

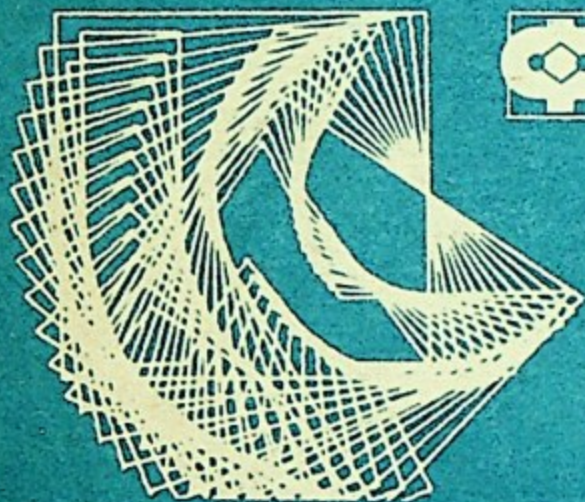
621.039

К 17
МФТИ

К

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Б. А. Калинин И. И. Чернов Г. Н. Шишкин



ФАКУЛЬТЕТ
ТЕХНИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ

**ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРА
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ**

МОСКВА 1989

621.039

K 17

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО НАРОДНОМУ ОБРАЗОВАНИЮ

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Б.А. Калинин И.И. Чернов Г.Н. Шишкин

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРА
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Утверждено
редсоветом института
в качестве учебного пособия

БИБЛИОТЕКА
МИФИ

О/Н } ЯИ
О/Н } ЯИ

Москва 1989

00166032

110

621.039.53:669.017.11 (075)

УДК 669.018.4

Калин Б.А., Чернов И.И., Шишкин Г.Н. Диаграммы состояния и структура конструкционных материалов ядерных реакторов. М.: МИФИ, 1989. — 84 с.

Учебное пособие содержит часть лекционного курса "Конструкционные материалы ядерных реакторов", читаемого для студентов специальности 0410 и слушателей ФПК. Рассмотрены основные механизмы упрочнения металлов и сплавов, диаграммы состояния главных компонентов сталей и сплавов, используемых в реакторостроении, основные виды и характеристики упрочняющих фаз, диаграммы распада и структура реальных сталей и сплавов аустенитного класса, применяемых в ядерных реакторах и перспективных в качестве конструкционного материала для термоядерных реакторов будущего; даны основные понятия теории термической обработки, виды используемых термообработок и области их применения, связь структуры и свойств материала.

Пособие предназначено для студентов и аспирантов, специализирующихся в области физики металлов и металлостроения, а также может быть полезным для специалистов, работающих в данной области.

1-450
1-73ек

©

Московский
инженерно-физический
институт, 1989 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Надежность работы и экономичность ядерных реакторов (ЯР) (и термоядерных (ТЯР) — в будущем) во многом определяется надежностью конструкционных материалов. Требования, предъявляемые к материалам, работающим при воздействии высокой температуры, больших нагрузок (часто знакопеременных), агрессивной среды, реакторных излучений и т.д., весьма высоки, многочисленны и разнообразны. Эти материалы должны обладать необходимым комплексом механических характеристик, в первую очередь — жаропрочностью, хорошими технологическими свойствами и целым рядом других свойств. Ни один из известных конструкционных материалов полностью не удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к реакторным материалам. Жаропрочные аустенитные нержавеющие стали и никелевые сплавы на сегодняшний день имеют достаточно хорошее сочетание главных свойств конструкционных материалов активной зоны реакторов на быстрых нейтронах и первой стенки ТЯР, в связи с чем они широко используются в действующих и строящихся ЯР, считаются одними из перспективных для ТЯР будущего.

В настоящее время в различных вузах страны читаются лекционные курсы о свойствах конструкционных материалов ЯР, однако отсутствуют данные о свойствах и структуре реальных сталей и сплавов аустенитного класса, применяемых в реакторостроении, а имеющиеся сведения разбросаны по многим советским и зарубежным периодическим изданиям и монографиям и труднодоступны для студентов, изучающих данный курс.

В связи с этим целью настоящего учебного пособия явилась систематизация структур и диаграмм распада конкретных сталей и сплавов, широко используемых в ядерном реакторостроении и являющихся перспективными для разрабатываемых ТЯР. Это — американские стали типа *AISI* 316, советские аустенитные стали типа 18-9, 16-15, 15-35 и никелевые сплавы типа 20-45. Кроме того, даны общие сведения об основных видах упрочнения металлов и сплавов, рассмотрены основные положения теории термической обработки, виды используемых термообработок и области их применения, разобраны диаграммы состояния главных компонентов аустенитных сталей и сплавов, рассмотрены основные виды и свойства упрочняющих фаз, связь структуры со свойствами материала.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ВНИИНМ профессору Ю.Н. Сокурскому и старшему научному сотруднику В.С. Агееву за предоставление электронно-микроскопических снимков структуры состаренной стали 06X16XH15M3Б.

Глава I. ВИДЫ УПРОЧНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

1. Понятия о прочности конструкционных материалов

Условия работы многих деталей и узлов современных аппаратов и механизмов предъявляют все возрастающие требования к *прочности* конструкционных материалов, т.е. способности их сопротивляться пластической деформации и разрушению под действием внешних нагрузок. Высокопрочные материалы должны иметь не только высокие значения предела прочности (σ_B), предела текучести (σ_T или $\sigma_{0,2}$) и т.д., но также обладать определенной пластичностью (δ , ψ), вязкостью (характеризуется коэффициентом интенсивности напряжений при плоской деформации K_{IC}) и др. Особо высокие требования предъявляются к материалам ядерных установок и реакторов (в будущем — ТЯР), работающих при высоких температурах, причем часто в условиях циклирования температуры и знакопеременных нагрузок. В этом случае прочность изделия будет характеризоваться пределом длительной прочности (σ_D), пределом ползучести (σ_{PM}), пределом термической усталости ($\sigma_{T,y}$), пределом выносливости (σ_R) и т.д. При таких условиях говорят о *надежности* сплава в конструкции, которая не может быть оценена какой-либо одной характеристикой механических свойств, находящихся в корреляции с эксплуатационной прочностью изделия или конструкции.

Среди конструкционных сталей хорошим сочетанием собственно (кратковременной) прочности (σ_B или σ_T) и вязкости разрушения (K_{IC}) обладают (в порядке убывания свойств):

метастабильные аустенитные стали;

стали со сверхмелким зерном;

стали после термомеханической обработки;

мартенситостареющие стали;

конструкционные легированные стали (с 0,3 — 0,6% С) после закалки и отпуска;

низколегированные малоуглеродистые стали (с < 0,2% С) в горячекатаном (или нормализованном) состоянии;

эвтектоидные стали со структурой пластинчатого перлита.

Одним из важнейших требований, предъявляемых к сталям и сплавам, работающим при повышенных температурах и значительных напряжениях, является высокая *жаропрочность*, которая представляет собой способность материала сопротивляться деформации и разрушению длительное время в области высоких температур. Основными характеристиками являются предел *длительной прочности* (σ_D) — напряжение, вызывающее разрушение при определенной температуре за данный отрезок времени, и *предел ползучести* (σ_{PM}) — напряжение, вызывающее заданную скорость деформации при данной температуре. Например, $\sigma_{10000}^{650^\circ C} = 50 \text{ МПа}$ означает, что на-

пряжение, вызывающее разрушение данного материала при 650°C за 10000 ч, равно $\sigma_{\text{д}} = 50$ МПа; $\sigma_{\text{д}}^{700^{\circ}\text{C}} = 130$ МПа означает, что напряжение, вызывающее суммарную деформацию 1% при 700°C за 1000 ч, равно $\sigma_{\text{пл}} = 130$ МПа.

Среди сталей и сплавов на $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Ni}$ основе большой жаропрочностью обладают аустенитные стали, а также сплавы на никелевой основе. Поэтому наиболее ответственные детали современных машин (например, сопла реактивных двигателей) и узлы активной зоны работающих (и строящихся) реакторов на быстрых нейтронах, а также первая стенка ТЯР сделаны и будут делаться из жаропрочных нержавеющей сталей аустенитного класса и никелевых сплавов, к которым применяются различные виды упрочнения для повышения их прочностных характеристик и жаропрочности.

2. Дислокационные представления о деформации и разрушении

Пластическая деформация и разрушение кристаллических твердых тел всегда сопровождается движением дислокаций. В зависимости от условий нагружения (величина напряжения, температура и т.д.) движение дислокаций может осуществляться скольжением или переползанием. В металлах не наблюдается чисто хрупкого разрушения, ему всегда предшествует некоторая пластическая деформация, т.е. имеет место движение дислокаций, а разрушение начинается с образования трещин. Теория дислокаций предложила ряд механизмов зарождения таких трещин, вызываемого высокими внутренними напряжениями от дислокационных конфигураций, возникающих в процессе пластической деформации, предшествующих разрушению.

Согласно механизму *Зинера-Мотта-Стро* трещина образуется около головы скопления дислокаций, прижатого к некоторому барьеру (рис. 1,а),

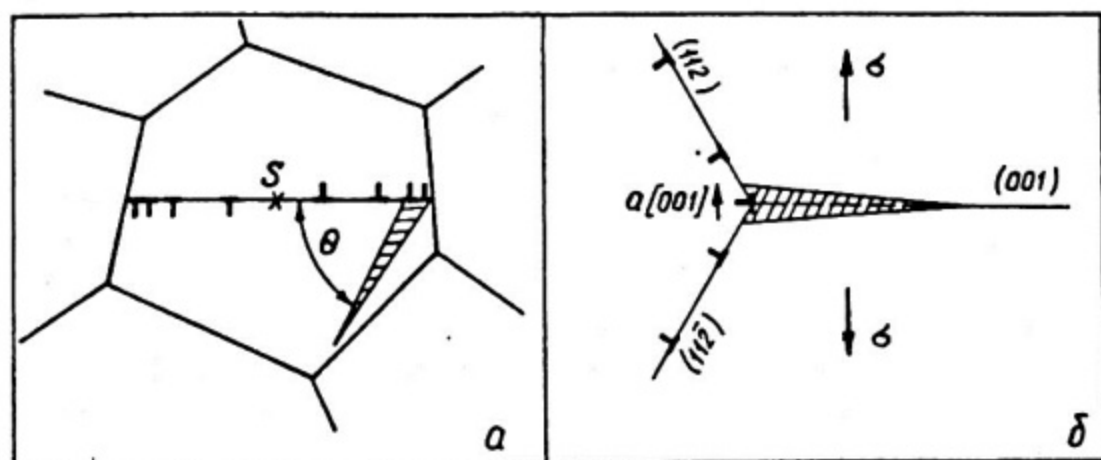


Рис. 1. Схемы образования трещины (показана штриховкой) из-за скопления дислокаций у барьера (S – источник дислокаций) (а) и при взаимодействии дислокаций в пересекающихся плоскостях скольжения (б)

так как именно в этой области существует высокая концентрация внутренних напряжений. Трещина образуется при выполнении условия

$$\tau > \frac{3\pi^2\gamma}{8\pi b}, \quad (1)$$

где τ — касательные напряжения в плоскости скольжения, вызывающие скопление дислокаций; γ — поверхностная энергия; π — число дислокаций в скоплении; b — вектор Бюргера.

Механизм Коттрелла не требует образования достаточно большого числа дислокаций и, соответственно, не предполагает наличия мощных барьеров. Суть механизма заключается в образовании трещин при пересечении плоскостей скольжения. Например, в ОЦК кристаллах при встрече единичных дислокаций, скользящих в плоскостях $\{110\}$ (рис. 1,б), происходит реакция

$$\frac{a}{2} [111]_{(10\bar{1})} + \frac{a}{2} [\bar{1}\bar{1}1]_{(101)} = a [001],$$

при этом вдоль линии пересечения плоскостей (112) и $(1\bar{1}\bar{2})$ образуется "сидячая" краевая дислокация с вектором Бюргера $a [001]$. Экстраплоскость этой дислокации является как бы клином (трещиной a), вставленным в кристалл. Когда число встретившихся дислокаций будет удовлетворять условию

$$b\pi a = 2\gamma, \quad (2)$$

где b — напряжение, приложенное к кристаллу, то в плоскости (001) образуется трещина.

Кроме указанных, есть еще ряд теорий зарождения трещин, причем везде важную роль играет движение дислокаций.

Деформация скольжения в металлах происходит в направлении плотных упаковок по плотноупакованным плоскостям, т.е. осуществляется движением дислокаций с наименьшими векторами Бюргера в плоскостях с минимальным трением решетки. Плоскости и направления сдвига образуют системы скольжения, которые для некоторых чистых металлов и карбидов приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Как видно из этих таблиц, максимальное число систем скольжения у кристаллов с кубической решеткой. В ГЦК металлах скольжение преимущественно происходит по 12 системам $\{111\} \langle 110 \rangle$, ОЦК-кристаллах — по 12 системам $\{110\} \langle 111 \rangle$ и 12 системам $\{112\} \langle 111 \rangle$. Кроме того, в ГЦК решетке возможно скольжение еще по 6 системам $\{100\} \langle 110 \rangle$, а ОЦК решетке — по 12 системам $\{123\} \langle 111 \rangle$.

Таблица 1

Системы скольжения в чистых металлах при 20°C

Тип решетки	Плоскость скольжения		Направление скольжения	
	Индексы	Число плоскостей	Индексы	Число плоскостей
ГЦК (<i>Ni, Al, Cu ...</i>)	{111}	4	<110>	3
	{100}	3	<110>	2
ОЦК (α - <i>Fe, Mo, Nb ...</i>)	{110}	6	<111>	2
	{112}	12	<111>	1
	{123}	24	<111>	1
Гексагональная решетка <i>Mg</i> ($c/a = 1,624$) <i>Ti</i> ($c/a = 1,587$)	{0001}	1	<11 $\bar{2}$ 0>	3
	{0001}	1	<11 $\bar{2}$ 0>	3
	{1 $\bar{1}$ 01}	6	<11 $\bar{2}$ 0>	1
	{1 $\bar{1}$ 00}	3	<11 $\bar{2}$ 0>	1
	{1 $\bar{1}$ 00}	3	<11 $\bar{2}$ 0>	1
	{0001}	1	<11 $\bar{2}$ 0>	3
	{1 $\bar{1}$ 01}	6	<11 $\bar{2}$ 0>	1

Примечания. 1. Системы скольжения приведены в порядке убывания легкости активации.

2. Число направлений скольжения дано без учета противоположных направлений.

3. В металлах с гексагональной решеткой кристаллография скольжения зависит от соотношения c/a ; {0001} – плоскости базиса, {1 $\bar{1}$ 00} – плоскости призмы, {1 $\bar{1}$ 01} – плоскости пирамиды первого рода.

Движение дислокаций переползанием, когда экстраплоскость сокращается или подрастает в направлении нормали к плоскости скольжения, контролируется диффузией точечных дефектов, так как для переползания необходимо, чтобы к краю экстраплоскости подходили вакансии или междоузельные атомы. Следовательно, переползание дислокаций существенно при повышенных температурах.

В общем случае движение дислокаций представляет собой комплексное перемещение, приводящее в конечном итоге к пластической деформации и разрушению металла. Таким образом, задача повышения прочности материалов заключается в том, чтобы затруднить движение дислокаций, создать для них препятствия, ограничить или подавить работу источников дислокаций.

Т а б л и ц а 2

Дислокационные характеристики и системы скольжения
некоторых карбидов

Карбид	Тип кристаллической решетки	Вектор Бюргерса \bar{b} , нм	Система скольжения		Примечание
TiC	ГЦК	0,306	{111}	$\langle 110 \rangle$	$b = a\sqrt{2}/2$ для скольжения по $\langle 110 \rangle$
ZrC	ГЦК	0,333	{110}	$\langle 110 \rangle$	
		—	{111}	$\langle 110 \rangle$	
		—	{100}	$\langle 110 \rangle$	
VC	ГЦК	0,294	{111}	$\langle 110 \rangle$	—
NbC	ГЦК	0,316	{111}	$\langle 110 \rangle$	—
WC	Простая гексагональная	0,291	{1100}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$b = a$ для скольжения по $\langle 11\bar{2}0 \rangle$
		—	{1100}	$\langle 0001 \rangle$	
		—	{0110}	$\langle 2\bar{1}\bar{1}3 \rangle$	
		—	{0001}	$\langle 21\bar{1}0 \rangle$	
Mo_2C	Гексагональная плотноупакованная (ГПУ)	—	{1010}	$\langle 21\bar{1}0 \rangle$	—
		—	{1012}	$\langle 0001 \rangle$	
		—	{1012}	$\langle 0001 \rangle$	

В настоящее время применяют различные методы упрочнения металлов и сплавов, среди которых основными являются:

деформационное упрочнение (пластическая деформация, или так называемый наклеп при температуре ниже температуры рекристаллизации);

твердорастворное упрочнение (легирование основы сплава);

дисперсионное упрочнение (легирование с последующей термообработкой для создания в структуре сплава специальных выделений второй фазы).

На практике часто применяют комбинированные методы упрочнения, например: легирование + деформация + термическая обработка (МТО) или легирование + термическая обработка + деформация (ТМО) и т.д. Кроме того, используют упрочнения измельчением зерна, образованием мартенсита, дисперсное упрочнение, зернограничное упрочнение и множество других.

3. Деформационное упрочнение

В результате пластической деформации возникает деформированная или сильно искаженная структура, на несколько порядков возрастает плотность дислокаций, происходит измельчение зерен за счет их дробления и возникновения новых границ. Все это приводит к возрастанию внутренней энергии кристаллической решетки и энтальпии. Упрочнение металла при этом вызвано торможением движущихся дислокаций из-за взаимодействия их полей с потенциальным полем кристалла и других дефектов. Экспериментально установлено соотношение между напряжением и плотностью дислокаций:

$$\tau = \tau_F + \alpha b G \rho^{1/2}, \quad (3)$$

где τ_F — напряжение трения (вызванное силами недислокационного происхождения); $\alpha = 0,1 \div 0,2$; G — модуль упругости; ρ — плотность дислокаций. Вторая составляющая напряжения в (3) обусловлена междислокационным взаимодействием. В чистых металлах τ_F соизмеримо с сопротивлением движению дислокаций, связанным с междислокационным взаимодействием. Вклад компоненты τ_F особенно значителен при небольшой степени деформации, но при высоких деформациях $\alpha b G \rho^{1/2} \gg \tau_F$. В сплавах легирующие элементы существенно повышают трение решетки, следовательно, в упрочнение будут вносить вклад обе составляющие τ в выражении (3).

Степень упрочнения вследствие деформации можно оценить, зная плотность дислокаций в кристалле. Есть много способов оценки плотности дислокаций в металлах. С помощью методов травления, декорирования и поляризационно-оптического можно наблюдать дислокации в кристаллах, где плотность дислокаций не превышает $10^{10} \div 10^{11} \text{ м}^{-2}$ (например, в хорошо отожженных сталях $\rho \sim 10^{10} \div 10^{12} \text{ м}^{-2}$, а в наклепанных — $\rho \sim 10^{13} \div 10^{16} \text{ м}^{-2}$). Метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет наблюдать структуры с плотностью дислокаций до 10^{16} м^{-2} (см. приложение 1).

4. Твердорастворное упрочнение

Повышение прочности твердых растворов в сплавах при легировании возможно:

повышением сил трения твердого раствора за счет растворенных атомов легирующих элементов;

блокировкой дислокаций атмосферами из атомов примесей и легирующих элементов (например, механизмы торможения дислокаций атмосферами Коттрелла, Снука, Сузуки).

В теории твердорастворного упрочнения различают твердые растворы замещения и внедрения.

Степень упрочнения такого твердого раствора зависит от ряда факторов.

1. Деформированные области вокруг атомов растворенного элемента, находящихся в плоскости скольжения, затрудняют продвижение дислокации из-за взаимодействия полей напряжения вокруг примесного атома с полем напряжений скользящей дислокации (рис. 2). Величина искажений зави-

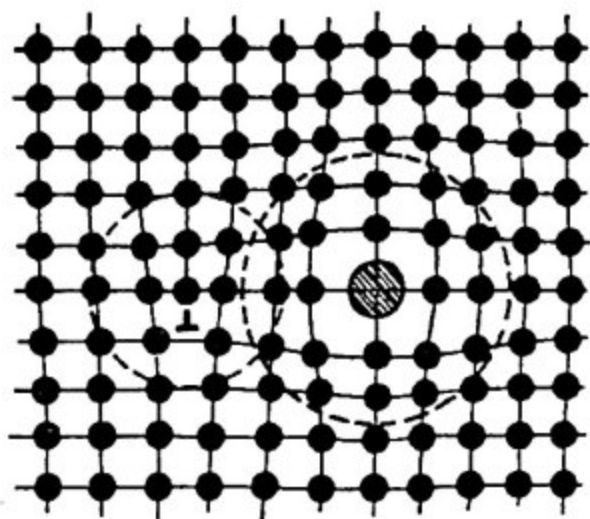


Рис. 2. Схема взаимодействия поля напряжений краевой дислокации с упругим полем деформированной вокруг атома замещения решетки

сит от параметра размерного несоответствия атомов растворенного элемента и матрицы

$$\epsilon_a = \frac{1}{a} \frac{da}{dc} \quad , \quad (4)$$

где $\frac{da}{dc}$ — изменение параметра решетки твердого раствора в зависимости от атомной концентрации легирующего элемента. Для разбавленных твердых растворов ($c \ll 1$) можно принять, что

$$\epsilon_a = (a_M - a_p) / a_M \quad , \quad (5)$$

где a_M и a_p — параметры решетки соответственно матрицы и растворенного элемента. Степень упрочнения зависит от концентрации легирующих элементов, как

$$\frac{d\tau}{dc} \sim \left(\frac{1}{a} \frac{dc}{da} \right)^n \quad , \quad (6)$$

где τ — напряжение сдвига.

2. Возмущение электронной структуры, вызывающее несоответствие модулей упругости растворителя и растворенного элемента, способствует торможению дислокаций, причем чем больше несоответствие модулей, тем сильнее упрочнение. Несопответствие по модулям рассчитывается по формуле, аналогичной (4) :

$$\varepsilon_G = \frac{1}{G} \frac{dG}{dC} \quad (7)$$

а для разбавленного твердого раствора:

$$\varepsilon_G = (G_M - G_p) / G_M \quad (8)$$

где G_M и G_p — модули упругости соответственно матрицы и растворенного элемента.

В растворах замещения растворенные атомы обычно вызывают симметричное искажение решетки растворителя, и это приводит к относительно небольшим эффектам упрочнения. Асимметричные искажения, обычно вызываемые атомами *внедрения*, приводят к значительно большему упрочнению твердого раствора. Тем не менее, интенсивность упрочнения в растворах замещения может существенно возрасти, если атомы раствора связаны в виде диполей, что приводит к асимметричности искажений.

В общем виде эффект влияния размера атомов замещения на прочность нарастает пропорционально их концентрации — $\Delta\sigma \sim C^k$, где k изменяется от 1/2 до 1 в зависимости от конкретной системы "металл-растворенный элемент".

Растворы внедрения

В растворах внедрения основными типами положений растворенных атомов в ОЦК, ГЦК и ГПУ решетках металлов являются октаэдрические и тетраэдрические пустоты (окруженные соответственно 6 или 4 соседними узлами). Октаэдры и тетраэдры в различных решетках имеют разную форму и размеры, а пустоты — разные радиусы (табл. 3):

Таблица 3

Параметры пустот в кубических кристаллах

Параметр	Пустоты в ОЦК решетке		Пустоты в ГЦК решетке	
	октаэдрические	тетраэдрические	октаэдрические	тетраэдрические
Радиус шара, вписанного в пустоту (в модели жестких шаров радиуса r_a)	0,15 r_a	0,29 r_a	0,41 r_a	0,22 r_a
Число пустот, приходящихся на атом металла	3	6	1	2
Расстояние от центра пустот до соседних узлов	$a/2$ (2 узла) $a/\sqrt{2}$ (4 узла)	$a\sqrt{5}/4$ (4 узла)	$a/2$ (6 узлов)	$a\sqrt{3}/4$ (4 узла)

Продолжение табл. 3

Параметр	Пустоты в ОЦК решетке		Пустоты в ГЦК решетке	
	октаэдрические	тетраэдрические	октаэдрические	тетраэдрические
Длины ребер многогранника (октаэдра или тетраэдра), построенного около пустоты	$a\sqrt{3}/2$ (8 ребер)	$a\sqrt{3}/2$ (4 ребра)	$a/\sqrt{2}$ (12 ребер)	$a/\sqrt{2}$ (6 ребер)
	a (4 ребра)	a (2 ребра)		

^x Здесь a – длина ребра кубической ячейки.

Как видно из табл. 3, число пустот, приходящихся на один атом металла, в ОЦК кристаллах значительно больше, чем в ГЦК кристаллах, однако октаэдрические пустоты в ОЦК решетке значительно менее вместительны, а тетраэдрические – немного просторнее, чем в ГЦК решетке.

