



Роль границ зерен в охрупчивании высокопрочных коррозионностойких сталей

Г.С. Кривоногов

Е.Н. Каблов

Май 2001

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем 30 научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в 4 филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале *«Металлы»*,
№ 1, 2002 г.

Электронная версия доступна по адресу: www.viam.ru/public

Роль границ зерен в охрупчивании высокопрочных коррозионностойких сталей

Г.С. Кривоногов, Е.Н. Каблов

Всероссийский институт авиационных материалов

Рассмотрено влияние процессов, происходящих на границах зерен при термической обработке, и величины зерна на вязкость высокопрочных коррозионностойких сталей. Для обеспечения высокой надежности этих сталей необходимо получение мелкозернистой структуры при отсутствии сегрегаций и выделений фаз на границах зерен. Легирование сталей молибденом в количестве ~2 мас. % замедляет процессы выделения фаз на границах и повышает вязкость стали.

Размер зерна и состояние границ зерен определяют важнейшие характеристики высокопрочных коррозионностойких сталей, такие как пластичность, вязкость и трещиностойкость. Высокий уровень этих свойств достигается при достаточно мелком зерне (менее 5–8 балл).

Отрицательное воздействие крупного зерна усиливается при росте прочности стали, понижении температуры испытаний и действии других охрупчивающих факторов, таких как зернограничные выделения, недостаточное содержание остаточного аустенита и т.д. В связи с этим при анализе влияния на свойства сталей различных режимов термической обработки и пластической деформации, приводящих к изменению размера зерна, необходимо учитывать все многообразие возможных изменений фазового и структурного состояний сталей.

Проблема крупного зерна возникает чаще всего при производстве крупногабаритных поковок и штамповок. При горячей пластической деформации деталей большого сечения невозможно получить одинаковую и достаточно большую степень деформации всего объема полуфабриката, особенно после последнего нагрева. Это приводит к различным стадиям

рекристаллизационных процессов в различных зонах полуфабриката и, как следствие, к получению разнотеренной структуры с зерном от 0–1 до 4–8 балл.

Исследования, проведенные на малоуглеродистой мартенситно-старееющей стали ВНС-2 (08X15H5Д2Т), состаренной при 450°С на максимальный уровень прочности $\sigma_{в}=1400$ МПа, показали, что укрупнение зерна от 8 до 3 балл при закалке от высоких температур (~1200°С) при наличии в стали ~2 об. % остаточного аустенита существенно снижает характеристики ударной вязкости и трещиностойкости: KCU изменяется от 1,2 до 0,5, KCT – от 0,6 до 0,12 МДж/м², K_{Ic} – от 176 до 67,2 МПа·м^{1/2}. Однако при условии содержания в стали 13 об. % остаточного аустенита снижение свойств не превышает 10–20%. Кроме того, при таком резком влиянии укрупнения зерна на характеристики вязкости и трещиностойкости прочность и пластичность стали ВНС-2 меняются мало (при одинаковых режимах старения). Интенсивность охрупчивающего воздействия крупного зерна на стали ВНС-2 существенно снижается при проведении отпуска по режиму недостаривания (415°С, 2 ч), обеспечивающего получение временного сопротивления $\sigma_{в}\approx 1300$ МПа.

Следует отметить, что для стали ВНС-2, как и для других высокопрочных коррозионностойких сталей, разрушение образцов при различных видах испытания имеет внутризеренный характер независимо от величины зерна, если отсутствуют зернограничные выделения или сегрегации. При крупном зерне уменьшается локальная пластичность, и излом становится мелкочечным.

Такое влияние размера зерна, т.е. суммарной площади границ зерен, связано с тем, что границы являются эффективными источниками дислокаций различных систем скольжения и плотность данных источников пропорциональна суммарной площади границ в единице объема. Поэтому с увеличением площади границ увеличивается однородность пластической деформации по объему образца, уменьшается вероятность возникновения больших внутренних напряжений, увеличивается скорость их релаксации.

