
МАШИНОСТРОЕНИЕ И МАШИНОВЕДЕНИЕ

Б. С. Ермаков, С. О. Маликов

РОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА И ЗОНЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРИОГЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ В ХОДЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Последние десятилетия характеризуются резким ростом стоимости основных средств производства, удорожанием монтажным и ремонтных работ. Это потребовало изменить подход к разработке новых типов оборудования, уделив особое внимание повышению надежности, работоспособности и долговечности выпускаемых агрегатов, их узлов и деталей, разработке новых материалов, совершенствованию методов и способов контроля как вновь выпускаемых систем, так и оборудования уже отработавшего длительный срок службы. Принципиально меняется подход к понятию ресурса оборудования – на смену ранее существовавшего «среднепаркового» ресурса, устанавливаемого для группы оборудования в целом на основании прочностных расчетов завода изготовителя, приходит новый инжиниринговый метод – метод индивидуальной оценки ресурса.

Этот метод – метод экспертизы промышленной безопасности – позволяет определить фактическое состояние оборудования после предельной (расчетной) наработки, уточнить возможность дальнейшей – за пределами расчетного срока службы – эксплуатации. Основной задачей эксперта при проведении экспертизы промышленной безопасности устройства является выявление тех зон оборудования, в которых риск повреждений или снижения свойств в ходе эксплуатации наиболее вероятен, то есть тех узлов и деталей, которые в ходе службы изделия подвергаются максимальному воздействию техногенных и природных факторов. Такие элементы конструкции принято называть узлами риска, а эксплуатационные факторы, оказывающие отрицательное воздействие на металл оборудования в этих узлах – «эксплуатационные факторы риска» [1, 2].

К узлам риска низкотемпературных конструкций, изготовленных в основном из аус-

тенистых хромоникелевых сталей, относятся, например, монтажные сварные соединения, а к числу эксплуатационных факторов риска – стабильность структуры материала; термоциклические воздействия, в ходе которых возможны $\gamma \rightarrow \alpha$ и другие превращения; деформационные воздействия, связанные с ветровыми нагрузками на оборудование, размещенное на открытом воздухе, нарушениями трассировок, механическим и техногенным воздействиями; коррозия под действием агрессивных внешних сред (в основном во время межэксплуатационных и ремонтных остановов и длительных простоев оборудования).

В данной работе рассмотрено влияние одного из факторов риска, обуславливающего работоспособность основного материала криогенных конструкций – аустенитных хромоникелевых сталей – их метастабильность, то есть способность к $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению, при охлаждении и деформировании. Возникновение в структуре основного металла и в зоне термического влияния (ЗТВ) сварного шва хрупких мартенситных зерен может привести к резкому падению запасов вязкости и пластичности материала, развитию хрупких трещин и последующему разрушению конструкции.

Хромоникелевые стали являются одним из наиболее распространенных материалов, применяемых в технике низких температур. Стабильность фазового состава сталей этого класса напрямую зависит от концентрации в них никеля, увеличение содержания которого приводит к повышению стабильности γ -твердого раствора, подавлению $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения как при понижении температуры, так и при низкотемпературной пластической деформации.

Связь между напряжениями и деформацией в этих сталях носит параболический ха-

ракти. При этом разрушение образцов при температуре жидкого гелия имеет некоторые особенности. Так, нормальное скольжение наблюдается только на ранней стадии текучести, и линии скольжения видны по всей поверхности рабочей части образца. Дальнейшая деформация образцов локализуется с лавинообразным формированием шейки. На диаграмме «напряжения – деформация» этот момент отмечается скачком напряжений, величина которых возрастает с повышением степени деформации, а в структуре образцов наблюдается интенсивное образование двойников [3].

