превращения $\delta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha$. Важно, что хром также выклинивает γ -область, что подробно будет рассматриваться далее, но его поведение отлично от поведения других элементов: до 8% он понижает температуру точки A_3 , а затем ее повышает. Все перечисленные элементы по степени их сужения γ -области можно расположить в следующем порядке: Y (условно), Al, Nb, Si, Mo, Ge (условно), W, Cr.

К элементам, расширяющим γ -область, повышающим точку A_4 и понижающим точку A_3 , относятся d -переходные металлы VIII группы — Ni, Co, Mn. Кобальт отличается аномальным влиянием. Кристаллические решетки этих элементов имеют плотную упаковку, изоморфны или близки к γ -железу. К элементам, расширяющим γ -область, также относятся углерод и азот. Влияние угле-

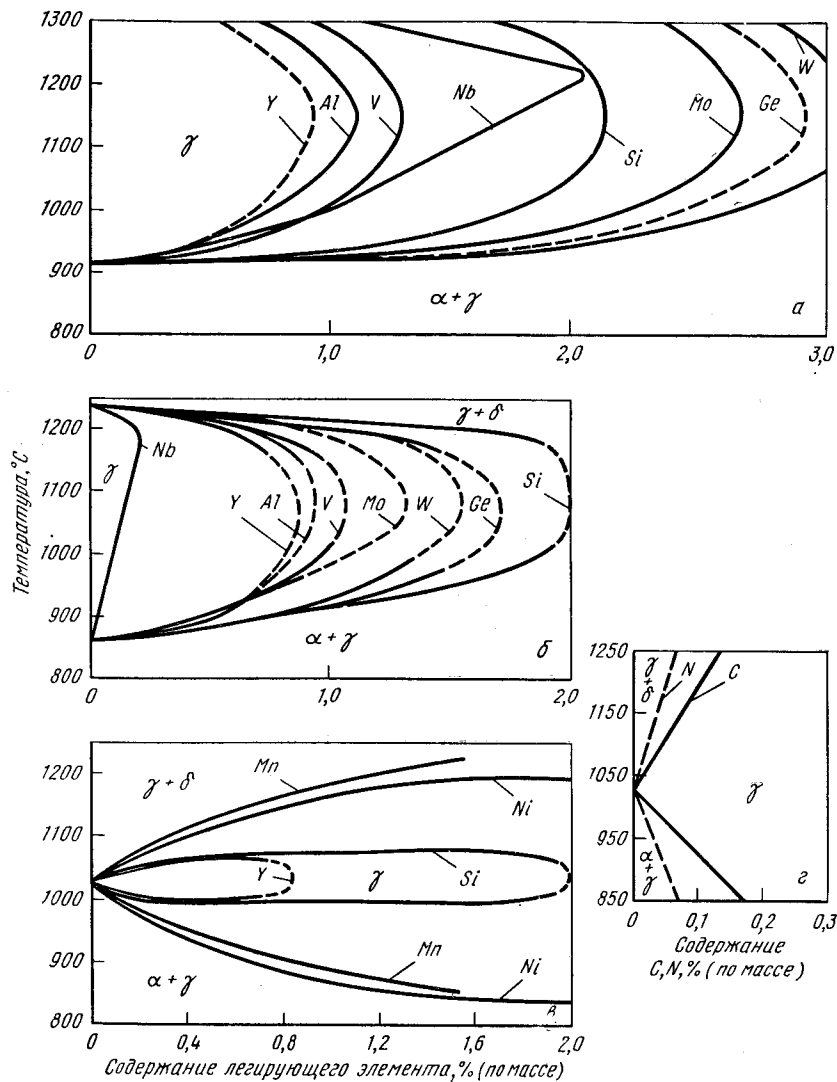


Рис. 15.

Влияние легирующих элементов W, Mo, V, Nb, Si, Al, Y, Ge (а—в) и содержания С и N (з) на положение γ -области:

а — Fe + легирующий элемент; б — Fe + 8% Cr + легирующий элемент; в, з — Fe + 12% Cr + легирующий элемент

рода и азота противоположно влиянию их аналогов. Углерод сильно расширяет γ -область, резко выклинивая области α - и δ -твердых растворов, а его аналог — кремний, имеющий также структуру алмаза, подавляет область γ -твердых растворов и образует широкие области α -твердых растворов. Германий влияет на полиморфные превращения подобно кремнию. Азот также расширяет γ -область и выклинивает α -твердые растворы, а его аналоги (P, Al и Sb) со сходными ковалентными структурами ($k = 3$) сильно ограничивают области γ -твердых растворов и образуют очень широкие области α -твердых растворов, не обладая сами о. ц. к. структурой [51].

Влияние элементов на положение областей α - и γ -твердых растворов в системах железо — легирующий элемент определяется рядом факторов. Э. Гудремон [2] различное действие легирующих элементов на полиморфизм железа объясняет строением их кристаллической решетки. Большая часть легирующих элементов, расширяющих γ -область, имеет кубическую граноцентрированную решетку, изоморфную решетке γ -железа, а элементы, изоморфные с α -железом, все без исключения, сужают γ -область (Al, Si, Ti, V, Cr, Ge, W, Mo). Вефер считает, что существует связь между влиянием отдельных легирующих элементов на положение γ -области и их атомным радиусом и порядковым номером в периодической системе. Большинство элементов с малыми атомными радиусами образует с железом сплавы с расширенной γ -областью. Элементы с большим атомным радиусом, наоборот, сужают γ -область. Элементы, имеющие весьма большие атомные радиусы, в железе нерастворимы. Однако такие элементы, как Si, P, Mn, Co, Ag, Cd, в эту классификацию не укладываются; возможно, что различия между атомными радиусами в некоторых случаях малы и нет уверенности в достаточной точности их определения. Все же установленная связь атомных радиусов элементов с их положением в периодической системе указывает на определенную закономерную зависимость между строением атома данного элемента и его влиянием на свойства железных сплавов. Был сделан еще ряд попыток связать влияние легирующих элементов на структуру сплавов железа со строением их атомов.

По данным автора и А. М. Корешковой [52, 53], на рис. 15 приведено влияние легирующих элементов на положение γ -области в сплавах с содержанием 8 и 12% Cr. Для 12%-ного хромистого феррита, содержащего 0,008% С и 0,005% N, приведено влияние аустенитообразующих элементов — никеля, марганца, а также кремния на $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение. Такие элементы, как W, Mo, Al, V, Nb, полностью подавляют γ -область во всех исследованных количествах. С целью изучения влияния легирующих элементов были выплавлены опытные сплавы с 8 и 12% Cr, легируемые Mo, W, V, Nb, Mn, Si, Ge и Y.

Для сравнения были выплавлены сплавы, содержащие только 8 и 12% Cr, 0,008% С и 0,005% N, а также сплавы с различным

содержанием углерода и азота. Пределы по содержанию легирующих элементов (% по массе) в хромистом феррите, содержащем 8 и 12% хрома, были следующие (указанные пределы в основном отвечали содержаниям легирующих элементов в известных сталях):

C	N	Mn	Si	Ni	Mo	W	V	Nb	Y	Ge
0,008	0,005	0,45	1,01	0,67	0,9	0,44	0,2	0,15	0,22	0,58
0,175	0,115	1,55	2,91	2,2	2,65	3,9	0,97	0,83	1,0	1,5

Из приведенных на рис. 15 данных следует, что легирующие элементы по своему влиянию на положение γ -области в сплавах с 8% Cr располагаются несколько в другой последовательности и замыкают γ -область при значительно меньшем содержании, чем в чистом железе. Кроме того, γ -область в сплаве с 8% Cr находится в более узком температурном интервале (примерно 850—1250° С вместо 900—1400° С); расширяется высокотемпературная область структурно свободного феррита. Наиболее сильно подавляет γ -область в сплаве с 8% Cr ниобий, а затем иттрий, алюминий, ванадий, молибден, вольфрам, германий и, наконец, кремний. Как видно, кремний замыкает γ -область при примерно том же содержании, что и в чистом железе, а молибден и вольфрам — при значительно меньшем содержании.

В сплаве с 12% Cr такие элементы, как Mo, W, V, Nb, в исследованных количествах полностью подавляют γ -область. Введение аустенитообразующих элементов Mn и Ni расширяет γ -область, однако в этом случае температурный интервал этой области сравнительно узкий. Так, при содержании Mn или Ni в количестве 1,6% γ -область находится в интервале температур ~850—1150° С. Углерод и особенно азот расширяют γ -область значительно больше, чем Ni и Mn. Несколько по-иному, чем в чистом железе и в сплаве с 8% Cr, ведут себя кремний и иттрий. В сплавах Fe—Si (и, по-видимому, Fe—Y) γ -область существует в очень узком интервале температур, который не меняется от содержания Si и Y.

Влияние легирующих элементов и температуры нагрева на структуру сплавов с 8 и 12% Cr показано на рис. 16, 17. Эти данные показывают, что в сплавах с 8% Cr практически 100%-ная мартенситная структура обеспечивается при содержании 0,008% C, 0,005% N и тем более при добавлении даже самых малых количеств никеля и марганца. При таком легировании мартенситную структуру можно получить после нагрева в широком интервале температур (850—1250° С). Ниже 850° С наблюдается двухфазная структура $\alpha + \gamma$, а выше 1250° С — $\gamma + \delta$. При увеличении содержания кремния γ -область сужается и при 2% Si полностью замыкается. При содержании свыше 2% Si структура практически ферритная, а при 2,5% Si в структуре наблюдаются выделения X-фазы, напоминающие σ -фазу. При травлении специальным реактивом на σ -фазу (видоизмененный реактив Мура-

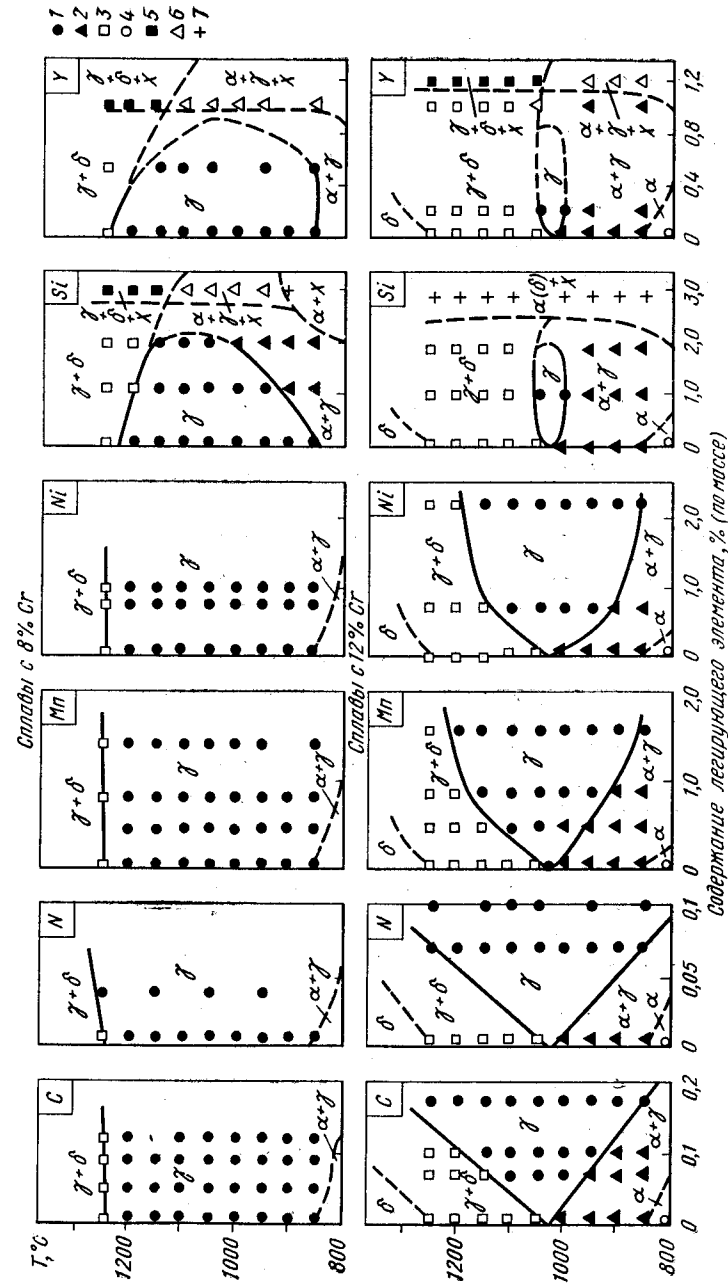


Рис. 16.

Влияние C, N, Mn, Ni, Si, Y на положение γ -области в 8- и 12%-ных хромистых сплавах:

1 — мартенсит; 2 — α -феррит + мартенсит; 3 — мартенсит + δ -феррит; 4 — α (δ)-феррит; 5 — мартенсит + δ -феррит + X-фаза; 6 — α -феррит + мартенсит + X-фаза; 7 — α -феррит + X-фаза.

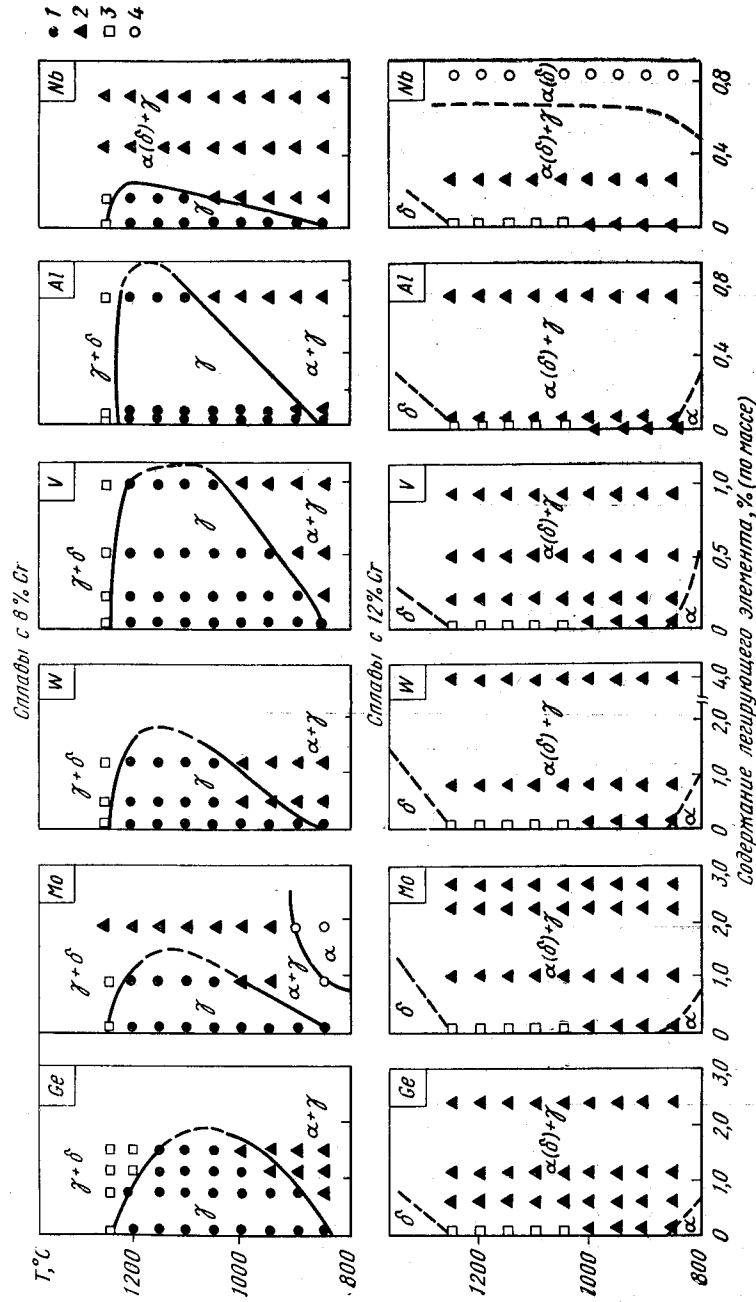


Рис. 17.

Влияние Mo, W, Al, Nb, Ge, V на положение γ -области в 8- и 12%-ных хромистых сплавах. Обозначения см. рис. 16

ками — 30 г железосинеродистого калия + 30 г гидроокиси калия + 60 мл дистиллированной воды) она окрашивается так же, как и σ -фаза, в синий цвет, а феррит — в желтовато-коричневый. Рентгеноструктурное исследование показало, что эти выделения представляют собой силициды. Подобно кремнию ведет себя иттрий, но влияние его проявляется при значительно меньших содержаниях. При содержании иттрия свыше 0,9% в структуре наблюдается также X-фаза, напоминающая σ . Вероятно, следует считать, что кремний и иттрий способствуют образованию σ -фазы. Остальные элементы (Ge, W, V, Al, Nb) ведут себя аналогично, образуя до определенного содержания мартенсит, а затем мартенсит + феррит. Молибден в отличие от этих элементов при его содержании ~1% при температурах ниже 900° выклинивает полностью область феррита. Обращает на себя внимание, что W, V, Al и Nb очень сильно повышают точку A_3 , а точку A_4 снижают незначительно.

В сплавах с 12% Cr при повышении содержания углерода до ~0,1% и азота до ~0,05% в структуре наряду с мартенситом обязательно присутствует феррит, количество которого тем меньше, чем больше углерода и азота. В этих сплавах, так же как и в 8%-ных хромистых сплавах с кремнием и иттрием, наблюдаются силициды в широком температурном интервале (850—1250° C). Мартенсит в сплавах с кремнием и иттрием образуется после нагрева в узком температурном интервале 950—1130° C и при содержании не более 2% Si и не более 0,8% Y. При введении Ge, Mo, W, V, Al, Nb в сплавы с 12% Cr при всех содержаниях указанных элементов в сплавах будет двухфазная структура, состоящая из феррита и мартенсита, а при содержании ниобия более 0,4% — только из феррита.

Влияние температуры нагрева от 850 до 1250° C с охлаждением на воздухе, а также содержания легирующих элементов, а следовательно, и структуры на твердость, коэрцитивную силу и ударную вязкость сплавов с 8 и 12% Cr представлено на рис. 18—25. Для сравнения на всех рисунках приведены свойства сплава, содержащего только хром. На структурной диаграмме около каждой экспериментальной точки проставлены данные о содержании феррита. Из этих данных видно, что увеличение содержания углерода, азота, марганца, никеля в сплаве с 8% Cr (рис. 19, 20) приводит к повышению твердости, коэрцитивной силы и снижению ударной вязкости. С повышением температуры нагрева в интервале 900—1250° C твердость и коэрцитивная сила не изменяются, так как практически во всех случаях структура состоит только из мартенсита. Появляющийся при 1250° C δ -феррит в небольшом количестве (до 5%) не оказывает влияния на свойства. Ударная вязкость с повышением температуры нагрева в результате роста зерна снижается. В сплавах, содержащих кремний и иттрий (рис. 20), твердость и коэрцитивная сила повышаются при наличии мартенсита и частиц фазы типа σ -фазы. Наличие

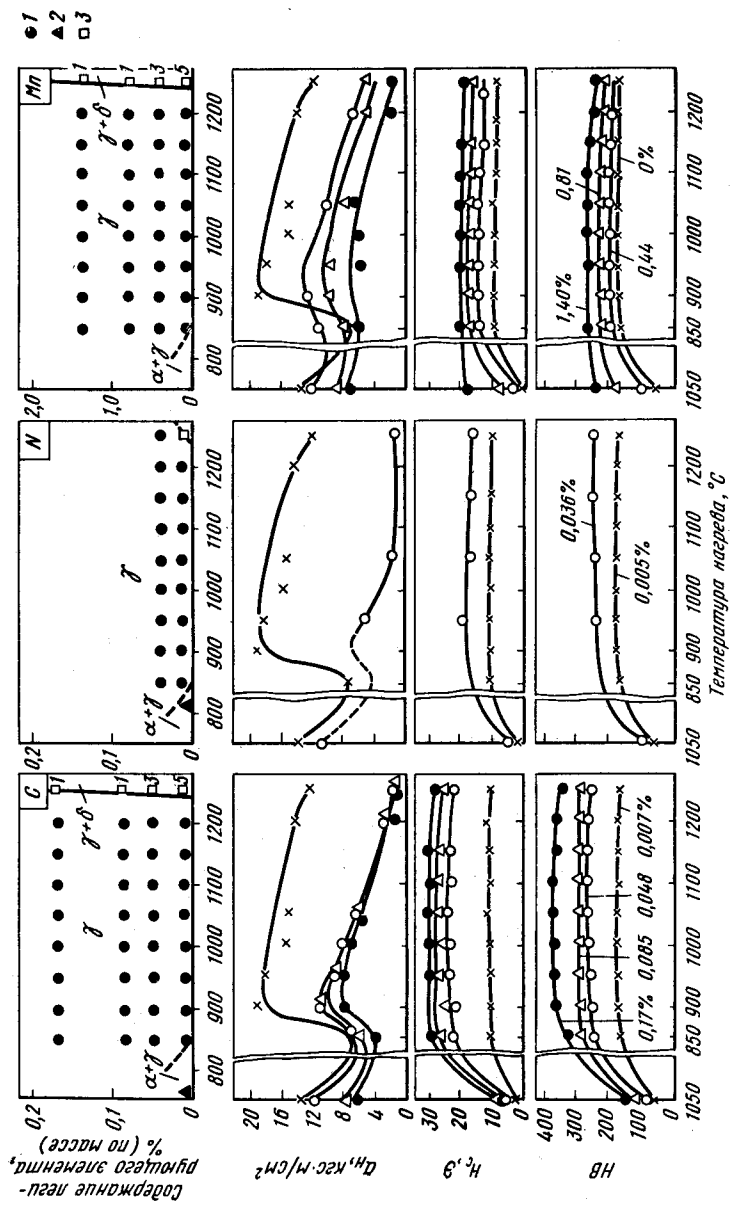


Рис. 18.

Изменение твердости, коэрцитивной силы, ударной вязкости 8%-ного хромистого сплава в зависимости от легирования С, N, Mn, температуры нагрева и структуры (исходное состояние — охлаждение с 1050°С с печью). Обозначения см. рис. 16

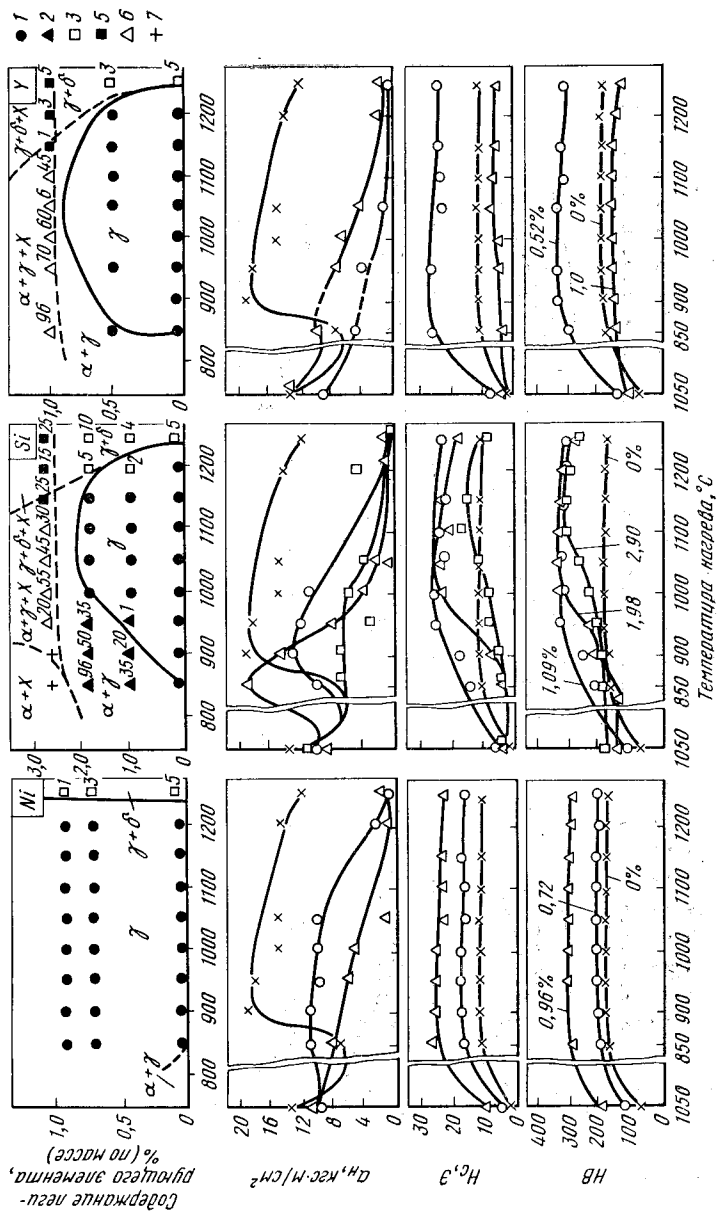


Рис. 19.

Изменение твердости, коэрцитивной силы, ударной вязкости 8%-ного хромистого сплава в зависимости от легирования Ni, Si, Y, температуры нагрева и структуры (исходное состояние — охлаждение с 1050°С с печью). Обозначения см. на рис. 16. Цифры у точек — количество феррита, %

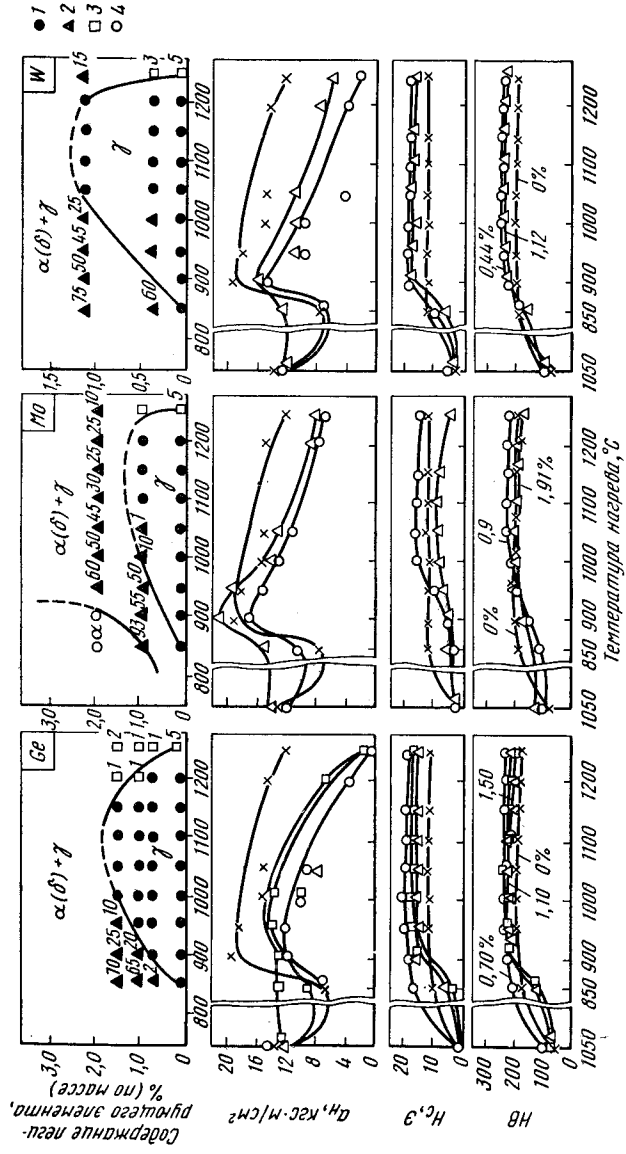


Рис. 20.

Изменение твердости, коэрцитивной силы, ударной вязкости 8%-ного хромистого сплава в зависимости от легирования Ge, Mo, W, температуры нагрева и структуры (исходное состояние — охлаждение с 1050°C с пелью). Обозначения см. на рис. 16. Цифры у точек — количество феррита, %

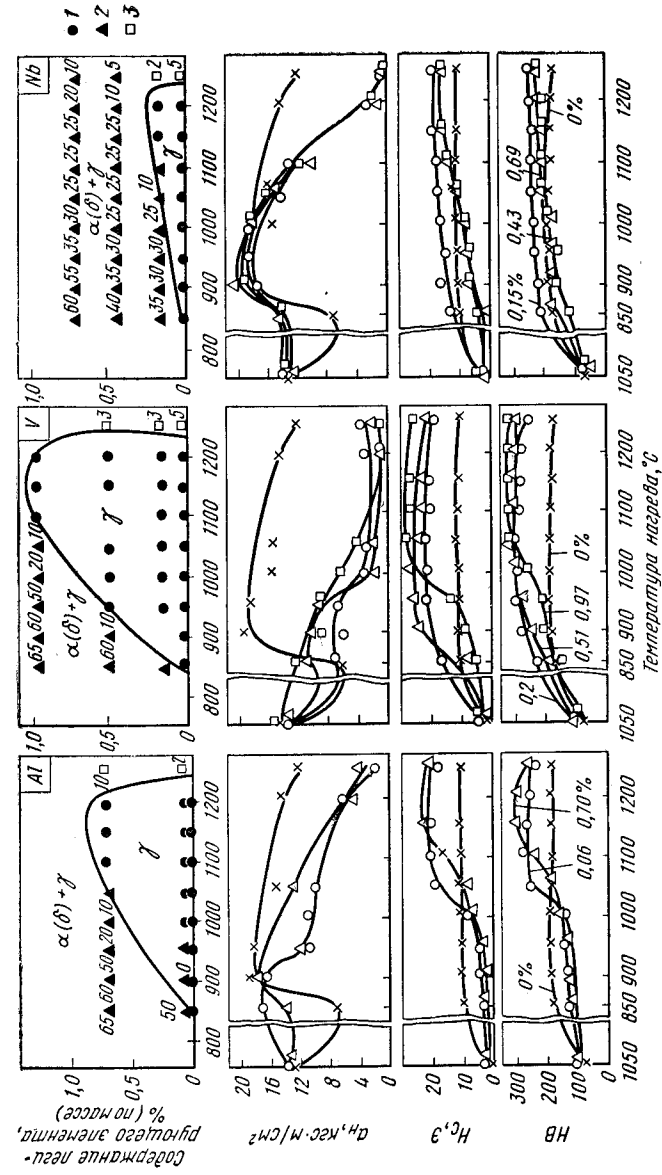


Рис. 21.

Изменение твердости, коэрцитивной силы, ударной вязкости 8%-ного хромистого сплава в зависимости от легирования Al, V, Nb, температуры нагрева и структуры (исходное состояние — охлаждение с 1050°C с пелью). Обозначения см. на рис. 16. Цифры у точек — количество феррита, %

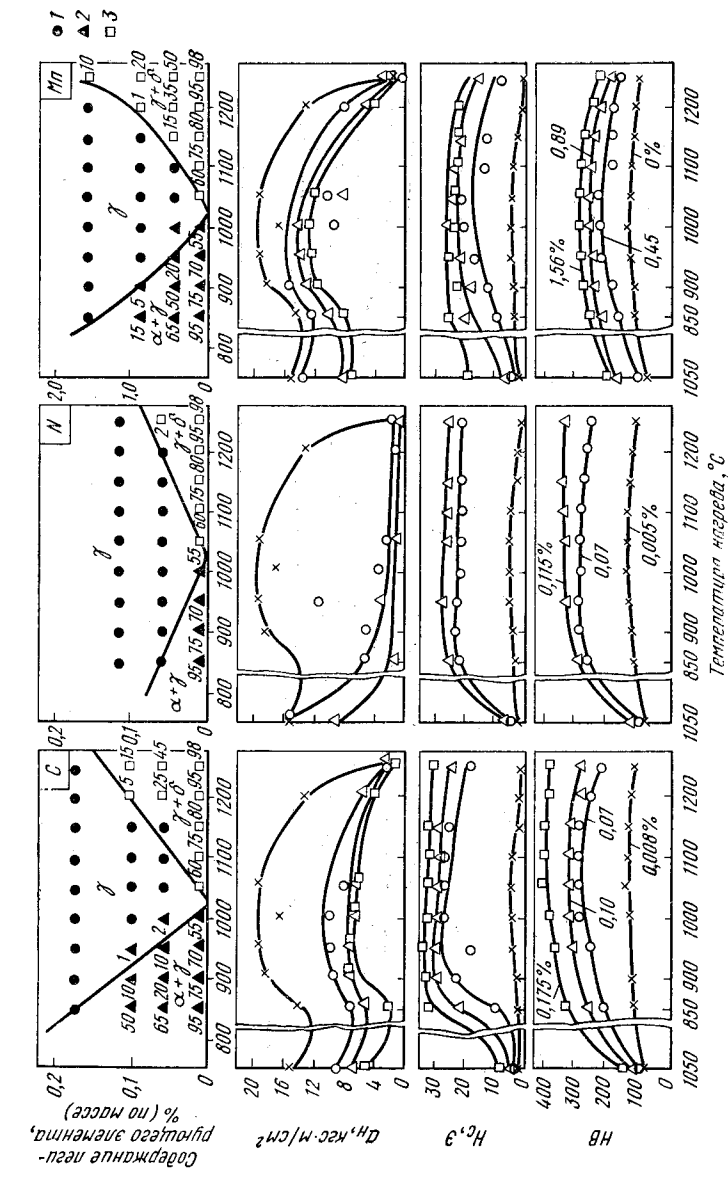


Рис. 22.

Изменение твердости, коэрзивной силы, ударной вязкости 12%-ного хромистого сплава в зависимости от легирования C, N, Mn, температуры нагрева и структуры (исходное состояние — охлаждение с 1050°С с печью). Обозначения см. на рис. 16. Цифры у точек — количество феррита, %

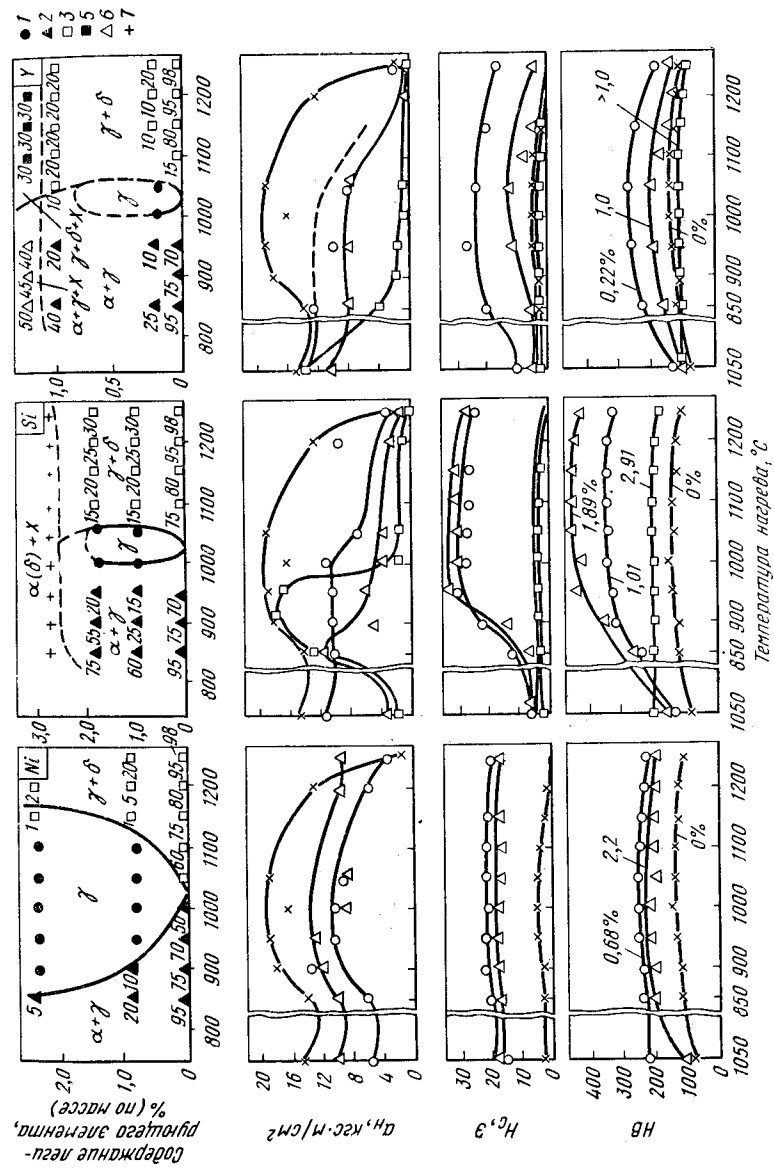


Рис. 23.

Изменение твердости, коэрзивной силы, ударной вязкости 12%-ного хромистого сплава в зависимости от легирования Ni, Si, Y, температуры нагрева и структуры (исходное состояние — охлаждение с 1050°С с печью). Обозначения см. на рис. 16. Цифры у точек — количество феррита, %

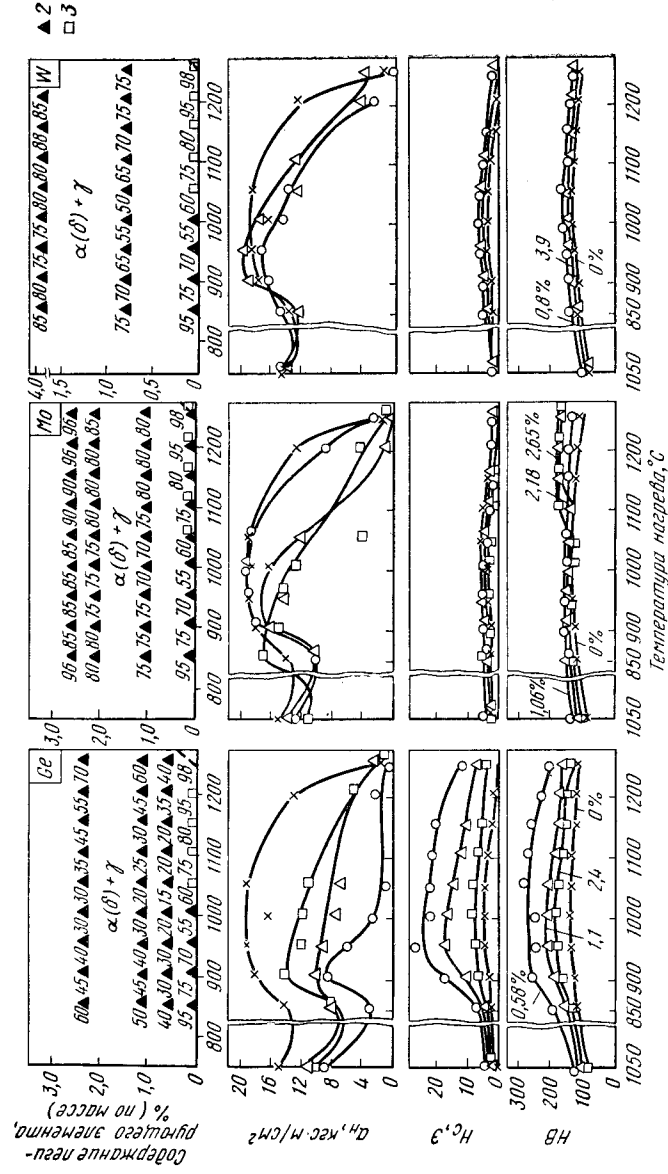


Рис. 24.

Изменение твердости, коэрзивной силы, ударной вязкости 12%-ного хромистого сплава в зависимости от легирования Ge, Mo, W, температуры нагрева и структуры (исходное состояние — охлаждение с 1050°С с печью). Обозначения см. на рис. 16. Цифры у точек — количество феррита, %

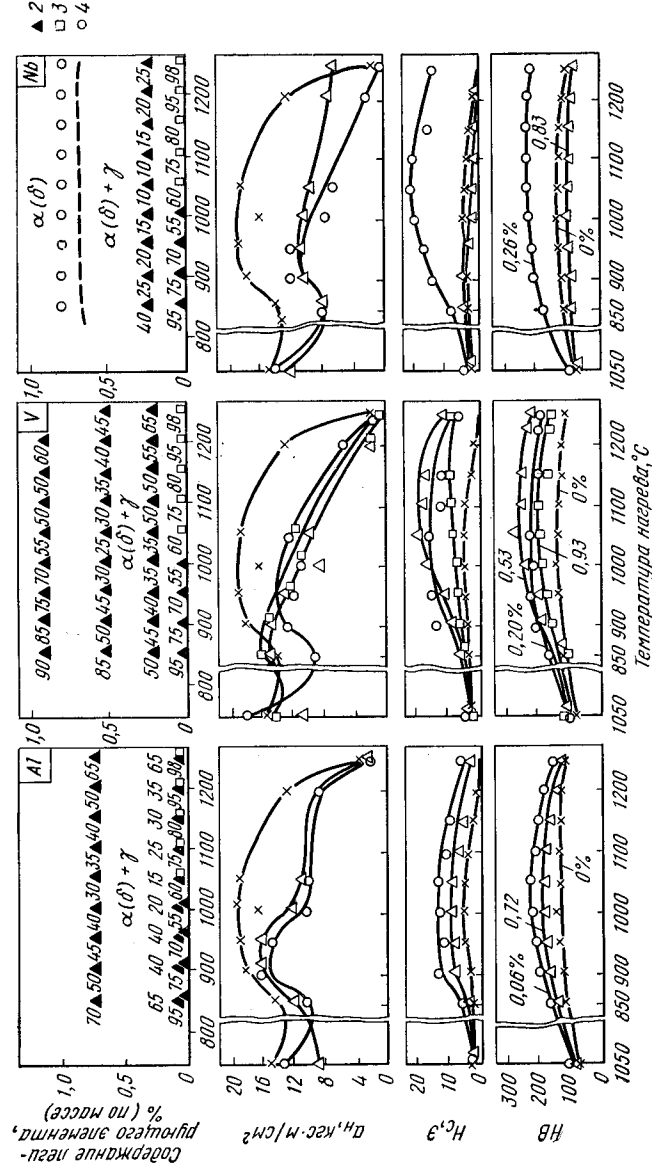


Рис. 25.

Изменение твердости, коэрзивной силы, ударной вязкости 12%-ного хромистого сплава в зависимости от легирования Al, V, Nb, температуры нагрева и структуры (исходное состояние — охлаждение с 1050°С с печью). Обозначения см. на рис. 16. Цифры у точек — количество феррита, %

частиц типа σ -фазы в мелкодисперсном состоянии снижает ударную вязкость, но особенно резко она снижается, когда эти частицы коагулируют и в виде крупных включений находятся на границах зерен. Влияние ферритообразующих элементов сказывается в том, что до тех пор, пока происходит $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение и в структуре присутствует мартенсит, твердость и коэрцитивная сила повышаются, а ударная вязкость снижается. Однако для сплавов, содержащих Ge, Mo, W, Nb, повышение твердости и коэрцитивной силы незначительно, так же как и снижение ударной вязкости (рис. 20, 21). Для сплавов, содержащих Al и V (рис. 21), упрочнение более значительное, так же как и снижение ударной вязкости.

В сплавах с 12% Cr характер влияния легирующих элементов и температуры нагрева примерно тот же, что и в сплавах с 8% Cr (рис. 27—29). Однако четко видно, что влияние углерода и азота на ударную вязкость различно (рис. 22). Азот, как более сильный аустенитообразующий элемент, начиная с температуры нагрева 850° С резко снижает ударную вязкость, в то время как углерод начинает снижать ее только при температурах выше ~1100° С. Влияние марганца и никеля по характеру подобно влиянию углерода (рис. 22, 23).

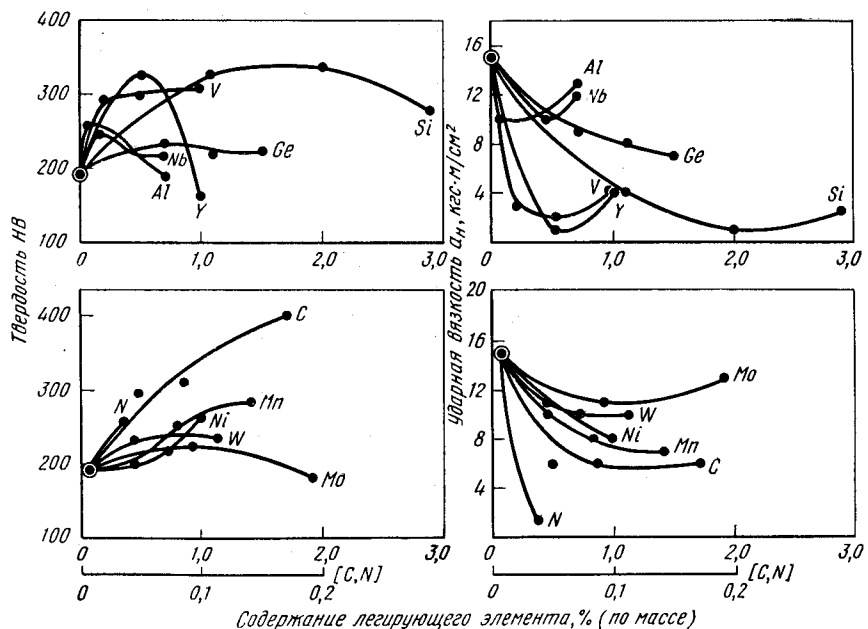


Рис. 26.

Влияние C, N, Ni, Mn, Mo, W, Si, Ge, V, Y, Al, Nb на твердость и ударную вязкость сплава с содержанием 8% Cr, закаленного с 1050° С

Таким образом, изменение свойств находится в прямой связи с влиянием легирующих элементов на $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение. Наличие в структуре мартенсита меняет свойства, повышает твердость и коэрцитивную силу и снижает ударную вязкость. На указанные свойства оказывают влияние также выделения типа σ -фазы, ее содержание, дисперсность и распределение.

Для того чтобы лучше сопоставить влияние легирующих элементов на свойства (рис. 26—29), приведено изменение твердости, коэрцитивной силы и ударной вязкости в зависимости от содержания легирующего элемента в весовых процентах при двух температурах нагрева: 1050° С и 1250° С. Температура нагрева 1050° С отвечает области γ -твердого раствора, а температура 1250° С — двухфазной области $\alpha + \gamma$.

Для сплавов с 8% Cr влияние легирующих элементов при обеих исследованных температурах нагрева примерно одно и то же. Наиболее сильно на свойства сплавов влияют азот и углерод. Далее все элементы по их влиянию можно расположить в следующей последовательности: кремний, никель, марганец, молибден и вольфрам. Причем чем больше в сплаве углерода и азота, тем больше твердость и ниже ударная вязкость. Кремний, вольфрам, молибден и, вероятно, марганец до определенного значения повышают твердость и снижают ударную вязкость, а после этого значения,

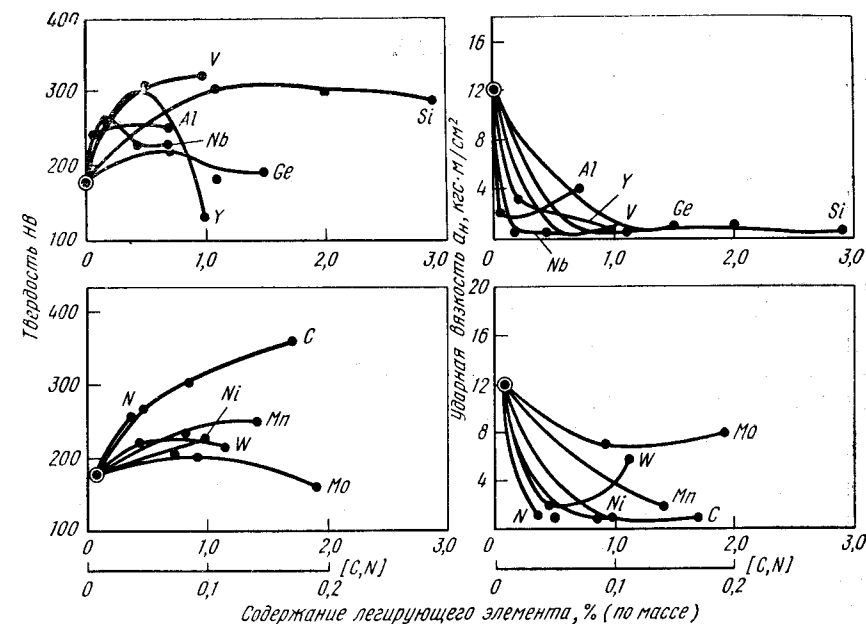


Рис. 27.

Влияние C, N, Ni, Mn, Mo, W, Si, Ge, V, Y, Al, Nb на твердость и ударную вязкость сплава с содержанием 8% Cr, закаленного с 1250° С

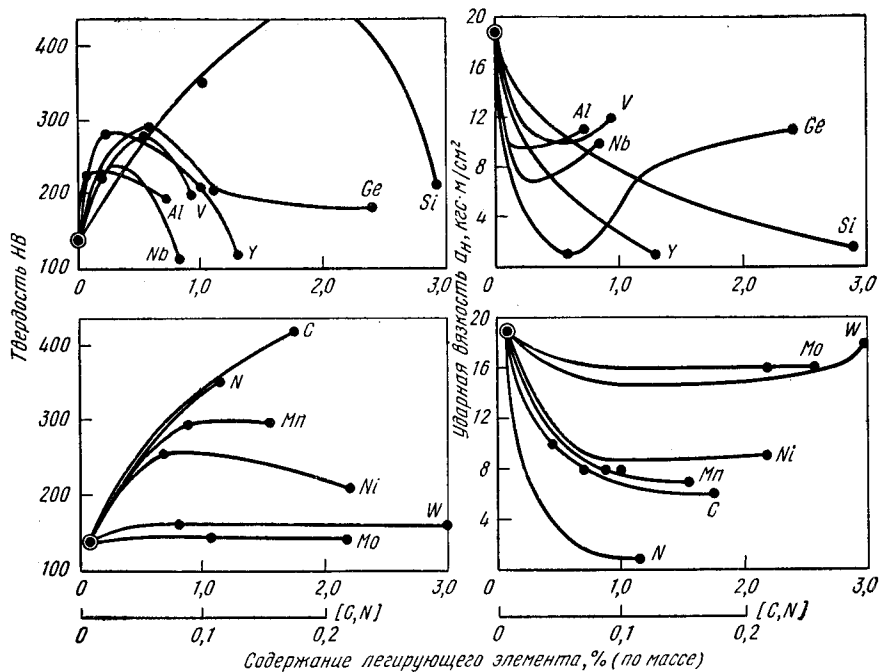


Рис. 28.

Влияние C, N, Ni, Mn, Mo, W, Si, Ge, V, Y, Al, Nb на твердость и ударную вязкость сплава с содержанием 12% Cr, закаленного с 1050°С

наоборот, снижают твердость и повышают ударную вязкость. Никель при содержании до ~1% не оказывает влияния на твердость, а затем резко ее повышает.

Для сплавов с 12% хрома влияние легирующих элементов на свойства после нагрева до 1050°С примерно такое же, как и для сплавов с 8% Cr (рис. 28, 29). Все элементы по их влиянию на повышение твердости в порядке уменьшения влияния можно расположить в следующем ряду: N, C, Si, Mn, Ni, W, Mo. В таком же примерно порядке они располагаются по их влиянию на снижение ударной вязкости. Однако несколько иначе, чем в сплавах с 8% Cr, ведет себя никель, который в этих сплавах повышает твердость при содержании до 1%, а затем с дальнейшим увеличением его содержания снижает. Молибден и вольфрам повышают твердость незначительно и независимо от их содержания. При температуре нагрева 1250°С влияние легирующих элементов на твердость и коэрцитивную силу остается таким же, как и при температуре нагрева 1050°С. Ударная вязкость при температуре нагрева 1250°С сохраняет низкие значения при введении всех легирующих элементов, кроме никеля. Увеличение содержания никеля немного повышает ударную вязкость сплавов с 12% Cr.

Полученные данные по влиянию легирующих элементов на твердость и ударную вязкость хромистого феррита (с 8 и 12% Cr) в общем согласуются с данными, полученными по влиянию этих же элементов на свойства чистого феррита [54].

Для выявления влияния хрома и других легирующих элементов на рис. 30 по данным работы [54] представлено влияние легирующих элементов на твердость и ударную вязкость феррита. Опытные сплавы были приготовлены в высокочастотной печи с применением чистого армко-железа с добавками от 1 до 5% Cr, Ni, W, Mo, Si и Mn. Содержание углерода в этих плавках было 0,02—0,04%. Все исследованные сплавы, в том числе и с содержанием кремния, имеют структуру однофазных твердых растворов и не отличаются от структуры армко-железа. Сплавы с содержанием 5% марганца имеют структуру мартенситного типа. Легирование чистого железа во всех случаях в той или иной степени повышает твердость феррита. Если сопоставить этот рост твердости с ее повышением в хромистом феррите (с 8 и 12% Cr), то можно отметить, что W и Mo повышают твердость чистого феррита несколько больше, чем твердость феррита, легированного хромом, а элементы Ni, Mn, Si напротив, больше повышают твердость хромистого феррита.