Из кристаллографии известно, что октаэдрические пустоты в ГЦК решетке находятся в центрах кубических ячеек и в серединах ребер, а в ОЦК решетке – в центрах граней и серединах ребер. Тетраэдрические же пустоты в ГЦК решетке расположены на пространственных диагоналях кубической ячейки посередине между ее центром и вершинами, а в ОЦК решетке – на гранях куба посередине между ближайшими октаэдрическими пустотами. В твердых растворах внедрения имеет место асимметричное искажение решетки, что приводит к значительно большим эффектам упрочнения по сравнению с упрочнением растворов замещения (рис. 3). Упрочнению способствует и сильное взаимодействие в твердом растворе между атомами внедрения и дислокациями что связано с тенденцией к осаждению растворенных атомов на дислокациях, например с образованием атмосферы Коттрелла (рис. 4). Радиальное распределение примесных атомов вокруг дислокации определяется формулой:

$$C(r, \theta) = C_0 \exp\left(-\frac{Gb}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\Delta\omega}{kT} \frac{\sin\theta}{r}\right), \quad (9)$$

где C_0 – средняя концентрация примеси в твердом растворе; G – модуль сдвига; ν – коэффициент Пуассона; k – постоянная Больцмана; T – температура; r и θ – цилиндрические координаты примесного атома относительно оси дислокации ($\theta = 0$ в направлении вектора Бюргерса \vec{b}); $\Delta\omega = \omega_p - \omega_M$ – разница объемов атомов примеси и матрицы. Величина

$$E = \frac{A \sin\theta}{r} \quad (10)$$

имеет смысл энергии связи примесного атома с дислокацией; коэффициент

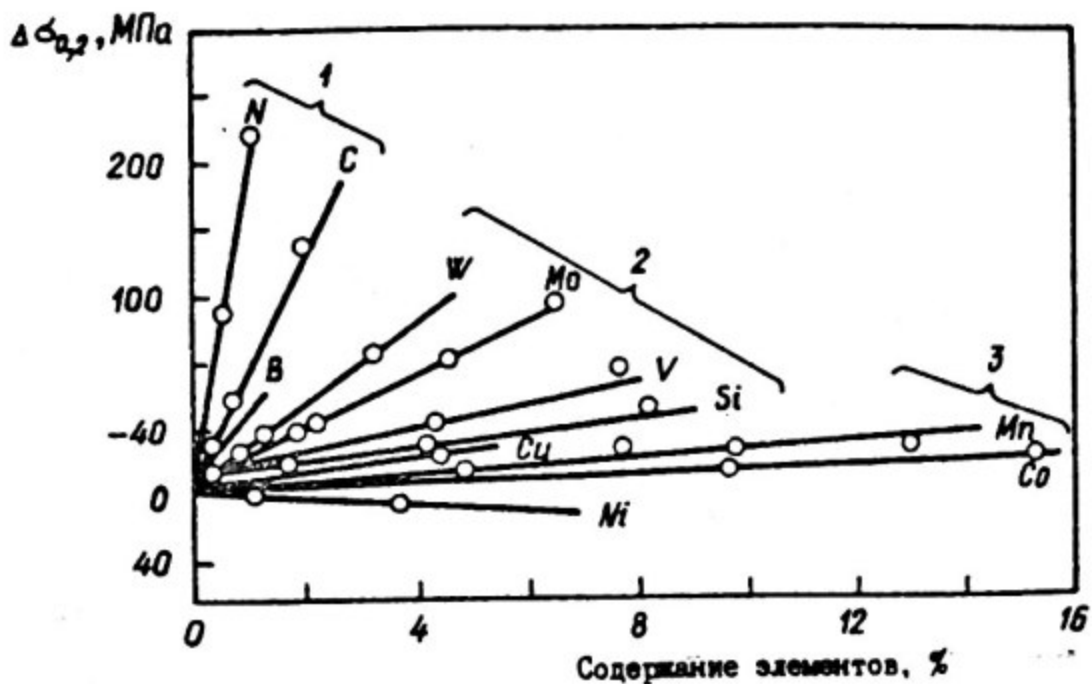


Рис. 3. Влияние содержания легирующих элементов на упрочнение аустенита: 1 – элементы внедрения; 2 – ферритообразующие элементы замещения; 3 – аустенитообразующие элементы замещения

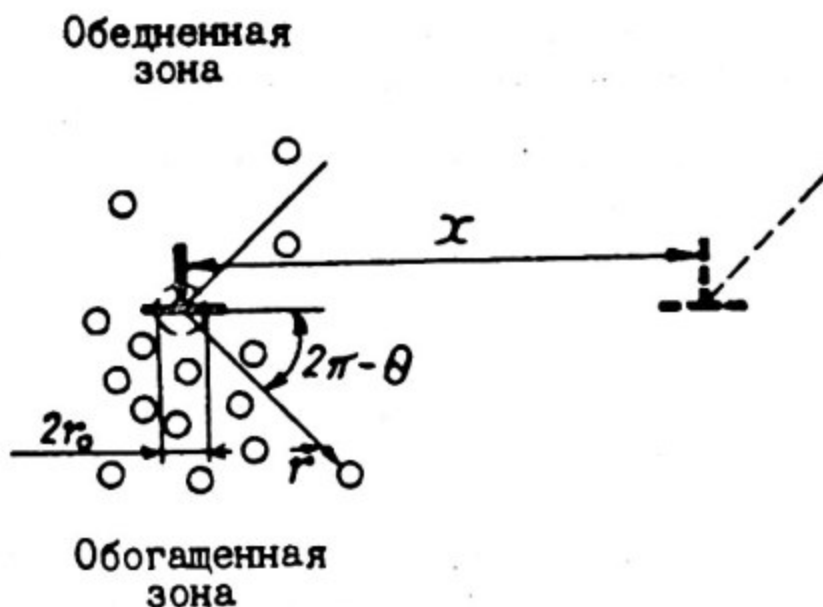


Рис. 4. Схематическое распределение растворенных атомов в поле напряжения краевой дислокации

$$A = \frac{4}{3} \frac{Gb\epsilon r_M^3}{1-\nu} (1+\nu), \quad (11)$$

где $\epsilon = (r_p - r_M)/r_M$; r_M — радиус атома матрицы в случае раствора замещения, а в случае раствора внедрения — радиус такого жесткого шара, который, будучи внесен в то место решетки, где расположен примесный атом, не вызовет объемных искажений.

Чем больше фактор размерного несоответствия ϵ , тем больше энергия упругого взаимодействия дислокации с примесным атомом.

Для атомов замещения с $r_p > r_M$ и всех атомов внедрения $\epsilon > 0$. Соответственно для таких атомов имеем:

$$\text{при } 0 < \theta < \pi \quad \sin \theta > 0, \quad E > 0;$$

$$\text{при } \pi < \theta < 2\pi \quad \sin \theta < 0, \quad E < 0.$$

Следовательно, атомы замещения с $r_p > r_M$ и все атомы внедрения притягиваются к области, находящейся под краем экстраплоскости ($\pi < \theta < 2\pi$).

Для атомов замещения с $r_p < r_M$ имеем $\epsilon < 0$ и

$$\text{при } 0 < \theta < \pi \quad \sin \theta > 0, \quad E < 0;$$

$$\text{при } \pi < \theta < 2\pi \quad \sin \theta < 0, \quad E > 0.$$

Следовательно, атомы замещения с $r_p < r_M$ притягиваются в область над краем экстраплоскости ($0 < \theta < \pi$); $E = E_{\max}$ при $\theta = \pi/2$ и $\theta = 3\pi/2$. Поэтому атомы внедрения будут стремиться занять положения под краем экстраплоскости ($\theta = 3\pi/2$).

Из-за высоких значений энергии связи (табл. 4) примесные атомы внедрения значительно сильнее притягиваются к дислокации и образуют более устойчивые атмосферы, чем атомы замещения.

Таблица 4

Энергия связи точечных дефектов с краевой дислокацией

Точечный дефект	$E_{\text{упр}}$, эВ	$E_{\text{электр}}$, эВ	$E_{\text{общ}}$, эВ
Атом внедрения	0,2–0,5	0,02	0,2–0,5
Атом замещения	0,05–0,1	0,02	0,05–0,1
Вакансия	0,02	0,02	0,04

Важным является тот факт, что винтовая дислокация, которая не создает областей гидростатического сжатия и растяжения, не способна притягивать дефекты (растворенные атомы) со сферическим полем искажений, т.е. эффект торможения атомами замещения винтовых дислокаций незначителен. Если же атом примеси искажает решетку в разных направлениях неодинаково (что имеет место для растворов внедрения), то он может взаимодей-

ствовать не только с гидростатической, но и с тангенциальной составляющей поля напряжений. Поэтому атомы внедрения притягиваются и к винтовой дислокации и эффективно тормозят его движение. Считается, что это притяжение не слабее, чем к краевой дислокации.

Таким образом, концентрацию атомов в атмосфере можно представить в виде:

$$C = C_0 \exp(-E/kT). \quad (12)$$

Из (12) видно, что при высоких температурах концентрация примесей $C \rightarrow C_0$, т.е. происходит "испарение" атмосферы и выравнивание концентрации по всему объему кристалла. Если атмосфера насыщена, т.е. все возможные положения вдоль ядра дислокации и около него заняты атомами примеси, то $C = 1$, при этом значение E максимально. Тогда температура, при которой атмосфера еще насыщена,

$$T_H = E_{max} / k \ln(1/C_0). \quad (13)$$

Выше T_H атмосфера рассасывается. Например, в α -Fe наиболее благоприятные температурно-диффузионные условия для образования атмосферы Коттрелла при комнатной температуре имеют углерод и особенно азот, причем она устойчива до температур около 400°C. Атомы замещения не могут образовать устойчивые атмосферы из-за низких значений E (см. табл.4).

Количество атомов примеси, необходимое для образования насыщенных атмосфер, зависит от плотности дислокаций (ρ). Например, в отожженном железе при $\rho = 10^{11} \div 10^{12} \text{ м}^{-2}$ необходимо присутствие $10^{-3} \div 10^{-4} \% (C+N)$ в твердом растворе для образования насыщенных атмосфер и закрепления ими дислокаций. В закаленной стали с $\rho = 10^{15} \div 10^{16} \text{ м}^{-2}$ полное закрепление дислокаций достигается при $C_0 = 0,2\% (C+N)$ в растворе.

Прирост напряжения для отрыва дислокаций от облака составляет

$$\Delta\tau = E\rho'/b, \quad (14)$$

где ρ' — плотность дислокаций, одновременно "отрывающихся" от атмосферы (обычно $\rho' \geq 10^8 \text{ м}^{-2}$); E — энергия смещения,

$$E = A \sin \theta / (r + 2r_0), \quad (15)$$

здесь r и θ — полярные координаты атома примеси в атмосфере (см. рис. 4); A — параметр, зависящий от упругих свойств матрицы, мощности дислокации и др.; $2r_0 = 2\pi a / (1 - \nu)$ — ширина дислокации; a — параметр решетки; ν — коэффициент Пуассона.

Для атмосфер C и N в α -Fe $A = 10^{-29} \text{ Н}\cdot\text{м}^2$, $2r_0 = 0,36 \text{ нм}$. Максимальный радиус атмосфер $r_{max} \sim 7 \text{ нм}$. Тогда из (15) получаем

$E_{\text{max}} \approx 0,3 \div 1,0$ эВ. Следовательно, в соответствии с (14) прирост напряжения для отрыва дислокации от облака составит $\Delta\tau \sim 10^{-2} \div 10^{-1}$ Па при одновременном отрыве $10^8 \div 10^9$ м⁻² дислокаций от атмосферы. Как видим, эффект упрочнения небольшой, однако он определяет зуб и площадку текучести на диаграмме растяжения чистых металлов (влияние атмосферы Коттрелла наиболее ощутимо в относительно чистых металлах) и мягких сталей.

Комбинированный эффект упрочнения

При образовании твердых растворов замещения и внедрения комбинированный эффект упрочнения определяется несколькими факторами.

1. Образование соединений, таких, как TiC , TiN , $Nb(C,N)$ и др., при ограниченности растворимости атомов внедрения в матрице. Некоторое снижение прочности из-за ухода легирующих атомов из твердого раствора может существенно компенсироваться возрастанием прочности выпелениями частиц второй фазы в случае их соответствующей морфологии (см. п.5). Более того, выпеления частиц на границах зерен приводят к их измельчению, или в некоторых случаях заметно влияют на торможение процессов возврата и рекристаллизации, что также повышает прочность.

2. Образование "комплексов", или связанных атомов замещения и внедрения без образования новых фаз. В этом случае существенное упрочнение происходит из-за асимметричных искажений кристаллической решетки, больших, чем каждый отдельно взятый атом, а также в результате сильного взаимодействия таких "комплексов" с дислокациями.

Твердые растворы не только являются причиной упрочнения, но и могут оказать воздействие на механизм упрочнения. Например: 1) они могут стимулировать реакцию дисперсионного твердения при некоторых особых условиях термообработки; 2) при изменении характеристик превращения в твердых растворах может существенно измениться структура после превращения (так, в сталях может образоваться бейнит или мартенсит вместо феррита в связи с уменьшением температуры превращения растворенными атомами); 3) снижение температуры фазового превращения часто может сопровождаться и уменьшением размера зерен продуктов превращения, и ростом плотности дислокаций, и т.д. Все это — дополнительное упрочнение.

К твердорастворному упрочнению относятся и упрочнения атмосферой Снэка (упорядоченные сегрегации атомов внедрения в ОЦК решетке под действием поля напряжений) и атмосферой Сузуки (сегрегации, образованные вследствие химического взаимодействия растворенных атомов с дефектами упаковки в металлах с ГЦК решеткой), причем в отличие от атмосферы Коттрелла атмосфера Сузуки устойчива до весьма высоких температур, поэтому имеют особое значение для жаропрочных сплавов.

5. Дисперсионное упрочнение

Дисперсионное упрочнение — повышение прочности сплава вследствие формирования в нем дисперсных упрочняющих фаз при распаде пересыщенного твердого раствора. Такие сплавы называются *дисперсионно-упрочняемыми* или *старяющимися*. Следует различать такой вид упрочнения от *дисперсного* упрочнения. Разница заключается в том, что в дисперсионно-упрочняемых сплавах упрочняющие частицы (выделения второй фазы) образуются из матрицы, а границы между решетками матрицы и выделения могут быть когерентными, полукogerентными и некогерентными (рис. 5), т.е. изменяться в зависимости от стадии распада пересыщенного твердого раствора. В дисперсноупрочняемый же сплав упрочняющие частицы вводятся искусственно на одной из технологических стадий его приготовления. Например, такими частицами могут быть дисперсные частицы окислов Y_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 и т.д., вводимые методом порошковой металлургии, внутренним окислением и т.д. В таком сплаве частицы дисперсных фаз некогерентны с матрицей.

Механизмы дисперсионного (и дисперсного) упрочнения можно подразделить на два вида:

основные механизмы, основанные на том, что дисперсные частицы являются препятствиями на пути движения дислокаций;

косвенные механизмы, связанные с влиянием дисперсных частиц на структурные параметры (величину зерна, устойчивость переохлажденного аустенита и т.д.).

Дислокационные механизмы дисперсионного упрочнения разработаны для когерентных частиц, когда дислокации могут перерезать частицы выделений, и для некогерентных частиц, когда дислокации обходят выделения.

Механизмы упрочнения когерентными частицами

Когерентные фазы образуются на ранних стадиях распада пересыщенного твердого раствора. Упрочнение сплава такими выделениями описывается механизмом Мотта—Набарро.

Если образовалось когерентное выделение с решеткой, отличной от решетки матрицы, то параметр вынужденной деформации (или общий параметр несоответствия) составит

$$\epsilon = \frac{3K\epsilon_a}{3K + 2E(1+\nu)}, \quad (16)$$

где K — объемный модуль упругости выделения; E — модуль упругости выделения (характеристики упрочняющих фаз см. в гл. II); ν — коэффи-

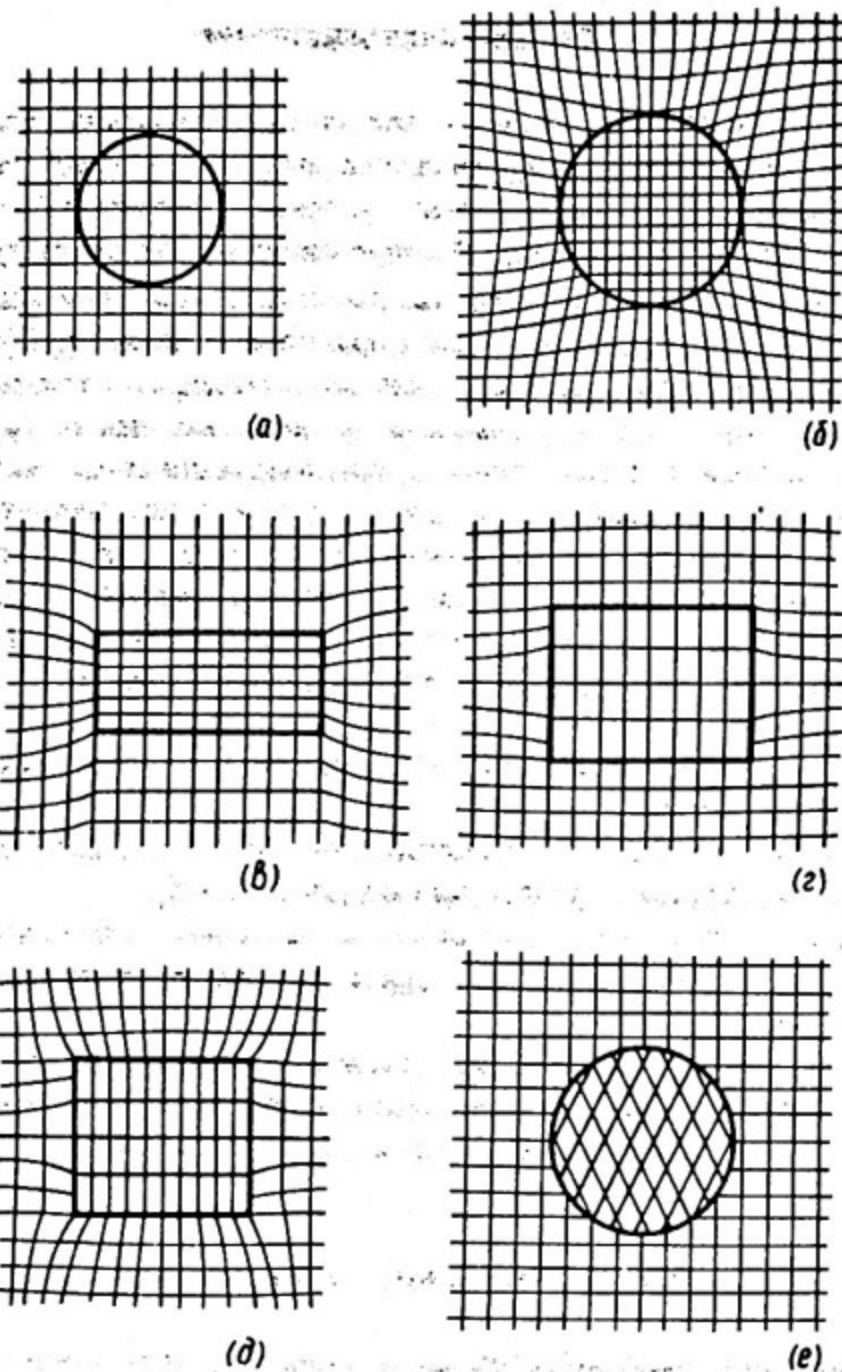


Рис. 5. Схема строения межфазных границ с различными выделениями: а – когерентные без несоответствия; б – когерентные сферические с небольшим отрицательным несоответствием; в – когерентные в виде диска с небольшим отрицательным несоответствием; г – полукogerентные в виде диска с положительным несоответствием, перпендикулярным к плоскости диска; д – полукogerентные в виде диска с большим положительным несоответствием перпендикулярно к плоскости диска и небольшим отрицательным несоответствием в плоскости диска; е – некогерентные

ент Пуассона; ϵ_a — параметр несоответствия по размерам, определяемый по (4).

Из теории упругости следует, что сдвиговая деформация γ в поле напряжений частицы радиуса R на расстоянии λ от ее центра равна (для случая $\lambda \gg R$):

$$\gamma = \frac{\epsilon R^3}{\lambda^3} \quad (17)$$

Если число частиц в единице объема ρ_V , то

$$\lambda = \frac{1}{2} \rho_V^{-1/3}, \quad (18)$$

следовательно,

$$\gamma = 8\epsilon R^3 \rho_V \quad (19)$$

Объемная доля частиц (предполагаем, что частицы сферические, с одинаковым радиусом R), или их концентрация в сплаве

$$f = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_V, \quad (20)$$

откуда

$$R^3 = \frac{3}{4} \frac{f}{\pi \rho_V} \quad (21)$$

Тогда

$$\gamma = \frac{6}{\pi} \epsilon f \approx 2\epsilon f \quad (22)$$

Прирост критического напряжения течения монокристалла за счет дисперсных частиц в соответствии с законом Гука

$$\Delta\tau_{д.ч} = \gamma G_M, \quad (23)$$

где G_M — модуль сдвига матрицы. Тогда напряжение течения

$$\Delta\tau_{д.ч} = 2G_M \epsilon f \quad (24)$$

Для случая растяжения с учетом ориентационного множителя (M), зависящего от типа кристаллической решетки, технологии изготовления (ковка, прокатка, волочение), термических и механических обработок, имеем:

$$\Delta\sigma_{д.ч} = 2MG_M \epsilon f \quad (25)$$

Выражения (24) и (25) являются формулами Мотта-Набарро для оценки дисперсионного упрочнения сплава когерентными частицами. Как видно, упрочнение по этому механизму определяется только количеством упрочняющей фазы и степенью ее несоответствия матрице и не зависит от размера и свойств самой частицы.

При перерезании дислокациями когерентных частиц на механизм упрочнения может влиять ряд факторов:

образование дислокации несоответствия с вектором Бюргера $\Delta b = b_M - b_C$ (b_M и b_C — соответственно векторы Бюргера матрицы и частицы) в случае, если параметры решеток выделения и матрицы отличаются;

образование дополнительной поверхности раздела "матрица-выделение";

образование порога на линии движущейся дислокации и сегмента дислокации на поверхности раздела в случае, если плоскости легкого скольжения в матрице и выделении не строго параллельны.

По-видимому, в реальных условиях все случаи взаимодействия дислокации с перерезаемой частицей будут наблюдаться одновременно, однако значимость их будет разной в зависимости от конкретного типа и параметров частиц.

Работа образования дислокации несоответствия (частичного разупорядочения частицы) примерно равна

$$A_1 \approx \gamma_p d b, \quad (26)$$

где γ_p — удельная энергия упорядочения частицы; d — толщина частицы. Работа образования дополнительной поверхности раздела равна произведению этой площади раздела $(\vec{b}, \vec{n}) b$ на удельную энергию поверхности раздела γ_S :

$$A_2 \approx (\vec{b}, \vec{n}) b \gamma_S, \quad (27)$$

где \vec{n} — единичный вектор, нормальный к поверхности раздела.

Работа на образование диполя краевой дислокации составляет

$$A_3 \approx \frac{G b^3}{2} \cos \varphi, \quad (28)$$

где φ — угол между линией дислокации и вектором Бюргера.

Суммарная работа

$$A = \sum_{i=1}^3 A_i = \gamma_p d b + (\vec{b}, \vec{n}) b \gamma_S + \frac{G b^3}{2} \cos \varphi = \tau b^2 \lambda, \quad (29)$$

где λ — расстояние между частицами. Тогда напряжение сдвига

$$\tau = \frac{1}{2 b \lambda} \left[2 \gamma_p d + 2 (\vec{b}, \vec{n}) \gamma_S + G b^2 \cos \varphi \right]. \quad (30)$$

Анализ показывает, что чем больше размер частиц d , тем важнее первое слагаемое; чем сильнее разориентировка частицы и матрицы, тем весомее вклад второго слагаемого; третий член характеризует тип дислокации и ориентировку ее линии по отношению к вектору Бюргерса.

Среди уравнений для оценки степени упрочнения для сплавов с деформируемыми частицами достаточно хорошие результаты дает уравнение Герольда—Хабекорна:

$$\Delta\tau = 4,2 \sqrt{G_M b^2 / T_H} G_M \varepsilon^{3/2} (Rf/b_M)^{1/2}, \quad (31)$$

где T_H — линейное натяжение дислокации, определяющей течение. Как видно, здесь учитывается и размер частиц R .

Очевидно, что чем крупнее частица, прочнее и больше модуль ее упругости, тем труднее она перерезается дислокацией. Поэтому какой путь выберет дислокация в сплаве с дисперсными частицами — выгибание и обход или перерезание выделений, зависит от соотношения многих факторов.

Расстояние между частицами. При достаточно большой объемной доле выделений, когда расстояние между частицами соразмерно с их размерами, т.е. $\bar{\lambda} \sim \bar{d}$, прогибание дислокаций между частицами невозможно. Практически это достигается уже при $\lambda < 50$ нм.

Уровень внешних напряжений. Если при невысоких степенях деформации частично когерентные выделения не перерезаются дислокациями, то при высоких степенях деформации (при тех же параметрах выделений) они могут деформироваться вместе с матрицей.

Размер частиц. Обычно критический размер выделений, при котором изменяется механизм прохождения дислокацией частицы, оценивается выражением:

$$\bar{d}_{кр} \approx 42 G_M b_M^2 / G_C b_C, \quad (32)$$

где G_M , G_C , b_M и b_C — соответственно модули упругости и векторы Бюргерса матрицы и частицы. Оценки показывают, что в случае упрочнения железа ($G_{Fe} \approx 82$ ГПа, $b_{Fe} \approx 0,25$ нм) карбидами TiC ($G_{TiC} \approx 190$ ГПа, $b_{TiC} \approx 0,31$ нм) критический для перерезания размер выделений составит $\bar{d}_{кр} \approx 4$ нм, стали — около 5 нм.

Степень когерентности. Обычно на поздних стадиях распада твердого раствора (см. гл. III) формируются некогерентные скоагулировавшиеся частицы второй фазы, которые имеют значительные размеры и находятся на большом расстоянии друг от друга. Такие частицы, как правило, дислокации обходят с образованием петель около выделения. Для таких частиц рассмотренные выше механизмы упрочнения неприменимы.

Упрочнение некогерентными частицами описывается механизмом Орована. Основные допущения, когда этот механизм работает, это — $\lambda > a'$ (расстояние между частицами превышает их размер) и $G_U > G_M$ (жесткость частиц превышает жесткость матрицы). Согласно этой модели дислокации при своем движении выгибаются между частицами, при этом из-за линейного натяжения возникает восстанавливающая сила. Напряжение, необходимое для проталкивания дислокации между частицами,

$$\tau_{кр} = G_M b_M / \lambda \quad (33)$$

При напряжениях $\tau \geq \tau_{кр}$ линия дислокации изгибается, ее участки смыкаются за частицей и, оставив вокруг выделений дислокационные петли, дислокация продолжает двигаться в прежнем направлении (рис. 6). Изменение напряжения течения при изгибе дислокации между выделениями равно

$$\Delta\tau = \frac{T_H}{b(\lambda/2)} \quad (34)$$

где T_H — натяжение линии дислокаций.

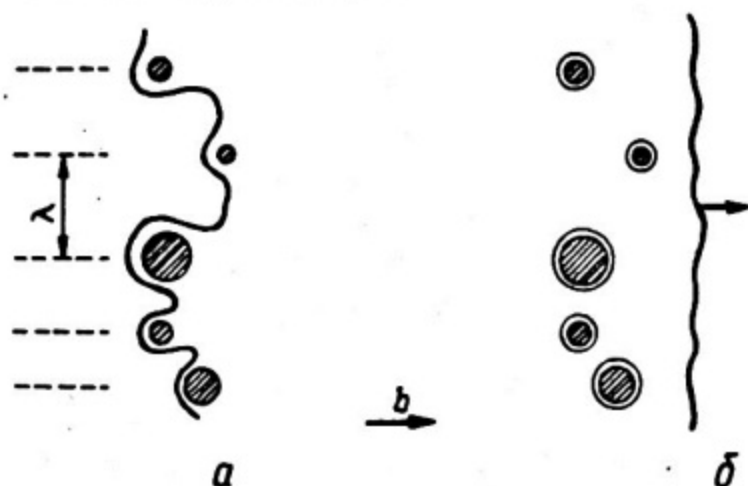


Рис. 6. Стадии огибания частиц дислокацией с образованием петель по механизму Орована: прсгиб дислокационной линии между частицами (а); дислокационные петли вокруг частиц после обхода их дислокацией (б)

Из теории дислокаций известно, что для смешанной дислокации

$$T_H = \frac{Gb^2}{4\pi} \Phi \left[\pi \frac{\lambda}{2b} \right] \quad (35)$$

где Φ — коэффициент, характеризующий тип взаимодействующих с частицами дислокаций; для винтовых дислокаций $\Phi = 1$, для краевых $\Phi = 1/(1-\nu)$, а для смешанных дислокаций обычно берется как среднее:

$$\Phi = \frac{1 + 1/(1-\nu)}{2}$$

Следовательно,

$$\Delta\tau_{д.ч} = \frac{Gb}{2\pi\lambda} \varphi \ln \frac{\lambda}{2b} \quad (36)$$

В целом, с учетом некоторых Уточнений, уравнение Орована может быть представлено в виде:

$$\Delta\tau_{д.ч} = 0,85 \frac{Gb}{2\pi(\lambda - \bar{d})} \varphi \ln \left(\frac{\lambda - \bar{d}}{2b} \right), \quad (37)$$

а при растягивающих напряжениях прирост предела текучести с учетом ориентационного множителя составит:

$$\Delta\sigma_{д.ч} = 0,85M \frac{Gb}{2\pi(\lambda - \bar{d})} \varphi \ln \left(\frac{\lambda - \bar{d}}{2b} \right). \quad (38)$$

Кроме уравнений (37) и (38), на практике иногда пользуются упрощенной формулой Орована:

$$\Delta\sigma_{д.ч} \approx 2\alpha M G b / \lambda, \quad (39)$$

где α включает некоторые параметры уравнения, выраженные в неявном виде, обычно $\alpha \approx 0,5$.