Для комплексного изучения влияния технологических и ремонтных сварочных разогревов на структуру и свойства хромоникелевых сталей были проведены исследования на образцах изготовленных из ряда опытных плавок хромоникелевых сталей, содержащих от 11 до 25 % никеля. Стали были полученных путем дошихтовки базовой плавки никелем, что позволило избежать дополнительного влияния других элементов. Слитки опытных плавок были прокованы на прутки диаметром 20 мм по стандартным режимамковки, принятым для данных марок сталей и разрезаны на образцы для механических испытаний. Термическая обработка образцов заключалась в аустенитизации при 1050 °С, выдержка при температуре аустенитизации 60 минут с последующим охлаждением в воде и последующих отпусках при температурах от 200 до 800°С. Время отпусков варьировалось от 0,5 до 100 часов. Химические составы опытных плавок приведены в табл. 1. Результаты исследования механических свойств аустенитизированных сталей в зависимости от содержания в них никеля приведены в табл. 2.

Известно [1], что в концентрационном диапазоне легирования никелем наблюдаются две группы хромоникелевых сталей. Первая – с содержанием никеля до 15%. Эти стали претерпевают $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение при охлаждении и деформации, и изменение их механических свойств в первую очередь следует соотносить с объемом мартенситного превращения. Как и следовало ожидать, максимальное повышение прочности материала при

понижении температуры отмечено у стали с минимальным содержанием никеля, объем мартенситного превращения в которой составил около 6 – 8 %, в стали с 13 % никеля доля мартенсита была всего 1,5 – 3 %. Определение объема превращения проводились в рабочей зоне образцов, разрушенных при одноосном статическом растяжении при 4,2 К (-269°С). Таким образом, в данном случае определялся суммарный объем превращения при охлаждении и деформации.

Исследования аустенитостабильных сталей показали, что максимальные значения пределов прочности и текучести (плавки 3 – 8) достигаются при содержании никеля 18 – 20 %. Последующее увеличение в стали никеля сопровождается падением прочностных свойств при сохранении пластичности и вязкости примерно на одном уровне.

С понижением температуры испытания прочностные свойства повышаются, пластичность и вязкость понижаются.

Обращают на себя особенности кривых низкотемпературного упрочнения сталей в ходе статического нагружения образца в зависимости от содержания в них никеля [3 – 5]. Так, для метастабильных сталей вид кривых упрочнения напрямую зависит от температуры испытания, а весь исследованный диапазон температур можно разделить на две области. В первой – высокотемпературной (293 – 200 К) – пластическая деформация протекает равномерно по всей длине рабочей части образца. Во второй – низкотемпературной области (77 К и ниже) – в момент перехода от упругих деформаций к пластическим на кривых упрочнения образца наблюдается падение напряжений, что характерно для сталей перлитного класса (рис. 1). Следует отметить, что чем ниже температура испытания, тем меньше участок пластической деформации, предшествующий срыву, тем более значительной становится величина падения напряжений. Исследование образца показало, что моменту срыва напряжений соответствует образование шейки на его рабочей части. Вслед за образованием шейки величина напряжений снова возрастает.

В случае аустенитостабильных сталей форма кривой «напряжение – деформация»

Таблица 1

Химический состав плавок хромоникелевых сталей

Хим. состав базовой плавки, % масс.							Плавка №, содержание никеля, % масс.							
C	Si	Cr	Mn	S	P	Fe	1	2	3	4	5	6	7	8
0,12	0,50	18,0	1,08	0,010	0,022	Ост	11,1	13,0	14,6	15,8	18,0	20,1	23,0	25,0



Таблица 2

Механические свойства хромоникелевых сталей при криогенных температурах

Механические свойства	Т, К	№ плавки							
		1	2	3	4	5	6	7	8
σ_{ϵ} , МПа	293	570	625	640	700	735	790	735	695
	200	595	640	650	740	785	800	775	755
	77	1170	940	990	1050	1140	1190	1125	1100
	20	1670	1490	1490	1510	1600	1690	1595	1510
	4,2	1750	1470	1490	1500	1600	1670	1600	1500
$\sigma_{0,2}$, МПа	293	265	275	325	355	410	440	395	385
	200	270	310	335	370	395	490	405	400
	77	400	425	460	410	590	580	560	540
	20	645	640	695	785	830	840	810	800
	4,2	645	635	700	790	825	840	815	800
δ_5 , %	293	54	55	60	55	54	52	54	54
	200	54	56	64	57	56	56	58	60
	77	54	59	65	58	59	58	60	61
	20	38	40	38	43	41	40	41	39
	4,2	35	40	38	41	40	40	40	39
KCV, МДж/м ²	293	3,0	3,1	3,3	3,1	3,3	3,1	3,0	3,0
	77	3,0	3,1	3,5	3,3	3,4	3,3	3,2	3,1
	20	2,2	2,2	2,4	2,2	2,0	1,9	1,8	1,6
	4,2	1,5	2,2	2,4	1,9	1,8	1,6	1,6	1,5