Особенно велика роль границ при низких температурах, когда релаксация напряжений затруднена, микротрещины образуются по механизму заторможенного пластического сдвига. При этом решающее значение приобретает мощность дислокационных скоплений. В мелкозернистых материалах они меньше, чем в крупнозернистых, и поэтому в результате измельчения зерна при заданном внешнем напряжении зарождение микротрещин затрудняется, что, в частности, проявляется в снижении температуры хладноломкости.

Кроме того, границы зерен не только препятствуют зарождению трещин, но и тормозят ее развитие, вызывая дополнительное рассеяние энергии.

Наиболее существенными каналами дополнительной диссипации энергии при движении трещины по поликристаллу являются затраты энергии на переориентацию трещины, зарождение на границах новых микротрещин и связанные с этим эффекты, пластическую релаксацию упругих напряжений в вершине заторможенной на границе трещины, развал малоугловых границ.

Таким образом, для достижения высокой работоспособности и надежности деталей из высокопрочных сталей требуется получение мелкозернистой структуры или сразу после пластической деформации, или путем специальных режимов термической обработки, способных измельчить исходное крупное зерно.

Высокопрочные коррозионностойкие стали являются высоколегированными системами с мартенситной структурой, к которым в полной мере относятся положения теории структурной наследственности [1, 2].

Поскольку мартенсит является кристаллографически упорядоченной структурой, нагрев стали немного выше точки конца обратного превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ (A_k) приводит к восстановлению размеров, формы и кристаллографической ориентировки исходного зерна аустенита, т.е. исходное крупное зерно при этом не измельчается.

Нагрев стали до температуры выше точки A_k на 100–300°C приводит к развитию рекристаллизационных процессов в восстановленном аустенитном

зерне и измельчению исходного крупного зерна. Процессы рекристаллизации обусловлены внутренним фазовым наклепом, создающим повышенную плотность дислокаций в восстановленном зерне аустенита. Для эффективного измельчения зерна в процессе рекристаллизации требуется высокая степень фазового наклепа аустенита, обеспечивающая возможность зарождения новых или неоднородной миграции исходных большеугловых границ.

После окончания первичной рекристаллизации, приводящей к измельчению зерна, с увеличением времени или температуры нагрева происходят обычные процессы собирательной рекристаллизации и роста зерна.

Интенсивность фазового наклепа при переходах $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ помимо температуры превращения определяется концентрацией атомов внедрения (С и N). Для низкоуглеродистых сталей, содержащих <0,03 мас. % атомов внедрения, интенсивность фазового наклепа невелика и требуется двух-трехкратная закалка для измельчения зерна до 4–6 балл. Для промышленного металла низкоуглеродистых мартенситно-старяющихся сталей типа ВНС-25 перекристаллизация достаточно полно проходит при нагревах на 850–900°C.

Выбор оптимальной температуры перекристаллизации в значительной степени зависит от чистоты металла и определяется примененными методами выплавки и переплава. Сегрегации, включения и мелкодисперсные фазы затрудняют образование новых границ и повышают температуру первичной рекристаллизации и измельчения зерна. В связи с этим, как правило, крупное зерно для опытных сверхчистых низкоуглеродистых сталей измельчается при температурах, на 100–150°C более низких, чем для промышленного металла.

Перекристаллизация низкоуглеродистых коррозионностойких сталей типа ВНС-2 (08X15H5Д2Т), содержащих в сумме до 0,10–0,12 мас. % С и N, должна проводиться при достаточно высоких температурах, чтобы исключить выделение карбидных и нитридных фаз по границам зерен. Как правило, температура перекристаллизации для этих сталей соответствует принятой температуре закалки (950–1000°C). Однако при этих температурах

после перекристаллизации начинается собирательная рекристаллизация и, соответственно, наблюдается рост зерна.

С целью затормозить собирательную рекристаллизацию, начинающуюся в закаленном перегретом металле при температурах выше 950°C, обычно проводят предварительный (предрекристаллизационный) отжиг сталей типа ВНС-2 (08X15H5Д2Т) при температуре 650°C в течение 1 ч. Отпуск при 650°C перед повторной закалкой повышает температуру начала как первичной, так и собирательной рекристаллизации на 150–200°C, т.е. дает возможность получить мелкое зерно при отсутствии выделений по границам зерен.