Каждая новая дислокация, проходя между частицами, оставляет вокруг частицы новую петлю, а энергия, соответственно, возрастает. Напряжения от дислокационных петель около выделения препятствуют дальнейшему скольжению и воздействуют на дислокационные источники.

Объемная доля частиц

$$f = \frac{\pi}{6} \left(\frac{\bar{d}}{\lambda} \right)^2, \quad (40)$$

откуда

$$\lambda = \bar{d} \sqrt{\frac{\pi}{6f}}. \quad (41)$$

Тогда из (39) и (41) следует:

$$\Delta\sigma_{д.ч} \approx \frac{2\alpha M G b}{\bar{d} \sqrt{\pi/6f}}. \quad (42)$$

Как было отмечено выше, ориентационный множитель M зависит от вида и обработки материала. Например, для ферритных сталей стандартной обработки $M \approx 2,75$.

Для дисперсноупрочняемых сплавов степень упрочнения можно оценить также в соответствии с механизмом Орована при выполнении тех допущений, когда этот механизм работает.

Методика вычисления параметров частиц упрочняющих фаз по электронно-микроскопическим снимкам структуры приведена в приложении 2.

Глава II. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗО-ХРОМ-НИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ. УПРОЧНЯЮЩИЕ ФАЗЫ В АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ И СПЛАВАХ

6. Основные виды термической обработки конструкционных сталей и сплавов

Разработка сталей и сплавов для современной техники неизменно включает термическую обработку как промежуточную или конечную операцию для создания заранее заданной структуры и получения оптимальных свойств и эксплуатационных характеристик материала.

Термическая обработка (ТО) — процесс обработки изделий из металлов и сплавов путем теплового воздействия с целью изменения их структуры и свойств в заданном направлении.

Основными видами ТО являются: отжиг; нормализация; закалка; отпуск и старение.

Отжиг I рода частично или полностью устраняет возникшие при предыдущей обработке отклонения от равновесного состояния, причем его проведение не обусловлено фазовыми превращениями, т.е. его можно производить при температурах выше или ниже температур фазовых превращений, лишь бы достигалась цель. Скорость охлаждения не существенна. Различают:

гомогенизационный (диффузионный) отжиг — ТО, при которой главным процессом является устранение последствий дендритной ликвации. Применяют для слитков легированных сталей. Нагрев должен быть высоким — для сталей до $1100 - 1200^{\circ}\text{C}$, выдержка 10 — 20 ч и медленное охлаждение;

рекристаллизационный отжиг — ТО деформированного металла или сплава, при которой главным процессом является рекристаллизация. Применяют перед холодной обработкой давлением и как промежуточную опера-

цию для снятия наклепа между операциями холодного деформирования. В некоторых случаях рекристаллизационный отжиг используют и в качестве окончательной ТО. Температура рекристаллизации стали находится в пределах $650 - 700^{\circ}\text{C}$, продолжительность от 0,5 до 1,5 ч;

отжиг для снятия остаточных напряжений — ТО, при которой главным процессом является полная или частичная релаксация зональных остаточных напряжений. Применяют после обработки давлением, литья, сварки, шлифования, обработки резанием и т.д. Температура отжига находится в пределах $200 - 700^{\circ}\text{C}$, чаще $350 - 600^{\circ}\text{C}$, время выдержки обычно несколько часов.

Отжиг II рода (фазовая перекристаллизация) основан на использовании диффузионных (нормальных) фазовых превращений при охлаждении металлов и сплавов. Основные параметры отжига: температура нагрева, время выдержки и скорость охлаждения. Как правило, при таком отжиге применяют медленное охлаждение (обычно с печью или на воздухе вне печи) для достижения практически равновесного структурного состояния. Различают (рис. 7 и 8):

полный отжиг — нагрев доэвтектоидной стали выше температуры A_{C3} на $20 - 50^{\circ}\text{C}$, выдержка и медленное охлаждение. При нагреве выше A_{C3} образуется аустенит, медленное охлаждение обеспечивает распад аустенита. Для легированных сталей скорость охлаждения $10 - 100^{\circ}\text{C}/\text{ч}$. Структура доэвтектоидной стали после такого отжига имеет мелкие равновесные зерна, состоит из избыточного феррита и перлита. Обычно используют для сортового проката, поковок и фасонных отливок;

неполный отжиг — нагрев доэвтектоидной стали до температур выше A_{C1} , но ниже A_{C3} (см. рис.8). Используют для смягчения сталей перед обработкой резанием, так как в результате эвтектоидного превращения в точке A_{C3} образуется мягкий перлит;

сфероидизирующий отжиг — нагрев заэвтектоидных сталей выше A_{C1} на $10 - 30^{\circ}\text{C}$ и медленное охлаждение (см. рис.8). При этом происходит практически полная перекристаллизация и получается зернистая форма перлита, вместо пластинчатой в доэвтектоидных и эвтектоидных сталях;

изотермический отжиг — ступенчатое охлаждение с выдержкой в интервале перлитного превращения (см. рис. 7). Сталь нагревают выше A_{C3} , как и для полного отжига, ускоренно охлаждают до температуры ниже A_{C1} (обычно на $30 - 150^{\circ}\text{C}$ ниже A_{C1}), при этой температуре проводят изотермическую выдержку для полного распада аустенита, после чего следует быстрое охлаждение на воздухе. Обычно используют для поковок и других заготовок небольших размеров из легированной стали с целью получения однородной структуры и улучшения обрабатываемости резанием;

высокий отпуск ("низкий отжиг") обычно используют для сортового проката для снижения твердости сталей. Заключается в нагреве до $650 -$

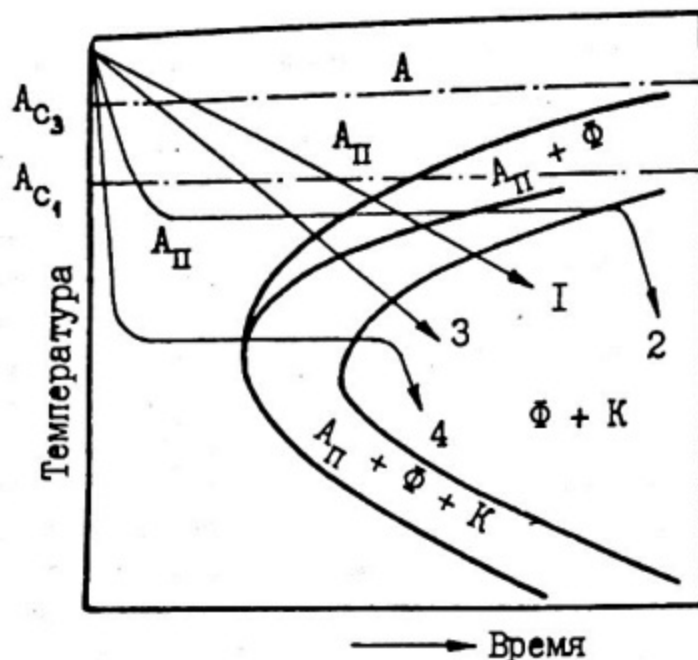


Рис. 7. Основные разновидности отжига 2-го рода доэвтектоидной стали:

1 – полный; 2 – изотермический; 3 – нормализация; 4 – патентирование; A – устойчивый аустенит; A_{II} – переохлажденный аустенит; K – карбид (Fe_3C); Φ – феррит

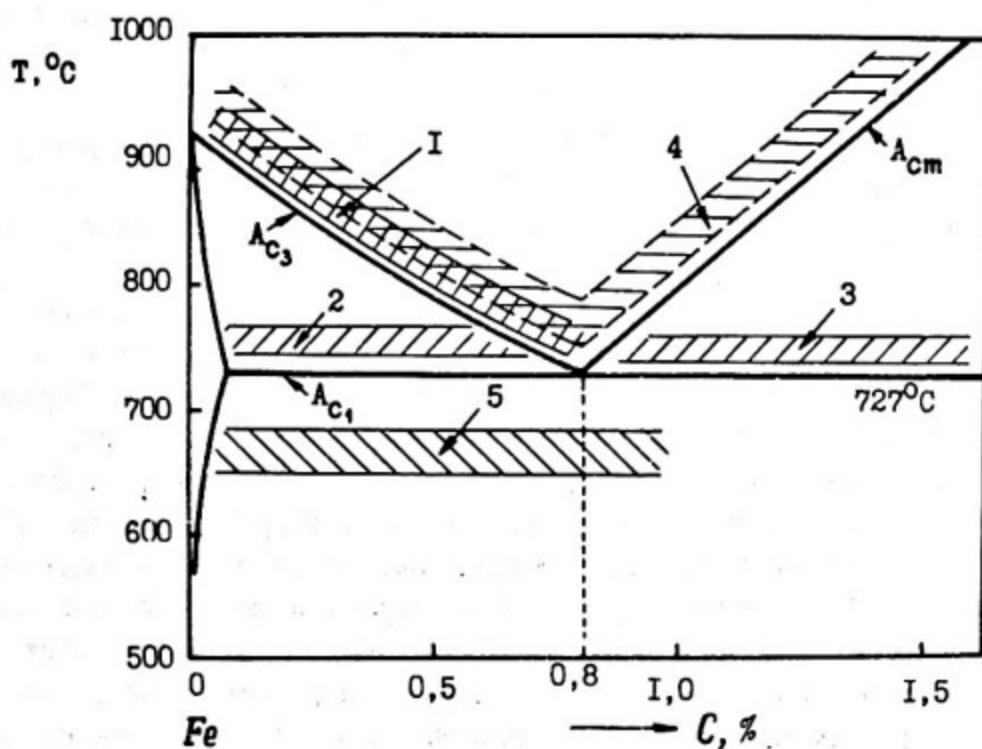


Рис. 8. Температура нагрева сталей для отжига 2-го рода:

1 – полный; 2 – неполный; 3 – сфероидизирующий; 4 – нормализация; 5 – высокий отпуск

— 680°C (несколько ниже точки A_{C_1}), при котором происходит распад остаточного мартенсита, коагуляция карбидов (см. рис.8);

нормализация (нормализационный отжиг) — нагрев дозвтектоидной стали выше A_{C_3} (заэвтектоидной — выше A_{Cm}) на $30 - 50^{\circ}\text{C}$, непродолжительная выдержка (в пределах 1 ч) и охлаждение на воздухе (см. рис. 7 и 8). Применяют вместо смягчающего отжига к низкоуглеродистым сталям. Но высокоуглеродистые стали сшутимо упрочняются при охлаждении на воздухе; в средне- и высоколегированных сталях при охлаждении на воздухе может образоваться мартенсит, т.е. происходит воздушная закалка;

патентирование — одна из разновидностей изотермической обработки (см. рис. 7). Используют для получения высокопрочной проволоки. Заготовку из углеродистой стали нагревают в проходной печи до $870 - 920^{\circ}\text{C}$ (на $150 - 200^{\circ}\text{C}$ выше A_{C_3}) пропускают через свинцовую или соляную ванну с температурой $450 - 550^{\circ}\text{C}$ и наматывают на барабан. При выходе из ванны сталь имеет феррито-перлитную структуру.

Закалка — ТО, при которой главным процессом является формирование неравновесной структуры во время ускоренного охлаждения. Существует 3 принципиально отличные друг от друга вида закалки:

закалка без полиморфного превращения — ТО, фиксирующая при более низкой температуре состояние сплава, свойственное ему при более высокой температуре. Например, в сплаве C_1 фиксируется α -твердый раствор состава n (пересыщенный твердый раствор В в А); в сплаве C_2 ($\alpha + \beta$) — твердый раствор, причем состава m (рис. 9);

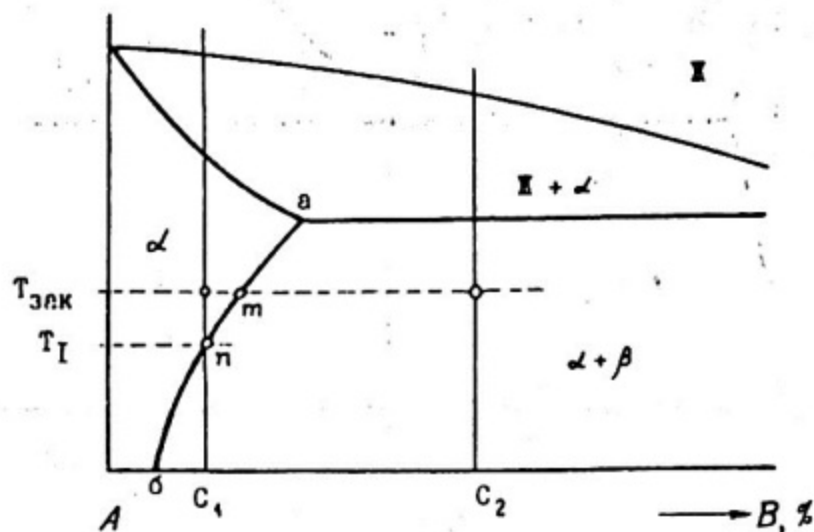


Рис. 9. Схема закалки без полиморфного превращения

закалка с полиморфным превращением — ТО металла или сплава, при которой главным является мартенситное превращение высокотемпературной фазы (закалка на мартенсит). Скорость охлаждения должна быть выше критической $v_{кр}$ (рис. 10,а).

Для деталей закалка заключается в нагреве на 30 — 50°С выше A_{C3} (доэвтектоидные стали) или A_{C1} (заэвтектоидные стали), выдержке для завершения фазовых превращений и последующем охлаждении со скоростью выше $v_{кр}$ (рис. 10,б). Но в легированных сталях (например, высокохромистых нержавеющей сталях) при этой температуре ($\sim 900^\circ\text{C}$) остаются нерастворившиеся карбиды $M_{23}C_6$, поэтому для их растворения температуру закалки выбирают на 150 — 250°С выше A_{C3} (1000 — 1150°С). Если в структуре присутствуют интерметаллиды, то для их полного растворения температура нагрева под закалку должна быть еще выше (до 1200 — 1250°С).

Новый вид ТО — закалка с плавлением поверхности, при которой главным процессом является быстрое затвердевание поверхностного слоя с образованием метастабильной структуры. Например, лазерная, плазменная и другие виды обработки поверхности.

Старение — ТО, при которой в сплаве, подвергнутом закалке без полиморфного превращения, главным процессом является распад пересыщенного твердого раствора с образованием новой фазы, отличающейся от матрицы и химическим составом, и структурой.

В зависимости от строения поверхности раздела между выделением и матрицей различают 3 типа выделений: когерентные, частично когерентные и некогерентные (см. рис. 5).

В стареющих сплавах основные формы выделений: тонко-пластинчатая (обычно дискообразная), равнососная (обычно сферическая или кубическая), игльчатая.

Различают непрерывный и прерывистый распад.

При непрерывном распаде образуются и растут отдельные выделения избыточной фазы, размер которых R возрастает со временем старения τ приблизительно по параболическому закону:

$$R = (D\tau)^{1/2}, \quad (43)$$

где D — коэффициент объемной диффузии компонента, которым обогащено выделение. Характерная особенность — непрерывное по всему объему исходных зерен уменьшение концентрации легирующего элемента.

При прерывистом распаде в зернах исходного пересыщенного раствора α_{II} зарождаются и растут ячейки (колонии) двухфазной смеси $\alpha_1 + \beta$, имеющие перлитоподобное строение. У α_1 -фазы внутри ячеек та же решетка, что и у исходной фазы α_{II} , но состав ее является равновесной при данной температуре. Рассматриваемое превращение можно записать в виде $\alpha_{II} \rightarrow \alpha_1 + \beta$. Средний состав в двухфазной смеси $\alpha_1 + \beta$ внутри ячейки такой же, как состав исходного раствора α_{II} . Характерная особенность — на границе ячейки и исходного раствора в узкой зоне происходит резкий скачок концентрации —

от исходной в растворе α_1 до концентрации раствора α_1 внутри ячейки. Поэтому распад и называют прерывистым.

Одна из рассматриваемых в литературе последовательностей развития второй фазы при старении: образование зон Гинье—Престона \rightarrow формирование промежуточной фазы (или предвыделений) \rightarrow образование и рост выделений \rightarrow коагуляция выделений. Коагуляция происходит не вследствие движения друг к другу соседних частиц, а вследствие переноса вещества через матричный раствор (из-за градиента концентраций) при растворении более мелких и росте более крупных выделений. Средний радиус \bar{R} с увеличением времени старения при коагуляции изменяется в соответствии с уравнением:

$$\bar{R}^3 = \bar{R}_0^3 + B\tau, \quad (44)$$

где \bar{R}_0 — средний начальный радиус выделений перед коагуляцией,

$$B = 8D\gamma C_\infty V^2 / 9kT, \quad (45)$$

где D — коэффициент диффузии [$D \sim \exp(-\theta/kT)$]; γ — межфазная энергия на границе выделения с матрицей; C_∞ — равновесная концентрация матричного раствора у плоской поверхности раздела с избыточной фазой; V — объем выделения, приходящийся на один атом растворенного элемента.

Старение — один из основных способов повышения прочности и жаропрочности дисперсионно-твердеющих сплавов. Кроме того, процессы старения (распада твердого раствора) будут происходить при длительной эксплуатации изделия при повышенной температуре, воздействии напряжений (динамическое старение) и внешней среды. Поэтому этот вид ТО рассмотрим подробнее в гл. III на примере некоторых наиболее распространенных реакторных сталей и сплавов аустенитного класса.

Отпуск — ТО закаленного на мартенсит сплава (или металла), при которой главными процессами являются распад и (или) возврат и рекристаллизация мартенсита. Для углеродистых сталей различают:

низкий отпуск на отпущенный мартенсит (125 — 250°C), выдержка $\tau \leq 1 - 3$ ч. Цель — уменьшение остаточных закалочных напряжений; средний отпуск на тростит (350 — 450°C) — редкая операция, как правило применяют к пружинам и рессорам. Выдержка несколько часов. Цель — сочетание высокой прочности, упругости с достаточной вязкостью; высокий отпуск на сорбит (450 — 650°C), выдержка обычно несколько часов. Цель — сочетание высокой прочности с хорошей сопротивляемостью ударным нагрузкам. Наиболее широко применяют в машиностроении к изделиям из конструкционных сталей.

Двойная операция получения сорбита — закалка с высоким отпуском — называется *улучшением*.

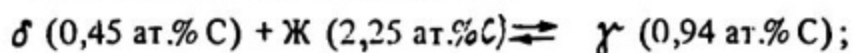
7. Диаграммы состояния основных компонентов аустенитных нержавеющей сталей и никелевых сплавов

Главными компонентами основы аустенитных нержавеющей сталей являются Fe , Cr и Ni , а в никелевых сплавах — Cr . Неизменной легирующей добавкой сталей выступает углерод. Кроме того, для повышения прочности и жаропрочности $Fe-Cr-Ni$ -стали и сплавы легируют тугоплавкими металлами, такими, как Mo , Nb , Ti , V и др., а никелевые сплавы — Al и Ti , а также Mo , Nb и другими тугоплавкими элементами. Типичные составы наиболее распространенных аустенитных сталей и сплавов, перспективных (и применяемых) для ядерного и термоядерного реакторостроения, приведены в табл. 5. Как видно из таблицы, все представленные реакторные конструкционные стали и сплавы содержат лишь небольшое количество углерода. Основными видами упрочнения этих материалов являются твердорастворное и интерметаллидное, причем стали и сплавы с твердорастворным упрочнением используют в закаленном (аустенизированном) состоянии (все материалы, кроме сплава 04X15H35M2БТЮР), а дисперсионноупрочняемые (сплав 04X15H35M2БТЮР) — в состаренном.

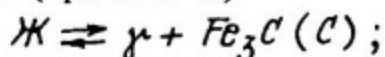
Система $Fe-C$

Диаграмма состояния системы $Fe-C$ (Fe_3C) хорошо изучена, и все точки этой диаграммы в представляющем для практики интерес интервале концентраций углерода (от 0 до $\sim 6,67\%$) установлены достаточно точно. Поскольку в рассматриваемых в настоящей работе материалах содержание углерода сильно ограничено ($\leq 0,1\%$), диаграмму состояния системы рассматривать здесь не будем (она хорошо разобрана в учебнике [4]), ограничившись несколькими замечаниями и определением основных видов структуры, которые можно получить, выбирая концентрацию углерода и вид термообработки.

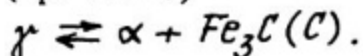
Система $Fe-C$ характеризуется наличием реакций:



эвтектической (при 1147°C)



эвтектоидной (при 723°C)



Основной структурной составляющей системы является карбид Fe_3C с орторомбической решеткой ($a = 0,5090 \text{ нм}$; $b = 0,6748 \text{ нм}$; $c = 0,4523 \text{ нм}$).

Химический состав (в %) некоторых аустенитных сталей и сплавов, перспективных для ядерного и термоядерного реакторостроения^х

Тип материала	C	Fe	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	Al	Другие элементы
1X18H9T	0,11	Основа	17,9	9,2	-	-	0,48	-	1,1 Мп; 0,5 Si; 0,03 P ; 0,01 S ; ≤ 0,04 N ₂
02X17H13M3 (316L)	0,022	Основа	17,3	13,1	2,66	-	-	-	1,7 Мп; 0,7 Si; ≤ 0,02 N ₂
07X17H12M2 (316)	0,066	Основа	17,4	12,3	2,05	-	-	-	1,6 Мп; 0,2 Si; ≤ 0,03 N ₂
06X16H15M3Б	0,06	Основа	16,1	14,8	2,91	0,54	-	-	0,5 Мп; 0,2 Si; 0,02 P ; 0,006 S ; 0,03 N ₂
07X16H15M3БР	0,07	Основа	15,8	14,9	2,89	0,78	-	-	0,5 Мп; 0,3 Si; 0,01 P ; 0,009 S ; 0,04 N ₂ ; 0,008 B
04X15H35M2БТЮР	0,04	Основа	15,9	36,0	2,44	0,91	1,08	1,3	1,3 Мп; 0,5 Si ; 0,013 P ; 0,006 S ; 0,02 Ce ;
02X20H45M4БЧ	0,016	Основа	19,7	45,5	4,0	0,84	0,08	0,1	0,002 B ; ≤ 0,01 N ₂ 0,6 Мп; 0,2 Si; 0,007 P ; 0,005 S ; 0,07 Cu ;
02X20H45M4БРЦ	0,022	Основа	19,4	44,9	3,6	0,89	0,02	0,16	0,05 Y ; ≤ 0,01 N ₂ 0,5 Мп; 0,2 Si ; 0,009 P ; 0,004 S ; 0,04 Cu ; 0,008 N ₂ ; 0,035 Zr ; 0,005 B

^х В таблице приведены составы конкретных материалов, рассмотренных в настоящей работе. В зависимости от предприятия-изготовителя, серии гравки и т.д. в допустимых пределах в сплавах одной и той же марки количество некоторых элементов может колебаться.

Отмечают и возможность образования метастабильных карбидов: ϵ -карбида с гексагональной решеткой и карбида FeC .

Растворимость углерода в α - Fe при равновесии с Fe_3C в диапазоне 300 – 700°C описывается выражением

$$\lg C \text{ (ат.%) } = -0,92 - 2112/T \quad (46)$$

или

$$\lg C \text{ (%) } = 0,41 - 2121/T \quad (47)$$

Основными структурами системы $Fe-C$ являются:

аустенит – твердый раствор углерода (и других элементов) в γ - Fe (обозначают γ или А);

феррит – твердый раствор углерода (и других элементов) в α - Fe (обозначают α или Ф);

мартенсит – пересыщенный твердый раствор углерода в α - Fe (обозначают α' или М). Превращение $\alpha' \rightleftharpoons \gamma$ протекает бездиффузионно;

цементит – химическое соединение Fe_3C – карбид железа (обозначают К или Ц);

перлит (а также сорбит и троостит) – эвтектоидная смесь феррита и цементита (обозначают П, С, Т). В эвтектоидной стали при распаде аустенита ($A_5 \rightarrow \Phi K$) в области температур от A_{C_1} до $\sim 650^\circ C$ расстояние между пластинками в колониях равно 0,5 – 1 мкм. Это – *перлит*. В интервале 650 – 600°C межпластиночное расстояние 0,2 – 0,4 мкм. Это – *сорбит*. В интервале 600 – 500°C очень тонкая эвтектоидная смесь с межпластиночным расстоянием $\sim 0,1$ мкм. Это – *троостит*. При непрерывном охлаждении углеродистой эвтектоидной стали указанные структуры образуются в следующих условиях (см. рис. 10): перлит – при охлаждении с печью со скоростью несколько градусов в минуту; сорбит – при охлаждении на воздухе со скоростью несколько десятков градусов в минуту; троостит – при охлаждении в масле со скоростью несколько десятков градусов в секунду. Перлитное превращение в эвтектоидной стали протекает при диффузионном распаде аустенита в интервале от A_{C_1} до температур вблизи изгиба ("носа") С-кривой (см. рис. 10). Ниже изгиба С-кривой в интервале примерно 500 – 250°C происходит превращение другого типа – бейнитное, которое является промежуточным между П- и М-превращениями.