рабочей части образца до температуры 77 К носит достаточно монотонный характер. При температурах испытания в 20 и 4,2 К кривая «напряжение – деформация» также приобретает волнообразный характер.

Явление скачкообразной деформации при статических испытаниях на растяжение при низких температурах наблюдается на ряде сталей [3 – 5]. Оно представляет собой микроскопические осцилляции деформирующего напряжения, наблюдаемые на кривой «напряжение – деформация» и обусловлено, по видимому, специфическими условиями движения, размножения и взаимодействия дислокаций при низких температурах. В процессе такой деформации на фоне общего плавного пластического течения металла наблюдается скачок – «зуб пилы» на кривой растяжения образца. Число таких скачков может достигать 10 и более и соответствовать числу шеек на образце. Дислокационные механизмы низкотемпературной дискретности скольжения основываются на рассмотрении ситуации, которая может приводить к лавинному движению дислокаций в кристалле при низких температурах. По данным [4] в кристалле существуют хаотически распределенные плоские скольжения дислокаций, удерживаемые препятствиями различной природы. При низких температурах преодоление таких препятствий путем поперечного сколь-

жения дислокации может быть затруднено, вследствие чего в авангардной части скопления дислокаций, произвольно расположенных в зерне, могут накапливаться напряжения, близкие к критической прочности сдвига, преодоление которых связано с размножением дислокаций, с их дальнейшим лавинообразным движением, проявлением микродеформации. В качестве таких препятствий могут выступать атомы примесей и их сегрегации, дислокации других систем, границы зерен и т.п. Движение дислокаций после катастрофической ситуации в голове скопления происходит с весьма большой скоростью.

На рис. 2 показаны фраттограммы изломов образцов с 11 и 20 % никеля после статического растяжения при температуре 4,2 К, из которых следует, что несмотря на сложный вид диаграммы растяжения при низких температурах, появление «пилообразной» зависимости деформации от напряжения, механизм разрушения образцов при различных температурах испытания остается единым – механизмом ямочного отрыва, а запасы вязкости и деформационной способности материалов достаточными, чтобы обеспечить надежную работоспособность и безопасность эксплуатации оборудования.

Однако данные выводы позволяют охарактеризовать поведение металла, находящегося в аустенитизированном состоянии. В то

же время в процессе монтажной и ремонтной сварки деталей низкотемпературных конструкций, в процессе межэксплуатационных технологических разогревов оборудования металл, из которого оно изготовлено, может подвергаться высокотемпературным разогревам, температура и время которых зависит от условий сварки, монтажа и эксплуатации оборудования. Такие нагревы, приводящие к изменению структурного состояния материала, не могут не влиять на его механические свойства при нормальных и низких температурах, что требует дополнительного исследования. С этой целью образцы плавков 1, 2 и 6 (табл. 1) подвергались разогревам, имитирующим как условия нагревов в зоне термического влияния сварных соединений, так и межэксплуатационные технологические разогревы. По условиям эксперимента опытные образцы подвергались разогревам (отпускам) в диапазоне температур от 200 до 900°С (470 до 1170 К). Время, которое образцы находились при температуре разогревов, варьировалось от 0,05 до 100 часов.

Изучение структуры отпущенных образцов показало, что с повышением температуры и увеличением времени отпуска в структуре всех сталей возникают включения избыточных фаз, причем их дисперсность, распределение по объему материала и химический состав зависят от интенсивности разогрева.

После исследования механических свойств материалов изломы разрушенных в ходе испытаний образцов изучали методами рентгеноструктурного и эмиссионного химикоспектрального анализа [1, 6, 7].