Следует отметить, что наклеп аустенита, являющийся движущей силой перекристаллизации, в общем случае обусловлен не только фазовыми переходами $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, но и степенью деформации при горячей пластической обработке. Как правило, режимы горячей деформации трудно регламентируемы, и чаще всего в металле промышленного полуфабриката наклеп горячей деформации не сохраняется. Однако проведение регламентированной деформации при высокотемпературной термомеханической обработке (ВТМО) позволяет на ряде сталей получить и сохранить эффект горячего наклепа как после окончания деформации, так и при последующих высокотемпературных нагревах под закалку. Такие легирующие элементы, как Мо, Nb, Ti, уменьшают скорость рекристаллизации и обуславливают возможность получения нерекристаллизованного состояния аустенита при охлаждении на воздухе после деформации с регламентированным обжатием, а также накопления наклепа при многопроходной деформации без значительного разупрочнения.

Варианты такого легирования реализованы для стали ЭП-817 (06X14H6Д2МБТ), повторный нагрев которой после ВТМО приводит к измельчению зерна. Степень измельчения тем больше, чем выше степень и ниже температура предварительной деформации аустенита. Наблюдаемое измельчение зеренной структуры стали ЭП-817 является одной из причин высокой прочности и ударной вязкости после обработок на наследование

мелкозернистой структуры, а измельчение зерна, в свою очередь, связано не только с рекристаллизацией аустенита под воздействием фазового наклепа при превращении $\alpha \rightarrow \gamma$. Оно также обусловлено наследственным влиянием горячей деформации, возрастающим с увеличением степени и уменьшением температуры деформации.

Наличие сегрегаций и выделений фаз на границах зерен резко снижает характеристики надежности (K_{1c} , K_{CT} и др.) высокопрочных коррозионностойких сталей. Такие выделения и сегрегации в исследованных сталях инициируют хрупкие разрушения, которые могут идти как по телу, так и по границе зерна. Чаще всего зернограницные выделения (карбидные сетки) вызывают хрупкие разрушения по телу зерна. Для хрупкого зернограницного разрушения необходимо значительное снижение когезивной прочности границ, которое происходит при насыщении границы некоторыми примесями, такими как P, As, Sb и др. Кроме того, когезивная прочность границ существенно снижается при их обогащении водородом.

Роль выделений карбидов хрома по границам зерен двойка. С одной стороны, они могут образовывать достаточно плотные сетки, приводящие к значительному стеснению пластической деформации внутри зерна, что в сочетании с воздействием карбидных выделений как концентраторов напряжений приводит к снижению вязкости при транскристаллитном разрушении. С другой стороны, выделения карбидов по границам могут способствовать образованию неравновесных зернограницных сегрегаций, снижающих сцепление по границам зерен. Это связано с тем, что из-за малой растворимости в карбидах при выделении и росте последних примеси уходят из решетки карбидов и скапливаются в матрице вблизи границы раздела карбид–матрица [3]. Увеличение концентрации примесей вблизи границы раздела создает диффузионные потоки как вдоль границы, так и вглубь матрицы, создавая обогащенные области достаточно большой глубины (до нескольких микрометров).

В данной работе исследовано влияние легирования и режимов нагрева, приводящих к изменению состояния границ зерен, на температуру хладноломкости ($t_{хл}$) и твердость (HRC_3) коррозионностойких сталей мартенситного класса.

Исследовались стали* на основе системы Fe–Cr–Ni (13–15% Cr, 5–6% Ni, ~0,1% C), которые в ряде случаев дополнительно легировались Mo (1,5–3,7%), Nb (0,2%), Cu (2%) и Si (0,9%).

Исследования стали после закалки от 950°C показали, что при нагревах небольшой продолжительности (несколько часов) охрупчивание эффективно развивается при температурах выше 450–500°C. Легирование стали молибденом в количестве 1–2% тормозит эти процессы и предотвращает охрупчивание (рис. 1).

