

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный
научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей»
имени И.В.Горьнина Национального исследовательского центра
«Курчатовский институт»

На правах рукописи

УДК 669.14.18.41: 621.79

ОГРН 01200850493



Оленин Михаил Иванович

**Разработка научно-технологических основ термической обработки
хладостойких перлитных и мартенситных сталей для ответственных
конструкций атомной техники**

Специальность: 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов
и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор технических наук,
профессор В.И. Горьнин

Санкт-Петербург

2018г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	7
Глава 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.....	18
1.1 Особенности работы и технические требования, предъявляемые к материалам контейнера для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива	18
1.1.1 Обоснование технических требований к материалу корпуса контейнера с ОЯТ	18
1.1.2 Обоснование технических требований к исследуемым материалам	23
1.1.3. Обоснование возможности применения коррозионностойкой стали мартенситного класса марки 07Х16Н4Б для подфланцевых втулок и коррозионно-стойкого крепежа для контейнеров с ОЯТ.....	25
1.2. Особенности эксплуатации оборудования при низких температурах ..	26
1.2.1. Факторы, влияющие на хладостойкость сталей перлитного и мартенситного классов	27
1.2.2. Влияние структуры на хладостойкость стали	29
1.2.3. Причины снижения технологической и эксплуатационной прочности сварных конструкций северного исполнения	31
1.2.4. Влияние структуры сварных соединений на хладостойкость стали	33
1.2.5. Особенности сварки кремнемарганцевых сталей	35
1.2.6 Анализ кинетики образования карбидов цементитного типа	38
1.3. Принципы легирования высокопрочных мартенситно-старееющих сталей	41
1.3.1. Природа упрочнения и охрупчивания мартенситно-старееющих сталей ..	44
1.3.2. Природа образования и распада аустенита в мартенситно-старееющих сталях	51
1.3.3. Методы упрочнения мартенситно-старееющих сталей.....	53
1.4. Постановка задачи	56
Глава 2. ПОВЫШЕНИЕ ХЛАДОСТОЙКОСТИ ФЕРРИТО-ПЕРЛИТНЫХ СТАЛЕЙ	59
2.1. Исследование влияния температурно-временных параметров дополнительного отпуска на хладостойкость сталей	63
2.2. Рентгеноспектральный микроанализ карбидных фаз	64
2.3. Влияние дополнительного отпуска на ударную вязкость металла поковок и листового проката из стали 09Г2СА-А	68

2.4. Исследование тонкой структуры	73
2.4.1 Концепция повышения хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов	84
2.5. Влияние дополнительного отпуска и имитационного послесварочного отпуска на хладостойкость стали марки 09Г2СА-А	85
2.6. Исследование хладостойкости зоны термического влияния сварных соединений	86
2.6.1. Оценка микротвердости зоны термического влияния сварных соединений	89
2.6.2. Распределение температур в зоне термического влияния	89
2.6.3. Оценка изменения величины электросопротивления в зоне термического влияния сварного соединения стали марки 09Г2СА-А	92
2.6.4. Исследование ударной вязкости ЗТВ сварных соединений из стали марки 09Г2СА-А	94
2.6.5. Разработка технологии термической обработки сварных соединений из стали марки 09Г2СА-А	95
2.6.6. Анализ хладостойкости сварных соединений после отпуска по новой технологии	103
2.7. Влияние дополнительного отпуска при температуре 450°С на хладостойкость сварных соединений	106
2.7.1. Влияние дополнительного отпуска на микротвердость ЗТВ сварных соединений	109
2.7.2. Влияние дополнительного отпуска на ударную вязкость сварных соединений	110
Выводы по главе 2	117
Глава 3. ПОВЫШЕНИЕ СОПРОТИВЛЯЕМОСТИ ХРУПКОМУ РАЗРУШЕНИЮ СТАЛЕЙ ДЛЯ ОБОРУДОВАНИЯ АТОМНОЙ ТЕХНИКИ	119
3.1 Повышение хладостойкости стали марки 25Х1МФ	119
3.2. Повышение хладостойкости стали марки 38ХН3МФА	128
3.3. Разработка технологии повышения хладостойкости стали марки 15Х2МФА	131
3.4. Природа тепловой хрупкости конструкционных сталей атомной техники и возможности ее снижения	142
3.5 Влияние среднетемпературного дополнительного отпуска на эффективность химико-термической обработки стали	150
3.5.1. Влияние среднетемпературного дополнительного отпуска на глубину азотированного слоя изделий из стали 38Х3М1Ф1А	150

3.5.2. Влияние среднетемпературного дополнительного отпуска на повышение хладостойкости стали 25Х1МФ после термодиффузионного цинкования.....	161
Выводы по главе 3.....	163

Глава 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ УПРОЧНЕНИЯ И ОХРУПЧИВАНИЯ МАРТЕНСИТНО-СТАРЕЮЩИХ СТАЛЕЙ И СРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ МАРТЕНСИТНО-СТАРЕЮЩИХ И ТЕРМОУЛУЧШАЕМЫХ СТАЛЕЙ.....	165
--	-----

4.1. Сравнительная оценка и выбор материалов для тороидальных металлических уплотнений контейнеров с ОЯТ	165
4.2. Исследование природы упрочнения и охрупчивания высокопрочных мартенситно-стареющих сталей и сравнение кинетики процесса старения мартенситно-стареющих и термоулучшаемых сталей	167
4.2.1. Материалы исследования	167
4.2.2. Механические испытания	168
4.2.3. Металлографические исследования	169
4.2.4. Электронно-микроскопические исследования	170
4.2.5. Фазовый физико-химический и рентгеноструктурный анализы	171
4.2.6. Рентгеноструктурные исследования	172
4.2.7. Дилатометрические исследования	172
4.2.8. Исследования изменения электросопротивления	172
4.2.9. Исследования магнитных свойств	173
4.2.10. Исследование эллиптичности образцов	174
4.2.11. Исследование релаксации внутренних напряжений	174
4.3. Особенности структурных превращений мартенситно-стареющих и термоулучшаемых сталей	175
4.3.1. Изменение твердости мартенситно-стареющих сталей 01Н17К13М5ТЮ и 01Н18М3Т в зависимости от длительности старения в диапазоне температур от 100 до 700°С и сравнение кинетики твердения мартенситно-стареющих сталей в процессе старения и термоулучшаемых сталей в процессе среднетемпературного дополнительного отпуска	175
4.3.2. Изменение прочности мартенситно-стареющих сталей в зависимости от длительности старения в диапазоне температур от 100 до 700°С	178
4.3.3. Влияние старения на изменение пластичности и ударной вязкости мартенситно-стареющих сталей	178

4.3.4. Влияние старения на изменение температуры вязко-хрупкого перехода термоулучшаемых сталей	186
4.4. Особенности структурно-фазовых превращений мартенситно-старяющихся сталей	187
4.5. Рентгеноструктурные исследования	188
4.6. Металлографические и электронно-микроскопические исследования	191
4.7. Физико-химические и рентгеноструктурные исследования фазового осадка	196
4.8. Влияние кинетики процесса старения на изменение физических свойств мартенситно-старяющихся и термоулучшаемых сталей	200
4.8.1. Влияние температуры и длительности старения на изменение электросопротивления мартенситно-старяющихся сталей	200
4.8.2. Влияние температурно-временных факторов на проявление отрицательной ползучести в мартенситно-старяющихся сталях	203
4.8.3. Влияние температуры и длительности старения на уменьшение удельного объема мартенситно-старяющихся сталей 01Н17К13М5ТЮ и 01Н18М3Т	206
4.8.4. Влияние температуры и длительности старения на изменение магнитных свойств мартенситно-старяющейся 01Н17К13М5ТЮ	207
4.9. Диаграмма структурно-фазовых превращений в мартенситно-старяющейся стали 01Н17К13М5ТЮ	208
4.10. Природа упрочнения и охрупчивания при старении мартенситно-старяющихся сталей и среднетемпературном дополнительном отпуске термоулучшаемых сталей	209
Выводы по главе 4	213
Глава 5. ПОВЫШЕНИЕ ХЛАДОСТОЙКОСТИ СТАЛИ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА МАРКИ 07Х16Н4Б	214
5.1. Влияние гомогенизации на хладостойкость коррозионно-стойкой стали марки 07Х16Н4Б	214
5.2. Разработка технологии термической обработки крепежных деталей для контейнеров с ОЯТ из стали марки 07Х16Н4Б	227
5.3 Влияние гомогенизации на сопротивление хрупкому разрушению коррозионностойкой стали марки 15Х11МФБ	232
5.4Повышение сопротивления хрупкому разрушению металла сварных соединений высокохромистой стали мартенситно-ферритного класса марки 15Х11МФБ	241
Выводы по главе 5	251

Глава 6. ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОРОИДАЛЬНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ УПЛОТНЕНИЙ ДЛЯ КОНТЕЙНЕРОВ С ОЯТ	252
6.1.Требование к уплотнениям контейнеров	252
6.1.1. Конструкция уплотнений	255
6.3. Разработка технологии термической правки уплотнений для контейнеров с ОЯТ.....	252
6.3.1. Анализ способов правки и их оценка	265
6.4. Исследование процесса правки изделий из мартенситно-старяющих сталей	267
Выводы по главе 6.....	273
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	274
ЛИТЕРАТУРА	278
ПРИЛОЖЕНИЯ	302
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ	303
Акт внедрения результатов и основных положений диссертационной работы на ОАО «Севмаш»	304
Акт внедрения результатов и основных положений диссертационной работы на АО «Балтийский завод».....	305
Акт внедрения результатов и основных положений диссертационной работы на ЗАО «Энерготекс».....	306
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРЕЗЕНТАЦИЙ РАБОТЫ НА МЕЖДУНАРОДНЫХ ВЫСТАВКАХ	307
Диплом V Московского международного салона инноваций и инвестиций... 308	
Диплом Петербургской технической ярмарки	309
Диплом «Неделя высоких технологий в Санкт-Петербурге»	310
Диплом 2 международной выставки «Перспективные технологии XXI века»....	311

ВВЕДЕНИЕ

В машиностроении и в атомной энергетике возрастают требования по повышению уровня служебных свойств используемых материалов с целью увеличения допустимых нагрузок, снижения металлоемкости и обеспечения надежности конструкций во все более усложняющихся условиях эксплуатации, в особенности при низких температурах. В связи с этим проблема разработки режимов термической обработки материалов для изготовления изделий ответственного назначения, работающих при отрицательных температурах, является одной из центральных и наиболее актуальных задач в современном материаловедении.

Возрастающие объемы промышленного освоения полезных ископаемых северных территорий и шельфов северных морей, необходимость разработки реакторных материалов с низкой критической температурой хрупкости делают еще более значимой задачу производства материалов с повышенным уровнем служебных и эксплуатационных характеристик. Простое увеличение степени легирования материалов для повышения комплекса их служебных характеристик уже не обеспечивает конкурентоспособность изделий.

Вопрос экономической целесообразности является важнейшим при выборе материалов. Поэтому для решения задачи повышения уровня служебных свойств и надежности материала наиболее эффективным является комплексный метод, представляющий собой совокупность как материаловедческих, так и технологических аспектов, практическое применение которых гарантирует обеспечение требуемого уровня служебных свойств материала и надежности изделий при минимальных затратах.

В настоящее время для перевозки и длительного хранения (более 50 лет) отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в районах Крайнего Севера и Сибири применяются специальные металлобетонные контейнеры. Эти контейнеры должны сохранять герметичность при падении с высоты 145 м на

скальный грунт при температуре минус 50°C, поэтому от материалов контейнеров требуется высокая хладостойкость.

По нормам расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок [1] сталь 09Г2СА-А, используемая как корпусной материал контейнера должна иметь ударную вязкость на образцах с V-образным надрезом при температуре эксплуатации (минус 50°C) не менее 29.4 Дж/см².

Кроме того, материалы для контейнера должны быть разрешены к применению в изделиях атомной энергетики, иметь достаточно высокий уровень технологических свойств и иметь относительно низкую себестоимость при изготовлении металлургических полуфабрикатов, поэтому особое внимание при разработке и исследовании материала было обращено на низколегированные стали, обладающие повышенной хладостойкостью и, в частности, на сталь 09Г2С.

Герметичность контейнера во многом зависит от герметичности сварных соединений, герметичности фланцевого разъема, прочности и хладостойкости крепежных шпилек и свойств уплотняющих прокладок [2].