В ходе исследований было установлено, что при разогреве образцов в диапазоне температур 450 – 500°С (720 – 770 К) в течение от 0,05 до 0,25 часа в границах зерен образуются кластерные предвыделения избыточных фаз с повышенным содержанием хрома. При повышении времени разогрева до 1 – 10 ч в границах зерен обнаружены карбидные включения, которые методами рентгено-

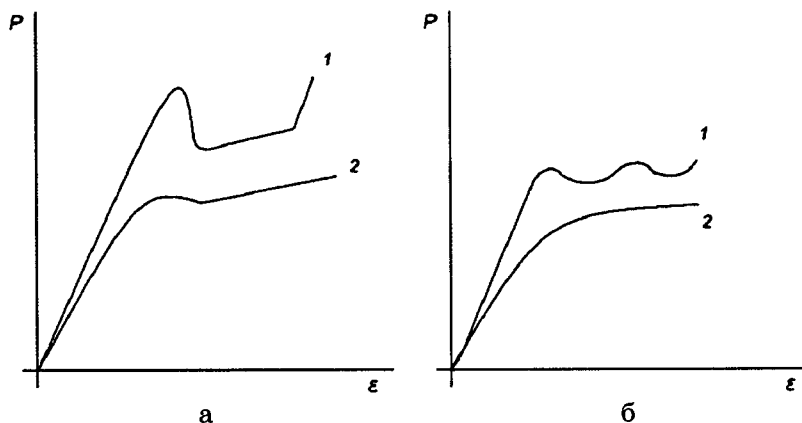


Рис. 1. Вид начальных участков кривых «напряжение-деформация» (при пластической деформации образца до 1,5 %); (а) – сталь с 11 % никеля, (б) – сталь с 20 % никеля; 1 – 4,2 К; 2 – 200 К

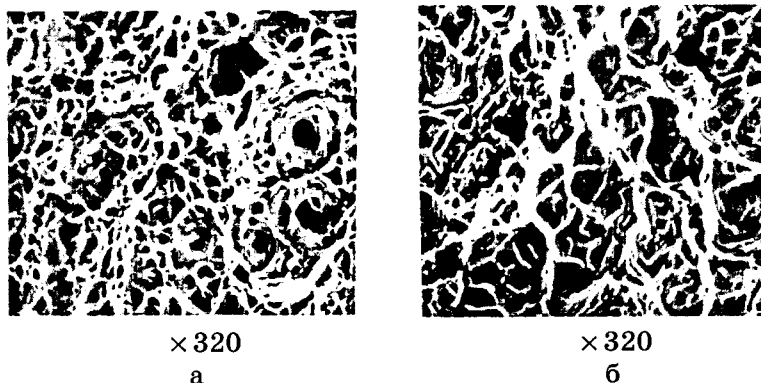


Рис. 2. Фрактограммы изломов образцов сталей с 11 (а) и 20 (б) процентами никеля после одноосного статического растяжения при 4,2К (×320)

структурного анализа удается идентифицировать как карбиды типа $Me_{23}C_6$, представляющие собой мелкие, не связанные между собой частицы с соотношением содержания в карбиде Cr и Fe примерно на уровне 3:2. При повышении температуры нагрева до 650°С (920 К) и выдержке до 10 ч в границах зерен развивается разорванная карбидная сетка. Дальнейшее повышение температуры до 700°С (970 К) приводит к постепенной коагуляции карбидных включений, и вместо зернограничной карбидной сетки в границах зерен образуются сфероидальной формы карбиды $Me_{23}C_6$. Объемная доля образца, занятая карбидными частицами, также повышается по мере увеличения интенсивности разогрева. Так, если доля карбидной фазы на видимой площади шлифа после разогрева при 450°С – 1 час составляет 0,25 %, то доля занятая карбидами после разогрева при 700°С – 10 час уже составляет 0,70 % площади поверхности шлифа.

Одновременно с изменением формы, размеров и типа распределения карбидных час-



тиц при повышении температуры нагрева происходит увеличение содержания хрома в карбиде, достигая соотношения Fe:Cr = 2,2:1 при температуре нагрева 650°С и 2,6:1 при 700°С. Следовательно, повышение температуры отпуска стали не только увеличивает объемную долю избыточных фаз, но и увеличивает концентрацию хрома во вновь образуемых карбидах, что сопровождается обезлегированием по хромому твердого раствора стали, особенно в зернограничных областях (табл. 3).

