

М06. более высокую коррозионную стойкость в электролите. Медь вакуумной плавки имеет более низкие показатели межкристаллитной коррозии, а также пониженную на 20-25% скорость общей коррозии. Микролегированная медь с содержанием иттрия 0,02-0,03% не проявляет склонности к межкристаллитной коррозии и при содержании иттрия 0,015-0,02% имеет в 3-4 раза более низкую скорость общей коррозии, чем медь марки М06.

УДК 699.11

КАЧЕСТВО МЕТАЛЛА И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ПРЕЖДЕВРЕМЕННЫХ РАЗРУШЕНИЙ

А.М. Паришин

Санкт-Петербургский государственный технический университет

Н.В. Камышанченко

Белгородский государственный университет

И.М. Неклюдов

НИЦ «Харьковский физико-технический институт»

Рассмотрим сначала общие вопросы работоспособности конструкционных материалов. Изучение причин преждевременного разрушения изделий свидетельствует о весьма сильном влиянии равномерности распада твердых растворов на работоспособность конструкционных материалов в условиях эксплуатации [1-3]. Равномерность распада приводит к созданию в матрице относительно правильного чередования частиц карбидов и интерметаллидов, т. е. к образованию типа микрорешеток из этих фаз (рис.1). При таком распаде твердый раствор в процессе температурно-временных или температурно-скоростных циклов под нагрузкой все время остается относительно изотропным и обеспечивает возможность протекания пластической деформации.

Равномерное распределение первичных фаз и высокие однородность и плотность зарождения вторичных фаз являются необходимым, но не единственным условием, обеспечивающим ослабление повреждаемости материала. Другим важным структурным фактором, определяющим сопротивляемость зарождению и развитию трещин, является объемная дилатация на границе раздела "формирующаяся фаза – матрица",

Библиографический список

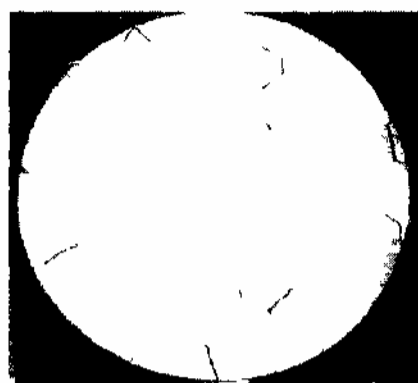
1. Приданцев М.В. Влияние примесей и редкоземельных элементов на свойства сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962. – С.207.
2. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – С.428.
3. Коррозия. Справочник. Пер. с англ. /Под ред. Шрайера. – М.: Металлургия, 1981 – С.632.
4. Шевченко С.В. и др. Исследование влияния микродобавок химически активных элементов и разработка меди с заданными свойствами. – Харьков. УкрИНТЕИ, №0194V025160, 1996. – С.35.

предопределяющая появление упругоискаженных (растянутых и сжатых) областей в матрице, глубину их распространения и уровень напряжений.

Учитывая вышесказанное, прочность и пластичность сплавов должны определяться не только степенью равномерности и упорядочения выделяющихся фаз, их формой и концентрацией, расстоянием между частицами, способностью их к коагуляции, но и величиной объемной дилатации, обусловленной концентрационным и размерным несоответствиями между матрицей и формируемым состоянием фазы в инкубационном периоде распада: от начала зарождения (появление сегрегатов) до потери когерентности (появление обособленной фазы) [1, 2].

Таким образом, легированность твердого раствора является доминирующим фактором в работоспособности материала, ибо твердо-растворное упрочнение и дисперсионное твердение действуют в большей мере тогда, когда именно легирующие элементы находятся в твердом растворе.

Сопротивляемость зарождению и развитию трещин находится в функциональной зависимости от удельного количества фаз,



а) исходное состояние (1100 °С, 1 ч, вода, сталь марки 08X18H10T) × 100.