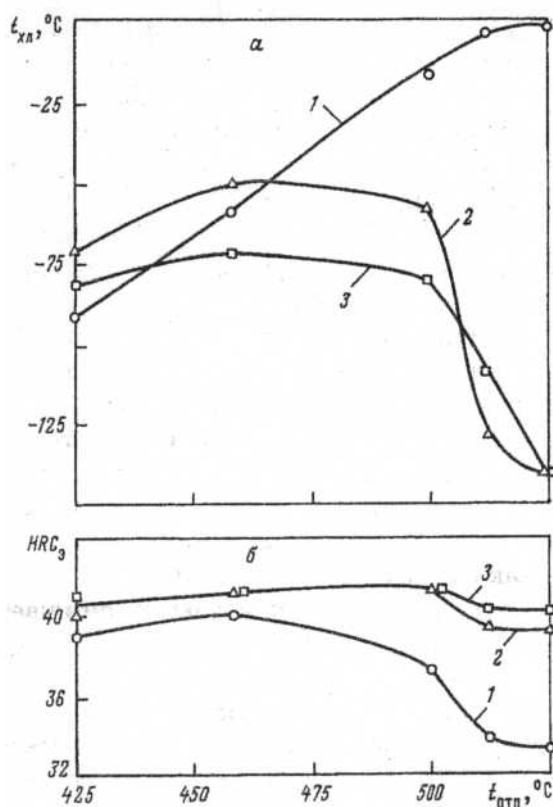


Рисунок 1. Влияние температуры отпуска в течение 1 ч на температуру хладноломкости (а) и твердость (б) исходной стали типа 1X14H5 (кр. 1) и после легирования 2,0 и 3,7% Mo (соответственно кр. 2 и 3)

* Здесь и ниже концентрации компонентов стали даны в мас. %.

Из представленных на рис. 1 данных следует, что в сталях без молибдена (1X14H5) нагрев в течение 1 ч при температурах 500–525°C приводит (по сравнению с более низкими температурами нагрева) как к снижению твердости, так и к повышению температуры хладноломкости. В частности, после отпуска при 525°C, 1 ч твердость снижается с HRC₃ 40 до 33, на 90°C повышается $t_{\text{хл}}$, определяемая как температура половинного спада величины ударной вязкости образцов с усталостной трещиной (KCT). В этих сталях после охрупчивающих отпусков металлографически наблюдаются повышенная травимость границ зерен и зернограничные выделения карбидных фаз (рис. 2). Данные фрактографического исследования сталей показывают резкое снижение микропластичности излома после отпусков при 515 и 525°C (рис. 3).

