

9. Скотникова М.А. Структурно-концентрационная неоднородность твердых растворов // Синергетика, структура и свойства материалов, самоорганизующиеся технологии: Тез. докл. симпоз., посвященного 100-летию со дня рождения чл.-кор. АН

СССР И.А. Одингга. Ч. 1. – М.: ЦРДЗ, 1996. – С. 203–204.

10. Скотникова М.А. Микроструктурные напряжения термической анизотропии в титановых заготовках // Инструмент. – СПб., 1996. – № 5. – С. 26.

УДК 539.4

ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НА СВОЙСТВА СПЛАВОВ

А.М. Паршин, Н.В. Виноградова, Н.Б. Кириллов, О.В. Николаева
С.-Петербург, Санкт-Петербургский государственный технический университет

Редкоземельным металлам (РЗМ) и микродобавкам других элементов уделяется особое внимание, т. к. при помощи микролегирования этими элементами достигается не только измельчение зерна, но и повышение сопротивляемости развитию горячих (интеркристаллитных) трещин при металлургическом переделе и термической обработке (отливка слитков, горячая ковка и прокатка, замедленное разрушение изделий больших сечений и др.), а также трещин при сварке.

Рассмотрим некоторые примеры по влиянию дозированного микролегирования РЗМ на основные критерии работоспособности конструкционных материалов.

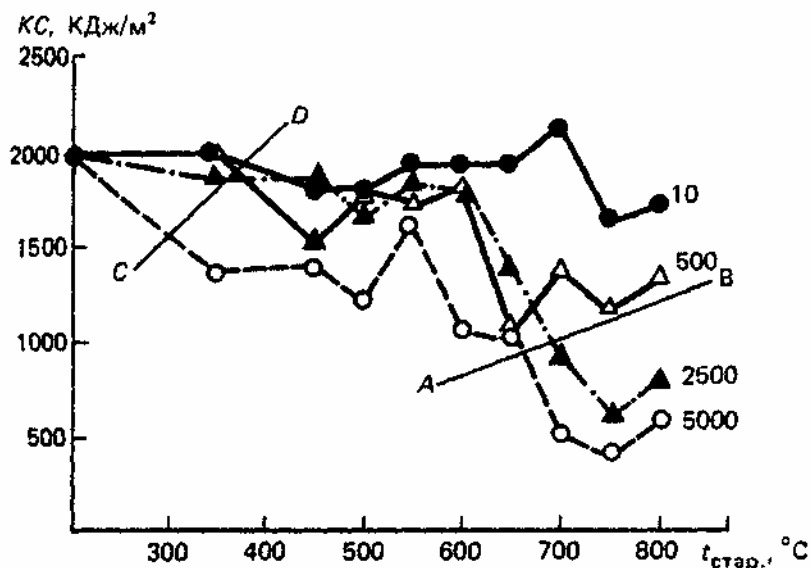
Известно, что атомы растворенного вещества искажают кристаллическую решетку и влияют на ее размеры. Параметр решетки изменяется в зависимости от разности атомных диаметров растворенного элемента и растворителя. В первом приближении это изменение пропорционально концентрации растворенного элемента. При этом, если различие в параметрах атомов легирующих элементов и матрицы не столь велико, то упрочнение будет небольшое (например, легирование железа никелем и хромом или золота медью); если же это различие будет довольно велико, то будет большее упрочнение (например, легирование железа молибденом, вольфрамом, кремнием).

На указанном явлении и основано твердорастворное упрочнение. При нагреве, особенно до очень высоких температур, растворимость элементов резко увеличива-

ется. При комнатной же температуре она заметно падает и порой весьма значительно.

Редкоземельные металлы в связи с большими атомными размерами весьма ограниченно растворяются в сталях и сплавах [1–3], и растворимость их резко падает с понижением температуры. Если принять основу сплава никелевую, хромовую, железную или смесь указанных элементов, то легирующих элементов обычно вводят доли процента или максимум несколько процентов. Содержание же РЗМ обычно составляет сотые или десятые доли процента, поэтому их часто называют легирующими микродобавками. Вводимые элементы – не технологические добавки, а легирующие элементы в широком понятии этого явления, т. е. должны быть строго дозируемыми по минимуму и максимуму. Минимум РЗМ определяется началом его влияния, а максимум – тем количеством, которое еще не сильно ухудшает свойства. Как правило, изменение определенных свойств при введении РЗМ имеет экстремум, т. е. при оптимальном количестве (обычно среднем) имеется наибольшее улучшение.

На рис. 1 показано изменение ударной вязкости аустенитного хромоникелевого сплава марки 03Х20Н30М2БРЦЧ в зависимости от температуры и длительности старения [4]. Линиями СД и АВ схематично указаны, соответственно, температурно-временная область начала развитого формирования и обособления вторичных фаз [2]. Как следует из приведенного рисунка, наибольшее охрупчивание наблюдается при



Р и с. 1. Изменение ударной вязкости аустенитного хромоникелевого сплава марки 03X20H45M4Б в зависимости от температуры и длительности старения. Цифры у кривых — длительность старения, ч

длительном старении в интервале температур 700–800 °С. Этот сплав оптимально легирован иттрием и цирконием. При введении же значительного количества иттрия (более 0,1 %) охрупчивание заметно увеличивается. Это явление присуще и другим аустенитным сталям и сплавам. Следовательно, содержание РЗМ должно быть строго дозированным.