б) единичные выделения на границе зерен карбидов $Cr_{23}C_6$ (сталь марки 08X18H10T, 800 °С, 30 мин) × 800



в) однородное выделение фазы Ni_3Ti в сплаве марки XH77TЮP на границе и внутри зерен (850 °С, 5000 ч) × 1500



г) однородные и грубые межзеренные скопления интерметаллида Ni_3Ti в сплаве марки XH77TЮP (700 °С, 2500 ч) × 9000

Р и с 1 Вид микроструктуры в аустенитных сталях и сплавах и влияние температурно-временных факторов на кинетику и однородность распада.

приходящихся на единицу длины границы зерна (или фрагмента). В таком случае преждевременное (не расчетное) хрупкое разрушение свидетельствует о недопустимом при определенных температурно-временных или температурно-деформационных циклах снижении пластичности, когда металл в конструкции уже не может более снимать перенапряжения и они становятся соизмеримыми с прочностью. Это будет способствовать продвижению или катастрофическому росту имеющейся (допустимой) трещины или ее зарождению и недопустимому развитию во времени. Таким образом, исчерпание пластичности является определяющим фактором в работоспособности изделий и их надежной эксплуатации. Изотропность механических свойств при этом, уменьшая локализацию повреждаемости, способствует повышению сопротивляемости развитию трещин [1, 2, 4].

Следует сказать также о значении легированности твердого раствора, его пересыщенности и зарождении и росте вторичной

фазы с учетом многостадийности распада твердого раствора и его устойчивости при температурно-временных условиях.

Теперь коснемся некоторых особенностей работоспособности жаропрочных и теплоустойчивых коррозионно-стойких материалов.

О пригодности конструкционных материалов к конкретным условиям службы различных энергетических установок обычно судят по комплексу характеристик, полученных при изучении ползучести, длительной прочности и пластичности и релаксации напряжений в интервале возможных рабочих температур, коррозионной стойкости и жаростойкости в рабочих средах, усталости в условиях циклических нагрузок, тепло-смен и контакта с рабочими средами.

Однако уже опыт эксплуатации теплоэнергетического оборудования тепловых станций показал, что принятый комплекс исследований недостаточно полно оценивает сопротивляемость изделий разрушению в процессе их службы. Известно много

случаев разрушений изделий, несмотря на то, что принятые материалы удовлетворяли всем требованиям. Безусловно, нужно учитывать, что уже в процессе конструирования, изготовления и эксплуатации происходит "деградация" гарантированных свойств металла в конструкции. Причины ее – нерациональное оформление узлов, неизученность отдельных вопросов конструктивной прочности, появление механических и сварочных повреждений, неоптимальная технология изготовления конструкций (перерезание волокон, чрезмерные натяги, значительный наклеп при отсутствии окончательной термической обработки и др.), перегревы металла, невыполнение требований по поддержанию водного режима, попадание хлорсодержащих сред на наружные нерабочие поверхности изделий и т. д.

Таким образом, в реальных условиях эксплуатации сопротивляемость разрушению узлов и конструкций в результате наложения указанных факторов может резко понижаться, несмотря на "оптимальные", казалось бы, запасы прочности, принятые при конструировании [1].

Конструкционные материалы ядерных энергетических установок в сравнении с материалами традиционных энергетических установок работают в более сложных условиях, так как нейтронное облучение ускоряет процессы ползучести, усиливает временную зависимость прочности, резко снижает деформационную способность при умеренных (20-450 °С), высоких (500-800 °С) и, особенно, сверхвысоких (выше 800 °С) температурах, снижает сопротивляемость коррозии, а также при накоплении определенной дозы нейтронов вызывает порообразование и радиационное распухание. В результате ядерных реакций в материалах образуются газообразные примеси (гелий, водород), способствующие проявлению гелиевого охрупчивания, водородной хрупкости и газового распухания. Существенное влияние на сопротивляемость конструкционных материалов разрушению могут оказывать негазовые продукты ядерных реакций, особенно если их содержание в твердом растворе выше предела растворимости [2, 4, 5].

К числу обязательных требований в сталях и сплавах для оборудования первого контура атомных энергетических установок относились и их высокая сопротивляемость общей (равномерной) коррозии язвобразованию и межкристаллитной коррозии. Позже, в связи с обнаружением процессов коррозионного растрескивания в аустенитных хромоникелевых сталях, борьба с этим явлением стала основой, определяющей работоспособность многих узлов ядерных энергетических установок.