Необходимо иметь в виду, что наиболее уязвимыми в аварийных условиях эксплуатации конструкций, в особенности при отрицательных температурах, являются сварные соединения, ударная вязкость которых оказывается ниже ударной вязкости основного металла. Повысить надежность сварного соединения можно за счет снижения сварочных напряжений при проведении послесварочного отпуска. Однако не всегда в результате отпуска удаляется водород. Кроме того в процессе отпуска возможно выделение карбидов, охрупчивающих сварное соединение. В связи с этим для сталей, используемых в контейнере, необходимы разработки режима термической обработки, обеспечивающего повышение сопротивляемости хрупкому разрушению сварных соединений, что, в свою очередь, сможет повысить надежность сварной конструкции.

Если для материалов контейнера деградация свойств связана со снижением их хладостойкости в зимний период эксплуатации, то для изделий атомной

энергетики деградация свойств вызвана как радиационными воздействиями, так и тепловым охрупчиванием. Для повышения надежности сталей, используемых для изделий реакторного машиностроения, необходима разработка режимов термической обработки, обеспечивающих смещение критической температуры хрупкости в область более отрицательных температур. Особенно это актуально для сталей 15Х2МФА, 25Х1МФ, 10ГН2МФА, 38ХН3МФА и 07Х16Н4Б [3-5]. Для обеспечения высокой хладостойкости необходимо разработать такие режимы термической обработки, которые позволили стабилизировать микроструктуру материала.

В связи с этим, целью диссертационной работы явилось разработка и научное обоснование методов повышения сопротивления хрупкому разрушению сталей перлитного и мартенситного классов.

Задачи исследования:

- разработка концепции повышения хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов;
- разработка технологий термической обработки, обеспечивающих за счет коагуляции и сфероидизации карбидов цементитного типа повышение хладостойкости сталей марок 09Г2СА-А, 25Х1МФ, 10ГН2МФА, 15Х2МФА и 38ХН3МФА;
- разработка технологии послесварочного отпуска, обеспечивающего за счет снижения водородного охрупчивания и коагуляции и сфероидизации цементита повышение хладостойкости сварных соединений феррито-перлитной стали 09Г2СА-А;
- разработка технологии термической обработки, обеспечивающей ослабление тепловой хрупкости стали марки 10ГН2МФА, после длительной эксплуатации в диапазоне температур 270-310°С;
- разработка технологии азотирования, обеспечивающей за счет выделения карбидов цементитного типа из α -фазы увеличения глубины азотированного слоя;

- оценка кинетики карбидообразования термоулучшаемых сталей перлитного и мартенситного классов после среднетемпературного дополнительного отпуска и процессов старения мартенситно-старееющих сталей;

- разработка технологии термической обработки, обеспечивающая снижение количества δ -феррита и повышение сопротивления хрупкому разрушению сталей мартенситного и мартенситно-ферритного классов марок 07X16H4B и 15X11MФБ при сохранении заданного комплекса механических свойств;

- разработка технологии термической правки уплотнений для контейнеров с ОЯТ, обеспечивающая, за счет перевода мартенситно-старееющей стали в состояние субструктурной сверхпластичности, повышение качества правки торoidalных металлических уплотнений;

- внедрение и промышленное освоение разработанных технологий термической обработки при изготовлении ответственных изделий атомной техники.

Научная новизна

1. Предложена концепция формирования стабилизированной структуры в термоулучшаемых сталях за счет выделения избыточного углерода из пересыщенной α -фазы с последующей коагуляцией и сфероидизацией карбидов цементитного типа в процессе двухступенчатого отпуска. Второй отпуск выполняется в среднетемпературном интервале.

2. Установлено, что введение после термического улучшения среднетемпературного дополнительного отпуска в диапазоне температур 440–460°C с выдержкой от 3 до 10 часов позволяет за счет коагуляции и сфероидизации карбидов цементитного типа повысить сопротивление хрупкому разрушению сталей перлитного и мартенситного классов различных композиций, таких как 09Г2СА-А, 25Х1МФ, и 38ХН3МФА, и снизить температуру вязкохрупкого перехода на 15–25°C. Совмещение среднетемпературного дополнительного отпуска в указанном диапазоне температур с послесварочным отпуском обеспечивает повышение более чем в 2 раза ударной вязкости металла зоны термиче-

ского влияния (ЗТВ) сварного соединения при температуре минус 50°C, что обеспечивает повышение надежности конструкции.

3. Показано, что замедленный нагрев в области флокенообразования и ускоренное охлаждение в области выделения карбидов цементитного типа приводит к снижению водородного охрупчивания зоны термического влияния сварного соединения стали марки 09Г2СА-А при послесварочном отпуске. Это позволяет более чем в 3 раза повысить ударную вязкость металла зоны термического влияния сварного соединения при температуре минус 50°C.

4. Установлено, что выделение углерода из α -фазы при проведении среднетемпературного дополнительного отпуска в диапазоне температур 440–460°C с выдержкой от 3 до 3,5 часов, осуществленного после термического улучшения, и последующее азотирование позволяют более чем в 2 раза увеличить глубину упрочненного слоя стали 38Х3М1Ф1А, что способствует увеличению срока эксплуатации высоконагруженных пар трения.

5. Показано, что за счет растворения δ -феррита в аустените в процессе гомогенизации металла поковок и листового проката из высокохромистых коррозионно-стойких сталей мартенситного и мартенситно-ферритного классов марок 07Х16Н4Б и 15Х11МФБ при температуре 1150°C с выдержкой от 2 до 17 часов и последующим термическим улучшением обеспечивается снижение более чем в 1,5–4 раза количества δ -феррита и повышение ударной вязкости в 1,7–2,0 раза для стали 07Х16Н4Б при температуре минус 50°C и в 4 раза для стали 15Х11МФБ при температуре плюс 20°C при сохранении прочностных свойств на уровне КП 70, что позволило повысить работоспособность изделий атомной техники.

6. Установлено, что за счет растворения δ -феррита в аустените в процессе гомогенизации металла сварного соединения из высокохромистой коррозионно-стойкой стали мартенситно-ферритного класса марки 15Х11МФБ при температуре 1150°C и времени выдержки 15–17 часов с последующим термическим улучшением обеспечивается снижение в 4 раза содержания δ -феррита,

уменьшается разброс твердости в ЗТВ сварного соединения и повышается в 3 раза ударная вязкость металла сварного соединения при температуре плюс 20°C, при сохранении заданных прочностных и пластических свойств на уровне КП 70, что повышает работоспособность конструкций.

7. Показано подобие кинетики процессов карбидообразования для термоулучшаемых сталей перлитного и мартенситного классов при проведении среднетемпературного дополнительного отпуска с процессами старения мартенситно-старяющихся сталей. Показано, что в процессе карбидообразования и в процессе старения имеют место дораспадный и инкубационный периоды формирования упрочняющих фаз, а затем период их выделения и коагуляции. При этом в термоулучшаемых сталях перлитного и мартенситного классов из-за карбидных реакций эти периоды могут проходить многократно.

8. Установлено, что за счет перевода мартенситно-старяющихся сталей в состояние субструктурной сверхпластичности в процессе старения под напряжением, обеспечивается увеличение в 10 раз качества правки (снижение эллиптичности) тороидальных металлических уплотнений главного разъема контейнеров с ОЯТ при сохранении заданных упругих свойств.

Практическая значимость и реализация результатов работы:

1. Разработанные технологии послесварочного отпуска перлитной стали марки 09Г2СА-А внедрены в 12 технологических процессах при изготовлении контейнеров ОЯТ и подогревателей высокого давления.

2. Разработанные технологии термической обработки заготовок для деталей из стали марки 07Х16Н4Б внедрены в 6 технологических процессах при изготовлении контейнеров ОЯТ и в 3 технологических процессах при изготовлении подогревателей высокого давления.

3. Комплексная технологии, включающая выплавку, ковку и термическую обработку стали марки 09Г2СА-А, внедрены в 20 технологических процессах при изготовлении контейнеров ОЯТ и подогревателей высокого давления.

4. Результаты комплексных исследований использованы при изготовлении 200 контейнеров для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива.

5. Общая масса изделий, подвергнутых термической обработке по разработанным технологиям, составляет более 6500 тонн.

Внедрение результатов работы на:

- ОАО "ПО "Севмаш", ЗАО "Энерготекс", ОАО "Уралхиммаш", ОАО "Савеловский машиностроительный завод", ОАО "Балтийский завод", ОАО "Волгодонский завод металлургического и энергетического оборудования", ООО "ОМЗ-Спецсталь" при изготовлении более 200 контейнеров для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива;

- ОАО Машиностроительный завод "ЗиО – Подольск " при изготовлении 4 подогревателей высокого давления для атомных водо-водяных реакторов Нововоронежской АЭС-2;

-АО "Таганрогский завод "Красный Котельщик" при изготовлении 4 подогревателей высокого давления для атомных водо-водяных реакторов Белорусской АЭС;

- ОАО "Балтийский завод" при изготовлении элементов сварных конструкций для Ленинградской АЭС.

Методы исследования

Для решения поставленных задач применялись современные методы исследования структуры и свойств материалов: оптическая и электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгеноструктурные анализ, методы определения электросопротивления, магнитных свойств, твердости и микротвердости, механических свойств, ударной вязкости при комнатной и отрицательных температурах.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Концепция повышения хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов.

2. Технология термической обработки, обеспечивающая за счет коагуляции и сфероидизации карбидов цементитного типа повышение хладостойкости сталей марок 09Г2СА-А и 38ХНЗМФА и сварных соединений из стали марки 09Г2СА-А для элементов металлобетонного контейнера и сталь 25Х1МФ, применяемая для сравнительных исследований.

3. Технология послесварочного отпуска, обеспечивающая за счет снижения водородного охрупчивания и коагуляции и сфероидизации цементита повышение хладостойкости сварных соединений феррито-перлитной стали 09Г2СА-А.

4. Технология азотирования, обеспечивающая за счет выделения и коагуляции карбидов цементитного типа увеличения глубины азотированного слоя, применяемая как дополнительный аспект изучения влияния среднетемпературного дополнительного отпуска на процессы азотирования.

5. Кинетика карбидообразования термоулучшаемых сталей перлитного и мартенситного классов после среднетемпературного дополнительного отпуска.

6. Технология термической обработки, обеспечивающая снижение количества δ -феррита и повышение сопротивления хрупкому разрушению стали мартенситного класса 07Х16Н4Б для элементов металлобетонных контейнеров и в сравнении с ней модельной стали мартенситно-ферритного класса 15Х11МФБ при сохранении заданного комплекса механических свойств.

7. Технология термической правки уплотнений главного разъема контейнеров с ОЯТ в процессе старения под напряжением, обеспечивающая за счет перевода мартенситно-стареющей стали в состояние субструктурной сверхпластичности, повышение качества правки тороидальных металлических уплотнений при сохранении заданных упругих свойств.

8. Внедрение новых технологий в технологические процессы при изготовлении контейнеров для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива и подогревателей высокого давления для АЭС.

Достоверность результатов, основных положений и выводов доказана большим объемом экспериментальных исследований, выполненных в обоснование основных теоретических положений, представленных в диссертации, с применением современных методик исследований характеристик материалов, проверкой технических решений в лабораторных и промышленных условиях, получением стабильных требуемых свойств металла промышленного производства при изготовлении более 200 металлобетонных контейнеров для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива и других изделий атомной техники, с применением разработанных или усовершенствованных режимов термической обработки

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных и отечественных конференциях, в том числе:

1. На международных конференциях: Международный семинар «Строение и механические свойства металлических материалов» 1990 г., Ленинград; Международная конференция «Нетрадиционные и лазерные технологии» 1992 г., Москва; V Межгосударственный семинар «Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов» 1993 г., Санкт-Петербург (2 доклада); Международная конференция ЦНИИ им академика А.Н. Крылова «ISC-98», 1998 г., Санкт-Петербург; X и XVI Международные научно-практические конференции «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов» 2004 г., 2010 г., Санкт-Петербург (2 доклада); X Международная конференция «Экология и развитие общества» 2007 г., Санкт-Петербург; VI Международная конференция «Прочность и разрушение материалов и конструкций» 2010 г., Оренбург; Международная конференция «Сварка и род-

ственные технологии в экстремальных и особых условиях» ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» 2014г. Санкт-Петербург; (всего 10 докладов).