При анализе изломов образцов установлено, что механизм их разрушения при низких температурах также зависит от температуры и продолжительности разогрева. Изломы образцов, отпущенных при температурах до 400°С, имеют в основном вязкий, внутризеренный характер с механизмом типа ямочного отрыва, характерного для изломов сталей в аустенитизированном состоянии. При температуре нагрева выше 450°С с увеличением времени и температуры отпуска в изломах появляются разновеликие плоскодонные фасетки, а внутризеренное разрушение заменяется межзеренным, протекающим по границам зерен вдоль вновь образовавшейся карбидной фазы. При температурах разогрева 550 – 650°С в структуре стали наблюдается значительное количество разновеликих карбидных включений. Дальнейшее повышение температуры до 700°С и более приводит к росту линейных размеров карбидных частиц, а их абсолютное процентное содержание уменьшается из-за повышения степени растворимости углерода в γ -твердом растворе при нагревании.

Общий вид зависимости механических свойств сталей опытных плавок при низких температурах также достаточно типичен – при возникновении и росте карбидных включений наблюдается постепенное повышение прочностных свойств при незначительном

снижении пластичности и вязкости сталей. Однако, в ходе исследований были обнаружены температурно-временные режимы разогревов, провоцирующие аномальное охрупчивание при температурах ниже 77 К (-196°С).

Первая зона наблюдается при отпуске 350 – 450°С и выдержке при этих температурах свыше 25 – 35 ч. Из приведенных графиков (рис.3) видно, что при этих режимах термической обработки аномалии охрупчивания затрагивают только свойства, описывающие деформационную способность материала, что косвенно может являться свидетельством того, что изменения в этом случае охватывают только структуру матрицы, не приводя при этом к образованию каких-либо охрупчивающих фаз некогерентных с γ -твердым раствором. При большем времени, соответствующем точке перегиба на кривых (рис.3), в изломах образцов наблюдаются участки квазихрупкого разрушения, а в поверхности изломов обнаруживается повышенное содержание серы и особенно значительное повышение марганца, а и их содержание тем больше, чем выше температура и время отпуска [1, 2].

При повышении температуры разогрева аномалии механических свойств одновременно проявляются в снижении прочностных и пластических характеристик, что указывает на возможность образования новой хрупкой фазы, ускоряющей распространение трещины, не позволяющей реализоваться имеющемуся запасу прочности сталей. Вторая зона охрупчивания наблюдается при температурах отпуска 500 – 650°С. Испытания образцов при 4,2 К (-269°С) показали, что при небольших временах выдержек при этих температурах (~ 1 ч) разрушение образцов происходит в основном вязко – внутризеренно с незначительными микроучастками хрупкого разрушения. После выдержки порядка 10 ч в поверхности изломов наблюдается смешанный ха-

Таблица 3

Химический состав и объемное содержание карбидных межграничных включений

Плавка №	Режимы термической обработки		Содержание Ni в плавке, %	Химический состав карбидной фазы (объем. %)				Объемное содержание карбидов в стали, %	Содержание Cr в тв.растворе границы (мас. %)
	T, K	τ , ч		C	Fe	Cr	Ti		
1	720	1	11,1	17,2	32,8	46,2	1,3	0,25	16,9
1	720	10	11,1	20,4	31,3	47,0	1,3	0,34	15,9
1	920	10	11,1	21,0	25,6	52,0	1,7	0,47	13,7
1	970	10	11,1	20,7	21,3	56,2	1,5	0,70	11,6
2	920	10	13,0	20,6	24,8	53,2	1,4	0,54	12,5
2	970	10	13,0	22,2	21,0	59,3	1,5	0,70	11,9
6	920	1	20,1	16,9	24,1	53,8	1,3	0,41	12,9
6	970	10	20,1	22,1	18,6	61,9	1,5	0,84	10,7

рактик разрушения, излом состоит из участков внутризеренного вязкого разрушения и хрупкого – по границам зерен, обогащенных карбидами. Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к тому, что хрупкое межзеренное разрушение становится ведущим в поле видимости излома.