Следует считать, что зарождение новой избыточной фазы происходит не мгновенно, а требуется определенное, иногда очень длительное, время для выделения этой фазы. Эти процессы, по-видимому, присущи всем пересыщенным твердым растворам, но развитие их с учетом температурно-временных факторов различно, т. е. в одних сталях они сильно выражены (например, дисперсионно-твердеющие стали и сплавы), а в других – более слабо (стали типа 18-8 и др.). При этом наиболее важны процессы, которые происходят внутри твердого раствора, т. е. до обособления и коагуляции избыточной фазы.

Таким образом, при распаде твердого раствора именно в нем происходят основные структурные превращения, т. е. равномерность зарождения фаз, величина и знак структурных напряжений и др. [1, 2].

Распад твердого раствора весьма сложен, и при этом следует учитывать не только качественные стороны процесса (например, построение температурно-временной диаграммы), но и количественные явления, определяющие интенсивность распада, величину и знак напряжений, место зарождения вторичных фаз, их количество и т. д.

Следовательно, структурные превращения, протекающие на различных стадиях распада твердых растворов, усиливаемые или индуцируемые радиацией, оказывают определяющее влияние на эффекты нейтронного (и ионного) облучения. Изменение служебных свойств конструкционных материалов в процессе облучения определяется характером взаимодействия дислокационной структуры, плотностью и равномерностью распределения дислокаций, изменяющихся в процессе облучения, с простыми и

сложными комплексами радиационных дефектов и структурных образований, также изменяющихся во времени (от зарождения сегрегатов вторичных фаз до их обособления и коагуляции). При этом еще раз следует отметить важность равномерности распада твердых растворов и величины объемной дилатации на границе раздела "формирующаяся фаза – матрица", предопределяющих появление упругоискаженных областей в матрице, глубину их распространения и уровень напряжений [1].

После предварительного анализа рассмотрим важность структурных превращений (на различных этапах распада твердых растворов) и сопутствующих им явлений на примерах подавления или ослабления радиационного распухания.

Вследствие более сильного взаимодействия межузельных атомов с дислокациями и другими структурными несовершенствами и большей их подвижности в кристаллической решетке (наличие преференса) они быстрее уходят на стоки, чем вакансии. Присоединяясь к структурному дефекту (кроме пор и дислокационных петель), межузельные атомы достраивают существующие атомные плоскости кристалла, вызывая распухание. Нескомпенсированные вакансии в определенной температурной области образуют зародыши, развивающиеся со временем в поры [2, 4].

Замедление ухода дефектов на стоки лежит в основе механизма захвата точечных радиационных дефектов когерентными поверхностями раздела. Образование вокруг дислокаций примесных атмосфер и снижение дефектов упаковки при легировании сопровождается релаксацией упругих напряжений вокруг них и уменьшением эффекта предпочтения взаимодействия с межузельными атомами, что может способствовать усилению рекомбинации разноименных точечных дефектов. Эти механизмы, разработанные преимущественно для аустенитных хромоникелевых сталей типов 18–8 и 15–15, учитывают, как правило, только состояние исходного твердого раствора без учета развития в нем структурных изменений во времени при различной температуре. Как известно, такие подходы не обеспечили существенного повышения сопротивляемости

материалов радиационному распуханию. Их можно отнести к так называемому твердо-растворному упрочнению, когда решетка расширяется (вольфрам, молибден и др.) или сжимается (кремний и др.) в зависимости от принципов легирования твердого раствора.

В действительности все твердые растворы имеют переменную растворимость в зависимости от температурно-временных факторов, которые могут усиливаться или индуцироваться нейтронным или ионным воздействием. Это значит, что определяющее влияние на повышение способности твердых тел к рекомбинации разноименных радиационных точечных дефектов оказывает не концентрационное и размерное несоответствие, создающееся в объемах исходных твердых тел при определенном их легировании (твердорастворное упрочнение), а несоответствие при распаде пересыщенных (метастабильных) твердых растворов, а также интенсивность их распада.