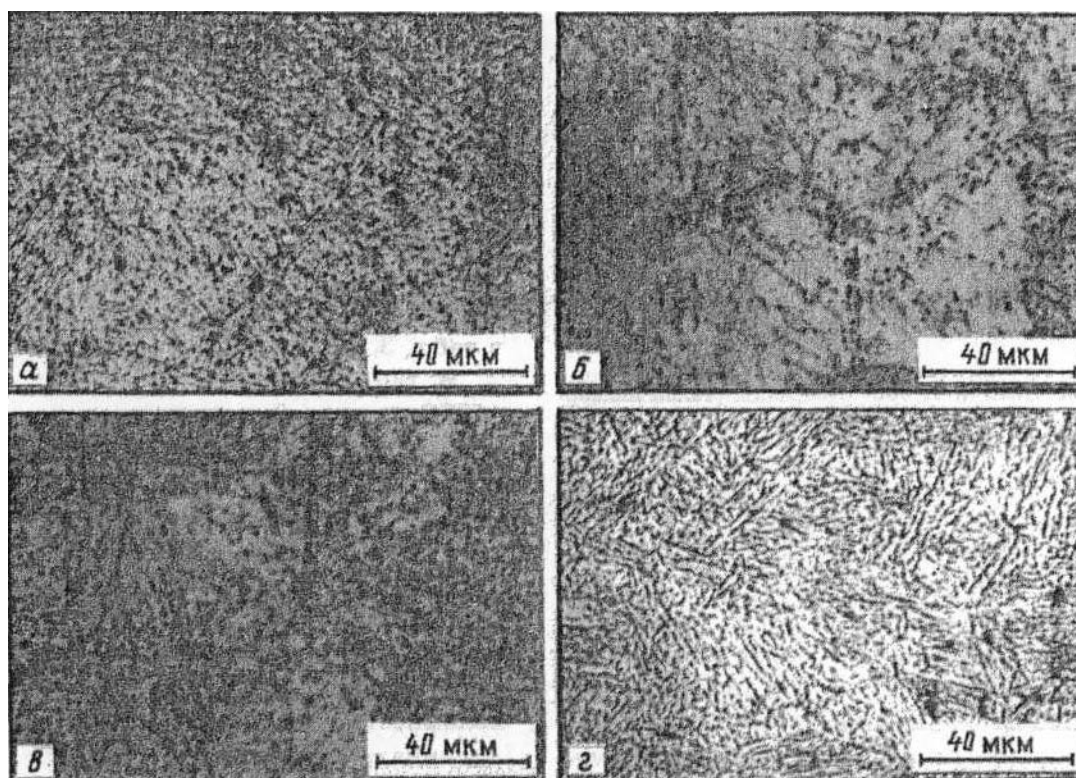


Рисунок 2. Микроструктуры сталей 1X15H6 (а–в) и 1X15H5M2 (г) после отпуска в течение 1 ч при 500 (а), 515 (б) и 525°C (в, г). Электролитическое травление в спиртовом растворе щавелевой кислоты

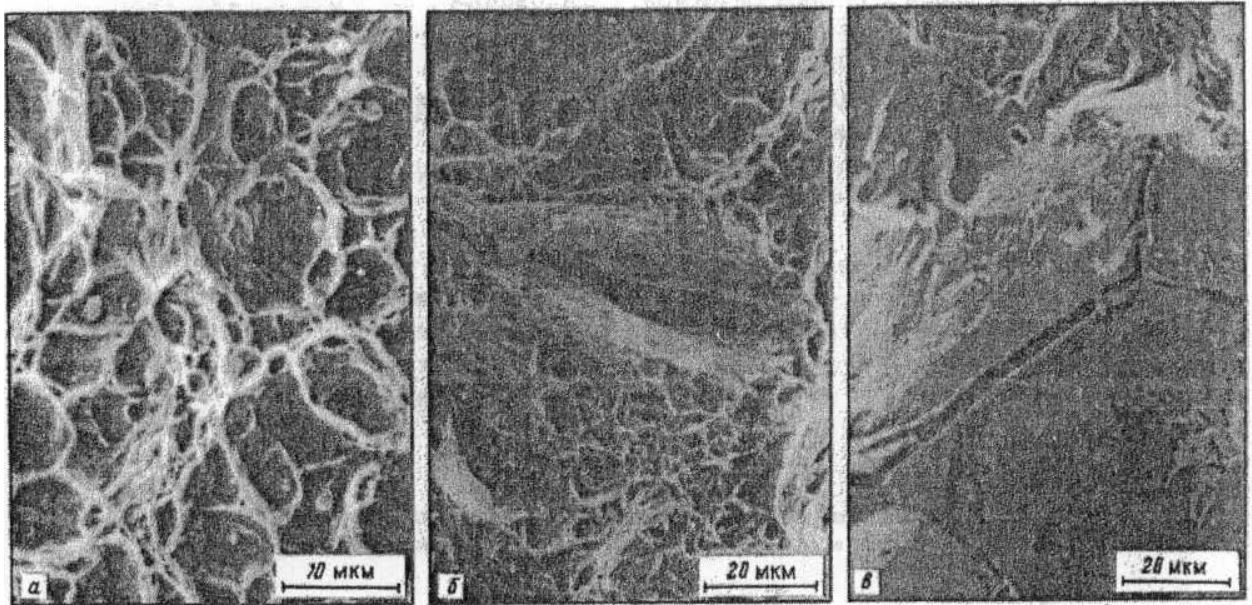


Рисунок 3. Фрактограммы образцов стали 1X14H5 после старения при 425 (а), 515 (б) и 525°С (в). Показатели свойств ударных образцов с усталостной трещиной, испытанных при 20°С:

	а	б	в
КСТ, Дж/м ² ,	0,4	0,2	0,15
НRC ₃ ,	39	33,5	33

После отпуска при 515°С излом мелкочашечный внутризеренный, в отличие от высокопластичного излома с крупными ямками на стали после более низких температур отпуска. В ряде мест излома после отпуска при 515°С встречается растрескивание материала по границам зерен с выделениями карбидов $Me_{23}C_6$ в отдельных местах.