Система $Fe-Cr$

Решетка Cr (ОЦК) изоморфна решетке α - Fe , атомы Fe и Cr имеют близкие размеры ($r_{Fe} \approx 0,126$ нм, $r_{Cr} \approx 0,127$ нм). Это способствует тому, что система $Fe-Cr$ характеризуется наличием непрерывной растворимости на основе твердых растворов с ОЦК решеткой (рис. 11). Хром снижает обе точки аллотропического превращения железа, но так как точка A_4 сни-

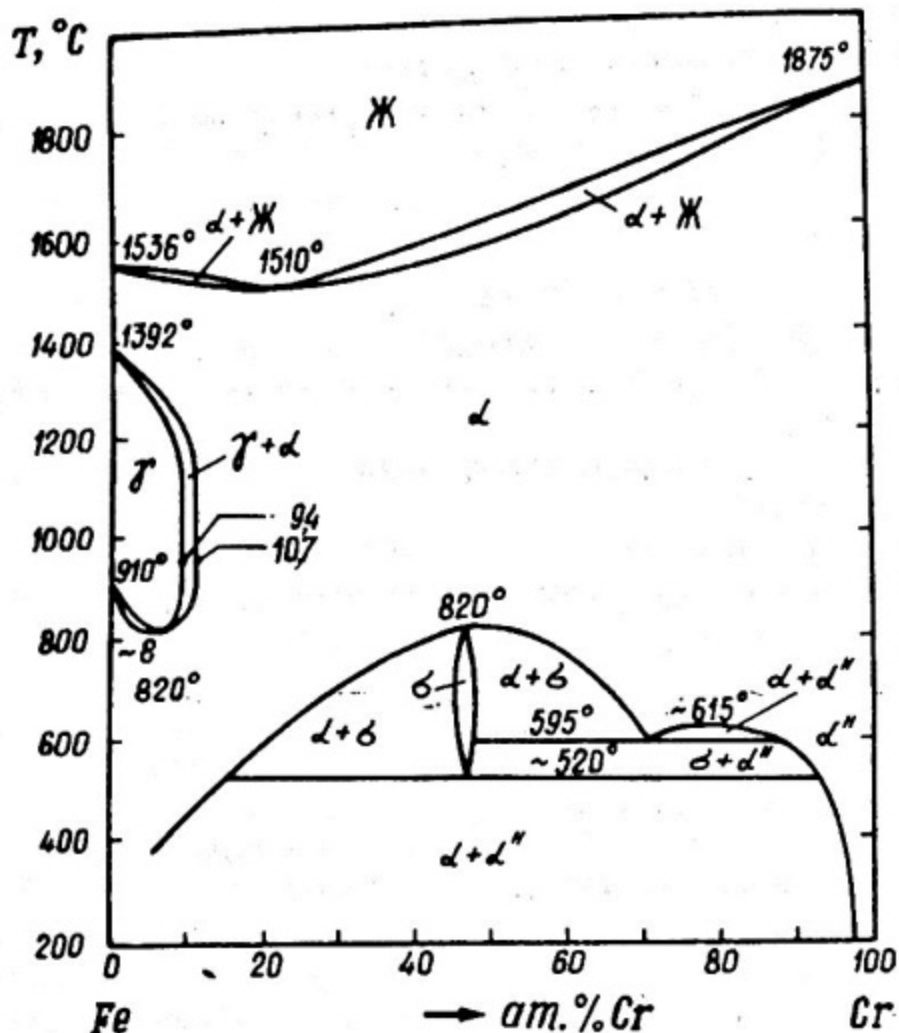


Рис. 11. Диаграмма состояния системы Fe-Cr

жается быстрее, чем A_{C3} , то в конце концов обе точки сливаются, область замыкается при концентрации около 13% Cr. В зависимости от содержания примесей в сплавах (например, даже в технически чистых металлах содержание C и N может колебаться в пределах 0,0025 – 0,001% C и 0,005 – 0,002% N) положения границ $\gamma/(\gamma+\alpha)$ и $\alpha/(\alpha+\gamma)$ могут незначительно смещаться.

При концентрации ~ 50 ат.% Cr из твердого раствора α при ~820°C образуется σ -фаза (неустойчивое химическое соединение $FeCr$), которая при ~ 520°C эвтектично распадается на твердые растворы α (α_{Fe} – твердый раствор Cr в α -Fe) и α'' (α_{Cr} – твердый раствор Fe в Cr). В свою очередь, в интервале концентраций 70–90 ат.% Cr твердый раствор α распадается по монотектоидной реакции: $\alpha \rightleftharpoons \sigma + \alpha''$ при ~ 595°C.

σ -Фаза имеет тетрагональную решетку типа β -U ($a = 0,881$ нм, $c = 0,458$ нм), выделяется преимущественно по границам зерен. Она создает

значительные напряжения, вызванные большими объемными изменениями. Это обстоятельство, усиленное малой способностью к пластической деформации соединения $FeCr$, является причиной исключительной хрупкости сплавов, содержащих δ -фазу.

Система $Fe-Ni$

Решетка Ni (ГЦК) изоморфна решетке $\gamma-Fe$, атомы Fe и Ni имеют близкие размеры ($r_{Fe} \approx 0,126$ нм, $r_{Ni} = 0,124$ нм). Никель стабилизирует γ -фазу железа и образует с ним непрерывный ряд γ -твердых растворов (рис. 12,а). Никель повышает точку A_4 и резко понижает точку A_{C3} , причем температура превращения A_{C3} настолько сильно отличается при охлаждении и при нагреве, что для практического использования диаграммы целесообразно указывать отдельно температурный интервал при охлаждении ($\gamma \rightarrow \alpha$) и при нагреве ($\alpha \rightarrow \gamma$). Например, если взять сплав $Fe-20\%Ni$ при $200-500^\circ C$, то при охлаждении он будет иметь практически стабильную γ -фазу, а при нагреве при тех же температурах — практически стабильную α -фазу (рис. 12,б), т.е. фазовые превращения в системе $Fe-Ni$ совершаются со значительным гистерезисом.

Превращение $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ сохраняется только в сплавах, содержащих примерно до $20-25\% Ni$. Из-за сильного снижения точки A_{C3} никелем (например уже при $10\% Ni$ температура превращения снижается до $500^\circ C$ и ниже) $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ превращение протекает при пониженной температуре, когда диффузионные процессы заторможены. Поэтому даже при замедленном охлаждении превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ опускается до сравнительно низких температур, вследствие чего сплавы в интервале концентраций $5-20\% Ni$ приобретают мартенситную или мартенситоподобную структуру (пересыщенный твердый раствор Ni в $\alpha-Fe$). Из-за замедления диффузии никеля при $T < 500^\circ C$ и обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение при нагреве происходит по мартенситному (бездиффузионному) механизму. Сплавы, содержащие более $35-40\% Ni$, имеют чисто γ -структуру.

В сплавах, богатых никелем, при $503^\circ C$ может образоваться интерметаллидное соединение Ni_3Fe (γ' -фаза), которое при $345^\circ C$ участвует в эвтектидной реакции $\gamma \rightleftharpoons \alpha + (Ni_3Fe)$. Соединение Ni_3Fe имеет кубическую решетку типа Cu_3Au ($a = 0,35522$ нм).

Система $Cr-Ni$

Хром и никель образуют диаграмму состояния эвтектического типа с температурой эвтектического равновесия $1345^\circ C$ (рис. 13). Хотя атомные радиусы Cr и Ni близки ($r_{Cr} \approx 0,127$ нм, $r_{Ni} \approx 0,124$ нм), но вследствие неизоморфности их решеток (Cr — ОЦК, Ni — ГЦК) они образуют ограни-

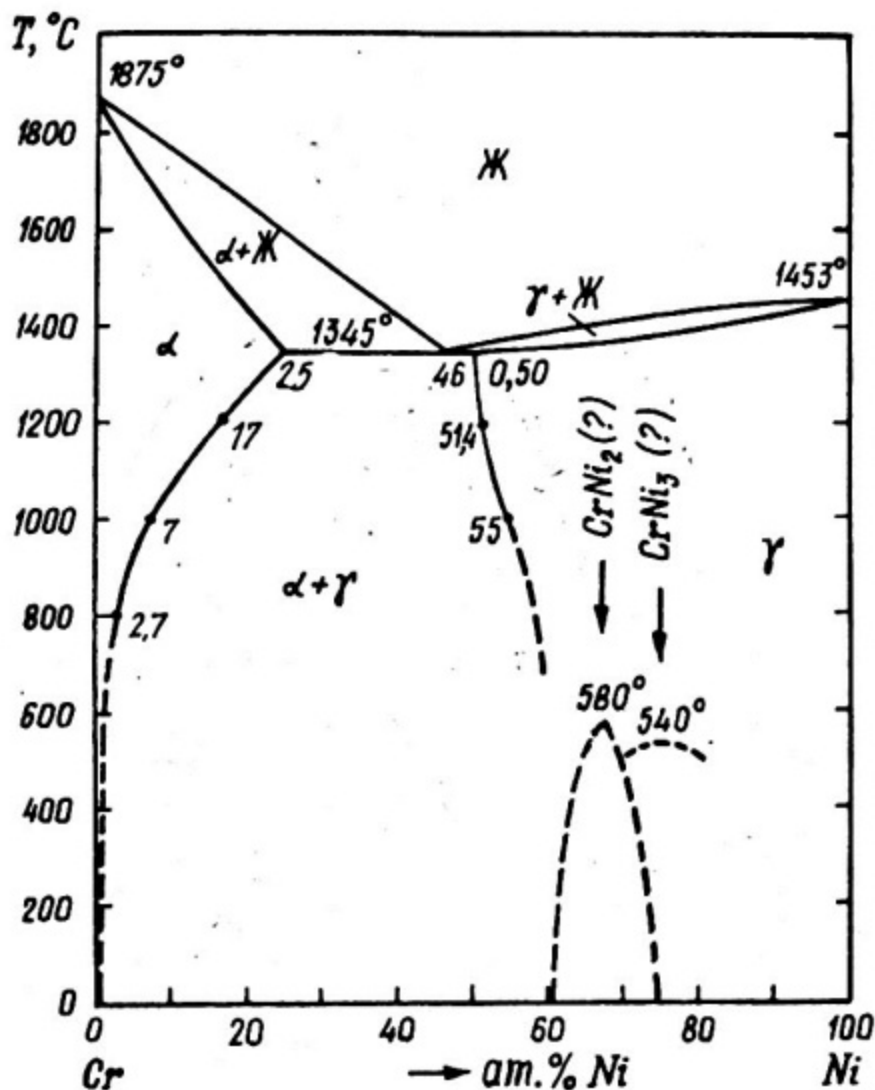


Рис. 13. Диаграммы состояния системы $Cr-Ni$

ченные твердые растворы: γ -твердый раствор на основе Ni и α -твердый раствор на основе Cr . В области γ -твердого раствора при понижении температуры до $580^{\circ}C$ может образоваться упорядоченная фаза $CrNi_2$, имеющая ромбическую структуру типа $MoPt_2$. При снижении температуры до $540^{\circ}C$ возможно образование фазы $CrNi_3$.

Система $Fe-Cr-Ni$

Особенности влияния Cr и Ni на структуру и превращения в Fe позволяют создавать стали и сплавы различного класса. Стали, содержащие более 12–13% Cr , становятся нержавеющей, а введение достаточного количества Ni делает их аустенитными. Представления об условиях образования фаз и о взаимном влиянии Cr и Ni на структуру стали дает тройная диаграмма состояния системы $Fe-Cr-Ni$. На рис. 14 приведен изотермический ее

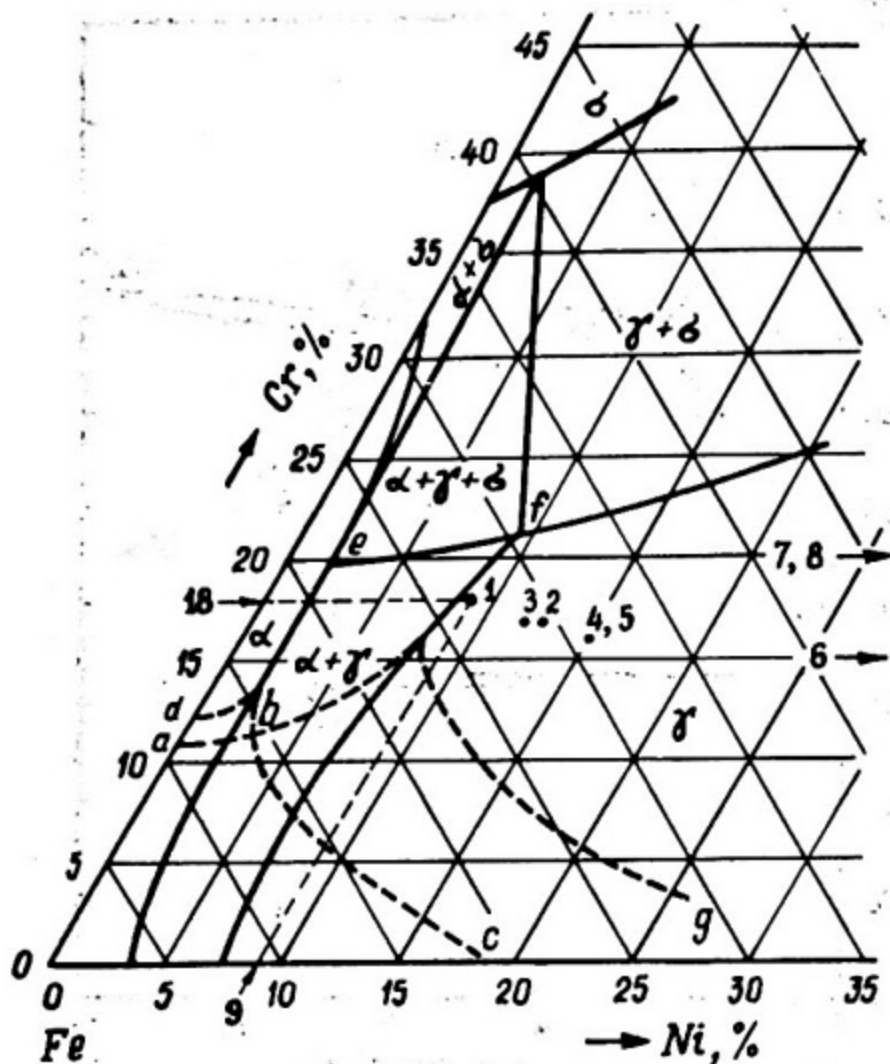


Рис. 14. Изотермический разрез диаграммы состояния системы Fe-Cr-Ni при 650°C (цифрами обозначены положения реакторных сталей и сплавов в соответствии с табл. 5):

1 - 1X18H9T; 2, 3 - 316L и 316; 4, 5 - 06X16H15M3Б и 07X16H15M3БР;
6 - 04X15H35M2БТЮР; 7, 8 - 02X20H45M4БЧ и 02X20H45M4БРЦ

разрез при 650°C (сплошные линии). Однофазные α - и γ -области разделены двухфазной ($\alpha+\gamma$)-областью, положение которой зависит от температуры. При $T < 650^\circ\text{C}$ ($\alpha+\gamma$)-область уходит вправо и при 20°C соответствует области, ограниченной пунктирными линиями $e-c$ и $f-g$, а при $T > 650^\circ\text{C}$ она смещается влево, и ее крайнее положение при 1100°C ограничено пунктирными линиями $e-d$ и $f-a$. Соответственно, при понижении температуры сужается γ -область и расширяется α -область, а при повышении температуры наоборот. Отсюда следует:

сплавы, лежащие ниже линии abc , имеют полную $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ перекристаллизацию со структурой феррита при 20°C;

между линиями abc и $defg$ заключены полуферритные (или пол-аустенитные) сплавы с частичным $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ превращением;

правее линии fg расположена область аустенитных сплавов, которые и будут рассмотрены ниже.

Для обеспечения однофазной γ -области при комнатной температуре необходимо не менее 8–9% Ni и определенное содержание Cr (примерно от 16 до 22%). Сказанное подтверждается политермическими разрезами, представленными на рис. 15. Как видно, в хромоникелевых сталях с низким содержанием Ni ($\leq 6\%$) в широком интервале концентраций Cr (до $\sim 30\%$) структура может быть только двухфазной ($\alpha + \gamma$) (рис. 15, а, б). При более высоких концентрациях Ni (12%) однофазная γ -структура сохраняется при температурах от комнатной вплоть до температуры плавления в значительном интервале концентраций Cr (10–24%) (рис. 15, в).

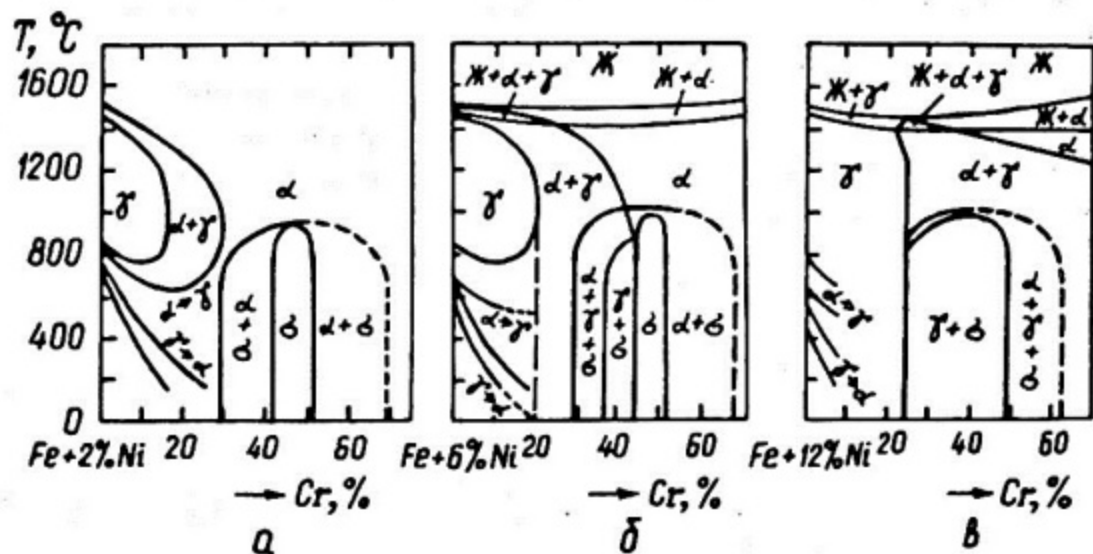


Рис. 15. Политермические разрезы диаграмм состояний системы $Fe-Cr-Ni$ при 2% Ni (а), 6% Ni (б), 12% Ni (в)

При концентрациях Cr менее 15% и Ni менее 8% в структуре стали, кроме γ -фазы, появляется α -фаза, т.е. сталь переходит в другой класс (например, в феррито-мартенситный или аустенито-мартенситный в зависимости от содержания других легирующих элементов). Такая сталь имеет меньшую жаропрочность и пластичность по сравнению с аустенитными сталями.

Увеличение концентрации Cr более 20% также оказывает отрицательное воздействие на механические характеристики стали из-за появления твердой и хрупкой δ -фазы в структуре: на рис. 15 -- это $(\alpha + \gamma + \delta)$ - и $(\gamma + \delta)$ -области.

Точками 1–8 на рис. 13 обозначены положения реакторных сталей и сплавов, представленных в табл. 5. Аустенитная сталь 1X18H9T, как видно

из диаграммы $Fe-Cr-Ni$, расположена вблизи границы раздела $\gamma/(\alpha+\gamma)$, поэтому эта сталь структурно неустойчива, и охлаждение ее в области низких температур или пластическая деформация при комнатной температуре вызовут образование мартенсита. Стали 316L и 316 еще более сдвинуты вправо в γ -область, чем сталь 1X18H9T, однако, как будет показано ниже, эти стали структурно не более устойчивы, чем стали 1X18H9T. Это связано с тем, что промышленные стали не являются чистыми $Fe-Cr-Ni$ сплавами, а содержат значительное количество легирующих добавок и примесей. Эти элементы, растворяясь в твердом растворе (γ или α), влияют на условия равновесия и кинетику $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ превращения. В связи с этим легирующие элементы можно разделить на две категории:

ферритостабилизирующие (способствуют $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению) $Cr, Mo, W, Ti, Nb, Ta, Si, V, Al$;
аустенитостабилизирующие (способствуют $\alpha \rightarrow \gamma$ превращению) C, N, Mn, Ni, Co, Cu .

Реальные стали и сплавы трудно отнести к какому-либо классу из-за их сложного состава, особенно если на диаграмме состояния основных компонентов они расположены вблизи границы с другой фазой. Поэтому обычно рассчитывают эквиваленты Cr и Ni :

$$Cr_{ЭКВ} (\%) = [Cr] + 5,5[Al] + 5[V] + 2[Si] + 1,75[Nb] + 1,5[Mo] + 1,5[Ti] + 0,75[W]; \quad (48)$$

$$Ni_{ЭКВ} (\%) = [Ni] + 30[C] + 25[N] + [Co] + 0,5[Mn] + 0,3[Cu], \quad (49)$$

где в квадратных скобках — процентное содержание элемента, т.е. влияние каждого элемента приводится к влиянию Cr и Ni с соответствующим коэффициентом. Как видно из этих формул, Al и V как ферритостабилизирующие элементы имеют весьма высокие коэффициенты эквивалентности к Cr (соответственно 5,5 и 5), а сильнейшими аустенитостабилизирующими элементами с коэффициентами эквивалентности к Ni , равными соответственно 30 и 25, являются C и N . Тогда по структурной диаграмме для нержавеющей сталей (диаграмма Шеффлера) можно определить класс стали (рис. 16). Например, в соответствии с (47) и (48) для сталей имеем:

$$\begin{aligned} 1X18H9T & - Cr_{ЭКВ} \approx 19,6; \quad Ni_{ЭКВ} \approx 14,1; \\ 316L & - Cr_{ЭКВ} \approx 22,7; \quad Ni_{ЭКВ} \approx 15,0; \\ 316 & - Cr_{ЭКВ} \approx 20,9; \quad Ni_{ЭКВ} \approx 15,8; \\ 05X16H15M3B & - Cr_{ЭКВ} \approx 21,8; \quad Ni_{ЭКВ} \approx 17,6. \end{aligned}$$

Соответственно, по диаграмме Шеффлера получаем, что сталь 316L попадает в двухфазную область, а остальные — в однофазную аустенитную. Из этого

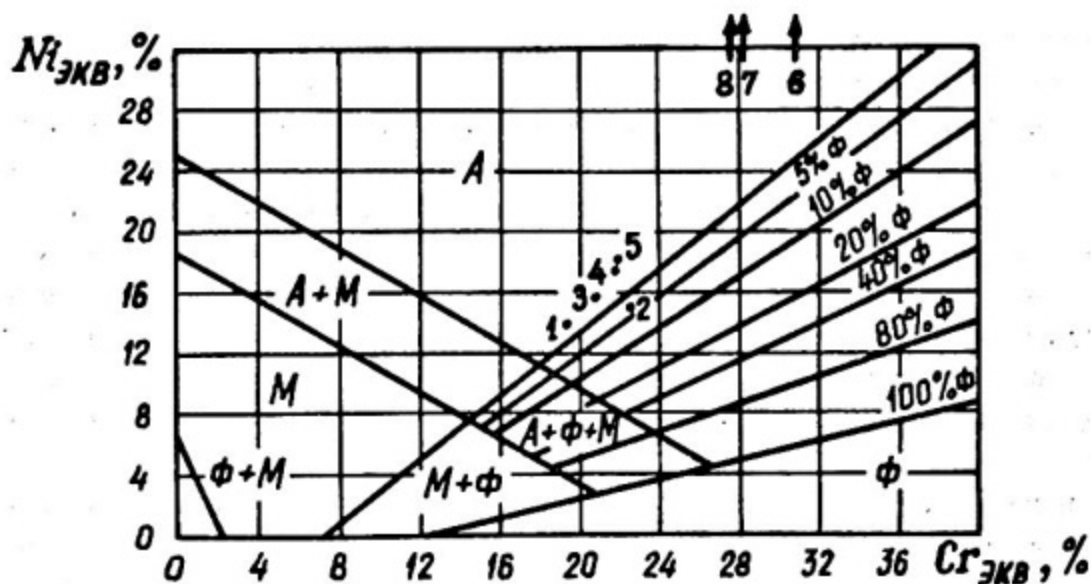


Рис. 16. Структурная диаграмма нержавеющей сталей (диаграмма Шеффлера):
 1 – 1X18H9T; 2 – 316L; 3 – 316; 4 – 06X16H15M3Б; 5 – 07X16H15M3БР;
 6 – 04X15H35M2БТЮР и сплавы; 7 – 02X20H45M4БЧ; 8 – 02X20H45M4БРЦ

примера видно сильнейшее влияние изменения концентрации легирующих элементов на структурно-фазовый состав сталей: близкие по основным компонентам (Fe , Cr , Ni) стали 316L и 316 являются сталями различного класса вследствие пониженного содержания углерода (0,022% по сравнению с 0,066%) и повышенного содержания молибдена (2,66% по сравнению с 2,05%) в первой стали (см. таблицу 5).

Следует подчеркнуть, что по диаграмме Шеффлера можно определить класс стали лишь приблизительно, особенно вблизи границ с другой фазой, так как она не учитывает ряд других факторов, влияющих на структуру и превращения сталей. Более усовершенствованной структурной диаграммой для нержавеющей сталей является диаграмма Я.М. Патока и Е.А. Сагалевица (в данной работе не рассматривается).

8. Упрочняющие фазы в $Fe-Cr-Ni$ сталях и сплавах

Как было показано в гл. I, степень упрочнения металлов и сплавов во многом зависит от характеристик самих упрочняющих частиц. Дисперсионное упрочнение наиболее эффективно в том случае, когда упрочняющая фаза способна к растворению в матрице, выделению при специальных термообработках и сохранению дисперсности и когерентности при рабочих температурах в течение длительного времени. Например, цементит Fe_3C легко рас-

творяется в твердом растворе, но добиться дисперсности при температурах старения (отпуска) невозможно из-за его быстрой коагуляции; нитрид титана TiN также нелегко получить в дисперсной форме, но по другой причине — из-за трудности растворения исходных (первичных) относительно крупных частиц, следовательно, трудно получить пересыщение матрицы титаном. Здесь нельзя путать температуру плавления и температуру, при которой происходит растворение частицы в матрице. Так, карбид NbC имеет очень высокую температуру плавления — более $3600^{\circ}C$, однако он относительно легко растворяется в аустените и выделяется при старении в виде дисперсных частиц. Кроме того, степень упрочнения тем выше, чем прочнее сама упрочняющая частица.

В различных сплавах в зависимости от их состава могут быть различные упрочняющие фазы. Рассмотреть все упрочнители затруднительно из-за большого разнообразия сплавов, применяемых в технике. Некоторые свойства упрочняющих химических соединений, встречающихся в реакторных конструкционных материалах, представлены на рис. 17 и в табл. 6 и 7.