Для подавления радиационного распухания необходимо в сталях и сплавах с помощью легирования обеспечить развитый непрерывный однородный распад твердого раствора с сильно выраженным инкубационным периодом с определенной величиной объемной дилатации на границе раздела "формирующаяся фаза – матрица", а также распадов типа упорядочения К-состояния, расслоения твердых растворов и др. Возникающие при таком распаде развитые сильные поля структурных напряжений оказываются способными перераспределять потоки разноименных точечных дефектов, ослаблять или подавлять миграцию межузельных атомов на опасные структурные стоки (экранировать их) и обеспечивать возможность их рекомбинации с вакансиями. При "сильном" распаде (развитое дисперсионное твердение) расстояние между вторичными фазами меньше, чем между дислокациями, и в связи с этим происходит преимущественно экранирование краевых дислокаций. В данном случае обеспечивается более полная рекомбинация радиационных дефектов, и радиационное распухание при этом незначительно. Если допустить "меньшую" рекомбинацию, будет происходить некоторое

распухание, обеспечивающее лучшую технологичность.

Дисперсионное твердение (как уже отмечалось), обеспечивая большую структурную рекомбинацию, дает одновременно и большее упрочнение. Это значит, что дисперсионное упрочнение есть мера и радиационного распухания.

Эти взгляды и концепции авторов легли в основу принципов легирования и создания конструкционных материалов с малой склонностью к радиационному распуханию при удовлетворительной технологичности [1–5]. На рис.2 приведены аустенитные хромоникелевые стали и сплавы с высокой склонностью к радиационному распуханию (стали с твердорастворным упрочнением), представлены и наши разработки – довольно устойчивые к распуханию сплавы (лежат ниже допустимой величины).

К наиболее перспективным конструкционным материалам первой стенки и других основных конструкций термоядерного реактора следует отнести аустенитные хромоникелевые твердорастворноупрочняемые стали. Однако им свойственны низко- и высокотемпературное охрупчивание, радиационное распухание, проявление склонности к коррозионному растрескиванию, распыление и другие негативные эффекты нейтронного (и ионного) воздействия.

Повышение качества исходной аустенитной стали, уменьшение общего количества и более равномерное распределение неметаллических включений, а также различных первичных и вторичных фаз, безусловно, будет способствовать более изотропному состоянию конструкционного материала. В этом случае все объемы металла будут воспринимать внешние и внутренние нагрузки, а также уменьшатся локализации деформации и различие в сопротивляемости зарождению трещин у поверхностей раздела и самом зерне. В таком состоянии металл слабее будет ухудшать свои свойства при нейтронном облучении.

Из аустенитных хромоникелевых сталей наибольшее распространение получили стали типа X18H9T (стали марок 08X18H9T, 08X18H10T, 12X18H12T и т. д.). Эти конструкционные материалы относительно жаростойки и жаропрочны, имеют высокое сопротивление общей коррозии и коррозионному растрескиванию, при оптимальном легировании не склонны к межкристаллитной коррозии, относительно устойчивы к язвобразованию и щелевой коррозии, а также могут быть использованы при низких и криогенных температурах. Аустенитные стали типа 18–8 довольно технологичны, т. е. удовлетворительно деформируются при вы-