2. На всесоюзных и российских конференциях: семинар «Оптимизация структуры и свойств сталей и сплавов в свете реализации программы «Интенсификация–90» 1987 г., Ленинград; семинар «Новые стали и сплавы, режимы их термической обработки», 1989 г., Ленинград; Региональная НТК «Корабелы – 300-летию Санкт-Петербурга» 1997 г., Санкт-Петербург; Всероссийская научно-практическая конференция, посвященная 200-летию образования училища корабельной архитектуры – Высшего военно-морского инженерного училища им Ф.Э. Дзержинского, 1998 г., Санкт-Петербург (2 доклада); Межвузовские НТК ВМИИ, 1999 г. и 2000 г., Санкт-Петербург, г. Пушкин; Межотраслевая НТК «Корабельная ядерная энергетика. Актуальные задачи реализации программы атомного кораблестроения и перспективы применения в других отраслях (КЯЭ 2004)» 2004 г., Н. Новгород; Всероссийский форум «Изобретатели и инновационная политика России» 2010 г., Санкт-Петербург; Всероссийский форум «Изобретатели и инновационная политика России» 2018 г., Санкт-Петербург.

3. На отраслевых конференциях и сессиях АН СССР: НТК ВМИУ им. В. И. Ленина 1996 г., Санкт-Петербург; НТК «К 200 летнему юбилею ВВМИУ им Ф. Э. Дзержинского» 1998 г., Санкт-Петербург; НТК «Прочность и долговечность сварных конструкций тепловой и атомной энергетике» 2007 г., Санкт-Петербург; НТК «Военно-морская академия – прошлое, настоящее, будущее» 2007 г., Санкт-Петербург; НТК « Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования атомных станций» 2008 г., 2010 г. (2 доклада), 2012, Санкт-Петербург (всего 8 докладов).

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра

«Курчатовский институт». В работе представлены результаты исследований, выполненных самостоятельно и совместно с коллегами.

Автор выражает искреннюю признательность и глубокую благодарность доктору технических наук, профессору Владимиру Игоревичу Горынину за неоценимую помощь на стадиях выполнения работы от идеи – проекта до обсуждения и публикации ее результатов.

В выполнении данной диссертации значительное содействие оказали также: д.т.н., доцент В.В. Цуканов, д.т.н., профессор В.А. Малышевский, д.т.н. профессор Е.И. Хлусова, д.т.н. Г.Н. Филимонов, к.т.н. Б.И. Бережко, к.т.н. Н.Г. Быковский, к.т.н. В.Н. Павлов.

Глава 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

1.1 Особенности работы и технические требования, предъявляемые к материалам контейнера для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива

1.1.1 Обоснование технических требований к материалу корпуса контейнера с ОЯТ

Для сухого хранения и транспортирования отработавшего ядерного топлива реакторов АЭС и транспортных АЭУ ОАО «КБСМ» разработаны [6] конструкции металлобетонных контейнеров: ТУК 108/1, ТУК 109, ТУК 120, ТУК 123 и др. (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1- Фотография металлобетонного контейнера ТУК-120 разработки ОАО «КБСМ»

Металлические элементы этих контейнеров состоят из листового проката толщиной до 25 мм для силовой и наружной обечаек; кольцевых поволоков (комингс) толщиной 350 мм, поволоков типа плит для крышек толщиной до 200 мм и других элементов из низколегированной стали марки 09Г2СА-А (рисунок 1.2), а также ряда других изделий.

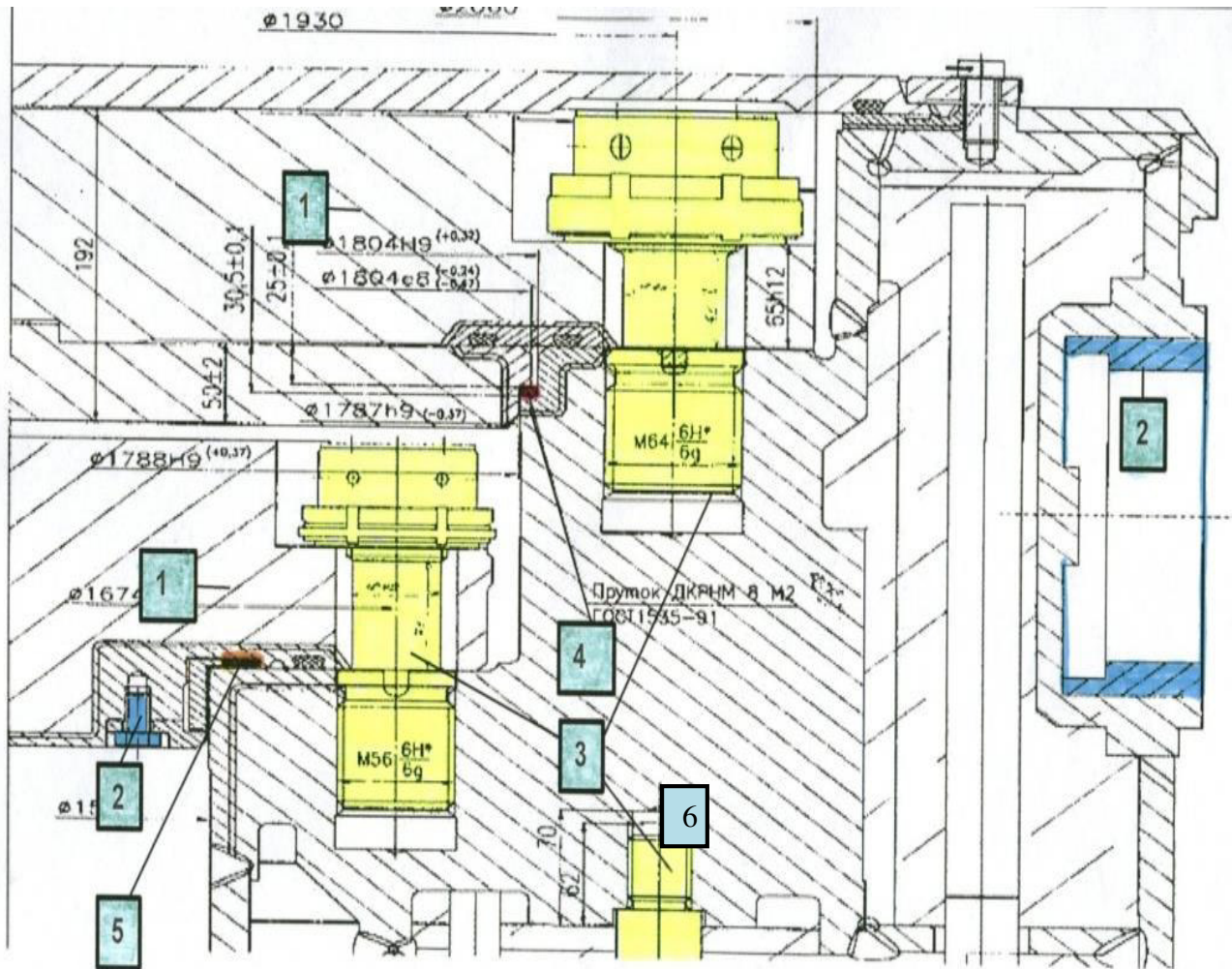


Рисунок 1.2 – Основные корпусно-крепежные материалы и материалы уплотнения элементов контейнера: 1 – крышка контейнера - сталь марки 08X18H10T; 2 – подцапфная втулка - сталь марки 07X16H4Б; 3 – крепеж - сталь марки 38ХНЗМФА; 4 – прокладка - медь марки М2; 5 – спирально навитое уплотнение, состоящее из вспененного графита + стали марки 12X18H10T, 6 – корпус контейнера - сталь марки 09Г2СА-А

Материалы контейнера должны обладать высокой хладостойкостью, так как контейнер должен сохранять герметичность при падении с высоты 145 м на скальный грунт при температуре минус 50°C.

Вот почему для проверки надежности проводят бросковые испытания контейнера: на падение с высоты 9 м на абсолютно жесткое основание, падение на штырь с высоты 1 м и опрокидывание (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3- Виды экспериментальных стендовых испытаний контейнера

Для обеспечения надежной радиационной защиты окружающей среды к материалам и их сварным соединениям предъявляются следующие требования: высокое сопротивление хрупкому разрушению для сохранения герметичности конструкции при всех возможных ситуациях, включая аварийные, при температурах эксплуатации в климатических условиях России (-50°C); материалы должны быть разрешены к применению в атомной энергетике; материалы должны быть технологичны в производстве; материалы должны быть экономичны.

Расчетом на хрупкую прочность, выполненным в соответствии с [4], установлено, что сохранение герметичности конструкции при всех возможных ситуа-

циях, включая аварийные (падение с высоты 145 м на скальный грунт при температуре -50°C), обеспечивается получением на основном металле, в зоне термического влияния (ЗТВ) сварного соединения и в металле шва значений $KCV^{-50} \geq 29,4 \text{ Дж/см}^2$. С учетом возможного снижения ударной вязкости в зоне термического влияния сварных соединений было предложено на материале поковок и листового проката увеличить запас по ударной вязкости с $KCV^{-50} \geq 29,4 \text{ Дж/см}^2$ до значения $KCV^{-50} \geq 98 \text{ Дж/см}^2$ [7, 8].

Учитывая значительные потребности в металлургических полуфабрикатах при производстве необходимого количества контейнеров (более 5000 шт.), была выбрана экономнолегированная свариваемая кремнемарганцевая сталь феррито-перлитного класса марки 09Г2С, разрешенная к применению в атомной энергетике. Анализ опыта изготовления полуфабрикатов показал, что сталь марки 09Г2С обеспечивает получение $KCV^{-50} \geq 29,4 \text{ Дж/см}^2$ при изготовлении листового проката толщиной до 16 мм и поковок сечением под термическую обработку не более 110 мм [7].

Значительные достижения в исследовании хладостойкости, разработке хладостойких сталей и режимов их термической обработки во многом связаны с работами российских ученых: И.В. Горынина, А.А. Крошкина, С.С. Шуракова, В.А. Малышевского, Ю.Л. Легостаева, В.В. Цуканова, В.И. Горынина, Г.П. Карзова, Б.З. Марголина, Г.Н. Филимонова, Ю.П. Солнцева, А.П. Гуляева, Т.И. Титовой, В.П. Ларионова, Б.С. Ермакова, Е.И. Хлусовой, О.Н. Романова, и др., а также иностранных ученых Дж. Нотта, А.Х. Котрелла, Дж. Коллинза и др.

Выполненные исследования были направлены на повышение сопротивления хрупкому разрушению сталей перлитного и мартенситного классов, таких как 09Г2СА-А, 15Х2МФА, 25Х1МФ, 10ГН2МФА. Повышение хладостойкости этих сталей достигалось за счет проведения термического улучшения вместо нормализации или отжига. Так, для стали марки 09Г2С критическая температура хрупкости изменилась с 0°C для металла после горячей прокатки, до минус 10°C после проведения нормализации с отпуском и до минус 40°C

после проведения закалки с последующим отпуском. Однако **достигнутые показатели не удовлетворяют требованиям конструкторской документации по ударной вязкости**, что указывает на актуальность вопроса повышения хладостойкости этих сталей.

Реализация комплекса мероприятий по улучшению качества металла при выплавке стали марки 09Г2СА-А, оптимизация режимов обработки металла давлением и применение закалки с высоким отпуском позволили обеспечить критическую температуру хрупкости по критериям значения ударной вязкости и вязкой составляющей для листового проката и поковок [10] от -10°C до -50°C .

В связи с тем, что в настоящее время контейнеры с ОЯТ перевозятся и длительно хранятся в условиях Крайнего Севера и Сибири, к сварным соединениям материала контейнера, как к основному элементу неразъемного соединения предъявляются повышенные требования по хладостойкости. Благодаря возможности легирования металла шва удастся значительно повысить его хладостойкость. В то же время зона термического влияния (ЗТВ) сварного соединения претерпевает структурные превращения от температуры плавления до комнатной и в ней образуются участки повышенной хрупкости.