Если проанализировать кривые $\delta_5 = f(T)$ и $KCV = f(T)$ (рис. 4), то можно обнаружить еще одну зону резкого падения вязкости и пластичности при разогревах $T \geq 750^\circ\text{C}$. Разрушение образцов, подвергнутых подобным разогревам, протекает по границам зерен, в твердом растворе которых выделяется хруп-

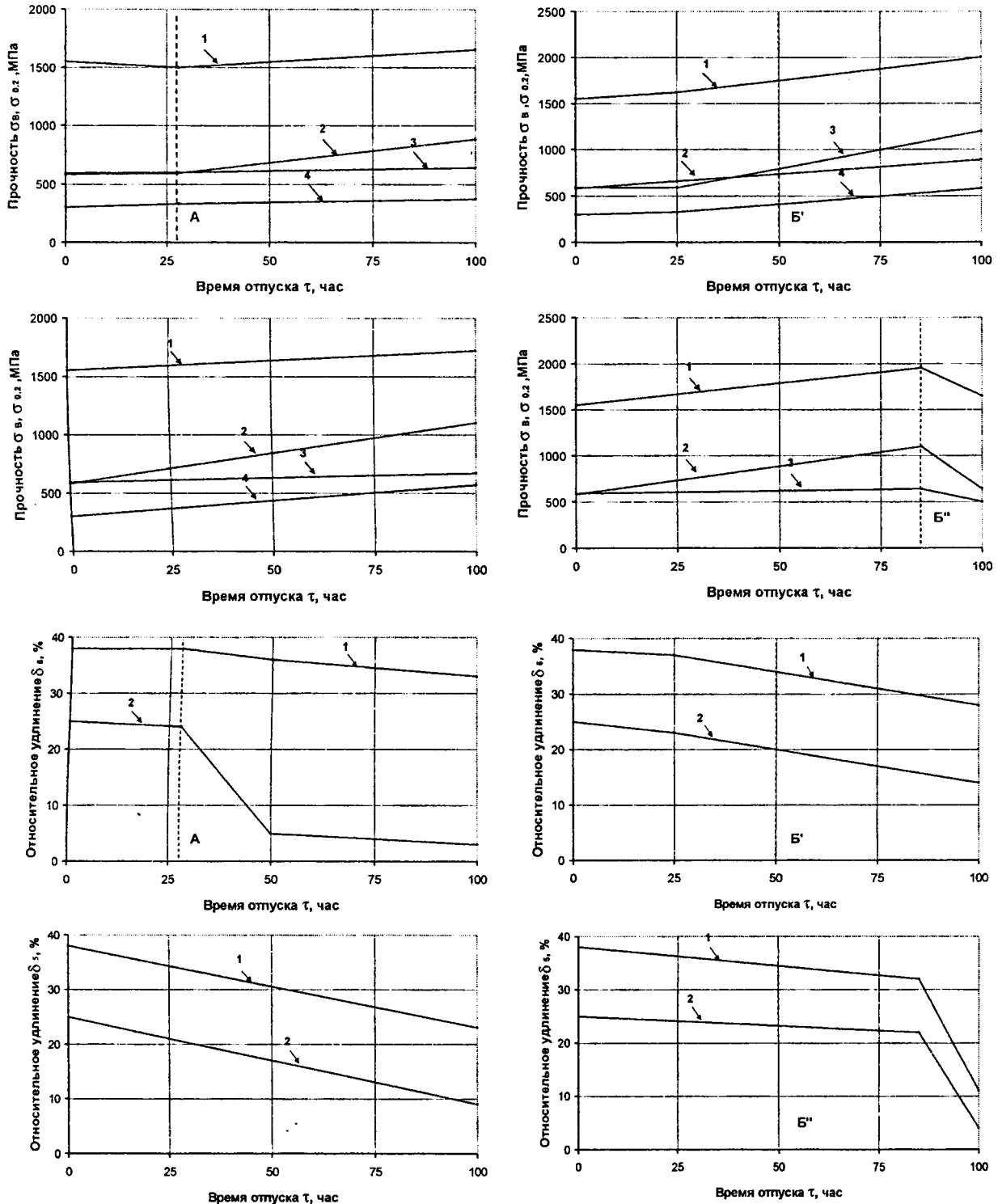


Рис. 3. Механические свойства образцов стали с 11 % никеля испытанных: при температурах 4,2К – 1, 2 и 293К – 3, 4. А, Б¹, Б¹¹ – зоны аномальных изменений свойств