Т а б л и ц а 6

Упругие характеристики и микротвердость некоторых карбидов

Карбид	Тип и параметры решетки (в нм)	$T_{пл}, ^{\circ}C$	$E, ГПа$	$G, ГПа$	Коэффициент Пуассона, ν	$H_{\mu}, ГПа$
Fe_3C	Орторомбическая $a = 0,3573$ $b = 0,6748$ $c = 0,4523$	1250 (1540)	—	—	—	8
$Cr_{23}C_6$	Сложная ГЦК $a = 1,065$	1575 (температура распада)	—	—	—	10
Cr_7C_3	Гексагональная $a = 1,401$ $c = 0,4525$	1765 (1758)	—	—	—	15
VC	ГЦК типа $NaCl$ $a = 0,41310 \div$ $\div 0,41655$	2648	430 (320)	160	0,32	23
WC	Гексагональная $a = 0,29063$ $c = 0,28386$	2676 (температура распада)	640 (720)	270	0,18	21
TiC	ГЦК типа $NaCl$ $a = 0,43127 \div$ $\div 0,43305$	3067 (3138)	460 (500)	190	0,17	28

Карбид	Тип и параметры решетки (в нм)	$T_{пл}$, °C	E , ГПа	G , ГПа	Коэффициент Пуассона, ν	$H\mu$, ГПа
ZrC	ГЦК типа NaCl $a = 0,46934$	3540 (3528)	390 (445)	165	0,19	26
NbC	ГЦК типа NaCl $a = 0,447095$	3613 (3678)	505 (580)	205	0,22	17
TaC	ГЦК типа NaCl $a = 0,44206 \div$ $\div 0,44564$	3985 (3918)	515	245	0,21	16
HfC	ГЦК типа NaCl $a = 0,4268 \div$ $\div 0,4619$	3930 (3970)	440	—	—	—
MoC	Гексагональная типа WC	1190 (температура распада)	200	—	—	—
Mo ₂ C	α -ромбическая $a = 0,4720$ $b = 0,6004$ $c = 0,4734$ β -гексагональная $a = 0,3008 \div 0,3014$ $c = 0,4776 \div 0,4741$	$\alpha \rightleftharpoons \beta$ 1190–1450 (температура превращ.) 2522	—	—	—	15

Таблица 7

Тип и параметры решетки, температура плавления и модуль Юнга некоторых нитридов, боридов, оксидов и интерметаллидов

Соединение	Тип и параметры решетки, нм	$T_{пл}$, °C	E , ГПа
Нитриды: VN	ГЦК типа NaCl $a = 0,41398 \div 0,40662$	2245 (2356)	$(H\mu^- = 15 \text{ ГПа})$
NbN	ГЦК типа NaCl $a = 0,4373 \div 0,4393$	2178 (2292)	505
TiN	ГЦК типа NaCl $a = 0,4220 \div 0,4243$	2930	440 (255)
ZrN	ГЦК типа NaCl $a = 0,45720 \div 0,45755$	2960	400 (395)

Соединение	Тип и параметры решетки, нм	$T_{пл}, ^\circ C$	$E, ГПа$
TaN	Гексагональная типа $CoSi_2$ $a = 0,51808$ $c = 0,29049$	2085 (2090)	470
HfN	ГЦК типа $NaCl$ $a = 0,4524 \div 0,4515$	3387	530
Бориды: CrB	Орторомбическая $a = 1,476$ $b = 0,7428$ $c = 0,4287$	2100	—
Mo_2B	ОЦТ типа $CuAl_2$ $a = 0,5547$ $c = 0,4740$	2270 (тем- пература распада)	—
NbB	Ромбическая $a = 0,3297$ $b = 0,8717$ $c = 0,3166$	2270	—
NbB_2	Гексагональная $a = 0,3095 \div 0,3105$ $c = 0,3284 \div 0,3259$	3000	— ($H_{\mu} = 29 ГПа$)
TiB	Ромбическая типа FeB $a = 0,7103$ $b = 0,3049$ $c = 0,4551$	2060 (тем- пература распада)	—
TiB_2	Гексагональная типа AlB_2 $a = 0,3030$ $c = 0,3228$	2980 (2850)	— ($H_{\mu} = 34 ГПа$)
Оксиды: Al_2O_3	Ромбоэдрическая $a = 0,513$ $\alpha = 55^{\circ}17'$	2040	405
Cr_2O_3	Ромбоэдрическая типа $\alpha-Al_2O_3$ в гексагональных осях: $a = 0,4607$ $c = 1,3599$	2425 (2268)	330
Y_2O_3	ОЦК типа Mg_2O_3 $a = 1,0605$	2415	180

Соединение	Тип и параметры решетки, нм	$T_{пл}, ^\circ C$	$E, ГПа$
BeO	α -гексагональная типа ZrS $a = 0,26979$ $c = 0,43772$ β -тетрагональная ($P4_2/mnm$) $a = 0,475$ $c = 0,274$	2300–2570	385
MgO	ГЦК типа $NaCl$ $a = 0,4213$	2852 (2808)	305
HfO_2	α -моноклинная типа ZrO_2 $a = 0,51156$ $b = 0,51722$ $c = 0,52948$ β -тетрагональная $a = 0,514$ $c = 0,525$	2900	285
Интерметаллиды:			
Fe_2Mo	Гексагональная типа $MgZn_2$ $a = 0,4745$ $c = 0,7734$	950 (температура распада)	—
$NiTi$	α -гексагональная $a = 0,4572$ $c = 0,4660$ β -кубическая типа $CsCl$ $a = 0,3075$	1240	—
Ni_3Al	Гексагональная $a = 0,51010$ $c = 0,83067$	1378	—
Ni_3Al	ГЦК типа Cu_3Al $a = 0,356$	1395 (температура распада)	200
$NiAl$	ОЦК типа $CsCl$ $a = 0,28870$	1638	185
Fe_2Nb	Гексагональная типа $MgZn_2$ $a = 0,4811$ $c = 0,7857$	1665	—

В легированных сталях и сплавах на основе Fe и Ni наиболее часто встречающимися упрочняющими фазами могут быть

карбиды: Fe_3C ; $(Fe, Cr)_7C_3$; $(Fe, Cr)_{23}C_6$; Mo_2C ; MoC ;
 $(Fe, Mo, W)_6C$; VC ; NbC ; ZrC ; TiC и др.;

нитриды: $Fe_{16}N_{1-2}$; Fe_4N ; CrN ; MoN ; VN ; NbN ; ZrN ; TiN ; AlN
и др.;

интерметаллиды: $NiAl$; $TiAl$; Ni_3Ti ; Ni_3Al ; $Ni_3(Ti, Al)$; Fe_2Mo ;
 Fe_2W ; $Fe_2(Mo, Nb)$; $FeCr$; FeV и др.

В сталях, изготовленных по традиционной методике (плавка и термообработка на воздухе), как правило, образуются карбонитриды, например: $V(C, N)$; $Ti(C, N)$; $Nb(C, N)$ и комплексные $(V, Nb)(C, N)$ и т.д.

Как видно из табл. 6 и 7, карбиды, нитриды и бориды обладают высокими упругими свойствами: модулем сдвига (G), модулем упругости (E), а также высокой твердостью, намного превышающими соответствующие свойства для стали (например, NbC имеет $G = 205$ ГПа, $E = 505$ ГПа, $\nu = 0,22$ и $H_{\mu} = 17$ ГПа, а $Fe-G = 81 \div 83$ ГПа; $E = 186 \div 223$ ГПа, $\nu = 0,23 \div 0,31$ и $H_{\mu} = 0,6 \div 0,7$ ГПа).

В сталях устойчивые карбиды образуются только металлами, расположенными в периодической системе элементов левее Fe (рис. 18). Эти металлы относятся к элементам переходных групп и имеют недостроенную d -электронную полосу, причем чем левее расположен элемент, тем менее достроена его d -оболочка) и тем более устойчив образуемый им карбид. Полагают, что в процессе карбидообразования углерод отдает свои валентные электроны на заполнение d -электронной полосы атома металла, тогда как у металла валентные электроны образуют металлическую связь, обуславливающую металлические свойства карбидов.

По сравнению с металлами на движение дислокаций в упрочняющих фазах накладываются дополнительные особенности, заключающиеся в необходимости дополнительных затрат энергии на преодоление электростатических сил, сил связей "металл-неметалл", синхронности сдвига атомов различного сорта и т.д. Скольжение в этих фазах происходит по плотноупакованным плоскостям и вдоль плотноупакованных направлений (см. табл. 2).

Электронные соединения (или фазы Юм-Розери) имеют характерные для металлов структуры типа ОЦК, ГЦК и ГП. Их структура в основном определяется электронной концентрацией. К таким соединениям относятся интерметаллиды $FeAl$, $NiAl$ и др.

β -Фазы образуются переходными металлами, имеют тетрагональные или сложные ромбоэдрические ячейки. В сталях встречаются β -фазы как простого ($FeCr$), так и сложного состава $(Fe, Mo)_x(Ni, Co)_y$, где x и y изменяются от 1 до 7.

Фазы Лавеса (интерметаллиды типа A_2B) обычно имеют кубическую (ОЦК, ГЦК) или гексагональную решетку. Наиболее часто встречаются в сталях и сплавах фазы Лавеса: Fe_2Al ; Zr_2Al ; Fe_2Mo ; Fe_2Nb ; Fe_2W ; Ni_2Ta ; $(Fe, Si)_2Mo$; $Fe_2(Ni, Nb)$. Их присутствие часто сопровождается охрупчиванием при комнатной температуре, но полезно при повышенных температурах. Поэтому в ряде жаропрочных сплавов используют фазы Лавеса для дисперсионного упрочнения.

В аустенитных жаропрочных сталях и сплавах оптимальная температура старения для образования фаз типа Fe_2Mo — 800–900°C. При высокотемпературных отжигах начало растворения Fe_2Mo — 900–950°C, Fe_2W — 1000–1050°C; полное растворение наступает при температуре 1200–1300°C.

Геометрически плотноупакованные фазы (интерметаллиды типа A_3B) представляют собой выделения упорядоченных ГЦК (γ'), ОЦК (γ'') и ГПУ (η) фаз из аустенитной матрицы. Это — одно из наиболее благоприятных выделений, так как позволяют достичь существенного дисперсионного упрочнения, стабильного при высоких температурах, без охрупчивания сплавов. В соединениях типа A_3B более электроотрицательные элементы (Fe , Ni , Co) соответствуют элементу A , а такие, как Al , Ti , Nb , — элементу B . Как правило, в жаропрочных никелевых сплавах основной упрочняющей фазой является упорядоченное соединение $\gamma'-Ni_3Al$ или $\gamma'-Ni_3(Al, Ti)$ с ГЦК решеткой. Меньшим упрочняющим эффектом обладает фаза $\eta-Ni_3Ti$ так как она имеет иной тип решетки (гексагональную), чем аустенитная матрица, и когерентность этой фазы с матрицей сохраняется недолго.

В жаропрочных сложнелегированных сталях и сплавах оптимальная температура старения для образования γ' -фаз равна 750–800°C. При повышении температуры эта фаза начинает сначала переходить в твердый раствор (полное растворение происходит уже при $T \approx 900^\circ C$). Затем растворяются фазы Лавеса. В последнюю очередь растворяются (частично) карбиды тугоплавких металлов (NbC , TiC и др.).

Глава III. ДИАГРАММЫ РАСПАДА АУСТЕНИТНЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ И НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Рассматриваемые ниже аустенитные $Fe-Cr-Ni$ нержавеющие стали 1X18H9T, 06X16H15M3Б, 07X17H12M3 (AISI 316) используются в действующих ЯР. Однако широкое применение их в реакторах на быстрых нейтронах ограничивается высокой степенью распухания и значительными структурными изменениями под воздействием облучения нейтронами и повышенной температуры. Поэтому в качестве радиационностойких конструкционных материалов, не распухающих до очень высоких флюенсов, рассматриваются сплавы на никелевой основе (с содержанием Ni 35–55%). Наиболее перспективными являются сплавы 04X15H35M2БТЮР, 02X20H45M4БЧ или 02X20H45M4БРЦ. Составы материалов приведены в табл. 5.

9. Сталь 1X18H9T

После аустенизации (закалки в воде от 1050–1300°C) в структуре стали присутствуют: аустенитная матрица (твердый раствор легирующих элементов в γ -Fe); незначительное количество δ -феррита; первичные карбид титана TiC , нитрид титана TiN или карбонитрид $Ti(C,N)$. Кроме того, может присутствовать незначительное количество интерметаллидов — феррит титана Fe_3Ti и сульфид титана Ti_2S . Основные фазовые выделения — TiC , TiN или $Ti(C,N)$ — располагаются как по границам, так и внутри зерен аустенита.

Все аустенитные хромоникелевые стали и сплавы метастабильны, так как в процессе нагрева при высокой температуре происходит распад твердых растворов с образованием вторичных карбидных, нитридных, интерметаллидных и других фаз. Вторичная фаза, как правило, сначала выпадает на границах зерен, затем по другим границам раздела (плоскостям двойникования и сдвига) и, наконец, внутри зерен вдоль определенных кристаллографических направлений.

Температурно-временная диаграмма структурных превращений в сталях типа 1X18H9T приведена на рис. 19. При охлаждении из жидкой фазы кристаллизуются аустенит и δ -феррит. Составы их существенно отличаются: в δ -феррите больше растворены ферритообразующие элементы (Cr, Ti), чем в аустените, и наоборот, в аустените больше растворены аустенитостабилизирующие элементы (C, N, Ni). Кроме того, формируются первичные TiC , TiN , (Fe_3Ti) , (Fe_2S) (область выше АВ). При охлаждении при температурах АВ δ -феррит начинает превращаться в аустенит ($\delta \rightarrow \gamma$). Область между ОР и АВ характеризуется твердым раствором легирующих элементов в стабильном аустените (γ) и метастабильном δ -феррите, а также первичными TiC , TiN , (Fe_3Ti) , (Ti_2S) .

В температурной области между RT и OP при длительной выдержке (старении) происходят различные структурные превращения — выделяются вторичные фазы. При температурах и временах, соответствующих линии CD , начинают распадаться δ -феррит и аустенит. Продуктами распада δ -феррита являются: карбиды $Cr_{23}C_6$, β -фаза ($FeCr$) и новый аустенит (γ). Время полного распада δ -феррита определяется линией MN .

При температурах и временах, соответствующих линии EF , начинается выделение вторичных Fe_3Ti из аустенита. Выделение β -фазы из аустенита начинается значительно позже, чем из δ -феррита, причем β -фаза сначала выделяется по границам зерен, затем по плоскостям двойникования и позже — внутри зерен аустенита.

Выделение карбидов начинается при достаточно низких температурах (~ 400 – $500^\circ C$), но вследствие малой скорости диффузии при этих темпера-

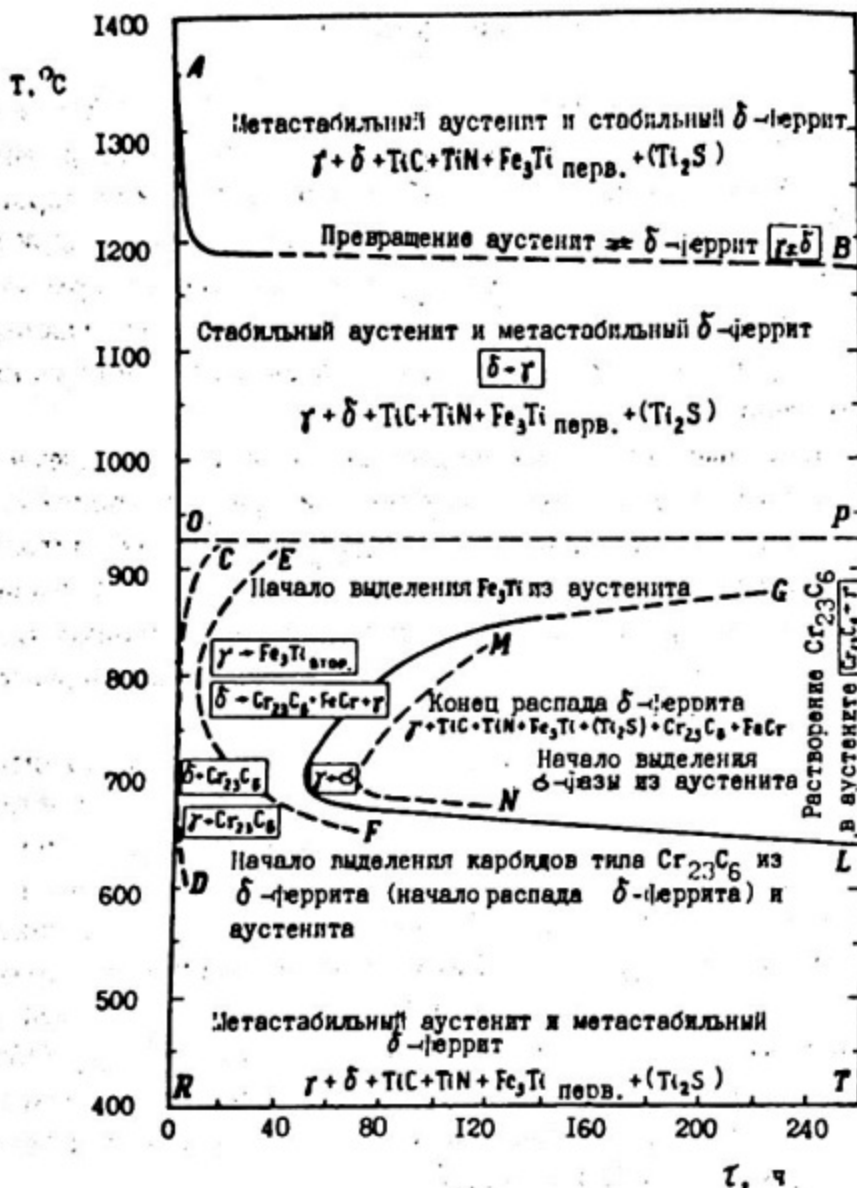


Рис. 19. Диаграмма структурных превращений в сталях типа 1X18H9T

турах процесс образования карбидов идет очень медленно и преимущественно по границам зерен. При $600-700^\circ\text{C}$ скорость диффузии выше, отчего карбиды выделяются быстрее, в большом количестве и более крупные. При $800-900^\circ\text{C}$ образование карбидов происходит еще быстрее, сопровождается уже их усиленной коагуляцией, поэтому число карбидов уменьшается, а размеры их увеличиваются. При $T > 900^\circ\text{C}$ наряду с коагуляцией начинается обратный процесс перехода карбидов в твердый раствор.

Максимальное количество карбидов в стали типа 1X18H9T выделяется при 800°C . Максимальная потеря коррозионной стойкости относится к 600°C . Максимальное упрочнение при воздействии отпуска относится к 50

650–700°C, причем оно зависит от степени дисперсности карбидов – наибольшее упрочнение соответствует дисперсности $\sim 0,1$ мкм.

Наиболее быстро обособление β -фазы из аустенитных сталей типа 1X18H9T происходит при температуре 700–800°C, с понижением температуры время до появления ее резко увеличивается (кривая σ_L). При $T = 900^\circ\text{C}$ в исследуемой стали происходит растворение β -фазы, а при 850°C еще наблюдается ее выделение из аустенита, т.е. критическая температура равновесия β -фазы и аустенита находится в интервале 850–900°C.

При температуре, близкой к плавлению, практически все карбиды (и карбонитриды) титана растворяются. При последующем охлаждении в соответствии с кривой предельной растворимости происходит выпадение карбидов титана из аустенита. При высокой температуре (1050–1350°C) для завершения этого процесса требуется всего 1–2 ч.

О возможности выпадения карбидов титана при умеренной температуре (500–850°C) существуют противоречивые мнения. Большинство исследователей считает, что в этом температурном интервале энергетически более выгодно выпадение хромистых карбидов типа Cr_{23}C_6 , однако указывается и о возможности наряду с этим выпадения небольшого количества TiC .

В общем случае кривые на диаграмме (см. рис. 19) существенно сдвигаются по оси времени в зависимости от предыстории стали, колебаний химического состава, особенно содержания углерода. Например, повышенное содержание углерода, а также предварительное деформирование ускоряют процессы выделения вторичных фаз. Диаграммы, подтверждающие это, показаны на рис. 20 и 21.

10. Сталь 07X17H12M3 (AISI 316)

Сталь типа 316 нашла широкое применение в реакторостроении в США и ряде других зарубежных стран. Эта сталь выпускается в двух модификациях: с нормальным содержанием углерода – $\sim 0,07\%$ (316) и с пониженным содержанием углерода $\sim 0,02\%$ (316L) (см. табл. 5). Данные о кристаллической структуре и составе выделяющихся при старении фаз представлены в табл. 8. Температурно-временные диаграммы распада сталей типа 316 приведены на рис. 20, 21.

При температуре старения ниже 900°C в сталях 316 и 316L первой выделяющейся фазой являются карбиды типа M_{23}C_6 , на более поздних стадиях появляются различные интерметаллидные фазы, классифицированные как χ , β и λ (фаза Лавеса). В стали 316L при температуре 815°C χ - и λ -выделения появляются примерно после 10 ч выдержки, а β -фаза – после 100 ч. В области более низких температур (например при 650°C) основными фазовыми составляющими являются M_{23}C_6 и λ , однако при длительном старении при этой температуре формируются карбиды M_6C .

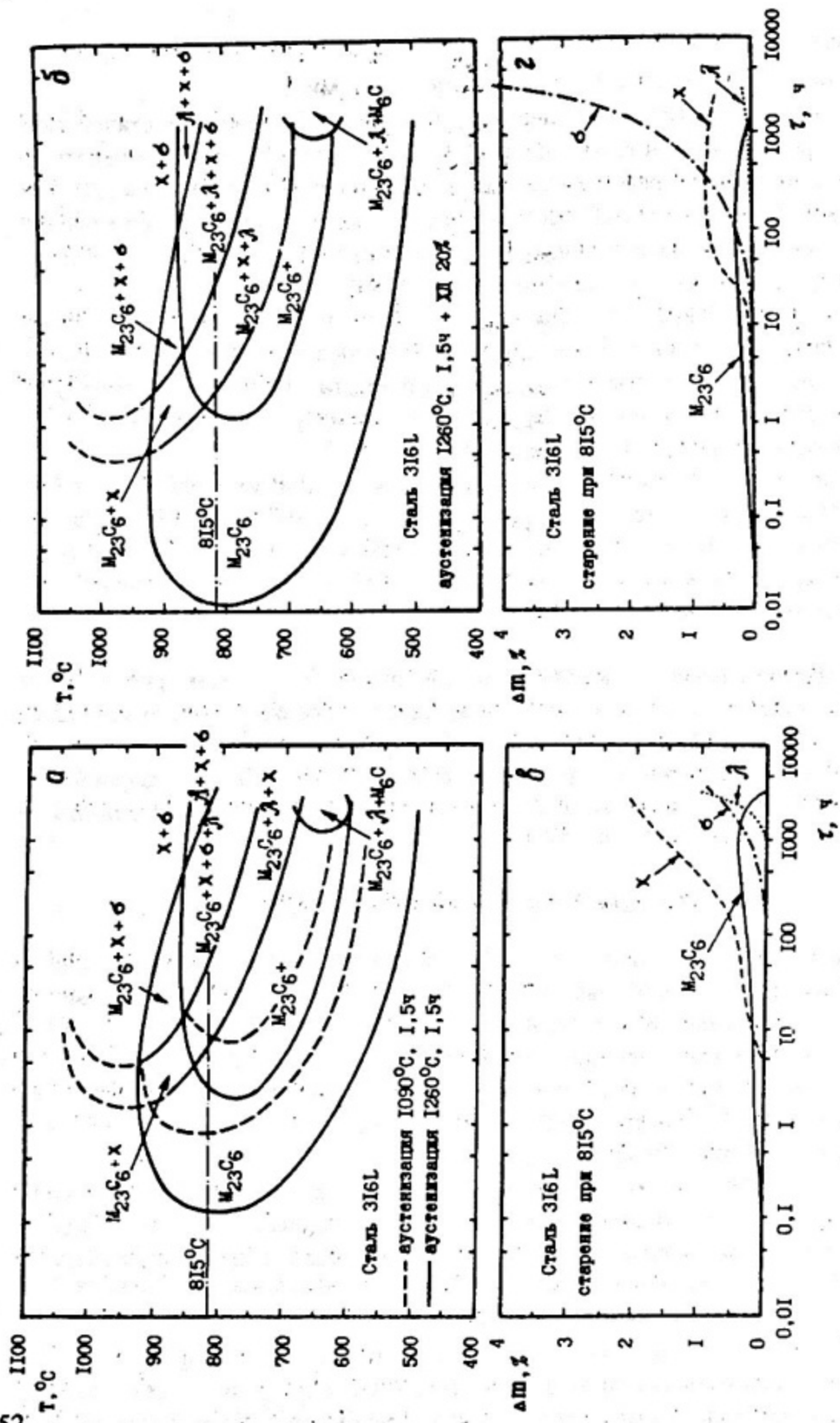


Рис. 20. Диаграммы распада аустенита стали 316L (0,022% С), обработанной по режимам: аустенизация при 1090 и 1260°C в течение 1,5 ч + закалка в воду (а); аустенизация при 1260°C 1,5 ч + закалка в воду + HD 20% (б), и соответствующие изменения количества выделяющихся фаз в зависимости от времени старения при 815°C (в, г)

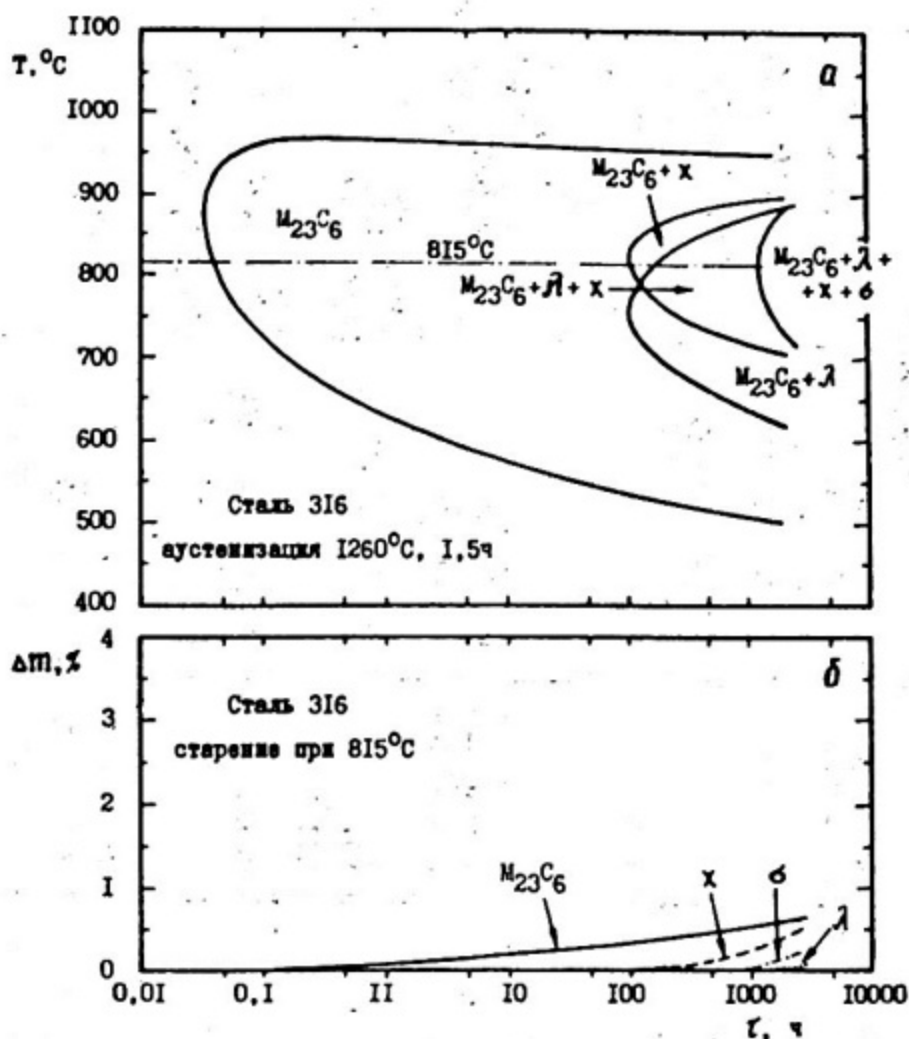


Рис. 21. Диаграмма распада аустенита стали 316 (0,066% C), обработанной по режиму: аустенизация при 1260°C 1,5 ч + закалка в воду (а), и изменение количества выделяющихся фаз в зависимости от времени старения при 815°C (б)

Рассмотрим основные закономерности распада аустенита при старении сталей типа *AISI* 316 (эти закономерности сохраняются и для других *Fe-Cr-Ni* сталей и сплавов аустенитного класса).