При более высокой температуре отпуска (525°С) излом становится практически хрупким, межзеренным, с раскалыванием по тройным стыкам зерен. Участков ямочного разрушения не наблюдается. По границам обнаруживаются, как и после отпуска при 515°С, выделения карбидов $Me_{23}C_6$.

Легирование стали 1X15H5 молибденом в количестве ~2% замедляет разупрочнение при повышении температуры отпуска, и после отпусков при 515 и 525°С твердость сохраняется на уровне твердости максимального упрочнения. При этом ни зернограничного выделения фаз, ни повышенной травимости границ зерен, ни охрупчивания стали не наблюдается. Температура хладноломкости при этом резко снижается и достигает

-120÷-140°C. Таким образом, легирование молибденом положительно влияет на торможение диффузионных процессов как по границам, так и в теле зерна. На это указывается в ряде работ [3]. Тем самым после отпусков при температурах 515–525°C обеспечивается одновременное повышение прочности и вязкости стали.

Охрупчивающее воздействие процессов, происходящих на границах зерен при длительных выдержках (сотни и тысячи часов), проявляется уже в области температур 400–500°C. Влияние легирования сталей молибденом при этом также эффективно (табл. 1).

Таблица 1.

Влияние добавок молибдена на температуру хладноломкости и твердость сталей типа 1X14H5 после длительных нагревов по разным режимам*

Режим отпуска	Значения свойств сталей			
	1X14H5		1X14H5M2	
	$t_{хл}, °C$	HRC ₃	$t_{хл}, °C$	HRC ₃
I	-60	38	-50	40,5
II	+140	34	-30	39,5
III	+40	37	-140	39,0
IV	+120	35	-110	38,0

* После закалки от 960°C образцы сталей подвергали отпуску по режимам: I – 2 ч при 460°C; II – то же и 500 ч при 400°C; III – 2 ч при 515°C; IV – то же и 500 ч при 400°C.

Согласно данным табл. 1 длительный нагрев при 400°C (500 ч) резко снижает вязкость стали без молибдена, температура хладноломкости повышается до положительных значений (120–140°C) даже при вязком исходном состоянии (отпуск при 460°C). В сталях с молибденом длительные нагревы при 400°C даже при большей твердости не вызывают охрупчивания.

Низким значениям вязкости после длительных нагревов соответствует повышенная травимость границ зерен; металлографическим методом выделения фаз не выявлено.

При более низких температурах длительных нагревов (до 350°C) также наблюдается снижение вязкости, однако оно значительно ниже. При этом эффект влияния молибдена на вязкость значительно слабее (табл. 2);

повышенной травимости границ зерен не обнаружено для всех исследованных режимов нагрева.

Таблица 2.

Влияние на температуру хладноломкости сталей типа ВНС-2 температуры отпуска* (числитель) и последующего нагрева в течение 500 ч при 350°С (знаменатель)

Сталь	Б		А		В	
	$t_{отп}, ^\circ\text{C}$	$t_{хл}, ^\circ\text{C}$	$t_{отп}, ^\circ\text{C}$	$t_{хл}, ^\circ\text{C}$	$t_{отп}, ^\circ\text{C}$	$t_{хл}, ^\circ\text{C}$
09X15H5	405	-115/-70	445	-65/-50	490	-55/-20
09X15H5Д2	430	-20/+20	445	+20/+30	490	-10/+20
09X15H5Д2М2	430	-50/+10	445	+20/+30	510	-30/-10

* Обозначения: А – режим отпуска обеспечивает максимум упрочнения; Б и В – режимы отпуска при температурах, соответственно, ниже и выше температур максимального упрочнения.