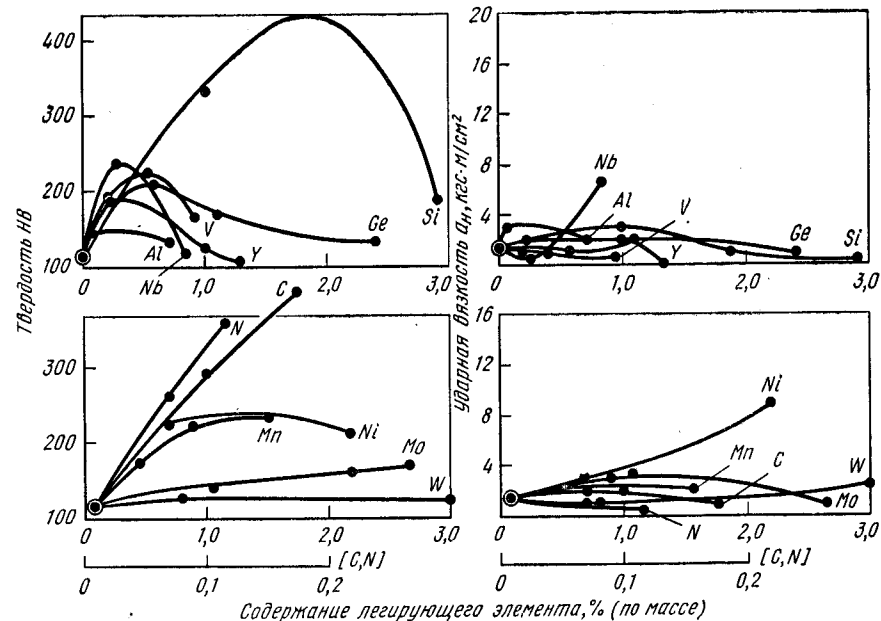


Рис. 29.

Влияние C, N, Ni, Mn, Mo, W, Si, Ge, V, Y, Al, Nb на твердость и ударную вязкость сплава с содержанием 12% Cr, закаленного с 1250°С

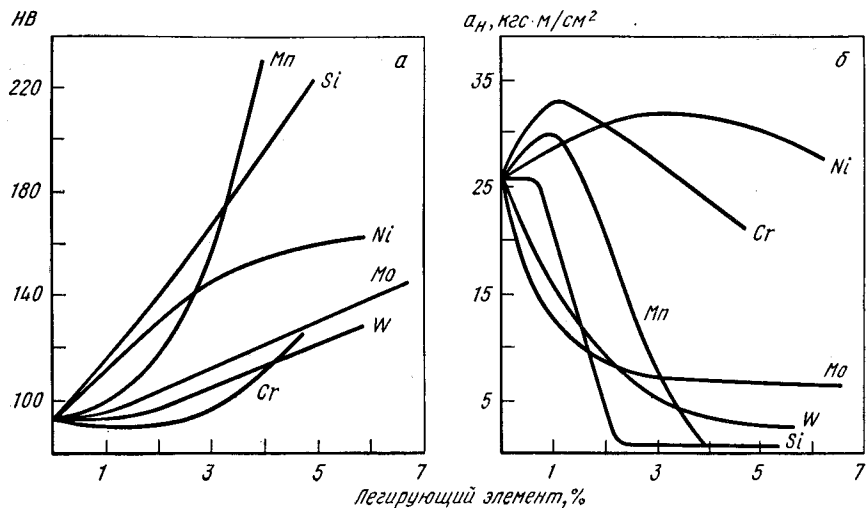


Рис. 30.

Влияние легирующих элементов на свойства феррита:
 а — твердость; б — ударная вязкость

Авторы работы [54] считают, что степень упрочнения феррита зависит от кристаллической структуры легирующего элемента. Элементы, изоморфные ферриту, т. е. имеющие решетку о. ц. к., например Cr, Mo, W, повышают прочность феррита значительно слабее, чем элементы с отличающейся кристаллической решеткой. Так, никель, имеющий решетку, изоморфную γ -железу, и в особенности кремний и марганец, имеющие сложную кристаллическую решетку, значительно повышают прочность феррита.

Такого же мнения о влиянии легирующих элементов придерживается М. М. Штейнберг [55].

Вряд ли можно считать, что упрочнение α -твердого раствора сплавов с 8 и 12% Cr определяется только кристаллической структурой вводимого легирующего элемента. Скорее всего это связано с тем, какое влияние легирующий элемент оказывает на полноту и температуру $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. Элементы, способствующие полноте и снижению температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, т. е. способствующие получению мартенситной структуры, вызывают упрочнение, дополнительное к упрочнению, полученному при легировании только хромом.

Влияние температуры отпуска в интервале температур 400—750° С (1 ч) на твердость хромистых сплавов, по данным автора и А. М. Корешковой, представлено на рис. 31, 32. Эти данные свидетельствуют о том, что у всех исследованных сплавов с повышением температуры отпуска в той или иной степени происходит разупрочнение. Однако увеличение содержания таких элементов,

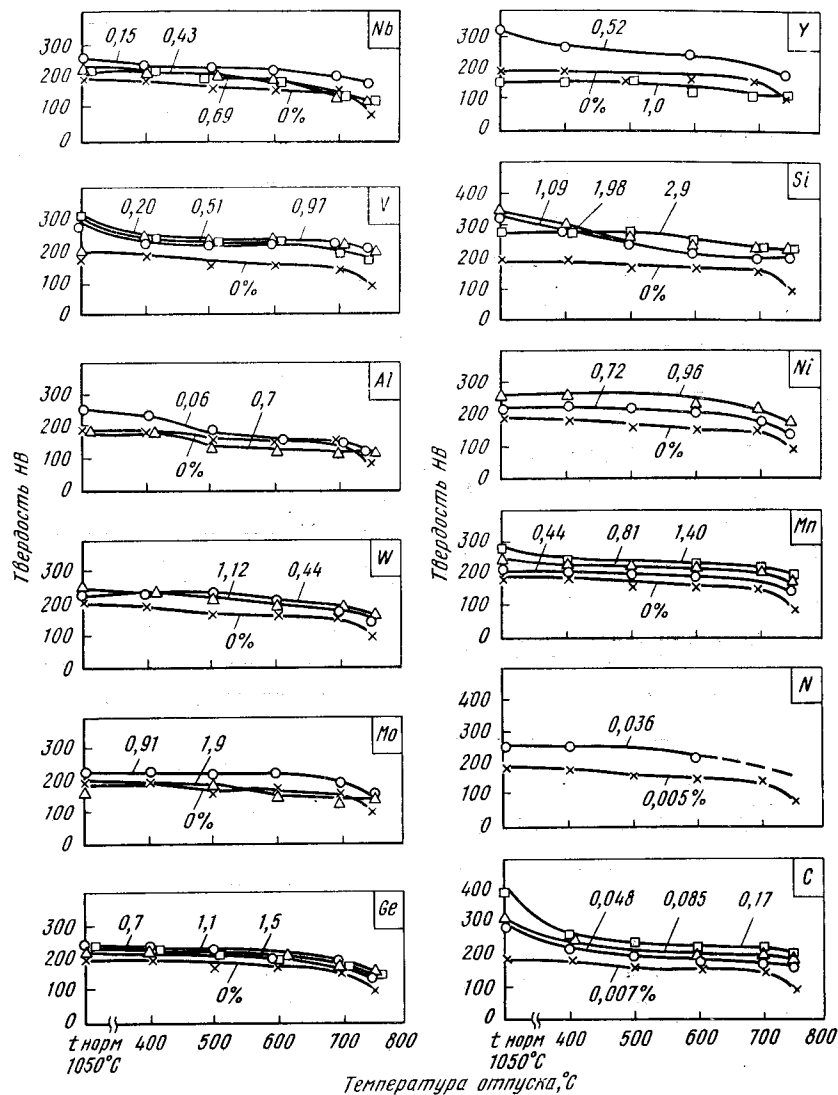


Рис. 31.

Влияние температуры отпуска на твердость сплава с содержанием 8% Cr, легированного С, N, Mn, Ni, Si, Y, Ge, Mo, W, V, Al, Nb (температура нормализации 1050° С)

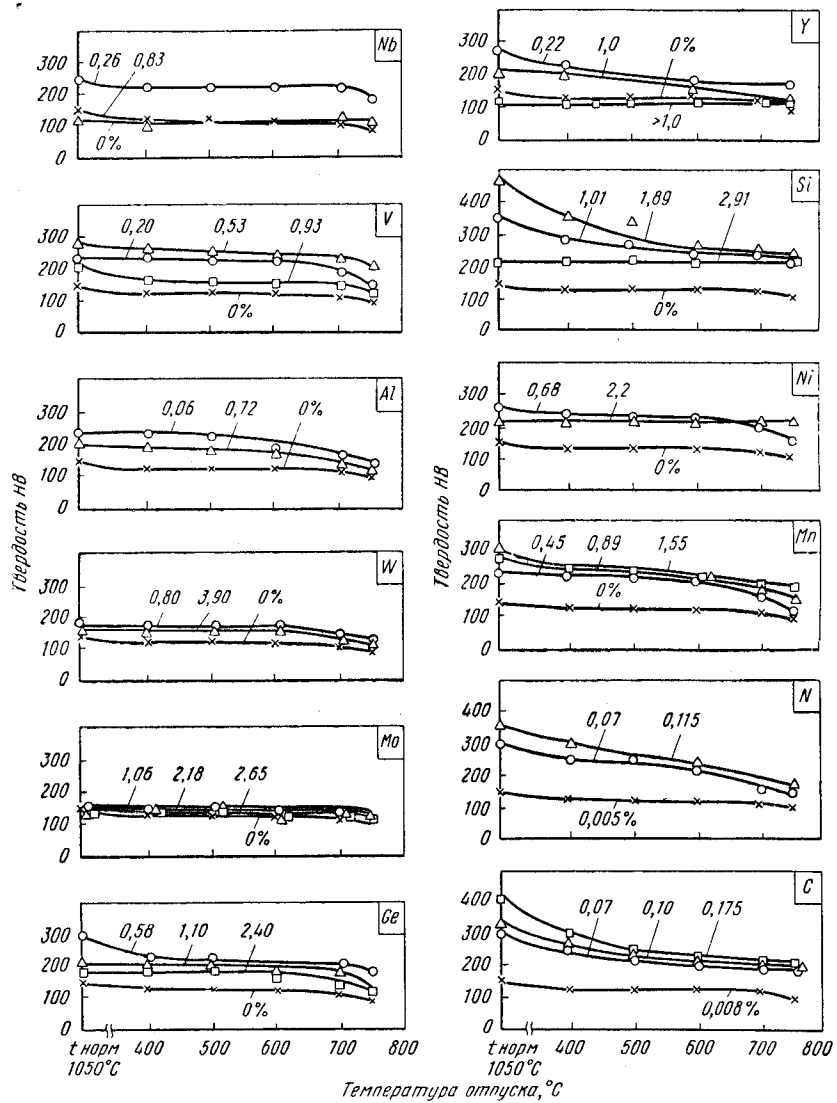
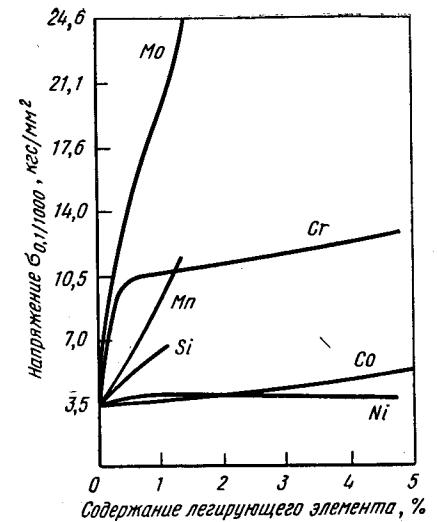


Рис. 32.

Влияние температуры отпуска на твердость сплава с содержанием 12% Cr, легированного C, N, Mn, Ni, Si, Y, Ge, Mo, W, V, Al, Nb (температура нормализации 1050°С)

Рис. 33.

Влияние легирующих элементов на сопротивление ползучести феррита при 427°С (напряжение, вызывающее скорость ползучести 0,1% за 1000 ч)



как C, N, Mn, Ni, Si, Y, Ge, в исследованных сплавах приводит к их большему разупрочнению, чем в сплавах, содержащих W, Mo, V, Nb, т. е. элементы, которые задерживают процесс разупрочнения. Закономерность влияния всех легирующих элементов на твердость до отпуска и после отпуска примерно одинаковая, за исключением углерода и кремния, действие которых с повышением температуры отпуска ослабляется.

Сказанное выше о влиянии легирующих элементов относилось к таким свойствам, как твердость, ударная вязкость и коэрцитивная сила. На рис. 33 приведено влияние легирующих элементов на сопротивление ползучести феррита [115]. В указанной работе авторы исследовали сопротивление ползучести ряда бинарных сплавов железа высокой чистоты, свободных (как указывают авторы), в частности, от углерода. Как следует из рис. 33, из шести исследованных элементов (Co, Ni, Si, Mn, Cr и Mo) наиболее сильно повышает жаропрочность феррита молибден. Кобальт и никель почти не влияют на сопротивление ползучести. Кремний оказывает заметное упрочняющее влияние, однако менее значительное, чем марганец. Хром при содержаниях до 1% явно повышает сопротивление ползучести феррита, однако рост дальнейшего его содержания до 5% оказывается неэффективным. Исследования Аустина [115] были подтверждены и другими исследователями.

Действительно, в качестве легирующего элемента, повышающего жаропрочность сталей, молибден известен давно, и прежде всего благодаря своей способности упрочнять твердый раствор. Скорость диффузии молибдена в твердых растворах α и γ очень мала, причем, как и у всех легирующих элементов, она много меньше в феррите, чем в аустените. В присутствии углерода коэф-

коэффициент диффузии молибдена в аустените увеличивается. Кроме того, в присутствии углерода у молибдена имеется тенденция к образованию специальных карбидов или к переходу в другие карбиды, тем самым обеднению твердого раствора.

Работы В. А. Ильиной и В. К. Крицкой [66], посвященные изучению влияния малых добавок Mo, Nb, Mn, Co и V на изменение сил связи в феррите, подтвердили, в частности, влияние добавок молибдена и на прочность α -твердого раствора. Как это следует из результатов определений характеристической температуры и величины среднеквадратичных отклонений атомов при их тепловых колебаниях, введение молибдена наряду с ниобием и марганцем в большей степени усиливает межатомные силы связи в решетке α -железа. Присутствие атомов кобальта повышает также силы межатомных связей в кристаллах α -твердого раствора. В сплавах железа с ванадием [2,13% (по массе)] обнаружено ослабление сил межатомной связи, что проявляется в снижении характеристической температуры и росте величины динамических искажений решетки твердого раствора.

Количественную оценку величин, характеризующих межатомные связи, также можно получить путем изучения температуры плавления, температуры рекристаллизации, теплоты сублимации, энергии активации диффузии и самодиффузии, модуля упругости, коэффициента линейного расширения и некоторых других констант [31, 51]. Чем выше температура плавления и температура начала рекристаллизации, чем больше значения энергии активации, теплоты сублимации, модуля упругости и чем меньше величины отклонения атомов от положения равновесия при тепловых колебаниях и меньше коэффициент линейного расширения, тем прочнее при прочих равных условиях межатомные силы связи в кристаллической решетке сплава и тем больше его жаропрочность.

Ни одна из перечисленных характеристик сама по себе не дает полного представления о силах межатомной связи, определяющих прочность металлических сплавов при высоких температурах.

Более полную оценку жаропрочных свойств сплавов дают параметры диффузионных перемещений атомов в твердом состоянии: энергия активации диффузии и самодиффузии, коэффициент диффузии.

Энергия активации диффузии (и самодиффузии) находится в функциональной зависимости от энергии связи кристаллической решетки. Еще большее значение для оценки жаропрочности может иметь коэффициент диффузии, определяющий скорость диффузионных перемещений атомов.

Школа физиков во главе с Г. В. Курдюмовым с помощью искусственно-радиоактивных изотопов железа, кобальта и других металлов провела многочисленные работы по определению коэффициентов диффузии и самодиффузии различных элементов. Результаты этих исследований позволили установить, что один и тот же

уровень подвижности атомов достигается для алюминия при 300°С, титана — 500°С, железа, кобальта, никеля — 700—800°С, хрома — 1000°С, молибдена — 1200°С, вольфрама — при 1600°С. При всех температурах минимум коэффициента диффузии соответствует максимуму жаропрочности, и температурная зависимость этих величин сохраняет одинаковый характер.

Влияние легирующих элементов на время до разрушения при длительных испытаниях сложнолегированной стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb представлено на рис. 34 [57]. За исходное состояние было взято время до разрушения стали типа ЭИ993. Длительность испытаний менялась от 10 до 9000 ч (в частности, максимальная длительность испытаний соответствовала образцам из стали с азотом и цирконием).

Полученные данные испытаний на длительную прочность при температурах испытания 620 и 650°С показывают, что исследованные легирующие элементы можно разделить на три группы. К первой группе элементов относятся азот, цирконий и алюминий в количествах до 0,15%, способствующих значительному увеличению времени до разрушения; ко второй группе относятся Nb, Y, Si, уменьшающие время до разрушения, и к третьей группе — элементы не оказывающие влияния на время до разрушения — W, Mo и Ni (при температуре 650°С). Молибден и никель при температуре 620°С относятся к элементам второй группы. Однако следует отметить, что при температуре испытания 650°С эффект

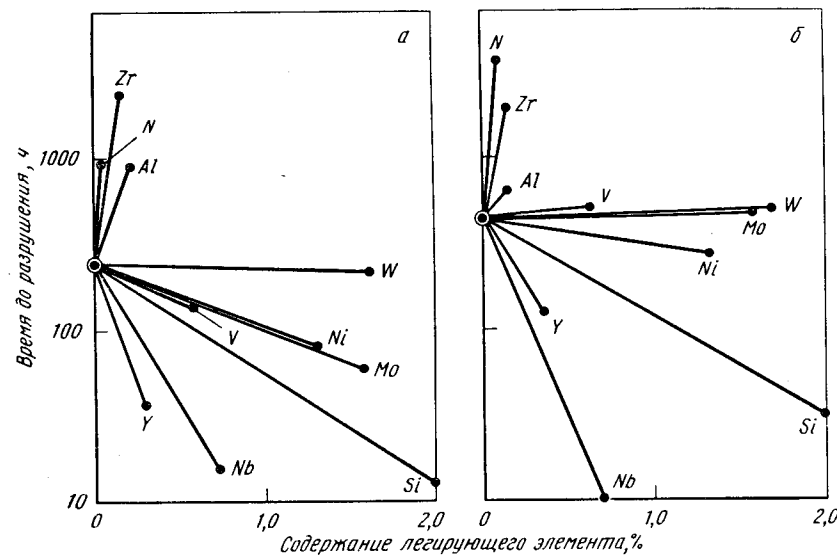


Рис. 34.

Время до разрушения стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb (типа ЭИ993) при испытании при 620°С, $\sigma = 16$ кгс/мм² (а) и при 650°С, $\sigma = 10$ кгс/мм² (б) в зависимости от легирования

1. Углерод и азот

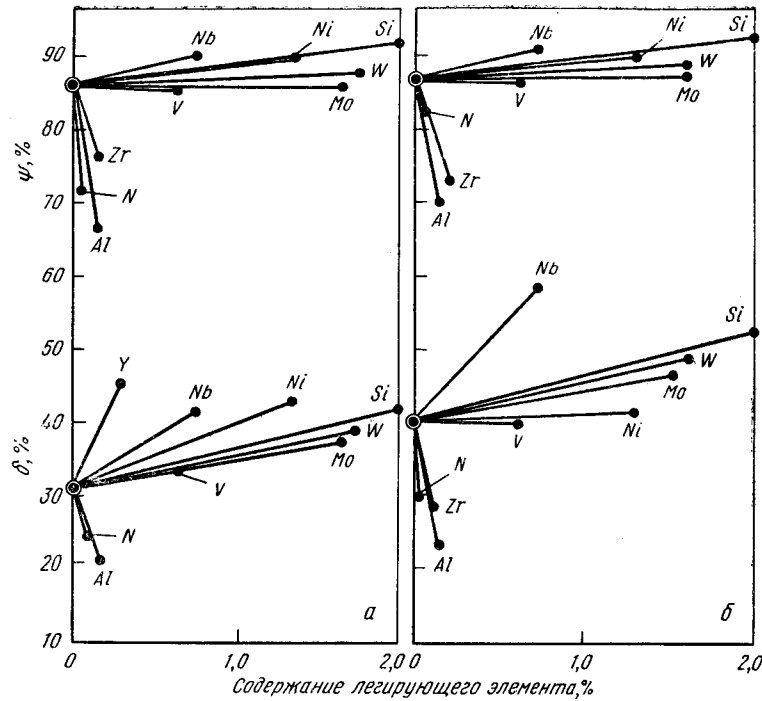


Рис. 35.

Длительная пластичность стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb (типа ЭИ993) при испытании при 620° С, $\sigma = 16$ кгс/мм² (а) и 650° С, $\sigma = 10$ кгс/мм² (б) в зависимости от легирования

от влияния алюминия значительно уменьшается. Таким образом, можно считать, что сталь исходного состава по кремнию, молибдену, вольфраму, ниобию, ванадию, никелю имеет оптимальный состав и увеличение содержания этих элементов может только ухудшить ее жаропрочные свойства, в то время как легирование ее азотом, цирконием (до 0,15%) и алюминием (до 0,15%) способствует улучшению жаропрочных свойств. Содержание углерода для этой стали также является оптимальным, так как уменьшение и увеличение его содержания в стали приводит к ухудшению ее свойств.

Данные по влиянию легирующих элементов на длительную прочность хорошо согласуются с данными по их влиянию на кратковременную прочность. Однако если считать, что влияние легирующих элементов в основном сказывается на свойствах через структуру, то длительная прочность является более чувствительным свойством, чем предел прочности. На рис. 35 представлено изменение свойств длительной пластичности в зависимости от влияния легирующих элементов.

Как выше было показано, углерод и азот относятся к элементам, расширяющим γ -область. Причем азот оказывает гораздо большее влияние, чем углерод, в отношении стабилизации аустенита. Однако из-за того, что в нелегированные и низколегированные стали в процессе плавки не удается ввести повышенное количество азота и удержать его в твердом растворе, стали, легированные азотом, не нашли применения.

Расширяя область γ -твердого раствора и образуя карбиды с высокой прочностью межатомных связей, углерод является эффективным упрочнителем железных сплавов. Его упрочняющее влияние определяется термической устойчивостью образуемых карбидных фаз. С повышением температуры эффективность влияния углерода на прочность снижается вследствие коагуляции карбидов.

Проведенное автордиографическое исследование распределения легирующих элементов и углерода показало, что распределение последнего подчиняется следующему закономерностям [67]. Если сталь легирована карбидообразующими элементами, то углерод преимущественно ликвирует в те микрообъемы кристаллической решетки, в которых концентрируется легирующий элемент. При этом подвижность углерода в решетке снижается вследствие того, что связь между атомами углерода и легирующими элементами более прочная, чем связь между атомами углерода и железа. Если сталь легирована некарбидообразующими элементами, то углерод вследствие уменьшения сил связи его атомов в кристаллической решетке «вытесняется» из более легированных микрообъемов решетки в менее легированные. Поэтому при равномерном распределении некарбидообразующих элементов в зерне углерод концентрируется вблизи границ зерен.

Было показано [30], что в длительно работающих сталях отрицательное влияние повышенного содержания углерода сказывается в том, что более интенсивно происходит перераспределение легирующих элементов между твердым раствором и карбидной фазой. В результате этого происходит обеднение твердого раствора стали главным образом молибденом, являющимся наиболее эффективным упрочнителем твердого раствора, таким образом, сталь с повышенным содержанием углерода с течением времени становится менее жаропрочной, чем сталь с пониженным содержанием углерода. Углерод также отрицательно сказывается на пластичности, как кратковременной, так и длительной, уменьшает сопротивление распространению трещины, а также ухудшает свариваемость стали. Благодаря этому большинство современных легированных сталей и сплавов имеет относительно низкое содержание углерода.

Однако наши исследования, а также литературные данные показывают, что содержание углерода в 12%-ных хромистых сталях должно быть в пределах 0,14—0,20%.

Азот в небольших количествах неизбежно присутствует в стали, его содержание зависит от ее химического состава и способа выплавки. Так, Cr—Mo—V сталь (марки 12X1MФ) может содержать азота от 0,004—0,006% (мартеновский металл) до 0,016—0,02% (электродуговой металл). Азот вносится в металл с шихтовыми материалами и ферросплавами, а также поглощается жидким металлом из атмосферы. Кроме того, азот может специально вводиться в сталь для придания ей определенных свойств, в первую очередь для повышения прочности. Однако легировать низколегированные стали азотом не представляется возможным. В сталь с 12% Cr удается ввести ~0,1% N, а в сталь с 18% Cr—до ~0,2% N [2, 58]. Хром увеличивает усвояемость азота ванной. Увеличение содержания азота выше указанных величин может способствовать получению в слитках раковин и пузырей.

Азот имеет большое сродство с титаном, ниобием, ванадием, алюминием, хромом и другими элементами, образуя прочные нитриды, которые могут оказывать такое же влияние на величину зерна, прокаливаемость и прочность, как и специальные карбиды. В связи с тем, что сталь с азотом имеет мелкое зерно, пластичность и ударная вязкость этих сталей повышаются. Упрочнение сталей с азотом возможно также в результате дисперсионного твердения за счет выделения нитридов.

Согласно диаграмме состояния Fe—N, максимальная растворимость азота в α -железе больше 0,1% при температуре 585° С, с понижением температуры она снижается (максимальная растворимость углерода значительно меньше, а именно 0,018% при температуре 725° С) [2].

Растворимость азота в сплавах на основе железа исследовалась многими учеными. Наиболее полное исследование влияния отдельных элементов на растворимость азота в железе выполнено Пелке и Эллиотом. Ими установлено, что элементы, имеющие повышенное сродство к азоту: V, Nb, Cr, Ta, Mn и др., повышают растворимость азота в бинарных расплавах железа, а C, Si, Ni, Co, Cu снижают ее.

В работе [35] показано влияние азота и углерода в стали 12% Cr—Mo—V на чувствительность к отпуску. В выбранном составе содержание углерода изменялось от 0,1 до 0,15%, а азота — от 0,01 до 0,06%. Эти данные свидетельствуют, что углерод и азот повышают уровень твердости на всех стадиях отпуска. По расчетам этих же авторов, 0,01% C повышает предел текучести на 0,82 кгс/мм², тогда как 0,01% N увеличивает его на 1,63 кгс/мм². Ирвин и Пикеринг [35] считают, что содержание азота в стали 12% Cr—Mo—V должно составлять 0,05%.

Показано также, что оптимальной добавкой азота в сталь 12% Cr—Mo—V—Nb является 0,06% [59]. В этой работе указано, что введение в эту сталь 0,06% N повышает свойства прочности при кратковременных и длительных испытаниях, при этом пластичность и вязкость остаются достаточно высокими. Оптимальное

содержание никеля в исследованных сталях 12% Cr—Mo—V—Nb составляет 1%. Микроструктура такой стали представляет собой высокодисперсный сорбит без структурно свободного феррита. По данным работы [59], аустенитообразующая способность азота примерно в 10 раз сильнее аустенитообразующей способности никеля.

В работе [60] было исследовано влияние содержания азота (0,0151—0,0478%) на длительную прочность при 550—700° С девяти плавок 12%-ной хромистой стали, содержащей 0,17—0,20% C, 0,15—0,29% Nb, 0,7—1,29% Mo, 0,20—0,25% V, 0,025—0,04% В.

Сталь подвергали закалке с 1150° С и отпуску при 700° С. Установлено, что при 550 и 600° С наибольшей прочностью за 100 и 1000 ч обладает сталь с наибольшим содержанием азота: 50—45 кгс/мм² при 550° С, 39 и 30,5 кгс/мм² при 600° С. С повышением температуры и длительности испытаний преимущество стали с азотом уменьшается, при 650° С и длительности испытаний свыше 2000 ч сталь с повышенным содержанием азота уступает по длительной прочности стали с низким содержанием азота. Удлинение при разрыве стали с высоким содержанием азота выше, чем у стали с низким содержанием азота (30 и 15% при 10 000 ч).

В наших исследованиях с А. М. Корешковой стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb с 0,06% азота показано его положительное влияние на длительную прочность как при испытании при 620° С, так и 650° С длительностью до 6000 ч. Наблюдаемое в работе [60] при 650° С и длительности испытания более 2000 ч снижение длительной прочности не было замечено. Возможно, что это связано с тем, что исследованная в нашем случае сталь содержала дополнительно вольфрам, который при длительном старении образовывал частицы фазы Fe₂W, стабилизирующие полученную структуру.

2. Хром

Благоприятное влияние, которое оказывает хром на коррозионную стойкость (жаростойкость), является главной причиной широкого использования хрома в сталях, работающих при высоких температурах. При этом чем больше содержание хрома в стали, тем более высокой коррозионной стойкостью она обладает. Установлено, что минимальное содержание хрома в стали, при котором проявляется коррозионная стойкость во влажной атмосфере и различных малоагрессивных растворах, составляет около 12% [61]. Такое влияние хрома объясняется его способностью к самопроизвольному пассивированию в естественных условиях и образованию плотных газонепроницаемых окисных пленок при высоких температурах. Однако хром оказывает сложное влияние на структуру и свойства стали. Ниже рассмотрим эти особенности влияния хрома.

На рис. 36 приведена диаграмма состояния безуглеродистых сплавов Fe—Cr. Хром относится к элементам, стабилизирующим α

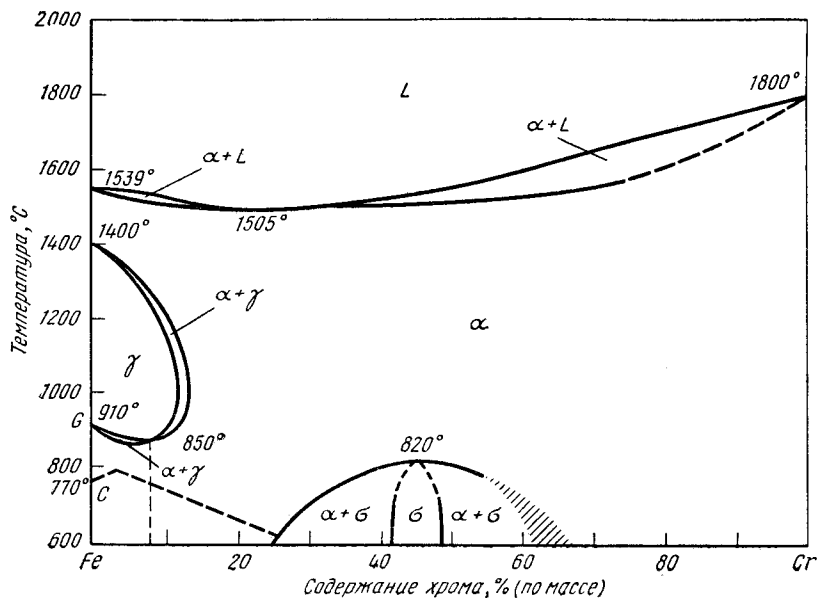


Рис. 36.

Диаграмма состояния Fe—Cr

и сужающим область γ -железа. Как следует из диаграммы, γ -область замыкается при 12–13% Cr и температуре 1000°C . При этом γ -область не может существовать при температурах выше 1400°C и ниже 865°C .

Для чистого железа точка A_{c3} находится около 910°C , увеличение содержания хрома приводит к быстрому подъему точки A_{c3} : при содержании хрома около 12–13% точка A_{c3} находится вблизи температуры 1000°C . Точка A_{c4} , расположенная для чистого железа около 1400°C , непрерывно снижается и при 12–13% она соответствует 1000°C .

К замкнутой области γ -твердых растворов примыкает гетерогенная область α (δ) + γ -твердых растворов, за которой вплоть до чистого хрома при температурах выше 900°C в условиях равновесия следует непрерывный ряд α (δ)-твердых растворов.

При температурах 800 – 600°C и содержании хрома в среднем ~45% (по массе) наблюдается область σ -фазы, примерно отвечающей соединению FeCr. С понижением температуры область существования σ -фазы распространяется на более широкий интервал концентраций хрома и железа. σ -фаза обладает высокой твердостью и хрупкостью. Выделение σ -фазы в системе Fe—Cr даже при высоких температурах протекает вяло и требует длительного времени. При низких температурах σ -фаза не выделяется. Под влиянием пластической деформации выделение σ -фазы резко ускоряется. В присутствии кремния, марганца и молибдена выделение σ -фазы

также ускоряется и граница существования σ -фазы в сплавах Fe—Cr смещается к более низкому содержанию хрома [1, 2]. Согласно этим данным, 17–20%-ные хромистые стали приобретают склонность к образованию σ -фазы при длительных выдержках в интервале температур 600 – 700°C . Никель повышает температуру образования σ -фазы с 815 до 925°C . Углерод в количествах, превышающих его растворимость в феррите, способствует обеднению хромом феррита, связывая хром в карбиды. Благодаря этому углерод оказывает замедляющее действие на образование σ -фазы, смещая границу области σ -фазы в сторону более высокого содержания хрома. При этом хром, связанный в карбиды, участия в образовании σ -фазы не принимает [1, 2].

Присутствие углерода изменяет тип диаграммы состояния системы Fe—Cr и в первую очередь сказывается на положении γ -области. Под влиянием углерода γ -область распространяется в сторону более высокого содержания хрома. Одновременно расширяется также двухфазная область $\alpha + \gamma$. При содержании углерода 0,6% содержание хрома для замыкания γ -области должно быть 18%, а область $\alpha + \gamma$ в этом случае распространяется до ~26% Cr. Выше этого содержания сплав остается чисто ферритным при любом содержании углерода.

Влияние углерода проявляется также в образовании специальных карбидов. В сталях и сплавах с хромом присутствуют только два карбида хрома: Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3 . Карбид Cr_{23}C_6 имеет гранецентрированную кубическую решетку с параметром решетки $0,64 \text{ \AA}$, температура его плавления 1520 – 1550°C ; карбид Cr_7C_3 имеет тригональную решетку с параметрами — $a = 3,98 \text{ \AA}$, $c = 4,323 \text{ \AA}$, температура его плавления 1630 – 1670°C [1]. В присутствии железа часть хрома в обоих карбидах может быть замещена железом. В кубическом карбиде хром замещается железом от 18 до 25% и больше, в тригональном карбиде — от 30 до 50% [1]. В низколегированных сталях, содержащих до 10% Cr, в первую очередь выделяется карбид цементитного типа $(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$.

На рис. 1 приведены сечения диаграмм состояния сплавов, содержащих 0, 6, 12% Cr и до 1% C. На рис. 1, а приведена обычная диаграмма состояния сплавов железо—углерод.

Добавление 6% Cr к сплавам Fe—C изменяет диаграмму (рис. 1, б): расширяется область δ -феррита и $\gamma + \delta$ -феррита (области NHA и $NHIN'$). Это происходит в результате того, что точка N , раздваиваясь, снижается с 1400 до 1200°C . Расширение областей δ и $\gamma + \delta$ -феррита происходит за счет сужения γ -области, которая дополнительно еще сужается в результате смещения эвтектоидной точки S и линии растворимости карбидов в сторону более низкого содержания углерода. При 1000°C в стали без хрома в аустените растворяется 1,4% C, а в стали с 6% Cr растворяется не больше 0,8% C при той же температуре. Дальнейшее увеличение содержания хрома приводит к еще большему сужению γ -области за счет расширения областей α -феррита и $\gamma + \delta$. В низ-

коуглеродистых сталях с 18% Cr исчезают точки G и N и сталь не претерпевает превращений в диапазоне температур от комнатной до температуры плавления. Кроме того, раздвоение линии PS приводит к появлению тройной области $\alpha + \gamma +$ карбиды, которая не наблюдается в сталях с меньшим содержанием хрома. Эвтектоидная точка S по мере увеличения содержания хрома смещается в сторону более низкого содержания углерода и переходит в область высоких температур. Так, в стали без хрома превращение начинается при 720° С, а при содержании 12% Cr — при 800° С.

На основании вышесказанного хромистые стали можно разделить на три группы:

1) мартенситные стали, претерпевающие полное $\alpha = \gamma$ -превращение и способные при охлаждении закаливаться на мартенсит;

2) ферритные стали, которые не претерпевают $\alpha = \gamma$ -превращения и соответственно не могут закаливаться;

3) мартенситно-ферритные стали, претерпевающие частичное $\alpha = \gamma$ -превращение и имеющие после закалки двухфазную структуру — мартенсит и феррит.

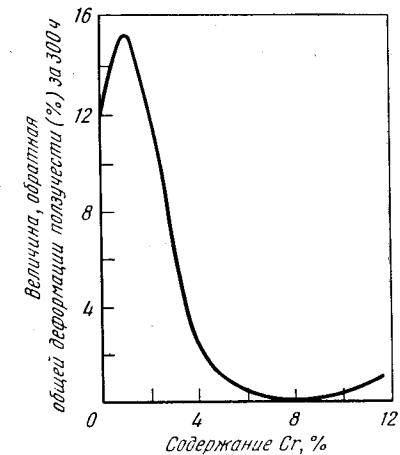
Хром оказывает сложное влияние на сопротивление ползучести. Находящийся в небольших количествах в α -твердом растворе хром благоприятно влияет на сопротивление ползучести. Как было показано в работе Колбека и Райта на сталях с 0,5% Mo, 0,5% W и 0,8% V [12], максимальное упрочняющее его влияние соответствует содержанию ~1% Cr. При более высоком содержании хрома сопротивление ползучести резко уменьшается и достигает минимума при ~7% Cr. Дальнейшее увеличение содержания хрома до 12% сопровождается незначительным повышением сопротивления ползучести (рис. 37). Большинство исследователей склоняются к тому мнению, что снижение сопротивления ползучести связано с тем, что с повышением содержания хрома образуется малоустойчивый тригональный карбид Cr_7C_3 . Максимальное количество этого карбида наблюдается при 7% хрома, при дальнейшем увеличении содержания хрома происходит замена карбида Cr_7C_3 более устойчивым кубическим карбидом $Cr_{23}C_6$. В работе А. В. Мерлиной¹ для Cr—Mo—W—V—Nb стали, содержащей примерно 0,20% C, 0,5% W, 0,5% Mo, 0,2% V и 0,35% Nb, показано полное совпадение хода кривой (рис. 37, 38) до содержания 7% Cr, т. е. подтверждение того, что содержание хрома ~1% вызывает максимум упрочнения, далее идет резкое снижение (до 7% Cr) и затем повышение жаропрочных свойств.

При содержании хрома до 12% наблюдается значительное упрочнение, приближающееся к прочности 1%-ной хромистой стали. Такого рода влияние хрома на жаропрочность нельзя связывать только с изменением типа карбидной фазы, вероятно, механизм положительного влияния хрома более сложный.

¹ Мерлиная А. В. Влияние легирующих элементов и углерода на структуру и жаропрочные свойства 3, 5 и 12%-ных хромистых сталей. Автореф. канд. дис. М., 1964.

Рис. 37.

Влияние хрома на сопротивление ползучести при 600° С и $\sigma = 12,6$ кгс/мм² Mo—W—V стали с содержанием 0,5% Mo, 0,5% W, 0,8% V



Свойства, структура, тип карбидов и область их распространения в системе Fe—Cr подробно описаны в зарубежной и отечественной литературе [1, 2]. Установлено резкое разделение по концентрации области карбидов M_7C_3 и $M_{23}C_6$. Тригональный карбид типа M_7C_3 образуется главным образом в сталях с высоким содержанием углерода и хрома. В процессе отпуска тригональный карбид постепенно заменяется кубическим по следующей схеме: метастабильный тригональный карбид насыщается хромом, затем этот карбид растворяется и начинают возникать зародыши более стабильного карбида $M_{23}C_6$. О процессе насыщения карбида хромом судят по увеличению параметра решетки $M_{23}C_6$. Карбид $Cr_{23}C_6$ растворяет в себе Fe, Ni, Mo, W в широком интервале концентраций, поэтому он имеет переменный состав, меняющийся в зависимости от режимов термической обработки. Учитыв-

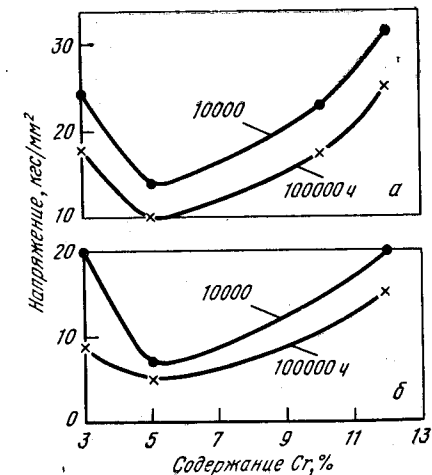


Рис. 38.

Влияние хрома на предел длительной прочности за 10 000 и 100 000 ч при 560° С (а) и предел ползучести при $v = 1\%$ за 10 000 и 100 000 ч при 560° С (б) Mo—W—V—Nb стали с содержанием 0,5% Mo, 0,5% W, 0,2% V, 0,35% Nb

вая сказанное, можно считать, что если карбид Cr_7C_3 и образуется в стали с 7% Cr при отпуске, то затем в течение длительных нагревов (или длительных испытаний на жаропрочность) он должен перейти в карбид M_{23}C_6 .

Положительное влияние повышенного содержания хрома скорее всего можно объяснить упрочнением стали в результате фазового наклепа и дисперсионного твердения в результате выделения карбида M_{23}C_6 в большом количестве. В стали с 12% Cr мартенситное превращение протекает при $200\text{--}100^\circ\text{C}$, а в стали аналогичного состава с 7% Cr — при $300\text{--}200^\circ\text{C}$ (см. рис. 5). Снижение температурного интервала превращения в стали с 12% Cr на 100°C повышает степень переохлаждения и способствует большому фазовому наклепу, чем в стали с 7% Cr.

Известно, что хром оказывает влияние на такие свойства, как изменение параметра решетки твердого раствора, теплопроводность, удельное электросопротивление, коэффициент линейного расширения, электрохимический потенциал и скорость коррозии [1, 2, 61]. Хром увеличивает параметр решетки твердого раствора в сплавах Fe—Cr. Сравнение измеренных значений с вычисленными по правилу смешения (прямая Вегарда) показывает, что при увеличении содержания хрома до 7%, параметр решетки увеличивается интенсивнее, чем это должно быть по правилу смешения. Вероятно, это связано с тем, что в этой же области составов находится температурный минимум γ -петли в системе Fe—Cr. Изучение изменения теплопроводности (λ) чистого железа, стали с ~1% Cr и 13% Cr, а также хромоникелевой стали 18-8 в зависимости от температуры нагрева показывает, что теплопроводность низкохромистой стали и чистого железа с повышением температуры нагрева резко уменьшается. При увеличении содержания хрома температурная зависимость теплопроводности резко меняется и теплопроводность стали с 13% Cr оказывается постоянной примерно до 800°C , а при дальнейшем увеличении содержания хрома она даже несколько повышается. Это положение очень важно для изделий, работающих при высоких температурах, так как чем выше теплопроводность стали, тем меньше будут температурные напряжения в ней.

С повышением содержания хрома в стали повышается электрическое сопротивление. Это связано с тем искажением решетки, которое вызывает легирование хромом. Коэффициент линейного расширения с увеличением содержания хрома уменьшается. Как уже было сказано, присутствие хрома оказывает существенное влияние на коррозионные свойства металла. Содержание хрома в твердом растворе железа, обеспечивающее удовлетворительную коррозионную стойкость стали, тесно связано с электрохимическим потенциалом. Положительное значение потенциала сталь приобретает в том случае, если содержание хрома в твердом растворе железа достигает 12%. Это хорошо подтверждается данными испытаний образцов с различным содержанием хрома в морской

воде, шахтных агрессивных водах [62] и т. д. Хромистые стали с 4—6% Cr не обладают нержавеющими свойствами, кислотостойкостью и жаростойкостью 12%-ных хромистых сталей. Их принято называть полужаростойкими. Как известно, стали этого класса вследствие своей относительной коррозионной стойкости, высокой технологичности и повышенной прочности широко применяются в нефтяной промышленности для изготовления крекинг-установок. Жаростойкость этих сталей, т. е. сопротивление газовой коррозии на воздухе, а также в топочных газах со значительным содержанием сернистых соединений при температурах $500\text{--}600^\circ\text{C}$, примерно в три раза выше жаростойкости нелегированных сталей.

3. Никель и марганец

Введение никеля и марганца в железо расширяет γ -область, повышает критическую точку A_4 и снижает точку A_3 . Оба эти элемента образуют с железом твердый раствор замещения.

В сплавах Fe—Cr—C с содержанием 12% Cr, относящихся к полуферритному классу, никель оказывает двойное влияние [2]:

1) он снижает критическую скорость охлаждения аустенита, вследствие чего при комнатной температуре легко получить мартенсито-аустенитную и даже аустенитную структуру; тогда сплавы становятся мартенсито-ферритными или же аустенито-ферритными;

2) расширяет γ -область и сужает при высоких температурах α -область, в результате чего в структуре уменьшается количество феррита.

При введении определенного количества никеля чисто ферритные сплавы системы Fe—Cr—C переходят в полуферритные или в перлитомартенситные. При высоком содержании никеля они могут стать также чисто аустенитными.

Марганец, как и никель, снижает критическую скорость охлаждения и повышает восприимчивость к закалке и способность к улучшению по всему сечению. Э. Гудремон [2] предполагает, что марганец не расширяет область γ -твердых растворов. По его мнению, действие марганца заключается главным образом в уменьшении критической скорости охлаждения и в снижении мартенситной точки, так что стабильный при более высоких температурах аустенит можно переохладить без превращения до комнатной температуры. В качестве примера различного действия марганца и никеля Э. Гудремон приводит данные по их влиянию на сталь с 0,12% C и 18% Cr. Эта сталь после охлаждения с высоких температур имеет структуру, состоящую приблизительно из 50% мартенсита и 50% δ -феррита. Если добавить в сталь 3% Ni, то в структуре ее почти не будет δ -феррита благодаря тому, что никель расширяет γ -область; если вместо никеля добавить 2—3% Mn, то количество δ -феррита уменьшится незначительно. Несмотря

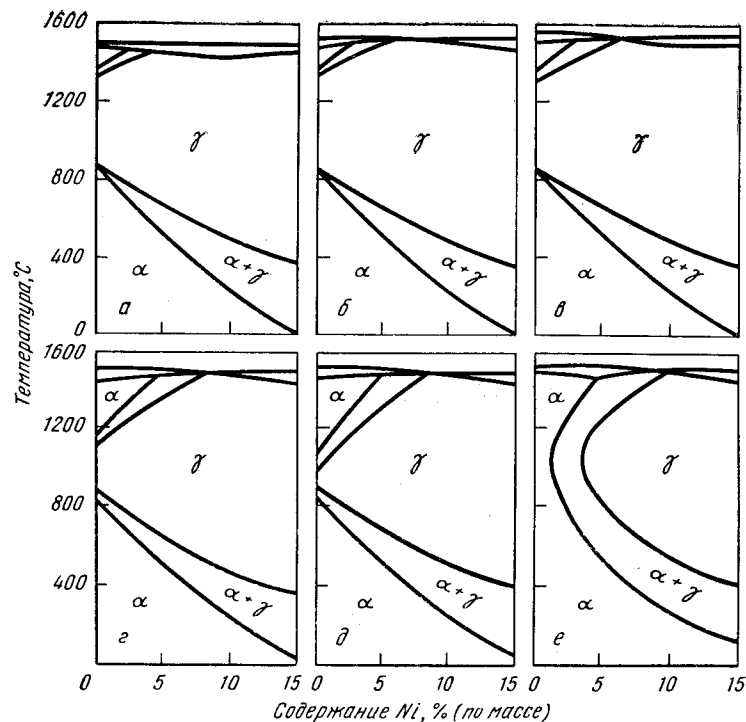


Рис. 39.

Сечения тройной диаграммы Fe—Cr—Ni:
 а — 0; б — 3; в — 6; г — 9; д — 12; е — 15% Cr

на повышение стабильности аустенита, нельзя добиться полного исчезновения δ-феррита даже при более высоких содержаниях марганца. Однако при исследовании влияния марганца и никеля на структуру железохромистых сплавов с 8 и 12% Cr (см. рис. 17, 18) нами было установлено, что их влияние аналогично.

На рис. 39 по Бейну и Эборну приведен ряд сечений тройной диаграммы, показывающий влияние никеля на структурное превращение системы Fe—Cr—Ni для различных содержаний хрома: 0, 3, 6, 9, 12 и 15%. Из рисунка видно, как постепенно возрастающее содержание никеля для каждого постоянного содержания хрома в сплаве расширяет область существования γ-фазы. При достаточном содержании никеля аустенит оказывается устойчивым при низких температурах. Повышение содержания хрома, наоборот, уменьшает область существования γ-фазы. Таким образом, результат совместного воздействия хрома, расширяющего α-область, и никеля, расширяющего γ-область, на свойства стали должно определяться количественным соотношением этих двух элементов.

В работе [59] исследовалось влияние никеля от 0 до 3% на свойства стали 12% Cr—Mo—V—Nb при 20 и 600° С и было показано, что прочность при кратковременных и длительных испытаниях повышается с увеличением содержания никеля до 1,6%, при более высоком содержании никеля указанные величины не изменяются. Характер изменения механических свойств при 20° С в зависимости от содержания никеля такой же, как и при 600° С. Исследование микроструктуры сталей, легированных никелем, показало, что наиболее высокие механические свойства наблюдаются у сталей с сорбитной структурой и небольшим количеством δ-феррита. Такую структуру имеют стали, содержащие 1,6% Ni, в то время как стали с 0,5% Ni имеют структуру сорбит + 50% δ-феррита.

Никель повышает ударную вязкость стали и уменьшает склонность к перегреву, затрудняя рост зерна стали, что также благоприятно влияет на ее вязкость.

Если можно согласиться с выводами о влиянии никеля на механические свойства при кратковременных испытаниях [59], что подтверждается данными других исследований, то в отношении влияния никеля на длительную прочность этот вывод не доказан. Продолжительность проведенных испытаний была очень мала и изменялась от 1 до 21 часа.

Как следует из рис. 33, никель при повышенных температурах испытания практически не упрочняет феррит, тогда как марганец несколько его упрочняет.

Наши данные также показывают, что никель снижает длительную прочность (см. рис. 34).

Сравнение свойств близких по химическому составу сталей ЭИ961 (1,5—1,8% Ni) и ЭИ756, не содержащей никеля, также свидетельствует о том, что никель сильно понижает температуру возможного применения стали и ее жаропрочные свойства. Применение стали ЭИ961 ограничено 500° С, в то время как сталь ЭИ756 может применяться при температурах до 630° С.

Это влияние никеля в первую очередь связано с тем, что он (а также и марганец) снижает температуру α → γ-превращения. Это приводит к тому, что сокращается разрыв между температурой отпуска и предельной температурой применения стали, что не допускается для длительно работающих материалов. В этом случае в процессе службы будет проходить дополнительно отпуск.

4. Кремний, алюминий и германий

Кремний и алюминий, как известно, являются сильными ферритообразующими элементами. Как следует из диаграммы состояния Fe—Si и Fe—Al (см. рис. 15), оба эти элемента замыкают γ-область. Наибольшая протяженность γ-области в случае Fe—Si наблюдается при 1150° С и 1,75% Si, при этом двухфазная область α + γ простирается до 2,15% Si. В системе Fe—Al наибольшая

шей протяженности γ -область достигает также при 1150°C и при 1% Al; двухфазная область $\alpha + \gamma$ на диаграмме состояния не нанесена вследствие малой ее протяженности. Кремний и алюминий повышают критическую точку A_3 и снижают точку A_4 .

В сплаве Fe—Cr с 8% Cr добавки алюминия и кремния оказывают такое же влияние на положение γ -области, как и в чистом железе. Они сужают температурный интервал существования γ -области, причем алюминий замыкает γ -область при меньшем его содержании, чем в железе (см. рис. 15). В 12%-ных хромистых сплавах при введении алюминия γ -область совсем отсутствует, а при введении кремния она еще больше сужается (см. рис. 15) по сравнению со сплавом, содержащим 8% Cr.

