

Тезисы докладов конференции "Новые металлы в народном хозяйстве" / Киров. политехн. ин-т. – Киров, 1969. – С. 92-101.

УПРОЧНЕНИЕ ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ СТАЛЕЙ ПРИ СТАРЕНИИ

КОНДРАТОВ В. М., канд. техн. наук
Кировский политехнический институт
ПОТЕХИН Б. А., канд. техн. наук
Уральский политехнический институт

Исследования последних лет у нас в стране и за рубежом привели к созданию нового класса высокопрочных сталей на основе безуглеродистого мартенсита. Наиболее важным свойством этих сталей является сочетание высоких прочностных и пластических характеристик. Эти свойства могут быть получены после сравнительно простой термической обработки: закалки с температуры 900° — 1000° с целью получения мартенсита с большой плотностью микродефектов и старения мартенсита при температуре 450° — 500° . Необходимость мартенситной структуры для получения максимального упрочнения при старении обоснована во многих работах по мартенсито-стареющим сталям [1-4]. Обязательными элементами этих сталей являются никель (7—20 процентов) и добавки титана, алюминия, молибдена, за счет которых происходит упрочнение мартенсита. Сочетание высокой прочности и пластичности, а также хорошие технологические свойства (свариваемость, ковкость и т. д.) позволяют использовать эти стали как конструкционный материал в различных отраслях промышленности: машиностроении, авиастроении, гидромашиностроении.

В последние годы все более широкое распространение находят разновидности мартенсито-стареющих сталей, например, нержавеющие стали на железо-хромистой основе, упрочняемые в процессе старения добавками молибдена, алюминия, титана. Применение их оправдано рядом специфических свойств, а именно, коррозионной и эрозионной стойкостью.

По мартенсито-стареющим сталям имеется большой экспериментальный материал, который в основном относится к изучению механических и технологических характеристик [5-9]. Многие же вопросы упрочнения мартенсито-стареющих сталей, связанные с процессами, происходящими при старении, остаются невыясненными. Целью настоящей работы является изучение механизма старения стали ОХ12Н7ЮМ и для сравнения хорошо известной стали ООХ15Н9Ю с пониженным содержанием углерода.

Материалы и методика исследования

Стали выплавлялись в вакуумной 500 кГ индукционной печи. Полученный слиток после разрезки проковывался на прутки диаметром 20 мм. Исследование

проводилось на образцах в кованом состоянии. Указанные стали были изучены после различных видов термообработки.

Исходным состоянием перед старением была нормализация с температуры 950° . Чтобы иметь уверенность в наличии однофазного твердого раствора перед старением, некоторые образцы охлаждались до температуры (-150° — 180°). Несмотря на такую температуру охлаждения, в стали ООХ15Н9Ю оставалось, кроме мартенсита, небольшое количество (около 7 процентов) аустенита. Сталь ОХ12Н7ЮМ после нормализации и обработки холодом имеет структуру мартенсита. Старение проводилось по режимам: 1) температура= 380° , время=0,5, 2, 6 часов; 2) температура= 450° , время=0,5, 2, 6 часов; 3) температура= 520° , время=0,5, 2, 6 часов. Кроме этого, образцы из этих сталей исследовались после закалки (1000°) и отжига с температурой 950° .

Для изучения механизма старения были использованы различные методы исследования, позволяющие всесторонне проследить за изменением кристаллической структуры в процессе нагрева.

Испытание механических свойств после различных режимов старения проводилось с целью изучения процессов упрочнения — разупрочнения.

На установке УРС-50-ИМ проводился рентгеноструктурный анализ фазового состава (методом гомологических пар), изменение параметра решетки, рентгеновских интерференции (В) и микронапряжений второго рода. Рентгеновские интерференции (В) и микронапряжения второго порядка определялись по линиям (110) и (211) в железном излучении методом аппроксимации. В качестве эталона служило отожненное армкожелезо. Скорость движения диаграммной ленты 600 мм/час, скорость вращения счетчика $1/4$ град/мин.