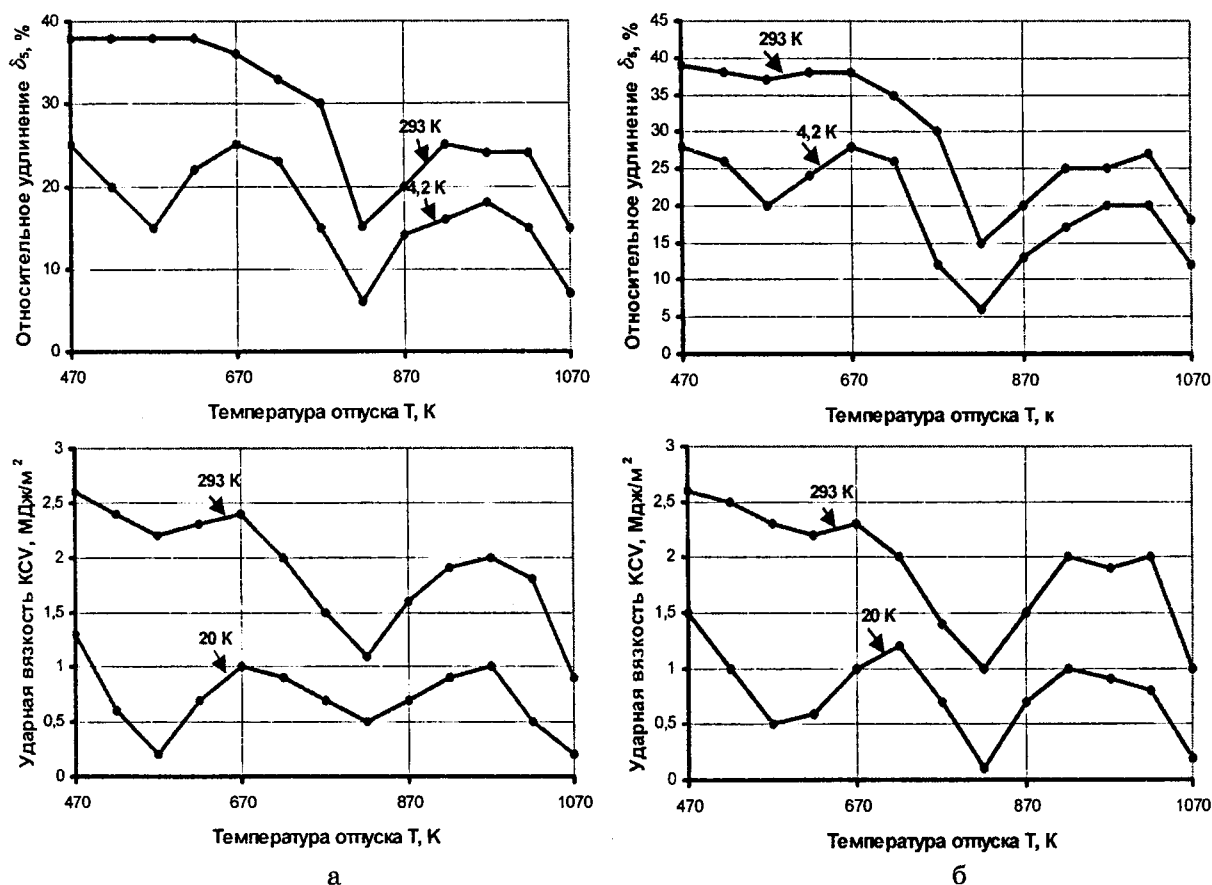


Рис. 4. Пластичность и ударная вязкость образцов сталей с 11 (а) и 20 (б) процентами никеля в зависимости от температуры разогрева. Время разогрева – 100 часов