При выплавке стали кремний и особенно алюминий, как известно, используются для раскисления. Алюминий, как правило, применяют для раскисления всех сталей, в том числе и высокохромистых. Имея большое сродство к азоту, алюминий действует также как и дезазотизатор.

Влияние кремния и алюминия на жаростойкость одинаково. Добавка их в углеродистую сталь, так же как и в хромистые нержавеющие стали, увеличивает жаростойкость при повышенных и высоких температурах. Известно, что сталь с 5% Cr и 1% Si в горячем воздухе и в печных газах обладает такой же жаростойкостью, как сталь с 12% Cr [64]. Причины такого влияния однозначно не установлены, так как недостаточно ясно, образуют ли эти элементы с железом подобно хрому плотные, газонепроницаемые пленки окислов, прочно связанные с поверхностью металла, или же влияют на распределение вакансий в пленке окислов [2].

В промышленности широко известна группа жаростойких сталей, содержащих наряду с хромом также кремний и алюминий и получивших наименование сильхромов и сихромалей.

По данным Э. Гудремона, кремний и алюминий способствуют повышению устойчивости стали против действия серы при высоких температурах, однако в среде перегретого пара влияние этих элементов не сказывается положительно.

Добавки кремния в сталь значительно повышают ее сопротивление действию агрессивных сред. Вследствие этого сплавы с кремнием получили широкое распространение как коррозионностойкие при комнатной и повышенных температурах. Данных по использованию алюминия для повышения коррозионной стойкости сталей в литературе практически нет.

В работе [65] была показана возможность использования кремния в качестве легирующего элемента для повышения сопротивления стали типа 20-20 питтинговой коррозии и коррозионному растрескиванию. Последнее явление может наблюдаться в элементах котлов, где собирается конденсат.

Кремний и алюминий проявляют графитизирующее влияние при отжиге вблизи точки A_{c1} . При введении этих элементов в сталь растворимость углерода в γ -твердом растворе уменьшается. Со-

ответственно этому и точка эвтектоидного превращения сдвигается к меньшим содержаниям углерода.

Систематических исследований о влиянии кремния и особенно алюминия на кинетику процессов превращения нет.

Известно, что кремний оказывает существенное влияние на диффузионную подвижность углерода.

Ряд фактов свидетельствует о том, что кремний уменьшает коэффициент диффузии углерода в α - и γ -твердом растворе [66]. Благодаря уменьшению коэффициента диффузии углерода в феррите кремний способствует устойчивости структуры стали при отпуске, так как затрудняется образование и формирование частиц цементита, а также их коагуляция. Э. Гудремон [2] указывает, что α -твердый раствор вокруг карбидов, образовавшихся при высоких температурах, обогащен кремнием, что затрудняет диффузию углерода к этим частицам и препятствует их коагуляции. Рост карбидов может произойти лишь после того, когда в результате диффузии концентрация кремния на фазовой границе карбид — твердый раствор уменьшится.

Автордиографические исследования [67] показали, что углерод «вовлекается» в объем, легированный хромом и марганцем, но «вытесняется» из объема, легированного кремнием и алюминием.

А. А. Жуков [68] качественно рассмотрел механизм влияния некоторых легирующих элементов, в том числе и кремния, на термодинамическую активность углерода в твердых растворах на основе железа и показал, что кремний повышает термодинамическую активность углерода.

Силы связи атомов кремния и углерода меньше, чем железа и углерода, поэтому атому углерода термодинамически выгоднее располагаться в окружении атомов железа, чем атомов кремния [69]. Возникающее поэтому отталкивающее действие атомов кремния на ионы углерода в твердом растворе вызывает образование вокруг атомов кремния зон, обедненных углеродом. В результате этого концентрация углерода в других объемах сплава повышается, что увеличивает его активность. При введении кремния очень существенно уменьшается подвижность атомов углерода и в системе Fe—Cr [69].

Известна способность кремния усиливать склонность стали к тепловой хрупкости, благодаря чему его содержание ограничивается [1, 2]. Показано, что отрицательное действие кремния связано с его способностью вызывать усиленное перераспределение карбидной фазы при длительных высокотемпературных выдержках [70]. Автордиографическим методом исследовано влияние кремния на характер структурных изменений в хромомolibденованадиевой стали перлитного класса марки 10ХМФ. Установлено, что введение 2,7% Si в указанную сталь приводит к постепенному сосредоточению карбидов вблизи межзеренных границ, т. е. к потере этой стали структурной стабильности. В работе [70] указы-

вается, что перераспределение углерода в хромомолибденованадиевой стали под влиянием кремния совершается наиболее интенсивно при 350—500° С. Повышение температуры до 650° С приводит к заметному ослаблению интенсивности процесса. Причинами этого авторы считают: 1) выравнивание коэффициента диффузии в объеме и по границам зерен и 2) при повышенных температурах карбиды цементитного типа уступают место более прочным карбидам типа M_7C_3 и др. [70]. Так как исследованная сталь 10ХМФ содержала ванадий, то, скорее всего, можно считать, что образование карбидов ванадия, как высоко термически устойчивых, препятствует влиянию кремния на перераспределение углерода. Введение кремния оказывает также существенное влияние на выделение интерметаллидной фазы Лавеса.

Так, в работе [71] на Fe—Mo—Si сплавах, отличающихся содержанием молибдена (2,6—10,5%) и кремния (0,3%), было определено, что в сплавах с кремнием из твердого раствора выпадает большее количество фазы Лавеса Fe_2Mo , чем в сплавах без кремния. Это свидетельствует о том, что кремний уменьшает растворимость молибдена в феррите. Так, при закалке сплавов с 10% Mo без кремния и с 1% Si с температуры 1100° С (выдержка 1 ч) и при последующем отпуске в интервале температур 550—750° С наблюдается интенсивное твердение. При этом если в сплаве без кремния прирост твердости составляет HV 90, то для сплава с кремнием прирост равен HV 190. Электронномикроскопическое исследование показало, что фаза Fe_2Mo при отпуске из закаленного сплава выделяется в виде дискообразных частиц, лежащих в плоскости {110} матрицы. При этом в работе [71] делается предположение, что часть кремния растворяется в фазе Fe_2Mo . Нашими работами (см. табл. 9, 10) это предположение доказано на основе фазового химического анализа.

Кремний как ферритообразующий элемент, оказывающий влияние на диффузию углерода и перераспределение карбидов, оказывает также влияние и на такие свойства, как чувствительность к рекристаллизации, способность к росту зерна α -твердого раствора, способность к пластической деформации и т. д.

Ниже приводятся данные автора книги по влиянию алюминия и кремния на свойства стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb с 0,12—0,13% С типа ЭИ993 (18Х12ВМБФР).

Введение алюминия отрицательно влияет на сопротивление ползучести низколегированных сталей. Принято считать, что причинами этого являются: во-первых, измельчение зерна в стали под влиянием алюминия, которое, как известно, действует отрицательно на сопротивление ползучести; во-вторых, аустенит распадается с образованием феррита, жаропрочность которого ниже, чем других продуктов распада. Вместе с тем, как показано на рис. 34, введение алюминия в небольших количествах (0,15%) в сталь 12% Cr—Mo—W—V—Nb влияет положительно на длительную прочность этой стали. Однако введение кремния, как по-

казано на этом же рисунке, даже в небольших количествах влияет отрицательно на длительную прочность указанной стали.

На рис. 40 представлены термокинетические диаграммы превращения аустенита стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb с 0,12—0,13% С и с содержанием кремния $\sim 0,8$ (а), 1,3 (б) и 2,0% (в). При построении диаграммы был использован дилатометрический, металлографический методы и, кроме того, определялись такие свойства, как ударная вязкость, твердость, коэрцитивная сила. Как следует из этих данных, а также из исследования микроструктур (см. рис. 8—10), для указанной стали с содержанием кремния 0,8 и 1,3% характерны две области превращения аустенита: верхняя высокотемпературная область — с образованием ферритокарбидных структур и нижняя низкотемпературная область — мартенситная. Первая область располагается в интервале температур 700—900° С, а мартенситная — в интервале 150—300° С. При малых скоростях охлаждения превращение в стали с 1,3% Si в нижней области происходит при более высоких температурах. При скорости охлаждения $\sim 3^\circ$ С/мин распад аустенита в стали с содержанием 0,8% и с 1,3% Si происходит только в верхней области, благодаря чему структура целиком состоит только из феррита и карбидов. То же наблюдается и в стали с 2,0% Si. Таким образом, с увеличением содержания кремния в стали мартенситная область сдвигается в сторону больших скоростей охлаждения, уменьшается количество мартенсита и увеличивается количество феррита. Например, при содержании в стали 1,3% Si при скорости охлаждения 242—615° С/мин в стали присутствуют $\sim 30\%$ феррита, а при 2,0% Si — 100% феррита.

Соответственно с увеличением содержания в стали феррита снижается твердость и коэрцитивная сила.

Влияние температуры на структурные превращения стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb с различной концентрацией кремния (рис. 41) сказывается в основном в том, что в структуре этой стали с 0,24% Si после закалки в интервале температур 800—1200° С присутствует только мартенсит; в стали с 0,8% Si — мартенсит и 15% структурно свободного феррита; в стали с 1,3% Si — мартенсит и 60—70% структурно свободного феррита, причем температурный интервал существования области $\gamma + \alpha$ уже более сужен и отвечает 1020—700° С.

При нагреве выше 1020° С в структуре присутствует только феррит. В аналогичной стали, но содержащей 8% Cr, область γ распространена до $\sim 1,4\%$ Si и только выше этого содержания в структуре наблюдается структурно свободный феррит.

Влияние содержания кремния на механические свойства стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb типа ЭИ993 (18Х12ВМБФР) при комнатной температуре после нормализации с 1050° С и нормализации с последующим отпуском при 700° С, 3 ч, по данным автора книги и сотрудников, представлено на рис. 42, 43. Из этих рисунков следует, что наиболее сильное влияние оказывает кремний на

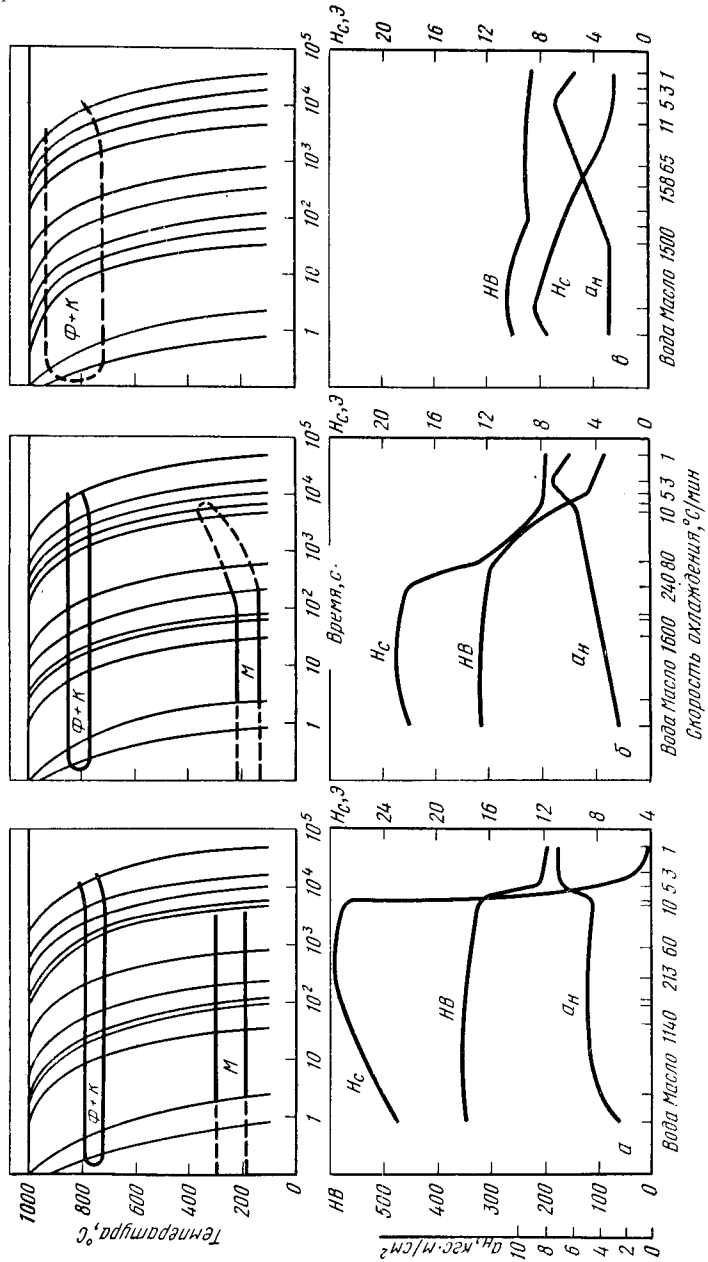


Рис. 40.

Влияние кремния на изменение термокINETической диаграммы превращения аустенита стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb с 0,8% Si (а), 1,3% Si (б) и 2,0% Si (в)

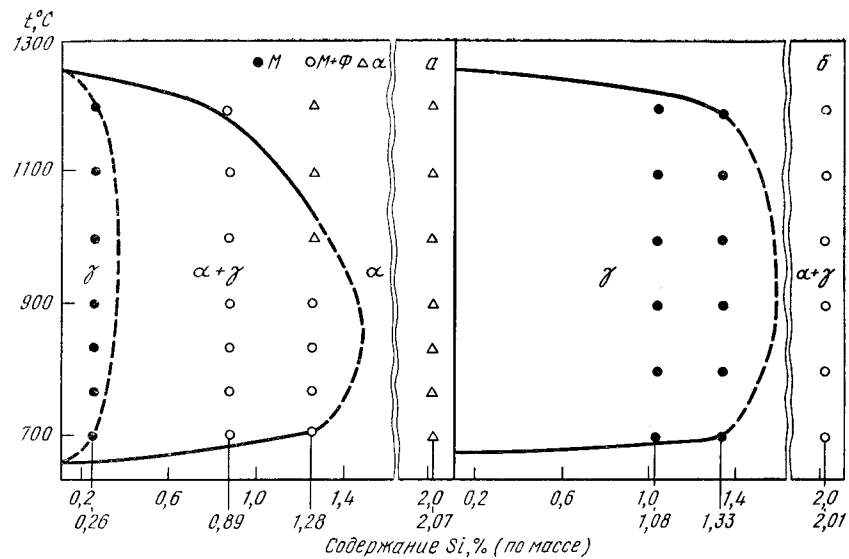


Рис. 41.

Влияние кремния на положение γ -области в стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb (а) и стали 8% Cr—Mo—W—V—Nb (б)

прочностные свойства стали после ее нормализации. В нормализованных образцах при содержании 0,8% Si наблюдается максимум предела прочности и текучести, выше этого содержания кремния наблюдается снижение прочностных свойств. Пластические свойства и ударная вязкость меняются значительно меньше. После нормализации и отпуска при 700° С в течение 3 ч ход кривых предела прочности и текучести повторяется, однако максимум при 0,8% Si выражен значительно меньше.

Влияние содержания кремния на предел длительной прочности стали типа ЭИ993 за 5000 ч при 620° С после нормализации и отпуска показано на рис. 44, из которого следует, что до 1% Si он не оказывает влияния на предел длительной прочности, а при большем его содержании наблюдается резкое снижение предела длительной прочности.

Фазовый состав и свойства в зависимости от длительности старения (100, 500, 2500, 5000 ч) при 620° С стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb типа ЭИ993 с разным содержанием кремния, по данным автора и сотрудников, меняются мало (см. рис. 10). Введение кремния не вносит каких-либо изменений по сравнению с выше-сказанным (рис. 42—44), изменяется только структура стали при сохранении ее фазового состава (см. табл. 9, 10). Дифференциальным фазовым химическим анализом установлено, что кремний в малых количествах входит в состав фазы Лавеса $Fe_2(W, Mo)$. В стали с 0,80% Si в фазе $Fe_2(W, Mo)$ содержится ~0,1% Si, а в аналогичной стали, но с 2,0% Si содержится 0,2% Si.

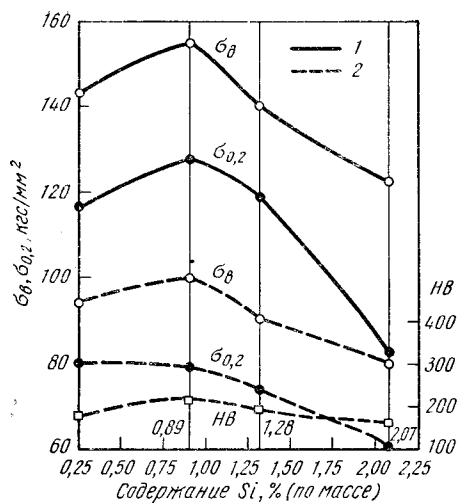


Рис. 42.

Влияние кремния на изменение прочностных свойств стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb (типа ЭИ993):

1 — после нормализации с 1050° С;
2 — после нормализации и отпуска 700° С, 3 ч

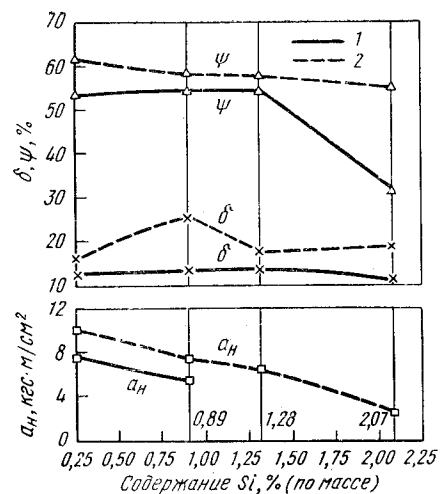


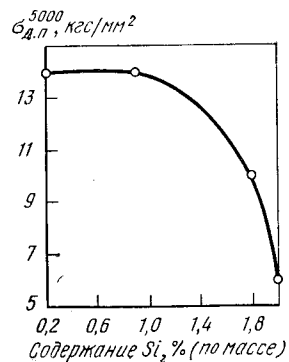
Рис. 43.

Влияние кремния на изменение пластических свойств стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb (типа ЭИ993):

1 — после нормализации с 1050° С;
2 — после нормализации и отпуска 700° С, 3 ч

Рис. 44.

Изменение предела длительной прочности за 5000 ч при 620° С в зависимости от содержания кремния в стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb (типа ЭИ993)



Авторами работы [35] указывается, что содержание 1% Si является, вероятно, максимально допустимым в стали с 12% Cr, так как выше этой концентрации увеличивается количество δ -феррита и прочность снижается. В этой же работе указывается, что дополнительной причиной такого ограничения в допустимой концентрации кремния в сталях с 12% Cr является тенденция к выделению в них при продолжительном нагреве интерметаллидных соединений, богатых кремнием, — сложных силицидов. В наших исследованиях в сталях, содержащих больше 1% Si, силициды не были обнаружены.

Германий относится к рассеянным элементам. Он содержится в тысячных долях процента в некоторых сортах каменного угля и извлекается путем сложной и дорогой переработки золы, получающейся после сжигания угля. Германий является также спутником нефти, торфа и свинцово-цинковых руд. Особенностью германия, которая принесла ему известность, являются его полупроводниковые свойства [72].

Германий обычно рассматривается как металлоид со свойствами, промежуточными между свойствами истинных металлов и неметаллов. Германий имеет атомный номер 32, атомную массу 72,59, кристаллическую решетку алмаза. Температура его плавления 958,5° С. Он образует два окисла GeO и GeO₂ [73]. Указывается на существование в системе Fe—Ge соединения Fe₁₃Ge₄, выделяющегося из твердого раствора на основе железа и имеющего область гомогенности [74]. Решетка этого соединения гексагональная, похожая на решетку Fe₃Sn.

По физико-химическим свойствам германий аналогичен кремнию, который в чистейшем виде также является полупроводником. Совместно с А. М. Корешковой автором было проверено влияние германия на структуру и свойства 8- и 12%-ных хромистых сплавов (см. рис. 15, 17). Как следует из приведенных данных, германий, несмотря на то что не имеет о. ц. к. структуры, относится, так же как и кремний, к элементам, замыкающим γ -область. В сплавах с содержанием 8% Cr германий замыкает γ -область при его содержании 1,5%, а в сплаве с 12% Cr γ -область отсутствует, в то время как кремний замыкает область γ как в сплаве с 8%, так и с 12% Cr при его содержании ~2%. Таким образом, германий является более сильным ферритообразующим элементом, чем кремний. В сплавах с содержанием кремния, превышающим 2%, были обнаружены выделения, похожие на σ -фазу; в сплавах с германием, содержащих до ~2,5% Ge, выделения не обнаружены. Добавки германия в сплавы с 8% Cr не оказывают влияния на упрочнение. Твердость при всех добавках и температурах нагрева практически не меняется; в сплавах с 12% Cr наблюдается повышение твердости, но в меньшей степени, чем в сплавах с кремнием, содержащих до 2% Si. Германий, так же как и кремний, уменьшает склонность сплавов к разупрочнению при отпуске.

5. Вольфрам и молибден

Влияние вольфрама и молибдена, как ферритообразующих элементов, связано с расширением ферритной области и сужением γ -области, при этом снижается точка A_4 и повышается A_3 .

Оба эти элемента в низколегированных сталях повышают кратковременную и длительную прочность, а также сопротивление ползучести сталей и феррита. В сталях аустенитного класса вольфрам и молибден повышают длительную прочность и сопротивление ползучести [6]. Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что влияние молибдена и вольфрама на жаропрочность, если сравнивать стали с равной атомной концентрацией этих элементов, оказывается примерно одинаковым. Однако стали с молибденом получили большее распространение, и можно безошибочно считать, что молибден является единственным элементом, который используется для повышения жаропрочности железных сплавов, в том числе и высокохромистых сталей. Эффективность легирования сталей и сплавов молибденом определяется тем, что он увеличивает коррозионную стойкость в средах повышенной агрессивности, например в условиях действия органических кислот, морской воды и т. д. [61].

Положительное влияние молибдена и вольфрама на жаропрочные свойства тесно связано с их влиянием на температуру рекристаллизации. Известно, что молибден и в большей мере вольфрам повышают температуру рекристаллизации твердого раствора, затрудняя тем самым диффузионные перемещения и способствуя сохранению упрочнения стали и сплавов при высоких температурах. Скорость диффузии молибдена и вольфрама в твердых растворах α и γ очень мала, причем, как и у других элементов, она больше в феррите, чем в аустените.

Молибден имеет значительно большее сродство к углероду, чем вольфрам, и образует с углеродом простые карбиды MoC и Mo_2C и сложные карбиды самых разных составов. Способность молибдена образовывать карбиды зависит от содержания в стали углерода. Известно [30], что в сталях, содержащих даже небольшое количество углерода ($\sim 0,1\%$) и не содержащих других более карбидообразующих элементов, чем молибден (например, Nb, Ti, V), при высоких температурах и длительных нагревах (или эксплуатации) происходит перераспределение молибдена между твердым раствором и карбидной фазой. Под действием диффузионных процессов молибден переходит из твердого раствора в карбидную фазу и в некоторых случаях даже весь молибден, упрочняющий твердый раствор, переходит в карбидную фазу, образуя карбид Mo_2C . Однако благодаря обеднению твердого раствора молибденом наблюдается ускоренная ползучесть.

Таким образом, молибден нельзя рассматривать как панацею жаропрочности. Использование его в увеличенных количествах в отсутствие связи с соизмеримыми содержаниями других леги-

рующих элементов может не привести к желаемому увеличению прочности и ухудшить технологические свойства таких материалов.

По нашим данным (см. рис. 34), жаропрочные свойства стали 12% Cr—Mo—W—V—Nb с увеличением содержания вольфрама и молибдена свыше 0,65% снижаются или остаются без изменения, что можно объяснить влиянием этих элементов на увеличение содержания структурно свободного феррита, резко снижающего длительную прочность.

Однако, по данным работы [75], введение в высокохромистую сталь до 4% W повышает ее сопротивление ползучести и длительную прочность. При длительном нагреве такого металла из α -твердого раствора выделяется фаза Fe_2W , благодаря чему происходит дисперсионное твердение и повышение жаропрочности [76]. Учитывая это, нельзя забывать, что высокохромистая сталь с 4% W является ферритной и обладает всеми недостатками этих сталей — низкой ударной вязкостью при комнатной температуре и низкими технологическими свойствами в холодном состоянии. Аналогичная сталь, но с 2% W (ЭИ756) содержит до 50% феррита и благодаря этому имеет более низкие жаропрочные свойства, чем стали, более экономно легированные и содержащие 10—15% феррита (ЭИ993 и шведская сталь марки НТ9) (см. рис. 8).

При исследовании изменения фазового состава в процессе старения при 620° С длительностью до 10 000 ч двух сталей с молибденом, а именно 12% Cr—Mo и 12% Cr—Mo—Nb, нами установлено, что после старения при 620° С в течение 10 000 ч практически весь молибден находится в упрочняющих фазах — $M_{23}C_6$, M_6C и Fe_2Mo (см. табл. 9, 10). Влияние ниобия в стали 12% Cr—Mo сказывается только на количестве карбида $M_{23}C_6$. В стали с ниобием его немного меньше, чем в стали, не содержащей ниобия.

В стали 12% Cr—Mo (содержание Mo = 1,7%) после нормализации с 1050° С и отпуска при 700° С, 3 ч присутствуют два карбида: $M_{23}C_6$ и M_6C , причем количество карбида $M_{23}C_6$ около 2%, а карбида M_6C $\sim 0,5\%$.

В карбиде $M_{23}C_6$, помимо хрома, содержатся железо и молибден, содержание которых в карбиде соответственно отвечает величинам 64, 26 и 6% (по массе), а состав карбида M_6C отвечает формуле $(Fe, Cr, Mo)_6C$ и содержание в нем хрома, железа и молибдена следующее: 36, 35 и 25% (по массе).

При 1000-ч выдержке при старении, помимо фазы M_6C , в металле выделяется фаза Лавеса типа Fe_2Mo , количество которой с длительностью старения растет (разделить фазы M_6C и Fe_2Mo химическим путем не удалось), благодаря чему содержание молибдена в осадке увеличивается.

В стали 12% Cr—Mo—Nb (содержание Mo = 3,3%) после нормализации с 1050° С и отпуска при 700° С, 3 ч присутствуют карбиды M_6C , $M_{23}C_6$ и карбонитрид ниобия Nb(CN) (количество и

состав Nb(CN) при старении не меняются). Количество этих фаз следующее: примерно 1% карбида $M_{23}C_6$, около 3% M_6C и 0,5% Nb(CN). Карбид $M_{23}C_6$, как и в предыдущей стали, содержит хрома, железа и молибдена соответственно: 55, 35 и 5% (по массе), карбид M_6C имеет состав $(Fe, Cr, Mo)_6C$, содержание элементов в нем 33, 20 и 34% (по массе) соответственно. При 1000-ч выдержке выделяется фаза Fe_2Mo в значительно большем количестве, чем в стали 12% Cr—Mo, так как содержание молибдена в этой стали в исходном состоянии было больше, чем в предыдущей. На рис. 14 при увеличении в 12 000 раз приведены электронномикроскопические фотографии (на фольгах) образцов из стали 12% Cr—Mo—V—Nb в исходном состоянии (нормализация 1050° С + отпуск 700° С, 3 ч) и после старения в течение 1000 и 5000 ч. Фаза Fe_2Mo выделяется равномерно преимущественно по телу зерна. Однако вдоль границы в приграничной зоне выделения отсутствуют. При выдержке 5000 ч происходит некоторая коагуляция частиц фазы Fe_2Mo .

В сталях, одновременно легированных вольфрамом и молибденом, присутствует фаза Лавеса, содержащая одновременно вольфрам и молибден типа $Fe_2(W, Mo)$. Причем содержание вольфрама и молибдена в фазе определяется их содержанием в стали (см. табл. 9, 10): чем больше содержание вольфрама и молибдена в стали, тем больше количество фазы Лавеса.

В сталях, содержащих только вольфрам, как например в стали ЭИ756, присутствует только фаза Fe_2W . В работах, проведенных автором и Э. Н. Горчаковой [6], установлено, что выделение фаз типа Fe_2Mo , Fe_2W и $Fe_2(W, Mo)$ в ферритных сталях 2,5% Cr—Mo—V—Nb с вольфрамом или молибденом происходит при 700—750° С при выдержке 1 ч. При этом максимум твердения составляет HV 200. Из указанных фаз наибольшей термической устойчивостью обладает фаза типа Fe_2W , которая растворяется при температуре 1050° С, а затем фаза Fe_2Mo , растворяющаяся при 950° С.

Устойчивость сложной фазы $Fe_2(W, Mo)$ определяется содержанием в ней вольфрама: чем больше вольфрама в фазе, тем более термически устойчива эта фаза. В фазах Fe_2W , Fe_2Mo , $Fe_2(W, Mo)$ могут растворяться хром, ниобий, кремний и никель, что также оказывает влияние на устойчивость этой фазы и ее параметры.

Влияние вольфрама и молибдена на чувствительность к отпуску 12%-ной Cr стали с постоянным содержанием кобальта, который был введен для уменьшения количества δ -феррита, было исследовано в работе [35]. Процесс высокотемпературного старения происходит в стали, содержащей 4% Mo, но для получения такого же эффекта требуется 6% W. Хотя при содержании 8% W и не происходит столь значительного дисперсионного твердения, как при 8% Mo, но старение протекает при более высокой температуре.

6. Ванадий

Ванадий еще в большей степени, чем молибден и вольфрам, сужает γ -область. Область γ в сплавах Fe—V ограничена ~1% V, однако это значение, по данным различных исследователей, разное, что, по-видимому, является следствием неодинаковой чистоты исследованных сплавов. Область $\alpha + \gamma$ простирается до 1,1% V. Атомный радиус ванадия на 6% больше, чем железа, поэтому ванадий с железом образует непрерывный ряд твердых растворов по типу замещения.

Легирование феррита ванадием несколько повышает его твердость и прочность при комнатной температуре. При повышенных температурах ванадий не принадлежит к числу легирующих элементов, упрочняющих твердый раствор. Как уже ранее отмечалось [56], присутствие атомов ванадия в решетке твердого раствора α приводит не к усилению, а к ослаблению межатомных сил связи и не способствует повышению температуры начала рекристаллизации.

На рис. 15, 17, 21, 25 представлено влияние ванадия на положение γ -области, а также его влияние на структуру и свойства 8%-ного и 12%-ного хромистого феррита.

Упрочняющее влияние ванадия как в перлитных, так и в аустенитных сталях заключается в основном в его способности образовывать термически устойчивые высокодисперсные карбиды, препятствующие развитию сдвиговых процессов при пластической деформации.

В присутствии углерода образуются карбиды ванадия и граница существования γ -фазы сдвигается в область более высоких содержаний ванадия. В литературе чаще всего упоминаются карбиды VC и V_4C_3 . Оба этих карбида имеют одинаковую кубическую решетку типа NaCl. Карбид ванадия имеет очень прочные межатомные связи, вследствие чего он весьма стоек. Карбиды ванадия наблюдались даже в сталях, содержащих 0,01—0,02% V [77].

Ванадий также обладает большим химическим сродством к азоту. Чаще всего в литературе упоминается нитрид ванадия VN (21,56% N). Этот нитрид также имеет кубическую решетку типа NaCl. Карбид VC и нитрид VN имеют однотипные решетки с близкими параметрами, поэтому их очень трудно разделить обычным рентгенографическим исследованием. В плавках стали, содержащей ванадий, выплавленной открытым способом, фазовым химическим анализом чаще всего обнаруживается карбонитрид ванадия V(CN).

На рис. 45 показано изменение свободной энергии образования карбида и нитрида ванадия при разных температурах, по данным Г. Эллиота и М. Глейзера. При равных кинетических условиях до температур 800—900° С термодинамически более устойчив нитрид ванадия, а выше этих температур — карбид ванадия [77].

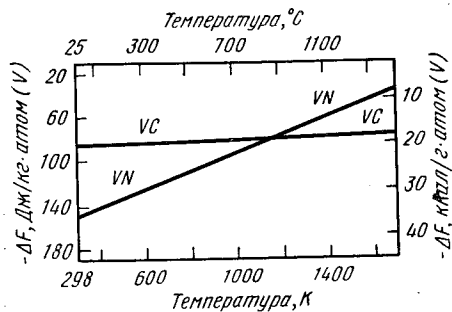


Рис. 45.

Изменение свободной энергии образования нитрида VN и карбида ванадия VC

Введение ванадия в сплав Fe—C уменьшает растворимость углерода в аустените и увеличивает его растворимость в феррите, а также сдвигает линию выделения цементита в сторону более высокого содержания углерода [77]. Кроме того, он сдвигает эвтектоидную точку вправо, т. е. в область более высокого содержания углерода. Растворение карбидов ванадия в аустените зависит от его содержания, содержания углерода и других легирующих элементов в стали.

Для Cr—Mo—V стали марки 12X1MФ, содержащей в среднем 0,12% C, 1% Cr, 0,25% Mo и 0,2% V, температура растворения карбидов ванадия 1000—1020° C. При последующем повторном нагреве температура их выделения 600—650° C. Выделяющиеся в этом интервале температур карбиды ванадия очень высокодисперсные и располагаются они главным образом по дефектам кристаллической решетки, благодаря чему повышается как кратковременная прочность, так и жаропрочность [6].

Очень эффективны добавки ванадия к термически улучшенным низколегированным хромомолибденовым сталям перлитного класса. Присутствуя в таких сталях в определенном соотношении к углероду, ванадий связывает углерод в устойчивые карбиды, освобождая тем самым молибден и способствуя его переходу в твердый раствор. Созданная по этому принципу жаропрочная котельная сталь марки 12X1MФ обладает стабильными свойствами в течение длительной эксплуатации и широко используется в теплоэнергетике. Изготовленные из стали 12X1MФ трубы проработали при 540—570° C при давлении 140—250 ат более 100 000 ч. Предел длительной прочности при 550° C за 10⁵ ч Cr—Mo стали равен 5,3—7,0 кгс/мм², а Cr—Mo—V стали аналогичного состава 10 кгс/мм² [6].

Особенно благоприятно влияние ванадия как легирующего элемента в стали, устойчивой против действия водорода. Вследствие большой стабильности карбида ванадия по сравнению с карбидом железа граница устойчивости против действия водорода сдвигается к повышенным температурам и повышенным давлениям. Так как ванадий не образует твердого раствора с карбидом железа, полная устойчивость против действия водорода дости-

гается только в том случае, когда весь углерод связан с ванадием, при меньшем содержании ванадия часть углерода будет находиться в виде карбида железа, на который водород действует более интенсивно. В сталях с недостаточным содержанием ванадия воздействие водорода наступает после закалки и отпуска при более низких температурах, чем в отожженном состоянии [2].

Ванадий широко используется в 12%-ных хромистых жаропрочных сталях. Так, например, ванадий входит в состав следующих сталей: 15X11MФ, ЭИ802, ЭИ961, ЭИ756, ЭИ993, ЭП752, ЭП505 и в большинство зарубежных марок сталей. В этих сталях, несмотря на большое содержание других карбидообразующих элементов, образуется также карбид ванадия или карбонитрид ванадия, способствуя тем самым их упрочнению.

Пожалуй наиболее скромную роль играет ванадий в сталях аустенитного класса. В жаропрочных аустенитных сталях его содержание не превышает 0,25—0,35%. Основной причиной этого можно считать его отрицательное влияние на жаростойкость. По нашим данным, введение около 1% V в Cr—Ni аустенитную сталь приводит к тому, что при температуре 600—650° C эти стали не могут использоваться. Образцы при 600—650° C в течение 1000 ч полностью сгорают.

7. Кобальт

Кобальт относится к элементам, способствующим расширению γ -области. Однако существует интересная аномалия в поведении кобальта. Кобальт при содержании до 50% (ат.) повышает температуру $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, т. е. способствует расширению α -твердых растворов за счет сужения области γ -твердых растворов, имея не о. ц. к., а плотные гексагональную (α -Co) и кубическую (β -Co) структуры. Область о. ц. к. α -твердых растворов простирается до 75—90% (ат.) Co и выклинивается, лишь немного не достигая чистого кобальта. В широкой, почти непрерывной о. ц. к. α -области возникает сверхструктура FeCo, также с о. ц. к. упорядоченной решеткой [51]. Таким образом, в отличие от никеля и марганца, которые повышают точку A_4 и снижают точку A_3 , кобальт повышает точку A_4 и точку A_3 при его содержании до 50% (ат.), а затем наблюдается резкое снижение точки A_3 .

Другая особенность кобальта заключается в своеобразном влиянии его на снятие напряжений и искажений (т. е. на подвижность дислокаций) в кристаллической решетке закаленных железных сплавов. Являясь, как и никель, слабым карбидообразующим элементом и находясь главным образом в твердом растворе с железом, кобальт не только не замедляет, но даже увеличивает скорость диффузии углерода в γ -железе, что указывает на ослабление сил связи между атомами углерода и металла при легировании кобальтом твердого раствора [78]. Вместе с тем легирование кобальтом, так же как и введение карбидообразующих

элементов (титана, ванадия, хрома и др.), приводит к тому, что тетрагональные искажения решетки, вызванные закалкой стали, сохраняются при нагревах до более высоких температур, чем для углеродистой стали и стали, содержащей добавки никеля [79]. Увеличение сил связи между металлическими атомами твердого раствора, вызываемое присутствием атомов кобальта в кристаллической решетке, является объяснением указанному эффекту.

В низколегированных жаропрочных сталях кобальт не нашел применения вследствие его малого влияния. Однако в последние годы за рубежом и в отечественной практике начали использовать кобальт для повышения жаропрочности 12%-ных хромистых сталей. Считают, что 12%-ные хромистые модифицированные стали, содержащие 4—5% Co, являются наиболее перспективными коррозионностойкими и жаропрочными сталями неаустенитного класса. Влияние кобальта на свойства нержавеющей хромистых сталей было исследовано в работах М. Ф. Шешенева, З. Н. Петропавловской и И. А. Щенковой¹) [80]. Было исследовано влияние кобальта на микроструктуру и свойства стали 12% Cr—Mo—V—W—Nb. Данные этих исследований показали, что кобальт способствует сорбитизации структуры. Если сталь без кобальта содержит в структуре ~80% структурно свободного феррита, то аналогичная ей сталь, но легированная кобальтом, практически не имеет феррита. Определение размеров карбидных частиц в указанной стали показало, что в стали без кобальта средний размер частиц составил 1600 Å а в стали с кобальтом он равен 1000 Å, т. е. в 1,5 раза меньше. Таким образом, и в этой работе показано, что кобальт замедляет диффузию легирующих элементов, уменьшая размеры выделяющихся при отпуске карбидных частиц. Изучение влияния кобальта на кинетику выделения карбидов при отпуске показало, что в присутствии кобальта выделение частиц карбидов $M_{23}C_3$ происходит при температуре 650°С, а в отсутствие его при 600°С. Изучение структуры в процессе старения при 600°С в течение 1000 и 3000 ч показало, что кобальт способствует выделению интерметаллидной фазы Лавеса AB_2 . В стали без кобальта при указанном режиме старения эта фаза отсутствовала. Наличие кобальта в стали 12% Cr—Mo—V—W—Nb, по данным авторов работы [80], способствует повышению кратковременной прочности, длительной прочности и релаксационной стойкости.

В ряде работ было также установлено эффективное влияние кобальта на упрочнение мартенсита Fe—Ni—Mo сплавов [81]. О причинах влияния кобальта на упрочнение при старении Fe—Ni—Mo сплавов высказывались различные мнения. Одни авторы считали, что кобальт уменьшает энергию дефектов уп-

ковки сплава и этим затрудняет поперечное скольжение. Возникшая в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения дислокационная структура в сплавах с кобальтом более стабильна, это вызывает возникновение большого числа возможных мест зарождения частиц второй фазы при старении. При этом дисперсность выделений при распаде мартенсита возрастает, что и вызывает дополнительное упрочнение. Другие авторы связывали упрочнение Fe—Ni—Mo сплавов с тем, что, уменьшая конечное содержание молибдена в α -фазе, кобальт увеличивает объемную долю и дисперсность выделений.

В работе [82] при исследовании влияния кобальта на старение мартенсита Fe—Ni—Mo сплавов (H16M5) было установлено, что введение кобальта не только увеличивает объемную долю интерметаллидной фазы типа Fe_2Mo , но при определенных концентрациях изменяет механизм распада твердого раствора. При низких температурах старения (до 480°С) образуются метастабильные выделения, богатые молибденом и имеющие искаженную о. ц. к. решетку, близкую к решетке гексагональной ω -фазы. Образование на ранних стадиях распада мартенсита частиц метастабильной ω -фазы с несколько искаженной о. ц. к. решеткой более энергетически выгодно по сравнению с образованием стабильного интерметаллида в силу большего структурного соответствия решеток продуктов распада и матрицы. При более высоких температурах старения (480—500°С) рефлекс структуры ослабевают и появляются отражения, соответствующие стабильному интерметаллиду типа Fe_2Mo [82].

Все перечисленные процессы оказывают влияние на увеличение сопротивления пластической деформации состаренных Fe—Ni—Co—Mo сплавов.

8. Бор

Как легирующий элемент бор известен своей способностью расширять γ -область и образовывать интерметаллические соединения (бориды). Атомный радиус бора меньше, чем железа, но больше, чем азота и углерода. Возможно, благодаря этому бор образует твердые растворы внедрения с γ -железом и замещения с α -железом. В объемноцентрированной решетке железа для атомов бора нет места и они замещают атомы железа.

Предельная растворимость бора в γ -железе 0,021%, в δ -железе — 0,15%, в α -железе 0,008% [83].

Будучи введен в количестве тысячных долей процента, бор значительно увеличивает прокаливаемость углеродистых и низколегированных сталей. По данным работы [83], 0,001% В увеличивает прокаливаемость стали, так же как 1,33% Ni + 0,31% Cr + 0,04% Mo, т. е. как 1,68% легирующих элементов. Однако эффективность бора в стали зависит от содержания в ней углерода, с повышением содержания которого влияние бора на прокаливаемость уменьшается. Влияние бора на механические свойства

¹ Щенкова И. А. Исследование влияния состава феррита и типа упрочняющих фаз на релаксационную стойкость хромистых сталей. Автореф. канд. дис. М., 1971 г.

также зависит от содержания других легирующих элементов, присутствующих в стали. В частности, в работе [84] показано, что влияние бора на механические свойства определяется содержанием молибдена в стали. В отсутствие молибдена в стали или при его содержании менее 0,2% эффект от влияния бора не проявляется, в то время как наличие 0,0015—0,030% В в стали, содержащей 0,14% С и 0,4% Мо, приводит к увеличению предела текучести вдвое. Благодаря такому влиянию бора существовало мнение, что механизм его влияния заключается в том, что он является интенсификатором влияния других элементов. Азот и кислород, имеющие большое химическое сродство к бору, связывают часть находящегося в стали бора и понижают его влияние на прокаливаемость и другие свойства.

Для повышения жаропрочности сталей и сплавов широко применяют микролегирующие поверхностно активными элементами, в частности бором. В настоящее время в литературе имеется достаточно много данных, свидетельствующих, что бор повышает длительную прочность, сопротивление ползучести и длительную пластичность сталей и сплавов. Установлено, что основной причиной указанного влияния является растворение бора в граничных зонах, упрочняющее границы зерен и замедляющее протекание диффузионных процессов в этих участках [85, 86].

В. И. Архаров создал теорию о межкристаллитной внутренней адсорбции в поликристаллических твердых растворах [87, 88]. Согласно этой теории, поверхностно активные элементы, в том числе и бор, располагаются в пограничных зонах. Переходные зоны обладают повышенной энергией по сравнению с остальной частью зерна. В процессе теплового движения статистически будут преобладать перемещения из толщ кристаллита в переходную зону тех атомов, для которых повышение энергии при этом перемещении меньше. Обратно, в толщу кристаллита, из переходной зоны будут уходить преимущественно те атомы, для которых такой переход дает большее снижение энергии. Это приведет к химической неоднородности: переходные зоны окажутся обогащенными растворенным элементом, снижающим избыточную энергию переходной зоны, и, наоборот, обедненными элементом, повышающим энергию переходной зоны. В. И. Архаров назвал растворенные элементы первого типа горофильными, а второго — горофобными, а процесс возникновения химической неоднородности — межкристаллитной внутренней адсорбцией.

Обогащение горофильной примесью межкристаллитной зоны зависит от растворимости и меняется с температурой. При высокой температуре межкристаллитные зоны обогащаются горофильной примесью до содержания, определяемого растворимостью при этой температуре. При последующем охлаждении сплава вследствие уменьшения растворимости горофильная примесь будет вытесняться из решетки пограничных межкристаллитных переходных зон. Если скорость охлаждения мала, то это будет

осуществляться путем диффузии атомов примесей в толщу кристаллита. Однако если скорость охлаждения большая, то такая диффузия не успеет произойти, а в межкристаллитной зоне горофильной примеси останется больше того, что может вместить эта зона в твердом растворе. При достаточно большом пересыщении избыток примеси, не успевший продиффундировать в глубь зерна, будет выпадать в пограничном слое твердого раствора в виде соответствующей фазы. Мелкодисперсные выделения этой фазы будут пронизывать пограничный слой, основу которого составит твердый раствор. В этом случае свойства материала в переходной зоне будут отличаться от свойств переходных зон того же сплава, но охлажденных медленно, так как в последнем случае эти зоны не пронизаны мелкодисперсными выделениями. Такие явления происходят при наличии сотых и тысячных долей процента некоторых горофильных примесей, так как этого достаточно, чтобы пересытить все имеющиеся в металле пограничные межкристаллитные зоны. Тот факт, что скорость охлаждения повлияла на распределение горофильной примеси, дает возможность предположить, что распределение примеси подлежит управлению внешними факторами. Меняя скорость охлаждения, температуру нагрева, степень и температуру деформации, можно способствовать или задерживать выпадение соответствующей фазы.

Однако для использования в практике малых добавок поверхностно активных элементов одним из основных моментов является установление оптимального количества этой добавки.

Показано, что легирование бором оказывает положительное влияние лишь до определенного его содержания, выше которого он оказывает уже отрицательное влияние [6]. На рис. 46 приведено влияние фактического содержания бора на предел длительной прочности за 100 000 ч и длительной пластичности стали 09X14H18B2B (ЭИ695). Как видно из рисунка, зависимость изменения предела длительной прочности от содержания бора имеет экстремальный характер. При содержании бора в стали до 0,01%, что отвечает расчетному содержанию 0,025% В, предел длительной прочности возрастает. При содержании бора более 0,01% предел длительной прочности снижается. При содержании в стали 0,4—0,5% В предел длительной прочности даже несколько ниже, чем для стали без бора. Разрушение образцов из стали, содержащей 0,4—0,5% В, носит внутризеренный характер, зерна аустенита сильно вытянуты вдоль деформации, а имеющиеся в стали строчки крупных боридных выделений не препятствуют деформации.

Указанное влияние бора на длительную прочность стали 09X14H18B2B увязывалось с типом и дисперсностью выделяющихся боридных фаз [6]. В стали с 0,01% В выделялась мелкодисперсная боридная фаза типа M_3B_2 , видимая только под электронным микроскопом, а в стали с 0,4 и 0,5% В уже под оптическим микроскопом наблюдались крупные выделения боридной фазы типа M_2B , расположенные в виде строчек.

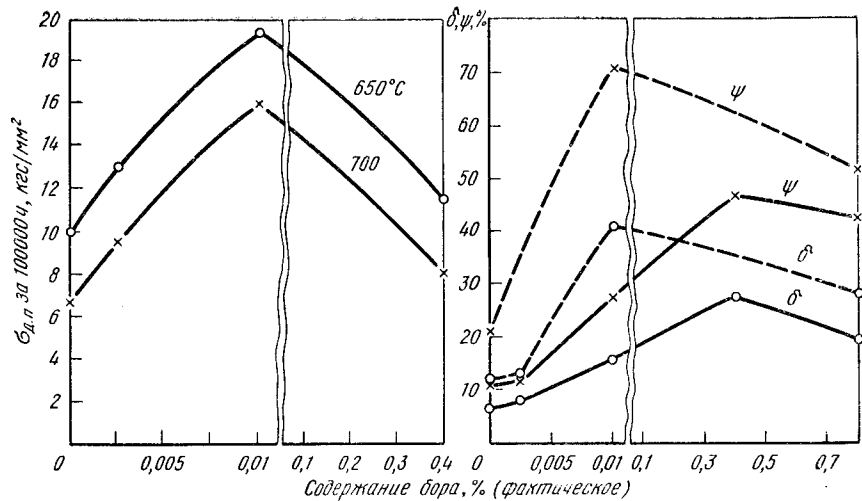


Рис. 46.

Влияние содержания бора на изменение предела длительной прочности и длительной пластичности стали 09X14N18B2B [δ и ψ определены при 650° С, $\sigma = 18$ кгс/мм² (сплошные кривые) и 700° С, $\sigma = 14$ кгс/мм² (штриховые)]

Полученная зависимость влияния бора на длительную прочность была подтверждена в работах автора и Н. И. Каменской¹, исследовавших возможность повышения жаропрочности стали 09X14N18B2B в результате проведения механико-термической обработки (МТО) в сочетании с одновременным микролегированием стали бором. В работе исследовались фактические добавки бора: 0,005; 0,017; 0,1; 0,26%. Схема проведения МТО состояла в следующем: прокатка сутунок при 1050° С на полосы толщиной 14 мм, аустенитизация полос, повторная прокатка полос со степенями обжатия 5, 10, 25, 50 и 70%. При выборе температуры повторной прокатки исходили из того, чтобы непосредственно во время прокатки в металле была создана полигональная структура. Известно, что температурный интервал протекания процесса полигонизации предшествует началу рекристаллизации. В связи с этим прокатку полос вели при температуре примерно на 100—150° С ниже температуры начала рекристаллизации (t_p^H) для каждой степени деформации.

Для стали 09X14N18B2B с каждой из добавок бора по результатам замера твердости, данных рентгеновского и металлографического анализов деформированных и отожженных образцов была определена температура начала рекристаллизации t_p^H . На рис. 47

¹ Каменская Н. И. Исследование структуры и свойств аустенитной жаропрочной стали с бором после механико-термической обработки. Автореф. канд. дис. М., 1972 г.

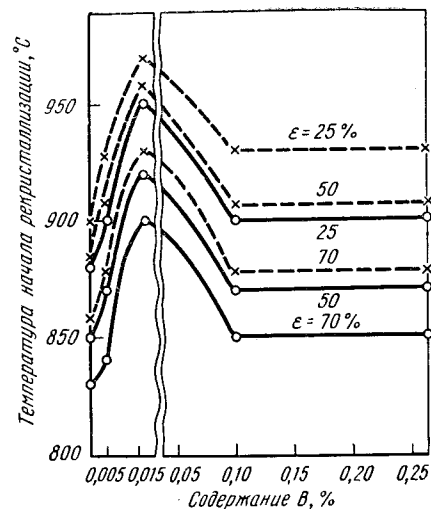


Рис. 47.

Влияние содержания бора на температуру начала рекристаллизации (t_p^H) стали 09X14N18B2B. Сплошная линия — крупное зерно; штриховая — мелкое зерно

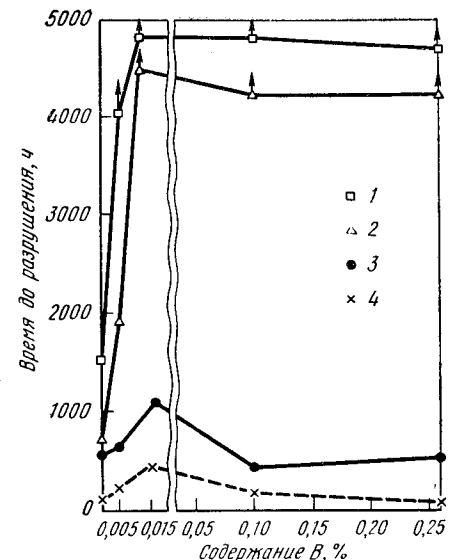


Рис. 48.