Взаимодействие микродефектов твердого раствора (дислокаций) с примесными атомами и атмосферами сегрегаций, образующимися в процессе старения, изучалось с помощью амплитудно-зависимого внутреннего трения. Амплитудная зависимость внутреннего трения определялась по изменению логарифмического декремента в процессе затухания свободных крутильных колебаний на приборе, подробно описанном в работе [10]. Диаметр рабочей части образца 6 мм, длина 50 мм. Измерение проводилось как в магнитном поле насыщения, так и без наложения магнитного поля. Чтобы исключить влияние состояния поверхности на рассеяние энергии в процессе затухания свободных колебаний, образцы подвергались электролитическому стравлению поверхностного слоя (0,2 мм).

Для изучения изменений микронапряжений и дисперсности выделений, происходящих в процессе старения, проводилось измерение коэрцитивной силы (Нс). Кроме этого, коэрцитивная сила помогает объяснить магнитно-упругие потери амплитудной зависимости внутреннего трения.

С целью определения фазового состава, а также анализа выделений, которые могут образовываться при старении, было проведено электронографическое исследование фольг на просвет, а также рентгеноструктурный анализ осадков, выделенных электролитически. Электронографические исследования проводились на электронном микроскопе УЭМВ-100В, а рентгеноструктурный анализ — на установке УРС-50ИМ.

Результаты и обсуждение

Результаты испытания механических свойств показывают, что максимальное упрочнение стали ОХ12Н7ЮМ приходится на температуру 450° — 500° . Нагрев выше 500° приводит к заметному снижению твердости, т. е. наступает процесс разупрочнения.

Упрочнение при старении многие исследователи связывают с образованием интерметаллидных фаз. Причем, максимум упрочнения приходится на стадию «предвыделения», когда интерметаллидная фаза когерентно связана с основной матричной решеткой мартенсита. Однако, следует отметить, что нет прямых доказательств обнаружения указанных фаз на стадии «предвыделения». Эти фазы были обнаружены только на стадии «перестарения» после очень длительных выдержек (до 3000 часов) [8]. В случае, когда время ограничивалось всего шестью часами, интерметаллидные фазы не были обнаружены ни с помощью анализа электролитических осадков рентгеноструктурным методом, ни с помощью электронной микроскопии. В связи с этим мы считаем необоснованным объяснения упрочнения за счет образования интерметаллидных фаз в процессе старения. Полученные нами результаты позволяют рассмотреть процесс старения, протекающий по нескольким стадиям без образования второй фазы.

Размытие рентгеновских интерференции (В), которые обусловлены дисперсностью блоков и микронапряжениями второго рода, показало, что до температуры 450° ширина линий (B_{110} и B_{211}) и микронапряжения второго рода мало изменяются. При температуре 450° , соответствующей максимальному упрочнению, наблюдается некоторое увеличение (В) и искажение второго рода.

Падение искажений второго рода и (В) происходит при температуре 520° , которая по нашим данным, соответствует началу разупрочнения; выше температуры 650° эти характеристики мало меняются.

В интервале температур старения 380° — 520° происходит хотя и незначительное но превышающее ошибку измерения, уменьшение параметра решетки твердого раствора. Уменьшение параметра решетки в процессе старения, по-видимому, связано с диффузией примесных атомов в твердом растворе.

После закалки, обработки холодом, нормализации, примесные атомы находятся в твердом растворе, замещая атомы железа. В процессе старения происходит диффузия атомов, которые взаимодействуют с дислокациями. Причем атом растворенного элемента, который имеет больший объем, чем атом элемента-растворителя железа, должен притягиваться к растянутой стороне краевой дислокации. Атомы, радиус которых меньше атомного радиуса вещества-растворителя, притягиваются к области сжатия [12—13].

Таким образом, вокруг дислокаций возникают «атмосферы» из примесных атомов. Атмосферы (или сегрегации) из примесных атомов служат как бы «якорем», закрепляющим дислокацию, которая под действием внешнего напряжения может или перемещаться, увлекая за собой этот «якорь», или «оторваться» от него.

Данные по амплитудно-зависимому внутреннему трению позволяют дать сравнительную характеристику закрепленности дислокаций в зависимости от

вида термической обработки.

Сталь ОХ12Н7ЮМ в состоянии нормализации, закалки и обработки холодом (-180°) имеет «отрыв» на кривой амплитудной зависимости внутреннего трения. Значение напряжения «отрыва» приблизительно одинаково для всех кривых, хотя ход кривых после напряжения «отрыва» различный. В состоянии после нормализации, закалки и обработки холодом сталь ОХ12Н7ЮМ имеет близкие значения механических характеристик (например, твердость различается всего на 3—5 ед. по Роквеллу), что может обусловить одинаковое значение напряжения «отрыва». В процессе старения довольно хорошо прослеживается изменение амплитудной зависимости внутреннего трения. При температуре 380° и времени выдержки от 0,5 ч. до 2 ч. имеется некоторое отклонение от прямолинейности, т. е. намечается «отрыв» дислокаций от атмосфер примесных атомов. Это указывает на то, что при этих режимах процессы старения еще не завершены.