кая фаза, видимая на шлифах и изломах (рис. 5) как белые зернограничные прослойки. Структура излома образцов сталей после подобной термической обработки может быть представлена как совокупность двух зон распространения трещины в межзеренном пространстве. В первой из зон трещина распространяется по границам зерен твердого раствора и карбидных частиц, во второй – по обнаруженной в изломе «белой» зернограничной фазе, в которой при химико-эмиссионном анализе было обнаружено резкое повышение концентрации хрома. Причем содержание хрома о второй зоне излома при повышении температуры или времени разогрева постепенно повышается, приближаясь к состоянию, соответствующему составу интерметаллидной фазы FeCr.

Особый интерес представляют собой ситуации, когда межэксплуатационные разогревы накладываются на зоны термического влияния сварного соединения. Известно [8, 9], что при сварке аустенитных сталей наиболее опасной представляется зона перегрева, то есть зона, примыкающая к границе сплавления шва. Эта зона отличается от дру-

гих зон основного металла и сварного соединения резким ростом зерна, а, следовательно, резким повышением уровня зернограничных сегрегаций примесных элементов в его границах.

Установлено, что с увеличением размеров зерна в два раза с 30 до 60 мкм, охрупчивание во второй и третьей зоны увеличивается многократно, причем интенсивность этого процесса возрастает по мере повышения концентрации никеля в хромоникелевой стали. Такое явление можно объяснить с позиции теории диффузионного перераспределения основных легирующих и примесных элементов во время нагревов материалов. Никель облегчает диффузию углерода в границы зерен, повышая тем самым объем выделяющейся в границах карбидной фазы. Это, в свою очередь, приводит к обезлегированию и потере прочности границ зерен, повышению в них концентрации примесных элементов, дополнительно снижающих когезию границ.

Таким образом, в ходе исследований была подтверждена первоочередная роль никеля в формировании свойств основного металла и



× 1250

Рис. 5. Фрактограмма излома образца стали с 13 % никеля разрушенных при 4,2К после разогрева 1070К – 95 час. Стрелкой показаны пластины избыточной фазы на границах аустенитных зерен.

сварных соединений низкотемпературных конструкций, технологический процесс эксплуатации которых включает в себя промежуточные межэксплуатационные разогревы. Также следует обратить внимание на тот факт, что понижение зернограницной концентрации хрома может привести к потере коррозионной стойкости материала оборудования, развитию процессов разрушения по механизмам коррозионного растрескивания

и межкристаллитной коррозии. Поэтому для решения комплексной задачи обеспечения работоспособности низкотемпературной техники необходимо провести исследования, уточняющие роль коррозионного фактора в формировании длительных свойств, применяемых при ее создании материалов.

Литература

1. Солнцев Ю. П., Ермаков Б. С. Ресурс материалов низкотемпературных конструкций. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2006, 512 с.
2. Козаченко А. В. Роль эксплуатационных факторов риска в снижении надежности и долговечности оборудования низкотемпературной техники./ дисс. на соискание ученой степени к.т.н. СПб, СПбГУНиПТ, 2004, 149 с.
3. Солнцев Ю. П. Хладостойкие стали и сплавы. СПб, ХИМИЗДАТ, 2005, 480 с.
4. Старцев В. И., Ильичев В. Я., Пустовалов В. В. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах. М.: Металлургия, 1975. 328 с.
5. Вигли Д. А. Механические свойства материалов при низких температурах. М.: Мир, 1974. 373 с.
6. Королев Н. В., Колчин Г. Г., Ермаков Б. С. Опыт применения эмиссионного спектрального микроанализа для повышения надежности конструкционных материалов. Л.: ЛДНТП, 1987. 29 с.
7. Хорошайлов В. Г., Ермаков Б. С. Немагнитные стали криогенного назначения. Л.: ЛДНТП, 1985. 19 с.
8. Петров Г. Л., Тумарев А. С. Теория сварочных процессов.//М., Высшая школа, 1967. 508 с.
9. Шоршоров М. Х., Чернышова Т. А., Красовский А. И. Испытания металлов на свариваемость.// М., Металлургия, 1972. 240 с.