1. Чем выше температура аустенизации, тем раньше и при более низкой температуре выпадают карбиды $M_{23}C_6$ (см. рис. 20,а). Это связано с тем, что при более высокой температуре (1260°C) твердый раствор больше насыщен в отношении углерода, следовательно, в закаленном состоянии он более метастабилен. Поэтому достаточны относительно невысокий нагрев или небольшое время нагрева, чтобы вызвать распад такого раствора. При меньшей температуре (1090°C), по-видимому, часть карбидов не растворяется и после охлаждения эта сталь более структурно-равновесна. Данная закономерность на интерметаллиды не распространяется.

Кристаллическая структура и состав фаз в состаренных аустенитных нержавеющих сталях типа 316L и 316

Фаза	Кристаллическая структура	Параметр решетки, нм		Состав фаз, %	
		данные Б. Вайсса и Р. Стиклера	литературные данные	данные Б. Вайсса и Р. Стиклера	литературные данные
$M_{23}C_6$	ГЦК	$a = 1,0569$ (650°C, 1500 ч) $a = 1,0676$ (900°C, 150 ч)	1,062 ÷ 1,068	$\frac{Mo}{14} \frac{Cr}{63} \frac{Fe}{18} \frac{Ni}{5}$ ($Cr_{16}Fe_5Mo_2$) C_6	($Cr_{17}Fe_{4,5}Mo_{1,5}$) C_6 ; (Fe, Cr) $_{23}C_6$
M_6C	ГЦК	$a = 1,095 \pm 0,001$	1,085 ÷ 1,111	—	(Cr, Co, Mo, Ni) $_6C$; Fe_3Mo_3C
Сигма (σ)	Тетрагональная	$a = 0,8828$ $c = 0,4597$ $a = 0,8832$ $c = 0,4599$	0,8799 } для FeCr 0,4544 } 0,9188 } для FeMo 0,4812 }	$\frac{Mo}{11} \frac{Cr}{29} \frac{Fe}{55} \frac{Ni}{5}$ (Fe, Ni) $_x$ (Cr, Mo) $_y$	FeCr; FeMo; Fe(Cr, Mo) $\frac{Mo}{8,35} \frac{Cr}{30,84} \frac{Fe}{-} \frac{Ni}{4,1}$
Хи (χ)	ОЦК типа α -Mn	$a = 0,8878 \pm 0,0005$	0,8862 ÷ 0,8920	$\frac{Mo}{22} \frac{Cr}{21} \frac{Fe}{52} \frac{Ni}{5}$	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}; Mo_{18}C$ (Fe, Ni) $_{36}Cr_{18}Mo_4$
Лавеса (λ)	Гексагональная	$a = 0,473 \pm 0,001$ $c = 0,772 \pm 0,001$	$a = 0,4744$ $c = 0,7725$	$\frac{Mo}{45} \frac{Cr}{17} \frac{Fe}{38} \frac{Ni}{6}$	Fe_2Mo
Аустенитная матрица (γ)	ГЦК	$a = 0,3598$	$a = 0,3595$	$\frac{Mo}{2,66} \frac{Cr}{17,3} \frac{Fe}{Основа} \frac{Ni}{13,7}$	$\frac{Mo}{1,89} \frac{Cr}{16,3} \frac{Fe}{Осн.} \frac{Ni}{15,85}$

2. Предварительная холодная деформация аустенизированной стали ускоряет выделение карбидов и интерметаллидов (сравните рис. 20,а и 20,б).

3. Более высокое содержание углерода существенно влияет на области стабильности различных фаз на температурно-временной диаграмме распада: карбиды $M_{23}C_6$ при старении появляются очень быстро, но формирование интерметаллидных фаз значительно замедляется (сравните рис. 21— и 20,а). В стали 316 λ - и χ -фазы появляются лишь после 100 ч старения, а β -фаза — только после 1000 ч.

Карбиды $M_{23}C_6$. Карбиды $M_{23}C_6$ имеют ГЦК решетку с параметром $a = 1,0569-1,0670$ нм (разброс по данным разных работ). В карбиде часть атомов Cr замещается на атомы Fe и Mo, и примерный состав его в стали 316 — $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$. Состав карбида и, следовательно, параметр его решетки существенно зависят от химического состава стали, температуры и времени старения. Например, в стали 316L с пониженным содержанием углерода параметр решетки возрастает с увеличением температуры старения, а в стали 316 с высоким содержанием углерода — при больших временах старения (табл. 9). Возрастание параметра решетки карбида связывают с увеличением количества растворенных атомов Mo в решетке карбида $M_{23}C_6$, так как молибден имеет большой фактор размерного несоответствия с элементом, формирующим матрицу (в карбиде $M_{23}C_6$ — с хромом) (табл. 10).

Т а б л и ц а 9

Параметр решетки карбида $M_{23}C_6$ в Mo-содержащих нержавеющей сталях в зависимости от температуры и времени старения

Сталь	Температура старения, °C	Время старения, ч	Параметр решетки a , нм
02X17N13M3 (316L)	650	1500	$1,0569 \pm 0,0002$
	815	15	$1,0676 \pm 0,0002$
07X17N12M2 (316)	815	15	$1,0569 \pm 0,0002$
	815	3000	$1,0676 \pm 0,0002$
	900	150	$1,0676 \pm 0,0002$
06X16N16M2 (316)	800	1000–10000	1,0680

При старении аустенизированной стали карбиды $M_{23}C_6$ выделяются в последовательности: вначале на границах зерен, некогерентных двойниковых границах, когерентных двойниковых границах и, наконец, в теле зерна (рис. 22). Холодная деформация (см. рис. 21) увеличивает скорость зарождения карбидных частиц и ускоряет их рост. Это объясняется возрастанием мест их зарождения, а именно — дислокаций и различных дефектов решетки кристалла, а также повышенной диффузией в матрице, насыщенной дислокациями.

Относительное несоответствие атомных радиусов основных и легирующих элементов при распаде твердых растворов аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов с образованием карбидных и интерметаллидных фаз

Фаза	Формула соединения	Атомный радиус элемента, нм		$r-r_0$, нм	Фактор размерного несоответствия $\varepsilon = \frac{ r-r_0 }{r_0}, \%$
		формирующего матрицу выделения (r_0)	входящего в фазу (r)		
Fe	—	0,127	—	—	—
Cr	—	0,128	—	—	—
Ni	—	0,124	—	—	—
Карбид	$(Cr, Fe, Mo, Nb)_{23}C_6$	0,128	0,127; 0,140; 0,147	-0,001; 0,012; 0,019	0,8; 9,4; 14,8
б	FeCr	0,127	0,128	0,001	0,8
	Fe(Cr, Mo)	0,127	0,128; 0,140	0,001; 0,013	0,8; 10,2
	Fe(Cr, W)	0,127	0,128; 0,141	0,001; 0,014	0,8; 11,0
λ	Fe ₂ (Mo, Nb)	0,127	0,140; 0,147	0,013; 0,020	10,2; 15,7
	Fe ₂ Ti	0,127	0,145	0,018	14,2
	Fe ₂ W	0,127	0,141	0,014	11,0
γ'	Ni ₃ Al	0,124	0,143	0,019	15,3
	Ni ₃ (Al, Ti)	0,124	0,143; 0,145	0,019; 0,021	15,3; 16,9
Фаза с решеткой типа M ₆ C	NiNb ₂	0,124	0,147	0,023	18,5
	Ni(Nb, Mo) ₂	0,124	0,147; 0,140	0,023; 0,016	18,5; 12,9

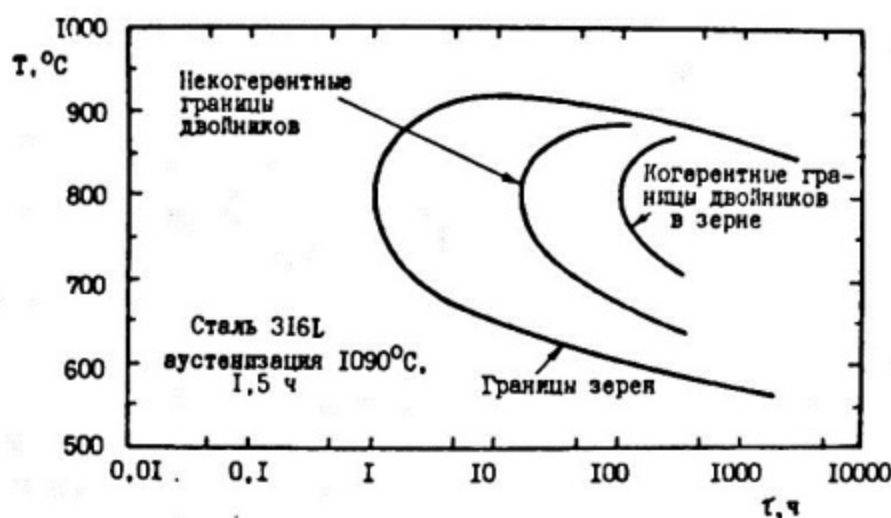
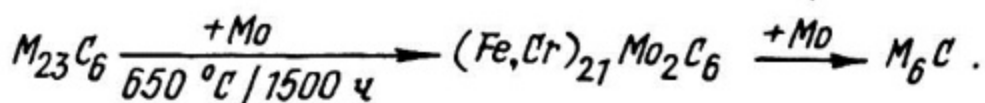


Рис. 22. Последовательность выделений карбида $M_{23}C_6$ в нержавеющей стали 316L, аустенизированной при 1090°C в течение $1,5 \text{ ч}$

Ориентация внутризеренных частиц $M_{23}C_6$ по отношению к решетке аустенита, следующая:

$$\begin{aligned} \{100\}_{\gamma} &\parallel \{100\}_{M_{23}C_6}; \\ \{100\}_{\gamma} &\parallel \langle 100 \rangle_{M_{23}C_6}. \end{aligned}$$

Карбид M_6C имеет ГЦК решетку с $a = 1,085-1,111$ нм, часть атомов Cr замещается на Mo , примерный состав его в стали 316 — $(Cr_3Mo_3)C$. M_6C -частицы формируются на поздних стадиях распада аустенита. Примерная реакция образования M_6C в стали 316:



Карбид MC . Образование этого карбида в стали 316 маловероятно, так как обычно он образуется в сталях, содержащих элементы, имеющие большое сродство к углероду, такие, как Nb, V, Ti и др. Присутствие карбида молибдена (MoC) в стали 316 в принципе возможно, однако их количество настолько мало, что не поддается определению существующими методами.

β -фаза. Интерметаллидная фаза с тетрагональной кристаллической решеткой ($c/a = 0,52$) с 30 атомами в ячейке. Обычно β -фазу обозначают как $FeCr$. Однако в $Fe-Cr-Ni$ сталях, содержащих другие легирующие элементы, например Mo , состав этой фазы выглядит как $Fe(Cr, Mo), (Fe, Ni)(Cr, Mo)$, т.е. часть атомов Cr замещена атомами Mo , а атомов Fe — атомами Ni . Параметры решетки β -фазы в стали 316 приведены в табл. 8. Значение a существенно возрастает с увеличением температуры старения, а величина c практически не зависит от термообработки.

Области стабильности β -фазы в стали типа 316 видны на рис. 20 и 21. Сначала β -фаза появляется в тройных точках, затем по границам зерен (а при длительном старении при высоких температурах — на некогерентных границах двойников) и, наконец, зарождается в зерне на окисных включениях. Во многих исследованиях показано, что β -фаза не зарождается гомогенно в аустенитной матрице. Холодная деформация стали перед старением ускоряет процесс образования β -фазы (см. рис. 20, б).

Ориентация частиц β -фазы и аустенитной матрицы в основном произвольная, однако часто встречаются такие:

$$(111)_{\gamma} \parallel (001)_{\beta}, \quad \langle 011 \rangle_{\gamma} \parallel \langle 140 \rangle_{\beta}.$$

χ -Фаза. Полагают, что χ -фаза имеет в составе растворенный углерод и может рассматриваться либо как интерметаллид, либо как карбид типа $M_{18}C$. χ -Фаза встречается во многих сплавах переходных металлов, обычно связана с β -фазой; имеет ОЦК кристаллическую решетку типа $\alpha-Mn$. В

системе $Fe-Cr-Ni-Mo$ параметр решетки этой фазы был определен равным $a \approx 0,892$ нм, что соответствовало составу $Fe_{36}C_{12}Mo_{10}$. Однако в зависимости от количества легирующих элементов, исходной термообработки и т.д. состав и параметр решетки весьма сильно меняются (см. табл. 8).

Области стабильности χ -фазы представлены также на рис. 20 и 21. В низкоуглеродистой стали 316L (см. рис. 20) выделение χ -фазы опережает образование σ -фазы, S-образная кривая ее существования распространяется в области более высоких температур, а процесс формирования χ -фазы продолжается дольше, чем образование карбидов. В высокоуглеродистой стали 316 (см. рис. 21) χ - и σ -фазы выделяются в одном и том же температурном интервале, однако при очень длительном старении.

С увеличением времени старения процесс выделения χ -фазы происходит в последовательности: образование на границах зерен, на некогерентных двойниковых границах, а при длительной выдержке (более 100 ч), в зерне. Морфология χ -фазы распространяется от прутикообразных до глобулообразных массивных частиц, похожих по внешнему виду на σ -фазу.

По некоторым данным предварительная холодная деформация ускоряет зарождение χ -фазы, причем выделение происходит преимущественно в зерне в виде прутикообразных частиц, когерентных с матрицей. Часто χ -фаза образуется на плоских дефектах и вблизи карбидных частиц. Кристаллографическая ориентация частиц χ -фазы по отношению к аустенитной матрице определена как:

$$(111)_{\gamma} \parallel (110)_{\chi}, \langle 01\bar{1} \rangle_{\gamma} \parallel \langle \bar{1}10 \rangle_{\chi}.$$

Соотношение количеств σ - и χ -фаз в стали 316L существенно зависит от предварительной холодной деформации (сравните рис. 20,а и 20,б).

Фаза Лавеса (λ). Гексагональная интерметаллидная фаза Лавеса (типа A_2B) встречается во всех нержавеющих сталях, содержащих Mo. Ее состав определен как Fe_2Mo с параметрами $a = 0,473 \div 0,474$ нм и $c = 0,772 \div 0,773$ нм. Полагают, что главной причиной появления фазы Лавеса является чисто геометрический фактор. Температурная область стабильности λ -фазы лежит ниже $850^{\circ}C$ (см. рис. 20 и 21). Фаза Лавеса выделяется в виде частиц или кластеров частиц в матрице, а также в виде отдельных частиц на границах зерен. Холодная деформация лишь незначительно ускоряет формирование фазы Лавеса (см. рис. 20,б). Повышение содержания углерода задерживает ее появление значительно дольше (см. рис. 21).

Предполагаемые механизмы фазовой нестабильности нержавеющих сталей типа 316. Схематическая диаграмма фазовых реакций при старении нержавеющих сталей 316L и 316 приведена на рис. 23. Процесс распада твердого раствора (аустенита) и формирования новых фаз можно представить следующим образом: сначала при температурах ниже $900^{\circ}C$ в результате пересыщения аустенитной матрицы углеродом выделяется карбид $M_{23}C_6$.

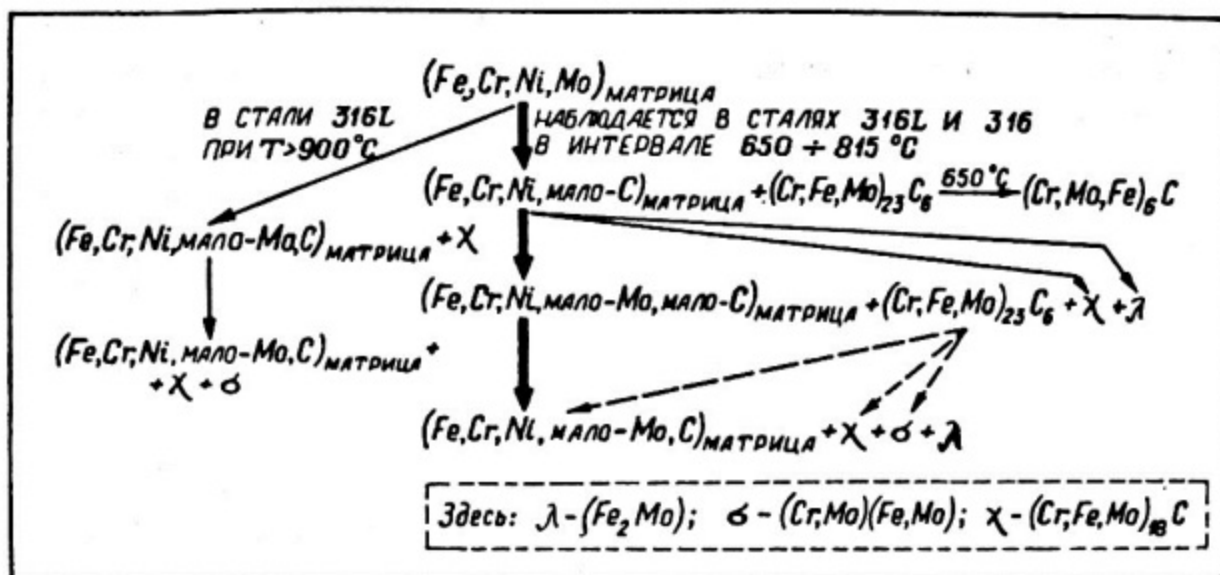


Рис. 23. Схематическая диаграмма фазовых реакций при старении нержавеющей сталей 316 и 316L

Формирование карбидов происходит быстро вследствие сегрегации карбидообразующих элементов вдоль мест первичного образования карбидов, а именно границ зерен, а также высокой диффузионной подвижности междоузельного углерода. С уменьшением содержания углерода в твердом растворе начинается формирование χ - и λ -фаз, приводящее к обеднению матрицы хромом и молибденом. Замедление образования интерметаллидных фаз по сравнению с выделением карбидов может быть вызвано меньшей диффузионной подвижностью элементов, входящих в интерметаллидные фазы, чем элементов, составляющих карбид $M_{23}C_6$.

Известно, что растворимость углерода в аустените быстро возрастает с увеличением температуры и значительно увеличивается с уменьшением концентрации Mo и Cr в матрице. Поэтому после выделения некоторого количества χ -, σ - и λ -фаз растворимость углерода в аустените, обедненном молибденом и хромом, возрастает, что приводит к обратному растворению части выделившихся карбидов $M_{23}C_6$ (см. рис. 23) и переводу его составляющих (Cr, Fe, Ni, Mo, C) в твердый раствор. Из-за низкой диффузионной подвижности металлических составляющих карбидов образуются локальные области, обогащенные Cr и Mo, которые, в свою очередь, служат местами дальнейшего зарождения χ - и σ -фаз.

В малоуглеродистой стали (316L) интерметаллидные χ - и σ -фазы образуются непосредственно из матрицы на высокоэнергетических межфазовых границах при температуре старения $T \gtrsim 900^{\circ}C$, когда концентрация углерода ниже предела растворимости. В высокоуглеродистой стали (316) предел растворимости углерода перемещается в область более высоких тем-

ператур, расширяя интервал стабильности карбида. При температурах 800–850°C образование интерметаллидов значительно заторможено вследствие того, что требуется достаточно времени для снижения концентрации углерода в матрице до уровня, позволяющего формирование этих фаз. Старение при температурах выше температуры стабильности карбида не приводит к формированию интерметаллидных фаз вплоть до очень длительных времен выдержки ($\tau \gg 1500$ ч), так как содержащийся в твердом растворе углерод предотвращает или сильно тормозит зарождение интерметаллидных фаз.

11. Сталь 06X16H15M3B

В отличие от стали 1X18H9T (и других близких композиций 0X18H10T, 12X18H10T и т.д.) в стали 06X16H15M3B наблюдается только аустенит, отсутствует превращение $\delta \rightleftharpoons \gamma$ при высокой температуре. Это обусловлено в основном повышенным содержанием никеля (до ~15% по сравнению с ~9% в стали X18H9T). От американской стали 316 сталь 06X16H15M3B отличается добавкой около 1% Nb и немного большим содержанием Ni. Другая близкая модификация – это сталь 07X16H15M3BP, отличающаяся небольшой добавкой бора (см. табл.5).

В целом вид диаграммы распада и основные избыточные фазы в стали 06X16H15M3B такие же, как и для рассмотренной выше стали 316.

После аустенизации (при 1050–1200°C в течение 0,5–1 ч, охлаждение на воздухе) твердый раствор пересыщен в отношении Cr, Mo, Nb, C и т.д. Однако наличие сильного карбидообразующего элемента (Nb) существенно влияет на структуру: в сталях 06X16H15M3B и 07X16H15M3BP сохраняются нерастворившиеся при температуре аустенизации первичные карбонитриды или карбонитробориды типа Nb(C,N) или Nb(C,N,B), что не наблюдалось в сталях 316 и 316L. Эти частицы имеют вид кубов с округленными вершинами (размером 0,1–0,5 мкм), распределены преимущественно в теле зерна относительно равномерно по всей матрице (рис. 24).

Первичные карбонитриды сохраняются в структуре стали 06X16H15M3B и после дальнейших отжигов при температурах старения (выделения типа I, рис. 25,а). Изменение общего количества избыточных фаз в этой стали в зависимости от длительности старения приведено на рис. 25,б, а характеристика этих фаз – в табл. 11.

После старения при 700°C в структуре стали 06X16H15M3B присутствуют следующие фазовые выделения.

Карбид $M_{23}C_6$ (выделения типа II, рис. 25,а). В отличие от стали 316 (без Nb) в стали 06X16H15M3B, стабилизированной Nb, сложный карбид типа $M_{23}C_6$ выделяется только по границам зерен, образуя вдоль них вытя-

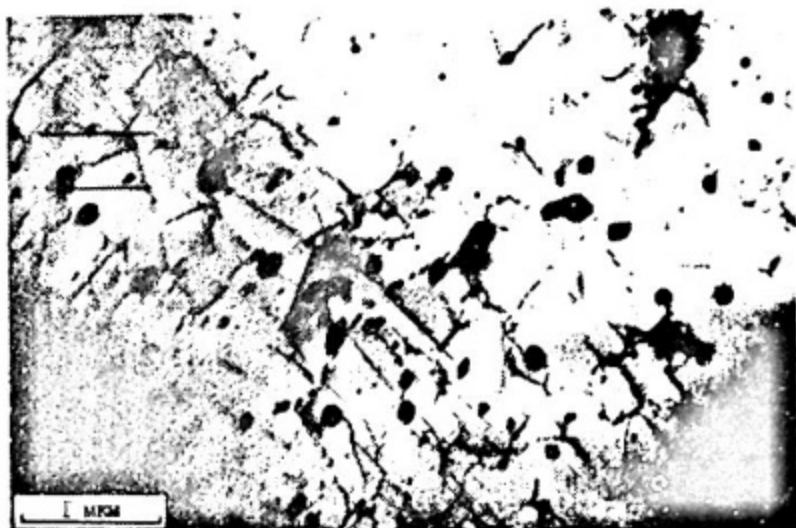


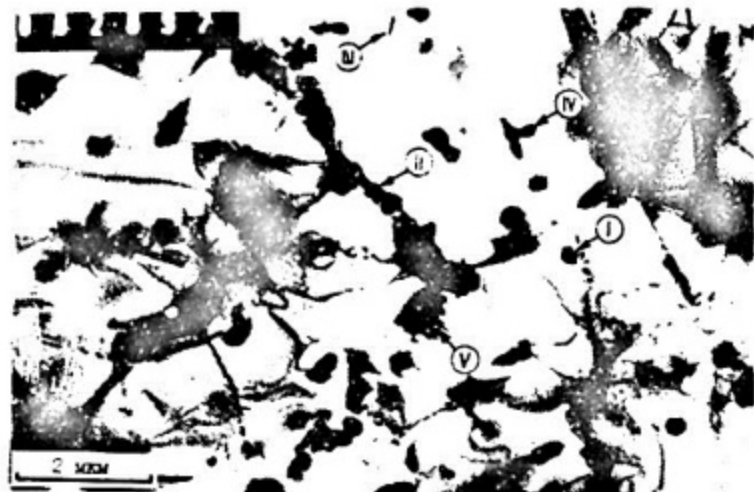
Рис. 24. Карбонитробориды $Nb(C,N,B)$ в стали 07X16H15M3BP (аустенизация при $1050^{\circ}C$ в течение 1,5 ч + охлаждение на воздухе)

нутые характерные цепочки. Выделения этого карбида могут привести к охрупчиванию стали, которое увеличивается по мере возрастания коэффициента заполнения границ. Кроме того, при невысоком отношении Nb/C формирование на границах карбидов $M_{23}C_6$ может привести к обеднению приграничных областей хромом, следовательно, к межкристаллитной коррозии этой стали в пароводяных и других агрессивных средах.

Скорость коагуляции карбида $M_{23}C_6$ более чем в 30 раз превышает скорость коагуляции карбонитрида ниобия и фазы Лавеса. Процесс завершается образованием на границах зерен и в тройных точках крупных частиц $M_{23}C_6$, которые превращаются последовательно в M_6C , θ - и χ -фазы.

С течением времени количество Fe , Cr , Mo и Nb , перешедших в избыточные фазы, сильно меняется (см. рис. 14). Карбид хрома $Cr_{23}C_6$ растворяет некоторое количество Fe и Mo (см. табл. 11), в результате чего карбид $M_{23}C_6$ в стали 06X16H15M3B обычно представляет собой карбид типа $(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$, а в стали 07X16H15M3BP с бором — $(Cr, Fe, Mo)_{23}(C, B)_6$.