Влияние бора и МТО на время до разрушения при 650° С и напряжении 27 кгс/мм² стали 09X14N18B2B:

1 — прокатка, $\epsilon = 50\%$ + старение 650° С, 100 ч; 2 — прокатка, $\epsilon = 50\%$; 3 — аустенитизация; 4 — аустенитизация + старение 650° С, 100 ч

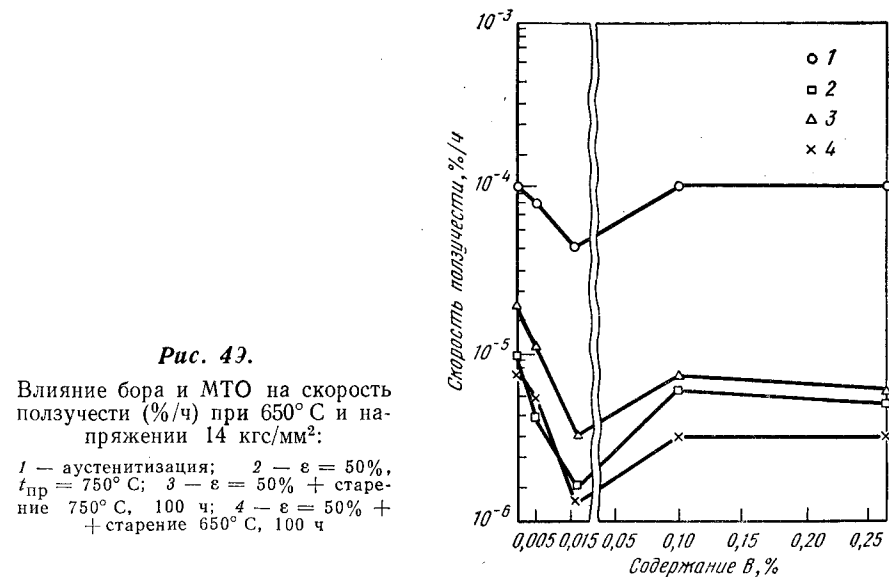


Рис. 49.

Влияние бора и МТО на скорость ползучести (%/ч) при 650° С и напряжении 14 кгс/мм²:

1 — аустенитизация; 2 — $\epsilon = 50\%$, $t_{пр} = 750^\circ$ С, 100 ч; 3 — $\epsilon = 50\%$ + старение 750° С, 100 ч; 4 — $\epsilon = 50\%$ + старение 650° С, 100 ч

приведено изменение t_p^H в зависимости от микролегирования. Отжиг образцов проводили в интервале температур 600—1200° С в печи с программным управлением, что гарантировало скорость нагрева образцов 1° С/мин. Кривые температуры начала рекристаллизации для всех степеней деформации в зависимости от содержания бора изменяются сложным образом, проходя через максимум при 0,017% В. Таким образом, полученная зависимость по влиянию бора на t_p^H повторяет ранее полученную по влиянию бора на предел длительной прочности (см. рис. 46). Температура рекристаллизации стали с мелким зерном несколько выше ($\sim 20 \div \pm 30\%$), чем стали с крупным зерном.

Испытания [89] на длительную прочность стали 09X14N18B2B с бором в аустенитизированном состоянии и после МТО (прокатка при 750° С, $\varepsilon = 50\%$), позволившие получить полигональную структуру, наличие которой подтверждено непосредственными исследованиями с применением острофокусной трубки [90], а также после прокатки при 750° С и старения при 650° С в течение 1000 ч были проведены при 650° С под напряжением 25 и 27 кгс/мм². На рис. 48 показано влияние бора и МТО на время до разрушения стали 09X14N18B2B. На рис. 49 приведено изменение скорости ползучести в зависимости от содержания бора и режимов МТО. Температура испытания в этом случае тоже была 650° С, а напряжение 14 кгс/мм².

Испытания на длительную прочность и ползучесть стали с бором показали, что бор увеличивает время до разрушения и уменьшает скорость ползучести стали 09X14N18B2B. При этом оптимальным содержанием бора является 0,017%. Прокатка при 750° С увеличивает время до разрушения, уменьшает скорость ползучести и очень резко уменьшает величину начальной и остаточной деформации по сравнению с аустенитизированным состоянием. Наложение старения после прокатки при 750° С приводит к дальнейшему увеличению времени до разрушения и уменьшению скорости ползучести. Причем время до разрушения образцов с бором увеличивается значительно больше, чем время до разрушения образцов без бора; такая же зависимость наблюдается и для сопротивления ползучести.

Проведенные металлографические, рентгеновские и электронно-микроскопические исследования, а также фазовый химический анализ позволяют следующим образом представить механизм влияния бора. При оптимальной добавке бора образуется мелкодисперсная боридная фаза типа M_3B_2 с тетрагональной решеткой, имеющая формулу $(W, Cr, Fe, Ni)_3B_2$. Борид M_3B_2 распределяется по границам зерен, двойников и субзерен. При увеличении содержания бора в стали образуется борид M_2B , имеющий ромбическую решетку и отвечающий формуле $(Cr, Fe, W, Ni)_2B$. Боридная фаза M_2B выделяется в виде крупных частиц и в виде скоплений, которые хорошо видны под оптическим микроскопом.

Отдельные частицы фазы M_2B могут быть центрами зарождения новых зерен, а поскольку эти частицы расположены редко, то образовавшиеся центры рекристаллизации имеют возможность свободно расти, что убыстряет процессы рекристаллизации. Вот, вероятно, причина того, почему с увеличением содержания бора t_p^H снижается (см. рис. 47).

Механизм влияния бора при МТО на основании данных рентгеновского анализа можно представить следующим образом. В процессе тепловой деформации в интервале образования полигональной структуры (для стали 09X14N19B2B—750° С), когда образуется большое количество дислокаций, влияние бора в основном определяется его взаимодействием с дислокациями. Причем решающее влияние оказывает его количество.

При содержании 0,005% В, когда бор находится в твердом растворе и боридные фазы отсутствуют, бор затрудняет процессы пластической деформации, диффузионного возврата и образования полигональной структуры.

При 0,01% В, когда образуется высокодисперсная боридная фаза M_3B_2 , дислокации освобождаются от блокирующего действия атомов бора, и в стали уже частично протекают процессы полигонизации.

При содержании 0,1 и 0,26% В, когда в стали много частиц крупных боридов M_2B , концентрация бора в твердом состоянии снижается до равновесной, что приводит к облегчению пластической деформации и дает возможность образования полигональной структуры.

Таким образом, МТО наиболее эффективно влияет на свойства стали в сочетании с одновременным микролегированием бором. Это является следствием того, что бор повышает температуру начала рекристаллизации, температуру образования полигональной структуры, стабильность полигональной структуры, жаропрочность, а также длительную пластичность стали. В процессе деформации, когда образуется полигональная структура, бор перераспределяется с границ зерен на границы блоков и субзерен. Такое перераспределение вполне вероятно, так как, являясь поверхностно активным элементом, бор стремится занять все существующие поверхности раздела, в том числе и субграницы. В работе [91] авторы отмечают, что при среднем размере зерна (номер 5), для того чтобы построить по всем границам зерна сплошную «стену» толщиной 10 атомных слоев из нового элемента, например бора, необходимо, чтобы его концентрация была 0,002—0,003%.

Известно, что добавки бора оказывают благоприятное влияние на сопротивление ползучести и длительную прочность ферритных сталей с высоким содержанием хрома. Так, в сталях на основе 12% Cr добавки 0,025—0,030% В способствуют повышению сопротивления ползучести на 100—140% по сравнению с аналогичными сталями, не содержащими бора (см. табл. 13).

Такого рода значительное упрочнение 12%-ных хромистых сталей при микролегировании их бором, вероятно, связано с тем, что, как и при МТО, бор стремится занять существующие многочисленные поверхности раздела и дефектные места. Известно, что в результате мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ образуется тонкая структура, характеризующаяся малым размером субзерен и большой плотностью дислокаций и других дефектов. В то же время поверхностно активные элементы создают дополнительную и притом более сильную блокировку дислокаций (или их стенок, или границ зерен) за счет образования атмосфер или сегрегаций [92]. Снижая энергию искажений границ зерен и субзерен, поверхностно активные элементы повышают стабильность созданной субструктуры. При образовании фаз поверхностно активных элементов меняется электронная конфигурация атомов. Так, скопление из атомов бора вызывает поляризацию атомов железа, что обеспечивает повышенную стабильность образовавшихся сегрегаций и увеличивает силы химического взаимодействия [93].

В работе [94] также было установлено, что бор влияет на содержание, величину и распределение частиц основных фаз жаропрочной аустенитной стали 09X14N18B2B — карбидов NbC и $M_{23}C_3$. При содержании бора до 0,017% происходит коагуляция частиц карбида ниобия NbC. Строчечные мелкие выделения заменяются сфероидизированными скоагулированными частицами. Бор уменьшает также количество карбидной фазы $M_{23}C_3$, выделяющейся при старении.

Тот факт, что бор влияет на перераспределение и выпадение карбидов, подтверждается также и другими работами. Было установлено, что бор замедляет выделение карбида $Cr_{23}C_3$ при старении при 650°С дисперсионно твердеющей Cr—Ni стали, а также (в количестве 0,01—0,3% по расчету) способствует выпадению карбидов по границам зерен [95].

В настоящее время имеются только отдельные работы, в которых делается попытка выявить влияние бора на химическую микронеоднородность стали. В работе [96] исследовали влияние 0,009% В и 0,1% Се на распределение хрома и никеля в литой стали 20X23N18 (ЭИ417) методом микрорентгеноспектрального анализа. Авторами установлено, что микролегирование стали бором и церием уменьшает неоднородность в распределении хрома и никеля. В работе автора, Н. И. Каменской и Н. Н. Качанова исследовалось влияние бора на распределение Mn, Ni, Cr, W в стали 09X14N19B2B методом микрорентгеноспектрального анализа на микроанализаторе фирмы «Камека». Коэффициент ликвации оценивали как отношение максимального значения содержания элемента в междуосных участках к минимальному содержанию в осях. При этом коэффициент ликвации считали положительным, когда элемента больше в междуосных участках и отрицательным, когда его больше в оси. Таким образом, замеры в осях и междуосных участках позволили косвенно су-

дить о распределении бора на исследуемом участке и о его влиянии на распределение других элементов. Исследования проводили на малых слитках-пробах, условия заливки которых во всех случаях были одинаковые. Слитки-пробы термической обработке не подвергали.

В результате исследования установлено следующее:

1. Никель имеет незначительную склонность к дендритной ликвации и сосредоточен в осях. Введение 0,005% В приводит к более однородному распределению никеля. Дальнейшее легирование бором (до 0,26%) уже не сказывается на коэффициенте ликвации никеля.

2. Хром в стали без бора сосредоточен в междуосных участках. Увеличение содержания бора до 0,005% максимально уменьшает химическую микронеоднородность стали по хрому. Дальнейшее увеличение содержания бора приводит к увеличению ликвации по хрому. Однако при 0,26% В коэффициент ликвации по хрому остается все же меньшим, чем в стали без бора.

3. Марганец сосредоточен в междуосных участках. Положительная ликвация марганца при введении значительных количеств бора в сталь несколько увеличивается.

4. Вольфрам в стали без бора в основном сосредоточен в осях. При введении бора вольфрам перераспределяется в междуосные участки. Введение 0,005% В меняет знак ликвации вольфрама с отрицательного на положительный. Дальнейшее повышение содержания бора приводит к увеличению сегрегации вольфрама в междуосных участках.

Усиление ликвации по марганцу и хрому, перемена знака ликвации по вольфраму и дальнейшее увеличение ликвации по вольфраму при увеличении содержания бора связано с образованием конгруэнтных соединений бора с основными легирующими компонентами исследуемой стали [97].

9. Примеси и добавки редкоземельных металлов (РЗМ)

Влияние вредных остаточных примесей и добавок РЗМ на технологические и жаропрочные свойства низколегированных и высокохромистых сталей практически изучено недостаточно. Имеющиеся данные [98] в основном посвящены описанию влияния примесей и РЗМ на свойства аустенитных хромоникелевых сталей или высоколегированных никелевых сплавов. Известно, что для улучшения технологичности и повышения жаропрочности высоколегированных сталей и сплавов необходимо снизить или полностью удалить незначительные количества легкоплавких остаточных вредных примесей или применять небольшие добавки щелочноземельных и редкоземельных металлов. При добавке указанных металлов легкоплавкие примеси, нерастворимые в твердом металле, переходят в тугоплавкие соединения [98].

Столь сильное отрицательное влияние, оказываемое легкоплавкими остаточными примесями на жаропрочные свойства и горячую пластичность, связывается со снижением межкристаллитной прочности, которая в условиях высоких температур имеет первостепенное значение, так как примеси располагаются по границам зерен.

Постоянное стремление повысить чистоту границ зерен за счет применения более чистых шихтовых материалов, специальных методов выплавки или применения РЗМ стало основным правилом при выплавке высоколегированных жаропрочных сплавов.

При выплавке низколегированных и большей части нержавеющих сталей содержание вредных примесей (за исключением S и P) не регламентируется и не контролируется, хотя для котельных сталей нормируется количество стружки в шихте, которая, как правило, является одним из основных источников загрязнения. Однако источником загрязнения остаточными легкоплавкими примесями могут быть также ферросплавы, шлакообразующие материалы и некоторые железные руды, содержащие медь, цинк, мышьяк.

По данным А. С. Николаева [99], содержание легкоплавких элементов в шихтовых материалах может быть следующим, % (по массе):

	Pb	Sn	Zn	Sb
Железо, выплавленное скрап-процессом	0,001	0,016	—	0,0004
	0,004	0,010	—	0,003
	0,0017	0,001	0,0012	—
Железо карбонильное	0,0013	0,001	0,001	—
	0,0028	0,002	0,005	—
	0,0005	—	—	—
Железо губчатое	0,0005	—	0,0005	—
Отходы проката стали (скрап-рудного процесса)	0,001	0,003	0,0007	—
	0,001	0,005	0,0007	—
	0,001	0,0012	0,064	—
Ферротитан 20%	0,003	0,0075	0,001	—
	0,014	0,001	—	—
	0,002	—	—	—
Алюминий	0,014	—	—	—
	0,0015	0,0015	—	—
Феррохром безуглеродистый	0,0018	0,0018	—	—
	0,002	0,018	—	—
Никель	0,0005	—	—	—

Содержание свинца в ферротитане, никеле и алюминии может быть и больше, чем указано выше. В ферротитане при производстве его алюмотермическим способом содержание свинца может достигать до 0,2% [99]. Металлический лом при использовании консервной тары и других изделий с покрытиями также содержит примеси легкоплавких цветных металлов, например олова. Наконец, плавиковый шпат, применяемый в качестве флюса для наведе-

дения шлака при выплавке стали, может иметь прожилки свинцового блеска, из которых свинец может частично попадать в металл.

М. В. Приданцев [98] связывает влияние легкоплавких примесей на свойства в первую очередь с растворимостью их в железе. В табл. 11 показана растворимость ряда легкоплавких элементов в железе.

Нами совместно с З. Т. Кобозевой [100] исследовалось влияние ряда легкоплавких остаточных примесей, а также серы, фосфора, меди, бора и азота на длительную прочность низколегированной хромомолибденованадиевой стали марки 12Х1МФ. Исследование проводили на металле лабораторных плавок. Выплавку сталей осуществляли на чистых шихтовых материалах в индукционной печи. В качестве шихтовых материалов применяли карбонильное железо, металлический молибден, никель, олово и свинец, электролитический марганец, катодную медь, феррохром и феррованадий. Сера и фосфор вводили в виде 35% FeS и 16% FeP. Карбонильное железо, феррохром и никель давали в завалку, молибден — после расплавления. После расплавления ванны поверхность расплавленного металла обрабатывалась шлаковой смесью — боркальком. Затем металл раскислялся кремнием, марганцем и скачивался шлак.

Таблица 11. РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ЛЕГКОПЛАВКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЖЕЛЕЗЕ [98]

Элемент	Растворимость		Химическое соединение с железом	Температура, °С	
	в жидком состоянии, %	в твердом состоянии, %		плавления	кипения
Bi	Не растворяется	Не растворяется	Не образует	271	1560
Pb	0,2—0,4	То же	То же	327	1750
S	≤38—35	То же, в α-Fe	FeS	119	445
Zn	Не установлена	~26 в γ-Fe ~18 в α-Fe	Fe ₃ Zn ₂₁	419,5	906
P	~50	2,8 в α-Fe при 1050° С	Fe ₃ P, Fe ₂ P, FeP (?)	44,1	280
As	~57	~7 в α-Fe при 830° С	Fe ₂ As, FeAs	818 при 36 ат	616,5
Sn	Неограниченная	~18 в α-Fe при 900° С	Fe ₂ Sn, FeSn, FeSn ₂	231,9	2430
Sb	То же	~2 в γ-Fe	FeSb, FeSb ₂	630,5	1635,8

Феррованадий вводили незадолго до выпуска металла, а ферробор, азотированный марганец и медь вводили перед самым выпуском металла. Разливку металла производили сверху в слитки развесом 25 кг.

Фактические добавки исследованных элементов были следующие %:

Pb	Sn	Zn	S
0,0006—0,003	0,0005—0,014	0,004—0,008	0,037—0,072
P	N	B	Ni
0,044—0,080	0,02—0,03	0,004	0,47

Исходная плавка стали 12Х1МФ, с которой производилось сравнение, содержала меди, серы, фосфора, цинка <0,001% каждого из элементов; свинца и олова <0,0001% (тоже каждого из указанных элементов).

Испытания на длительную прочность образцов из стали 12Х1МФ с различными добавками, проведенные при 570° С и напряжениях 14, 16 и 18 кгс/мм² (рис. 50), позволили установить, что:

- 1) добавки Pb, Zn, Sn и N значительно снижают длительную прочность стали;
- 2) добавки Ni, Cu, S* и P* незначительно снижают длительную прочность;
- 3) добавки B повышают длительную прочность.

При этом добавки Pb и Sn, особенно Pb, уже при содержании десятитысячных долей процента снижают длительную прочность; Zn снижает длительную прочность при содержании тысячных долей, а отрицательное влияние N сказывается в случае сотых долей процента. Следует отметить, что чем больше длительность испытаний (в рассматриваемых испытаниях длительность менялась в пределах от 200 до 6000 ч), т. е. чем меньше заданное напряжение, тем сильнее эффект от влияния исследованных примесей.

Ориентировочные значения предела длительной прочности за 100 000 ч при 570° С стали 12Х1МФ, полученные методом экстраполяции, следующие: без примеси — 11 кгс/мм², с 0,0006% Pb — 10, с 0,003% Pb — 7,5, с 0,008% Zn — 9, с 0,02% N — 8,5, с 0,03% N — 7,5. Помимо снижения длительной прочности, снижается также и длительная пластичность.

В работах по изучению влияния РЗМ (церия, лантана) на свойства стали 12Х1МФ показано, что влияние РЗМ сказывается на уменьшении газонасыщенности и содержании неметаллических включений, в первую очередь силикатных включений (SiO₂), почти не влияет на длительную прочность [6].

* Данные по влиянию серы и фосфора получены на продольных образцах; возможно, поэтому не выявилось их отрицательное влияние. На поперечных образцах может быть получена совершенно другая зависимость.

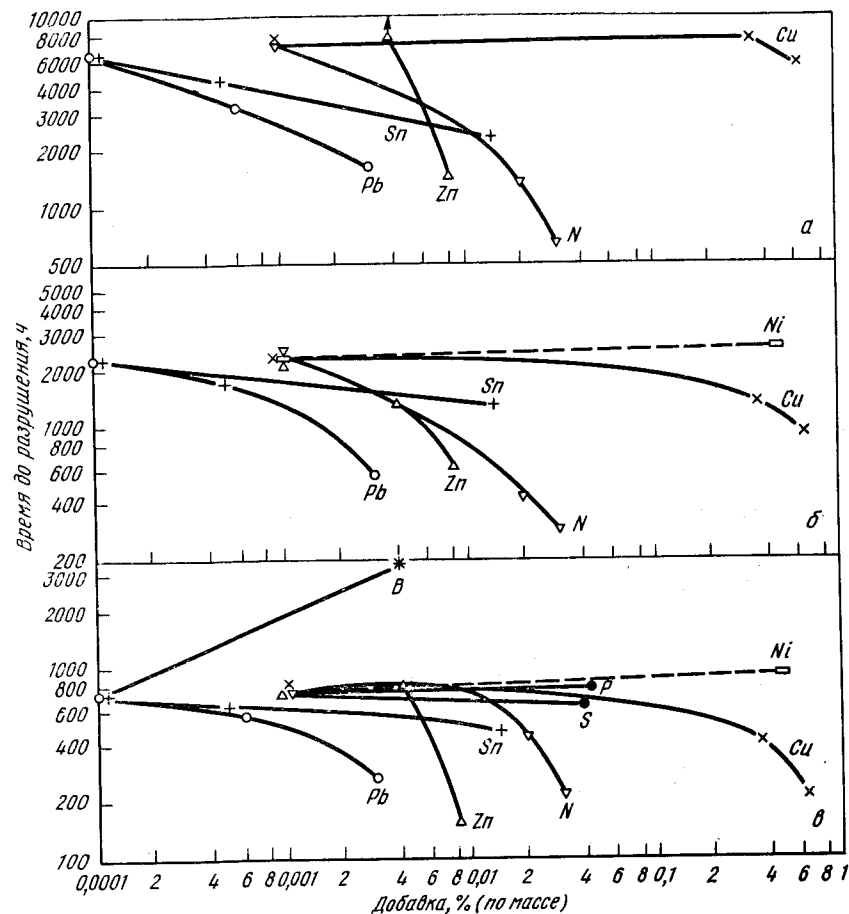


Рис. 50.

Влияние цветных и остаточных примесей, а также бора на время до разрушения при 570° С и напряжениях 14 (а), 16 (б), 18 (в) кгс/мм² стали 12Х1МФ

Установлено, что РЗМ являются активными десульфураторами стали, но степень десульфурации РЗМ зависит от количества и метода их ввода в жидкий металл [101].

Оптимальной добавкой РЗМ в сталь, способствующей улучшению макроструктуры, уменьшению содержания неметаллических включений, повышению ударной вязкости (на поперечных образцах), можно считать 0,7—1,5 кг/т при введении их в виде ферроцерия. Для сталей 20К и 12Х1МФ оптимальной добавкой РЗМ являются 0,7—0,8 кг/т. Наилучшим условием введения указанного количества РЗМ считают введение их в ковш во время слива металла. Введение РЗМ в печь перед выпуском не дало

положительных результатов; при введении РЗМ в центровую сифона во время разлива наблюдалось их положительное влияние на свойства, но этот способ нельзя считать технологичным при массовом производстве стали.

Влияние РЗМ при введении их в виде специальных лигатур на свойства стали более эффективно, чем при введении ферроцерия. Это дает возможность считать, что в будущем применение специальных лигатур РЗМ будет более целесообразно, чем ферроцерия.

РЗМ уменьшают количество сульфидов в стали. Однако главное влияние РЗМ, как установлено в работе [101], не в уменьшении количества сульфидов, а в изменении их природы, формы и распределения. Сульфидные включения в стали с добавками РЗМ типа Ce_2S_3 и $\text{Ce}_2\text{S}_3 + \text{CeO}_2$ являются более тугоплавкими и расположены не по границам зерен, как у аналогичной стали без РЗМ, а в теле зерна и имеют глобулярную форму, т. е. в этом случае границы становятся более чистыми. Благодаря этому уменьшается анизотропия свойств деформированного металла, повышаются пластические свойства (δ , ψ), а также ударная вязкость на поперечных образцах.

Введение 0,7—0,8 кг/т РЗМ улучшает макроструктуру стали, уменьшает зональную ликвацию по сере, фосфору и углероду и повышает плотность металла [101].

Сказанное выше о влиянии остаточных примесей и РЗМ на свойства низколегированных сталей можно также распространить и на 12%-ные хромистые стали.

В работе [102] были проведены исследования мартенситной стали 14X17H2 с добавками РЗМ (церия, лантана, неодима), расчетные количества их составляли 0,15; 0,30 и 0,45% соответственно, а остаточные содержания их не превышали 0,025% и находились в пределах 0,018—0,025%. Микроструктурный анализ показал, что РЗМ влияют на структурные составляющие стали, на содержание структурно свободного феррита и распределение карбидной фазы. Структура стали 14X17H2 состоит из мартенсита, структурно свободного феррита и карбидов. В немодифицированной стали структурно свободный феррит выделяется в виде полос; его содержание составляет ~10—12%. При модифицировании стали РЗМ структурно свободный феррит приобретает форму разрозненных участков небольшой протяженности, расположенных по граничной поверхности бывших аустенитных кристаллов. При этом количество феррита в стали с РЗМ уменьшается почти в два раза и составляет 4—6%. Вследствие незначительной протяженности участков феррита в модифицированной стали наблюдается незначительное выделение карбидов, в то время как в стали без РЗМ по границам феррита карбиды выделяются сплошными цепочками. Фазовым химическим анализом было установлено, что при введении в сталь РЗМ содержание хрома и марганца в осадке увеличивается примерно на 30%.

Проведенные Л. Д. Тихоновской и М. П. Брауном испытания стали 14X17H2 на коррозионную стойкость в среде, близкой к морской воде, в течение полугода показали, что РЗМ повышают устойчивость стали 14X17H2 против питтинговой коррозии [102, с. 3—7].

Иттрий относится к РЗМ. В литературе принято разделять РЗМ на две подгруппы — цериевую и иттриевую. В цериевую подгруппу входят: церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий и гадолиний; в иттриевую — тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций. В некоторых случаях лантан относят к цериевой подгруппе, а гадолиний — к иттриевой. Физическим обоснованием разделения РЗМ на две подгруппы является строение 4f электронной оболочки. Общая емкость ее 14 электронов [103].

Иттрий расположен в III А группе периодической системы и относится к полиморфным металлам. Низкотемпературная модификация его имеет гексагональную плотноупакованную решетку типа магния, высокотемпературная — кубическую объемноцентрированную. Температура плавления иттрия 1560°С, полиморфного перехода 1475°С. Сравнительно высокая температура сечения захвата тепловых нейтронов иттрия — 1,27 барн (1 барн = 10^{24} см²) и его способность не смешиваться с жидким ураном и плутонием позволили использовать иттрий в качестве конструкционного материала в реакторах [103]. Среди РЗМ к сильным поглотителям нейтронов относятся европий и гадолиний, имеющий поперечное сечение захвата 46 000 барн [104].

Основываясь на отсутствии превращений структуры в богатых железом сплавах железо—иттрий, указывается [74] на возможность существования замкнутой γ -области, хотя наблюдавшаяся растворимость в обеих модификациях железа меньше 1% (по массе).

В металлургии иттрий может найти такое же применение, как и другие РЗМ, а именно: для раскисления, дегазации, десульфурации и модифицирования, так как он обладает высокой термодинамической активностью [103]. Большим преимуществом иттрия является то, что его температура плавления близка к температуре плавления железа. Это обеспечивает хорошую усвояемость и малый угар иттрия.

Иттрий может также найти применение в качестве легирующей добавки к сплавам для улучшения их механических и технологических свойств, а также для повышения жаростойкости [103]. Так, добавки иттрия значительно повышают жаростойкость железохромовых и железохромоалюминиевых сплавов. Повышение жаростойкости сталей 12X13 и 15X25, легированных иттрием, связывается с образованием сложного окисла хрома и иттрия типа шпинели.

Добавки 1% иттрия по эффекту повышения жаростойкости равноценны добавке 5% Al, однако имеется то преимущество,

что иттрий сохраняет мелкозернистую структуру. Считают, что охрупчивание сплава с содержанием 25% Cr происходит вследствие поглощения хромом азота при высоких температурах [105]. Добавки РЗМ ограничивают поглощение азота вследствие образования окислов.

Стабильность структуры и свойств низкоуглеродистой (0,15—0,20% C) и среднеуглеродистой (0,35—0,40% C) стали с добавками церия и иттрия после длительных выдержек оценивалась в работе В. С. Коваленко, Е. Л. Зац [102, с. 122—127]. Температура испытания была выбрана 650° С. Микроструктуру низкоуглеродистых сталей оценивали после выдержек в течение 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 ч, а среднеуглеродистых — после 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 ч.

Микроструктурные исследования показали, что добавки церия и иттрия в значительной степени тормозят сфероидизацию и коагуляцию карбидов при длительных нагревах. Кроме того, указанные добавки способствуют более равномерному распределению карбидов в теле зерна и по границам и значительному торможению роста пограничных карбидов, что должно положительно сказаться на механических свойствах стали. В. С. Коваленко, Е. Л. Зац считают, что эффект церия и иттрия обусловлен в первую очередь торможением диффузии углерода в феррите. Они основываются на наличии такого торможения, замеченного ими при исследовании микроструктуры. Кроме того, добавки церия и иттрия, благодаря их поверхностно активным свойствам, располагаются по границам зерен, тем самым снижая граничную диффузию углерода и способствуя получению равномерного (в теле зерна и по границам) распределения цементита.

Испытания механических свойств, проведенные на образцах среднеуглеродистой стали после их 1000 ч выдержки при 650° С, показали, что длительный нагрев приводит к разупрочнению, однако степень разупрочнения стали с иттрием и церием меньше, чем углеродистой стали. В углеродистой стали предел прочности понижается на 16,4%, в стали с 0,07% Се — на 11,9%, а в стали с 0,11% Y — на 12,3%. Изменение твердости в большей степени зависит от добавок РЗМ, чем изменение прочности. Так, в углеродистой стали после испытания на стабильность твердость снизилась на 11,1%, а в стали с 0,076% Се — на 5,9%. Еще более значительное влияние церий и иттрий оказывают на ударную вязкость; в углеродистой стали величина ударной вязкости после испытания на стабильность даже несколько ниже исходной вязкости, но в стали с 0,076% Се ударная вязкость повышается на 53%, а в стали с 0,10% Y — даже на 68%. Оптимальное содержание церия и иттрия 0,07—0,08% Се и 0,08—0,1% Y.



СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Основным свойством 12%-ных высокохромистых сталей является высокое сопротивление коррозии в атмосферных условиях, в воде, водяном паре, в растворах кислот, щелочей и солей. Дополнительно легированным 12%-ным хромистым сталям присущи вышеуказанные достоинства нержавеющей высокохромистых сталей в соединении с высокой жаропрочностью, релаксационной стойкостью, высокой длительной пластичностью при испытании на растяжение, относительной стабильностью свойств при длительном нагружении и нечувствительностью к концентрации напряжений.

При испытании образцов с концентраторами напряжений и без них длительностью 100 000—140 000 ч при 500° С установлено, что перлитные стали проявляли чувствительность к надразам и их «относительная длительная прочность» $\frac{\sigma_{д.п. (надрез)}}{\sigma_{д.п. (гладкие)}}$ составляла 0,7—1,0, в то время как нержавеющая сталь с 14% Cr и 1% Mo имела наиболее высокое значение этой «относительной длительной прочности» — 1,25 и оставалась нечувствительной к концентрации напряжений [115].

Высокохромистые стали имеют самый низкий по сравнению с перлитными и другими сталями и сплавами коэффициент линейного расширения (табл. 12). Это свойство хромистых сталей очень важно для крепежных материалов. Кроме того, высокохромистые стали показывают лучшую коррозионную стойкость в среде про-

Таблица 12. КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ПЕРЛИТНЫХ, ВЫСОКОХРОМИСТЫХ, АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ И НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Класс стали или сплава	Температурный интервал, °С	Средняя величина коэффициента линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$
Высокохромистая сталь	20—600	11,5—13,0
Перлитная низколегированная	20—570	13,5—14,0
Никелевые сплавы	20—700	14,0—15,5
Аустенитные Cr—Ni стали	20—650	16,0—17,0

дуктов сгорания высокосернистого мазута, чем перлитные и аустенитные хромоникелевые стали.

В настоящее время в распоряжении промышленности, в частности котло- и турбостроения, имеется достаточно большой ассортимент жаропрочных 12%-ных хромистых сталей, способных служить материалом для труб, лопаток, крепежа и других деталей.

Разработка этих сталей явилась результатом серьезных исследований работ, проведенных в разное время, в разных странах, разными лабораториями для удовлетворения разнообразных требований со стороны потребителя. Эти обстоятельства создали затруднения для правильной оценки и сопоставления накопленного обширного материала по высокохромистым сталям. Даже при большой близости или полной аналогии химического состава сравниваемых сталей не всегда можно получить сопоставимые результаты вследствие различной выплавки металла, горячей механической и термической обработок, а также единого подхода к определению свойств, особенно при высоких температурах.

Наибольшее распространение из жаропрочных высокохромистых сталей получили стали с содержанием 12% хрома. Современные модификации жаропрочной стали на базе 12% Cr представляют собой сложные сплавы, в состав которых входит большое число легирующих элементов, иногда оказывающих различное влияние на структуру и свойства стали, как это было показано ранее в главе II.

Таблица 13. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ (аустенитизация с 1250 °С,

Сочетание легирующих элементов	Химический				
	С	Cr	Mo	W	V
Cr—Mo	0,2	12,0	0,5	—	—
Cr—Mo—W—V	0,2	12,0	0,5	0,5	0,8
Cr—Mo—V—Nb	0,16	12,0	0,5	—	0,22
Cr—Mo—V—Nb	0,16	12,0	0,5	—	0,82
Cr—Mo—V—Nb	0,16	12,0	0,5	—	0,60
Cr—Mo—V—Nb—N	0,16	12,0	0,5	—	0,29
Cr—Mo—V—Nb—Ti—N	0,16	12,0	0,5	—	0,35
Cr—Mo—V—Nb—N—B	0,16	12,0	0,5	—	0,35
Cr—Mo—V—Nb—Ti—N	0,16	12,0	0,5	—	0,19
Cr—Mo—V—Nb—Ti—N—B	0,16	12,0	0,5	—	0,19

Анализируя данные многочисленных исследований легированных 12%-ных хромистых сталей, следует отметить, что одновременное легирование несколькими элементами, т. е. комплексное легирование, более благоприятно в отношении достижения высокой жаропрочности, чем эквивалентное легирование одним элементом или одним элементом, но в значительно большем количестве. Сравнение свойств 12%-ных хромистых сталей, содержащих 0,15—0,20% С, легированных только молибденом в количестве ~0,5% или только вольфрамом ~1%, а также одновременно молибденом и ванадием, вольфрамом и ванадием в тех же количествах со сталью 20Х13, показало, что предел ползучести последней при 500°С в два раза ниже, чем у сталей, легированных только молибденом или только вольфрамом, и в три раза ниже, чем у стали, содержащей одновременно вольфрам и ванадий. Это положение подтверждают и данные табл. 13, в которой приведено влияние легирующих элементов на сопротивление ползучести стали 12% Cr — Мо [115]. Правильность этого положения можно проследить на сталях других классов, а также и на сплавах. Благодаря этому с повышением требований по жаропрочности (т. е. по температуре и напряжениям) все больше усложняется химический состав 12%-ных хромистых сталей. Эти стали, помимо хрома, могут содержать в различных комбинациях и количествах молибден, вольфрам, ниобий, ванадий, бор и другие элементы.

ПОЛЗУЧЕСТИ 12%-НОЙ ХРОМИСТОЙ СТАЛИ С ДОБАВКАМИ 0,5% Мо старение при 650°С)

состав, %				Общая деформация ползучести, %: $\sigma = 12,5 \text{ кгс/мм}^2, T = 600^\circ\text{C}$		Относительное сопротивление ползучести (%) по данным испытания: $T = 600^\circ\text{C}, \sigma = 12,5 \text{ кгс/мм}^2, 300 \text{ ч}$
Nb	Ti	N	B	300 ч	1000 ч	
—	—	—	—	3,34	—	4
—	—	—	—	0,50	—	26
0,16	—	—	—	0,13	0,23	100
0,15	—	—	—	0,16	0,40	82
0,15	—	—	—	0,17	0,24	75
0,22	—	0,11	—	0,081	0,137	160
0,33	0,08	0,106	—	0,069	0,113	188
0,33	—	0,10	0,025	0,067	—	194
0,24	0,15	0,097	—	0,065	0,080	200
0,19	0,15	0,094	0,030	0,053	0,078	243

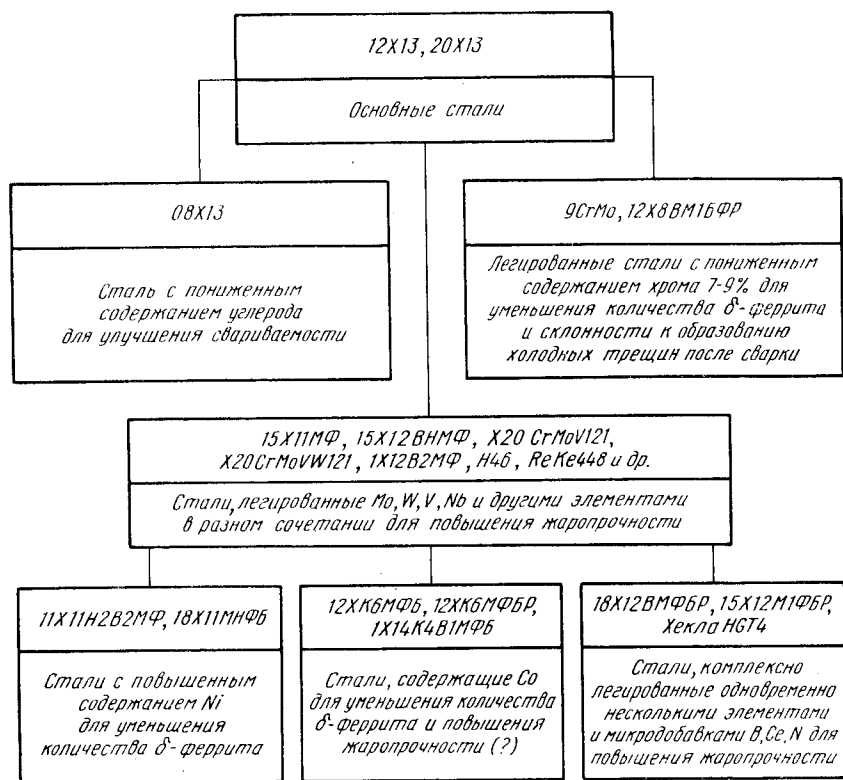


Рис. 51.

Схема развития легирования жаропрочных 12%-ных хромистых сталей

На рис. 51 схематически представлено развитие легирования 12%-ных хромистых сталей, показывающее, как усложняется их состав с повышением требований по жаропрочности. В табл. 14 приведен химический состав сталей отечественного и зарубежного производства.

Технические требования к высокохромистым сталям в СССР определяются государственными стандартами и техническими условиями.

Номенклатура марок стали и химический состав обусловлены ГОСТ 5632—72, являющимся каталогом-классификатором. В части химического состава ГОСТ 5632—72 является обязательной составной частью других стандартов, установленных для конкретных видов продукции: прутков, листов, труб, проволоки, штанг и ленты.

К числу этих стандартов относятся:

ГОСТ 5949—61 — «Сталь сортовая коррозионностойкая и жаростойкая»;

ГОСТ 10500—63 — «Прутки, штанги и полосы из теплоустойчивых и жаропрочных сталей»;

ГОСТ 18143—72 — «Проволока стальная нержавеющая и кислотостойкая»;

ГОСТ 5582—61 — «Сталь тонколистовая коррозионностойкая и жаростойкая»;

ГОСТ 7350—66 — «Сталь толстолистовая высоколегированная коррозионностойкая и жаростойкая»;

ГОСТ 9940—72 — «Трубы бесшовные горячедеформированные из коррозионностойкой стали»;

ГОСТ 9941—72 — «Трубы бесшовные холодно- и теплодеформированные из коррозионностойкой стали»;

ГОСТ 10498—63 — «Трубы бесшовные особотонкостенные из коррозионностойкой (нержавеющей) стали»;

ГОСТ 11068—64 — «Трубы из нержавеющей стали электросварные»;

ГОСТ 4986—70 — «Лента холоднокатаная из коррозионностойкой и жаростойкой стали».

Каждым из этих стандартов определена номенклатура марок стали (из числа указанных в ГОСТ 5632—72) и установлены требования по сортаменту, качеству поверхности, макроструктуре, стойкости в агрессивных средах, механическим свойствам и термической обработки.

В Англии, США и во Франции номенклатура марок нержавеющей стали и их химический состав также определены стандартами. В этих стандартах имеется ряд марок стали, сопоставимых со сталями ГОСТ 5632—72. В ФРГ и Японии классификационных стандартов нет.

Для большинства сталей отечественного производства химический состав приведен в табл. 14 согласно ГОСТ 5632—72, а для сталей зарубежного производства — по различным литературным источникам.

Данные табл. 14 свидетельствуют об усложнении состава и о комплексном легировании.

Обращает на себя внимание, что в перечне приведенных сталей имеются стали с 6% Co (стали 12XK6MФБ и 12XK6MФБР). Авторами работы [75] показано, что кобальт, подобно углероду, уменьшает содержание структурно свободного феррита в 12%-ных хромистых сталях, что в свою очередь оказывает влияние на их свойства. Так, 2—3% Co увеличивают больше чем в десять раз время до разрушения при испытании на длительную прочность образцов из стали ЭИ756. Из работы И. А. Щенковой также следует, что легирование стали 12% Cr—Mo—V—W—Nb кобальтом в количестве 4—5% оказывает положительное влияние на жаропрочные свойства, повышает длительную прочность и релаксационную стойкость. Такое влияние кобальта определяется смешанным характером упрочнения, выделением при старении частиц интерметаллидной фазы типа AB_2 дополнительно к карби-

Таблица 14. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ 8—12%-НЫХ ОСНОВНЫХ ХРОМИСТЫХ

Марка стали	Страна	Химический			
		C	Si	Mn	Cr
08X13 (0X13, ЭИ496)	СССР	0,08	≤0,8	≤0,8	12—14
12X13 (1X13, ЭЖ1)	СССР	0,09—0,15	≤0,8	≤0,8	12—14
20X13 (2X13, ЭЖ2)	СССР	0,16—0,25	≤0,8	≤0,8	12—14
15X11МФ (1X11МФ)	СССР	0,12—0,19	≤0,5	≤0,7	10—11,5
15X12ВНМФ (1X12ВНМФ, ЭИ802)	СССР	0,12—0,18	≤0,4	0,5—0,9	11—13
13X12Н2В2МФ (X12Н2ВМФ, ЭИ961)	СССР	0,10—0,16	≤0,6	≤0,6	10,5—12
18X11МНФБ (2X11МФБН, ЭП291)	СССР	0,15—0,21	≤0,6	0,6—1,0	10—11,5
14X12В2МФ (1X12ВМФ, ЭИ756)	СССР	0,10—0,17	≤0,5	0,5—0,8	11—13
18X12ВМБФР (2X12ВМБФР, ЭИ993)	СССР	0,15—0,22	≤0,5	≤0,5	11—13
15X12ВМ1БФР (ЭП752)	СССР	0,10—0,15	≤0,5	0,5—1,0	11—13
12X8М1ВФБР (ЭП505)	СССР	0,10—0,15	≤0,5	0,5—1,0	6—8
TR410	США	≤0,15	—	—	12—14
H46	Англия	0,20	0,3	0,4	11
Крюсбл 422	США	0,20	0,16	0,8	12
Крюсбл 422М	США	0,28	—	—	11,8
Рекс 448	Англия	0,10—0,20	0,5—1,0	0,5—1,0	10—13
Хекла HG-T4	Англия	0,16	—	—	12
AMS5616	США	0,15	—	0,84	13
Лапаллой	США	0,30	0,5	1,0	11,5
A-95	США	0,12	0,16	—	10,5—11,5
12XК6МФБ	США	0,10	—	—	10,5
12XК6МВФБР	Англия	0,07	—	—	10,5
X20С4MV121	ФРГ	0,17—0,23	0,10—0,50	0,3—0,8	11—12,5
X20С4MVW121	ФРГ	0,17—0,23	0,16—0,50	0,3—0,8	11—12,5
2X12M2	ЧССР	0,20	—	—	11,6
ЧСН 17-126-T58 (7)	ЧССР	0,16—0,20	—	—	12,5
2X12В2МФБ	ЧССР	0,22	—	—	12,35
HT9	Швеция	0,20	—	—	12
HT7	Швеция	0,10	0,65	0,45	9

СТАЛЕЙ ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ЗАРУБЕЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

состав, %						
Ni	Mo	V	W	Nb	Co	другие элементы
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	0,6—0,8	0,25—0,40	—	—	—	—
0,4—0,8	0,5—0,7	0,15—0,30	0,7—1,1	—	—	—
1,5—1,8	0,35—0,50	0,18—0,30	1,6—2,0	—	—	—
0,5—1,0	0,8—1,1	0,2—0,4	—	0,20—0,45	—	—
—	0,6—0,9	0,15—0,30	1,7—2,2	—	—	—
—	0,4—0,6	0,15—0,30	0,4—0,7	0,2—0,4	—	≤0,003 В
0,5—1,0	0,7—1,0	0,15—0,30	0,55—0,85	0,15—0,30	—	≤0,008 В
0,5—1,0	0,7—1,0	0,3—0,5	0,55—0,85	0,15—0,40	—	0,005—0,01 В
0,5	≤0,6	—	—	—	—	—
—	0,5	0,7	—	0,15	—	—
0,65	1,0	0,3	1,0	—	—	—
0,2	2,0	0,49	1,7	—	—	—
—	0,6—0,9	0,10—0,20	—	0,3—0,6	—	—
—	0,5	0,20—0,35	—	0,25—0,35	—	В до 0,03 N=0,1 Ti=0,10÷0,15
2,0	—	—	3	—	—	—
2,75	0,25	—	—	—	—	—
—	0,81	0,18	—	0,6	—	—
0,6	—	0,7	0,2	0,45	6,0	—
—	0,85	0,5	0,8	—	6,5	—
0,3—0,8	0,8—1,2	0,25—0,35	—	—	—	—
0,3—0,8	0,8—1,2	0,25—0,35	0,4—0,6	—	—	—
—	2,20	—	—	—	—	—
0,5—1,0	—	0,15—0,25	2,0—2,5	—	—	—
—	0,8—0,6	0,18—0,20	2,18	0,3—0,5	—	—
0,5	1,0	0,30	0,5	—	—	—
—	1,0	—	—	—	—	—

дам $M_{23}C_6$ и NbC и увеличением дисперсности карбидных частиц. Разработанная З. Н. Петропавловской и Н. А. Щенковой опытная сталь 1X12K4B1MФБ (ЭП727), близкая к стали ЭИ993, но содержащая дополнительно 4% Со при температурах 565 и 580° С, превышает свойства стали ЭИ993, что можно объяснить только присутствием в ней кобальта.

Наряду с 12%-ными хромистыми сталями, как следует из табл. 14, находят применение стали с 8% Сг, хотя такого рода сталей мало. Сравнение некоторых зарубежных патентов показывает, что стали с пониженным содержанием хрома являются перспективными. Интерес к 7—9%-ным хромистым сталям, которые уступают по жаропрочности 12%-ным хромистым сталям, вероятно, можно объяснить большей технологичностью этих сталей в процессе термообработки и сварки. Как было показано ранее (см. рис. 2), в 7—9%-ных хромистых сталях мартенситное превращение протекает при более высоких температурах (~на 100—200° С), и в этих сталях $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение идет в более широком температурном интервале, чем в 12%-ных хромистых сталях. Кроме того, в 12%-ных хромистых сталях во всех случаях имеется структурно свободный феррит, который вызывает резкую анизотропию свойств после горячей механической обработки и оказывает отрицательное влияние на жаропрочность.

Рассмотрение зарубежных патентов также показывает, что целесообразно применять микролегирование хромистых сталей бором, азотом и такими элементами, как кальций и магний. Интересно также предложение о введении кальция и магния в хромистые стали для предотвращения ванадиевой коррозии (японский патент). Пределы по содержанию химических элементов [% (по массе)] в современных применяемых нержавеющей жаропрочных 12%-ных хромистых сталях следующие: 0,08—0,30% С; 0,1—1,0% Si; 0,1—1,0% Mn; 0,2—2,0% Ni; 0—6,5% Со; 0,15—0,90% W; 0,35—3,5% Mo; 0,15—0,6% Nb; 0,15—0,7% V; В, N и Ti в сумме до 0,1%.

Помимо указанных в табл. 14 сталей, есть стали аналогичных составов, но с повышенным содержанием кремния (до 2%). Известно, что совместное влияние хрома и кремния на коррозионную стойкость оказывается более сильным, чем каждого элемента отдельно [106, 107]. В работе [108] было показано, что при насыщении хромистой стали кремнием на поверхности стали образуется светлый, не поддающийся травлению силицированный слой, представляющий собой однородный твердый раствор, содержащий одновременно хром и кремний. Наличие хрома в стали способствует образованию плотного и равномерного слоя, который обеспечивает более высокую стойкость против коррозии, чем слой, содержащий только кремний.

Однако наши исследования стали 12% Сг—Мо—W—V—Nb типа ЭИ993 показывают, что содержание кремния в этой стали не

может превышать ~1,3%, так как при его содержании больше указанной величины резко падает длительная прочность (см. рис. 44), а также кратковременная прочность и ударная вязкость (см. рис. 43). Кремний, как сильный ферритообразующий элемент, при содержании его в указанной стали свыше ~1,3% переводит ее в ферритный класс, благодаря чему она не претерпевает фазовых превращений в интервале температур 400—1250° С. Только при содержании кремния до 1,3% в стали 12% Сг—Мо—W—V—Nb имеется γ -область. Влияние кремния на сужение γ -области стали 12% Сг—Мо—W—V—Nb с содержанием 0,13—0,14% С показано на рис. 41, а на рис. 40 показано его влияние на превращение аустенита в указанной стали при непрерывном охлаждении. Влияние примерно тех же количеств кремния на положение γ -области в стали аналогичного состава, но содержащую 8% Сг, показано на рис. 41.

В табл. 14 приведен ряд сталей с повышенным содержанием никеля. Эти стали, как менее жаропрочные, применяются при более низких температурах.

Ниже приводятся подробные данные о свойствах ряда 12%-ных хромистых сталей. Химический состав сталей приведен в табл. 14. В табл. 15 приведены физические свойства рассматриваемых сталей.

На рис. 52 представлен сводный график предела длительной прочности 12%-ных хромистых сталей за 100 000 ч в зависимости от температуры.