Для ЗТВ сварных соединений сталей перлитного класса характерны 3 участка с низкими значениями ударной вязкости: участок неполного расплавления, участок перегрева и участок синеломкости (участок термомодеформационного старения). Для снижения сварочных напряжений и повышения сопротивления хрупкому разрушению ЗТВ сварного соединения подвергается послесварочной термической обработке. Наиболее предпочтительной послесварочной обработкой является послесварочный отпуск [1, 10]. Он позволяет релаксировать сварочные напряжения, осуществлять распад закалочных структур, при этом по сравнению с нормализацией или термическим улучшением не создает значительного коробления сварных конструкций. Стандартный режим послесварочного отпуска включает посадку в печь сварных конструкций при температуре до 300°C , медленный нагрев от 300°C до температуры, не превышающей точку A_{C1} (обычно

до 600–670°C) и медленное охлаждение с печью от температуры 600–700°C до 300°C [9]. Однако данный режим термической обработки **не обеспечивает требуемой хладостойкости стали.**

Можно предположить, что данная технология может приводить к водородной хрупкости сварного соединения, а также хрупкости, вызванной термодеформационным старением, приводящим к выделению там мелких карбидов (зона синеломкости). В связи с этим возникла необходимость в научном обосновании процессов, происходящих в ЗТВ сварного соединения, и разработке режимов послесварочного отпуска, позволяющих снизить воздействие водорода и уменьшить количество выделений карбидов, охрупчивающих ЗТВ сварного соединения.

1.1.2 Обоснование технических требований к исследуемым материалам

Повышение технических требований по сопротивляемости деформированию и хрупкому разрушению крепежных материалов в отечественном энергетическом машиностроении осуществлялось в несколько этапов. На первом этапе (50-60-е годы) обеспечение сопротивления хрупкому разрушению металла крепежа осуществлялось за счет регламентирования только требований по ударной вязкости на образцах типа 1 с круглым надрезом при нормальной температуре по отраслевой нормали МВН260-65 [8], что для крепежных сталей с пределом текучести 300–600 МПа являлось достаточным.

С повышением уровня нормальных напряжений в резьбовых соединениях для обеспечения повышенной сопротивляемости хрупким разрушением в 70–75 годы были введены в НТД (ОСТ 24.020.04-70, ГОСТ20700-75) дополнительные ограничения верхних значений предела текучести при нормальной температуре до 850 МПа. Это повысило надежность крепежа категории прочности КП 60÷КП70.

Повышение уровня номинальных напряжений до 600–700 МПа потребовало, с одной стороны, применения сталей повышенной прочности, а с другой,

к еще большим ограничениям требований по обеспечению повышенной сопротивляемости хрупким разрушениям крепежных материалов. Так, впервые в отечественной практике для крепежных изделий для атомной энергетики в ГОСТ 23304-78 [15] были введены требования по определению критической температуры хрупкости (-10°C) по данным испытаний образцов с острым надрезом (ГОСТ 9454-60), соответствующие аналогичным требованиям ASTM (SA 540-68).

Введение температурных критериев безопасности для оценки надежности конструкций было впервые обосновано фундаментальными работами И.В. Горынина, Н.Н. Давиденкова и нашла широкое развитие в работах В.А. Винокурова, Ф.Ф. Витмана, В.С. Ивановой, В.А. Игнатова, Г.П. Карзова, Б.З. Марголина, Н.А. Махутова, А.А. Чижика, В.И. Горынина, С.С. Шуракова и др.

В качестве метода определения критической температуры хрупкости (КТХ) использован способ, утвержденный Госатомнадзором РФ для элементов корпусов атомных реакторов.

В соответствии с этим методом КТХ определяют по доле вязкой составляющей в изломе образца 11 типа, равной 50% от всей поверхности излома и по значению ударной вязкости, соответствующей определенному значению предела текучести стали.

Согласно ГОСТ 23304-78 на крепежные элементы для фланцевых соединений атомных энергетических установок для болтов и шпилек из сталей 25Х1МФ и 38ХНЗМФА, термообработанных на категорию прочности КП 675 (КП 70) и КП 785 (КП 80), ударная вязкость при температурах $-10^{\circ}\text{C} \div -20^{\circ}\text{C}$ должна быть не ниже $KCV \geq 59$ Дж/см².

С учетом того, что контейнер для перевозки ОЯТ эксплуатируется при температуре -50°C , требование по ударной вязкости $KCV \geq 59$ Дж/см² к материалу крепежа должно сохраняться и при температуре -50°C .

Проведенные исследования хладостойкости стали марок 25Х1МФ и 38ХНЗМФА при температуре -20°C и -50°C соответственно, **показали, что на**

сталих, термообработанных по предложенному в ГОСТ 23304 режиму на категорию прочности КП 70÷КП80, нельзя получить достаточно надежные заданные значения ударной вязкости.

В связи с этим, для обеспечения высокой хладостойкости исследуемых сталей необходимо было разработать режимы термической обработки, обеспечивающие достижение на сталях марок 25Х1МФ и 38ХН3МФА, термически обработанных на категорию прочности КП70 и КП 80, значения ударной вязкости

$$KCV^{-50} \geq 59 \text{ Дж/см}^2.$$

1.1.3. Обоснование возможности применения коррозионностойкой стали мартенситного класса марки 07Х16Н4Б для подфланцевых втулок и коррозионностойкого крепежа для контейнеров с ОЯТ

Наряду со сталью марки 09Г2СА-А для контейнера с ОЯТ применяется сталь мартенситного класса марки 07Х16Н4Б. В частности, эта сталь в контейнере с ОЯТ используется для подфланцевых втулок и коррозионностойкого крепежа.

Известно [1, 168], что коррозионно-стойкая хромоникелевая высокопрочная сталь мартенситного класса марки 07Х16Н4Б применяется для высоконагруженных деталей, например сосудов давления, работающих как при повышенных, так и при пониженных температурах. Из поковок из данной стали изготавливают детали судового и энергетического машиностроения, эксплуатируемые в диапазоне температур от +350°С до –10°С. При этом прочностные свойства материала должны соответствовать уровню КП 70, а ударная вязкость, определяемая при температуре –10°С, должна составлять $KCV^{-10} \geq 59 \text{ Дж/см}^2$.

В связи с тем, что данная сталь используется в контейнерах, работающих при температуре окружающей среды до –50°С [6], по требованиям КД и норм расчета на прочность [1], сталь должна обладать ударной вязкостью при температуре –50°С, $KCV^{50} \geq 59 \text{ Дж/см}^2$ и прочностными свойствами на уровне КП70.

Основным режимом, предлагаемым для стали 07Х16Н4Б является режим термического улучшения, включающий закалку при температуре 1050°С и высокий отпуск при температуре 650°С. Механические свойства поковок из этой стали, термически обработанной по заданному режиму, показали, **что материал не обладает достаточной по требованию КД и норм расчета на прочность оборудования ударной вязкостью.** Так, среднее значение ударной вязкости образцов, испытанных при температуре –50°С составило около 30 Дж/см² вместо 59 Дж/см², требуемых по [1].

В связи с этим возникла необходимость научного обоснования и разработки режимов термической обработки поковок и проката, обеспечивающих в стали марки 07Х16Н4Б получение в производственных условиях ударной вязкости на уровне $KCV^{-50} \geq 59$ Дж/см² и категории прочности КП70 (687 МПа).

1.2. Особенности эксплуатации оборудования при низких температурах

Материалы для работы в конструкциях при низких температурах должны обеспечивать необходимую прочность в сочетании с высокой вязкостью и пластичностью, обладать малой чувствительностью к хрупкому разрушению.

Известно, что с понижением температуры прочностные характеристики материалов возрастают, а вязкость и пластичность снижаются. Поэтому при выборе материала для работы в условиях низких температур определяющими показателями являются прочность при максимальной температуре эксплуатации, а вязкость при минимальной температуре. Разрушения конструкций, эксплуатируемых в Сибири зимой, возрастают по сравнению с летним периодом более чем в 2 раза [11]. При температурах ниже –35°С во избежание крупных поломок останавливают мощные экскаваторы, буровые установки и некоторые строительные машины. Если на Урале срок службы экскаватора из стали 10ХСНД достигает 32 месяцев, то в зоне более холодного климата Якутии этот срок не превышает 5–10 месяцев [20]. Установлено, что снижение работоспособности конструкции вызвано усилением хрупкости металла.

Особенно низкая стойкость в зимнее время наблюдается у сварных конструкций. Основными причинами разрушений сварных конструкций являются: несоответствие основного конструкционного материала по хладостойкости (около 29%) и использование технологии сварки (24%), что не обеспечивает хладостойкость соединения.

Как видно из рассматриваемых выше примеров, выбор материалов и технологии сварки для изготовления хладостойких изделий ответственного назначения является одной из наиболее актуальных проблем современного металловедения.

1.2.1. Факторы, влияющие на хладостойкость сталей перлитного и мартенситного классов

На сопротивление хрупкому разрушению оказывают влияние как внешние, так и внутренние факторы.

К внешним факторам относятся температура, тип надреза или концентратора напряжений, условия и скорость нагружения, характер окружающей среды, форма и размеры детали. *К внутренним факторам*, присущим материалу, относятся тип кристаллической решетки, химический состав, структура и размер зерна, зависящие от технологии предшествующей обработки [12].

На физическую природу хладноломкости влияют изменение параметра кристаллической решетки, малое число систем скольжения в решетке, проявление двойникования, влияние примесей в особенности серы и фосфора, миграция углерода по междоузлиям ОЦК решетки, выпадение и перестройка карбидной фазы с выходом ее на больше угловые границы и др. [14].

Кроме того, известно, что процесс вязко-хрупкого перехода имеет заметное развитие при разрушении сталей с ОЦК решеткой и практически отсутствует при разрушении стабильных аустенитных сталей. Склонность к хрупкому разрушению при низких температурах зависит от типа кристаллической решетки [12]. Металлы с кристаллической решеткой объемно центрированного куба (стали на основе α -железа, вольфрам, молибден и др.), а также некоторые металлы с гексаго-

нальной плотноупакованной решеткой (цинк, кадмий, магний) относятся к хладноломким.

В тоже время не понятна кинетика процесса охрупчивания углеродистой стали с содержанием углерода 0,01% и стали с содержанием углерода 0,005%, так сталь с содержанием углерода 0,01% охрупчивается при температуре доминус 100°C, а сталь с содержанием углерода 0,005% при -100°C – хладостойка [15]. Образцы из этой стали при температуре -100°C при ударных испытаниях просто изгибались. Не понятна кинетика процесса охрупчивания монокристалла железа зонной плавки, который, имея ОЦК - решетку, оказался хладостойким до -269°C [36].

Как видно, и в первом, и во втором случае, сталь имеет ОЦК решетку, только в первом случае структура стали представляют феррит, а во втором – феррит и карбиды цементитного типа. Следовательно, можно предположить, что снижение хладостойкости стали вызвано не столько ОЦК решеткой, сколько наличием в структуре стали карбидов (цементита, выделяющегося по границам зерен) или пересыщением стали по углероду. Регулируя процесс выделения цементита и его форму за счет уменьшения напряжения на границе карбид-матрица, по-видимому, можно повысить ударную вязкость, а, следовательно, и хладостойкость различных классов сталей.

Можно было бы предположить, что хладноломкость сталей с ОЦК решеткой связана с малым количеством плоскостей скольжения. Однако в работе [15] показано, что плоскостей скольжения в ОЦК решетке значительно больше, чем в ГЦК – решетке (стали с ГЦК- решеткой обладают высокой хладостойкостью). Так, в ОЦК - решетке таких плоскостей 36, а в ГЦК только 12. Неслучайно И.И. Новиков отметил, что в ОЦК - решетке дислокациям значительно легче перемещаться, чем в ГЦК из-за большего числа плоскостей скольжения.

Таким образом, можно считать, что на хладноломкость сталей перлитного и мартенситного классов, имеющих ОЦК – решетку и подвергшихся

термическому улучшению, количество плоскостей скольжения не оказывает существенного влияния.

Следовательно, охрупчивание сталей с ОЦК - решеткой связано с другими факторами.

Интересны эксперименты, полученные в работе [136] по влиянию температуры нагрева под закалку сталей с содержанием углерода 0,03% и 0,45%. Было показано, что если стали нагревать ниже температуры A_{c1} (температура отпуска) и быстро охлаждать, то за счет растворения третичного цементита резко (до 30%) возрастает твердость, что безусловно приводит к снижению вязкости стали. Можно предположить, что за счет выделения углерода из пересыщенной ферритной матрицы можно снизить твердость и увеличивать вязкость стали.

Необходимо отметить также и то, что в сталях в процессе старения за счет карбидных реакций, поэтапно образуются различные карбиды первоначально цементит, а затем специальные, такие как Me_7C_3 , $Me_{23}C_6$: и т.д. [16].