Карбонитрид $Nb(C,N)$ (выделение типа I, рис. 25,а). Как было отмечено выше, этот карбонитрид присутствует в структуре аустенизированной стали как первичное выделение. Особенностью стали 06X16H15M3B по сравнению со сталью 316 при старении является выделение в теле зерна вместо фазы $M_{23}C_6$ другой упрочняющей фазы — мелких частиц ($\sim 0,05$ мкм) вторичных карбонитридов ниобия $Nb(C,N)$, которые зарождаются на дефектах структуры (дислокациях) в теле зерна. Эти выделения являются эффективной упрочняющей фазой. С течением времени небольшая часть атомов Nb замещается атомами Mo (см. табл. 11), в связи с чем карбонитрид в стали 06X16H15M3B представляет собой $(Nb, Mo)(C,N)$, а в стали 07X16H15M3BP — карбонитроборид $(Nb, Mo)(C,N,B)$.



а

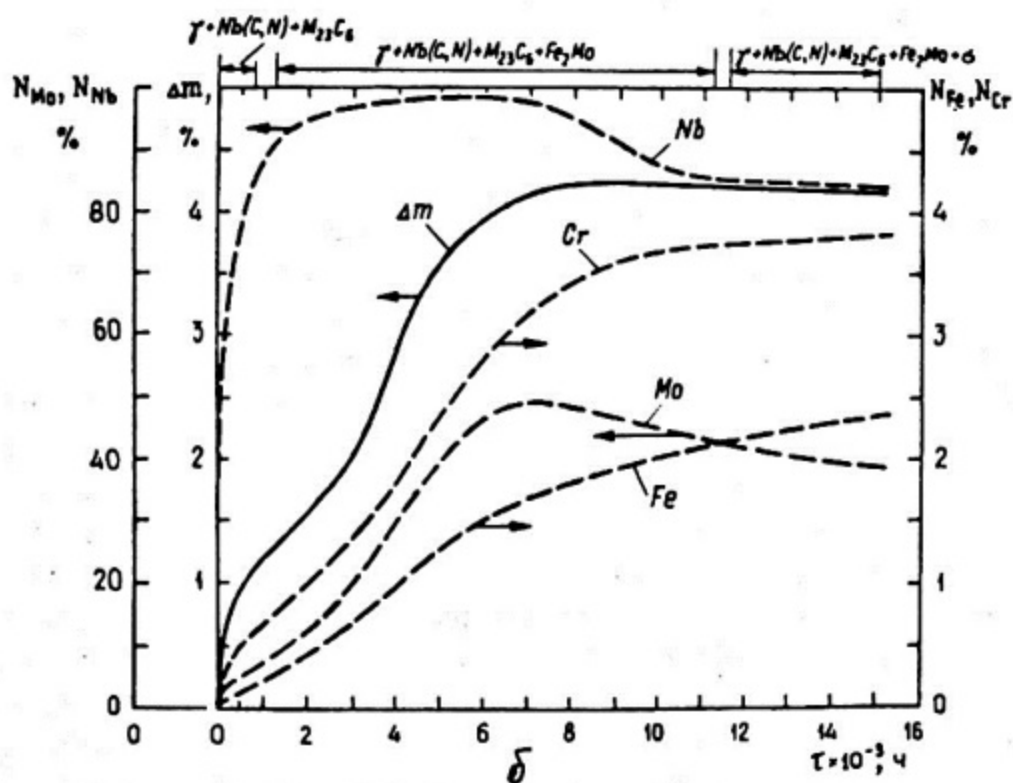


Рис. 25. Структура стали 06X16H15M3B после старения при 700°C в течение 2000 ч (идентификация фаз проведена методом ПЭМ) (а) и изменение в ней общего количества избыточных фаз (Δm) (массы осадка после электролитического растворения металлической матрицы) и количества Fe, Cr, Mo, Nb (соответственно N_{Fe} , N_{Cr} , N_{Mo} , N_{Nb}), перешедших в избыточные фазы, в зависимости от длительности старения при 650°C (б)

Характеристика фаз в стали 06X16H15M3B

Фаза	Тип решетки	Параметры решетки, нм	Состав фаз, %	Типичная форма частиц	Размер частиц, мкм
α -фаза (матрица)	ГЦК	$a=0,3560 \div 0,3595$	$\frac{C}{0,06}$; $\frac{Cr}{16}$; $\frac{Ni}{15}$; $\frac{Mo}{3}$; $\frac{Nb}{0,5}$	—	—
$Nb(C, N)$	ГЦК	$a=0,4360 \div 0,4437$	$\frac{Mo}{5}$; $\frac{C}{10}$; $\frac{N}{1}$; $\frac{Nb}{остальное}$	Куб с округлыми вершинами	$0,1 \div 0,8$
$M_{23}C_6$	ГЦК	$a=1,064 \div 1,069$	$\frac{Cr}{60}$; $\frac{Fe}{23}$; $\frac{Mo}{12}$; $\frac{C}{5}$	Цепочки вдоль границ зерен	$0,2 \div 2$
M_6C	ГЦК	$a=1,09$	—	Бесформенные выделения в тройных точках и на границах зерен	> 2
λ -фаза (Лавеса)	Гексагональная	$a=0,470 \div 0,476$ $c=0,766 \div 0,790$	$\frac{Fe}{40}$; $\frac{Cr}{15}$; $\frac{Mo}{40 \div 35}$; $\frac{Nb}{5 \div 10}$	Прутикообразная	$d=0,1 \div 0,5$ $l=0,4 \div 2,0$
β -фаза	Тетрагональная	$a=0,8811 \div 0,8840$ $c=0,4538 \div 0,4635$	$\frac{Cr}{25 \div 28}$; $\frac{Mo}{5 \div 7}$; $\frac{Ni}{0,8 \div 1,2}$; $\frac{Fe}{ост.}$	Различные: от прутикообразных до глобулообразных	~ 10
γ -фаза	Сложная кубическая типа $\alpha - M_{12}$	$a=0,889 \div 0,890$	$\frac{Cr}{20 \div 21}$; $\frac{Mo}{12 \div 18}$; $\frac{Ni}{3 \div 5}$; $\frac{Nb}{2}$; $\frac{Fe}{остальное}$	То же	~ 10
δ - $\delta'S$	ГПУ	$a=1,27$; $c=1,14$	—	Пластинчатая	—

Карбид M_6C (выделения типа У, рис. 25,а). Выделения этой фазы образуются после длительных выдержек по границам зерен и особенно на тройных точках. В стали 06X16H15M3Б этот карбид может растворять Fe , Mo , Nb , немного Ni , в связи с чем его можно представить в виде $(Cr, Fe, Mo, Nb, Ni)_6C$. Однако точный состав карбида M_6C можно определить лишь для конкретной стали, конкретной температуры и времени старения, так как в зависимости от этих параметров содержание элементов в карбиде M_6C значительно изменяется.

Фаза Лавеса $Fe_2(Mo, Nb)$ (выделения типа Ш и 1У, рис. 25,а). На более поздних стадиях старения в стали 06X16H15M3Б наблюдаются выделения прутикообразной формы, которые зарождаются на остаточных карбонитридах ниобия в виде вытянутых игл. С течением времени карбонитриды $Nb(C, N)$ полностью обволакиваются фазой Лавеса и постепенно в ней растворяются. Выделения фазы Лавеса так же, как и мелких карбонитридов, в процессе старения практически не укрупняются, что делает их эффективной упрочняющей фазой, благотворно влияющей на длительную прочность стали. Фаза Лавеса растворяет значительное количество Cr (см. табл. 11), в связи с чем в стали 06X16H15M3Б она имеет состав $(Fe, Cr)_2(Mo, Nb)$.

σ -Фаза и χ -фаза (см. табл. 11). Количество σ - и χ -фаз в стали 06X16H15M3Б регламентированного состава даже после весьма длительного старения (более 16000 ч) при $750^\circ C$ (температура, при которой происходит ускоренное выделение σ - и χ -фаз, см. рис. 20 и 21) не превышает 3÷4%, что не представляет опасности с точки зрения охрупчивания. Следует, однако, учесть, что скорость выделения этих фаз увеличивается при измельчении зерна и при переходе от аустенизированного состояния к холодно-деформированному (см. рис. 20,б) в тем большей степени, чем больше измельчение зерна и выше степень обжатия.

Морфология выделения σ - и χ -фаз была рассмотрена выше на примере стали 316. Их вид может распространяться от прутикообразных до глобулообразных массивных частиц (рис. 26). Обычно σ -фазу в сталях



Рис. 26. Выделение σ -фазы в стали 06X16H15M3Б, состаренной при $700^\circ C$ в течение 2000 ч

обозначают как $FeCr$. Однако она растворяет большое количество других элементов, поэтому состав β - и χ -фаз в стали 06X16H15M3Б можно представить в виде $(Fe, Ni)(Cr, Mo, Nb)$ с различным соотношением входящих в них атомов (см. табл. 11).

Кроме установленных точно и практически важных фаз, в структуре состаренной стали 06X16H15M3Б может присутствовать и небольшое количество других выделений, которые, однако, не имеют практического значения в связи с их незначительным содержанием. Например, некоторые исследователи указывают на формирование выделений пластинчатой формы, идентифицированных как сульфид хрома CrS с гексагональной решеткой с параметрами $a \approx 0,127$ нм и $c \approx 0,114$ нм (см. табл. 11). Находящиеся в растворе технологические примеси (Mn , Si , P , Sn и др.), в принципе, могут образовать с легирующими элементами и другие фазовые выделения, а также входить в составы рассмотренных выше основных фаз. Однако конкретные сведения об этом отсутствуют.

Как было показано, для стали типа 1X18H9Т в случае отношений $Ti/C = 5 \div 15$ часть титана растворена в аустените, поэтому имеется потенциальная возможность обособления интерметаллида Fe_3Ti . Аналогичную картину можно ожидать и в аустенитных сталях, стабилизированных ниобием, в том числе и стали 06X16H15M3Б. При высоких отношениях $Nb/C > 6$ в аустените остаются растворенными 20–25% Nb и, следовательно, имеется возможность выпадения ниобийсодержащих интерметаллидных фаз. Действительно, ряд исследователей после старения этой стали в интервале 600–900°C обнаружили образование феррониобиды Fe_3Nb . Количество Fe_3Nb увеличилось с повышением отношения Nb/C в стали.

12. Дисперсионно-твердеющая сталь 04X15H35M2БТЮР

После аустенизации (нагрев при 1100°C 2 ч + охлаждение в воде) структура стали состоит из аустенитной матрицы (твердый раствор легирующих элементов в $\gamma-Fe$) и первичных карбидов или карбонитридов титана и ниобия (Ti , Nb)(C , N). Твердый раствор пересыщен в отношении легирующих элементов, т.е. при низких температурах имеет место метастабильный аустенит. Диаграмма структурных превращений этой стали показана на рис. 27, где АБ – начало появления сегрегатов; ВГ – начало обособления γ' -фазы $Ni_3(Ti, Al, Nb)$; ДЕ – начало выделения фазы $(Fe, Cr)_2(Mo, Nb)$; ЖЗ – начало образования когерентной γ' -фазы $Ni_3(Ti, Al, Nb)$; ИК – температурно-временная область (правее кривой) развитого распада твердого раствора; ЛМ – температура растворения γ' -фазы; НО – температура растворения фазы Лавеса.

Старение стали характеризуется многостадийностью структурных превращений, предшествующих выпадению равновесной интерметаллидной γ' -фазы

типа $M_3(Ti, Al, Nb)$. Другой вторичной интерметаллидной фазой является фаза Лавеса $(Fe, Cr)_2(Mo, Nb)$. Выпадение γ' -фазы происходит в интервале температур 550–875°C, причем максимальное количество ее отмечается при 650–750°C. Фаза Лавеса выделяется в области более высоких температур – в интервале 650–950°C, максимум ее наблюдается при 850°C. Соответственно температура растворения γ' -фазы составляет примерно 875°C, а фазы Лавеса – 950°C.

Изучение микроструктурных изменений стали 04X15H35M2БТЮР, подвергнутой старению при температуре интенсивного выделения интерметаллидных фаз (750°C) длительностью от 0,25 до 5000 ч, свидетельствует, что при $\tau < 1$ ч не наблюдается каких-либо видимых в ПЭМ структурных изменений. При выдержке длительностью 10 ч появляются высокодисперсные частицы сферической формы со средним диаметром $\bar{d} = 5,5$ нм при концентрации $\rho \sim 1,5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, идентифицированные как γ' -фаза. Кроме того, на отдельных участках границ зерен наблюдаются относительно крупные выделения неправильной формы – фаза Лавеса типа Fe_2Mo .

С увеличением времени старения количество интерметаллидных фаз (масса осадка) возрастает. Так, в интервале времени от 25 до $5 \cdot 10^3$ ч количество γ' -фазы увеличивается от 5 до 8%. При этом происходит коагуляция частиц: \bar{d} возрастает от ~ 10 до ~ 100 нм, а ρ понижается от $\sim 10^{22}$ до $\sim 2,2 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$.

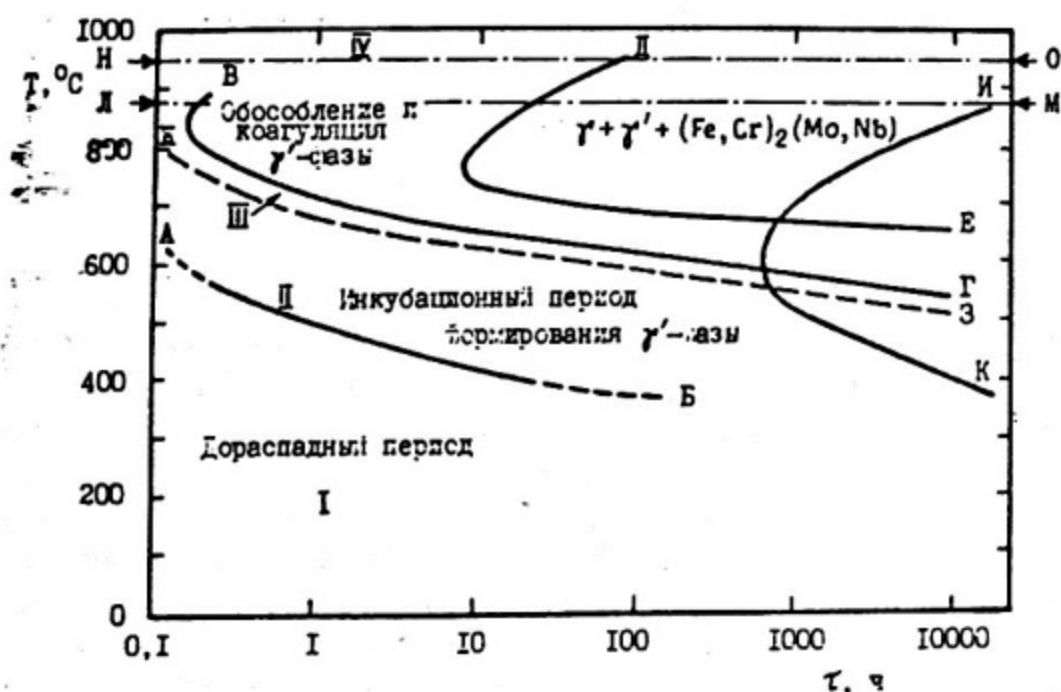


Рис. 27. Диаграмма структурных превращений дисперсионно-твердеющей стали 04X15H35M2БТЮР: I – метастабильный аустенит (γ) + первичные карбонитриды титана и ниобия (Ti, Nb) (C, N); II – область предвыделения γ' -фазы (от образования сегрегатов до начала обособления γ' -фазы); III – заключительная стадия инкубационного периода и образование когерентной γ' -фазы; IV – стабильный аустенит (γ) + (Ti, Nb) (C, N)

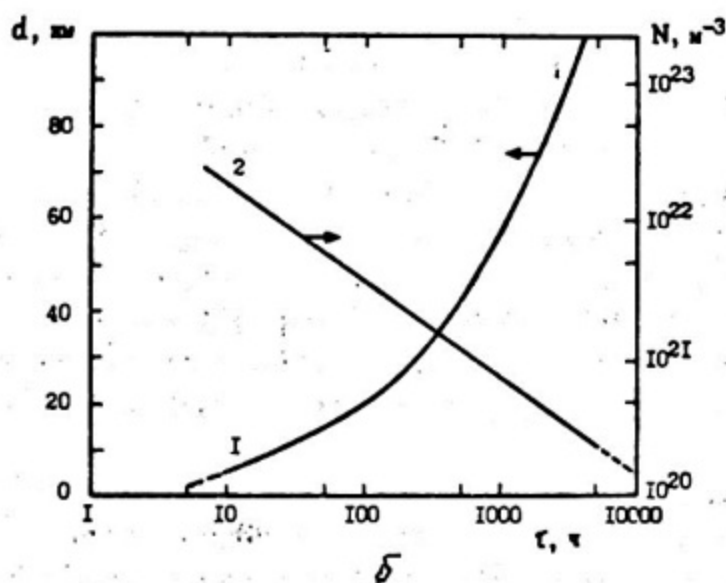


Рис. 28. Микроструктура стали 04X15H35M2BT10P после старения при 750°C в течение 5000 ч (а) и влияние длительности старения на размер (1) и плотность (2) выделений γ' -фазы (б)

Типичная микроструктура состаренной стали 04X16H35M2BT10P приведена на рис. 28,а, где стрелками указаны сферические выделения γ' -фазы в зерне и пограничные выделения фазы Лавеса $(Fe, Cr)_2(Mo, Nb)$. Выделения γ' -фазы распределены равномерно по всей матрице, а выделения фазы Лавеса – в виде пластин, располагающихся по границам и внутри зерен.

Изменение параметров выделяющейся γ' -фазы в зависимости от времени выдержки при 750°C показано на рис. 28,б. Зависимость размера частиц γ' -фазы от длительности старения при 750°C может быть выражена эмпирическим соотношением

$$\bar{d} = A\tau^{0,4}$$

где \bar{d} – средний диаметр выделений; А – коэффициент, равный 14 нм/ч^{0,4}; τ – длительность старения.

Кривая АБ на рис. 28,б, соответствующая наиболее раннему температурно-временному интервалу старения, характеризует начало распада пересыщенного твердого раствора. За начало распада принято образование сегрегатов, т.е. таких областей матрицы, которые имеют концентрацию основных легирующих элементов, формирующих избыточную фазу, более высокую, чем имеющиеся в твердом растворе флуктуации концентрации. Размер сегрегатов составляет всего лишь около 1–2 нм. Обнаружить такие структурные неоднородности в ПЭМ практически невозможно, так как, во-первых, эти величины \bar{d} соответствуют почти пределу разрешения современных микроскопов и, во-вторых, такие сегрегаты не сильно отличаются от матрицы по структуре и слабо выделяются по контрасту. О наличии их обычно судят по эффекту аномального возрастания удельного электросопротивления в процессе изотермической выдержки.

В таком случае на рис. 28,б температурно-временную область (II) между кривыми АБ и ВГ следует рассматривать как область предвыделения γ' -фазы, в которой протекает инкубационный период распада – от образования сегрегатов до выделения γ' -фазы. Область (I) левее кривой АБ следует принять за дораспадную, так как для нее характерны ничтожно малые скорости диффузии основных легирующих элементов, не позволяющие выявить образование концентрационных неоднородностей принятыми методами. Температурно-временная область (III) между кривыми ВГ и ЖЗ характеризует заключительную стадию инкубационного периода распада аустенита – образование когерентной γ' -фазы.

Следующим этапом старения стали является коагуляция и обособление γ' -фазы, которая происходит в температурно-временной области между кривыми ВГ и ДЕ, причем когерентные частицы постепенно становятся неполностью (или частично) когерентными, затем некогерентными, т.е. решетка выделения полностью теряет связь с решеткой аустенита. Такие частицы легко могут быть вырваны из матрицы, например, репликой. Примером может служить микрофотография, представленная на рис. 28,а, где черные точки (показаны стрелкой) – сферические частицы γ' -фазы, вырванные из матрицы угольной репликой.

Одновременно в температурно-временной области ВГ–ДЕ происходят подготовительные процессы к выделению другого интерметаллида – фазы Лавеса $(Fe, Cr)_2(Mo, Nb)$, а выпадение ее начинается на линии ДЕ.

В температурно-временной области правее ИК завершаются структурные превращения – это область развитого распада твердого раствора.

Полагают, что формирование хромистых карбидов типа $M_{23}C_6$ при старении стали 04X15H35M2BTЮР незначительно, так как весь углерод в этой стали связан в первичных карбидах (карбонитридах) титана и ниобия из-за высокого отношения $\frac{Ti + Nb}{C} > 50$.

13. Никелевые сплавы типа X20H45M4Б

Микроструктура никелевых сплавов 02X20H45M4БЧ и 02X20H45M4БРЦ в аустенизированном состоянии (нагрев при 1050–1200°C 1÷5 ч с последующим охлаждением в воде) состоит из аустенита и первичных карбонитридов ниобия $Nb(C, N)$. На рис. 29,а показана микроструктура сплава 02X20H45M4БЧ после относительно низкотемпературной аустенизации. Выделений вторичных фаз не обнаружено, а первичные карбонитриды ниобия располагаются как по границам, так и внутри зерен, и в большинстве случаев залегают в виде скоплений.

На рис. 29,б представлена типичная микрофотография состаренного сплава 02X20H45M4БЧ. Диаграмма структурных превращений сплавов 02X20H45M4БЧ и 02X20H45M4БРЦ приведена на рис. 29,в, где АБ – начало появления сегрегатов; область АБ – ВГ – инкубационный период формирования вторичных фаз; ВГ – начало обособления и коагуляции карбида $(Cr, Fe, Mo, Ni)_{23}C_6$ и интерметаллида $Ni(Nb, Mo)_2$; ЖЗ – начало образования когерентной фазы $Ni(Nb, Mo)_2$; ИК – температурно-временная область (правее кривой) развитого распада твердого раствора.

Характерным для сплавов этого типа, так же, как и для стали 04X15H35M2БТЮР, является длительный инкубационный период формирования вторичных фаз при температурах $T \lesssim 500\text{--}550^\circ\text{C}$. Старение при 500 и 550°C длительностью до 5000 ч не приводит к видимым изменениям микроструктуры в сплавах типа X20H45M4Б. При больших временах старения обнаруживаются очень мелкие частицы вторичных фаз, но вплоть до 10000 ч старения при этих температурах обособленных интерметаллидных фаз обнаружено не было.

Старение при более высоких температурах ($T > 550^\circ\text{C}$) вызывает образование небольшого количества разрешимых в ПЭМ хромистых карбидов типа $M_{23}C_6$. В связи с тем, что концентрация углерода в рассматриваемых сплавах была невысока ($\lesssim 0,02\%$), а часть углерода связывается с первичных $Nb(C, N)$, количество вторичных карбидов $M_{23}C_6$ относительно мало, и они распределены преимущественно по границам зерен. Наибольшее количество карбидов $M_{23}C_6$ выпадает в интервале температур 600–800°C, а с увеличением длительности старения температурный интервал их максимального обособления расширяется (550–800°C).

Другой вторичной фазой, выделяющейся при старении сплавов типа X20H45M4Б, предположительно является интерметаллид ниобид никеля $Ni(Nb, Mo)_2$, который имеет ГЦК решетку типа карбида M_6C с $a \approx 1,123$ нм. Интерметаллидная фаза появляется позже, чем карбид $M_{23}C_6$, причем она выделяется преимущественно внутри зерен аустенита.

При старении до $\tau \lesssim 10$ ч обособления фаз $Ni(Nb, Mo)_2$ при всех температурах обнаружено не было (происходит обособление лишь карбидов

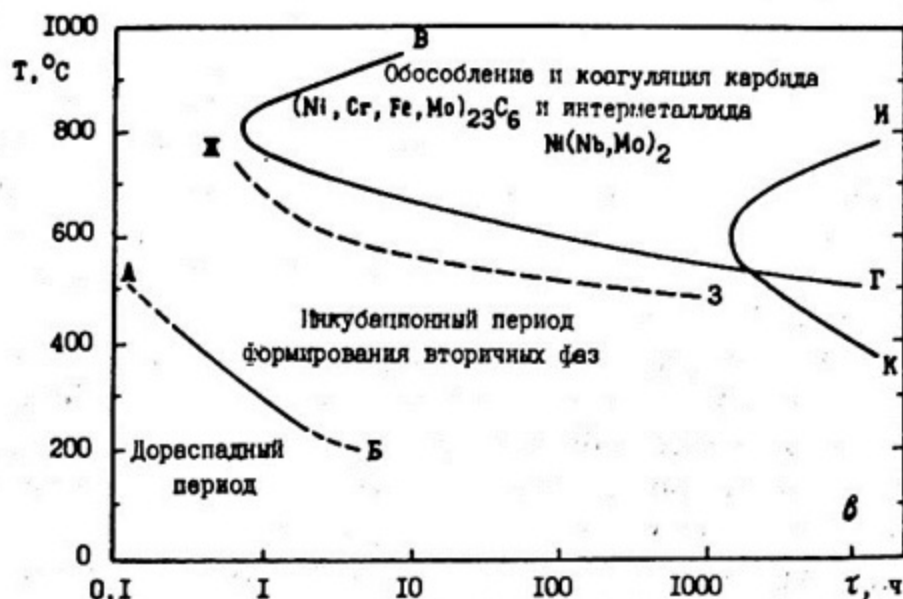
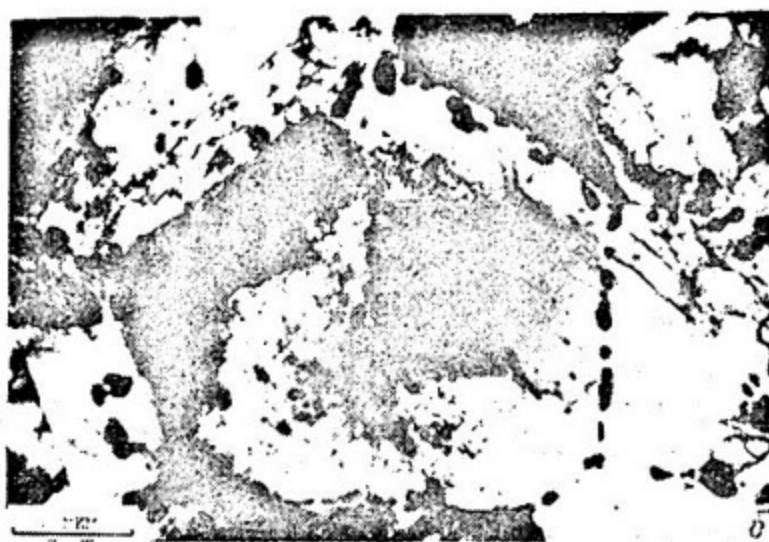


Рис. 29. Микроструктура сплава 02X20H45M4B4 после аустенизации при 1050°C 1 ч + охлаждение в воде (а) и после старения при 720°C в течение 70 100 ч (б) и диаграмма структурных превращений сплавов этого типа (в)

$M_{23}C_6$ при 600–800°C). После старения длительностью 500 ч наибольшее количество обособившихся частиц $Ni(Nb, Mo)_2$ наблюдается при 700–800°C, а при температурах 600 и 650°C обособление большого количества фазы $Ni(Nb, Mo)_2$ происходило только после старения длительностью соответственно 10000 и 5000 ч.

О выделении заметного количества других фаз (β , фаза Лавеса и др.) в этих сплавах сведений нет.