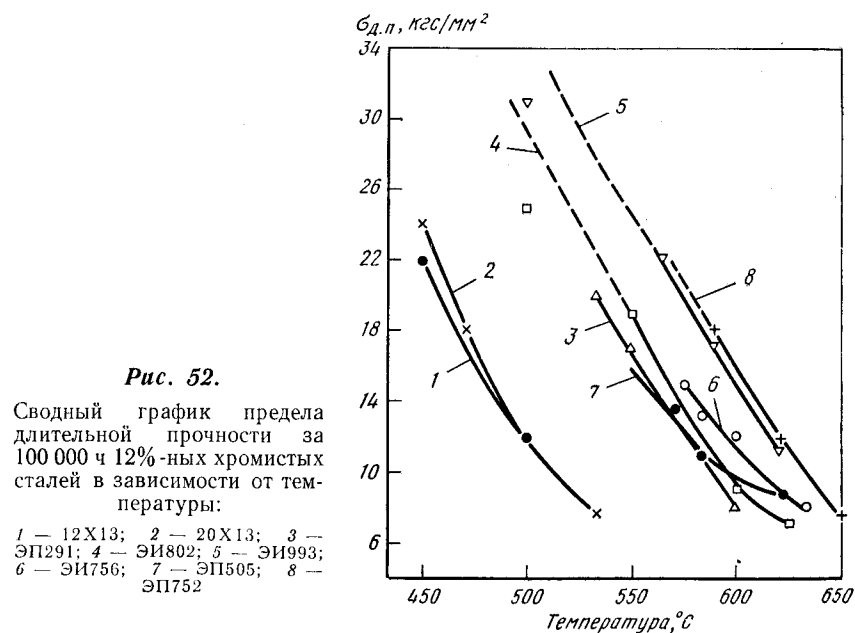


Таблица 15. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Марка стали	Плотность, г/см ³	Критические точки, °C						
08X13	7,73	—						
12X13	7,75	$A_{c1} = 730; A_{c3} = 850; Ar_1 = 700; Ar_3 = 820$						
20X13	7,76	$A_{c1} = 820; A_{c3} = 950; Ar_1 = 780$						
15X11МФ (1X11МФ)	7,85	$A_{c3} = 880$						
15X12ВНМФ (ЭИ802)	7,85	$A_{c1} = 800-810; A_{c3} = 860-880$						
14X12В2МФ (ЭИ756)	7,865	$A_{c1} = 820-880; A_{c3} = 980-1000$						
18X11МНФБ (ЭП291)	7,85	—						
18X12ВМБФР (ЭИ993)	7,85	$A_{c1} = 850; A_{c3} = 930$						
12X8М1ФБР (ЭП505)	7,85	—						
H46	—	—						

Марка стали	Теплоемкость, кал/г·°C при температуре, °C							
	20	100	200	300	400	500	600	700
08X13	0,11	—	—	—	—	—	—	—
12X13	—	0,113	0,123	0,132	0,145	0,163	0,186	—
20X13	0,105	0,110	0,125	0,135	0,150	0,165	0,185	0,230
15X11МФ (11X11МФ)	—	0,119	0,125	0,135	0,149	0,169	0,190	—
15X12ВНМФ (ЭИ802)	—	0,114	0,119	0,130	0,149	0,177	0,214	—
18X11МНФБ (ЭП291)	—	0,117	0,129	0,141	0,159	0,183	0,215	—
18X12ВМБФР (ЭИ993)	—	—	—	—	—	—	—	—

Марка стали	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ при темпера						
	20-100	20-200	20-300	20-400	20-500	20-600	20-700
08X13	10,5	11,1	11,4	11,8	12,1	12,3	12,5
12X13	9,7-10,1	10,45	11,1	11,4	11,5	11,8-12,25	12,0
20X13	10,1 *1	10,4 *1	10,9 *1	11,4 *1	11,8 *1	—	—
15X11МФ	10,3	10,6	10,8	11,3	11,7	12,0	—
15X12ВНМФ (ЭИ802)	10,0	10,5	10,7	11,0	11,2	11,6	—
18X11МНФБ (ЭП291)	10,3	10,6	10,8	11,3	11,7	12,0	—

ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ

Модуль упругости $E \cdot 10^{-4}$, кгс/мм ² , при температуре, °C							
20	100	200	300	400	500	600	700
2,12	1,97	1,95	1,73	1,66	—	—	—
2,21	—	2,10	2,02	1,93	1,83	550° C	—
						1,68	—
2,23	2,18	2,12	2,04	1,93	1,84	1,72	—
2,28	2,22	2,13	2,05	1,93	1,80	—	—
2,16	—	2,06	2,0	1,94	1,84	580° C	650° C
						1,67	1,58
2,12	2,08	2,03	1,95	1,86	1,73	1,64	1,51
2,28	2,22	2,13	2,05	1,93	1,80	—	—
2,28	—	2,15	2,09	1,95	1,88	1,73	700° C
						1,55	—
2,46	2,39	2,39	2,2	2,06	1,92	1,85	1,66
2,14	—	1,93	1,83	1,72	1,59	1,45	1,26

Электропроводность, $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, при температуре, °C							
20	100	200	300	400	500	600	700
—	—	—	—	—	—	—	—
—	1,6	1,42	1,27	1,16	1,07	0,98	—
—	—	—	—	—	—	—	—
1,69	1,546	1,386	1,236	1,13	1,042	0,968	—
—	—	—	—	—	—	—	—
1,608	1,498	1,368	1,248	1,144	1,050	0,974	0,908
1,7	1,52	1,35	1,224	1,126	1,044	0,972	0,916

Марка стали	Теплопроводность, кал/см·с·°C, при температуре, °C							
	20-800	20-900	100	200	300	400	500	600
12,8	—	0,066 *2	0,07	—	—	—	—	—
12,1	—	0,066	0,066	0,067	0,067	0,067	0,067	—
—	—	0,060	0,066	0,067	0,066	0,065	—	—
12,4	—	—	0,059	0,0624	0,0648	0,066	0,067	—
—	—	0,059	0,061	0,062	0,063	0,064	0,065	0,065
12,4	—	0,058	0,060	0,062	0,063	0,065	0,067	0,069

Марка стали	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ при темпера						
	20—100	20—200	20—300	20—400	20—500	20—600	20—700
18Х12ВМБФР (ЭИ993)	11,15	11,3	11,42	11,8	12,0	12,15	12,15
14Х12В2МФ (ЭИ756)	10,7— 10,8	—	12,6	—	—	13,5	14
Рекс 448	120° С 10	200° С 11	300° С 11	400° С 11	500° С 12	600° С 12	700° С 12
НТ9	10,5 *2	11,0 *2	11,5 *2	12,0 *2	12,0 *2	12,5 *2	—
НТ7	11,1 *2	11,5 *2	11,8 *2	12,1 *2	12,3 *2	12,5 *2	12,6 *2
Н46	9,3 *2	10,9 *2	11,3 *2	11,5 *2	12,0 *2	12,1 *2	12,2 *2

*1 Интервал от 0—100 °С и т. д.

*2 Средний коэффициент.

*3 20 °С.

*4 Ккал/м·ч·°С.

1. Стали 08Х13 (0Х13, ЭИ496), 12Х13 (1Х13, ЭЖ1), 20Х13 (2Х13, ЭЖ2)

Стали 08Х13, 12Х13 и 20Х13 различаются между собой содержанием углерода, что определяет их структуру и свойства. Химический состав этих сталей приведен в табл. 14.

Сталь 08Х13 с содержанием углерода <0,08% относится к ферритному классу. Благодаря большому содержанию хрома сталь обладает высокой коррозионной стойкостью. Из нее изготавливают сорт, лист, трубы и заготовки, требующие сопротивления окислению до 750—800° С и идущие на изготовление сварных деталей невысокой прочности.

Сталь 08Х13 применяют в термически обработанном состоянии после высокого отпуска при 680—780° С с последующим охлаждением в печи или на воздухе, а также после закалки с 1000—1050° С в воде или в масле и отпуска при 680—780° С с охлаждением на воздухе.

Механические свойства в зависимости от температуры испытания приведены в табл. 16, а после старения при 450° С в течение 5000 ч — в табл. 17 [109].

Сталь 12Х13 относится к мартенсито-ферритному классу. При закалке с 950—1050° С крупных деталей в масле, а мелких на воздухе структура полностью состоит из мартенсита; при закалке с более высоких температур в структуре наряду с мартенситом наблюдается и феррит.

Сталь 12Х13 обладает высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, в речной и водопроводной воде и удов-

температура, °С	Теплопроводность, кал/см·с·°С, при температуре, °С							
	20—800	20—900	100	200	300	400	500	600
12,69	11,6	0,0525— 0,0642	0,057— 0,070	0,0604— 0,077	0,0632— 0,060	0,0655— 0,08	0,0675— 0,085	0,0689
—	—	0,060	0,058	0,058	0,055	0,052	0,050	—
800° С	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	25 *4	—
—	—	26 *4	—	25 *4	—	25 *4	—	25 *4
—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 16. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА* СТАЛИ 08Х13 ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ИСПЫТАНИЯ (данные ЦКТИ)

Материал	Температура испытания, °С	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ	σ_H , кгс·м/см ²
		кгс/мм ²		%		
Закалка, 1000—1020° С, вода + отпуск, 680—700° С, 12 ч						
Лист	20	47—52	28—36	25—37	73—80	24—33
толщиной	100	44,5	28—30,5	28—29	77—79	36
20 мм	200	41—43	25—28	27—29	75—78,5	34—38
	300	39—41	24—28	22—27	73—77	34—37
	400	35—48	22—26	23—26	71—79	35—37
	450	32—33	20—25	23—30	72—77	33—35
	500	22—29	19—23	26—37	73—84	30—33
	600	17—18,5	15—17	34—45	87—89	25—27
Отжиг						
Прутки	20	48,9	29,2	36,3	83,7	30,1
диаметром	400	36,0	21,5	29,5	82,1	—
20 мм	500	29,4	16,3	39,7	85,0	—
	600	17,4	10,6	50,5	92,2	—

* При 20 °С твердость НВ 148—156.

Таблица 17. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 08Х13 (ЛИСТОВЫЕ ОБРАЗЦЫ) ПОСЛЕ СТАРЕНИЯ ПРИ 450°С (ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА: ЗАКАЛКА, 1000—1020°С, ВОДА + ОТПУСК, 680—700°С, 12 ч (ДАННЫЕ ЦКТИ))

Условия старения		σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ	$\alpha_{H'}$ кгс·м/см ²
температура, °С	выдержка, ч	кгс/мм ²		%		
Без старения		51—52	32—36	29—31	73—75	24—29
450	5000	50	31,5	35,2	73,5	23,2

летворительной стойкостью в азотной кислоте при комнатной температуре. Для получения необходимых механических и антикоррозионных свойств рекомендуется сталь подвергать термической обработке по режимам: а) закалка с 980—1020°С в масле или на воздухе и отпуск при 250—400°С, охлаждение на воздухе; б) закалка с 920—950°С, охлаждение в масле или на воздухе и отпуск при 540—700°С.

Для снятия внутренних напряжений и наклепа дается отпуск при 730—780°С с охлаждением на воздухе или отжиг при 850—900°С, охлаждение с печью.

Сталь 12Х13 нашла широкое применение при изготовлении деталей и аппаратуры, работающих при 450—550°С. Из этой стали изготавливают турбинные лопатки, бандаж, крепеж, арматуру крекинг установок и т. д. Сталь удовлетворительно сваривается.

Сталь 20Х13 относится к мартенситному классу. Благодаря более высокому содержанию углерода она обладает большей способностью к закалке и имеет более высокие, чем сталь 12Х13 и тем более 08Х13, прочностные свойства и твердость. Сталь устойчива против окисления до 700°С и обладает высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, в речной и водопроводной воде. Наивысшая коррозионная стойкость наблюдается после термической обработки и полирования.

Оптимальные режимы термической обработки стали: закалка с 980—1020°С, охлаждение в масле или на воздухе и отпуск при 150—400°С (в зависимости от требуемой твердости). В том случае, когда требуется снять напряжения, например послековки или другой пластической операции, то производится отжиг при 750—780°С с охлаждением на воздухе. Сталь удовлетворительно сваривается. Применяется сталь 20Х13 для турбинных лопаток, уплотнительных втулок, деталей, работающих в условиях коррозии: клапанов, арматуры крекинг-установок и других деталей, работающих до 450—500°С.

Сталь 12Х13 обладает наиболее высокой жаропрочностью из рассматриваемых сталей этой группы (рис. 53—55), сталь 08Х13 имеет очень низкое содержание углерода, а сталь 20Х13 благо-

Рис. 53.

Сопротивление ползучести сталей 12Х13 (а) и 20Х13 (б)

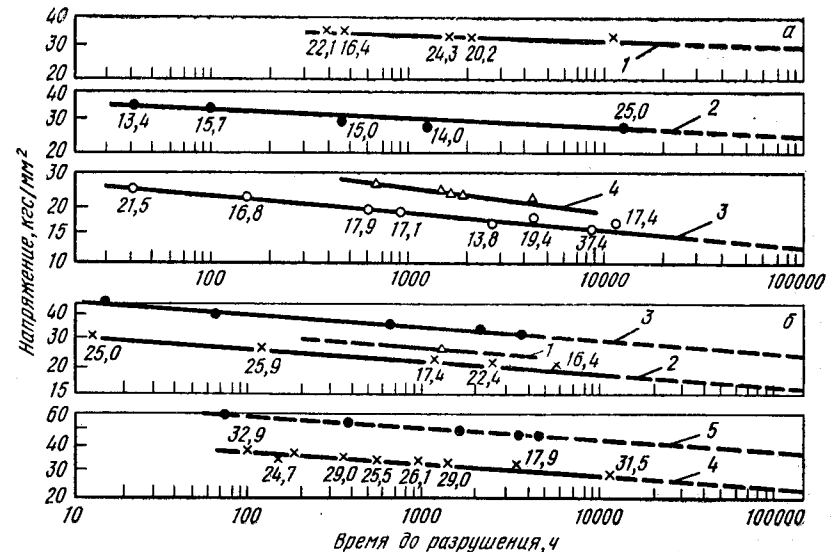
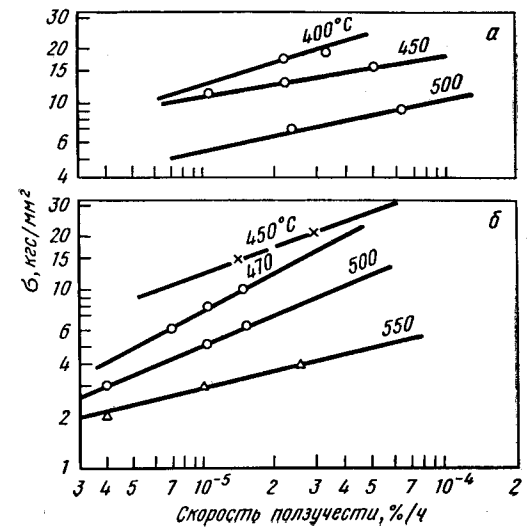


Рис. 54.

Длительная прочность стали 12Х13:

а — $\sigma_{0,2} = 45$ кгс/мм²: 1 — 425; 2 — 450; 3 — 500 (гладкий образец); 4 — 500°С (с надрезом); б — $\sigma_{0,2} = 60$ кгс/мм²: 1 — 500; 2 — 530 (гладкий образец); 3 — 530 (с надрезом); 4 — 470 (гладкий образец); 5 — 470°С (с надрезом). Цифры у кривых — удлинение при разрыве

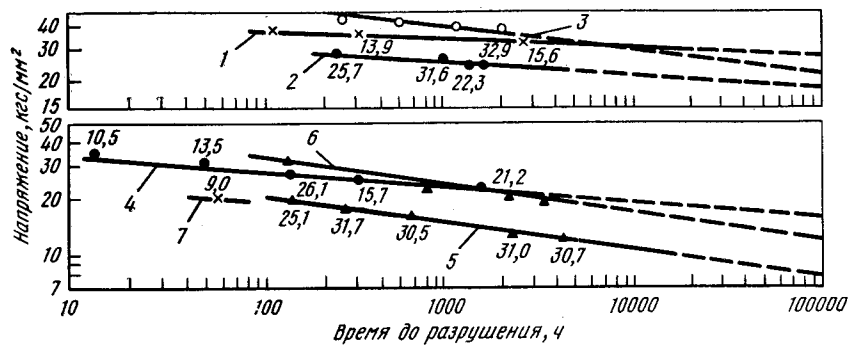


Рис. 55.

Длительная прочность стали 20X13:

1 — 450; 2 — 470 (гладкий образец); 3 — 470 (с надрезом); 4 — 500; 5 — 530 (гладкий образец); 6 — 530 (с надрезом); 7 — 550° С. Цифры у кривых — удлинение при разрыве

даря более высокому содержанию углерода обладает меньшей стабильностью свойств, хотя кратковременные свойства прочности стали 20X13 выше, чем стали 12X13.

Изучение параметра решетки стали 20X13 в зависимости от длительности выдержек при 400, 500 и 550° С [1] указывает на продолжительный распад α -твердого раствора, несмотря на проведенный предварительно высокий отпуск (730° С, 2 ч). Это подтверждает то, что процессы превращения не заканчиваются при высоком отпуске и сталь находится в нестабильном состоянии. Однако влияние нестабильности не столь велико [1]. Ход кривых ползучести (см. рис. 53) также свидетельствует о большей стабильности стали 12X13, чем стали 20X13.

Температура и длительность нагрева при отпуске оказывают большое влияние на твердость стали 12X13. При высоких температурах (650, 700, 750° С) достаточно выдержки в течение 1 ч, чтобы в структуре произошли изменения, в то время как при температуре 540° С наблюдается постепенное снижение твердости, по-видимому не заканчивающееся в течение 6 ч.

Стали 12X13 и 20X13 обладают достаточно высокими механическими свойствами при температурах до 500° С (табл. 18, 19) [1, 109]. В связи с этим стали 12X13 и 20X13 применяют для изготовления лопаток турбин, работающих длительное время при температурах пара 450—475° С. При небольших напряжениях или при сравнительно небольшом сроке службы эти стали могут применяться до 500—550° С [1, 109].

Релаксационная стойкость сталей 12X13 и 20X13 при температурах до 450° С достаточно высокая (табл. 20).

Одной из причин использования сталей 12X13 и 20X13 для лопаток является их высокая демпфирующая способность.

Таблица 18. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРУТКА ИЗ СТАЛИ 12X13 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ, ПРОДОЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ) [109]

Температура, °С	σ_B	$\sigma_{0.2}$	δ_5	ψ	a_H , кгс-м/см ²	Предел выносливости*, кгс/мм ²			образец с надрезом	образец 10 ⁷ цикл	образец 5·10 ⁷ цикл	образец 10 ⁷ цикл	$\sigma_{д.п.}$ кгс/мм ² , при скорости 1% за время, ч	$\sigma_{д.п.}$ кгс/мм ² , за время, ч
						гладкий образец	10 ⁷ цикл	5·10 ⁷ цикл						
Закалка 1030—1050° С, масло + отпуск 740—750° С, воздух														
20	61,5	41,5	22	60	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200	54	37,5	16	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
400	50	37	16,5	58	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
450	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
500	37	28	18	64	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—
600	23	18	18	70	22,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Закалка 1030—1050° С, масло + отпуск 680—700° С, воздух														
20	74,5	60,4	19,5	66	14,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200	66,5	54,5	17,5	67	21,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	61,5	52	16	68,5	24,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
400	58,5	47,5	15	66,5	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
470	56,5	50	13	67	24,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
500	54,5	48	15,5	69,5	25,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
530	50,5	45,5	16,5	72,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
550	46,5	42,5	20	79	27	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Образцы гладкие диаметром 8 мм, с надрезом — диаметром 10 мм; вид нагрузки — знакопеременный изгиб по симметричному циклу.

Таблица 19. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *1 СТАЛИ 20X13 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ, ПРОДОЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ, НОРМАЛИЗАЦИЯ, 1000—1020° С, ВОЗДУХ + ОТПУСК, 730—750° С) [109]

Температура, °С	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ	a_n , кгс·м/см ²	$\sigma_{п.}$, кгс/мм ² , при скорости 1% за 100 000 ч	$\sigma_{д. п.}$ кгс/мм ² , за время, ч	
	кгс/мм ²		%				10 000	100 000
20	72	52	21	65	6,5—17,5	—	—	—
300	55,5	40	18	66	20	—	—	—
400	53	40,5	16,5	58,5	20,5	—	—	—
450	49,5	38	17,5	57	24	12,8	29,5	26
475	49,5	42	22,5	71	—	7,6	21,5 *2	18 *2
500	44	36,5	32,5	75	25	4,8	19,5	16
530	—	—	—	—	—	—	10,5	7,6
550	35	28,5	36,5	83,5	22,3	—	—	—
600	—	—	—	—	—	—	—	—

*1 При температуре 20° С твердость *HV* 187—217, предел выносливости за 10⁷ циклов равен 33 кгс/мм².

*2 Для температуры 470° С.

Исследование стали 20X13 позволило установить, что после закалки с 1050—1100° С в масле и отпуска на твердость *HV* 207 порог хладноломкости находится при температуре (—40) — (—60)° С, при этом значения ударной вязкости соответствуют 1,2—3,5 кгс·м/см² [110]. Понижение температуры закалки до 950—1000° С и отпуск при 630° С обеспечивают лучшую стойкость против хладноломкости при температурах до —60° С.

Превращение аустенита сталей 08X13, 20X13, 12X13, 30X13 было изучено различными исследователями в изотермических условиях и при непрерывном охлаждении. Изотермические диаграммы превращения аустенита сталей 08X13, 12X13, 30X13 и других хромистых сталей широко представлены в атласе [111].

Для всех исследованных сталей изгиб кривой на *S*-диаграмме соответствует ~700—725° С, при этой температуре распад аустенита происходит с наибольшей скоростью. Распад аустенита начинается примерно через 1 мин и заканчивается полностью через ~12 мин. При температурах выше или ниже указанной распад замедляется. В интервале температур между 500° С и мартенситной точкой даже при очень больших выдержках распад не наблюдается. (По данным работы [112], распад не происходит даже при выдержке 100 ч.) Это свидетельствует о том, что в этом температурном интервале не наблюдается промежуточного превращения.

Мартенситная точка для стали 08X13 370° С, для стали 12X13 350° С и 30X13 240° С.

Характер структурных превращений в изотермических условиях показывает, что в стали 08X13 и 12X13 при распаде аустенита сначала выделяется феррит, а затем протекает превращение с выделением феррито-карбидной смеси. (В зависимости от степени дисперсности феррито-карбидную смесь, как известно, называют перлитом, сорбитом или трооститом.) В стали 30X13 при распаде аустенита сначала выделяются карбиды и только затем протекает перлитное превращение [111].

Изучение процесса превращения аустенита при непрерывном охлаждении подтверждает высокую стабильность аустенита высокохромистых сталей. Критическая скорость охлаждения у этих сталей мала и стали закаливаются на мартенсит при охлаждении на воздухе.

В стали с 12% Сг и малым содержанием углерода (08X13) превращение начинается с выделения α -феррита, количество которого определяется скоростью охлаждения. При низких скоростях охлаждения содержание феррита большое, при высоких —

Таблица 20. РЕЛАКСАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СТАЛЕЙ 12X13 и 20X13 [109]

Температура, °С	Начальное напряжение, кгс/мм ²	Оставшееся напряжение, кгс/мм ² , за время, ч								
		100	500	1000	1500	2000	3000	4000	5000	10 000
<i>Сталь 12X13</i>										
400 *	30	23,1	19,3	18,6	—	18,6	18,3	17,9	17,8	16,0
	25	20,2	16,7	16,3	—	15,9	15,8	15,4	15,3	13,8
	20	16,6	15,5	14,8	—	14,4	14,1	13,9	13,8	12,1
450	30	17,3	15,2	14,5	13,8	13,5	12,8	12,3	11,8	10,1
	25	15,1	13,2	12,4	11,9	11,7	11,2	10,9	10,7	9,5
	20	13,3	11,4	10,9	10,5	10,2	9,8	9,2	8,8	7,2
	15	9,8	8,4	8,1	7,8	7,5	7,3	—	—	—
<i>Сталь 20X13</i>										
400	35	25,0	23,8	23,0	—	22,8	20,3	19,8	19,5	—
	30	22,7	20,9	20,7	—	19,9	18,2	17,9	17,0	—
	25	18,1	17,7	17,5	—	17,1	16,6	16,5	16,3	—
450	20	14,5	14,3	13,7	—	13,5	13,4	13,0	13,0	—
	35	17,3	15,9	14,9	14,0	13,2	12,5	11,8	11,3	—
	30	15,8	14,0	13,0	12,5	11,6	10,8	10,3	9,6	—
	25	12,2	11,6	10,9	10,7	10,0	9,0	8,5	8,0	—

* Значения за 5000 и 10 000 ч получены экстраполяцией.

количество феррита небольшое. В 12%-ной хромовой стали с большим содержанием углерода (30X13) при непрерывном охлаждении превращение начинается с выделения карбидов, феррит в этих сталях отсутствует как при малых, так и при больших скоростях охлаждения.

Влияние температуры отпуска закаленных образцов сказывается в том, что при температурах до 500° С из мартенсита выделяется карбид цементитного типа $(Fe, Cr)_3C$, обогащенный хромом (количество выделившегося карбида определяется содержанием углерода в стали). Зависимость количества цементита от температуры отпуска характеризуется кривой с максимумом при 450—500° С; с дальнейшим повышением температуры отпуска количества цементита уменьшается. Методом электронномикроскопического исследования для стали 30X13 показано [113], что карбид цементитного типа выделяется в виде дисперсных частиц пластинчатой формы толщиной менее 10^{-5} мм.

При отпуске выше 470° С из α -раствора выделяется тригональный карбид $(Cr, Fe)_7C_3$, а выше 550° С наблюдается интенсивное выделение кубического карбида хрома $(Cr, Fe)_{23}C_3$. При этом твердый раствор обедняется углеродом и хромом и происходит резкое изменение структуры и свойств.

2. Сталь 15X11МФ (1X11МФ)

Сталь 15X11МФ по сравнению со сталями 12X13 и 20X13 имеет пониженное содержание хрома. За счет этого сталь обладает пониженной склонностью к ферритообразованию, которую она приобретает в связи с дополнительным введением в нее молибдена и ванадия. Сталь относится к мартенситному классу, ее химический состав приведен в табл. 14 [109, 114, 116].

Применяется сталь главным образом для рабочих и сопловых лопаток паровых турбин с рабочей температурой до 540—550° С, в термически обработанном состоянии после нормализации или закалки с последующим отпуском. Нормализация производится преимущественно для деталей сечением менее 100 мм. Оптимальными режимами термической обработки являются: закалка в масле или нормализация с температуры 1050—1100° С и отпуск в интервале 680—750° С с охлаждением на воздухе. Уровень механических свойств определяется температурой отпуска (табл. 21). Более высокая прочность соответствует температуре нормализации 1100° С, чем нормализации с температуры 1050° С. По мнению авторов работы [116, с. 46—59], это связано с более полным растворением карбидов ванадия при 1100° С и последующим выделением их при отпуске в мелкодисперсном виде, что должно благоприятно сказаться также и на жаропрочности. Микроструктура стали 15X11МФ после термической обработки по всем обследованным режимам представляет собой сорбит. Различия в режимах отпуска при 650—740° С слабо влияет на микроструктуру.

Таблица 21. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 15X11МФ ПРИ 20° С ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ОТПУСКА (ПРОДОЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ, НОРМАЛИЗАЦИЯ 1050—1100° С) [116]

Отпуск		σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ	a_H , кгс·м/см ²
температура, °С	длительность выдержки, ч	кгс/мм ²		%		
650	5	90	77	15	55	5,5
	10	88	72,5	16	60	6,5
	25	86	70,5	16	60	—
675	2	90	80	14	60	5
	5	85—91	75—77	15	55—62	5—6
	10	83—85	69—72	15	60—62	7,5
700	25	77—78	60—65	17—18	62	10
	2	86	76	15	60	7
	5	82—84	70—72	16—17	58—60	7—9,5
725	10	79—80	63—69	17—18	55—60	8,5
	25	75—76	58	18—20	62	12
	2	80—83	70	15—16	60—62	8—9
740	5	79—80	63—68	15—18	60—62	10
	10	74	56—60	20	62	13
	2	74	55	20	66	14
	5	72	53	21	66	14

С целью проверки прокаливаемости стали 15X11МФ [116, с. 46—59] куски размерами 60×90 мм и длиной 150 мм охлаждались с 1040—1060° С на спокойном воздухе, после чего разрезались пополам и на них замерялась твердость. Разброс твердости по сечению не превышал *HV* 25, что свидетельствует о прокаливаемости кусков данного сечения при охлаждении на спокойном воздухе.

Изменения механических свойств стали 15X11МФ в зависимости от температуры испытания после обработки образцов по двум режимам: 1) нормализация, 1050° С, воздух + отпуск, 740° С, 2 ч; 2) закалка с 1050° С в масле + отпуск, 675° С, 5 ч даны в табл. 22 [данные Ленинградского металлического завода (ЛМЗ)]. Эти данные показывают, что при температурах 400—600° С прочностные свойства остаются на достаточно высоком уровне, причем различие их для двух состояний термообработки оказывается значительно меньшим, чем при комнатной температуре. Пластические свойства и ударная вязкость также достаточно высоки и не обнаруживают снижения в обследованном

Таблица 22. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 15Х11МФ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ [109]

Температура, °С	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ	d_H , кгс/мм ²	σ_{-1} , кгс/мм ² , за число циклов		$\sigma_{п.}$, кгс/мм ² , для скорости 1% за 100 000 ч	$\sigma_{д.п.}$, кгс/мм ² , за время, ч	
	кгс/мм ²	%		10 ⁸ гладкий		10 ⁸ надрез *1	10 000		100 000	

Нормализация 1050° С, воздух + отпуск 740° С; 2 ч

20	74,5	58	19	66	15	—	—	—	—	—
550	54	45	16,5	66	—	25	17	9 *2	20 *2	13—16 *2
600	45	41,5	20	79	—	—	—	4—5 *2	9,7 *2	—

Закалка 1050° С, масло + отпуск 675° С, 5 ч

20	91	78	16	56	6—7	—	—	—	—	—
550	61	55	15	65	—	—	—	—	—	—
600	54	51	17,5	75	—	—	—	—	—	—

Примечание. σ_{-1} — предел выносливости при симметричном повторно-переменном изгибе при вращении. Твердость после нормализации и отпуска НВ 229.

*1 $r = 0,5$ мм; глубина надреза 1 мм.
*2 1050° С, масло + отпуск, 725° С, 2 ч.

интервале температур. Испытания на ползучесть при температуре 550° С (рис. 56) [116] показали, что:

1) нормализация с температуры 1100° С при прочих равных условиях обеспечивает несколько более высокую сопротивляемость ползучести, чем нормализация с 1050° С;

2) наиболее высокую сопротивляемость ползучести обнаруживают образцы, отпущенные при температуре 675° С в течение 5 ч. Предел ползучести стали 15Х11МФ после нормализации с 1100° С и отпуска по указанному режиму находится приблизительно на уровне 10—12 кгс/мм²;

3) предел ползучести после нормализации с 1100° С и отпуска при 740° С в течение 2 ч находится на уровне 9—10 кгс/мм². При 600° С предел ползучести стали не превышает 4—5 кгс/мм²;

4) сопротивление ползучести после отпуска при температуре 700° С в течение 25 ч значительно ниже, чем после отпуска при 740° С в течение 2 ч.

Таким образом, между кратковременной прочностью и сопротивлением ползучести стали 15Х11МФ существует прямая связь: чем выше предел прочности стали, тем больше ее сопротивление ползучести.

Испытания образцов из стали 15Х11МФ на длительную прочность при температурах 550 и 600° С (см. рис. 56), термически обработанных по двум режимам: нормализация с 1100° С,

отпуск при 675° С, 5 ч и нормализация с 1100° С, отпуск при 740° С, 2 ч позволили авторам работы [116] сделать ряд заключений. Предел длительной прочности, полученный экстраполяцией на 100 000 ч (длительность испытаний была более 8000 ч) при 550° С, равен 17—18 кгс/мм². При этой температуре испытанная пластичность стали 15Х11МФ весьма высока и не обнаруживает заметного снижения в пределах 10 000 ч испытания. Так, например, при $\sigma = 20$ кгс/мм² время до разрушения образцов, отпущенных при 740° С, 2 ч, составляет 8969 ч, при этом удлинение составляет 12,8%, а поперечное сужение 46,7%. У образцов, отпущенных при 675° С, с $\sigma = 25$ кгс/мм² и временем до разрушения 10 939 ч, $\delta = 5,41\%$ и $\psi = 22,2\%$. Снижение температуры нормализации с 1100 до 1050° С при сохранении отпуска при 740° С, 2 ч приводит к некоторому снижению длительной прочности. Нормализация с 1100° С и отпуск при 675° С, 5 ч ($\sigma_{0,2} \approx 75$ кгс/мм²) обеспечивают более высокий уровень длительной прочности, чем нормализация с 1100° С и отпуск при 740° С, 2 ч.

Для примерной оценки усталостной прочности проводили испытания на усталость при температуре 550° С гладких и надрезанных образцов, обработанных по режиму: нормализация с 1100° С, отпуск при 740° С, 2 ч [114, 116]. Результаты испытаний показали, что в интервале напряжений 16—28 кгс/мм² усталостная прочность на гладких образцах для стали 15Х11МФ несколько выше длительной прочности. Надрез глубиной 1 мм и радиусом в основании 0,5 мм снижает усталостную прочность

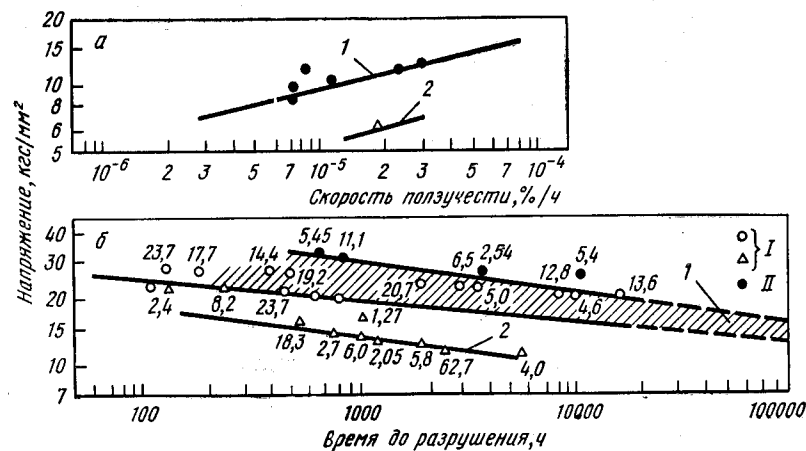


Рис. 56.

Жаропрочные свойства стали 15Х11МФ:

а — сопротивление ползучести: 1 — 550; 2 — 600° С; б — длительная прочность: 1 — 550; 2 — 600° С после нормализации 1050—1100° С, отпуска 720—740° С (I) и отпуска 670—680° С (II). Цифры у кривых — удлинение при разрыве

на 30—35% по сравнению с гладкими образцами. Предел усталости при 550° С на базе 10⁸ циклов на гладких образцах составляет ~25 кгс/мм², а на надрезанных ~17 кгс/мм². Продолжительность испытаний надрезанных образцов достигала 35 000 ч, что соответствует 6,5·10⁹ циклов.

Стабильность стали 15X11МФ проверялась при двух температурах старения: 550 и 600° С и длительности до 10 000 ч (табл. 23). Ударная вязкость после нормализации с 1100° С и отпуска 675° С, 5 ч практически не меняется в процессе длительных выдержек до 10 000 ч. Ударная вязкость образцов, нормализованных с 1100° С и отпущенных при 740° С, 2 ч, несколько снижается при старении, однако минимальный уровень ее остается удовлетворительным и более высоким, чем при отпуске 675° С, 5 ч. В обоих состояниях термообработки изменения удлинения и поперечного сужения не наблюдается. Прочностные свойства стали после нормализации 1100° С, отпуска 675° С, 5 ч существенно снижаются при температуре старения 600° С; предел текучести снижается с 75 кгс/мм² в исходном состоянии до 59—62 кгс/мм² после выдержки 10 000 ч. При температуре старения 550° С снижение прочностных свойств значительно меньше: с 75 до 68 кгс/мм². Сталь 15X11МФ после нормализации с 1100° С, от-

Таблица 23. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРУТКА ИЗ СТАЛИ 15X11МФ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ СТАРЕНИЯ (ПРОДОЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ) [данные ЛМЗ]

Условия старения		σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ	$a_{H,1}$ кгс·м/см ²
температура, °С	выдержка, ч	кгс/мм ²		%		
<i>Нормализация, 1100° С, воздух + отпуск, 740° С, 2 ч</i>						
Без старения		74—77	58—62	17—20	66	15—17
550	1 000	81	66,5	18	58	7
550	10 000	77	60	18	60	6
600	1 000	80,5	66	16	62	9,5
600	3 000	77,5	62	18,5	62	9,5
600	10 000	75	56	20	60	7,5
<i>Нормализация, 1100° С, воздух + отпуск, 675° С, 5 ч</i>						
Без старения		89	75	16	60	6
550	1 000	88,7	76	15	60	4,5
550	10 000	86—87	68	16,5	58—60	5
600	1 000	88,5	76	15	60	5,5
600	3 000	81,5	70	15,5	60	6
600	10 000	75—77	59—62	17—20	60—66	10

пуска 740° С, 2 ч не обнаруживает существенного изменения прочностных свойств как при старении при температуре 550° С, так и при температуре старения 600° С.

Сварка стали 15X11МФ производится электродами КТИ-9. Химический состав наплавленного металла (0,09—0,13% С; 0,5—1,0% Мп; 0,3—0,7% Si; 9,5—11,5% Cr; 0,6—0,9% Ni; 0,6—0,9% Mo; 0,2—0,4% V) близок к основному металлу и, как было показано В. Н. Земзиным и И. Д. Смирновой, его жаропрочность близка к жаропрочности основного металла.

Механические свойства наплавленного металла определяются, так же как и для основного металла, температурой нормализации и температурой отпуска после сварки. Удовлетворительное сочетание прочностных и пластических свойств наплавленного металла достигается отпуском при 680° С в течение 10 ч или при 700° С в течение 5 ч. Повышение температуры отпуска до 720—740° С приводит к высоким уровням пластичности и ударной вязкости при длительности отпуска 2—5 ч. Дальнейшее повышение температуры отпуска до 760—770° С вызывает заметное разупрочнение наплавленного металла. Наиболее целесообразным является отпуск при температуре 700—740° С длительностью 5 ч [116].

Как в условиях кратковременных испытаний, так и длительных режим отпуска влияет на прочность стали. Так, после отпуска при 680° С, 5 ч металл, наплавленный электродами КТИ-9, по длительной прочности значительно превосходит ковную сталь 15X11МФ, и ориентировочный предел длительной прочности при 550° С за 100 000 ч в этом случае равен 24 кгс/мм² против 15—17 кгс/мм² для кованной стали. Пластичность образцов при длительном разрыве такого наплавленного металла с высокой прочностью находится на низком уровне. После отпуска при 720° С длительностью 5 ч наплавленный металл мало отличается по длительной прочности от стали 15X11МФ при сохранении достаточного уровня пластичности при длительном разрыве [116, с. 46—59].

Сварка стали 15X11МФ должна производиться с предварительным и сопутствующим подогревом деталей до 300—400° С и последующим отпуском (В. Н. Земзин, И. Д. Смирнова, Ф. Г. Гонсеровский и др. [116, с. 159—174]).

3. Сталь 18X11МНФБ (2X11МФБН, ЭП291)

Сталь 18X11МНФБ отличается от стали 15X11МФ дополнительным содержанием ниобия, который вводится для повышения жаропрочности. Относится эта сталь к мартенсито-ферритному классу. Содержание феррита определяется сочетанием легирующих элементов, габаритами изделий и их скоростью охлаждения как в процессе кристаллизации, так и термической обработки и может изменяться от небольших количеств до 30%. Применяется

рассматриваемая сталь для лопаток турбин, работающих при температурах до 600° С. Зарубежные стали аналогичного типа (Рекс 448 и др.) используются для изготовления цельнокованных роторов, дисков и лопаток турбин с рабочей температурой до 580—600° С, а также для крепежных деталей, работающих при температурах до 565° С [114]. В отечественной практике из этой стали изготавливались отливки (цилиндры, корпуса клапанов паровой турбины), работающие до температуры 580° С (А. И. Чижик, И. С. Жаковская [116, с. 70—88]).

Рекомендуемые режимы термической обработки:

1) для сорта — закалка в масле или нормализация с 1100—1140° С, отпуск 650—750° С;

2) для отливок — двойная нормализация (или нормализация и закалка) с 1100—1150° С и отпуск 740—750° С.

Исследования отливок цилиндра, паровой коробки, корпуса клапана массой от 1 до 5 т из стали 18Х11МНФБ показали, что в зависимости от содержания ниобия, которое изменялось от 0,18 до 0,25%, и массивности частей отливки количество и распределение структурно свободного феррита колебалось от 3 до 30%. Наибольшее содержание феррита наблюдалось в массивных частях отливки, содержащих 0,25% Nb. В этом случае участки обособленного феррита располагались в виде прерывистой сетки по границам зерен. Определение на металле этих отливок ударной вязкости в интервале температур от +100 до -70° С показало, что в стали с повышенным содержанием феррита наиболее высокий порог хладноломкости. Так, если для стали состава 0,12% С; 0,21% Si; 0,4% Mn; 10,76% Cr; 0,9% Ni; 0,59% Mo; 0,31% V и 0,18% Nb, содержащей 2—3% феррита, порог хладноломкости находится при -40° С, то для стали состава 0,14% С; 0,24% Si; 0,56% Mn; 11,64% Cr; 0,72% Ni; 1,12% Mo; 0,26% V, 0,25% Nb, содержащей ~30% феррита, порог хрупкости находится при +10° С.

Изменения механических свойств в зависимости от температуры отпуска, температуры испытания и длительности выдержки представлены в табл. 24—26. Эти данные показывают, что наиболее интенсивное понижение прочности стали 18Х11МНФБ наблюдается при температурах свыше 450° С. Относительное удлинение, а особенно поперечное сужение практически не меняются до температуры 480—500° С, выше этой температуры наблюдается резкое увеличение их значений.

Исследование стабильности свойств при температурах 600—650° С показало, что механические свойства мало меняются после выдержек до 5000 ч при 600° С, при выдержках до 10 000 ч происходит незначительное снижение предела текучести. Несколько более интенсивное разупрочнение наблюдается при 650° С за первые 5000 ч. Последующая выдержка до 10 000 ч не приводит к существенному изменению механических свойств. Свойства пластичности и ударная вязкость, а также микроструктура

Таблица 24. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ 20° С СТАЛИ ЭП291 ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ (ПРОДОЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ) [данные ЛМЗ]

Режим термической обработки			$\sigma_{0,2}$	σ_B	δ_5	ψ	a_H	НВ	
температура нормализации, °С	отпуск, °С	время отпуска, ч	кгс/мм ²		%		кгс·м/см ²		
1040	750	10	58—60	80—81	12—15	60—62	4,8—5,4	241	
		2	81—88	100—103	14—17	55	6,5—8	293	
	700	5	77—81	95—97	15—17	55—58	8,5	286	
		10	71—76	88—94	14—18	55—60	8,5—12	255	
	1100—1140	725	2	68—78	87—92	12—17	57—60	10—13	255
			5	65—73	84—96	14—20	60	11—15	248
10			60—67	81—86	16—21	60—61	13—15	241	
750		2	66—69	86—89	12—21	57—60	13—16	255	
		5	57—60	77—71	16—22	60—62	16—17	235	
		10	52—57	73—78	16—23	61—66	11—19	228	

Таблица 25. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ ЭП291 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСПЫТАНИЯ (ПРОДОЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ, НОРМАЛИЗАЦИЯ 1100—1140° С, ОТПУСК, 750° С, 10 ч, НВ 223—229) [116, с. 70—88]

Температура испытания, °С	$\sigma_{0,2}$	σ_B	δ_5	ψ	a_H , кгс·м/см ²	σ_H^* для скорости 1% за 100 000 ч, кгс/мм ²	$\sigma_{д.п.}^*$ за 100 000 ч, кгс/мм ²
	кгс/мм ²		%				
20	57	73—78	16—23	61—66	11—19	—	—
400	53	62	18	74	—	—	—
500	47,5	50	20,5	81	—	14 *2	20 *2
550	43	44,5	17,5	85	—	12	17—18
600	36,5	38	19,5	87	—	7	8

*1 σ_H и $\sigma_{д.п.}$ определены на металле с $\sigma_{0,2} = 52—57$ кгс/мм² при 20° С.

*2 Значения σ_H и $\sigma_{д.п.}$ при 535° С.

Таблица 26. ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛИ ЭП291 ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ ВЫДЕРЖКАХ И ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ [116, с. 70—88]

Температура старения, °С	Время выдержки при старении, ч	$\sigma_{0,2}$	σ_B	δ_5	ψ	a_H , кгс·м/см ²
		кгс/мм ²		%		
Исходное состояние	—	52—55	68—69	19—22	48—58	2,6—9
600	100	52	66	22	60	12,1
600	1 000	49—50	65—68	20—22	48—60	1,7 *1—11 *2
600	5 000	48—51	67—68	18—22	37—60	2 *1—11,9 *2
600	10 000	46—47	64—65	22—29	53—64	3 *1—12 *2
650	100	50	64	21	63	11,4
650	4 500	45—46	54—64	6 *1—22 *2	10 *1—53 *2	11 *1—27 *2
650	9 500	43—48	62—65	20—2	51—64	3,6 *1—12 *2

*1 Для состава с содержанием ~30% α -феррита.

*2 Для состава с содержанием ~5% α -феррита.

в процессе длительного старения при 600, 650° С не изменялись. Фазовым химическим анализом было установлено, что в начальный период старения выделяется карбид $M_{23}C_6$. После старения свыше 5000 ч процесс выделения карбидов затухает. В стали в процессе старения выделяется также фаза Fe_2Mo [116, с. 70—88].

Сравнение механических свойств стали 15X11МФ и 18X11МНФБ (табл. 22, 25) показывает, что механические свойства этих двух сталей близки между собой, а жаропрочные свойства более высокие у стали, содержащей ниобий, т. е. 18X11МНФБ.

Сталь 18X11МНФБ обладает удовлетворительной свариваемостью в кованом и литом состоянии. Сваривается сталь электродами КТИ-10, химический состав которых обеспечивает близость химического состава основного и наплавленного металла, благодаря этому обеспечивается требуемый уровень свойств металла шва. Необходимыми условиями получения швов без трещин являются: 1) прокатка электродов до 350—450° С непосредственно перед сваркой (не ранее чем за 2—3 ч); 2) предварительный и сопутствующий подогрев деталей до 300—400° С с последующим отпуском [116, с. 159—174].

Для узлов с толщиной свариваемых элементов до 25—30 мм допускается медленное охлаждение после сварки до комнатной температуры.

Для элементов большей толщины охлаждение после сварки до комнатной температуры не допускается. В этом случае узлы медленно охлаждаются после окончания сварки до температуры 100—150° С, выдерживаются при этой температуре в течение 1—3 ч, после чего подвергаются отпуску.

4. Сталь 15X12ВНМФ (1X12ВНМФ, ЭИ802, ЭИ952)

Сталь 15X12ВНМФ относится к мартенсито-ферритному классу. По сравнению со сталью 15X11МФ сталь 15X12ВНМФ легирована дополнительно вольфрамом с целью повышения жаропрочных свойств. Предназначена сталь для изготовления лопаток, поковок (роторы, диски, диафрагмы и т. д.) и крепежных деталей, работающих при температурах до 580° С. Литой модификацией стали 15X12ВНМФ является сталь 15X11МВФЛ—Х11ЛБ, которую используют для крупногабаритных и других отливок (цилиндры, сопла, арматура и пр.). Химический состав стали приведен в табл. 14 [109, 114].

Благодаря хорошим технологическим свойствам из стали ЭИ802 были изготовлены поковки массой до 36 т, диски диаметром 750—1020 мм и высотой до 300 мм. При этом было установлено, что сталь 15X12ВНМФ склонна к ликвационным скоплениям карбидов и скоплению феррита в центральной зоне крупных слитков. В слитках и поковках содержание феррита изменялось от 10 до 25% [11]. В зависимости от содержания феррита и его распределения меняются свойства стали. Количество феррита, как установлено в работе [11], зависит от скорости затвердевания металла, а также последующей скорости охлаждения в твердом состоянии. В работе [11] структурные превращения изучались в литой стали Х11ЛБ состава 0,17% С; 12% Cr; 0,6% Mo; 1% W; 0,3% V; 0,8% Ni.

Для изучения влияния скорости затвердевания на количество феррита металл нагревали на температуру 1500° С, выдерживали при этой температуре ~5 мин и охлаждали с различными скоростями: ~60, 80, 150, 300° С/ч до температуры солидуса (~1350° С), а затем быстро в тигле. Это позволило фиксировать структуру стали, отвечающую заданной продолжительности затвердевания: 2,5; 2; 1 и 0,5 ч. Время затвердевания 2,5 ч отвечало скорости охлаждения 60° С/ч, такая скорость охлаждения и продолжительность соответствовали охлаждению массивной части крупной отливки массой до 7000 кг; время затвердевания 1 ч отвечало $v = 150^\circ \text{С/ч}$, т. е. скорости охлаждения детали с толщиной стенки 70—100 мм.

Для изучения влияния скорости охлаждения в твердом состоянии на структуру металл, нагретый до температуры 1300° С, переносили в печь, подогретую до 1250° С. Через каждые 50—200° С (в зависимости от режима охлаждения) из печи отбирали

образец, в котором при быстром охлаждении фиксировалась структура, соответствующая температуре его выгрузки. Кинетика структурных превращений исследовалась в четырех температурных областях: 1350—1100° С, соответствующая существованию двух твердых растворов аустенита и феррита, 1100—880° С — твердого раствора аустенита, 880—820° С — двух твердых растворов аустенита и феррита, ниже 820° С — в области ниже критической точки A_{r1} .

Микроструктурный анализ структур, соответствующих различным условиям затвердевания, показал, что количество δ -феррита, выделяющегося из жидкой фазы, определяется скоростью затвердевания. С изменением скорости охлаждения при затвердевании значительно меняется соотношение площадей, занимаемых δ -ферритом и областями, претерпевающими мартенситное превращение. Чем больше скорость затвердевания в стали одного и того же состава, тем меньше структурно свободного δ -феррита успевает выделиться из жидкой фазы. При этом δ -феррит, полученный при быстром охлаждении сразу же после затвердевания, имеет разветвленную форму с переходом от крупных выделений к тончайшим прожилкам.

Е. Н. Мосалевой [11] были также изучены структурные превращения, происходящие: 1) при медленном ($v_{\text{ср}} = 60^\circ \text{С/ч}$) и быстром ($v \approx 150^\circ \text{С/ч}$) охлаждении в интервале температур 1500—1350° С и последующем медленном охлаждении ($v_{\text{ср}} \approx 20\text{—}40^\circ \text{С/ч}$) в твердом состоянии (ниже 1300° С); 2) при медленном ($v_{\text{ср}} \approx 80^\circ \text{С/ч}$) и быстром ($v_{\text{ср}} \approx 300^\circ \text{С/ч}$) охлаждении в интервале температур 1500—1350° С и последующем быстром охлаждении ($v_{\text{ср}} \approx 300\text{—}350^\circ \text{С/ч}$) в твердом состоянии (ниже 1300° С).

В результате этих исследований было показано, что скорость охлаждения стали в твердом состоянии (области температур между линией солидуса и A_{r3}) существенно сказывается на степени превращения δ -феррита в аустенит. При больших скоростях охлаждения ($\sim 300^\circ \text{С/ч}$) превращение δ -феррита в аустенит не происходит. При малых скоростях охлаждения ($\sim 2^\circ \text{С/ч}$) происходит существенное уменьшение количества δ -феррита. Это особенно заметно в интервале температур 1100—1000° С, т. е. в области существования одного твердого раствора аустенита. Полное превращение δ -феррита в аустенит в указанном интервале температур, вероятно, может произойти при весьма низких скоростях охлаждения.

Превращение аустенита в α -фазу в области температур между A_{r3} и A_{r1} происходит только при медленном охлаждении (20—50° С/ч). В этом случае структура состоит из δ -феррита, α -феррита, аустенита и карбидов.

При быстром охлаждении в интервале температур A_{r3} и A_{r1} с $v \approx 100^\circ \text{С/ч}$ такого превращения не происходит. Структура стали состоит из аустенита и феррита.

Образование карбидов на участках δ -феррита происходит только при медленном охлаждении с температуры 950° С и в участках δ -феррита, обогащенных углеродом.

Таким образом, в массивных отливках из стали Х11ЛБ наилучшими условиями получения однородной структуры с равномерным распределением δ -феррита является быстрое затвердевание в процессе кристаллизации и дальнейшее медленное охлаждение в твердом состоянии. Практически это очень трудно осуществить.

Последующим высокотемпературным нагревом можно регулировать содержание δ -феррита, а также его форму и распределение. Е. Н. Мосалевой [11] было показано, что нагрев образцов из стали Х11ЛБ с мартенсито-ферритной структурой в интервале температур 800—1250° С оказывает существенное влияние на δ -феррит.

Так, при нагреве образцов на 800° С и изотермической выдержке в течение 150 ч происходит интенсивное выделение мелкодисперсных карбидов на участках δ -феррита и укрупнение частичек сорбита. В то же время превращения α - и δ -феррита в аустенит не наблюдается. При нагреве на 820° С и изотермической выдержке от 2 до 20 ч происходит незначительное превращение α -феррита в аустенит. Участки α - и δ -феррита имеют одинаковую твердость. При нагреве на 850° С и изотермической выдержке 20 ч происходит интенсивное фазовое превращение, при этом сохраняется небольшое количество α -феррита. При повышении температуры до 890° С наблюдается полное превращение α -феррита в аустенит, и структура состоит из мартенсита и δ -феррита. Изотермическая выдержка в течение 20 ч при этой температуре не меняет количество и распределение δ -феррита. Нагрев на температуру 1100° С и выдержка в течение 20 ч приводят практически к полному устранению δ -феррита. Повышение нагрева свыше 1100° С вновь приводит к увеличению содержания δ -феррита. При этом чем выше температура, тем больше δ -феррита в структуре.

Учитывая вышесказанное, можно считать, что оптимальной температурой нагрева стали Х11ЛБ, обеспечивающей получение однофазной структуры, являются 1100° С.

Авторы работы [14] показали, что на образование δ -феррита в стали Х11ЛБ оказывает также большое влияние скорость охлаждения с 1100° С. В этом случае если скорость охлаждения с 1100° С $\geq 250^\circ \text{С/ч}$, то обеспечивается структура мартенсита и высокие значения механических свойств. При скорости охлаждения 20 и 50° С/ч распад аустенита начинает протекать в зоне карбидно-перлитного превращения, вследствие чего образуется феррит и карбидная оторочка вокруг этих участков. Это приводит к низкому уровню пластичности и ударной вязкости.