Приведенные результаты показывают, что при длительных нагревах (~500 ч) диффузионные процессы по границам зерен происходят при температурах выше 350–400°С. При этом охрупчивание материала связано не только со старением мартенситной матрицы, но в основном с выделением фаз (сегрегаций) на границах. Нагревы при температурах до 350°С (500 ч) снижают вязкость в основном вследствие упрочнения мартенситной матрицы.

Для оценки вклада обратимых процессов в охрупчивание высокопрочных коррозионностойких сталей при длительных нагревах была проведена вакуумно-индукционная плавка стали, содержащей, %: Cr 13; Ni 6; Mo 1,5; Nb 0,25, с разливами по углероду (0,02 и 0,09 мас. %) и кремнию (0,1 и 0,9 мас. %). Результаты измерения твердости и температуры хладноломкости после различных режимов нагрева представлены в табл. 3.

В табл. 3 значения изменений $\Delta t_{хл}$ и ΔHRC_3 получены для металла как разность данных для предыдущей и последующей обработок.

Таблица 3.

Влияние режима отпуска на свойства сталей типа X13H6M1,5Б*

Сталь	Режим отпуска	HRC ₃	$t_{\text{хл}}$, °C	$\Delta t_{\text{хл}}/\Delta \text{HRC}_3$
02X13H6M1,5Б	I	24,5	-10	–
	II	31,5	+90	15
	III	26,5	-10	20
09X13H6M1,5Б	I	31,0	-90	–
	II	40,0	+30	14
	III	32,0	-90	15
09X13H6M1,5СБ	I	34,0	0	–
	II	41,0	+100	15
	III	36,0	0	20

* После закалки от 950°C образцы сталей подвергали отпуску по режимам: I – 2 ч при 535°C; II – то же и 500 ч при 400°C; III – то же и 2 ч при 525°C.

На основе представленных в табл. 3 данных сделаны следующие выводы:

– процессы охрупчивания (400°C, 500 ч) в предварительно высокоотпущенных сталях (температура отпуска 535°C, 2 ч) имеют обратимый характер, так как температура хладноломкости восстанавливается, если после охрупчивающей обработки провести нагрев до 525°C, что близко к температуре исходного отпуска;

– связь изменения твердости с изменением температуры хладноломкости примерно одинакова для сталей разных систем легирования ($\Delta t_{\text{хл}}/\Delta \text{HRC}_3 \approx 14-20$);

– предварительный высокий отпуск (535°C) для сталей с более высоким содержанием углерода (0,09 мас. %) обеспечивает бóльшую вязкость (более низкую температуру хладноломкости) при сопоставимых или даже бóльших значениях твердости.

По всей видимости, полученные результаты можно трактовать как эффекты конкурентного влияния углерода на зернограничную сегрегацию вредных примесей (при исходном отпуске 535°C, 2 ч) и преимущественного влияния обратимых процессов в теле зерна при последующих охрупчивающих и восстанавливающих нагревах.

Этим обратимым процессом в теле зерна, по-видимому, является распад обогащенного хромом твердого раствора с образованием зон, богатых и обедненных хромом.

Сочетание и взаимодействие различных процессов при этом можно представить следующим образом.

Исходный высокий отпуск создает сегрегации вредных примесей на границах, причем в металле с пониженным содержанием углерода сегрегация существенно больше и, несмотря на более низкую твердость и более слабое развитие процессов карбидообразования, данный сплав имеет пониженную вязкость. Последующие длительные нагревы в основном вызывают обратимое упрочнение тела зерна и существенно не меняют сегрегацию, полученную при исходном отпуске.

Список литературы:

1. Садовский В.Д. Структурная наследственность в стали. – М.: Металлургия, 1973. 171 с.
2. Садовский В.Д. Структурный механизм перекристаллизации при нагреве стали // МиТОМ. 1977. №8. С. 26–27.
3. Физическое металловедение. Т.1. Атомное строение металлов и сплавов / Под ред. Р.У. Кана и П.У. Хаазена: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987. 640 с.