Характерной особенностью упрочняющей фазы $Ni(Nb, Mo)_2$ в отличие от других фаз, присутствующих в аустенитных сталях, является:

выделение и обособление ее происходит относительно равномерно по всему телу зерна;

форма частиц $Ni(Nb, Mo)_2$ относительно зернистая (округлая) по сравнению, например, с пластинчатой фазой Лавеса в сталях;

инкубационный период формирования и обособления ее при $T < 500 \div 550^\circ\text{C}$ значительно длиннее, чем для интерметаллидов в аустенитных сталях.

Список рекомендуемой литературы

1. Фридман Я.Б. Механические свойства металлов. Части 1 и 2. М.: Машиностроение, 1974.
2. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 598 с.
3. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов. М.: Металлургия, 1986. 312 с.
4. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
5. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
6. Основы материаловедения/Под ред. И.И. Сидорина. М.: Машиностроение, 1976. 440 с.
7. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов//Кристаллическая структура металлов и сплавов: Справочник. Киев: Наукова думка, 1986. 600 с.
8. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали. М.: Металлургия, 1967. 786 с.
9. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М.: Металлургия, 1969. 760 с.
10. Паршин А.М. Структура, прочность и пластичность нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов, применяемых в судостроении. Л.: Судостроение, 1972. 288 с.
11. Паршин А.М. Структура и радиационное распухание сталей и сплавов. М.: Энергоатомиздат, 1983. 56 с.
12. Куревич И.П., Паршин А.М. Закономерности структурных превращений в дисперсионно-твердеющей стали при длительном нагреве//Во-

просы судостроения. Сер.: Металловедение, ЦНИИ "Румб", 1979, № 29. С. 21-26.

13. Агапова Н.П., Агеев В.С., Онуфриев В.Д., Сокурский Ю.Н. Электронно-микроскопическая идентификация выделений в состаренной стали ОХ16Н15МЗБ//Изв. АН СССР, 1974. Т.38, № 11. С. 2351-2356.

14. Конструкционные материалы ядерных реакторов. Часть 2: Структура, свойства, назначение/Под ред. Н.М. Бескоровайного. М.: Атомиздат, 1977. 256 с.

1. ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ МЕТОДОМ ПЭМ

При использовании электронно-микроскопических методов плотность дислокаций в кристалле характеризуют либо числом их выходов на единицу площади поверхности фольги ρ ($1/\text{м}^2$), либо суммарной длиной дислокационных линий в единице объема материала Λ ($\text{м}/\text{м}^3$).

Надежность измерений плотности дислокаций в тонких фольгах

Существует ряд причин, по которым дислокационная структура, наблюдаемая в тонких фольгах, может существенно отличаться от реальной структуры в массивном материале (так называемые артефакты).

Потеря дислокаций при изготовлении тонкой фольги (утончении образца). Как известно, при изготовлении фольги наиболее распространенным методом электролитического утончения получается образец клиновидной формы, тонкие участки которого просвечиваются электронами в ПЭМ. Однако при продвижении от более толстых участков к краю клиновидной фольги в очень тонких участках вблизи ее края наблюдается резкое снижение плотности дислокаций вследствие выхода их на поверхность образца под влиянием сил изображения.

Локальное частичное перераспределение дислокаций в процессе утончения фольги. Расчеты показывают, что энергетически более выгоден такой локальный поворот дислокации, при котором она вытягивается по кратчайшему пути от одной поверхности фольги до другой в соответствии с кристаллографией решетки вследствие релаксации дальнедействующих полей напряжений в процессе утончения образца (релаксация существенно облегчается в случае перегрева образца во время электрополировки). Такой поворот будет снижать величину плотности дислокаций, если ее рассчитывать по суммарной длине дислокаций на единицу объема Λ ($\text{м}/\text{м}^3$). При измерении плотности дислокаций методом подсчета числа выходов их на поверхность поворот не вносит существенной ошибки в определении ρ ($1/\text{м}^2$). Однако точное определение относительного взаимного расположения, ориентировки и характера распределения дислокаций существенно затрудняется.

Повышенная вероятность перекрытия изображения дислокаций, находящихся на разных уровнях в фольге. Это явление наиболее существенно в деформированных образцах, где высока плотность дислокаций, а также в толстых участках фольги. Перекрытие изображений дислокаций приводит к кажущемуся снижению их плотности в фольге.

Внесение дислокаций из-за механической деформации при утончении образца или неосторожном обращении с готовым препаратом. Здесь можно

выделить ряд этапов изготовления тонкой фольги, на которых могут быть внесены дополнительные к имеющимся в массивном материале дислокации:

при вырезании заготовки от массивного материала механической резкой; при использовании электроэрозионного метода разреза; при шлифовке образцов на наждачной бумаге. Область аномально высокой плотности дислокаций в таких образцах может распространяться от нескольких десятков до нескольких сотен микрон от поверхности в глубину фольги. Избавиться от этого артефакта можно электролитической или химической полировкой или, если по условиям эксперимента не требуется сохранение исходной структуры массивного образца, рекристаллизационным отжигом заготовки (заготовка обычно представляет собой диск диаметром 3 мкм и толщиной от $\sim 0,1$ до $\sim 0,5$ мм);

при последующих манипуляциях с готовой для ПЭМ исследований тонкой фольгой. Например, дислокации могут быть внесены в образец при неосторожном захвате их пинцетом (для промывки, закладки в кассету для хранения), при установке в патрон-держатель ПЭМ и т.д., т.е. при случайной деформации тонких участков фольги. Дислокации, введенные в фольгу таким путем, чаще всего бывают длинными и почти прямыми, так как они расположены параллельно поверхности фольги.

В принципе, если аккуратно приготовить тонкие фольги и выполнить электронно-микроскопическое исследование, можно избежать или, по крайней мере, оценить и учитывать при вычислениях плотности дислокаций выше-названные эффекты. Однако главная ошибка при измерении плотности дислокаций связана с трудностью определения толщины фольги (t). В зависимости от применяемого метода определения t , условий измерения и многих других факторов (учитываемых и трудноучитываемых) ошибка при вычислении t может составлять от $\sim 5\%$ до $\sim 50\%$. Для максимально точного определения плотности дислокаций нужно получить не менее 20–30 независимых негативов с изображениями дислокаций, выбирая увеличение таким, чтобы в поле зрения было не менее 10–30 дислокаций*, причем в каждом случае следует определять толщину фольги. Это очень трудоемкий процесс. Поэтому чаще всего толщину фольги задают из общих соображений, в связи с чем ошибка в определении плотности дислокаций (при условии обеспечения достаточной статистики) может достигать 30–50%.

Кроме указанных трудностей, с которыми встречаются при измерении плотности дислокаций, еще одной причиной занижения результатов может быть то, что на любой микрофотографии дислокации, для которых выполняется условие $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ (\vec{g} – вектор обратной решетки, \vec{b} – вектор Бюр-

* По данным Л.М. Утевского: Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 584 с.

герса дислокации), будут невидимы. Этот эффект можно оценить и учесть, если сделать серию снимков с одного и того же участка фольги (причем каждый из них при одном, но новом действующем сильном отражении), что позволяет легко подсчитать долю невидимых дислокаций.

Расчет плотности дислокаций по электронно-микроскопическим снимкам структуры образцов

Самым естественным способом измерения плотности дислокаций, подобно методу ямок травления, является подсчет числа пересечений дислокаций с поверхностью фольги. Поскольку в ПЭМ обычно видны оба выхода дислокации на противоположные поверхности образца, то этот метод дает величину, вдвое превышающую принятый параметр, описывающий плотность дислокаций, т.е. число линий (ρ), пересекающих площадку в 1 м^2 . Преимуществом этого метода является то, что в нем не требуется знать толщину фольги (t) и локальные повороты дислокаций в процессе изготовления тонкой фольги; недостаток метода — применимость его только для измерения плотностей дислокаций, меньших, чем $\rho \sim 3 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$.

Другой широко используемый способ заключается в измерении общей длины дислокационных линий в единице объема кристалла (Λ), что дает некий параметр, имеющий размерность длины на единицу объема ($\text{м}/\text{м}^3$), т.е. ту же размерность, что и более принятый параметр ρ ($1/\text{м}^2$).

Для измерения плотности дислокаций получают серию снимков с разных участков тонкой фольги. Для каждого снимка определяют индексы отражения (hkl) по микродифракционным картинам и толщину фольги (t) на выбранном участке. Определяют общее увеличение микроснимка (прямое увеличение микроскопа + увеличение при фотопечати) и наносят масштаб на фотографии (рис. П1,а). Проводят ряд случайных линий через микроснимки с изображениями дислокаций. Тогда, если N — число пересечений с дислокациями случайных линий длиной L , то плотность дислокаций для каждой фотографии

$$\Lambda = \frac{2N}{Lt} (1+k) = \frac{2(1+k)}{t} \frac{\sum_i N_i}{\sum_i L_i}, \quad (\text{П1})$$

где t — толщина фольги на участке, с которого получен микроснимок; k — доля невидимых в ПЭМ дислокаций; N_i — число пересечений с дислокациями i -й линии длиной L_i (рис. П1,б). Затем исключают явные выбросы и усредняют полученные по всем оставшимся микрофотографиям значения плотности.

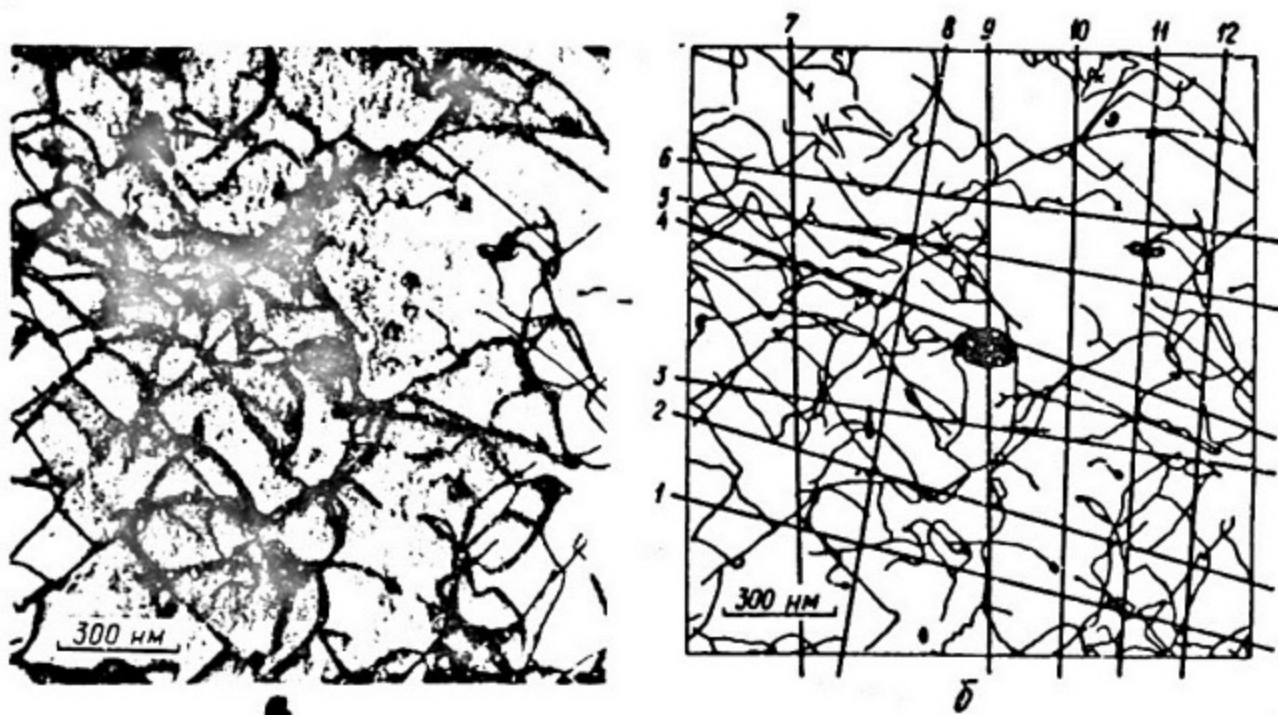


Рис. П1. Дислокации в аустенизированной стали (а) и схема расчета их плотности методом произвольных секущих (б)

Если распределение дислокаций неоднородное, то проводят подсчет числа пересечений с серией окружностей диаметром d_i вместо случайных прямых линий. Тогда:

$$\Lambda = \frac{2N}{Lt} (1+k) = \frac{2(1+k)}{\pi t} \frac{\sum_i N_i}{\sum_i d_i} \quad (П2)$$

Относительная доля дислокаций (k) с векторами Бюргера $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ в ГЦК решетке, невидимых в разных отражениях (hkl), приведена в табл.П1.

Таблица П1
Относительная доля дислокаций с векторами Бюргера $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ в ГЦК решетке, невидимых в разных отражениях

hkl	111	200	220	311	222	400	331	420
k	1/2	1/3	1/6	1/6	1/2	1/3	1/6	Все видимы

Этот метод измерения плотности можно использовать при плотностях дислокаций до $10^{15} - 10^{16} \text{ м}^{-2}$.

Пример. Оценить плотность дислокаций в аустенитной стали в случае равномерного распределения их в образце (см. рис. П1,а). Толщина фольги $t = 100$ нм, а микроснимки получены в отражении (311).

По табл. П1 для ГЦК решетки аустенита находим долю невидимых дислокаций $k = 1/6$. Проведем серию случайных линий (см. рис. П1,б) и по микрофотографии определим их длины (табл. П2).

Т а б л и ц а П 2

Номер линии	Длина линии L_i , нм	Число пересечений с дислокациями N_i	Номер линии	Длина линии L_i , нм	Число пересечений с дислокациями N_i
1	1514	22	7	1568	22
2	1541	20	8	1595	17
3	1500	19	9	1568	15
4	1568	17	10	1568	10
5	1500	19	11	1568	20
6	1486	13	12	1568	21

Подставляя все найденные величины в формулу (П1), находим

$$\Lambda = \frac{2(I + \frac{1}{6})}{100 \cdot 10^{-9}} \cdot \frac{215}{18544 \cdot 10^{-9}} \approx 2,7 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$$

Ошибка измерений (рассчитывается отдельно в соответствии с теорией ошибок) – 30% (зададим для определенности). Тогда $\Lambda = (2,7 \pm 0,8) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Естественно, по одной фотографии ни в коем случае нельзя получить достоверную информацию о плотности дислокаций в материале. Следует обработать достаточное количество микроснимков, чтобы случайные ошибки свести к минимуму.

2. ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ ПЭМ

Тонкая фольга, несмотря на ряд трудностей статистического толкования, о которых будет сказано ниже, является наилучшим объектом для подсчета и измерения размеров частиц, среднего расстояния между ними, плотности и объемной доли, а также определения характера распределения выделений в исследуемом материале.

Возможные неточности при определении параметров частиц в тонких фольгах

Существуют два обстоятельства, которые могут внести существенные ошибки при определении параметров частиц выделений в образцах методом тонких фольг:

некоторые частицы перерезаются поверхностью фольги и могут или полироваться с той же скоростью, что и матрица, или вовсе вытравливаться, или, наоборот, сохраняться даже тогда, когда их центры лежат над поверхностью фольги;

некоторые частицы в проекции на изображении перекрываются (это может происходить при высокой объемной плотности частиц, а также в толстых участках фольги), что приводит к занижению числа частиц и завышению их средних (и максимальных) размеров, поскольку неразрешенные на изображении частично перекрытые частицы принимаются за отдельные крупные частицы.

Кроме указанных трудностей, на практике часто встречаются с тем, что если частицы видны благодаря ориентационному контрасту, то некоторые из них с определенным габитусом видны четко, частицы с другим габитусом едва заметны, а частицы с третьим габитусом совсем не видны. При таких обстоятельствах предполагают, что распределение по габитусам равномерное, и получают темнопольное изображение только частиц одного или двух габитусов в свете определенных, заранее намеченных рефлексов выделений. Для частиц, изображение которых возникает благодаря деформации, структурному фактору или -полосчатому контрасту из-за смещения, делают так, чтобы они были одинаково видимы на любой глубине фольги. Обычно это имеет место только при $S = 0$, и наблюдение распределения частиц при некотором отклонении от брэгговского угла приводит не только к худшей видимости вообще, но и, возможно, к полной невидимости частиц на некоторых глубинах.

Методика введения поправок на названные выше эффекты рассмотрена подробно в специальной литературе, и прежде чем приступить к электронно-микроскопическому анализу выделений в материалах, следует их изучить, чтобы не допускать грубых ошибок в определении параметров частиц с помощью тонких фольг (см., например, П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. — 576 с.).

Определение параметров выделений по электронно-микроскопическим снямкам тонких фольг

В реальных кристаллах (например, в состаренных конструкционных сталях и сплавах, рассмотренных в настоящем пособии) встречаются самые разные частицы, имеющие различную форму (пластинчатые, прутикообраз-

ные, сферические, глобулообразные) и распределение (в матрице, по границам зерен). Определение их параметров по микрофотографиям структуры представляет сложную задачу. Поэтому рассмотрим упрощенный случай в следующих допущениях:

все частицы расположены в фольге (нет выступающих за поверхности фольги и вытравленных при электрополировке);

отсутствует перекрытие частиц;

частицы имеют сферическую форму;

частицы распределены в зерне (в случае, когда имеет место зернограничное выделение – параметры частиц определяются отдельно в зерне и на границах).

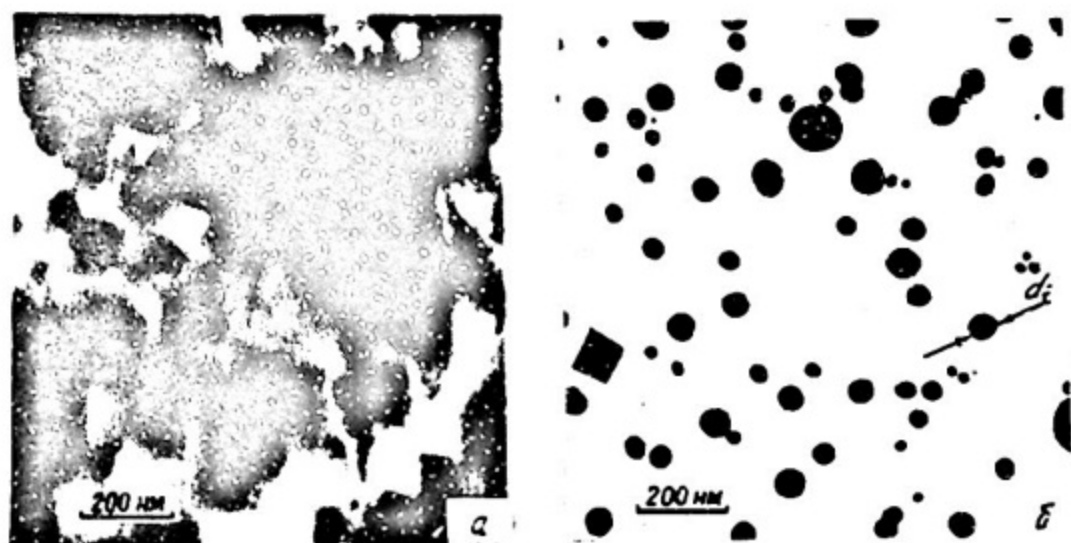


Рис. П2. Частицы фазовых выделений в состаренной стали (а) и схема расчета их параметров (б)

Для определения параметров выделений получают серию снимков с разных участков тонкой фольги. Для каждого снимка определяют общее увеличение и наносят масштаб на фотографии (рис. П2), определяют толщину фольги (t) на данном участке. Зная площадь микроснимка (S) (в масштаб нанесенном на фотографии) и толщину фольги, находят объем фольги V данного снимка:

$$V = St \quad (П3)$$

По фотографии определяют максимальный размер выделений $d_{\text{п}}$. Плотность выделений определяется по формуле:

$$\rho = \frac{N}{V} \quad (П4)$$

где N – общее число выделений в фольге объемом V .

Строится гистограмма распределения частиц по размерам, для чего интервал значений $0 - d_m$ делится на несколько частей (как правило, на 10–15 интервалов), определяют количество частиц N_i , попадающих в каждый интервал $d_{i-1} - d_i$ ($i = 1, 2, 3, \dots, m$), и откладывают его по оси ординат (рис. П3). По гистограмме определяют наиболее вероятный размер частиц $d_{н.в.}$.

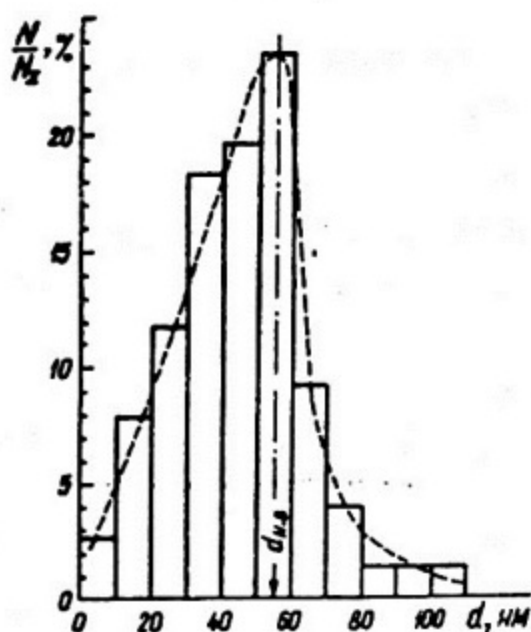


Рис. П3. Гистограмма распределения частиц по размерам

Средний размер выделений определяется по формуле:

$$\bar{d} = \frac{\sum_i N_i \bar{d}_i}{\sum_i N_i}, \quad (\text{П5})$$

где $\bar{d}_i = \frac{d_{i-1} + d_i}{2}$ – средняя величина интервала $d_{i-1} - d_i$.

Очевидно, что \bar{d} не всегда совпадает с $d_{н.в.}$ (только в случае Гауссовского распределения частиц по размерам $\bar{d} = d_{н.в.}$).

Для определения объемной доли частиц сначала вычисляют суммарный объем всех частиц

$$v = \frac{\pi}{6} \sum_i N_i \bar{d}_i^3. \quad (\text{П6})$$

Тогда объемная доля частиц

$$\frac{v}{V} = \frac{\pi}{6V} \sum_i N_i \bar{d}_i^3 = \frac{\pi}{6St} \sum_i N_i \bar{d}_i^3. \quad (\text{П7})$$

Затем, если нет явных выбросов, то гистограмму строят по суммарным данным всех обработанных фотографий, проводят усреднение полученных значений $d_{н.в.}$, \bar{d} , ρ , $\frac{v}{V}$ по всем микрофотографиям и определяют ошибку измерений.

Пример. Определить параметры частиц в состаренной стали (см. рис. П2 а). Толщина фольги 150 нм.

По микрофотографии определяем максимальный размер выделений – $d_m \approx 110$ нм и заполняем табл. П3.

Таблица ПЗ

Интервал размеров выделений ($d_{i-1} - d_i$)	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-110
Количество выделений (N_i)	2	6	9	14	15	18	7	3	1	1	1

Строим гистограмму распределения частиц по приведенным размерам (рис. ПЗ). В принципе, в зависимости от соотношения максимального и минимального значений N_i по оси ординат можно откладывать как абсолютные значения N_i , так и нормированные значения $N_i / \sum N_i$.

По гистограмме определяем наиболее вероятный диаметр частиц $d_{н.в} \approx 55$ нм.

Объем фольги

$$V = S \cdot t = 1140 \cdot 1090 \cdot 150 = 186390000 \text{ нм}^3 \approx 1,9 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3.$$

Суммарное количество выделений в объеме V

$$N = \sum_{i=1}^{11} N_i = 77.$$

Плотность частиц

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{77}{1,9 \cdot 10^{-19}} \approx 4,1 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}.$$

Средний размер частиц

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{11} N_i \bar{d}_i}{\sum_{i=1}^{11} N_i} = \frac{(2 \cdot 5 + 6 \cdot 15 + 9 \cdot 25 + 14 \cdot 35 + 15 \cdot 45 + 18 \cdot 55 + 7 \cdot 65 + 3 \cdot 75 + 85 + 95 + 105)}{77} = \frac{3445}{77} \approx 45 \text{ нм}.$$

Объемная доля выделений (в %) составляет:

$$\begin{aligned} \frac{v}{V} \cdot 100 &= \left(\frac{\pi}{6V} \sum_{i=1}^{11} N_i \cdot d_i^3 \right) 100 = \frac{\pi \cdot 100}{6 \cdot 1,9 \cdot 10^{-19}} (2 \cdot 5^3 + 6 \cdot 15^3 + 9 \cdot 25^3 + \\ &+ 14 \cdot 35^3 + 15 \cdot 45^3 + 18 \cdot 55^3 + 7 \cdot 65^3 + 3 \cdot 75^3 + 85^3 + 95^3 + \\ &+ 105^3) \cdot 10^{-27} \approx \frac{\pi \cdot 10,9 \cdot 10^{-19}}{6 \cdot 1,9 \cdot 10^{-19}} \approx 3 \%. \end{aligned}$$

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
Глава I. Виды упрочнения металлов и сплавов..	4
1. Понятия о прочности конструкционных материалов.....	4
2. Дислокационные представления о деформации и разрушении	5
3. Деформационное упрочнение.....	9
4. Твердорастворное упрочнение.....	9
5. Дисперсионное упрочнение.....	17
Глава II. Термическая обработка и диаграммы состояния железо- хром- никелевых сталей и сплавов. Упрочняющие фазы в аустенитных сталях и сплавах.....	24
6. Основные виды термической обработки конструкционных сталей и сплавов.....	24
7. Диаграммы состояния основных компонент аустенитных нержавеющей сталей и никелевых сплавов.....	31
8. Упрочняющие фазы в <i>Fe-Cr-Ni</i> сталях и сплавах.	41
Глава III. Диаграммы распада аустенитных нержавеющей сталей и никелевых сплавов.....	48
9. Сталь 1X18H9T.....	49
10. Сталь 07X17H12M3 (<i>AISI</i> 316).....	51
11. Сталь 06X16H15M3Б.....	60
12. Дисперсионно-твердеющая сталь 04X15H35M2БТЮР.....	68
13. Никелевые сплавы типа X20H45M4Б.....	69
Список рекомендуемой литературы.....	71
Приложения:	
1. Измерение плотности дислокаций методом ПЭМ.....	73
2. Измерение параметров частиц методом ПЭМ.....	77

*Калин Борис Александрович
Чернов Иван Ильич
Шишкин Геннадий Никифорович*

**ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРА КОНСТРУКЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ**

*Редактор Е.Н. Кочубей
Техн. редактор З.И. Хазова
Корректор Н.П. Молодчинова*

Тем. план 1989 г., поз. 22

Л. — *21047* Подписано в печать *18/IV-89г.* Формат 60x84 1/16
Объем *5,25* п.л. Уч.-изд.л. *5,0* Тираж 240 экз. Изд. №036—1
Цена *30 коп.* Заказ 383

Московский инженерно-физический институт. Типография МИФИ.
115409, Москва, Каширское шоссе, 31