Исследование изменения структуры после отпуска при 600—750° С в образцах стали Х11ЛБ, прошедших предварительно

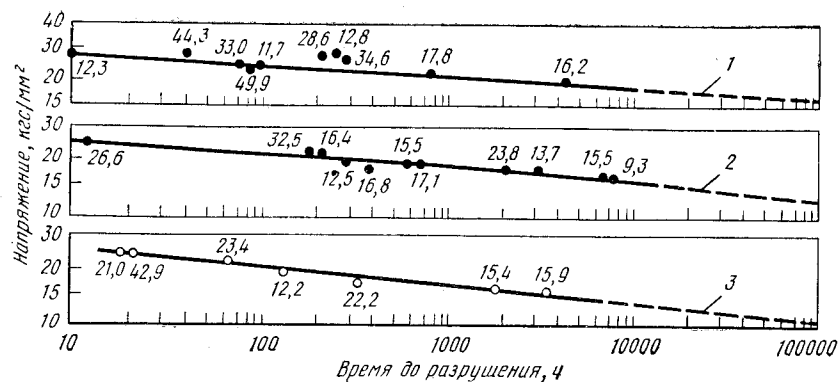


Рис. 57.

Длительная прочность стали 15X12ВНМФ (ЭИ802) с $\sigma_{0,2} = 50-55$ кгс/мм²: 1 — 550; 2 — 565; 3 — 580° С (гладкие образцы). Цифры у кривых — удлинение при разрыве

нормализацию с 1100° С, показало, что в первую очередь происходит распад мартенсита и выделение карбидов. При отпуске в указанном интервале выделяется карбид $M_{23}C_6$, в который входят атомы таких металлов, как хром, железо, молибден и вольфрам. С повышением температуры отпуска от 600 до 750° С наблюдается обособление и укрупнение частичек карбидной фазы как в основной матрице — в мартенситае, так и вокруг участков δ -феррита. При увеличении в 1400 раз видно незначительное укрупнение карбидной фазы после отпуска при 680—700° С и более заметна ее коагуляция после 720° С и выше [14, с. 50—74].

В работе [117] производилась оценка стабильности стали ЭИ802 и Х11ЛБ на образцах, вырезанных из опытных поковок дисков, роторов и отливок цилиндра. Стабильность оценивалась при температурах старения 580 и 600° С и длительности старения до 5000 ч. Исследования показали, что под влиянием старения в обеих сталях в ферритных зернах выделяются дисперсные интерметаллиды типа Fe_2M , в то время как в исходном состоянии был обнаружен только кубический карбид $M_{23}C_6$. Несмотря на выделение частиц интерметаллидной фазы и обеднение твердого раствора молибденом, вольфрамом, хромом, механические свойства не изменились. В этом случае уже сказывается влияние упрочняющего фактора от выделения дисперсных частичек интерметаллидной фазы Fe_2M . Авторы работы [117] делают вывод о том, что стали 15X12ВНМФ и Х11ЛБ после 5000 ч воздействия температур 580 и 600° С обладают стабильными свойствами и не проявляют склонности к разупрочнению и охрупчиванию.

В табл. 27—29, по данным ЦКТИ [109, 114], приведены механические свойства в зависимости от температуры испытания после двух вариантов термической обработки, релаксационная стой-

кость при 300, 400, 450, 500, 565° С в течение 20 000 ч, механические свойства при 20° С после испытания образцов на ползучесть.

По данным ЦКТИ, усталостная прочность для сортового материала, обработанного на $\sigma_{0,2} = 70$ кгс/мм² на базе 10^7 циклов, при температурах 20, 580 и 600° С соответственно равна 38—42, 30 и 29 кгс/мм².

Графики длительной прочности в координатах напряжение — логарифм времени до разрушения в зависимости от величины исходного предела текучести $\sigma_{0,2} = 50-55$ кгс/мм² и $\sigma_{0,2} = 75$ кгс/мм² представлены на рис. 57, 58. Особенно наглядно можно проследить за влиянием исходного предела текучести на предел длительной прочности ($\sigma_{д.п.}$) за 100 000 ч и предел ползучести ($\sigma_{п.}$) при скорости 1% за 100 000 ч на графике, построенном в координатах напряжение—температура (рис. 59). Из этого графика видно, что чем больше предел текучести стали в исходном состоянии, тем выше предел длительной прочности и ползучести. Однако эта зависимость изменения предела длительной

Таблица 27. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 15X12ВНМФ (ЭИ802) ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (ПРОДОЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ) [109]

Температура, °С	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ	$\sigma_{н.}$, кгс/см ²	σ_{-1} , кгс/мм ² , за 10^7 циклов		$\sigma_{п.}$, кгс/мм ² , при скорости 1% за время 100 000 ч	$\sigma_{д.п.}$, кгс/мм ² , за время, ч	
	кгс/мм ²		%			гладкий	над-рез*		10 000	100 000
Закалка, 1000° С, масло + отпуск, 680° С, 10 ч, воздух, НВ 296										
20	89	75	15	58,5	9,5	38	16,8	—	—	—
200	75	65	14	66	15,5	—	—	—	—	—
300	73	63	14	63	15	—	—	—	—	—
400	68,5	60	14,5	62	15	—	—	—	—	—
500	56	53	18	78	12	—	—	20	—	—
550	51,5	46,5	19	71,5	13,5	27	—	10	25	22
575	—	—	—	—	—	—	—	8	24	20
580	44,5	42,5	21	86	13	24	—	7	18,5	16
600	38	36	23	88	13,5	—	—	5	14—16,5	13
625	33	31	24	87	14,5	—	—	—	—	—
650	30	28	26	86,5	15,5	—	—	—	—	—
Закалка, 1000° С, масло + отпуск, 710° С; 2 ч, воздух, НВ 248										
200	84,5	68,5	14,5	59	6,3	—	—	—	—	—
500	53,5	46	14,5	61	—	—	—	—	—	—
550	46,5	42,5	15,5	70	10,8	—	—	—	—	—
600	37,5	34	18,5	76,5	13,3	—	—	—	—	—

* Угол 60°, уменьшение площади 50%; $r = 0,2$ мм.

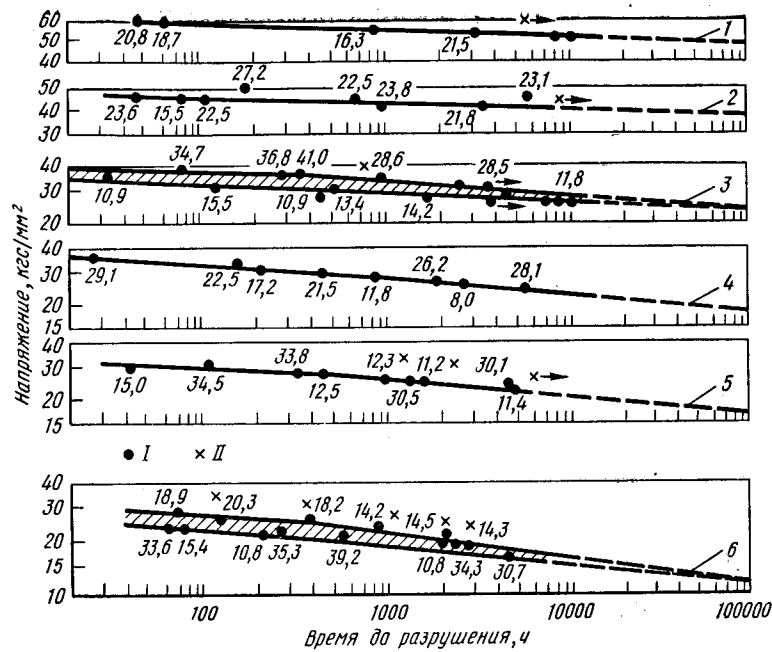


Рис. 58.

Длительная прочность стали 15X12ВНМФ (ЭИ802) с $\sigma_{0,2} = 70-75 \text{ кгс/мм}^2$:
 1 — 450; 2 — 500; 3 — 550; 4 — 565; 5 — 580; 6 — 600° С; I — гладкий образец, II — с надрезом. Цифры у кривых — удлинение при разрыве

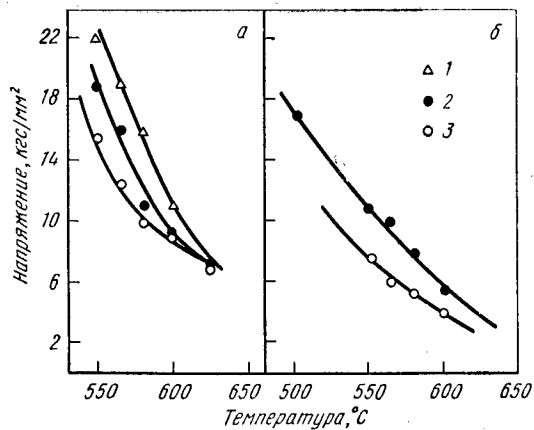


Рис. 59.

Изменение предела длительной прочности за 100 000 ч (а) и предела ползучести при скорости $v=1\%$ за 100 000 ч (б) стали 15X12ВНМФ (ЭИ802) в зависимости от исходного предела текучести:

1 — $\sigma_{0,2} = 70-75$; 2 — $\sigma_{0,2} = 60-75$; 3 — $\sigma_{0,2} = 50-55 \text{ кгс/мм}^2$

прочности с повышением температуры не сохраняется, и при температуре $\sim 620^\circ \text{C}$ и выше на длительную прочность исходный предел текучести уже не влияет. Для предела ползучести зависимость его изменения от предела текучести сохраняется при всех температурах, вплоть до 620°C , т. е. чем больше исходный предел текучести, тем больше предел ползучести.

Таким образом, можно считать, что в первом приближении критерием оценки жаропрочных свойств может являться условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, который в свою очередь зависит от

Таблица 28. РЕЛАКСАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ 15X12ВНМФ (ЭИ802) *1

Температура, °С	Начальное напряжение, кгс/мм ²	Оставшееся напряжение, кгс/мм ² , за время, ч						
		100	1000	3000	5000	10 000	15 000	20 000
300	40	36	35	35	35	(34,5)	—	—
	35	34	33	32,8	32,5	(31,8)	—	—
	30	29	28	28	28	(27,5)	—	—
	25	24,5	23,8	23,5	23,2	(23)	—	—
400	40	34	32,5	32,2	32	(31,5)	—	—
	35	29,8	28,5	28	27,9	(27,5)	—	—
	30	25,7	24,6	24,3	23,9	(23,5)	—	—
	25	21,7	20,8	20,5	20,5	(20,5)	—	—
450	40	30,6	28,4	27,4	26,8	26,5	—	—
	35	27	25,4	24,7	24,4	24	23,2	22,5
	30	23,3	22,1	21,5	21	20,5	19,5	19,4
	25	19,6	18,5	18,1	17,9	17,5	16,6	16,4
500	35	23	—	18,8	18	16	15,1	14,4
	30	20	—	17	16	14	13,3	12,2
	25	16,8	—	13,5	13	11,3	10,9	10,3
565	35	16	12,5	11	9,5	7	—	—
	30 *2	23	18	15	14	12,5	11	—
	35 *2	25	19,5	17	16	14	—	—

*1 Исходная твердость НВ 269.

*2 После повторных подгрузок через 50—10 000 ч.

Таблица 29. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 15Х12ВНМФ (ЭИ802) ПРИ 20° С ДО И ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЯ ОБРАЗЦОВ НА ПОЛЗУЧЕСТЬ (НОРМАЛИЗАЦИЯ, 1150° С, ЗАКАЛКА, 1050° С, МАСЛО + ОТПУСК, 700° С, 3 ч) [109]

Выдержка без нагрузки		$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	$\sigma_{Р1}$, кгс/мм ²	δ_5	ψ	$a_{Н^*}$, кгс·м/см ²	НВ
температура, °С	продолжительность, ч						
Без выдержки		70,5	87,5	14,5	52,5	7,0	248
550	5000	65,5	81,8	16,0	51,5	4,2	229—241
600	5000	62,9	79,9	15,4	52,5	3,9	241

Выдержка под нагрузкой			$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	$\sigma_{В}$, кгс/мм ²	δ_5	ψ	$a_{Н^*}$, кгс·м/см ²
температура, °С	σ , кгс/мм ²	τ , ч					
600	10	2012	61,7	81,0	16	52,5	5,3

* Цилиндрические образцы диаметром 8 мм с круговым надрезом радиусом 1 мм.

структуры стали и ее стабильности, т. е. от содержания мартенсита и феррита, дисперсности и распределения вторичных упрочняющих фаз.

Сталь ЭИ802 хорошо сваривается. При сварке используются электроды марки КТИ-10 близкого к составу стали ЭИ802 с проволоками Св-08Х11, Св-08Х11ВФ (ЭИ798), Св-08Х11МФ (ЭИ797), Св-Х11ВМФН и др. При сварке применяется подогрев до 300—350° С, а после сварки сварные соединения подвергаются отпуску при 700—720° С.

5. Сталь 14Х12В2МФ (1Х12ВМФ, 1Х11В2МФ, ЭИ756)

Сталь марки ЭИ756 является единственной из рассматриваемых нами 12%-ных хромистых сталей, в которой использовано легирование в основном одним элементом, но в относительно большом количестве, в частности вольфрамом ~2%. Химический состав стали приведен в табл. 14.

Рассматриваемая сталь относится к мартенсито-ферритному классу и в зависимости от сочетания легирующих элементов (аустенитообразующих и ферритообразующих) в пределах марочного состава, а также от скорости охлаждения изделия, что определяется его размерами, содержание структурно свободного феррита может в ней изменяться от 15 до 40%.

Сталь ЭИ756 предназначена для изготовления труб паропроводов и пароперегревателей, работающих до 630° С. Для этой стали рекомендуются следующие режимы термической обработки: 1) для сортового материала — отжиг, 850—900° С, закалка с 1020—1050° С в масле, отпуск, 680—710° С; воздух; 2) для труб — нормализация, 1020—1050° С, 1 ч, отпуск, 700—730° С, 3 ч, воздух [75, 109, 114, 118].

Для литья используется модификация стали ЭИ756 — сталь ЦЖ5, практически не отличающаяся по составу от стали ЭИ756, которая применяется для отливок паропроводов турбин и арматуры с рабочей температурой до 600° С.

В работе [119] было проведено исследование влияния структуры на свойства стали ЭИ756. Структура этой стали после нормализации 1050° С, 1 ч и отпуска 730—750° С, 3 ч состоит из сорбита и структурно свободного феррита. Исследования проводили с помощью количественного металлографического анализа. В работе [119] определяли изменение числа частиц, их размеры и среднее расстояние между ними в процессе старения при 670° С, длительностью до 5000 ч, без напряжения и под напряжением 5,5 кгс/мм² (рабочее напряжение в пароперегревательных трубах). Показано, что упрочнение стали ЭИ756 после стандартной термической обработки происходит в результате выделения частиц карбидной фазы $M_{23}C_6$ и после длительного старения при повышенной температуре частиц интерметаллидной фазы типа Fe_2W . Старение образцов из стали ЭИ756 при 670° С длительностью до 900 ч вызывает коагуляцию частиц карбидов $M_{23}C_6$, при увеличении выдержки до 900—1000 ч в металле наблюдается интенсивное выделение частиц фазы Fe_2W . Дальнейшее увеличение длительности старения вызывает заметную коагуляцию упрочняющих фаз по сравнению с исходным состоянием. Так, за 5000 ч старения образцов число частиц в стали уменьшилось с $138 \cdot 10^4$ до $56 \cdot 10^4$ на 1 мм², среднее расстояние между частицами увеличилось с 0,6—0,7 до 1,3—1,9 мкм, средний диаметр частиц увеличился с 0,6—0,7 до 0,8—0,9 мкм. С уменьшением дисперсности упрочняющих фаз уменьшаются пределы прочности и текучести соответственно с 85 до 62 кгс/мм² и с 60 до 30 кгс/мм² при 20° С, с 35 до 15 кгс/мм² и с 30 до 10 кгс/мм² при 630° С.

Структура металла после старения под напряжением 5,5 кгс/мм² и без напряжения оказалась почти одинаковой, и кратковременные прочностные свойства металла после старения под напряжением (а также после эксплуатации) близки к аналогичным свойствам состаренного металла без напряжения. Однако длительные испытания при повышенной температуре выявили различия в свойствах металла, состаренного под напряжением и без него [119]. У металла, состаренного без напряжения, время до разрушения уменьшается при увеличении расстояния между частицами. Это уменьшение происходит в две стадии: 1) при времени старения до 1100 ч и расстоянии между частицами

$\leq 1,25$ мкм, когда жаропрочность металла определяется стабильностью карбидной фазы и интенсивность разупрочнения достаточно велика; 2) при времени старения более 1100 ч и расстоянии между частицами больше 1,25 мкм разупрочнение происходит менее интенсивно в связи с выделением частиц фазы Fe_2W [119].

У металла, состаренного под напряжением, при постоянном среднем расстоянии между частицами 1,2—1,4 мкм время до разрушения значительно ниже, так как на его жаропрочность основное влияние оказывает разрыхление металла вследствие образования микродефектов в процессе ползучести. Определение плотности металла гидростатическим взвешиванием с точностью $0,0005$ г/см³ подтвердило это предположение. Плотность металла, состаренного под напряжением в течение 300 ч, на $0,0075$ г/см³ ниже плотности металла, состаренного без напряжения, а состаренного в течение 700—1000 ч — на $0,010$ — $0,015$ г/см³. После старения под напряжением в течение 300 ч максимальное время до разрушения составляет 280 ч, в течение 700—800 ч — около 150 ч и в течение 1100 ч — 75 ч [119].

Полученные в работе [119] результаты фазовых превращений, происходящих в стали ЭИ756 в процессе старения под напряжением и без напряжения, представляют значительный интерес. Однако следует отметить, что температура старения $670^\circ C$ значительно превышает рекомендованную температуру применения для этой стали, следовательно, данные количественной металлографии следует рассматривать как примерные.

Результаты фазового химического и рентгеноструктурного анализа металла пароперегревательных труб из стали ЭИ756 до и после эксплуатации в течение ~ 36 000 ч на котле с параметрами пара 255 ат, 545 — $565^\circ C$ приведены в табл. 3, 4. Эти данные показывают, что в металле, труб, прошедших термическую обработку по режиму: нормализация $1000^\circ C$, отпуск 730 — $750^\circ C$, 3 ч, на воздухе, уже имелось небольшое количество интерметаллидной фазы Fe_2W ; эксплуатация вызвала дальнейшее значительное увеличение этой фазы. Помимо фазы Fe_2W , в металле обнаружены карбиды $M_{23}C_6$ и VC. Дифференциальный фазовый химический анализ показывает, что фаза Лавеса в значительной мере обогащена хромом и молибденом, после ~ 36 000 ч эксплуатации практически весь молибден находится в этой фазе. Таким образом, формулу фазы Лавеса можно представить следующим образом $(Fe, Cr)_2(W, Mo)$. Кубический карбид хрома $M_{23}C_6$ обогащен молибденом и вольфрамом в небольшом количестве. Микроструктурный анализ этих труб показал, что исчезла мартенситная ориентировка и в участках структурно свободного феррита выделилась фаза Fe_2W . Исследования МОЦКИ свойств металла этих труб показали, что эксплуатация в течение 20 600 ч приводит к снижению предела текучести при $20^\circ C$ ниже требований технических условий и к сильному снижению механических свойств при $620^\circ C$. Увеличение длительности эксплуата-

Рис. 60.

Сопrotивление ползучести стали 14X12B2MФ (ЭИ756):

1 — 575; 2 — 600; 3 — 630. C

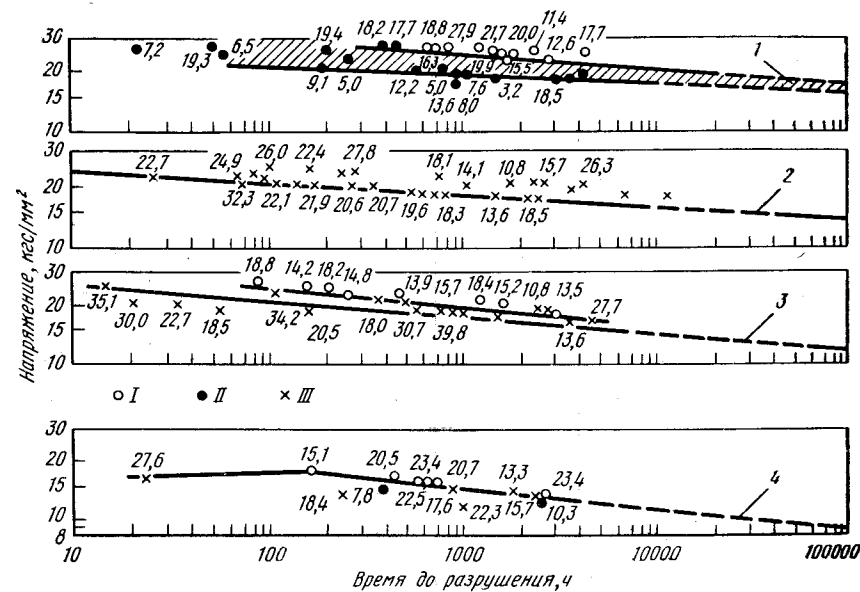
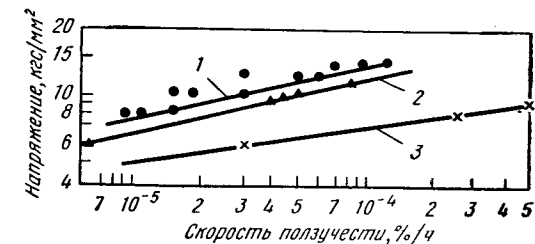


Рис. 61.

Длительная прочность стали 14X12B2MФ (ЭИ756):

1 — 575; 2 — 585; 3 — 600; 4 — 630 C; I — от ротора (слиток 13-т); II — от ротора (слиток 41-т); III — от труб. Цифры у кривых — удлинение при разрыве

ции свыше 20 600 ч приводит к дальнейшему снижению прочности. Испытания на длительную прочность труб, проведенные в МОЦКИ П. А. Антикайном и др., в исходном состоянии и после эксплуатации 20 600 ч под внутренним давлением при $620^\circ C$ (рис. 8) показали, что длительная прочность стали ЭИ756 также снижается. Условный предел длительной прочности труб из стали ЭИ756 при $620^\circ C$ составляет $5,7$ кгс/мм², а при пересчете по формуле Ларсена—Миллера $T_1(C + \lg \tau_1) = T_2(C + \lg \tau_2)$ на температуру $600^\circ C$ условный предел длительной прочности составляет $7,5$ кгс/мм² вместо $8,5$ — $8,6$ кгс/мм² по справочным данным.

На рис. 60, 61 и в табл. 30, 31 приведены кратковременные механические свойства, сопротивление ползучести и длительная прочность стали ЭИ756.

Таблица 30. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА * МЕТАЛЛА ТРУБНОЙ ЗАГОТОВКИ \varnothing 250 мм и ТРУБ (219×27—32 и 273×36 мм) ИЗ СТАЛИ ЭИ756 (НОРМАЛИЗАЦИЯ 1020—1050°С + ОТПУСК 720—730°С, 3 ч) [данные ЦНИИТМАШ]

Температура испытания, °С	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_b	ψ	a_n , кгс·м/см ²
	кгс/мм ²		%		
<i>Продольные образцы</i>					
20	70—73	50—54	20—25	61—70	9—22
565	—	—	—	—	21—25
585	33—39	31—35	21—30	79—88	14—32
<i>Поперечные (тангенциальные) образцы</i>					
20	70—75	51—56	17—28	48—63	5,6—10,5
100	65—67	48—50	21—23	61—65	9,5—12,5
300	60—62	43—45	17—21	54—56	14—19
400	56—58	42—44	16—18	54—56	14—16
500	50—52	39—41	20—22	55—68	12—16
565	30—44	27—38	22—26	55—85	10—17
585	28—40	25—38	22—30	66—86	12—25
600	24—36	22—32	26—30	71—89	10—16
630	24—32	22—30	30—33	75—89	—
650	20—37	18—26	29—35	81—90	13—20
700	17—19	16—17	34—40	82—90	—

* При 20°С твердость НВ 229—262.

Таблица 31. ЖАРОПРОЧНЫЕ СВОЙСТВА СТАЛИ ЭИ756 (НОРМАЛИЗАЦИЯ 1020—1050°С, ОТПУСК 700—730°С, 3 ч) [данные ЦНИИТМАШ]

Температура, °С	Предел ползучести, кгс/мм ² , при скорости 1% за время, ч		Предел длительной прочности, кгс/мм ² , за время, ч	
	10 000	100 000	10 000	100 000
575	14	7,5	17	14,3
585	—	—	15,5	13
600	12	6,5	14	11,8
630	6,8	5,0	10,5	8,5

Исследования МОЦКТИ пароперегревательных труб из стали ЭИ756 опытного пакета конвективного первичного пароперегревателя после 36000 ч эксплуатации показали, что сталь ЭИ756 обладает хорошей коррозионной стойкостью в продуктах сгорания высокосернистого мазута, так же как стали ЭИ993 и НТ9. После эксплуатации труб из стали ЭИ756 в течение 20 600 ч замеры показали, что толщина слоя окалины со стороны топочных газов составляет 0,13 мм, а со стороны водяного пара 0,1 мм.

Технология ручной сварки паропроводных труб 273×36 мм из стали ЭИ756 подробно приводится в работе [120]. Сварка стыков выполнялась электродами ЦЛ-32 диаметром 4 мм с предварительным и сопутствующим подогревом труб до 350°С; после сварки производился высокий отпуск при 740°С, 5 ч с последующим охлаждением на воздухе. При исследовании микроструктуры в поперечном сечении на некоторых образцах были обнаружены дефекты типа горячих трещин, заполненных шлаком.

Общим для всех этих дефектов являлось вертикальное расположение по сечению микрошлифа в центре отдельных валиков шва. Протяженность дефектов по вертикали 0,3—1,5 мм. Для устранения горячих трещин при сварке последующих стыков кратер выводили на шов с повышенной скоростью в сторону, обратную направлению сварки, на 20—30 мм. Это несколько уменьшало число дефектов. В результате этого исследования в работе [120] сделан вывод о том, что металл шва, выполненный из стали ЭИ756 электродами ЦЛ-32, склонен к образованию горячих трещин в кратерах. Поэтому надежная работоспособность сварных паропроводов из этой стали в настоящее время может быть обеспечена при условии полной вышлифовки всех кратеров в процессе сварки.

Замеры твердости поперечных микрошлифов, проведенные сразу после сварки и после высокого отпуска при 740°С, показали, что в зоне термического влияния основного металла на рас-

Таблица 32. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛА ШВА (СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ), НАПЛАВЛЕННОГО ЭЛЕКТРОДАМИ ЦЛ-32 [120]

Термическая обработка	Время старения, ч	Температура испытания, °С	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ
			кгс/мм ²		%	
Отпуск после сварки при 740°С, 5 ч	Без старения	20	82,3	63,6	17,5	52,8
		600	47	41,3	23,6	72,8
То же + старение при 600°С	1000	20	81,2	57,7	17,5	43,0
	3000	20	79,0	59,5	16,8	46,5
	4000	20	75,6	57,0	17,0	46,5

стоянии 3—4 мм от линии сплавления сварных соединений стали ЭИ756 обнаруживается небольшое разупрочнение металла. Твердость разупрочненного участка снижается до *HV* 215, что составляет 93% твердости основного металла.

Металл шва и сварные соединения, выполненные электродами ЦЛ-32, после отпуска при 740° С в течение 5 ч имеют удовлетворительные кратковременные свойства. После термического старения при 600° С в течение 1000, 3000 и 4000 ч наблюдается незначительное изменение прочности и пластичности металла шва и сварного соединения и значительное падение ударной вязкости шва при комнатной температуре.

Испытания сварных соединений на детальную прочность при 600° С длительностью до ~9000 ч показали, что сварные соединения имеют удовлетворительную длительную прочность. Предел длительной прочности примерно на уровне 9—10 кгс/мм². В табл. 32 приведены механические свойства металла шва.

6. Сталь 18X12ВМБФР (2X12ВМБФР, ЭИ993)

Сталь 18X12ВМФБР (ЭИ993) относится к комплекснолегированным сталям, легированным одновременно несколькими элементами: хромом, вольфрамом, молибденом, ниобием, ванадием и бором. Такого рода легирование привело к тому, что сталь относится к мартенсито-ферритному классу. Содержание феррита в этой стали колеблется от 10 до 20%. Химический состав стали приведен в табл. 14.

Предназначается сталь для труб паровых котлов и паропроводов, крепежных деталей, турбинных лопаток, работающих при температурах до 620° С. Рекомендуемые режимы термической обработки: 1) для сорта — закалка 1150° С в масле, отпуск 700—720° С или закалка 1050° С, отпуск 650—700° С; 2) для труб — нормализация 1050—1080° С, 1 ч и отпуск 740—770° С, 4 ч. После исходной термической обработки структура стали состоит из сорбита и небольшого количества структурно свободного феррита. Упрочняющими фазами являются хромистый карбид $M_{23}C_6$, карбонитрид ниобия Nb (CN), карбид ванадия VC. После 5000-ч выдержки при 620° С в феррите рентгенографически обнаруживается фаза Лавеса типа $Fe_2(W, Mo)$. Ее содержание растет с увеличением длительности старения. При температуре старения 565° С частицы фазы $Fe_2(W, Mo)$ обнаруживаются после 8000 ч старения [109, 114, 121, 122]. В табл. 33 приведены данные фазового химического анализа образцов, вырезанных из пароперегревательных труб размерами 32×6 мм и изготовленных из стали ЭИ993, в зависимости от режима термической обработки и длительности старения при 620° С. Эти данные свидетельствуют о том, что в отожженной стали при 1050° С или нормализованной стали при 1050° С с последующим отпуском при 750° С, 3 ч присутствует в основном карбид $M_{23}C_6$, легированный неболь-

Таблица 33. ФАЗОВЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ ИЗ СТАЛИ ЭИ993 ПОСЛЕ СТАРЕНИЯ ПРИ 620° С [данные ЦНИИЧМ] (ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ: 0,15% C; 0,19% Si; 0,25% Mn; 0,28% Ni; 11,6% Cr; 0,69% W; 0,53% Mo; 0,19% V; 0,32% Nb; 0,003% В-раст)

Режим термической обработки	Время старения, ч	Содержание фазы, % (по массе)	Содержание элементов в осадке *, %						Данные рентгено-структурного анализа осадка
			Fe	Cr	W	Mo	Nb	V	
Отжиг при 1050° С, 3 ч	Без старения	1,84	0,40 22,2	1,03 62	0,01 0,30	0,07 2,2	0,25 8,5	0,08 5,0	Nb (CN), $M_{23}C_6$, VC, следы
Нормализация с 1050° С	То же	0,55	0,07 16,2	0,08 20,3	Сл.	0,03 4,05	0,31 44,6	0,06 14,9	Nb (CN), VC следы, $M_{23}C_6$
То же + отпуск 750° С, 3 ч	То же	1,96	0,45 23	0,60 46	0,08 4,1	0,11 5,6	0,22 11,2	0,07 3,57	$M_{23}C_6$, Nb (CN), VC следы
То же + старение 620° С	1 000	2,56	0,4 16,2	1,63 69,6	0,07 0,89	0,08 1,77	0,22 5,6	0,14 6,0	$M_{23}C_6$, Nb (CN), VC следы
То же	5 000	2,72	0,39 15	1,72 70,8	0,11 1,3	0,11 2,36	0,31 7,1	0,08 3,43	$M_{23}C_6$, Nb (CN), VC следы, Fe ₂ (W, Mo)
То же	10 000	4,62	0,98 24	1,98 51,8	0,5 7	0,6 8,4	0,50 7,2	0,06 1,63	$M_{23}C_6$, Nb (CN), VC следы, Fe ₂ (W, Mo)
Эксплуатация на котле в течение 36 000 ч	—	3,62	0,76 21	1,80 47,9	0,2 6,1	0,3 8,3	0,28 7,7	0,10 2,76	$M_{23}C_6$, Nb (CN), VC следы, Fe ₂ (W, Mo)

* В графе «Содержание элементов в осадке» в первой строке указано содержание элементов к убыли веса стали. % (по массе), во второй — к осадку. % (ат.).

шим количеством вольфрама и молибдена, а также карбонитрид ниобия Nb (CN) и следы карбида VC. В стали, только нормализованной с 1050° С и не подвергнутой отпуску, присутствует в основном карбонитрид Nb (CN) и следы двух других карбидов — $M_{23}C_6$ и VC, т. е. при температуре нормализации 1050° С карбонитриды не растворяются и практически присутствуют в одинаковом количестве независимо от последующей длительности старения при 620° С. Содержание карбидов ванадия практически также остается постоянным при старении. С увеличением длительности старения до 5000 ч увеличивается содержание хромистого карбида $M_{23}C_6$. При старении в течение 10 000 ч наряду с карбидом $M_{23}C_6$ присутствует интерметаллидная фаза типа $Fe_2(W, Mo)$. В результате ее выделения резко возрастает выход общего осадка: с 2,72 до 4,62% (по массе). Дифференциальный фазовый химический анализ образцов после старения в течение 10 000 ч при 620° С, результаты которого приведены в табл. 34, показывает, что количество карбидной фазы $M_{23}C_6$ и интерметаллидной $Fe_2(W, Mo)$ одинаковое: ~2% (по массе), в то время как содержание Nb (CN) ~0,6%, а VC 0,07%. Молибден, находящийся в стали, при старении весь уходит из твердого раствора во все фазы, кроме VC. Главным образом молибден находится в фазе Лавеса, затем в небольшом количестве в карбиде $M_{23}C_6$ и, наконец, в карбонитриде ниобия Nb (CN). Вольфрам преимущественно находится в фазе Лавеса и в небольшом количестве в твердом растворе. Намечающееся уменьшение содержания карбида $M_{23}C_6$ при старении в течение

Таблица 34. РЕЗУЛЬТАТЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ФАЗОВОГО ХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ МЕТАЛЛА ПАРОПЕРЕГРЕВ

Распределение легирующих элементов									
содержание Nb(CN), %	Nb(CN)				содержание $M_{23}C_6$, %	$M_{23}C_6$			
	Nb	Mo	W	$C_{расч}$		Cr	Fe	Mo	$C_{расч}$
После 10 000 ч старения									
0,59	0,50 46,9	0,02 1,8	Сл. »	0,07 51,3	2,04 —	1,46 64,5	0,52 21	0,05 12,5	0,01 1,8
После эксплуатации в течение ~36 000 ч на									
0,32	0,28 87,5	—	0,01 3	0,03 9,5	2,28 —	1,55 68	0,57 25	0,03 1,5	W 0,04 1,5 0, 4

*1 Первая строка означает содержание элементов к убыли веса стали, % (по массе).
*2 Соотношение элементов в формуле отклоняется от двух из-за трудности отделе Фаза Лавеса, по данным рентгеновского анализа, очень дисперсная.

10 000 ч может быть связано с его коагуляцией и переходом хрома в фазу Лавеса. Фаза Лавеса обогащена хромом, в ней содержание железа примерно на половину замещено хромом, поэтому формулу фазы Лавеса то же следует писать как $(Fe, Cr)_2(W, Mo)$. Представляют интерес результаты фазового анализа образцов, вырезанных из трубы, проработавшей в пароперегревателе действующего котла с параметрами пара 255 ат, 545—565° С в течение ~36 000 ч. Эти данные свидетельствуют о том, что после ~36 000 ч эксплуатации по сравнению с 10 000 ч старения при 620° С не произошло больших изменений в фазовом составе. Немного уменьшился выход фазы за счет уменьшения карбидной фазы $M_{23}C_6$ (табл. 34). Дифференциальный фазовый химический анализ также показывает, что состав и содержание карбонитрида ниобия и карбида ванадия не меняются.

Микроструктурный анализ образцов пароперегревательных труб до эксплуатации и после эксплуатации не выявил большой разницы в структуре. Исследования МОЦКИ металла пароперегревательных труб не обнаружили больших изменений в механических свойствах до и после эксплуатации в течение ~36 000 ч.

По заключению МОЦКИ, сталь ЭИ993, так же как ЭИ756 и НТ9, обладает хорошей коррозионной стойкостью в процессе длительной эксплуатации в продуктах сгорания высокосернистого мазута. В результате эксплуатации в течение 20 600 ч трубы из сталей ЭИ756, ЭИ993 и НТ9 с наружной и внутренней сторон покрываются окалиной. Измерения толщины слоя окалины на

И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАДКА, ВАТЕЛЬНЫХ ТРУБ ИЗ СТАЛИ ЭИ993

тов по фазам *1, % (по массе)							
содержание VC, %	VC		содержание $Fe_2(W, Mo)$, %	$Fe_2(W, Mo)$			
	V	C		Fe	Cr	W	Mo
ния при 620° С							
0,07 —	0,06 50	0,01 50	2,01 —	0,46 31	0,52 38	0,50 10	0,52 21
котле с параметрами пара 255 ат, 545—565° С							
0,12 —	0,10 83	0,02 17	0,91 —	0,19 21	0,25 27	0,19 21	0,26 27 Ni 0,02 2
(Fe, Cr, Ni) _{2.2} (Mo, W) *2							

вторая — к осадку, % (ат.).
ния $M_{23}C_6$ от фазы Лавеса. По этой причине хром в фазе Лавеса несколько завышен.

Таблица 35. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛА ТРУБ
(219×27 мм) ИЗ СТАЛИ ЭИ993 В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТПУСКА [данные ЦНИИЧМ]

Режим термической обработки	σ_B	$\sigma_{0.2}$	δ_5	ψ	a_n , кгс·м/см ²
	кгс/мм ²		%		
Горячекатаные	132,5	118	1,5	—	0,9
<i>Нормализация 1050° С</i>					
Без отпуска	151	138	3,0	2,4	1,3
Отпуск 720° С, 3 ч	90	76,5	15	49,5	5,4
Отпуск 740° С, 3 ч	84	68	18,5	53	5,7
Отпуск 760° С, 3 ч	80,5	63	17,5	53	6,5
Отпуск 780° С, 3 ч	78,5	62	20,5	51	7,7
<i>Нормализация 1080° С</i>					
Без отпуска	145	136	2,0	—	1,5
Отпуск 720° С, 3 ч	89	73,5	15,5	40	4,4
Отпуск 760° С, 3 ч	83	68,5	20	51	5,6
Отпуск 780° С, 3 ч	72,5	52	22	53	6,5

Таблица 36. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА * МЕТАЛЛА ТРУБ
(279×27 мм) ИЗ СТАЛИ ЭИ993 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ
ИСПЫТАНИЯ (СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ) [данные ЦНИИЧМ]

Температура испытания, °С	σ_B	$\sigma_{0.2}$	δ_5	ψ	a_n , кгс·м/см ²	Температура испытания, °С	σ_B	$\sigma_{0.2}$	δ_5	ψ	a_n , кгс·м/см ²
	кгс/мм ²		%				кгс/мм ²		%		
<i>Продольные образцы</i>						<i>Поперечные образцы</i>					
20	79,5	63	18,4	60,8	10	20	76	59	18,5	45,5	6
565	44	39	23	72,5	15,5	565	44	39	23	66,6	10,9
585	41	36	25	74	17,5	585	38,5	35	26,5	72	12,4
600	39	35,5	27	76	17,5	600	36	32,5	28,5	75,5	12
620	34,5	32	30	78,5	16,5	620	31,5	29,5	30,5*	78	11,5
650	30,5	28,5	28,5	80	16	650	27,5	24	33,5	79	12
700	22	19,5	35	84	17,5	700	19,5	17,5	36,5	83	11,5

* Твердость образцов при 20° С НВ 255.

микроскопе показали, что слой окалины со стороны топочных газов на исследованных трубах составляет: из стали НТ9 — от 0,12 до 0,15 мм, из стали ЭИ993 — от 0,11 до 0,15 мм, из стали ЭИ756 — 0,13 мм. Со стороны водяного пара толщина слоя окалины составляет: для труб из стали НТ9 — от 0,15 до 0,18, из стали ЭИ993 — от 0,05 до 0,10 и из стали ЭИ756 — 0,1 мм.

Механические свойства металла труб (по данным А. В. Мерлиной) в зависимости от температуры отпуска и температуры испытания представлены в табл. 35, 36. В табл. 37 даны механические свойства трубной заготовки диаметром 230 мм в состоянии поставки на продольных и поперечных образцах при температурах испытания от 500 до 1220° С. Свойства жаропрочности и релаксационной стойкости приведены в табл. 38, 39.

Таблица 37. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРУБНОЙ ЗАГОТОВКИ
ДИАМЕТРОМ 230 мм ИЗ СТАЛИ ЭИ993 В СОСТОЯНИИ ПОСТАВКИ
НА ПОПЕРЕЧНЫХ И ПРОДОЛЬНЫХ ОБРАЗЦАХ
[данные ЦНИИЧМ]

Температура испытания, °С	σ_B	$\sigma_{0.2}$	δ_5	ψ	a_n , кгс·м/см ²
	кгс/мм ²		%		
<i>Поперечные образцы</i>					
500	63	57	12	40	8
600	46	43	19,8	63,7	8,55
700	30	26,5	20,4	74	8,4
800	11,7	9,75	31,6	>90	14
900	7,65	5,3	90	>90	26,5
1000	5,9	4,55	57	>90	25
1100	2,75	1,75	83	>90	12,4
1200	1,6	1,35	64,5	71,2	3,50
<i>Продольные образцы</i>					
700	32,5	31	25,3	83	16,6
800	12,7	10,5	22,6	>90	>30
900	7,55	6,0	>97	>90	27
1000	5,65	4,35	>90	>90	25
1100	3,1	1,7	60,2	>90	15,5
1200	1,4	1,0	57	75,9	4,9

* a_n поперечных образцов при 1220° С равна 3,1 кгс·м/см², продольных образцов — 3,95 кгс·м/см².

С. Ф. Богушевским [123] было проведено исследование свариваемости труб 219×27 мм из стали ЭИ993. Сварка производилась электродами ЦЛ-32 диаметром 3 и 4 мм. Применялась ручная электродуговая сварка стыков труб на стальных остающихся и медных подкладных кольцах, а также аргодуговая сварка первого слоя шва. Стали с V-образной разделкой кромок, со скосом 18° сваривались на стальных и медных подкладных кольцах. Ручная аргодуговая сварка предусматривала ступенчатую подготовку кромок. Аргоно-дуговая сварка осуществлялась неплавящимся электродом диаметром 2 мм на постоянном токе прямой полярности ($I_{св} = 100—110$ А). В качестве проволоки использовали сварочную проволоку Св-10Х11ВМФН диаметром 2 мм. Применялся внутренний продув аргона. В процессе прихватки и сварки производился предварительный и сопутствующий подогрев до 350—400°С. Все кратеры шлифовывались абразивными кругами. Сварные соединения паропроводных труб 219×27 мм из стали ЭИ993 подвергались отпуску при 770°С, 3 ч с охлаждением на воздухе. При этом твердость швов и око-

Таблица 38. ЖАРОПРОЧНЫЕ СВОЙСТВА СТАЛИ ЭИ993
(ЗАКАЛКА 1050°С В МАСЛЕ, ОТПУСК 650—700°С)
[данные ЦНИИЧМ]

Температура, °С	Предел ползучести, кгс/мм ² , при $v = 1\%$ за время, ч		Предел длительной прочности, кгс/мм ² , за время, ч	
	10 000	100 000	10 000	100 000
560	20	15	25—31	22—26
590	14	10	21—24	17—20
620	—	—	14	11

Таблица 39. РЕЛАКСАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ ЭИ993,
ЗАКАЛКА В МАСЛЕ С 1050—1150°С, ОТПУСК 680°С
[данные ЦНИИЧМ и ЦНИИТМАШ]

Температура, °С	σ_0 , кгс/мм ²	Оставшиеся напряжения, кгс/мм ² , за время, ч					
		200	500	1000	2000	4000	~10 000 *
550	30	16	15	14	13	12	8,7
565	30	17	15	14	13	—	8,5
565	35	—	—	—	—	—	10
580	30	—	—	—	—	—	7

* Получено экстраполяцией.

Таблица 40. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛА ШВА
И ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА ТРУБ (219×27 мм) ИЗ СТАЛИ
ЭИ993 [123]

Материал	Термическая обработка	Температура испытания, °С	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	Ψ	a_n , кгс·м/см ²
			кгс/мм ²		%		
Труба	Нормализация 1050—1080°С + отпуск 740—770°С, 3 ч	20	78,7	61,5	21,1	56,1	11,4
		600	40,8	36,2	25,6	75,6	15,7
	То же + отпуск 760°С, 3 ч	20	77,7	60,8	19,3	54,0	11,2
		20	76,8	59,3	17,1	59,5	11,4
Шов	Отпуск 770°С, 3 ч	20	81,3	65,2	16	49,8	10,6

лошовой зоны снижалась с 420—444 до $HV 254—263$. Обеспечивается также высокая ударная вязкость металла шва и переходной зоны (табл. 40, 41). Увеличение продолжительности отпуска более 3 ч практически не оказывает существенного влияния на прочность и пластичность наплавленного металла. В зоне термического влияния, на расстоянии 3—5 мм от линии плавления, наблюдается разупрочнение основного металла, связанное с нагревом стали на этом участке до температур, близких к нижней критической точке A_{c1} . Оно составляет 10—12% твердости основного металла и мало зависит от температуры отпуска в интервале 740—780°С. После указанного режима отпуска предел прочности сварных соединений, определенный на плоских образцах, составляет 69 кгс/мм², угол загиба 160°.

Склонность швов и зоны сплавления к охрупчиванию определялась на образцах Менаже после отпуска при 770°С и старения при 600°С (табл. 42). Как следует из таблицы, после выдержки при 600°С в течение 1000 ч ударная вязкость шва сильно уменьшается при 20°С, однако в дальнейшем практически не изменяется и остается на уровне 5,1—5,2 кгс·м/см². Ударная вязкость, определенная при 600°С, в процессе старения существенно не изменяется.

Таблица 41. УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ
СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРУБ
ИЗ СТАЛИ ЭИ993 В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТПУСКА, 3 ч
(СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ) [123]

Температура отпуска, °С	a_n , кгс·м/см ²	
	по центру шва	по линии сплавления
720	—	7,1
740	9,2	8,9
760	11,2	10,7
780	11,1	10,4

Таблица 42. ИЗМЕНЕНИЕ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ В ШВЕ И ЗОНЕ СПЛАВЛЕНИЯ ТРУБЫ ИЗ СТАЛИ ЭИ993 ПОСЛЕ СТАРЕНИЯ ПРИ 600° С [123]

Длительность, старения, ч	Температура испытания, °С	a_H , кгс·м/см ²		Длительность старения, ч	Температура испытания, °С	a_H , кгс·м/см ²	
		по центру шва	по линии сплавления			по центру шва	по линии сплавления
—	20	10,6	10,5	3000	20	5,2	9,8
—	600	16,8	18,3	—	600	13,0	17,6
1000	20	5,1	10,2	4000	20	5,2	9,2
—	600	14,2	16,5	—	600	18,4	17,6

Трещины в околошовной зоне и в металле шва автором работы [123] не наблюдались. Однако установлено, что все стыки, сваренные на стальных остающихся подкладных кольцах, имеют в корневой части трещины длиной 0,1—7 мм у линии сплавления с кромкой трубы. При использовании колец из хромистых сталей ЭИ993 и ЭИ756 отмечено уменьшение количества и размеров трещин.

Испытания сварных соединений труб 219×27 мм при 600° С показало, что длительная прочность за 100 000 ч равна 10,0 кгс/мм². Образцы во всех случаях разрушались по зоне термического влияния.

В работе [123] также отмечается высокая пластичность сварных соединений, которая весьма стабильна при малых напряжениях и превышает пластичность сварных соединений труб из стали ЭИ756.

7. Сталь 15X12BM1БФР (ЭП752)

Сталь 15X12BM1БФР (ЭП752) относится к сложнолегированной и является модификацией стали ЭИ993. В отличие от стали ЭИ993 она содержит большее количество вольфрама, молибдена и бора. Благодаря своему легированию из всех 12%-ных хромистых сталей сталь ЭП752 обладает наиболее высокими жаропрочными свойствами (см. рис. 52). Сталь ЭП752 относится к мартенсито-ферритному классу, но содержание в ней структурно свободного феррита не превышает 10—15%. Химический состав стали приведен в табл. 14. Предназначается сталь ЭП752 для труб, крепежных деталей, турбинных лопаток и других изделий, работающих до 650° С. Для стали ЭП752 рекомендуется следующий режим термической обработки: закалка в масле или нормализация при 1050—1100° С и отпуск 720—750° С, 3 ч.

На рис. 62 показано влияние температуры нормализации в интервале 950—1100° С на изменение механических свойств стали. Как видно, пластические свойства (δ , ψ) мало изменяются от температуры нормализации, в то время как пределы прочности и текучести увеличиваются с повышением температуры нормализации. Однако предел текучести выше 1050° С не меняется.

Влияние температуры отпуска на механические свойства образцов, предварительно нормализованных при двух температурах (950 и 1100° С), показано на рис. 63. Как видно, кривые прочности (σ_B , $\sigma_{0,2}$), отвечающие температуре нормализации 1100° С, лежат значительно выше кривых прочности образцов, нормализованных при 950° С, т. е. прочность образцов, нормализованных с 1100° С, значительно выше прочности образцов, нормализованных с 950° С. Пластичность и ударная вязкость в зависимости от изменения температуры отпуска меняются мало. Наиболее высокий предел прочности для стали ЭП752 можно получить после отпуска 500° С. С повышением температуры отпуска до 600° С происходит резкое снижение предела прочности, хотя даже после отпуска при 750° С предел прочности остается очень высоким (90 кгс/мм²). Микроструктурным анализом под оптическим и электронным микроскопом было обнаружено выделение частиц карбидной фазы $M_{2,3}C_6$ по границам ферритных участков в структуре образцов, нормализованных и отпущенных при 500 и 550° С. При температуре отпуска 600° С и выше наблюдается коагуляция и растворение частиц карбидной фазы и сосредоточение их на границах зерен. Пределы прочности и текучести образцов, нормализованных с 950° С и отпущенных в интервале температур 500—

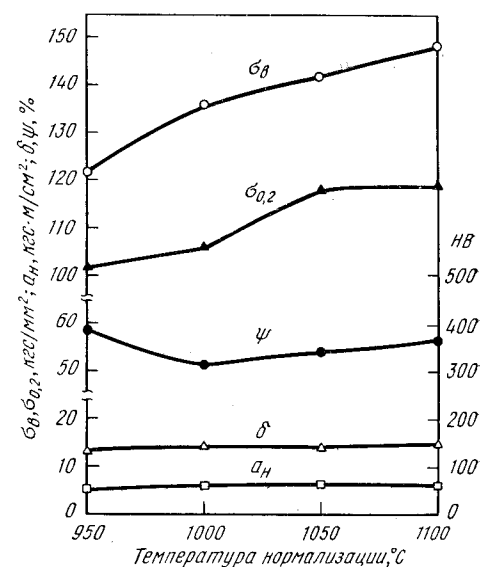


Рис. 62.

Влияние температуры нормализации на механические свойства стали 15X12BM1БФР (ЭП752)

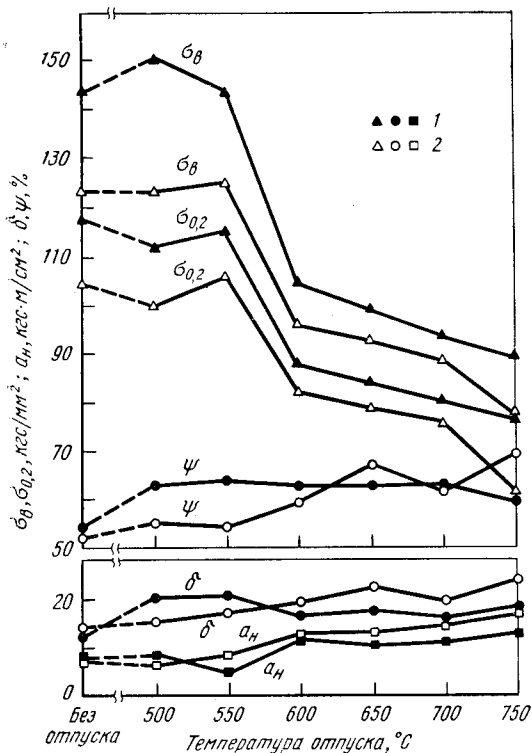


Рис. 63.

Изменение механических свойств стали 15X12VM1BF (ЭП752) в зависимости от температуры отпуска и нормализации:

1 — нормализация 1100° С;
 2 — нормализация 950° С

750° С, значительно ниже, чем у образцов, нормализованных при 1100° С и отпущенных при тех же температурах, хотя закономерность изменения свойств одинаковая. Объяснением большего упрочнения при отпуске образцов, нормализованных при температуре 1100° С, по сравнению с образцами, нормализованными при температуре 950° С, можно считать то, что при температуре 1100° С происходит более полное растворение карбидов и соответственно более полное выделение их при последующем отпуске, в то время как после нормализации при 950° С в структуре стали наблюдается значительное количество нерастворенных частиц карбида $M_{23}C_6$.