1.2.2. Влияние структуры на хладостойкость стали

В работах [17, 18] показано, что температуру перехода в хрупкое состояние можно оценивать по формуле 1.1.

$$T_{50} = T_o + (0,4...0,6)\Delta\sigma_{mp} + 0,4\Delta\sigma_{\delta} + 0,9\Delta\sigma_n + 0,3\Delta\sigma_{\delta y} - 0,7\Delta\sigma_3 \quad (1.1)$$

где $\Delta\sigma_{mp}$ – твердорастворное упрочнение,

$\Delta\sigma_{\delta}$ – деформационное упрочнение,

$\Delta\sigma_n$ – упрочнение за счет перлитной составляющей,

$\Delta\sigma_{\delta y}$ – дисперсионное упрочнение,

$\Delta\sigma_3$ – зернограничное упрочнение.

Из формулы следует, что в перлитных сталях наиболее сильное охрупчивание достигается при увеличении доли перлита в структуре (за счет увеличения содержания карбидов в стали), хотя прочность этих сталей увеличивается незначительно.

Следует отметить, что помимо количественного соотношения между перлитом и ферритом на хладостойкость стали большое влияние оказывает и морфология перлита. Значение имеют межпластинчатое расстояние, точнее, эффективная длина линии скольжения в феррите, размер ферритных колоний, расстояние между ними. Ударная вязкость, определенная на образцах с трещиной, имеет максимальное значение при содержании перлита, не превышающего 20%. В этом случае трещина при своем продвижении огибает карбиды, что повышает энергоемкость разрушения.

Повышение сопротивления хрупкому разрушению может быть достигнуто изменением формы упрочняющих фаз с пластинчатой на округлую. Такая структура благоприятна для повышения хладостойкости и усталостных свойств.

Единственным механизмом, который одновременно с приростом предела текучести вызывает уменьшение T_{50} , является зернограничное упрочнение. Более того, значительным измельчением зерна можно и «перекрыть» эффект охрупчивания за счет других механизмов и достичь высокой степени упрочнения стали, сопровождающегося уменьшением склонности к хрупким разрушениям.

Установлена связь между коэффициентом интенсивности напряжений и выделением частиц второй фазы

$$K_{IC} = \frac{\sqrt{2(\pi/6)^{1/3} a E \sigma_{0,2} R_v}}{v^{1/6}} \quad (1.2)[19]$$

где K_{IC} – коэффициент интенсивности напряжений,

E – модуль Юнга,

$\sigma_{0,2}$ – предел текучести материала,

a – константа,

R_v – средний радиус частиц,

v – объемная доля частиц второй фазы.

Из формулы 1.2 следует, что при прочих равных условиях с увеличением объемной доли частиц второй фазы трещиностойкости падает.

Следовательно, изменяя режим термической обработки, за счет которого может быть осуществлено **уменьшение выделения объемной доли частиц упрочняющей фазы и увеличение ее размеров**, можно добиться повышения хладостойкости стали.

1.2.3. Причины снижения технологической и эксплуатационной прочности сварных конструкций северного исполнения

Анализ причин отказов сварных соединений показал, что более половины всех разрушений при низких температурах происходит из-за недостаточной их технологической прочности и хладостойкости. Холодные трещины, вероятность которых с понижением температуры увеличивается, составляют свыше 50% всех дефектов, типичных для сварных соединений низколегированных сталей и являются очагами преждевременных разрушений [20].

Проблема повышения технологической эксплуатационной прочности сварных соединений низколегированных сталей связана с необходимостью обеспечения комплекса свойств по равнопрочности, предотвращением образования холодных трещин, а также структур, снижающих сопротивляемость сварных соединений с пределом текучести 400–800 МПа замедленному и хрупкому разрушению.

Эффект снижения сопротивления замедленному разрушению сварных соединений при снижении температуры соответствует явлению увеличения количества отказов конструкций и вероятности образования трещин в реальных условиях эксплуатации.

Было установлено, что температуру вязко-хрупкого перехода можно понижать, регулируя не только химическим составом и структурным состоянием металла, но и напряженным состоянием в области концентраторов, как конструктивными, так и технологическими мероприятиями.

Рациональное конструирование сварных металлоконструкций в северном исполнении состоит в возможности снижения концентрации напряжений, вред-

ного влияния остаточных напряжений и создания технологий оптимизации остаточного напряженного состояния.

При сварке в условиях низких температур на понижение технологической прочности преимущественно влияет содержание водорода. Многообразие форм взаимодействия «водород–металл», приводящего к ухудшению механических свойств, на каждом этапе в наиболее общем виде можно представить как:

- химическое взаимодействие водорода с основным металлом или его компонентами с образованием гидридной фазы либо газообразных продуктов, которые являются очагами хрупкого разрушения;

- выделение водорода в металле в виде избыточной фазы во внутренних коллекторах;

- растворение водорода в кристаллической решетке;

- адсорбция и хемосорбция водорода на ювенальных поверхностях металла.

Достаточно много данных о многократном падении прочности металлов под влиянием водорода [21-25]. Теоретические расчеты поверхностной энергии твердого металла на границе с газообразным водородом показывают, что на такой границе поверхностная энергия уменьшается в несколько раз. В зависимости от условий, вида деформирования и механических свойств металла будет преобладать либо разрыв межатомных связей, либо их перестройка, поэтому влияние водорода может проявляться в различных формах.

Анализ данного явления с позиции физико-химической теории деформирования и разрушения позволяет определить способы защиты металла в тех случаях, когда взаимодействие водорода со сталями приводит к отрицательным последствиям.

Наиболее часто, с целью снижения отрицательного влияния водорода, для сварных конструкций проводят термическую обработку: термический отдых и послесварочный отпуск. Этот отпуск позволяет наряду с удалением водорода

снижать внутренние напряжения на 70–80%, а также обеспечивает превращение мартенситной структуры, полученной вследствие ускоренного охлаждения сварного соединения на стадии охлаждения после сварки конструкции.

1.2.4. Влияние структуры сварных соединений на хладостойкость стали

Основными структурными составляющими ЗТВ углеродистых и низколегированных перлитных сталей являются феррит, перлит и структурно-свободный цементит. В зависимости от характера выделения структурно-свободного цементита возможно резкое ухудшение пластических свойств сварных соединений.

В доэвтектоидных сталях цементит входит в состав перлита. Наличие цементита в структуре углеродистых и низколегированных сталей позволяет получить стали с различными физико-механическими свойствами, в тоже время он приводит к снижению вязкопластических свойств.

Количество перлита зависит от содержания в стали углерода. В общей массе перлита цементит составляет незначительную часть, которая неравномерно распределена в матрице (феррите). Такое состояние фаз не отвечает условиям полного термодинамического равновесия [26].

Ввиду того что образование аустенита при нагреве стали обычно начинается у границ перлитных зерен, в процессе «растворения» участков перлита его феррит сливается с ферритной матрицей, а частицы не растворившегося цементита после их слияния располагаются главным образом по границам зерен. Характер расположения структурно-свободного цементита зависит от формы и расположения участков перлита в стали термического цикла нагрева, вызвавшего обособление обеих фаз. С точки зрения деформационной способности стали весьма важно, чтобы цементит не образовывал сплошной сетки вокруг зерен феррита. Следует отметить, что даже небольшое количество третичного цементита при неблагоприятном расположении в структуре может вызвать значительное снижение деформационной способности металла. Несмотря на высокие пла-

стические свойства зерен феррита, образование вокруг них хрупкой сетки цементита может привести к разрушению металла без каких-либо видимых признаков пластической деформации.

При сварке малоуглеродистой стали появление такой структуры возможно как в ЗТВ (зоне термического влияния) сварного соединения, так и в металле шва. Количество перлита и феррита определяется содержанием углерода и скоростью охлаждения. Скорость оказывает влияние на строение перлита, а также на количество выделившегося доэвтектоидного феррита. Рассматривая влияние скорости охлаждения, являющейся переменной величиной, обычно имеют в виду скорость охлаждения в интервале наименьшей устойчивости аустенита. Для малоуглеродистых сталей этот интервал 500–550°C.

Наиболее опасным участком ЗТВ сварного соединения является участок перегрева. Даже в условиях кратковременного пребывания металла при высоких температурах на этом участке наблюдается значительный рост зерна. При последующем охлаждении малоуглеродистой стали в большинстве случаев образуют бейнитно-мартенситные структуры. Ускорение охлаждения, после сварки на воздухе на участке перегрева ЗТВ сварного соединения, приводит к формированию более тонкого перлита [27, 28]. При этом имеет место пересыщение феррита по углероду.

Образование перлитных структур в участке перегрева характерно для дуговой и электрошлаковой сварки. Образованию этой структуры способствуют некоторые легирующие элементы, такие как марганец, хром, молибден.

При сварке малоуглеродистых сталей пластичность может уменьшаться в ЗТВ на участке неполной перекристаллизации, который нагревается до температуры A_{C1} , но ниже A_{C3} . Это объясняется тем, что образованный в процессе нагрева аустенит с высокой концентрацией углерода, близкой к эвтектоидной, имеет более низкую критическую скорость превращения, чем малоуглеродистый аустенит, образовавшийся в той же стали при нагреве выше A_{C3} [26].

При ускоренном охлаждении высокоуглеродистый аустенит может превращаться в бейнит, придавая этому участку более высокую твердость.

При сварке малоуглеродистых сталей в ЗТВ сварных соединений на участке рекристаллизации возможно увеличение ударной вязкости металла.

С учетом того, что для металлобетонного контейнера с ОЯТ применяются кремнемарганцевые стали, рассмотрим особенности сварки этих сталей.

1.2.5. Особенности сварки кремнемарганцевых сталей

Кремнемарганцевые стали обладают удовлетворительной свариваемостью, достаточно большим пределом выносливости и малой склонностью к хрупкому разрушению, что обеспечивает надежную работу сварных конструкций в течение длительного времени. Однако их применение связано с преодолением ряда трудностей, возникающих при сварке. Прежде всего, необходимо формировать такую структуру, которая обеспечивала бы равнопрочность сварного соединения и основного металла, достаточно хорошие свойства при отрицательных температурах.

Малоуглеродистые кремнемарганцевые стали обладают низкой стойкостью к перегреву. Поэтому структура участка перегрева характеризуется крупным зерном аустенита.

В стали 17Г1С аустенит распадается с образованием мелкодисперсной перлитно-бейнитной структуры. Участок перегрева стали 10Г2С1 отличается более грубым строением тех же структурных составляющих. По границам бывшего аустенитного зерна выделяется доэвтектоидный феррит.

Участки полной перекристаллизации в сварных соединениях рассматриваемых сталей практически не различаются, и их структура является феррито-перлитной.

Зона неполной перекристаллизации характеризуется разномерностью и наличием участков с повышенной микротвердостью, достигающей до 350 кгс/мм². Отмеченные структурные особенности нагрева ЗТВ сварного соединения

характерны для широко применяемых режимов дуговой сварки плавлением под флюсом.

Кремний отрицательно влияет на свойства ЗТВ сварного соединения при нагреве до температуры, близкой к точке плавления стали. Термообработка, как правило, не приводит к устранению химической неоднородности и улучшению свойств стали.

Нормализация кремнемарганцевых сталей 09Г2С и 17ГС не оказывает существенного влияния на характеристики прочности и пластичности, лишь несколько повышает их сопротивляемость распространению трещин. После закалки по мере увеличения температуры отпуска стойкость сталей к хрупкому разрушению и особенно их сопротивляемость распространению трещин повышается.

Оптимальным режимом термического упрочнения сталей 09Г2С и 17ГС по комплексу свойств является закалка с отпуском при 650°C. [27] Установлено, что участок максимального перегрева термоупрочненных сталей обладает пониженной сопротивляемостью распространению трещин. Сопротивляемость участка перегрева хрупкому разрушению не зависит от исходного состояния стали. Так, при прочих равных условиях наибольшее охрупчивание стали отмечается как в нормализованном, так и в горячекатаном состоянии.

При сварке горячекатаной и нормализованной стали критическая температура перехода в хрупкое состояние составляет минус 10°C ÷ минус 20°C, а при сварке термоупрочненной - минус 40°C ÷ минус 55°C.