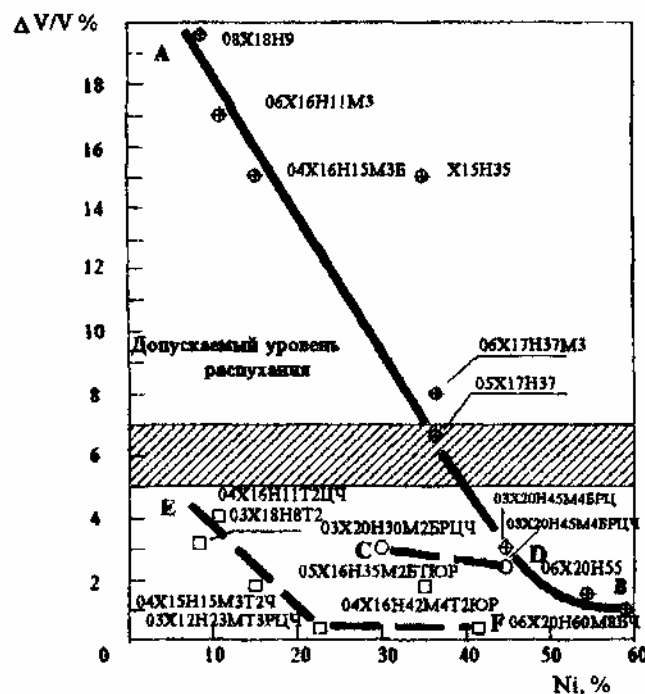


Рис. 2. Структура и радиационное распухание сталей и сплавов с ОЦК- и ГЦК-решетками.

соких температурах (ковка, штамповка, прошивка и т. д.), а также выдерживают холодную гибку, развальцовку, правку и т. д. Эти стали хорошо свариваются.

Однако этим сталям свойственно выкрашивание карбидов титана TiC, нитридов титана TiN или его карбонитридов Ti(C, N). Это связывается как с неблагоприятным расположением карбидов (строчечность карбидов, скопления карбидов и др.), так и с низкой сцепляемостью их с матрицей. В местах скопления карбидов титана и ниобия или их карбонитридов, как правило, имеются микротрещины, что приводит не только к снижению вязкопластических свойств аустенитных материалов при относительно пластичной матрице, но и к потере газоплотности (особенно тонкостенных конструкций) и выкрашиванию карбидов, т. е. к ухудшению чистоты содержимого, "отравлению" его.

Удаление титана, как известно, не является сложной задачей. Однако нестабилизированная титаном сталь склонна к межкристаллитной коррозии вследствие образования карбидов хрома типа Cr₂₃C₆. Последнее требует почти полного удаления углерода. Указанное является довольно сложной проблемой. Так, за период с 1958 г. по настоящее время минимальное содержание углерода в аустенитных хромоникелевых сталях и сплавах уменьшилось с 0,08 до 0,02 %. Это достигалось как чистотой матрицы (железа), так и легирующими элементами, а также применением специальных видов вакуумных переплавов.

Предотвращение попадания азота в сталь неизбежно требует защиты, т. е. исключения контакта жидкого металла с воздухом, применения чистых шихтовых материалов и специальной технологии выплавки.

Качество металла и его рабочих поверхностей также зависит от содержания сульфидов, оксидов, фосфидов и легкоплавких примесей. Они не только ухудшают чистоту металла, но и способствуют его легкоплавкости, повышают анизотропность (например, между телом зерна и его границами). Направленное распределение неметаллических включений и легкоплавких двойных и тройных эвтектик делает материалы невакуумноплотными вдоль направления проката. Это

особенно опасно для тонкостенных конструкций вакуумной техники, ядерной энергетики и различных специальных сосудов.

Приведенное показывает неизбежность применения вакуумной выплавки (вакуумно-дуговой переплав, вакуумно-индукционная выплавка, вакуумное выращивание, электронно-лучевой переплав, плазменная выплавка и т.д.). Не рассматривая металлургические аспекты и трудности в получении кондиционного и относительно дешевого материала, тем не менее следует отметить, что применение одного из указанных способов вакуумного переплава для достижения описанных требований неэффективно. Необходимо, как минимум, двойной вакуумный переплав. Но это приводит к увеличению расхода металла, применению чистых шихтовых материалов, задолженности технологического оборудования, усложнению металлургического процесса и др., т. е. к значительному удорожанию полуфабриката.

Снижение содержания углерода способствует увеличению количества δ-феррита и появлению мартенсита при операциях холодной пластической деформации и при охлаждении до низких и криогенных температур. Этот элемент, как и азот, является сильным аустенитообразующим элементом. Отсутствие или значительное уменьшение его может быть компенсировано только никелем или марганцем. Марганец более слабый аустенизатор, чем никель, и заметно понижает сопротивляемость общей коррозии. Описанное показывает, что повышение стабильности коррозионно-стойкой аустенитной стали неизбежно требует увеличения содержания в ней никеля до 13–14 %.