С изменением температуры нормализации меняется также содержание структурно свободного феррита, минимальное количество феррита ~10% отвечает температуре нормализации 1100° С, выше и ниже этой температуры количество феррита больше. При температуре 1200° С содержание феррита отвечает ~50%, а при 1250° С ~70%.

Для изучения превращения аустенита в процессе непрерывного охлаждения с температуры 1050° С с различными скоростями охлаждения была построена термокинетическая диаграмма прев-

ращения (рис. 64). Диаграмма строилась с привлечением дилатометрического метода, металлографического анализа, а также свойств твердости, ударной вязкости и коэрцитивной силы. Определялось также количество остаточного аустенита в зависимости от скорости охлаждения. При построении диаграммы были использованы следующие скорости охлаждения: ~1, 3, 5, 10, 200, 600, 800 и 1400° С/мин, а также охлаждение в масле и в воде. При скоростях охлаждения 1 и 3° С/мин превращение аустенита в стали ЭП752 происходит в феррито-карбидной области. При больших скоростях охлаждения превращение происходит преимущественно в мартенситной области, которая находится при 200—300° С. В структуре стали, охлажденной быстро, наряду с мартенситом присутствует небольшое количество феррита*.

Изменение твердости *НВ* и микротвердости структурных составляющих стали, предварительно нормализованной с 1100° С, в зависимости от температуры нагрева от 300 до 1200° С, представлено на рис. 65. На кривых твердости, особенно средних значений твердости и твердости мартенсита, наблюдаются два провала: один в интервале температур 600—650° С, а другой при 700—850° С, свидетельствующие о протекании процесса коагуляции, растворении частиц карбидной фазы и снятия фазового наклепа, полученного при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении. В то же время кривая твердости феррита меняется менее сильно. Во всем исследованном интервале температур твердость феррита меняется от 270 до 300 единиц *НВ*. Наименьшая твердость в стали ЭП752 наблюдается в интервале температур 750—850° С. В этом интервале можно проводить отпуск, например, для уменьшения твердости стали послековки или прокатки или при промежуточных операциях при изготовлении труб или других изделий из этой стали.

Результаты испытания на растяжение образцов из стали ЭП752 после нормализации при 1050° С и отпуска при 750° С в зависимости от температуры испытания представлены в табл. 43 и на рис. 66. В табл. 43 представлены значения механических свойств при температурах испытания от 20 до 700° С, а на рис. 66—от 500 до 1200° С. Если данные в таблице представляют интерес для оценки свойств при температурах эксплуатации (работы) стали, то данные, представленные на рисунке, интересны для оценки свойств в интервале горячей пластической деформации. До температуры 550° С наблюдается постепенное снижение прочностных и повышение пластических свойств, что связано с наличием в структуре карбидов $M_{23}C_6$, при дальнейшем повышении температуры наблюдается более резкое снижение прочности, что связано с коагуляцией карбидов $M_{23}C_6$ и недостаточным временем для выделения частиц интерметаллидной фазы типа $Fe_2(W, Mo)$.

* Экспериментальные исследования влияния температуры нормализации, температуры отпуска, превращения аустенита при непрерывном охлаждении выполнены Л. А. Григоренко под руководством автора.

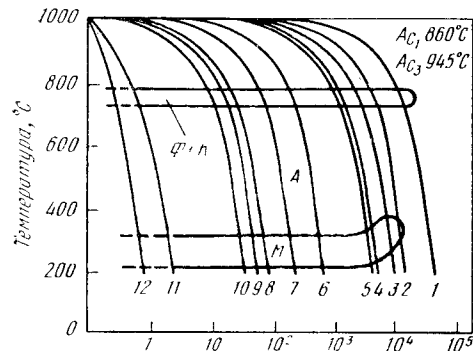


Рис. 64.

Термокинетическая диаграмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении стали 15Х12ВМ1БФР (ЭП752). Скорость охлаждения, °C/мин:

- 1 — 1; 2 — 3; 3 — 5; 4 — 9;
- 5 — 10; 6 — 65; 7 — 200;
- 8 — 590; 9 — 815; 10 — 1370;
- 11 — в масле; 12 — в воде

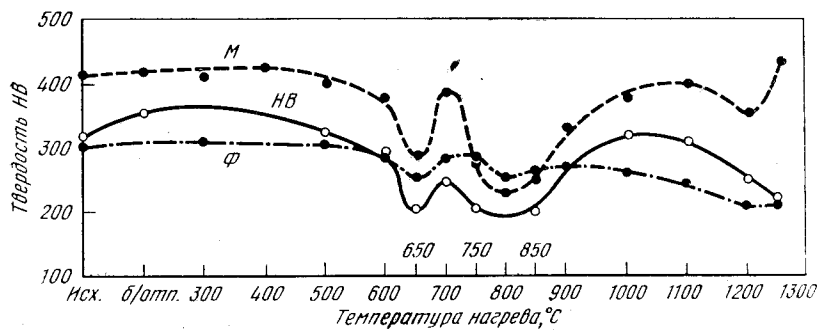
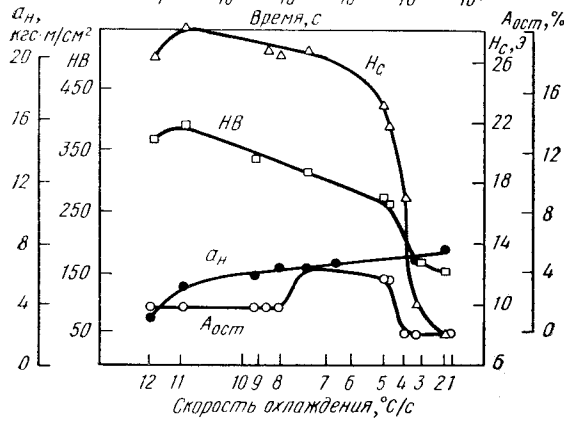
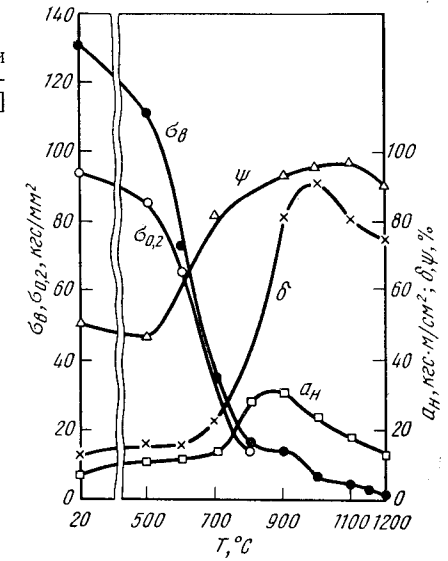


Рис. 65.

Изменение твердости H_B и микротвердости мартенсита (M) и феррита (Φ) стали 15Х12ВМ1БФР (ЭП752) в зависимости от температуры нагрева (исходное состояние — кованое)

Рис. 66.

Механические свойства стали 15Х12ВМ1БФР (ЭП752) при различных температурах испытания [124]



Как будет показано далее, в процессе старения при длительных выдержках при высоких температурах происходит выделение упрочняющих частиц фазы $Fe_2(W, Mo)$. Таким образом, полученные кратковременные свойства при температурах свыше 550°С нельзя считать достаточно оценивающими

Таблица 43. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ ЭП752 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСПЫТАНИЯ (НОРМАЛИЗАЦИЯ 1050°С, 45 мин, ВОЗДУХ + 750°С, 3 ч, ВОЗДУХ)

Температура испытания, °C	σ_B	$\sigma_{0.2}$	δ_5	ψ	$\sigma_{п.}$ кгс/мм ² , при скорости 1% за 100 000 ч	$\sigma_{д. п.}$ кгс/мм ² , за 100 000 ч
	кгс/мм ²		%			
20	80	64	20	66	—	—
300	68	54	18	68	—	—
400	63	50	16,5	66	—	—
500	56	49	22	71	—	—
550	51,5	45	23	76	—	18 *1
600	40	36	29	85	9,5 *2	11,5 *2
650	25,5	26,5	33,5	87,2	—	7,5
700	22,6	20	35	91	—	—

*1 Температура 585°С, *2 620°С.

Таблица 44. ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛА
ТРУБ 32×6 мм ИЗ СТАЛИ ЭП752 В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СТАРЕНИЯ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ СТАРЕНИЯ
(СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ)

Температура, °С		Время старения, ч	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ	a_n , кгс·м/см ²
испытания	старения		кгс/мм ²		%		
20	585	100	73,0	54,0	27,1	72,7	12,6
		500	72,2	51,5	25,0	73,2	10,3
		1000	72	50,3	25,5	71,0	5,7
		2500	70	44	29,5	74	5,2
20	620	100	71,4	55,4	30,2	71,9	10,9
		500	70,8	45,6	26,0	74,5	8,3
		1000	65	45	30,9	75,6	6,3
		2500	60	33,7	35	76,6	5,7
		5000	—	—	—	—	6,8
20	650	100	70,2	51,2	28,6	74,2	9,1
		500	61,1	38,3	31,1	74,5	6,2
		1000	60,8	34,5	31,7	74,6	10,3
		2500	55,0	30,0	37,3	74,1	7,7
		5000	—	—	—	—	8,0
620	585	100	34,3	28,1	37,3	82,3	9,1
		500	37,2	31,5	29,5	83,1	9,1
		1000	35,5	32,3	31,1	75,4	6,8
		2500	24,0	20	47	88,5	5
620	620	100	36,7	33,7	34,3	80,5	11,4
		500	36,1	30,3	33,3	80	11,4
		1000	34,2	29,3	29,6	78,4	6,8
		2500	24,5	22,5	42	80,2	5,7
		5000	—	—	—	—	9,7
620	650	100	36,3	23,7	29,7	80,8	11,4
		500	31,5	21,3	40,4	83	11,4
		1000	30,3	20,1	42,3	83,7	8,3
		2500	24	17,3	50,2	80,6	7,2
		5000	—	—	—	—	9,7

длительные свойства при высоких температурах. Результаты испытаний, представленные на рис. 66, показывают, что максимальные пластические свойства (δ и ψ) наблюдаются при $\sim 950^\circ\text{C}$, а при более высоких температурах они снижаются. Максимум ударной вязкости не совпадает с максимумом удлинения, он смещен в сторону более низких температур ($\sim 900^\circ\text{C}$).

Изменение механических свойств при 20 и 620°C (по данным Подольского завода им. Орджоникидзе) и фазового состава стали ЭП752 в зависимости от температуры и длительности старения представлено в табл. 44, 45. В табл. 44 даны механические свойства после старения при 585, 620, 650°C с длительностью до 5000 ч. Эти данные показывают, что механические свойства как при 20, так и 620°C достаточно стабильны.

В стали ЭП752, как и во всех 12%-ных хромистых сталях, после нормализации и отпуска основной упрочняющей фазой является кубический карбид хрома, присутствуют также карбонитриды ниобия и карбиды ванадия (табл. 45). В процессе старения из твердого раствора выделяются частицы интерметаллидной

Таблица 45. ФАЗОВЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ ИЗ СТАЛИ ЭП752 ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И СТАРЕНИЯ

Режим термической обработки и старения	Содержание фазы, % (по массе)	Содержание элементов в осадке *, %						Данные рентгеноструктурного анализа осадка
		Fe	Cr	W	Mo	Nb	V	
Нормализация 1050°C + отпуск 750°C , 3 ч	2,4	0,68 27,5	1,14 47,5	0,15 6	0,13 5	0,23 10	0,05 1,0	$M_{23}C_6$, Nb (CN), VC
То же + старение 585°C , 3000 ч	4,14	0,98 25,5	1,45 38,5	0,40 12	0,42 12	0,23 5,5	0,05 1,0	$M_{23}C_6$, Nb (CN), Fe_2 (W, Mo), VC
То же + старение 620°C , 3000 ч	3,86	0,95 24,5	1,57 40,5	0,41 10,5	0,45 11,5	0,22 5,5	0,04 0,8	$M_{23}C_6$, Nb (CN), Fe_2 (W, Mo), VC

* В первой строке указано содержание элементов к убыли веса стали, % (по массе), во второй строке — к фазе, % (по массе).

фазы типа $Fe_2(W, Mo)$ (табл. 45). Благодаря этому на смену карбидному упрочнению приходит интерметаллидное, и прочность стали сохраняется в течение длительного времени. Если сравнить данные фазового химического анализа сталей ЭИ993 и ЭП752, то видно, что благодаря более повышенному содержанию вольфрама и молибдена в стали ЭП752 количество интерметаллидной фазы больше и выделяется она несколько раньше, чем в стали ЭИ993. Увеличение (хотя и небольшое) количества упрочняющей фазы в стали ЭП752 способствует повышению ее жаропрочных свойств.

Значения пределов длительной прочности и ползучести приведены в табл. 43. На рис. 67 даны кривые, характеризующие значения предела длительной прочности за 100, 1000, 10 000 и 100 000 ч в зависимости от температуры испытания в интервале 550—650° С. Для стали ЭП752 характерны высокие значения пластических свойств при длительном разрушении. Так, при времени разрушения ~6000 ч при 620° С и $\sigma = 10 \text{ кгс/мм}^2$ удлинение составляет 11%, а поперечное сужение — более 30%.

Предварительная оценка свариваемости стали ЭП752 произведена по методике ИМЕТ-1 [125, 126] на металле промышленной плавки. Показано, что имитация термических циклов сварки значительно изменяет как прочностные (σ_b), так и пластические (ψ) свойства металла. Даже при весьма малой скорости охлаждения ($0,1^\circ \text{C/с}$) наиболее опасного участка околошовной зоны в интервале 600—500° С, что соответствует при сварке с погонной энергией около 4000 кал/см предварительному подогреву пластин толщиной 7 мм до температуры 400° С, прочность металла околошовной зоны повышается в полтора раза, а пластичность его

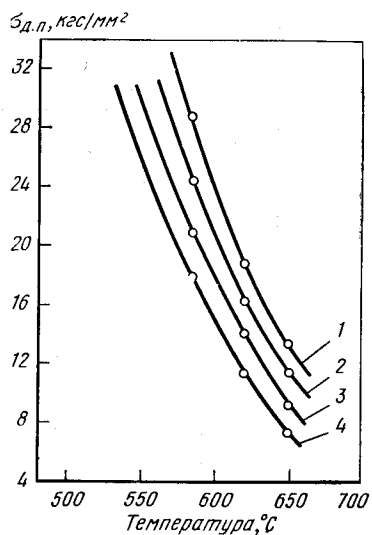


Рис. 67.

Значения пределов длительной прочности стали 15X12BM1БФР (ЭП752) за 100 (1), 1000 (2), 10 000 (3) и 100 000 ч (4) в зависимости от температуры

снижается до 15%. Увеличение скорости охлаждения, соответствующее снижению погонной энергии или температуры подогрева, ведет к повышению прочностных и падению пластических свойств до 10%. При этом характерно, что если у основного металла излом образцов чащеобразный и имеет матовый цвет, то на образцах, охлажденных даже со скоростью $0,1^\circ \text{C/с}$, в изломе с трудом можно обнаружить участки вязкой составляющей и удлинение имеет низкие значения. Образцы, охлажденные со скоростью $6,5^\circ \text{C/с}$ (погонная энергия дуги равна 7000 кал/см и выше), разрушались хрупко по плоскости, перпендикулярной оси образца*. Эти исследования также показали, что прочность и пластичность околошовной зоны на образцах ИМЕТ-1 из стали ЭП505 выше, чем у стали ЭП752, хотя в первой стали содержание хрома составляет 8%, а во второй 12%. Таким образом, как показывают испытания по методике ИМЕТ-1 и расчеты, температура предварительного подогрева при сварке стали ЭП752 электродами диаметром 4 мм на приемлемых режимах должна быть не ниже 400° С. Это хорошо согласуется с температурами предварительного подогрева, рекомендованными для сталей ЭИ756 и ЭИ993, тоже содержащих 12% Cr. Так, в работе [120] при сварке паропроводных труб из стали ЭИ756 рекомендуется предварительный и сопутствующий подогрев до температуры 350° С и последующий отпуск при 740—760° С в течение 5 ч, а для стали ЭИ993 [123] — подогрев до температуры 350—400° С и последующий отпуск при температуре 770° С в течение 3 ч. В обоих случаях сварку производили электродами ЦЛ-32, которые из выпускаемых в стране электродов более всего подходят и для сварки стали ЭП752. Однако высокотемпературный отпуск, рекомендуемый для сварных соединений двух вышеупомянутых сталей, не желателен, так как может привести к разупрочнению как основного металла, так и других участков сварного соединения. Ввиду этого для уменьшения остаточных напряжений температуру предварительного подогрева желательно было бы повысить. Для сварки стали ЭП752 состав электродов должен быть скорректирован с тем, чтобы обеспечить несколько меньшую прочность, но зато более высокую пластичность металла шва, что позволит снизить температуру и уменьшить длительность отпуска сварного соединения.

Следует оговориться, что вывод относительно повышения температуры предварительного подогрева при сварке стали ЭП752 сделан лишь на основании сравнения результатов испытаний по методике ИМЕТ-1. Однако эта методика имитирует лишь тепловое воздействие сварки, не позволяя учесть влияние деформации при этом процессе на свойства металла околошовной зоны.

* Расчеты погонных энергий и температуры предварительного подогрева при сварке, соответствующие различным скоростям охлаждения, произведены Э. П. Мацневым по методике, предложенной Н. Н. Рыкалиным.

Кроме того, не было исследовано такое свойство, как ударная вязкость, и не было изучено влияние последующей термической обработки сварных соединений. Все эти вопросы требуют дополнительного подробного исследования.

8. Сталь 12Х8ВМ1БФР (ЭП505)

В отличие от вышерассмотренных сталей сталь ЭП505 содержит 7—8% хрома. Она также относится к комплекснолегированным сталям, содержащим молибден, вольфрам, ниобий, ванадий и бор. Благодаря снижению содержанию хрома сталь является практически чисто мартенситной.

Для стали ЭП505, как следует из термокинетической диаграммы превращения аустенита (рис. 68), характерна одна область превращения, находящаяся в интервале температур 300—400° С. Только при малых скоростях охлаждения (до 3° С/мин) эта область несколько расширена и находится в интервале температур 300—450° С. Микроструктурный анализ образцов, охлажденных с различными скоростями, показал, что при всех скоростях охлаждения наблюдается мартенситная структура. В образцах, охлажденных со скоростью 1° С/мин, имеются небольшие участки с меньшей твердостью, чем основная матрица-мартенсит, но с большей твердостью, чем феррит. Кривые коэрцитивной силы, твердости и ударной вязкости подтверждают, что при всех скоростях охлаждения, кроме 1 и 3° С/мин, структура однородна и представляет собой мартенсит. Структура трубы 219×27 мм после термической обработки — нормализация при 980° С, охлаждение на воздухе и отпуск при 730° С, 3 ч, изготовленной из трубной заготовки диаметром 230 мм, по толщине стенки была однородная и по всему сечению состояла из мартенсита.

Фазовым химическим и рентгеноструктурным анализом установлено, что после воздушной закалки с 980—1000° С и отпуска при 720—760° С в течение 3 ч, основной карбидной фазой является $M_{23}C_6$, кроме того, присутствуют карбонитрид ниобия Nb(CN) и следы карбида VC. Общий выход фазы составляет ~1,15%, а карбида $M_{23}C_6$ ~1%. В состав карбида $M_{23}C_6$ входит хром, железо и немного молибдена. Весь ниобий, находящийся в стали, связан в карбонитрид ниобия.

Влияние температуры повторных нагревов на твердость предварительно нормализованной при 1050° С стали ЭП505 и для сравнения стали такого же легирования, но содержащей 11% хрома вместо 7% хрома, представлено на рис. 3. Наибольшее упрочнение достигается в интервале температур 450—500° С в результате выделения карбидов $M_{23}C_6$; при температурах выше 550° С уже происходит разупрочнение. В интервале температур 650—800° С наблюдается максимальное разупрочнение, в результате чего твердость снижается с HV 300 до HV 210. Нанесенная для сравнения на этом графике кривая твердости для аналогичной

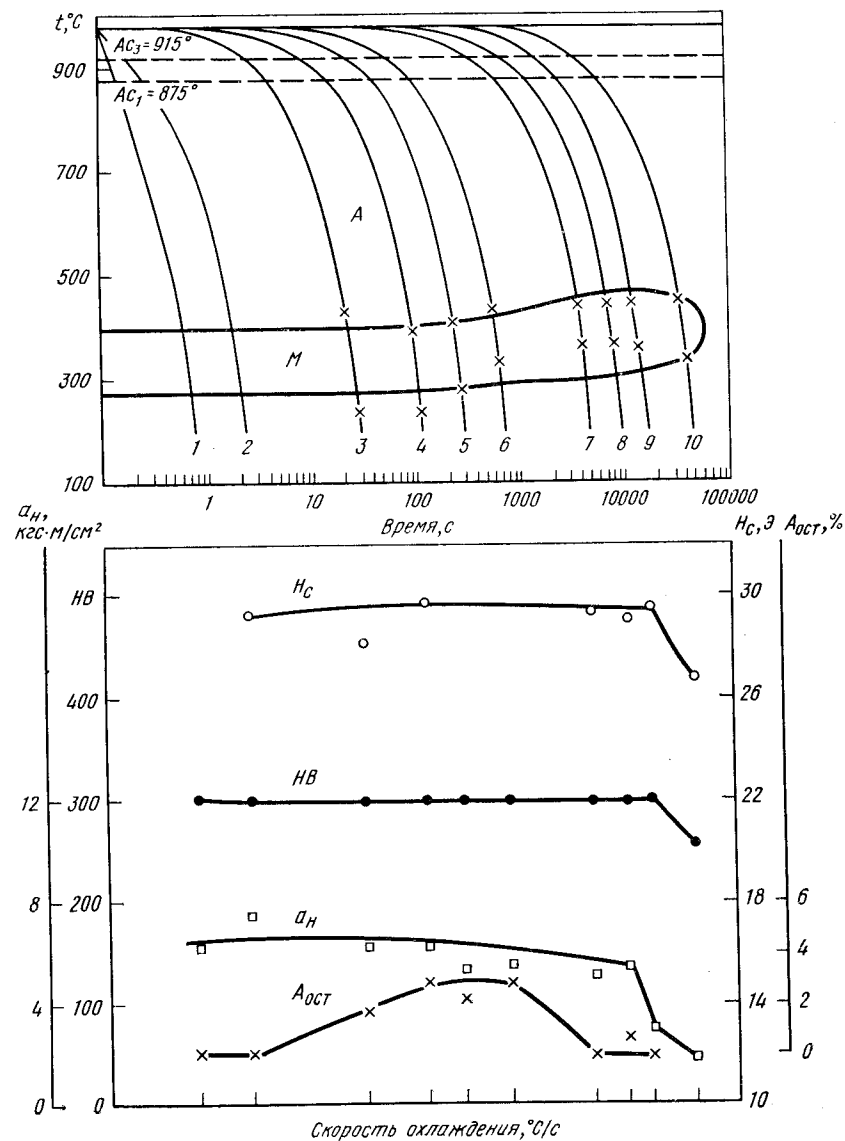


Рис. 68.

Термокинетическая диаграмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении стали 12Х8ВМ1БФР (ЭП505) с различными скоростями, °С/мин:

1 — в воде; 2 — в масле; 3 — 1560; 4 — 390; 5 — 153; 6 — 63; 7 — 9,5; 8 — 6; 9 — 3; 10 — 1

стали, но с 11% хрома показывает, что содержание хрома не сказывается на ходе кривой. Но в результате большего переохлаждения аустенита в стали с 11% Cr достигаются большее упрочнение от фазового наклепа и более высокие значения твердости, чем в стали с 7—8% Cr. Однако интервал разупрочнения в стали с 11% Cr более широкий, чем в стали с 7—8% Cr. Влияние температуры нормализации на изменение механических свойств приведено в табл. 46.

Исследование влияния температуры отпуска в интервале температур 500—760°С в течение 3 ч нормализованной при 1050°С стали подтверждает вышеприведенные данные о влиянии температуры повторных нагревов, проведенных в более широком интервале температур. На рис. 69 даны результаты испытаний, которые показывают, что в интервале температур 500—650°С наблюдается максимум твердения. Выше 600°С наблюдается разупрочнение, в этом случае пределы прочности, текучести и твердость снижаются, а удлинение и ударная вязкость повышаются.

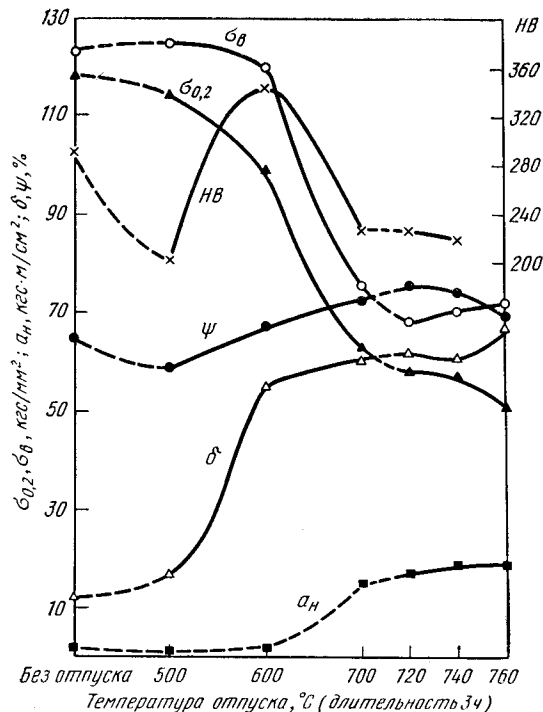
Изменение механических свойств на продольных образцах стали ЭП505 в зависимости от температуры испытания 20—700°С приведено на рис. 70, а в табл. 47 даны механические свойства, полученные в более узком интервале температур на продольных и поперечных образцах, вырезанных из труб размерами 219×27 мм. В трубе 219×27 мм наблюдалась некоторая анизотропия свойств, заключающаяся в том, что механические свойства поперечных образцов были немного ниже, чем продольных. С повышением температуры испытания в стали ЭП505 наблюдается монотонное снижение пределов прочности и текучести и повышение удлинения и поперечного сужения. Значения модуля упругости стали ЭП505 в зависимости от температуры испытания приведены в табл. 15.

Таблица 46. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ИЗ СТАЛИ ЭП505 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ НОРМАЛИЗАЦИИ (ПОПЕРЕЧНЫЕ ОБРАЗЦЫ, СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ)

Режим термической обработки	σ_B	$\sigma_{0.2}$	δ_5	ψ	a_H , кгс·м/см ²
	кгс/мм ²		%		
Нормализация 950°С + отпуск 715°С, 3 ч	69,5	58,5	18	65	7,3
Нормализация 1000°С + отпуск 715°С, 3 ч	69	57	22	65	8,5
Нормализация 1050°С + отпуск 715°С, 3 ч	70	59	21	62	6
Нормализация 1100°С + отпуск 715°С, 3 ч	72	63	18	59,5	5,8

Рис. 69.

Влияние температуры отпуска на механические свойства стали 12Х8ВМ1БФР (ЭП505). Температура нормализации 1050°С



Влияние температуры (565, 585 и 620°С) и длительности (1000, 2500, 5000 и 10 000 ч) старения на свойства стали ЭП505 на продольных образцах, предварительно нормализованных при 1000°С и отпущенных при 720°С, 3 ч, показано на рис. 71 и в табл. 48. Все механические свойства в процессе старения изменяются мало. Значительное изменение ударной вязкости наблюдается только в первую 1000 ч при 565°С (табл. 48).

Это связано с выделением хромистого карбида $M_{23}C_6$. Фазовый химический и рентгеноструктурный анализы, результаты которых приведены в табл. 49, 50, позволяют дать объяснение явлениям, протекающим в стали при старении. Если в исходном состоянии (нормализация 1000°С + отпуск 720°С, 3 ч) в стали присутствуют $M_{23}C_6$, Nb (CN) и VC, то при старении длительностью 2500 ч (а может быть и ранее, эти данные отсутствуют) из твердого раствора при всех температурах старения выделяется интерметаллидная фаза сложного состава $(Fe, Cr)_2(W, Mo)$. При этом содержание и состав двух других фаз не изменяются. Содержание фазы типа $Fe_2(W, Mo)$ с увеличением длительности старения увеличивается. Максимальное выделение интерметаллидной фазы наблюдается при длительном старении 10 000 ч. В состав интерметаллидной фазы Лавеса в атомных процентах входит примерно 40% Fe, 25—30% Cr, 10% W и 20—22% Mo. При этом

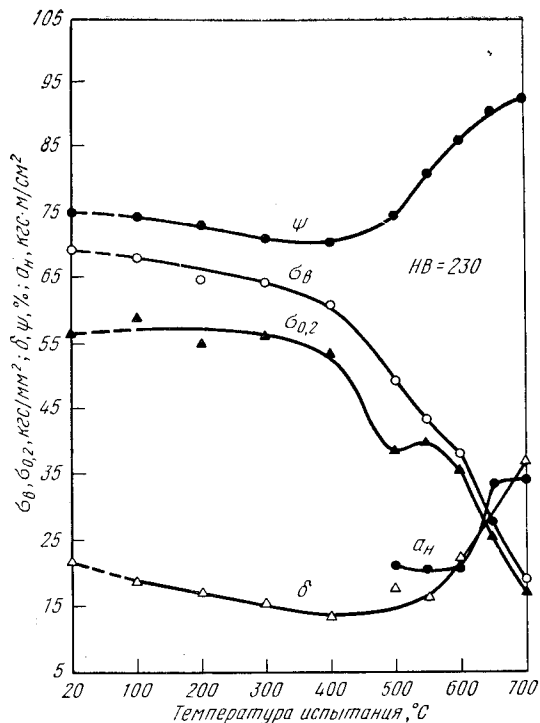


Рис. 70.

Влияние температуры испытания на механические свойства стали 12X8VM1BF (ЭП505)

Таблица 47. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА * МЕТАЛЛА ТРУБ (219×27 мм) ИЗ СТАЛИ ЭП505 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСПЫТАНИЯ (СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ)

Температура испытания, °С	σ _в	σ _{0.2}	δ _б	ψ	α _н , кгс·м/см ²	σ _{д.п.} , кгс/мм ² , за время, ч	
	кгс/мм ²		%			10 000	100 000
Продольные образцы							
20	70,5	59,5	24	75	16	—	—
565	44	41	22,5	83	20	16	13,5
585	41,5	36	23	84	21	12	10,5
620	34,5	33	28	88	21,5	8,5	68
Поперечные образцы							
20	69	57	21	67,5	12,5	—	—
565	41,5	39	17	76	14	—	—
585	38	36	18	81	15	—	—
620	32	30	21	86	14	—	—

* Твердость продольных и поперечных образцов при 20°С НВ 229.

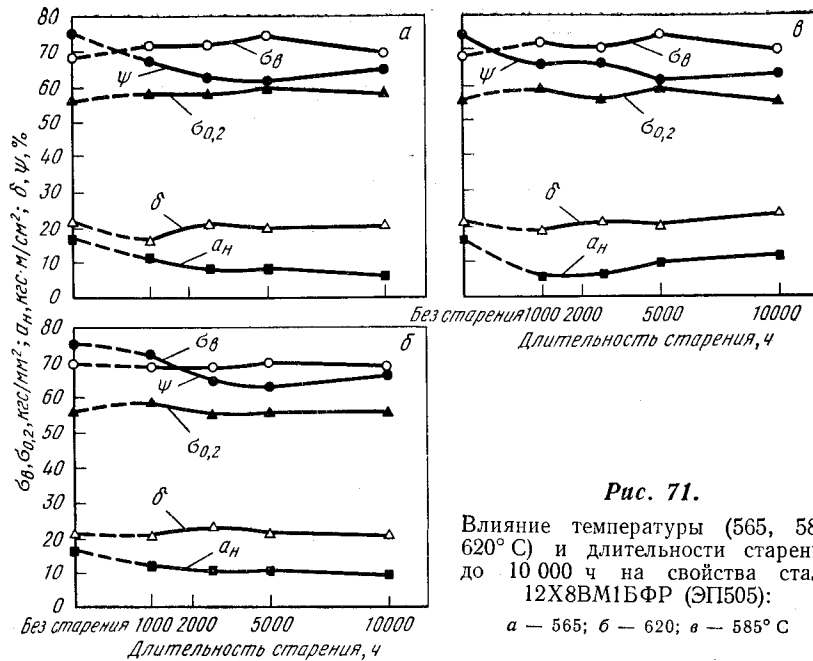


Рис. 71.

Влияние температуры (565, 585, 620°С) и длительности старения до 10 000 ч на свойства стали 12X8VM1BF (ЭП505):

а — 565; б — 620; в — 585°С

атомное соотношение Fe, Cr/W, Mo соответствует 2—2,1, т. е. практически полностью отвечает формуле соединения Fe₂W, в которой отношение Fe/W = 2.

Металлографический анализ образцов, прошедших старение, под оптическим микроскопом с увеличением в 1000 раз не позволил выявить структурных изменений, а наблюдения под электронным микроскопом выявили выделение фазы Лавеса и показали укрупнение частиц карбидов M₂₃C₆ в процессе старения. Элек-

Таблица 48. ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ИЗ СТАЛИ ЭП505, ИСПЫТАННЫХ ПРИ 20°С, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЛИТЕЛЬНОСТИ СТАРЕНИЯ ПРИ 565°С (ПРОДОЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ, СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ)

Длительность старения, ч	σ _в	σ _{0.2}	δ _б	ψ	α _н , кгс·м/см ²	НВ
	кгс/мм ²		%			
0	70,5	59,5	24	75	16	229
1 000	71,5	60,5	22	65	6,5	217
2 500	72	60,5	20,5	63	6,5	207
5 000	72	60	18,7	62	6,2	229
10 000	72	60	21	62	5,2	229

Таблица 49. ФАЗОВЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ И РЕНТГЕНСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ ИЗ СТАЛИ ЭП505 ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И СТАРЕНИЯ

Режим термической обработки	Содержание фазы, % (по массе)	Содержание элементов в осадке (%) по отношению к убыли веса стали						Данные рентгеновского анализа
		Fe	Cr	W	Mo	Nb	V	
Нормализация 1000°С + отпуск 720°С, 3 ч	1,14	0,29	0,46	—	0,1	0,22	0,07	M ₂₃ C ₆ , Nb (CN), VC
Нормализация 1000°С, 1 ч + отпуск 760°С, 3 ч	1,17	0,25	0,56	—	0,08	0,21	0,07	M ₂₃ C ₆ , Nb (CN), VC
Нормализация 1000°С + отпуск 720°С, 3 ч + старение 565°С, 2500 ч	1,98	0,57	0,59	0,20	0,33	0,20	0,09	M ₂₃ C ₆ , Fe ₂ (W, Mo), Nb (CN), VC
То же + старение 565°С, 5000 ч	2,02	0,52	0,60	0,22	0,33	0,26	0,09	Fe ₂ (W, Mo), M ₂₃ C ₆ , Nb (CN), VC
То же + старение 565°С, 10000 ч	2,60	0,78	0,69	0,35	0,48	0,22	0,08	Fe ₂ (W, Mo), M ₂₃ C ₆ , Nb (CN), VC
То же + старение 585°С, 2500 ч	1,86	0,62	0,58	0,20	0,36	0,22	0,06	M ₂₃ C ₆ , Fe ₂ (W, Mo), Nb (CN), VC
То же + старение 585°С, 5000 ч	2,15	0,55	0,60	0,22	0,40	0,28	0,09	Fe ₂ (W, Mo), M ₂₃ C ₆ , Nb (CN), VC
То же + старение 585°С, 10 000 ч	2,62	0,76	0,69	0,38	0,47	0,21	0,11	Fe ₂ (W, Mo), M ₂₃ C ₆ , Nb (CN), VC
То же + старение 620°С, 2500 ч	1,82	0,59	0,60	0,20	0,33	0,21	0,07	M ₂₃ C ₆ , Fe ₂ (W, Mo), Nb (CN), VC
То же + старение 620°С, 5000 ч	2,51	0,51	1,01	0,24	0,35	0,29	0,11	Fe ₂ (W, Mo), M ₂₃ C ₆ , Nb (CN), VC
То же + старение 620°С, 10 000 ч	2,38	0,62	0,65	0,36	0,45	0,20	0,10	Fe ₂ (W, Mo), M ₂₃ C ₆ , Nb (CN), VC

Таблица 50. РЕЗУЛЬТАТЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ФАЗОВОГО ХИМИЧЕСКОГО И РЕНТГЕНСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАДКА ОБРАЗЦОВ ИЗ СТАЛИ ЭП505

Режим термической обработки	Распределение легирующих элементов по фазам, % (по массе)															
	Nb (CN), %			M ₂₃ C ₆			VC		Fe ₂ (W, Mo)		VC					
	содержание Nb (CN), %	Nb	Cr	Mo	Cr	Mo	содержание VC, %	V	содержание VC, %	Cr		W	Mo			
Нормализация 1000°С + отпуск 720°С, 3 ч	0,24	0,21	0,026	0,094	0,09	0,015	—	—	—	—	—	—				
То же + старение 565°С, 5000 ч	0,29	0,26	0,032	0,70	0,22	0,39	0,04	0,048	0,10	0,085	0,02	0,02	0,30*	0,21*	0,22*	0,29*
То же + старение 565°С, 10 000 ч	0,25	0,22	0,028	0,78	0,27	0,42	0,04	0,045	0,10	0,08	0,02	0,02	0,51*	0,27*	0,35*	0,44*
То же + старение 585°С, 5000 ч	0,32	0,28	0,036	0,72	0,24	0,39	0,046	0,042	0,12	0,09	0,02	0,02	0,31*	0,21*	0,22*	0,35*
То же + старение 585°С, 10 000 ч	0,24	0,21	0,026	0,75	0,28	0,40	0,03	0,040	0,13	0,11	0,025	0,025	0,48*	0,29*	0,38*	0,44*
То же + старение 620°С, 5000 ч	0,33	0,29	0,036	1,09	0,23	0,77	0,047	0,039	0,14	0,11	0,025	0,025	0,28*	0,24*	0,24*	0,30*
То же + старение 620°С, 10 000 ч	0,23	0,20	0,025	0,68	0,22	0,38	0,04	0,042	0,12	0,10	0,02	0,02	0,40*	0,27*	0,36*	0,41*

* Содержание элементов к убыли веса стали, % (по массе).
** Содержание элементов к фазе, % (по массе).

тронномикроскопическим анализом обнаружено, что в процессе старения уменьшается число частиц $M_{23}C_6$ и увеличивается число частиц интерметаллидной фазы Лавеса, при этом частицы новой интерметаллидной фазы зарождаются в местах частиц прежней карбидной фазы.

Испытания на длительную прочность проводили при 565, 585, 650, 670° С. Температура 670° С для стали ЭП505 является очень высокой, так как ее применение возможно до 620° С, выше этой температуры идет интенсивное разупрочнение. На рис. 72 дан график изменения предела длительной прочности стали ЭП505 за 100, 1000, 10 000 и 100 000 ч в зависимости от температуры. Эти данные показывают, что сталь ЭП505 практически не уступает по жаропрочным свойствам 12%-ной хромистой стали 15X12НВМФ (ЭИ802) и стали 14X11В2МФ (ЭИ756). Однако в технологии изготовления изделий из стали ЭП505, а также при их термической обработке сталь ЭП505 менее сложна, так как не содержит структурно свободного феррита. На рис. 52 можно проследить за значениями длительной прочности стали ЭИ993, ЭИ756, ЭИ802 и ЭП505 с одинаковым исходным пределом текучести 60—65 кгс/мм² (кривые 4, 5, 6, 7).

На рис. 73 приведены кривые ползучести образцов стали ЭП505 при различных температурах испытания. Максимальная продолжительность испытания была более 7000 ч. Особенностью стали ЭП505, так же как и других 12%-ных высокохромистых сталей, являются развитые первый и третий периоды ползучести и высокая пластичность при разрушении. Проведенные Подольским заводом им. Орджоникидзе исследования металла гнущей трубы 219×27 мм и оценка свариваемости стали ЭП505 приведены в табл. 51. Гибку на заводе производили в холодном состоянии, при этом радиус гiba был 1000 мм, а угол гiba 90°. Максималь-

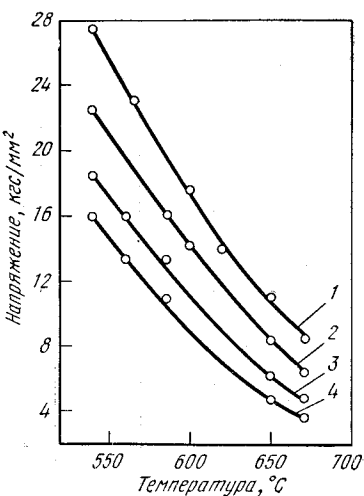


Рис. 72.

Пределы длительной прочности стали 12X8BM1БФР (ЭП505) за 100 (1), 1000 (2), 10 000 (3), 100 000 ч (4) в зависимости от температуры

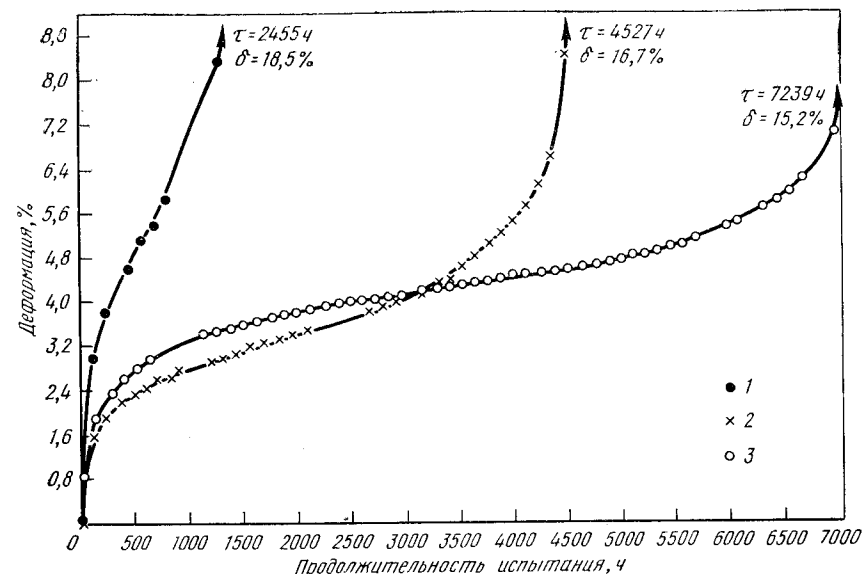


Рис. 73.

Кривые ползучести образцов из стали 12X8BM1БФР (ЭП505):

1 — 565° С, 18 кгс/мм²; 2 — 585° С, 14 кгс/мм²; 3 — 565° С, 17 кгс/мм²

ная деформация составляла 12,5%, а минимальная 11%. Для определения свойств металла гiba он был разрезан по нейтральной линии и затем вырезаны образцы из растянутой и сжатой

Таблица 51. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА * ГИБА ИЗ СТАЛИ ЭП505 В РАСТЯНУТОЙ И СЖАТОЙ ЗОНАХ ДО И ПОСЛЕ ОТПУСКА (СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ)

Место вырезки образцов	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ	α_H , кгс·м/см ²
	кгс/мм ²		%		
Основной металл	72,5	61,7	19	66	10,1
До отпуска					
Растянутая зона	80	72,5	12,5	68	6
Сжатая зона	81,5	75	12,5	68	6
После отпуска					
Растянутая зона	67	57	17,5	73	11,7
Сжатая зона	67	55,5	21,5	72,5	14,7

* Твердость основного металла НВ 229.

зон. После гибки, как это видно из таблицы, металл трубы упрочняется, при этом пластические свойства и ударная вязкость снижаются. Отпуск гнutoго элемента при 730° С в течение 3 ч снизил прочностные свойства и повысил пластические. Однако можно считать, что для снятия напряжения температура отпуска может быть понижена до 700° С и длительность до 1 ч.

Свариваемость стали ЭП505 проверяли на металле труб на Подольском заводе им. Орджоникидзе. Для электродов была использована проволока, близкая по составу к основному металлу трубы. Определение свойств наплавленного металла и сварного соединения после высокого отпуска 730° С, 5 ч показало высокие прочностные и пластические свойства металла шва и соединения.

Приведенные выше данные о свойствах различно легированных 12%-ных хромистых сталей, а также их анализ показывают, что основной путь повышения прочностных свойств указанных сталей, предназначенных для длительной службы при высоких температурах, — это усложнение их состава, т. е. комплексное легирование и применение микролегирования поверхностно активными компонентами.

Структура 12%-ных хромистых комплекснолегированных сталей должна быть главным образом мартенситной. Однако при этом важно, чтобы мартенситная структура и созданные в процессе мартенситного превращения дефекты, сохраняющиеся даже после отпуска на сорбит, были устойчивы и в процессе последующих длительных нагревов (эксплуатации). Это может быть достигнуто соответствующим закреплением дефектов строения карбидными или другими также термически устойчивыми фазами. К таким фазам можно отнести карбиды VC, NbC, $M_{23}C_6$ и интерметаллиды типа Fe_2M (фаза Лавеса). Основными элементами, образующими устойчивую фазу Лавеса, следует считать вольфрам и молибден.

Наличие феррита в стали не должно превышать 10—15%.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ

1. Выплавка

Выплавка высокохромистых сталей представляет сложную задачу. Это связано с трудностью получения заданного состава, а также с высокими требованиями, предъявляемыми к качеству металла.

Высокохромистые стали выплавляют в основном в электродуговых печах методом окисления, используя в качестве интенсификатора процесса кислород. Возможна также выплавка этих сталей в случае использования чистых шихтовых материалов методом сплавления в индукционных печах.

К особенностям выплавки высокохромистых сталей относится в первую очередь то, что в окислительных условиях хром окисляется раньше железа и сильно выгорает. Поэтому для предотвращения потерь хрома обычно его вводят в ванну после окончательного раскисления в виде металлического хрома или феррохрома. Чтобы не понизить температуру расплавленного металла при введении металлического хрома или феррохрома в значительном количестве, последние вводят в предварительно подогретом состоянии и в два приема [75].

В работе [127] для получения металла, более чистого по неметаллическим включениям и с пониженным количеством волосовин, рекомендуется при выплавке 12%-ной хромистой стали применять вакуумированный феррохром с содержанием не более 0,75% Si.

Хромистые нержавеющие стали, выплавленные обычной электродуговой плавкой, имеют склонность к образованию в слитках осевой рыхлости, сопровождаемой скоплениями неметаллических включений (в основном хромистой шпинели), препятствующих завариванию пор при ковке, что приводит к образованию в поковках внутренних расслоений, выявляемых при ультразвуковом контроле [19].

Учитывая такой характер дефектов, было изучено [128] влияние конечного раскисления, метода разлива, конфигурации и массы слитка на качество стали 13X14НВФРА (ЭИ736). Сталь получали в 10-т дуговой печи переплавом легированных отходов с продувкой кислородом или на углеродистой шихте с полным

окислением вначале рудой, а затем кислородом. Конечное раскисление опытных плавок проводили по двум вариантам: алюминием с образованием тугоплавких подуктов раскисления и силикокальцием, дающим относительно легкоплавкие продукты раскисления, а некоторые плавки совсем не были раскислены. Металл разливали сифоном и сверху. Наряду с обычными слитками опробовали также слитки с малым отношением H/D , большой конусностью, увеличенной прибылью и прямоугольного сечения.

В работе [128] установлено, что при выплавке стали 13X14HВФРА (ЭИ736) в дуговых печах лучшие результаты обеспечиваются при конечном раскислении алюминием и сифонной разливке металла с получением плоских слитков массой 0,75 т (для прутков сечением 150 мм и менее); для прокатки прутков большего сечения металл следует разливать в квадратные 590-мм (масса 2,7 т) слитки с увеличенной конусностью. Однако и при этой технологии металл получается достаточно загрязненным по неметаллическим включениям, в особенности в нижней части слитка.

В тех случаях, когда предъявляются высокие требования по неметаллическим включениям, плотности металла и волосовинам, выплавка открытым методом с разливкой в слитки неприемлема.

В последнее десятилетие особенно большое развитие получили два новых метода производства стали: электрошлаковый переплав и вакуумно-дуговой переплав, позволяющие значительно снизить содержание неметаллических включений и газов, а также улучшить технологические и механические свойства.

В основу электрошлакового переплава [129] положен процесс переплава металлических электродов в слое синтетического шлака, который очищает капли металла от неметаллических включений и серы. Металл затвердевает в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе. Электроды получают ковкой или прокаткой слитков из соответствующей стали, выплавляемой в открытых электродуговых печах, либо методом полунепрерывной разливки. Выплавка металла в вакуумных дуговых печах с расходуемым электродом является более совершенным способом.

Особенностью этих методов является непрерывность получения слитка в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе при отсутствии огнеупорных материалов в зоне плавки, благодаря этому значительно повышается чистота металла по неметаллическим включениям и увеличивается плотность макроструктуры слитка.

Металлургические процессы при электрошлаковом переплаве и удалении включений происходят на нескольких границах раздела [130]: 1) в микропленке жидкого металла на конце электрода, которая в дальнейшем образует пленку; 2) на поверхности капель, проходящих через шлак; 3) на поверхности раздела металл—шлак.

При производстве стали методом электрошлакового переплава шлак является весьма активным реагентом. Химический состав шлака в значительной мере определяет технологические и технико-экономические показатели плавки: скорость плавания, удельный расход электроэнергии, качество поверхности наплавленных слитков, химический состав переплавленного металла, загрязненность неметаллическими включениями [131].

В связи с тем, что в процессе электрошлакового переплава происходит интенсивная обработка расплавленного металла шлаком, имеющим температуру 1700—1900° С, и интенсивно протекают реакции окисления отдельных компонентов металла шлак меняет свой состав. В работе [132] показано, что наряду с ростом содержания двуокси кремния в шлаке наблюдается увеличение содержания окислов марганца и хрома, а также уменьшение концентрации фтористого кальция и увеличение окиси кальция. Использование шлаков с повышенным содержанием кремнезема и окислов железа является нецелесообразным, так как это приводит к возрастанию в переплавленном металле глобулярных включений и содержания кислорода. Степень очищения от оксидных включений при этом уменьшается [132].

Установлено, что оптимальными условиями для удаления кислорода, оксидных и глобулярных включений при электрошлаковом переплаве являются: использование электродов, очищенных от окалины, применение свежего шлака с низким содержанием окислов (SiO_2 , FeO , Cr_2O_3 , MnO) и защита шлаковой ванны. Использование простейшей защиты поверхности шлаковой ванны (при помощи крышки) способствует снижению глобулярных включений в переплавленном металле по сравнению с исходным приблизительно в 1,5 раза [132].

Все вышесказанное свидетельствует о том, какое большое значение на качество получаемого металла имеет правильный подбор шлака и ведение процесса переплава.

В работе [132] приводятся данные по электрошлаковому переплаву двух 12%-ных хромистых сталей мартенситного класса ЭИ961 (с 1,5—1,8% Ni) и ЭП65 (с 2,0—2,6% Ni). В этой работе были использованы кристаллизаторы диаметром 425 мм с получением слитков массой 1,1—1,3 т. Расходуемые электроды готовили из стали, выплавленной по обычной технологии в дуговой печи и разлитой в 1-т слитки, которые были прокованы на заготовку диаметром 200 мм и длиной 3 м. Были использованы также литые заготовки диаметром 200 мм, длиной 1,5—1,7 м с конусностью 1%, ободранные на токарных станках. Для отработки оптимального шлакового режима переплав проводили [132] с использованием шлаков АНФ-1П (95% CaF_2 и 5% CaO) с добавкой различного количества глинозема (1,5; 10 и 15%) и шлака АНФ-6 (70% CaF_2 и 3% Al_2O_3).

В результате этой работы разработана технология электрошлакового переплава указанных выше сталей с получением слитка

массой до 1300 кг при использовании шлака АНФ-6 (оптимальная плотность тока составляла 0,18—0,25 А/мм²) [132].

Переплавленные слитки и шайбы (для дисков) имели плотную структуру без дефектов, в то время как при изготовлении шайб из обычного металла при ультразвуковом контроле браковали 50—100%. Электрошлаковый переплав заметно повысил пластические свойства и ударную вязкость в поперечном направлении и тем самым в 1,5—1,7 раза снизил анизотропию механических свойств (табл. 52) [132]. Авторы работы [132] считают, что относительное повышение ударной вязкости продольных и поперечных образцов сталей ЭП65 и ЭИ961 в результате переплава зависит от содержания кислорода.