Повышение скорости охлаждения положительно влияет на показатели сопротивляемости хрупкому разрушению и прочность околошовной зоны сварных соединений термоупрочненных кремнемарганцевых сталей. Увеличение скорости охлаждения в интервале температур наименьшей устойчивости аустенита и уменьшение длительности пребывания при этих температурах обеспечивает в ЗТВ сварного соединения сопротивляемость стали хрупкому разрушению примерно на уровне основного термоупрочненного металла.

Температура хрупкости ЗТВ сварного соединения зависит от природы микролегирования сталей. Исследовав влияние ниобия, ванадия и алюминия на вязкость металла ЗТВ сварного соединения было установлено [10], что по степени повышения критической температуры хрупкости металла участки крупного зерна (участки перегрева) стали располагаются в такой последовательности: ванадиевые, не содержащие легирующих добавок, ниобиевые и ниобиево-ванадиевые.

Исследования [27] показали, что кратковременный отпуск при 400–600°C (выдержка 2 мин/мм сечения) с последующим охлаждением на воздухе оказывает незначительно влияние на величину ударной вязкости сварных соединений. Вязкость ЗТВ сварного соединения улучшается лишь при нагреве до 800°C и выше. Металл шва в этом случае имеет высокие значения ударной вязкости.

При дальнейшем повышении температуры нагрева резко уменьшается вязкость не только сварного соединения, но и основного металла. Увеличение выдержки при 400–600°C незначительно сказывается на величине ударной вязкости основного металла и сварных соединений.

После нагрева до 500–600°C структура участка перегрева представляет собой феррит и продукты отпуска бейнита или мартенсита. При нагреве до 800–850°C появляется перлитная составляющая. Нагрев в интервале 900÷1100°C обеспечивает при охлаждении формирование в основном металле и ЗТВ сварного соединения равномерной феррито-перлитной структуры. Повышение температуры нагрева выше 1100°C приводит при последующем охлаждении на воздухе к резкому увеличению размера зерна, уменьшению содержания перлита и образованию некоторого количества бейнитной и мартенситной структуры.

С увеличением степени легированности стали и повышением интенсивности охлаждения металла при сварке в структуре металла ЗТВ возрастает содержание бейнитной или даже мартенситной составляющей. Это способствует повышению твердости и хрупкости металла в ЗТВ сварных соединений.

Образование бейнитно-мартенситных участков в сочетании с наводороживанием при сварке и высоким уровнем остаточных сварочных напряжений может привести к образованию холодных трещин при сварке сталей такого типа. Поскольку увеличение погонной энергии может явиться причиной снижения сопротивления сварных соединений хрупкому разрушению, общепринятая технология основана на применении сварки с ограничением погонной энергии [30], а также послесварочной термической обработки. В тоже время не установлены оптимальные режимы послесварочного отпуска, позволяющие повысить хладостойкость сварных соединений.

Для объяснения природы охрупчивания сталей перлитного класса рассмотрим анализ кинетики образования карбидов цементитного типа.

1.2.6 Анализ кинетики образования карбидов цементитного типа

Известно, что распад мартенсита при нагреве закаленной углеродистой стали происходит по двухступенчатой схеме, сопровождаясь выделением различных избыточных фаз [31]. На первой стадии происходит выделение ϵ -карбида, а на второй – образование цементита. Термодинамический расчет растворимости карбидов в феррите показал, что при температурах до 227°C более устойчивой фазой является Fe_2C , а не цементит. При этом карбид Fe_2C имеет две модификации – низкотемпературную (ϵ) с гексагональной решеткой (так называемый карбид Хофера) и высокотемпературную (χ) с моноклинной решеткой (карбид Хэгга). Поэтому следует ожидать, что выделение карбидов при распаде пересыщенных твердых растворов углерода в железе при повышении температуры будет происходить в следующем порядке: $\epsilon \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ или $\epsilon\text{-}\chi \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$. До 200°C выделившийся карбид Fe_2C не будет претерпевать дальнейших изменений, так как при этих температурах этот карбид является термодинамически более устойчивым. Структурные исследования надежно выявляют наличие только двух карбидов, а именно ϵ -карбида и цементита [32].

Подробное рассмотрение природы карбидных превращений при отпуске проведено М.П. Усиковым [33] и Ю.И. Устиновщиковым [16]. Рассмотренным стадиям отпуска предшествуют еще и другие процессы, протекающие при более низких температурах – комнатной и ниже [34]. Эти начальные процессы в углеродистом мартенсите, строго говоря, нельзя отнести к реакциям распада, так как в результате их протекания не происходит выделения избыточных фаз, а наблюдается лишь перераспределение атомов и соответственно некоторое понижение энергии Гиббса твердого раствора. Можно отметить три реакции процесса перераспределения углерода.

Согласно первой реакции протекают процессы перераспределения углерода, приводящие к увеличению параметра решетки при уменьшении степени тетрагональности решетки. В этом случае атомы углерода располагаются в междоузлиях.

Характерным для металлов с ОЦК - кристаллической решеткой являются сильное взаимодействие атомов внедрения с дефектами структуры. Анализ равновесного распределения атомов углерода в растворе с энергетически различными междоузлиями показал, что если в мартенсит, в котором уже завершились процессы перехода атомов углерода к дефектам, образовавшимся в процессе мартенситного превращения, ввести свежие дефекты, то процессы миграции углерода возобновятся. Это явление, называемое деформационным старением, наблюдается всегда, когда в растворе имеются «свободный» углерод и «свежие» дефекты. Постепенное затухание деформационного старения происходит по мере выделения углерода из раствора в карбидную фазу [35].

При температурах ниже комнатной (при -18°C) обнаружилась зависимость теплового эффекта от природы легирующего элемента. Оказалось, что тепловые эффекты в марганцевых сталях приблизительно на 100 Дж/моль превышают соответствующие величины для нелегированной высокоуглеродистой, никелевых и хромистых сталей. Высказано предположение, что в марганцевых

сталей наряду с процессом перераспределения углерода имеет место образование ϵ -карбида.

Считается, что основная причина снижения хладостойкости сталей вызвана ОЦК решеткой феррита.

Известно, что металлы и сплавы с ОЦК и ГПУ - решетками имеют склонность к хладноломки [17], в то время как металлы и сплавы с ГЦК решеткой – отличаются хладостойкостью.

Предполагалось, что хладноломкость феррита, имеющего ОЦК решетку, связана с малым количеством плоскостей скольжения, затрудняющих перемещение дислокаций.

Однако в [15] показано, что в ОЦК - решетке скольжение осуществляется по плоскостям $\{110\}$ и $\{112\}$, количество которых в 3 раза больше (36), чем в ГЦК решетке (12). Следовательно, точка зрения, объясняющая возможность снижения хладостойкости вследствие наличия в стали ОЦК - решетки, имеющей повышенное количество плоскостей скольжения, не объясняет причины охрупчивания сталей перлитного и мартенситного класса.

В [36] исследовалась хладостойкость стали, содержащей 0,005% углерода. Установлено, что ударные образцы, изготовленные из этой стали и испытанные при температуре минус 100°C, деформировались при изгибе, не разрушаясь. В [36] исследовалась хладостойкость монокристалла особо чистого железа зонной плавки. Было показано, что особо чистый феррит хладостоек до минус 269 °C.

При проведении дополнительного отпуска после термического улучшения начиная с 200°C [37 - 40], выделяются мелкодисперсные карбиды цементитного типа. Большая плотность выделившихся карбидов, малое расстояния между карбидами, затрудняет перемещение дислокаций, что приводит к охрупчиванию стали.

1.3. Принципы легирования высокопрочных мартенситно-старееющих сталей

Поскольку одним из перспективных материалов для герметизации контейнеров является мартенситно-старееющая сталь, в диссертации рассмотрены вопросы перспективности ее применения.

Для выявления механизма старения мартенситно-старееющих сталей рассмотрим их принципы легирования. Упрочнение мартенситно-старееющих сталей достигается в два этапа: получение мартенситной структуры и последующий отпуск (старение) мартенсита.

Упрочнение мартенситно-старееющих сталей в значительной мере связано с выделением упрочняющих фаз таких как: NiTi , Ni_3Ti , Ni_3Mo , $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_2\text{Mo}$ [41, 42]. Поэтому, основными легирующими элементами являются: Ni, Ti, Mo, Al. Как отмечают авторы работ [42, 24], оптимальным содержанием Ni в высокопрочных мартенситно-старееющих сталях соответствует 17...20%, с введением Co в сталь количество Ni уменьшают до 15...17%. Это вызвано тем, что Ni при сверхдопустимом содержании способствует образованию аустенита, уменьшающей прочность материала [43].

Одним из основных легирующих элементов мартенситно-старееющих сталей является молибден [44,45]. В мартенситно-старееющих сталях максимальное количество молибдена обычно составляет 5%. Авторы многих работ [43, 46, 47, 44, 45] наряду с упрочняющими фазами Ni_3Ti и Ni_3Al считают также и фазу Лавеса $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_2\text{Mo}$. В то же время, известно, что фаза Лавеса слабо упрочняет сталь: так, фактор размерного несоответствия (характеризующий степень упрочнения) для этой фазы составляет 10,2%, в то время как у фазы Ni_3Ti и Ni_3Al этот фактор составляет 16,9 и 15,3% соответственно [22]. Однако практически все мартенситно-содержащие стали содержат молибден [48, 45]. Объяснить это можно тем, что молибден снижает охрупчивание стали при старении, аналогично влиянию молибдена при устранении отпускной хрупкости низколе-

гированных конструкционных сталей [45]. Положительное влияние молибдена на устранение отпускной хрупкости вызвано тем, что молибден способствует равномерному распределению карбонитридов по зерну и уменьшает их выделение по границам, вследствие значительной поверхностной активности по отношению к железу, что обеспечивает вязкость стали при высоком пределе прочности [48]. В работе [45] указывается, что причиной охрупчивания мартенситно-старееющих сталей, содержащих титан, является образование дискообразных выделений Ni_3Ti . Молибден не только не способствует выделению карбонитридов внутри зерна, но и изменяет дискообразную форму интерметаллидов (способствующих трещинообразованию) на сферическую.

Согласно литературным данным [44], в мартенситно-старееющих сталях молибден вводится в количество 3...5%. При этом уменьшение легирования стали молибденом (до 3%) вызвано тем, что он резко понижает мартенситную точку, и без обработки холодом в стали остается большое количество аустенита, снижающего ее прочность [45].

Одним из путей устранения остаточного аустенита в мартенситно-старееющих сталях после закалки является введение в сталь кобальта от 8...16%. Кобальт благоприятно влияет на свойства стали. Аналогично никелю кобальт увеличивает подвижность дислокации с атомами внедрения, облегчает протекание пластической деформации при низких температурах и уменьшает склонность стали к хрупкому разрушению [47]. Кобальт незначительно увеличивает прочность матрицы мартенситно-старееющих сталей, и приводит к существенному упрочнению сплавов, содержащих молибден [49]. Высказано предположение, что кобальт при содержании $\approx 10\%$ и более вызывает упорядочение матрицы и, тем самым, способствует упрочнению стали [50].

Это предположение подтверждается авторами ряда работ [51–54]. Так, в работе [51], по данным электроннографического анализа установлено, что при введении кобальта в мартенситно-старееющую сталь во время низкотемпературного старения при температуре $\sim 440^\circ\text{C}$ развивается процесс образования гомо-

генно зарождающихся неоднородностей, переходящих в выделения с упорядоченным расположением атомов Мо. Выделения имеют несколько искаженную ОЦК решетку, близкую к решетке гексагональной ω -фазы. При увеличении температуры выделения упорядоченной ω -фазы переходят в более равновесную интерметаллидную фазу $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_2 \text{Mo}$.

Введение кобальта в мартенситно-стареющую сталь ускоряет также и процесс старения [55], при этом возрастает объемная доля выделения упорядоченной фазы и увеличивается их дисперсность [56]. В сплавах с железом кобальт принадлежит к немногим элементам, которые повышают температуру перехода в аустенитное состояние. Кобальт уменьшает содержание аустенита после закалки, задерживает рост зерна при нагревании и уменьшает чувствительность к перегреву, в результате чего стали с кобальтом имеют расширенный интервал температур закалки.

Одним из упрочнителей в мартенситно-стареющих сталях является титан. Титан в присутствии никеля при старении образует интерметаллидные фазы NiTi и Ni_3Ti . При содержании углерода более 0,03%, при медленном охлаждении после нагрева под закалку, титан может приводить к тепловому охрупчиванию стали из-за выделения по границам зерен карбидов и карбонитридов титана TiC и $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$.