При оптимальных режимах старения, соответствующих максимальному упрочнению (450° , 2,6 час.), имеется прямолинейная зависимость между логарифмическим декрементом затухания и напряжением деформации. По-видимому, можно считать, что при этих режимах процессы старения прошли настолько полно, что приложенное напряжение (26 кг/мм^2) является недостаточным, чтобы произвести «отрыв». При этом угол наклона становится минимальным. При температуре старения 450° и времени выдержки 0,5 ч. наблюдается заметное отклонение от прямолинейности амплитудной зависимости внутреннего трения, что также указывает на недостаточную блокировку свободных дислокаций. При температуре 520° 0,5 часа также наблюдается прямолинейная зависимость, но угол наклона несколько увеличился по сравнению с предыдущим режимом старения.

По мере увеличения времени выдержки (температура $=520^{\circ}$) до 6 часов происходит довольно сильное увеличение угла наклона, что хорошо согласуется с началом разупрочнения. Таким образом, по амплитудной зависимости внутреннего трения можно проследить за изменениями в твердом растворе, происходящими при старении во всем интервале температур испытания. Изменения в кристаллической структуре, происходящие при старении, наглядно характеризуют потери энергии на магнито-упругое внутреннее трение (разность между потерями на внутреннее трение, измеряемое без магнитного поля и внутренним трением, измеренным в магнитном поле насыщения).

Значения магнито-упругого внутреннего трения, измеренного после старения при температурах 380° и 450° , мало различаются. После старения при 520° в течение 0,5 часа магнито-упругое внутреннее трение заметно возрастает, а после старения при этой же температуре в течение 2 и 6 часов происходит резкое увеличение потерь на магнито-упругое внутреннее трение. Такое увеличение магнито-упругих потерь характерно для однофазных ферромагнитных материалов. Так при содержании сравнительно небольшого количества аустенита (≈ 7 процентов) в стали ООХ15Н9Ю разница в значениях логарифмического декремента затухания, измеренного в магнитном поле и без наложения магнитного поля незначительна. В интервале температур 450° — 520° происходит резкое падение H_c (в два раза $c=26$ до 12 эрст.). Уменьшение H_c , по-видимому,

связано с уменьшением напряжений второго рода, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

На основании описанных результатов нам представляется следующий механизм старения стали ОХ12Н7ЮМ.

Нагрев стали ОХ12Н7ЮМ, имеющей после закалки безуглеродистый мартенсит, приводит к диффузии атомов.

Изменение параметра решетки мартенсита указывает на интенсивность процесса диффузии в зависимости от температуры и времени старения. На начальной стадии старения происходит взаимодействие примесных атомов (алюминия, никеля, молибдена) с микродефектами и в первую очередь с дислокациями. В процессе диффузии происходит перераспределение легирующих элементов с образованием внутри твердого раствора концентрационных неоднородностей, которые на последующих стадиях старения локализуются в определенные сегрегации или зоны. Сегрегации дополнительно блокируют свободные дислокации, что приводит к упрочнению. По-видимому, процесс упрочнения при старении безуглеродистого мартенсита идет как за счет блокировки дислокаций, так и за счет полей упругих напряжений, образующихся вокруг сегрегаций или зон (как известно, поля напряжений тормозят движение дислокаций). Абсолютная величина упругих полей напряжения будет зависеть от протяженности образующихся в процессе старения сегрегации.