Применение одинарного, двойного и даже тройного вакуумного переплава безусловно улучшает качество металла. Однако при этом будут заметно дороже полуфабрикаты. Возможность использования высококачественной металлургии будет в итоге определяться деградацией свойств металла в конструкции и его работоспособностью.

Разработанная нестабилизированная титаном с весьма низким содержанием углерода (0,08 % C) коррозионно-стойкая двойного вакуумного переплава сталь 01X18H14ВИ+ВД найдет широкое применение

ние в промышленности, в частности в ядерной и термоядерной энергетике, как высококачественный конструкционный материал. Он более изотропен, газоплотен, меньше загрязняет рабочее пространство и одновременно является материалом, не склонным к межкристаллитной коррозии (вследствие весьма низкого содержания углерода).

Для улучшения технологичности, механических и коррозионных свойств сталь может быть дополнительно легирована иттрием (0,02–0,08 %) и цирконием (0,1–0,3 %) [2].

По радиационной повреждаемости сталь 01X18H14ВИ+ВД не может быть хуже обычных сталей типа 18–8 или 15–15. Следует полагать, что она будет меньше подвержена радиационному распуханию, так как в ней практически подавлено неоднородное карбидное, преимущественно граничное, выделение, а σ -фаза будет сравнительно однородно обособляться внутри зерен [2].

В таком случае создание особо чистого материала с минимальным количеством неметаллических включений и с отсутствием первичных карбидов, нитридов или карбонитридов титана или ниобия и их равномерным распределением обеспечивает меньшую деградацию свойств металла в изделии, предотвращает локализацию деформации, уменьшает критическую плотность дислокаций (в местах скопления первичных и вто-

ричных фаз и др.) и обеспечивает высокую работоспособность изделий.

Заключение. Следует отметить, что получение высококачественного материала, каким является аустенитная хромоникелевая сталь двойного вакуумного переплава, неизбежно предотвратит локализацию пластической деформации различных дефектов и их скоплений, что дает возможность более полного использования и реализации равномерного удлинения. Отмеченные факторы безусловно доминируют при решении проблемы создания надежных материалов.

Библиографический список

1. Паршин А.М. Структура, прочность и пластичность нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов, применяемых в судостроении. – Л.: Судостроение, 1972. – 288 с.
2. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сталей и сплавов. – Челябинск: Металлургия, 1988. – 656 с.
3. Станюкович А.В. Хрупкость и пластичность жаропрочных материалов. – М.: Металлургия, 1967. – 199 с.
4. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.П. Радиационные дефекты и распухание металлов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 293 с.
5. Неклюдов И.М., Камышанченко Н.В. Структурные аспекты радиационного упрочнения материалов // Научные ведомости БГПУ. – 1996. – № 1. – С. 18–33.

УДК 669.14:621.74.042-982:621.774.35

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ РЗМ И УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА МИКРОХИМИЧЕСКУЮ НЕОДНОРОДНОСТЬ АУСТЕНИТНЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

В.М. Амоненко, А.Ф. Ванжа, И.М. Неклюдов

г. Харьков, ННЦ «Харьковский физико-технический институт»

Проведен сравнительный анализ влияния микролегирувания РЗМ и способов выплавки на величину микрохимической неоднородности аустенитных нержавеющей радиационностойких сталей, полученных традиционным двухступенчатым способом, включающим вакуумную индукционную выплавку и вакуумный дуговой рафинирующий переплав (ВИП+ВДП), и вакуумным центробежным литьем (ВЦБЛ). Показано, что микролегирувание в сочетании с прогрессивными способами выплавки уменьшает величину микрохимической неоднородности аустенитных нержавеющей сталей и улучшает их механические свойства.

Проблема повышения долговечности и работоспособности атомных реакторов свя-

зана с улучшением качества металла и обеспечением повышенного сопротивления