Обычно влияния РЗМ на повышение механических характеристик при небольших выдержках старения не наблюдают. Однако замечено, что добавка иттрия в количестве 0,04–0,07 % в высоконикелевый сплав марки 03X20H45M4БЧ повышает его длительную прочность при температуре 650 °С [2]. Так, длительная прочность сплава без иттрия при указанной температуре при времени до разрушения 10000 ч составляет 128 МПа, а при введении 0,05 % иттрия она повысилась до 140 МПа.

Микродобавки иттрия повысили сопротивляемость коррозионному растрескиванию сплава типа 03X20H45M4Б [5]. Так, при испытании в водном растворе 25 % NaCl + 0,5 % K₂Cr₂O₇ (t_{исп} = 200 °С, P = 1,6 МПа, σ = 0,7–0,8 σ_{0,2}) мелкозернистого упомянутого аустенитного сплава на кольцах Одингга время до появления микротрещин увеличилось с 50–80 ч (отсутствие иттрия) до 250–320 ч (0,04 % иттрия). При введении в сплав 0,06–0,08 % иттрия единичные микротрещины появились примерно через 600 ч. При введении же 0,14 % ит-

трия время до разрушения резко сократилось и составило 130–250 ч. Эти экспериментальные данные показывают наличие оптимального содержания иттрия в высоконикелевом сплаве марки 03X20H45M4БЧ. Повышение же сопротивляемости коррозионному растрескиванию в упомянутом «жестком» реактиве, по-видимому, обусловлено вхождением иттрия в состав поверхностной пленки сплава, препятствующей миграции агрессивной жидкости вследствие «большой плотности» оксида.

Высокохромистые инструментальные стали с 8 и 12 % хрома, с умеренным содержанием углерода и равномерным распределением первичных и вторичных фаз при дополнительном микролегировании цирконием (0,1–0,4 %) и иттрием (0,01–0,06 %) обнаружили весьма высокое сопротивление изгибу. Последнее нужно связывать не только с предотвращением полосчатости, равномерностью распределения карбидной фазы, небольшими напряжениями на границе раздела «матрица – зарождение и рост вторичного карбида» и т. д., но и с микролегированием сталей иттрием и цирконием. Показано, что эти элементы не только улучшают состояние границ зерен вследствие образования и удаления окислов и сульфидов, т. е. очищение их, но, по-видимому, оказывают влияние и на трансформационное состояние зерна: находясь в теле зерен, они в качестве зародышей измельчают первичные и вторичные карбиды

и одновременно способствуют их равномерному распределению [6].

Высокая деформационная способность при высоких и повышенных температурах (улучшение зернограницной и внутризеренной пластичности) способствует увеличению сопротивляемости инструмента разрушению. С этой целью во всех исследованных инструментальных сталях типа X12 и X8 всегда вводили микродобавки циркония и иттрия [6]. Необходимо учитывать, что примерно половина иттрия выгорает при ведении выплавки.

О влиянии содержания иттрия на кратковременную пластичность инструментальной стали типа X12 при высоких температурах (900–1200 °С) следует судить по данным рис. 2. При содержании иттрия 0,035 % повышается деформационная способность исследуемой инструментальной стали. При введении же иттрия 0,055 % наблюдается резкое повышение горячей пластичности. При этом она заметно увеличивается с повышением температуры испытания. Следует полагать, что при значительном повышении иттрия (более 0,1 %) возможно увеличение хрупкости, особенно при комнатной и повышенной температурах.

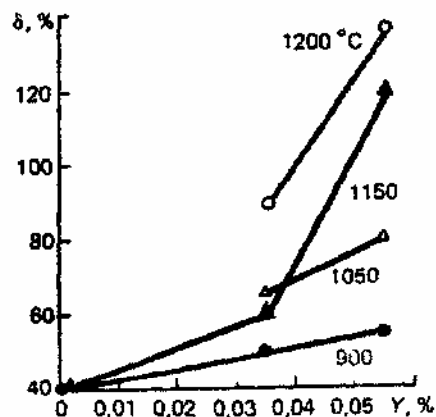


Рис. 2. Влияние иттрия на высокотемпературную пластичность инструментальной стали типа X12.

Механизм и природа твердения аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов широко изучены [2, 6, 7], но оказалось неизвестным, может ли быть дисперсионное твердение при легировании лишь микродобавками скандия. Было установлено, что при обычном титане, вводимом для связывания углерода в карбиды или карбонитри-

ды с целью подавления межкристаллитной коррозии, скандий вызывает дисперсионное твердение широко распространенной аустенитной стали X16H15M3. Это обнаруживается как при введении микродобавок скандия в количестве 0,064 %, так и при 0,18 % скандия.