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что при температуре 450°, соответствующей максимальному упрочнению, наблюдается заметный подъем уровня микронапряжений второго рода и увеличение ширины рентгеновских интерференции (В). При температуре 520°, которая соответствует началу разупрочнения, уровень микронапряжений и ширина рентгеновских интерференции резко уменьшаются. Можно допустить, что при температуре максимального упрочнения (450°) сегрегации имеют такую напряженность, что связанные с ними упругие поля напряжения имеют максимальное абсолютное значение. По-видимому, можно считать, что при этих режимах старения максимальное упрочнение достигается как за счет наибольшего значения упругих полей напряжения, так и за счет полного закрепления свободных дислокаций примесными атомами и сегрегациями. При температуре 380° и 0,5 часа имеется отклонение амплитудной зависимости от прямолинейности. Можно допустить, что на начальных стадиях старения дислокации закреплены в основном примесными атомами. При температуре 520° и времени =6 ч., несмотря на то, что дислокации остаются заблокированными как примесными атомами, так и атмосферами сегрегации, происходит увеличение наклона кривой к оси абсцисс, что указывает на разупрочнение. Разупрочнение является следствием локализации сегрегации в меньших объемах, что приводит к снижению общего уровня упругих напряжений. Это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и измерения коэрцитивной силы (H_c). При этом химический состав сегрегации приближается к стехиометрическому составу частично упорядоченной фазы.

Резкое увеличение магнитно-упругих потерь после старения, соответствующего началу разупрочнения, по-видимому, связано с перестройкой

доменной структуры, которая произошла в связи с частичным упорядочением. Как было показано выше, при этих режимах старения микронапряжения второго рода и рентгеновские интерференции снижаются, что не противоречит условию образования упорядоченной структуры. В работе [14] показано, что упорядоченное расположение атомов отличается более низкой внутренней энергией по сравнению с неупорядоченными. В этой же работе указывается, что упорядоченный твердый раствор может состоять из отдельных доменов, каждый из которых является идеально упорядоченным, однако относительно друг друга они оказываются разориентированными, т. е. перестройка доменной структуры при упорядочении связана с образованием так называемых антифазных доменных областей, которые имеют отношение к магнитно-упругим потерям.

На начальной стадии старения происходит блокировка свободных дислокаций примесными атомами, что приводит к некоторому упрочнению. При этом дислокации еще не закреплены полностью, что выражается в отклонении от прямолинейности амплитудной зависимости внутреннего трения. При оптимальных режимах старения (450°, 2, 6 ч.) соответствующих максимальному упрочнению, происходит закрепление дислокаций, как примесными атомами, так и образовавшимися атмосферами сегрегаций. При этом в упрочнение вносят вклад упругие напряжения, связанные с образованием сегрегации (вторая стадия старения). На последующей (третьей) стадии (температура =520°, время =6 ч.), несмотря на достаточную блокировку дислокаций, наблюдается разупрочнение, связанное с уменьшением суммарных микронапряжений, вследствие локализации атмосфер сегрегации. При этом сегрегации приближаются к стехиометрическому составу упорядоченной фазы.

Следует отметить, что некоторые вопросы процесса старения рассмотренных сталей являются дискуссионными, для окончательного выяснения которых необходимы дополнительные эксперименты и анализ полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спиридонов В. Б., Скаков Ю. А., Иорданский В. Н. МиТОМ, № 11, 1964 г.
2. Пернас М. Д. МиТОМ, № 11, 1964.
3. Кардонский В. М., Перкас М. Д. Проблемы металловедения и физики металлов. Сб. трудов института металловедения и физики металлов, №9, 1962, стр. 132—141.
4. Скаков Ю. А. Докторская диссертация, Московский институт стали и сплавов, 1967.
5. Деккер Р. Структура и механические свойства. Изд-во «Металлургия», 1967, стр. 316.
6. Проблемы современной металлургии. Сб. переводов и обзоров № 1, 1960, изд-во И. Л. стр. 80-114.
7. Перкас М. Д., Сницарь В. И. ФМС, т. 17, вып. 3, 1964.
8. Варли К. В. Скаков Ю. А., Соколова Н. Г., Шпицберг А. Л. МиТОМ № 4, 1964.
9. Литвиненко Л. А., Ставицкий Ю. И. МиТОМ, № 11, 1964.

10. Фавстов Ю. К. Зав. лаб. № 5, 1959, стр. 606.
11. Криштал М. А., Головин С. А., Архангельский С. И. Внутреннее трение в металлах и сплавах. Сб. «Наука», 1966.
12. Мак. Д. Лин. Механические свойства металлов и сплавов, Изд-во «Металлургия», 1965, стр. 215.
13. Кан. Р. Физическое металловедение. Изд-во «Мир», 1968, т. 3, стр. 54.
14. Кан. Р. Физическое металловедение. Изд-во «Мир», 1967, т. 1, стр. 207.