Специфические условия кристаллизации электрошлакового слитка обеспечили получение плотной и однородной его структуры, что сказалось также на механических и пластических свойствах металла в литом состоянии.

При производстве сталей ЭИ736 (13X14НВФРА) и ЭИ961 (13X12Н2В2МФ) [133] методом электрошлакового переплава был использован флюс АНФ-6 и кристаллизатор диаметром 425 мм. Выплавку сталей производили в 10-т электродуговой печи методом переплава с применением кислорода. Исследование металла показало, что в макроструктуре дефекты не наблюдались (как при макроконтроле, так и при ультразвуковом контроле); макроструктура отличалась высокой плотностью. Механические свойства электрошлакового металла на поперечных образцах близки

Таблица 52. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ ЭИ961 И ЭП65 ОБЫЧНОЙ ВЫПЛАВКИ (ЧИСЛИТЕЛЬ) И ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА (ЗНАМЕНАТЕЛЬ — СРЕДНИЕ ДАННЫЕ)

Марка стали	Направление вырезки образца	σ_B	σ_T	δ	ψ	a_{H_2} кгс-м/см ²	Анизотропия *1		
		кгс/мм ²		%			по ψ	по a_H	n **2
ЭИ961	Продольные	126,2	107,2	15,6	66,8	13,4	1,58	2,31	1,94
		124,2	100,9	14,6	67,3	12,4			
ЭИ961	Поперечные	118,0	98,6	10,9	42,4	5,9	1,13	1,42	1,28
		123,3	100,7	14,0	59,8	8,7			
ЭП65	Продольные	155,0	118,3	13,2	52,5	7,5	2,31	3,64	2,98
		151,5	112,2	14,0	53,7	9,2			
ЭП65	Поперечные	154,0	118,6	7,4	22,7	2,0	1,33	1,73	1,53
		150,5	111,8	11,6	40,3	5,3			

*1 Отношение соответствующих свойств для продольных и поперечных образцов.

**2 Усредненный показатель анизотропии по ψ и a_H по И. Н. Голикову [134].

к значениям, полученным на продольных образцах. Степень анизотропии механических свойств, определенная по формуле

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\psi_{\text{прод}}}{\psi_{\text{поперечн}}} + \frac{a_{H \text{ прод}}}{a_{H \text{ поперечн}}} \right),$$

для металла обычного производства составила 1,7, а для металла электрошлакового переплава 1,07. Для металла электрошлакового переплава характерна высокая стабильность механических свойств.

Загрязненность сталей ЭИ736 и ЭИ961 неметаллическими включениями изучалась в работе [133] металлографическим анализом. Кислородные и сульфидные включения в виде строчек оценивались по 5—6-балльной шкале ЦНИИЧМ, нитриды и точечные включения — по 10-балльной шкале ГОСТ 1758—56. В результате электрошлакового переплава металл хорошо очищается от неметаллических включений. В электрошлаковом металле стали ЭИ736 средний балл по кислородным строчкам 1,0, у обычного металла — более 3,6; по сульфидным строчкам 0,6, а у обычного металла 1,45 балла. По точечным включениям разница в загрязненности сравнительно невелика и соответствует на электрошлаковом металле 4,2 балла, на обычном металле 5,1 балла. В стали ЭИ961 количество кислородных строчечных включений снизилось в среднем с 3,5 до 0,8 балла, глобулярные включения до и после переплава примерно одинаковые — 0,9 балла.

Влияние технологии вакуумно-дугового переплава на качество стали ЭИ961 (13X12Н2В2МФ) было оценено в работе [19]. Исходный металл был выплавлен в 20-т дуговых печах и разлит на слитки массой 5 т или в специальные изложницы для получения литых электродов диаметром 400 мм и массой 2,2 т. После предварительного отжига литые электроды были ободраны на станках. Затем слитки были прокованы на штанги, которые после отжига и механической обработки использовали в качестве расходных электродов.

Вакуумно-дуговой переплав литых и кованных электродов массой соответственно 0,85—1,5 т был проведен в кристаллизаторах диаметром 380 и 480 мм со скоростью 3,6—5,2 и 3,8—5,0 кг/мин (без учета времени, затраченного на наведение металлической ванны и выведение усадочной раковины на участке низких значений тока, т. е. менее 2,0 кА). После вакуумно-дугового переплава содержание марганца и серы в стали в среднем уменьшилось соответственно на 30 и 15% (при содержании 0,4—0,7% Mn и 0,013—0,018% S в исходном состоянии). Установлено [19], что концентрации марганца и серы в вакуумном металле уменьшаются более заметно при повышенном содержании этих элементов в исходном металле и меньшей весовой скорости наплавления. При вакуумно-дуговом переплаве стали ЭИ961 со скоростью 3,6 и 5,2 кг/мин угар серы составил в среднем 27% (с 0,018 до 0,013% S) и 17% (с 0,018 до 0,015% S). Содержание

кислорода в стали вакуумно-дугового переплава также уменьшилось в 3,5—4,5 раза, азота — в 1,5—2 раза (табл. 54). Данные газового анализа хорошо согласуются с результатами оценки загрязненности стали ЭИ961 неметаллическими включениями (табл. 54), оцененными металлографическим и электролитическим методами. Общее содержание неметаллических включений в переплавленном металле было в 2—3,5 раза ниже, чем в исходном

Таблица 53. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВЫПЛАВКИ И СПОСОБА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ НА СОДЕРЖАНИЕ И СОСТАВ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ*1 В СТАЛИ 13X12H2B2MФ (ЭИ961) [19]

Способ выплавки и изготовления электродов	Скорость наплавки, кг/мин	Общее содержание неметаллических включений, 10 ⁻³ %	Состав окисных включений, %							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	MgO	NiO	TiO ₂
Э	—	9,87	18,56	63,93	1,57	4,51	1,72	1,55	0,12	2,53
ВДП (К) *2	3,6	3,29	30,76	56,85	3,28	0,33	0,31	1,23	Следы	1,97
ВДП (Л) *3	3,6	4,39	31,55	62,50	2,88	0,16	0,22	0,92	»	1,81
ВДП (К)	5,2	2,86	33,34	56,28	3,15	0,28	0,34	1,45	»	1,60
ВДП (Л)	5,2	3,85	30,35	54,80	4,14	0,18	0,27	2,10	»	1,86

*1 Определялись электролитическим методом.

*2 Кованые электроды диаметром 380 мм.

*3 Литые электроды диаметром 380 мм.

Таблица 54. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВЫПЛАВКИ НА СОДЕРЖАНИЕ ГАЗОВ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛИ 13X12H2B2MФ (ЭИ961) [19]

Способ выплавки и диаметр кристаллизатора, мм	Скорость наплавки, кг/мин	O N		Средний балл по включениям *					
		10 ⁻³ %		окислы	сульфиды	силикаты	глобулы	окислы-ликаты	точечные включения
Э	—	6,2	2,41	1,75	1,00	1,32	1,45	2,12	1,37
ВДП (380)	3,6	1,4	—	0,51	0,95	0,65	0,97	0,77	0,97
ВДП (380)	5,2	1,6	1,43	0,52	0,85	0,87	1,03	0,75	1,00
ВДП (480)	3,8	1,4	1,06	0,50	1,00	0,52	1,01	0,55	1,00
ВДП (480)	5,0	1,3	1,38	0,50	1,00	0,60	0,88	0,60	0,90

* Средний балл по ГОСТ 1778—70.

Таблица 55. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВЫПЛАВКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НА ПРОДОЛЬНЫХ (ЧИСЛИТЕЛЬ) И ПОПЕРЕЧНЫХ (ЗНАМЕНАТЕЛЬ) ОБРАЗЦАХ СТАЛИ 13X12H2B2MФ (ЭИ961) * [19]

Способ выплавки и диаметр кристаллизатора, мм	Скорость наплавки, кг/мин	σ _в , кгс/мм ²	σ _{0,2} , кгс/мм ²	δ		ψ		α _H , кгс·м/см ²	Показатель анизотропии n
				%		%			
Э	—	122,5 123,0	101,3 103,0	18,1 12,2	69,8 48,7	(1,41)	12,12 5,28	(2,30)	1,84
ВДП-К (380)	3,6	126,9 126,7	101,9 97,8	17,6 15,2	72,6 62,8	(1,15)	17,96 8,70	(2,06)	1,60
ВДП-Л (380)	3,6	119,5 123,5	102,1 105,8	17,3 16,4	71,0 70,7	(1,0)	17,7 9,0	(1,96)	1,48
ВДП-К (380)	5,2	136,3 135,1	111,6 111,5	17,3 14,9	71,0 62,8	(1,15)	14,6 7,4	(1,98)	1,56
ВДП-Л (380)	5,2	121,9 114,6	103,2 99,0	17,5 14,5	71,8 68,5	(1,05)	17,2 7,88	(2,18)	1,61
ВДП-К (480)	3,8	120,1 116,7	99,0 95,8	17,1 15,1	74,7 63,6	(1,18)	19,7 10,5	(1,90)	1,54
ВДП-Л (480)	—	122,7 128,6	101,0 104,5	16,4 14,6	72,2 59,8	(1,20)	20,5 10,0	(2,05)	1,62

* В скобках — анизотропия свойств (отношение свойств δ и ψ продольных к поперечным образцам); n — показатель анизотропии (полусумма обоих отношений).

металле. При этом после переплава в металле практически отсутствовали грубые скопления включений типа хромистых шпинелей, которые, как правило, приводят к образованию расслоений, обнаруживаемых ультразвуковым контролем поковок, изготовленных из металла обычной выплавки. Кроме того, в металле резко снижается содержание окислов MnO, MgO, TiO₂, NiO, что способствует получению плотной структуры (табл. 53) [19].

Вакуумно-дуговой переплав позволил также снизить в стали ЭИ961 содержание свинца и цинка в 2—3 раза, а олова и сурьмы на 20—30%. Ниже приводятся данные по остаточным цветным примесям (10⁻⁴%) в обычной электродуговой плавке стали ЭИ961 и после переплава в кристаллизаторе диаметром 380 мм и при скоростях наплавки 3,6 и 5,2 кг/мин:

	υ, кг/мин	Pb	Sn	Sb	Bi	Zn
Э	—	6,8	40	33	0,24	65
ВДП	3,6	2,0	27	23	0,03	33
ВДП	5,2	2,3	30	26	0,05	39

Испытания механических свойств стали ЭИ961 после термической обработки заготовок диаметром 25 мм (нагрев 1020° С,

охлаждение на воздухе, закалка 1010° С в масле, отпуск при 560° С, охлаждение на воздухе), вырезанных из кованных штанг диаметром 90 мм в продольном и поперечном направлениях, показали, что пластичность и ударная вязкость металла на поперечных образцах повышаются после вакуумного переплава (табл. 55). Это может быть объяснено повышением плотности микроструктуры, уменьшением загрязненности металла неметаллическими включениями и газами. Наряду с повышением пластичности и ударной вязкости снижается анизотропия механических свойств (табл. 55).

2. Горячая обработка давлением (ковка, прокатка, прошивка)

Способность высокохромистых сталей деформироваться без разрушения зависит от их структуры в момент деформации (соотношения количества α - и γ -фаз), определяющей химическим составом и температурой деформации. В гл. I было показано, что максимальной пластичностью в горячем состоянии обладают чисто ферритные стали со структурой α -твердого раствора.

Высокую пластичность ферритных сталей в работе [17] объясняют большой скоростью диффузионных процессов в решетке α -раствора, а следовательно, более эффективными проявлениями процессов отдыха и рекристаллизации при горячей деформации. С появлением в ферритной матрице небольших участков аустенита горячая пластичность снижается. Оценка технологической пластичности методом горячего скручивания, проведенная в работе [18], подтвердила эти предположения. Максимальной пластичностью и минимальной прочностью обладает сталь со 100%-ной ферритной структурой. Наличие 15—20% аустенита (и, наоборот, 15—20% феррита в аустените) снижает пластические свойства в 1,5—2,5 раза. В то же время многочисленными работами показано, что ферритные стали имеют плохую деформируемость в холодном состоянии при комнатной температуре и их следует деформировать при повышенных температурах (150—250° С). Это связано с тем, что порог хладноломкости у ферритных сталей находится при 20° С. На сопротивление деформации влияют структуры следующие: наибольшим сопротивлением деформации обладают аустенитные стали, наименьшим — ферритные; двухфазные стали занимают промежуточное положение. Сопротивление деформации однофазных сталей увеличивается с повышением общей степени легирования [18].

При нагреве слитков или заготовок нельзя не учитывать пониженную теплопроводность хромистых сталей.

Уменьшение теплопроводности с повышением содержания хрома существенно, когда хромистая сталь применяется в деталях, работающих при высоких температурах [2]. С повышением температуры теплопроводность низкохромистых сталей умень-

шается, как и в чистом железе. Однако при увеличении содержания хрома в стали температурная зависимость теплопроводности существенно меняется; например, теплопроводность для стали с 13% Cr не зависит от температуры примерно до 700° С. При еще более высоком содержании хрома теплопроводность далее возрастает с повышением температуры. Скорость и продолжительность нагрева следует выбирать в соответствии с изменениями теплопроводности. Быстрый нагрев может привести к появлению трещин в сердцевине вследствие напряжений, связанных с резким расширением наружных слоев. Это прежде всего относится к начальным стадиям нагрева. При более высоких температурах теплопроводность различных по составу сплавов железа и стали выравнивается. При недостаточной продолжительности нагрева температура сердцевины может отставать и последующая деформация во внутренней и наружной частях слитка окажется настолько различной, что могут появиться разрывы [2]. Стали чисто мартенситного класса или с большим содержанием мартенсита необходимо нагревать с меньшей скоростью. Рекомендуется металл загружать в печь при температурах не выше 600—700° С, после его прогрева до указанной температуры дальнейший нагрев можно вести, не ограничивая скорость.

Скорость нагрева сталей мартенситного класса после их предварительного отжига может быть достаточно высокой, и в этом случае загружать металл в печь для нагрева под горячую деформацию можно при высокой температуре, так как пластичность металла достаточно высокая и термические напряжения I рода не могут привести к образованию трещин. Отжиг слитков и заготовок для 12%-ных хромистых сталей производится, как правило, при температурах 800—830° С с последующим охлаждением с печью. При этом слитки в горячем состоянии загружаются при температуре не ниже 500—600° С в отжиговую печь, разогретую до 700—750° С.

Рекомендуется температура началаковки для мартенситных сталей 1150° С, а температура концаковки для низкоуглеродистых сталей ~850° С и для сталей с более высоким содержанием углерода ~925° С. Особенностью 12%-ных хромистых сталей, в первую очередь чисто мартенситных, является их высокая чувствительность к трещинообразованию, особенно в больших сечениях. Во избежание получения трещин после горячей деформации или любого нагрева выше точки A_{c1} сталь необходимо охлаждать замедленно и подвергать отпуску при температуре, близкой к температуре нижней критической точки.

В случае высокохромистых сталей ферритного класса или мартенсито-ферритного (с преобладающим количеством феррита) особенно строго должны соблюдаться температурные режимы нагрева и горячей деформации. При этом температура нагрева не должна превышать 950—1000° С с тем, чтобы деформация заканчивалась не выше 700—720° С. При отступлении от этого

режима возможен рост зерна, снижение пластических свойств и ударной вязкости стали при комнатной температуре.

Все вышесказанное справедливо и для прокатки высокохромистых сталей.

Во избежание поверхностных дефектов на прокате, поковках и т. д. слитки, сутунки и слябы подвергают дальнейшей горячей деформации только после удаления наружных дефектов. Для устранения поверхностных дефектов используют огневую зачистку, зачистку наждаками, вырубку или обработку резанием на станках.

При производстве труб наиболее ответственной операцией является прошивка заготовки. Обычно оптимальные условия прошивки исследуемых сталей определяются путем испытания образцов на горячее кручение и прошиваемость с учетом результатов исследования структуры металла в зависимости от температуры нагрева. Пользуются также результатами испытаний на растяжение и ударную вязкость в интервале температур горячей пластической деформации.

На рис. 74 представлены кривые изменения числа скручиваний и усилия при скручивании в зависимости от температуры испытания для стали 12Х8М1ВФБР (ЭП505) и кривые изменения механических свойств в зависимости от температуры испытания

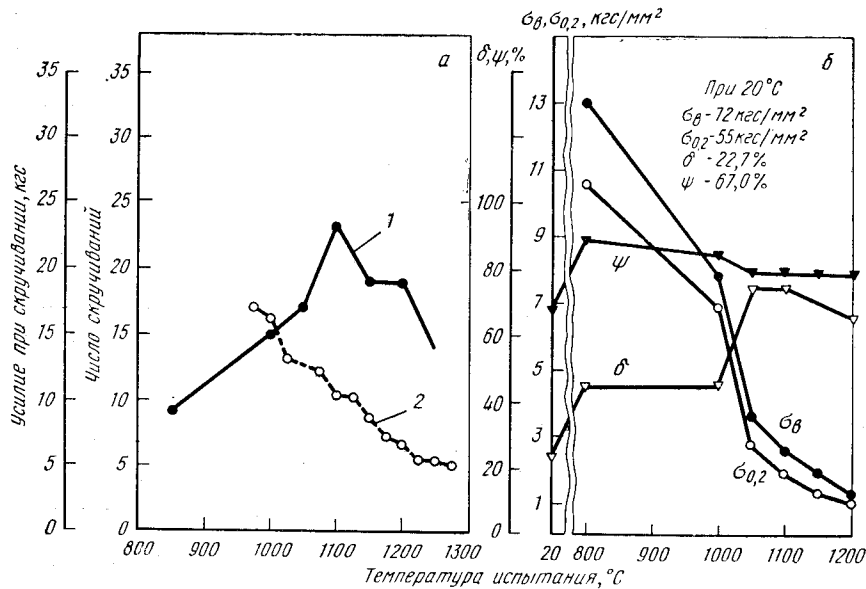


Рис. 74.

Изменение числа скручиваний (1), усилия при скручивании (2) (а) и механических свойств в зависимости от температуры испытания стали 12Х8М1ВФБР (ЭП505) (б) (на образцах трубной заготовки диаметром 230 мм)

этой же стали. Изменение механических свойств в зависимости от температуры испытания, но в более широком интервале температур 500—1200°С для стали 18Х12ВМБФР (ЭИ993) и для стали 15Х12ВМ1БФР (ЭП752) приведено на рис. 75, имеющих примерно близкий химический состав. Исследование свойств сталей ЭП505 и ЭИ993 проводилось на металле трубной заготовки диаметром 230 мм, а для стали ЭП752 — на металле заготовки диаметром 90 мм. Микроструктурный анализ показал, что в структуре заготовки содержание структурно свободного феррита не превышало 15—20%. При нагреве образцов, вырезанных из трубной заготовки, до 1100°С с последующим охлаждением на воздухе, указанная структура сохранялась, а при нагреве до 1200°С структура была почти ферритная, в которой содержание мартенсита составляло 15—20%.

Приведенные данные показывают, что с повышением температуры испытания снижаются прочностные свойства и повышаются пластические, а также ударная вязкость. При этом повышение поперечного сужения начинается при более низких температурах испытания и снижается только при 1200°С, а удлинение повышается при более высоких температурах, достигает максимума при 900—950°С и затем снижается. Примерно так же, как относительное удлинение, ведет себя ударная вязкость, которая также имеет максимум при 900—950°С. Для стали ЭП505 максимум удлинения соответствует максимуму числа скручиваний.

Из трубной заготовки диаметром 230 мм сталей ЭИ993 и ЭП505 методом прошивки были изготовлены горячекатаные трубы 219×27 мм и из трубной заготовки диаметром 90 мм из стали ЭП752 — горячекатаные трубы 93×12 мм, из которой затем холодной прокаткой были изготовлены трубы 32×6 мм [124]. Часть заготовок была прошита при температуре 1220—1240°С (температура центра заготовки перед выдачей, определенная термопарой), а часть — при температуре 1160°С. При этом температура печи по зонам (°С) была следующая:

	I зона	II зона	III зона
Для 1-го случая	1120—1130	1260—1280	1230—1260
Для 2-го случая	975	1030	1150

При осмотре полученных гильз, прошитых при температуре 1220—1240°С, были обнаружены грубые пленки и рванины по всей длине внутренней поверхности труб (рис. 76, 77).

На гильзах, прошитых при более низкой температуре (1160°С), пленки и рванины не наблюдались. Причиной пленки и рванины на внутренней поверхности в данном случае была высокая температура нагрева заготовок под прошивку 1220—1240°С (без учета разогрева заготовки при прошивке), так как при этих температурах уже наблюдается снижение пластичности.

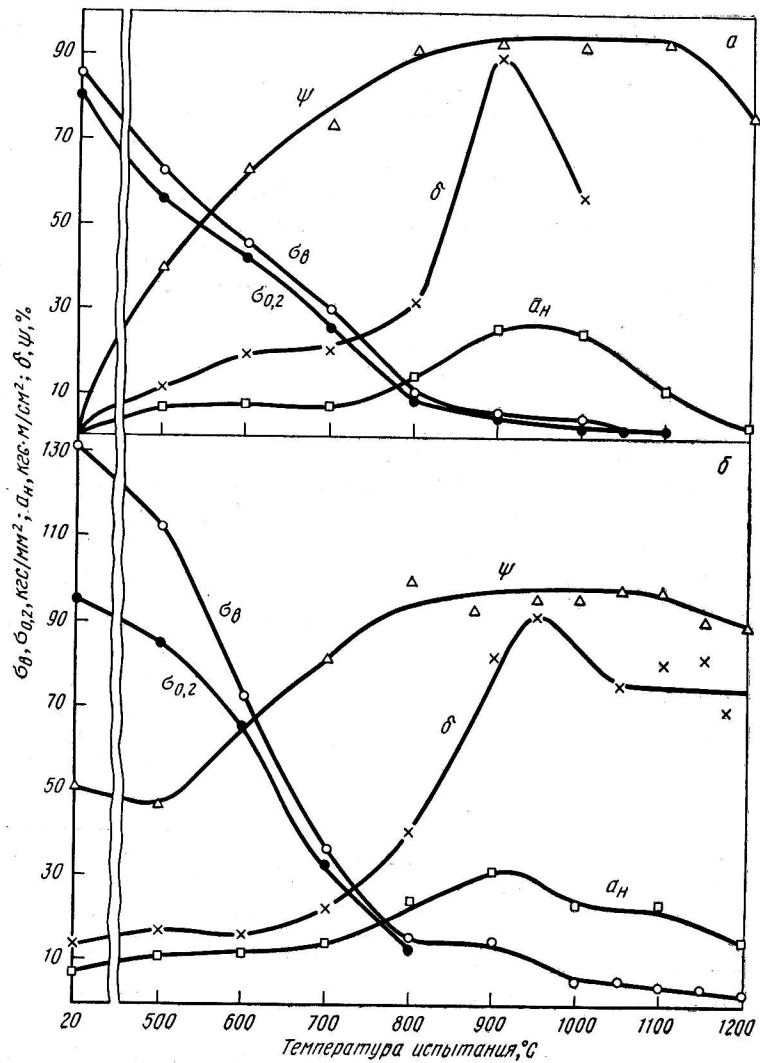
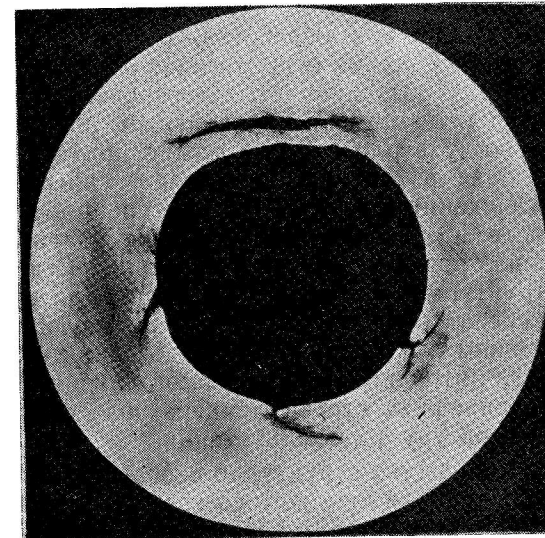


Рис. 75.

Изменение механических свойств сталей 18X12ВМБФР (ЭИ993) (а) и 15X12ВМ1БФР (ЭП752) (б) в зависимости от температуры испытания в интервале температур 500—1200°С

Рис. 76.

Макроструктура трубы 219×27 мм из стали 12Х8ВМ1БФР (ЭП505) с дефектами прошивки

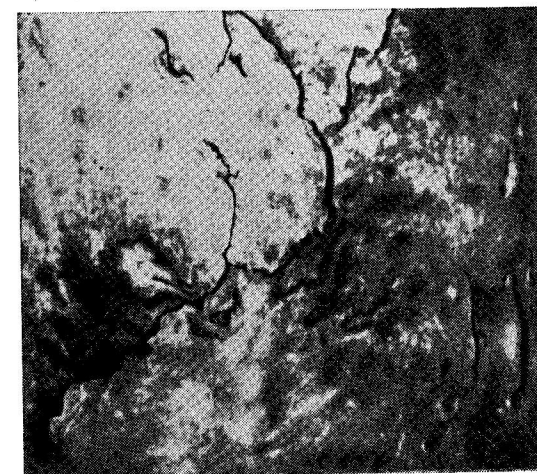


После горячей прокатки механические свойства труб размерами 93×12 мм из стали ЭП752 без термической обработки были следующие: $\sigma_{\text{в}} = 141,5$ кгс/мм², $\sigma_{0,2} = 108,7$ кгс/мм², $\delta_5 = 9,7\%$, $\psi = 25,3\%$, $\alpha_{\text{н}} = 3,8$ кгс·м/см².

Промежуточная термическая обработка горячекатаных труб, как правило, состоит из одного отпуска в интервале температур 700—800°С, т. е. в том интервале, где наблюдается провал прочности свойств.

Рис. 77.

Плены на внутренней поверхности трубы 219×27 мм из стали 18X12ВМБФР (ЭИ993)



3. Термическая обработка

Термическая обработка, о чем уже говорилось в главе I, оказывает весьма существенное влияние на структуру и свойства 8- и 12%-ных хромистых легированных сталей. Эти стали относятся к термически упрочняемым, поэтому только после закалки на воздухе или в масле можно получить структуру мартенсита, которая в основном определяет свойства стали. При большом содержании феррита в структуре прочностные свойства, в том числе и жаропрочные, а также ударная вязкость снижаются. Анизотропия свойств возрастает. Стабильность мартенситной структуры для сталей, работающих длительное время при высоких температурах, определяется последующим отпуском, обеспечивающим выделение и распределение дисперсных частиц карбидных, нитридных или интерметаллидных фаз. Как правило, для жаропрочных сталей температура отпуска должна превышать температуру их эксплуатации.

Количество структурно свободного феррита в первую очередь зависит от химического состава стали (соотношения ферритообразующих и аустенитообразующих элементов, входящих в данную сталь), однако немаловажное значение имеет и температура закалки стали. Выше и ниже определенной температуры закалки наблюдается резкое возрастание количества феррита.

Температура закалки подбирается, таким образом, чтобы количество феррита было не более 15—20%. Для 8—12%-ных хромистых сталей в связи с наличием в них карбидообразующих элементов температура закалки значительно превышает точку A_{c3} . Длительность закалки также несколько увеличена с целью более полного растворения карбидной фазы. Для хромистых легированных сталей температура закалки составляет 1050—1100° С.

Охлаждение с температуры закалки на воздухе или в масле зависит от размеров обрабатываемых изделий, а также получения необходимой твердости или прочности. На воздухе обычно закалывают детали небольшого сечения и детали из рассматриваемых сталей с повышенным содержанием углерода.

Отпуск сталей мартенситного класса рекомендуется осуществлять немедленно после закалки для снятия закалочных напряжений. Отпуск выполняют при 250—300° С, если же требуется повышенная пластичность и ударная вязкость, то его осуществляют при температуре 600—700° С. Для жаропрочных сталей с целью повышения необходимого комплекса свойств и стабильности структуры отпуск выполняют обычно при 700—740° С. В этом случае снижаются прочностные свойства при кратковременном разрыве, но повышаются пластические свойства, ударная вязкость и стабильность структуры.

В интервале температур 650—850° С производится отжиг стали, а также предварительный подогрев этих сталей, предшествующий высокотемпературной обработке.

8—12%-ные легированные хромистые стали могут подвергаться двум видам отжига: ниже и выше точки превращения. Отжиг первого типа по существу является высоким отпуском и может сопровождаться последующим быстрым охлаждением на воздухе. В основном этот отпуск применяют в качестве промежуточной термической обработки для снятия напряжений и некоторого снижения прочностных и увеличения пластических свойств. Второй тип отжига относится к полному отжигу и приводит к максимальному разупрочнению и получению феррито-карбидной структуры. Этот отжиг сопровождается медленным охлаждением после выдержки при температуре выше A_{c3} .

Совершенно недопустимо использование высокохромистых сталей, относящихся к мартенситному или мартенсито-ферритному классу, после отжига, поскольку такой режим термической обработки приводит к низким прочностным и коррозионным свойствам.

4. Сварка

12%-ные хромистые стали склонны при сварке к подкалке с возможностью образования трещин в околосварочной зоне и шве. Поэтому обязательным условием при их сварке является применение подогрева, замедленного охлаждения изделия и последующего отпуска сварных соединений [75, 112, 120, 123, 125, 126, 135, 136].

В хромистых сталях без дополнительного легирования уменьшение скорости охлаждения после сварки приводит к значительному росту зерна и снижению пластичности. Склонность к подкалке и росту зерна возрастает с увеличением содержания углерода в стали.

Дополнительное легирование Mo, W, Nb и другими карбидообразующими элементами приводит к тому, что высокохромистые стали становятся менее чувствительны к изменениям параметров термического цикла сварки и менее склонны к росту зерна в околосварочной зоне при сварке [135].

Наиболее хорошие результаты получаются при сварке с подогревом до 300—350° С, как например для стали марки 12X13, а также сталей с дополнительным легированием. При сварке изделий повышенной жесткости с большой толщиной стенки из стали 20X13 температуру подогрева увеличивают до 400° С. Однако высокая температура подогрева может привести к значительному разупрочнению в околосварочной зоне [135].

Во избежание образования трещин возможен непосредственный отпуск соединений с температуры сварочного нагрева, хотя при этом получают пониженные прочностные свойства и ударная вязкость. Поэтому на практике применяют промежуточное охлаждение сварных швов до температуры 100—150° С с выдержкой 1—2 ч (без охлаждения ниже 100° С) с последующим отпуском.

Для этого используются индукторы (Земзин В. Н., Смирнова И. Д., Гонсеровский Ф. Г., Бирюков В. М. [116, с. 159—174]).

Отмечается необходимость применения дополнительной прокатки электродов непосредственно перед сваркой для более полного удаления из покрытия влаги, являющейся одним из основных источников водорода в швах.

Температура отпуска сварных соединений из хромистых сталей после сварки выбирается из условий получения нужной структуры шва и околошовной зоны, необходимых механических свойств и снятия напряжений. Длительность выдержки определяется толщиной сварных швов. На практике необходимый комплекс свойств обеспечивается температурой отпуска 680—760° С, что определяется маркой стали и химическим составом наплавленного металла. Небольшие изменения температуры отпуска могут заметно изменять уровень прочности стали, а в участках высокого отпуска (температура которых выше температуры отпуска основного металла) может происходить дополнительное разупрочнение, приводящее к снижению прочности сварного соединения в целом. Как правило, разрушение образцов с поперечным швом при испытании на растяжение из высокохромистых сталей происходит по участку высокого отпуска [135].

Хромистые стали с содержанием углерода до 0,1% (типа 08Х13), принадлежащие к феррито-мартенситному классу, при сварке не закаляются, поэтому введение подогрева не требуется. В то же время склонность полуферритных нелегированных сталей к росту зерна при высоком нагреве ограничивает возможность применения этих сталей, так как появление в околошовной зоне или в шве крупного зерна снижает вязкость этих участков и приводит к опасности возникновения трещин. Сказанное выше о росте зерна в околошовной зоне или в шве в феррито-мартенситных сталях с низким содержанием углерода можно, по-видимому, также распространить и на легированные хромистые феррито-мартенситные стали, в которых содержание ферритообразующих элементов преобладает над аустенитообразующими элементами, и в структуре наблюдается ~80% структурно свободного феррита.

Таким образом, свойства наплавленного металла в высокохромистых сталях, так же как и основного металла, о чем говорилось ранее, существенно изменяются в зависимости от содержания в них структурно свободного феррита и режима термической обработки.

А. М. Понизовцевым при исследовании влияния W, V, Nb, С, Ti и Cr на структуру и свойства высокохромистых сварных швов было установлено, что высокохромистые швы обладают удовлетворительной пластичностью и ударной вязкостью при достаточно высокой длительной прочности в том случае, если содержание структурно свободного феррита в них не превышает 15%.

Можно считать, что легированные стали, содержащие 8% Cr, более технологичны при сварке, во-первых, потому, что они содержат значительно меньше структурно свободного феррита, а во-вторых, потому, что они имеют более высокую мартенситную точку и, следовательно, менее склонны к образованию трещин.

Для сварки 12%-ных хромистых сталей разработан ряд электродов КТИ-9, КТИ-10 и ЦЛ-32. Электроды КТИ-9 и КТИ-10 обеспечивают композицию наплавленного металла соответственно сталям 15Х11МФ и 15Х12ВНМФ, а электроды ЦЛ-32 — композицию, близкую стали 14Х12В2МФ. При выборе композиций металла шва был использован принцип близости химического состава основного и наплавленного металла.

При выборе электродов при сварке низколегированных сталей этот принцип себя не оправдал, так как наплавленный металл в этом случае имел высокую прочность и низкую пластичность, благодаря чему происходило разрушение.

Для электродов используют также проволоку из аустенитной стали, которая при резком охлаждении с высоких температур не только не упрочняется, а, наоборот, становится весьма вязкой. Это позволяет снять напряжения, возникающие при подкатке зон, близких к сварному шву [112]. При сварке изделий из стали типа 08Х13 без подогрева применяют аустенитные электроды типа Х25Н13 [135].

Список литературы

- Химушин Ф. Ф. Нержавеющие стали. М., «Металлургия», 1967. 798 с. с ил.
- Гудремон Э. Специальные стали. Пер. с нем. Т. I. М., Metallurgizdat, 1959. 952 с. с ил.
- Бернштейн М. Л. Стали и сплавы для работы при высоких температурах. М., Metallurgizdat, 1956. 238 с. с ил.
- Кидин И. Н., Штремель М. А. — «Научные доклады высшей школы», 1959, № 2, с. 165—171.
- Ланская К. А., Кобозева З. Т. — «Специальные стали и сплавы». М., «Металлургия», 1970 (ЦНИИЧМ. Вып. 77), с. 11—18.
- Ланская К. А. Жаропрочные стали. М., «Металлургия», 1969. 247 с. с ил.
- Энтин Р. И., Коган Л. И. — МИТОМ, 1961, № 1, с. 7—11.
- Перкас М. Д., Кардонский В. М. Высокопрочные мартенситно-старееющие стали. М., «Металлургия», 1970. 233 с. с ил.
- Гуляев А. П., Санчук Я. Э. — «Журнал технической физики», 1952, т. XXII, вып. 11, с. 1718—1725.
- Металлография железа. Под ред. Ф. Н. Тавадзе. М., «Металлургия», 1972. 74 с.
- Мосалева Е. Н. — «Жаропрочные материалы для энергомашиностроения». Л., «Машиностроение», 1965 (Труды ЦКТИ. Вып. 53), с. 34—39.
- Golbeck E. W., Rait J. R. — Symposium of High Temperature steels and Alloys for Gas Turbines, London, Special report, 1952, № 43, p. 107—125.
- Либерман Л. Я., Боева А. В. — МИТОМ, 1956, № 6, с. 16—25.
- Левин Е. Е., Мосалева Е. Н. — В кн.: Исследования по жаропрочным сплавам. Т. VII. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 178—187.
- Чижик А. И., Хейн Е. А. — МИТОМ, 1956, № 9, с. 10—17.
- Elmark J. — «Hutnicke listy», 1962, v. 17, № 5, p. 311—318.
- Алферова Н. С. — «Сталь», 1960, № 2, с. 144—148.
- Юферов В. М. — МИТОМ, 1968, № 2, с. 17—20.
- Житков Н. К., Войновский Е. В., Доронин В. М., Топилин В. В. и др. — «Сталь», 1970, № 7, с. 611—613.
- Остренко В. Я., Юферов В. М., Гейко И. К., Тыр В. Р. и др. — «Сталь», 1964, № 8, с. 258—263.
- Федорцов-Лутиков Г. П., Шешенев М. Ф. — МИТОМ, 1956, № 6, с. 2—16.
- Коутски Я. — МИТОМ, 1960, № 6, с. 10—20.
- Schaeffler A. L. — «Metall Progress», 1949, v. 56, № 1, p. 680—681.
- Бидула П. Н., Иодковский С. А., Сащихин Н. Н. — «Литейное производство», 1961, № 6, с. 1—4.
- Schneider H. — «Foundry Trade J.», 1960, v. 108, № 5, p. 556—563.
- Irvine K. J., Growe D. J., Picering F. V. — «J. Iron Steel Inst.», 1960, v. 195, p. 386—405.
- Юферов В. М., Литинский Ю. Д., Линков И. И. — «Сталь», 1970, № 7, с. 643—646.
- Wisniowski H. — DEW Technische Berichte, 1969, Bd 9, N 2, S. 117—133.
- Потак Я. М., Сагалевиц Е. А. — МИТОМ, 1971, № 9, с. 12—16.
- Приданцев М. В., Ланская К. А. Стали для котлостроения. М., Metallurgizdat, 1959. 303 с. с ил.
- Бокштейн С. З. Строение и свойства металлических сплавов. М., «Металлургия», 1971. 496 с. с ил.
- Щербаков В. Н., Кубаткина В. В., Мотова Л. М., Цветкова Г. Н., Ярочкина А. Н. — «Физика металлов и металловедение», 1960, т. 10, вып. 4, с. 622—627.
- Sato T., Nishizawa T. — «J. Japan Inst. Metals», 1960, v. 24, № 7, p. 473—477 (реф. МИТОМ, 1961, № 12, с. 47—48).
- Masumoto T., Takeda S., Imai Y. — «J. Japan Inst. Metals», 1969, v. 33, № 9, p. 1024—1030.
- Ирвин К. Д., Пикеринг Ф. Б. — В кн.: Высоколегированные стали. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1969, с. 75—103.
- Калашников И. С., Константинов В. А., Алексеев М. Ф. и др. — МИТОМ, 1971, № 7, с. 46—49.
- Головань Н. А. — МИТОМ, 1961, № 3, с. 22—24.
- Imai Y., Masumoto T., Maeda K. — «J. Japan Inst. Metals», 1965, v. 29, № 9, p. 860—866.
- Hede A., Aronsson B. — «J. Iron a. Steel Inst.», 1969, v. 207, № 9, p. 1241—1245.
- Лашко Н. Ф., Заславская Л. В., Федотова Л. С. — В кн.: Структура и свойства жаропрочных металлических материалов. М., «Наука», 1973, с. 133—140.
- Gupta V. P., Dhar D. R. — «J. Iron a. Steel Inst.», 1963, v. 201, № 3, p. 213—216.
- Коутски Я., Ежек Я. — МИТОМ, 1962, № 3, с. 29—33.
- Koutsky J., Jezek J. — «J. Iron a. Steel Inst.», 1962, v. 200, № 11, p. 938—943.
- Коутски Я. — МИТОМ, 1967, № 1, с. 15—19.
- Борисов В. П., Юганова С. А. — «Влияние структурных факторов на жаропрочные свойства материалов для энергомашиностроения». М., 1972 (ЦНИИТМАШ. Вып. 107), с. 56—63.
- Andrews K. W. — «J. Iron a. Steel Inst.», 1956, v. 184, part 3, p. 274—286.
- Варли К. В., Горчакова Э. Н., Ланская К. А., Ривлин А. М., Скаков Ю. А. — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1970, № 9, с. 117—121.
- Варли К. В., Ривлин А. М., Горчакова Э. Н., Уманский Я. С. — МИТОМ, 1971, № 2, с. 43—45.
- Меськин В. С. Основы легирования стали. М., «Металлургия», 1964. 684 с. с ил.
- Штейнберг С. С. Металловедение. М., Metallurgizdat, 1961. 598 с. с ил.
- Григорович В. К. Жаропрочность и диаграммы состояния. М., «Металлургия», 1969. 324 с. с ил.
- Ланская К. А., Корешкова А. М. — «Специальные стали и сплавы», М., «Металлургия», 1973 (ЦНИИЧМ. Вып. 2), с. 48—53.
- Ланская К. А., Корешкова А. М. — «Специальные стали и сплавы», М., «Металлургия», 1974 (ЦНИИЧМ. Вып. 3), с. 102—109.
- Гуляев А. П., Емелина В. П. — «Сталь», 1947, № 2, с. 139—143.
- Штейнберг М. М. — «Сталь», 1947, № 12, с. 1107—1110.
- Ильина В. А., Крицкая В. К. — «Проблемы металловедения и физики металлов». М., Metallurgizdat, 1955 (ЦНИИЧМ. Вып. 4), с. 412—418.
- Ланская К. А., Корешкова А. М. — МИТОМ, 1974, № 11, с. 26—29.
- Королев М. Л. Азот как легирующий элемент стали. М., Metallurgizdat, 1961. 162 с. с ил.
- Косма Д., КонстантINESКУ О. — МИТОМ, 1968, № 12, с. 31—34.
- Toshio Fusita — «J. Iron a. Steel Inst. Japan», 1963, v. 49, № 10, p. 1563—1565.

61. Бабаков А. А., Приданцев М. В. Коррозионностойкие стали и сплавы. М., «Металлургия», 1971. 390 с. с ил.
62. Бабаков А. А., Туфанов Д. Г. — «Специальные стали и сплавы». М., Metallurgizdat, 1960 (ЦНИИЧМ. Вып. 17), с. 311—321.
63. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд-во АН СССР. 1960. 590 с. с ил.
64. Кларк К. — В кн.: Коррозия металлов. Т. II. М.—Л., Госхимиздат, 1952, с. 695—701.
65. Новокщенова С. М., Бабаков А. А., Княжева В. М. — «Защита металлов», 1968, т. IV, № 6, с. 665—669.
66. Бокштейн С. З. Структура и механические свойства легированной стали. М., Metallurgizdat, 1954. 278 с. с ил.
67. Брук Б. И., Завьялов А. С. — В кн.: Металловедение, № 11, 1967, Л., «Судостроение», с. 60—67.
68. Жуков А. А. — «Изв. вуз. Машиностроение», 1961, № 10, с. 131—142.
69. Кристал М. А. Механизм диффузии в железных сплавах. М., «Металлургия», 1972. 400 с. с ил.
70. Брук Б. И., Завьялов А. С. — МИТОМ, 1962, № 3, с. 14—18.
71. Кардонский В. М. — МИТОМ, 1970, № 7, с. 2—6.
72. Савицкий Е. М. — МИТОМ, 1958, № 8, с. 2—13.
73. Томпсон, Масгрейв. — В кн.: Германий. Под ред. Д. А. Петрова, М., ИЛ, 1955, с. 5—17.
74. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. Т. I. М., «Металлургия», 1970. 455 с. с ил.
75. Силаев А. Ф., Федорцов-Лутиков Г. П., Шешенев М. Ф. Хромистые жаропрочные стали для энергомашиностроения. М., Metallurgizdat, 1963. 184 с. с ил.
76. Юганова С. А., Нестерова М. Д. — «Структура и свойства жаропрочных материалов». М., Машгиз, 1959 (ЦНИИТМАШ. Кн. 93), с. 217—224.
77. Голиков И. Н., Гольдштейн М. И., Мурзин И. И. Ванадий в стали. М., «Металлургия», 1968. 291 с. с ил.
78. Блантер М. Е. — «Журнал технической физики», 1950, т. 20, вып. 8, с. 1001—1005.
79. Салли А. Ползучесть металлов и жаропрочные сплавы, М., Оборонгиз, 1953. 291 с. с ил.
80. Шешенев М. Ф., Игнатова И. В. — «Структура и свойства новых жаропрочных материалов». М., Машгиз, 1962 (ЦНИИТМАШ. Кн. 105), с. 114—124.
81. Еднерал А. Ф., Перкас М. Д. — ФММ, 1968, т. 26, вып. 5, с. 836—845.
82. Перкас М. Д., Грузин П. Л., Еднерал А. Ф. и др. — МИТОМ, 1972, № 10, с. 2—10.
83. Wray P. R. — «Materials a. Methods», 1951, v. 34, VIII, № 2, p. 57—60.
84. Wardgett W. E., Reeve L. — «Iron a. Steel», 1949, v. 22, № 13, p. 582—587.
85. Борисов В. Т., Голиков В. М., Любов Б. Я. — «Изв. АН СССР. ОТН», 1956, № 10, с. 37—47.
86. Борисов В. Т., Голиков В. М., Щербединский Г. В. — «Проблемы металлургии и физики металлов». М., Metallurgizdat, 1962 (ЦНИИЧМ. Вып. 26), с. 501—521.
87. Архаров В. И. — «Труды ИФМ», вып. 14. М., Изд-во АН СССР, 1954, с. 16—25.
88. Архаров В. И., Якутович В. М. — «Труды ИФМ», вып. 19, М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 7—21.
89. Ланская К. А., Каменская Н. И. — МИТОМ, 1973, № 6, с. 5—8.
90. Ланская К. А., Каменская Н. И., Лютцау В. Г. — ФММ, 1972, т. 34, № 1, с. 118—122.
91. Крянин И. Р., Миркин И. Л., Трусов Л. П. — МИТОМ, 1967, № 8, с. 8—19.
92. Рахштадт А. Г. Пружинные стали и сплавы. М., «Металлургия», 1971. 496 с. с ил.
93. Боровский И. Б., Гуров К. П., Миллер Ю. Г. — ДАН СССР, 1958, т. 118, № 2, с. 280—283.
94. Ланская К. А., Каменская Н. И., Файвилевич Г. А., Бутнева Н. И. — МИТОМ, 1972, № 10, с. 43—45.
95. Браун М. П., Тихоновская Л. Д., Матюшенко Н. И. — В кн.: Исследования по жаропрочным сплавам. Т. X. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 207—213.
96. Браун М. П. — В кн.: Структура и свойства жаропрочных металлических материалов. М., «Наука», 1973, с. 159—167.
97. Масленков С. Б. — «Специальные стали и сплавы». М., «Металлургия», 1970 (ЦНИИЧМ. Вып. 77), с. 7—11.
98. Приданцев М. В. Влияние примесей и редкоземельных элементов на свойства стали. М., Metallurgizdat, 1962. 205 с. с ил.
99. Николаев А. С. — «Сталь», 1965, № 2, с. 1120—1122.
100. Ланская К. А., Кобозева З. Т. — МИТОМ, 1974, № 6, с. 58—61.
101. Рычков А. П., Ланская К. А., Тюрин Е. И. — «Сталь», 1973, № 10, с. 930—932.
102. Редкоземельные металлы в сплавах. Киев—Одесса, Изд-во АН УССР, 1969 (Институт проблем литья. Кн. III), 195 с.
103. Терехова В. Ф., Савицкий Е. М. Иттрий. М., «Наука», 1967. 158 с. с ил.
104. Маркова И. А., Терехова В. Ф., Савицкий Е. М. — В кн.: Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. М., «Наука», 1964, с. 124—128.
105. Коллинз Д. Ф., Калкинз В. П., Макгерти Д. А. — «Проблемы современной металлургии», 1960, № 2 (50), с. 96—107.
106. Конторович И. Е. Термическая обработка стали. М., Metallurgizdat, 1945. 452 с. с ил.
107. Орлова Г. М., Ипатьев В. В. — «Журнал прикладной химии», 1956, т. XXIX, № 6, с. 819—828.
108. Ордина З. Г. — МИТОМ, 1960, № 6, с. 46—47.
109. Либерман Л. Я., Пейсисхес М. И. Справочник по свойствам сталей, применяемых в котлостроении. М.—Л., Машгиз, 1958. 408 с. с ил.
110. Гецов Л. Б., Айбиндер М. С., Баркан Е. М. — МИТОМ, 1964, № 4, с. 11—14.
111. Попов А. А., Попова Л. Е. Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита (справочник термиста). Москва—Свердловск, Машгиз, 1961. 430 с. с ил.
112. Коломбье Л., Гохман И. Нержавеющие и жаропрочные стали. Пер. с франц. М., Metallurgizdat, 1958. 479 с. с ил.
113. Селяво А. Л., Попова Н. М., Заславская Л. В., Соловьева Г. Г. — МИТОМ, 1961, № 11, с. 36—40.
114. Михайлов-Михеев П. Б. Справочник по металлическим материалам турбино- и моторостроения. М.—Л., Машгиз, 1961. 838 с. с ил.
115. Михайлов-Михеев П. Б. Металл газовых турбин. М.—Л., Машгиз, 1958. 351 с. с ил.
116. Свойства материалов, применяемых в турбостроении и методы их испытаний. № 9. М.—Л., Машгиз, 1962. 286 с.
117. Попова Н. Н., Калашникова М. Л. — МИТОМ, 1962, № 10, с. 63—64.
118. Шешенев М. Ф., Иодковский С. А., Борисов В. П., Мурин Ф. В., Синельников М. И. — В кн.: Труды ЦНИИТМАШ № 87—88, М., 1969, с. 79—83.
119. Шешенев М. Ф., Куманин В. И., Школьников Б. Э. — МИТОМ, 1973, № 6, с. 8—10.
120. Богушевский С. Ф., Вивсик С. Н., Лазарь Е. С. — «Автоматическая сварка», 1964, № 9, с. 28—35.

121. Мерлина А. В., Борздыка А. М. — МИТОМ, 1968, № 6, с. 39—42.
122. Петропавловская З. Н., Борздыка А. М., Мерлина А. В. — МИТОМ, 1962, № 7, с. 34—37.
123. Богушевский С. Ф. — «Автоматическая сварка», 1969, № 11, с. 39—42.
124. Сенина Т. В., Чечель Л. А., Ланская К. А., Горчакова Э. Н. и др. — «Сталь», 1973, № 3, с. 269—271.
125. Шоршоров М. Х. Металловедение сварки стали и сплавов титана. М., «Наука», 1965. 335 с. с ил.
126. Мацнев Э. П. — «Сварочное производство», 1970, № 1, с. 23—24.
127. Забалуев И. П. — «Сталь», 1958, № 11, с. 1003—1004.
128. Хасин Г. А., Посысаева Л. И., Вачугов Г. А., Алексеев М. Ф. и др. — «Сталь», 1963, № 11, с. 1034—1036.
129. Латаш Ю. В., Медовар Б. И. Электрошлаковый переплав. М., «Металлургия», 1970. 239 с. с ил.
130. Ключев М. М., Топилин В. В., Войновский Е. В. — «Автоматическая сварка», 1962, № 5, с. 44—48.
131. Топилин В. В., Ключев М. М., Максимович Б. И. — Бюллетень ЦНИИЧМ, 1961, № 10 (414), с. 43—41.
132. Топилин В. В., Ключев М. М., Войновский Е. В., Доронин В. М., Розанов Д. П. — «Сталь», 1963, № 9, с. 805—809.
133. Хасин Г. А., Вачугов Г. А., Менушенков П. П., Посысаева Л. И., Медовар Б. И., Максимович Б. И. — «Автоматическая сварка», 1963, № 9 (126), с. 78—81.
134. Голиков И. Н. Дендритная ликвация в стали. М., Metallurgizdat, 1958. 206 с. с ил.
135. Петров Г. Л., Земзин В. Н., Гонсеровский Ф. Г. Сварка жаропрочных нержавеющей сталей. М., Машгиз, 1963. 246 с. с ил.
136. Шоршоров М. Х., Белов В. В., Земзин В. Н., Смирнова И. Д. — «Сварочное производство», 1959, № 9, с. 6—10.

Ксения Алексеевна Ланская

**ВЫСОКОХРОМИСТЫЕ
ЖАРОПРОЧНЫЕ СТАЛИ**

Редактор издательства А. А. Сальников Художественный редактор Г. А. Жегин
Технический редактор Н. А. Сперанская Корректоры: В. Б. Левин, Ю. И. Королева
Переплет художника А. Г. Свердлова

Сдано в набор 23/X 1975 г. Подписано в печать 21/V 1976 г. Т-10936.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆ Бумага типографская № 1 Печ. л. 13,5 Уч.-изд. л. 14,98
Тираж 5000 экз. Заказ 664 Изд. № 2758 Цена 93 коп.

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10