Для устранения тепловой хрупкости предлагается [57,59] уменьшать содержание Ti до 0,5%. Как правило, в мартенситно-стареющих сталях количество титана составляет 0,6...1,2%. С увеличением количества титана возрастает прочность и понижается пластичность стали [58].

Наряду с легирующими элементами на упрочнение и охрупчивание мартенситно-стареющих сталей оказывают влияние и примеси.

Существенна зависимость стабильности оптимальных свойств от чистоты стали по вредным примесям и газам: C , S , O_2 , H_2 , N_2 . Так, увеличение содержания углерода с 0,02 до 0,17% не влияет на величину предела прочности стали в закаленном состоянии, а снижает относительное удлинение, относительное

сужение и, в особенности, ударную вязкость. В состаренном состоянии наряду со снижением пластических свойств (с увеличением углерода) уменьшаются и прочностные свойства. Снижение механических свойств мартенситно-старящихся сталей вызвано тем, что углерод, взаимодействуя с титаном, образует большое количество карбидов и карбонитридов титана [60, 61]. Недостаточная чистота стали по вредным примесям и газам, выделения по границам зерен карбонитридов и сульфидов титана могут значительно снижать механические свойства. Поэтому для деталей ответственного назначения производят плавку металла в вакууме на очень чистых шихтовых материалах, при тщательном соблюдении технологии выплавки.

Наряду со снижением механических свойств, вследствие загрязнений стали, на охрупчивание мартенситно-старящихся сталей оказывает влияние микросегрегация примесей [62]. При этом наблюдается и ликвация никеля, молибдена и титана [63] в процессе затвердевания. Для устранения анизотропии механических свойств, вызванной ликвацией легирующих элементов, используются следующие технологические приемы: гомогенизационный отжиг при температуре 1200...1300°С, горячая деформация с большой степенью укова и быстрое охлаждение поковок; трехкратная перекристаллизация при температуре 900...950°С, охлаждение на воздухе [62,63].

1.3.1. Природа упрочнения и охрупчивания мартенситно-старящихся сталей

В настоящее время имеется несколько гипотез по механизму старения мартенситно-старящихся сталей. Так, В.К. Кондратов и А.И. Скворцов [64] предполагают, что на начальных стадиях старения образуются некогерентные выделения упрочняющих фаз, так как их кристаллическая гексагональная плотноупакованная решетка (ГПУ) сильно отличается от структуры α -матрицы. А.Ф. Еднерал и М.Д. Перкас [65] обнаружили, что большинство выделений упрочняющих фаз располагается на дислокациях. Они сделали предположение, что в мартенситно-старящихся сталях выделяющиеся фазы зарождаются

гетерогенно. Аналогичная концепция предложена в работе [64]. М.Д. Перкас и В.М. Кардонский отмечают [66] сложность в исследовании начальных стадий старения с помощью электронного микроскопа. Авторы этой работы сложность электронно-микроскопического исследования объясняют тем, что исходный сплав имеет искаженную мартенситную структуру и контраст от дислокаций затрудняет выявление выделений. При этом из-за малого размера выделений, картина микродифракций не дает дополнительной информации вследствие слабости отражений новой фазы. Наиболее достоверные данные ими были получены при изучении структуры при сравнительно высоких температурах ($\geq 480^\circ\text{C}$). Они считают, что старение в интервале температур $400\text{...}500^\circ\text{C}$ сопровождается формированием фазы с ГПУ решеткой, вероятно, соответствующей составу $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Ni}, \text{Mo})$. Авторы работы [65] отмечают, что в большинстве своем частицы упрочняющей фазы зарождаются гомогенно, то есть вне связи с дислокациями. Они считают, что образование на ранних стадиях старения частиц нестабильной фазы более выгодно, чем образование стабильного интерметаллида.

В работе [67] указывается, что при старении мартенситно-стареющих сталей образуются два типа частиц: Ni_3Ti с неупорядоченной ГПУ структурой и примерно равновесные фазы Лавеса Fe_2Mo . Обе структуры когерентно связаны с матрицей. При распаде мартенсита образование ГПУ фазы происходит быстрее, чем выделенной фазы Лавеса. Сделано предположение о невозможности образования зародыша с ГПУ структурой на дефекте упаковки. Авторы отмечают, что в стали Н18К9М5Т при температуре 500°C и выдержке 1 час образуются выделения с очень малым размером 20\AA , при выдержке 20 часов – выделения имели форму игл и размеры 30\AA на 250\AA .

Авторы работ [68, 60] также отмечают, упрочнение мартенситно-стареющих сталей происходит в начальной стадии старения, вследствие выделения упрочняющих фаз когерентных матриц.

Как видно из рассмотренных работ, имеются противоречивые мнения о когерентном и некогерентном выделении упрочняющих фаз.

В то же время имеются противоречивые данные и о кинетике роста этих фаз. Так, в работах [61, 69, 62] отмечается, что процессы распада мартенсита в стали H18K9MT происходит без инкубационного периода с большой скоростью в начальный момент изотермической выдержки. При этом, как отмечается в работе [69], 15 секунд выдержки достаточно, чтобы произошло увеличение твердости и коэрцитивной силы.

Авторы работы [70, 71] утверждают, что старение мартенсита является сложным процессом и протекает в несколько стадий.

Авторы работы [72] сообщают, что выделению интерметаллидов Ni_3Ti и Fe_2Mo при старении мартенситно-старееющих сталей предшествует образование зон: в первом случае – с упорядоченной структурой, во втором – с ГПУ решеткой.

А.Ф. Еднерал и М.Д. Перкас [70], исследовавшие кинетику старения мартенсита сплавов Fe–Ni–Co, отмечают две стадии распада твердого раствора замещения. При этом на первой стадии происходит быстрое перераспределение относительно больших по размеру атомов молибдена с образованием атмосфер около краевых дислокаций кристаллов, а на второй стадии выделяются частицы упрочняющей фазы, что приводит к основному изменению механических и физических свойств. Они также подчеркивают, что быстро протекающий при нагреве процесс перераспределения растворенных атомов замещения в поле упругих искажений, создаваемых дислокационной структурой и приводящей к образованию концентрированных неоднородностей, является характерной стадией распада твердого раствора мартенситно-старееющих сталей.

Авторы работы [61] сообщают, что для процесса старения мартенситно-старееющих сталей характерно чрезвычайно быстрое изменение свойств в начальный период. Энергия активации на этой стадии старения при температуре 400...500°C близка к нулю. Этот факт, а также снижение ширины ди-

фракционной линии (211), связаны с протеканием процесса возврата, а резкое снижение электросопротивления указывает на одновременное начало распада. Старение мартенситно-старяющихся сталей при 400...500°C протекает в две стадии. Резкое изменение свойств на первой стадии авторы связывают с протеканием процесса возврата и образования сегрегаций атомов легирующих элементов в узлах дислокационной сетки. На второй стадии происходит плавное изменение свойств, связанное с диффузией атомов на относительно большие расстояния и выделением когерентных частиц избыточных фаз.

С этими данными согласуются результаты исследования механизма упрочнения мартенситно-старяющихся сталей, сообщенные в работе [71]. В. Б. Спиридонов отмечает, что на первой стадии старения происходит дрейф атомов к дислокации в поле напряжений последних с образованием сегрегатов из Al, Ti, Mo. Энергия дефекта упаковки понижается и происходит расщепление дислокации. Формирование атмосфер и расщепление дислокации соответствует первой стадии изменения свойств. После того, как расщепление дислокации приведет к возникновению устойчивых двумерных зародышей, начинается их рост в третьем изменении, что соответствует второй стадии изменения свойств. Происходит дальнейший рост прочностных характеристик. Это повышение прочностных характеристик происходит до некоторого критического размера частиц, при повышении которого нарушается когерентная связь частиц с матрицей, и начинают протекать процессы, приводящие к коагуляции частиц и уменьшению плотности дислокаций. Первоначальная плотность дислокаций составляет $10^{10} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Сравнивая результаты работы В.Б. Спиридонова с концепцией А.М. Паршина [73], А. Келли и Р. Никлсона [74], можно видеть их общность взглядов на кинетику процесса старения: так А.М. Паршин считает, что первоначально в процессе старения должны образоваться сегрегаты (как видно, по данным В.Б. Спиридонова, образуются сегрегаты из Al, Ti, Mo), а также двумерные и трехмерные зоны Гинье–Престона–Багаряцкого (В.Б. Спиридонов отмечает образование двух-и трехмерных зароды-

шей). Затем А.М. Паршин указывает, что после образования зон Гинье–Престона–Багаряцкого должны образоваться когерентные, а затем и некогерентные фазы, что также отмечает в своей работе В.Б. Спиридонов. Многостадийность процесса старения была отмечена также авторами работы [75, 76]. Так, авторы работы [76] считают, что в начальной стадии старения мартенситно-старяющихся сталей образуются сегрегаты или зоны, обогащенные атомами легирующих элементов, которые служат зародышами выделяющихся фаз. Это заключение было сделано на основании полученных данных по исследованию микроструктуры мартенситно-старяющихся сталей. Авторы указывают, что после нагрева до 400...450°C структура кристаллов мартенсита (с 8...18% Ni) не изменяется, однако после нагрева при этих температурах уже наблюдается значительное упрочнение сплавов.

Аналогичная картина изменения твердости, без существенного видимого изменения структуры, была обнаружена В.М. Кардонским и М.Д. Перкасом [77] при исследовании мартенсита сплава Fe-Ni-W. Так, после 1 часа выдержки при температуре 400...500°C твердость возросла на 180 HV, однако упрочняющей фазы обнаружено не было, и лишь после 9 часов выдержки при 500°C в некоторых участках мартенсита обнаруживаются выделения в виде пластинок толщиной 30Å и длиной 150Å.

Авторы работы [71] по исследованию теплоемкости установили, что первая стадия старения для мартенситно-старяющейся стали H20ТЮ соответствует 200...350°C (об этом также можно судить по аналогичному изменению электросопротивления в интервале температур 250...350°C). Вторая стадия реализуется при 450°C в течение часа. Рентгеноструктурным анализом было установлено, что в температурной области протекания 2-й и 3-й стадии процесса старения стали H20ТЮ наблюдаются дополнительные линии, характерные для фазы Ni₃Ti. Частицы интерметаллидов наблюдаются при старении в области температур 500...550°C. Расположение частиц говорит об их связи с дислокациями. Авторы работы [77] обнаружили в области температур 380...460°C– повышение

значения теплоемкости, происходящее с поглощением тепла. Этот эффект они связывают с растворением метастабильных продуктов, образовавшихся на 1-й и 2-й стадиях. Интересно отметить, что в мартенситно-старееющих сталях Н18М5, Н16К15М5, в которых происходит упрочнение за счет выделения фаз Ni_3Mo и фазы Лавеса Fe_2Mo , эффект возврата обнаруживается при более высокой температуре (520°C) [77, 78, 53], чем в мартенситно-старееющей стали Н20ТЮ. Это говорит о том, что энергетические связи Mo с Ni и Fe превышают энергетические связи Ti с Ni .

В работе [79] установлено, что в стали Н18К9М5Т после старения при 440°C в течение 4 часов при более низкой прочности, по сравнению с ее максимальным значением ($500\dots550^\circ\text{C}$), наблюдается аномально низкая ударная вязкость, определенная на образцах с усталостной трещиной. В работе [80] сообщается, что параметр вязкости разрушения K_{Ic} для стали Н18К14М3Т2 намного выше после старения при температуре 475°C , чем при 400°C . Согласно [114], можно считать, что снижение ударной вязкости вызвано образованием зон Гинье–Престона–Багаряцкого. Р.Д. Зайцева и М.Д. Перкас [80] отмечают, что более низкая ударная вязкость указанных сталей при температурах $400\dots440^\circ\text{C}$ обусловлена образованием обогащенных зон и присутствием когерентных или частично когерентных выделений, приводящих к возникновению значительных локальных искажений кристаллической решетки. На этой стадии старения, по мнению авторов, частицы имеют размер $30\dots40\text{\AA}$.