Высокое сопротивление вакансионному порообразованию и радиационному набуханию имеют аустенитные сплавы, содержащие 40–60 % никеля [2, 6]. Сейчас стало известно, что даже при содержании никеля 35–37 % отдельные композиции сплавов при повреждающей дозе 50–70 смещ/атом набухают до 7–10 % (рис. 3). Сплав марки 03X20H30M2БРЦ4, дополнительно микролегированный бором, цирконием и иттрием, даже при 200 смещ/атом (ионное облучение) имеет радиационное набухание не более 2 %.

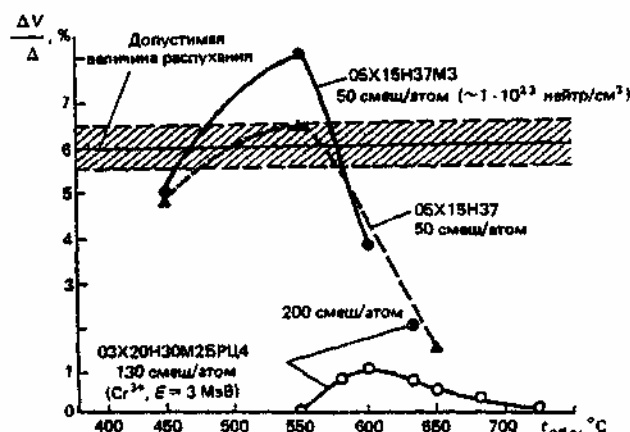


Рис. 3. Температурная зависимость предельной величины набухания аустенитных хромоникелевых сплавов при нейтронном и ионном облучении

В то же время сплав типа X15H35 без микролегирования упомянутыми элементами при дозе облучения, вызывающей 150 смещ/атом (нейтронное облучение), набухает на 15%. Но набухание определяется не только содержанием большого количества никеля, но и влиянием микродобавок отдельных элементов.

Известно и то, что при добавке в никель 0,2 % празеодима или 0,12 % скандия его набухание снижается с 8–9 % до 1–2 % при 60 смещ/атом [8]. Также показано благотворное влияние микродобавок иттрия (0,02–0,08 %) совместно с титаном, вызы-

вающим дисперсионное твердение, на давление или ослабление радиационного распухания в аустенитных материалах, содержащих 23, 16 и 11 % никеля.

Как показала настоящая работа и прочие исследования, РЗМ и другие элементы, вводимые в небольших количествах, в связи с их большими атомными радиусами весьма незначительно растворяются в металле при комнатной и служебных температурах.* Но, несмотря на это, их влияние на механические, коррозионные и др. свойства довольно велико. Они, как правило, улучшают технологичность металла при металлургическом переделе и сварке, уменьшают охрупчивание, вызывают дисперсионное твердение, способствуют структурной рекомбинации радиационных дефектов (повышают сопротивляемость радиационному распуханию), улучшают коррозионные свойства (особенно сопротивляемость общей коррозии) и др. Многогранность их полезного влияния обусловлена не только улучшением граничного качества металла, но и тем, что они способствуют более равномерному распаду твердого раствора, т. е. улучшению транскристаллитного состояния зерна. Замечено, что большинство РЗМ способствуют более однородному распаду твердого раствора – увеличению концентрации зарождения избыточных фаз. Это, в свою очередь, обуславливает более изотропное состояние металла. Но, как показала данная и другие работы, количество РЗМ должно быть строго дозированным: при малом их содержании не проявляется улучшение описанных свойств,

при большом их количестве (выше “оптимального”) наблюдается проявление хрупкости, ухудшается технологичность, хотя и будет улучшаться сопротивляемость радиационному распуханию.

Библиографический список

1. Гуляев А.П. Металловедение. Изд. 5-е. – М.: Металлургия, 1978. – 648 с.
2. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сталей и сплавов. – Челябинск: Металлургия, 1988. – 656 с.
3. Физические основы металловедения / Я.С. Уманский, Б.Н. Финкельштейн, М.Е. Блантер и др. – М.: Металлургиздат, 1955. – 724 с.
4. Паршин А.М., Колосов И.Е., Коршунова Т.Е. Деформационная способность высоконикелевых аустенитных сплавов // Прочность материалов и конструкций. Ползучесть и длительная прочность: Тр. ЛПИ № 393 / ЛПИ. – Л., 1983. – С. 41–47.
5. Паршин А.М., Никишина К.А. Сопротивляемость коррозионному растрескиванию аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов в различных агрессивных средах // Повышение качества, надежности и долговечности изделий из конструкционных, жаропрочных и инструментальных сталей и сплавов: Материалы краткосрочного семинара 11–12 ноября 1980 г. / ЛДНТП. – Л., 1980. – С. 85–87.
6. Радиационная повреждаемость и свойства сплавов / А.М. Паршин, А.Н. Тихонов, Г.Г. Бондаренко, Н.Б. Кириллов; Под ред. А.М. Паршина и А.Н. Тихонова. – СПб: Политехника, 1995. – 302 с.
7. Паршин А.М. Структура, прочность и пластичность нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов, применяемых в судостроении. – Л.: Судостроение, 1972. – 288 с.
8. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.П. Радиационные дефекты и распухание металлов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 294 с.

* Растворимость в жидких растворах и при предплавильных температурах не рассматривается.