Г.А. Филиппов, В.И. Саррак и М.Д. Перкас [81] обнаружили явление замедленного разрушения мартенситно-старееющей стали, содержащей водород. Так, было установлено, что при механических испытаниях образцов со скоростью 10^{-3}c^{-1} (две минуты) относительное сужение образца составило 60%, а при скорости нагружения 10^{-5}c^{-1} (100 минут) – снизилось до 8%. Причем уменьшение обнаружено только на образцах, подвергавшихся старению в диапазоне температур от 420 до 450°C . Выше и ниже этого диапа-

зона температур явление задержанного разрушения в мартенситно-старяющих сталях не наблюдалось [82].

Аналогичное явление в мартенситно-старяющей стали H17K10H10M5T было обнаружено авторами работы [83]. Авторы отмечают, что замедленное разрушение связано с миграцией водорода к когерентным выделениям упрочняющей фазы. Явление замедленного разрушения было обнаружено и на стали H17K12H5T.

Авторы работы [82] с помощью электронно-микроскопического исследования установили, что после одного часа выдержки при температуре 350...400°C наблюдается образование концентрационных неоднородностей, и при температуре 400...430°C, для которой характерно резкое охрупчивание (и той же выдержке), обнаружены чрезвычайно мелкие выделения. Дифракционная картина выделений характерна для гексагональной фазы Ni₃Ti. Количество водорода в стали составляло $2 \times 10^{-4}\%$.

Снижение эффекта замедленного разрушения авторы работы [83] связывают с тем, что при увеличении температуры свыше 450°C увеличивается количество Ti в твердом растворе, вследствие чего водород оказывается связанным.

Для устранения замедленного разрушения мартенситно-старяющих сталей авторы работ [85, 86] предлагают проводить перед старением термодинамическую обработку для получения в структуре от 5 до 20% остаточного аустенита, а авторы [109] предлагают проводить старение под напряжением. В результате старения под напряжением, за счет перемещения дислокаций, снимаются пиковые микронапряжения и повышается вязкость стали [42, 61].

В связи с тем, что остаточный аустенит оказывает положительное влияние на устранение замедленного разрушения, целесообразно более подробно рассмотреть природу образования и распада аустенита.

1.3.2. Природа образования и распада аустенита в мартенситно-старееющих сталях

В литературе [877, 88] сообщается, что в процессе старения наряду с выделением фазы Ni_3Ti и Fe_2Mo имеет место образование аустенита. При этом, как указано в этих работах, повышение температуры отпуска стали H18K9M5T до 625°C вызывает появление в сплаве до 30% остаточного аустенита. Причиной стабилизации аустенита в мартенситно-старееющих сталях в интервале $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения является, главным образом, перераспределение легирующих элементов (обогащение аустенита Ni) и понижение мартенситной точки. В работе [88] указывается на то, что образование большого количества аустенита до 30...40% после кратковременного нагрева при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении не разупрочняет сталь H18K9M5T. Разупрочнение при длительной выдержке в $\gamma \rightarrow \alpha$ области объясняется перестаривание α - матрицы. Возможно, при этом так же разупрочняется аустенит. Наличие в структуре большого количества дислокаций в аустените после нагрева до температур $720...820^\circ\text{C}$ наследуется мартенситом, сохраняясь после низкотемпературного старения до 500°C , и исчезает после высокотемпературного старения при 530°C .

Максимальное количество остаточного аустенита 65% было обнаружено при старении стали H18K9M5T при температуре 630°C [89]. Старение при температуре 680°C приводит к уменьшению количества остаточного аустенита, по сравнению со старением при 630°C из-за частичного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения.

В работе [90] сообщается, что при старении стали H18K9M5T в интервале температур $\gamma \rightarrow \alpha$ образуется аустенит, обогащенный никелем до 25...35% и обедненный кобальтом по сравнению со средним содержанием. Аустенит магнитен за счет обогащения Ni. Увеличение содержания никеля снижает мартенситную точку на 20°C . При исследовании $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения [91] обнаружены аномалии в увеличении длины образцов, несмотря на уменьшение удельного объема, связанного

превращением. Аномалия объясняется перестройкой $\langle 110 \rangle_\alpha$ в преобладающую текстуру $\langle 111 \rangle_\alpha$ при кристаллографическом упорядоченном превращении. Эти аномалии авторы связывают со сдвиговым дилатометрическим упорядочением: аустенит, полученный при нагреве до 770°C , имеет текстуру $\langle 111 \rangle + \langle 211 \rangle + \langle 100 \rangle$, превращается при охлаждении в мартенсит со структурой $\langle 110 \rangle$, совпадающей с исходной.

В работе [91] также проведено исследование по изменению структуры нагартованных образцов после высокотемпературного старения. Так, после нагрева нагартованных образцов до 650 , 700 и 770°C (сталь Н18К9М5Т) микроструктуры стали имели ярко выраженный волокнистый характер. Микроструктура образца, нагретого до 860°C , резко отличалась от исследуемых структур. Она имела чрезвычайно мелкозернистое строение при полном отсутствии волокнистости.

В то же время, по данным [92], отмечается, что при нагреве до температур $800\text{--}950^\circ\text{C}$ наблюдается восстановление исходной крупнозернистой структуры, а выше 950°C происходит полная замена крупного восстановленного зерна новым, более мелким. Деформационное старение не оказывает значительного влияния, как на увеличение прочности, так и снижение пластических свойств [93, 94]. Так, если после деформации мартенсита на 55% прочность стали возросла на 130 МПа, то после деформационного старения прирост прочности (по сравнению со старением не нагартованных образцов) [94] составил всего лишь 160 МПа. Не оказывая значительного влияния на прочность материала, деформация резко ускоряет процесс старения мартенситно-стареющих сталей [95, 96]. Так, если в недеформированном материале наибольшее упрочнение было достигнуто при температуре 500°C и выдержке 1 час (сталь Н18К8М6Т), то после деформации на 60% и старения при той же температуре, максимум прочности был достигнут уже через 5 минут.

М.Д. Перкас считает, что упрочнение двухфазных сплавов намного выше, чем однофазных, поэтому наиболее целесообразно деформировать изделия из

мартенситно-старееющих сталей после предварительного старения. Так, после старения и последующей деформации состаренного мартенсита на 60% удалось повысить прочность стали H16K7M5T на 650 МПа [97], а при старении той же стали и последующей деформации на 90% [98] прирост прочности составил 1000 МПа, однако, пластичность снизилась в два раза.

По данным [97], деформационное упрочнение стали H18K9M5T способствует повышению критериев прочности при двухосном растяжении. Существеннее всего этот эффект проявляется в случае окончательного старения и деформации, не превышающей 40%. Авторы работы [91] утверждают, что деформация снижает температуру рекристаллизации более чем на 100°C.

1.3.3. Методы упрочнения мартенситно-старееющих сталей

Одним из эффективных путей повышения прочности стали является объединение закалки и пластической деформации в один технологический цикл. Сущность этого метода заключается в том, что после закалки и низкого отпуска сталь подвергают пластической деформации, а затем проводят окончательный низкий отпуск. Исследованиям, связанным с деформационным упрочнением закаленных сталей, посвящено большое число работ [98, 97, 99, 100]. Согласно литературным данным [97, 101, 102], деформация мартенсита не должна превышать 5...10%, так как увеличение степени деформации приводит к ухудшению пластичности и вязкости. Это вызвано тем, что вследствие процессов взаимодействия дислокаций с атомами углерода [103, 104], уменьшается подвижность дислокаций, при этом также увеличивается и плотность дислокаций [104]. Так, например, в работе [105] показано, что растяжение стали до 3% приводит к увеличению предела прочности и предела текучести и уменьшает ударную вязкость КСТ на 25...30% и количество циклов при испытании на малоцикловую усталость в 30 раз.

Авторы работы [103] считают, что деформационное старение наиболее благоприятно для сталей, содержащих углерод в количестве от 0,15 до 0,35%.

По-видимому, поэтому применительно к мартенситно-старееющим сталям, содержащим не более 0,03...0,05% углерода, оно малоэффективно.

Другим путем повышения прочности мартенситно-старееющих сталей может служить высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) [94, 106–108]. В работе [108] показано, что деформация переохлажденного аустенита и последующее старение мартенсита приводит к упрочнению стали Н18К7М5Т на 150 МПа. ВТМО способствует также повышению пластичности, вязкости и усталостной прочности мартенситно-старееющих сталей [1098, 110]. По данным работы [107], в результате ВТМО ($t_{\text{деф}} - 1050^{\circ}\text{C}$), степень обжатия – 25%, старение $500^{\circ}\text{C} - 1$ час) значительно возрастает сопротивление малым пластическим деформациям коррозионно-стойких мартенситно-старееющих сталей (Х12Н2К5В6 и Х12К10В6). В тоже время, по данным Ю.В. Шахназарова и В.А. Масютина [111], исследовавших упрочнение стали 04Х14К13Н4М3Т (ЭП767), видно, что горячая деформация прокаткой по различным режимам стабилизирует аустенит (до 95%), что приводит к снижению прочности, поэтому применение ВТМО для упрочнения стали подобного состава малоэффективно.

Перспективным направлением по упрочнению мартенситно-старееющих сталей является старение под напряжением. По данным [64, 112–115], старение под напряжением приводит к повышению прочности и, в особенности, к повышению сопротивления малым пластическим деформациям. При этом в отличие от деформационного старения, старение под напряжением повышает также пластичность и ударную вязкость стали. Так, например, после старения под напряжением ударная вязкость охрупченных образцов из стали Н18К9М5Т повысилась в два раза [61]. Благоприятное воздействие старения под напряжением на прочностные и пластические свойства вызвано ускорением распада (выделения интерметаллидных фаз) и релаксацией внутренних микронапряжений.

Согласно данным работам [113, 116], процессы релаксации внутренних напряжений вызваны направленным диффузионным перераспределением

атомов в неоднородном поле напряжений и образованием атмосфер и скоплений атомов у дислокаций. Исходя из современных представлений о дефектах кристаллической решетки и наличия спектра критических напряжений начала движения дислокаций, Р.И. Гарбером, И.А. Гиндиным и И.М. Неклюдовым для релаксации локальных перенапряжений и залечивания структурных неоднородностей предложено проводить отжиг и старение металлов и изделий из них под медленно возрастающей нагрузкой в области деформации. Данный вид механико-термического воздействия получил название программного нагружения. При программном нагружении, благодаря медленно возрастающей нагрузке, с одной стороны, вскрывается весь спектр «слабых» мест, с другой – при определенной температуре и скорости деформации происходит упрочнение этих мест за счет диффузионного потока точечных дефектов и частичного перераспределения и закрепления дислокаций [113, 114].

Кроме диффузионной релаксации напряжений, существенную роль в снятии локальных перенапряжений играют процессы микропластической деформации – смещение отдельных дислокаций, их перераспределение в энергетически выгодные положения. В результате величины напряжений в релаксационных центрах становятся более близкими и во всем объеме устанавливается механически более однородная структура. Локальные концентрации напряжений у скопления дислокаций, в основном, ответственны за возникновение микротрещин. Их релаксация, благодаря взаимодействию дислокаций с атомами примесей, способствует повышению прочности и подавлению склонности к хрупкому разрушению [116].

В работе [117] также отмечается, что релаксацию микронапряжений можно получить за счет микропластических сдвигов, возникающих при нагружении материала в микроупругой области. Снижение микроискажений обнаруживается по изменению ширины рентгеновской интерференционной линии мартенсита.

О кинетике процесса, происходящего при отпуске под напряжением, можно судить по испытанию материала на ползучесть [115].

На основании анализа литературных данных можно видеть, что применительно к мартенситно-старееющим сталям наиболее благоприятный метод повышения прочностных свойств (с повышением также пластичности и ударной вязкости) является метод «старение под напряжением».

1.4. Постановка задачи

Как показали литературные данные, повышение хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов, используемых для ответственных изделий атомной техники, и, в частности, в контейнерах перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива в районах Крайнего Севера и Сибири, может быть достигнуто благодаря разработке оптимальных режимов термической обработки. Оптимальная технология термической обработки может позволить сформировать заданную структуру, что сможет обеспечить повышение сопротивления хрупкому разрушению материалов.

Это относится как к заготовкам - листовому прокату и поковкам, так и к сварным соединениям этих материалов.

Для ответственных изделий атомной техники применяются крепежные материалы, к которым предъявляются также повышенные требования по хладостойкости и критической температуре хрупкости. Так, для металлобетонного контейнера с ОЯТ, работоспособного при температуре -50°C , используются крепежные материалы, такие как стали мартенситного класса марки 38ХНЗМФА и коррозионно-стойкая сталь 07Х16Н4Б.

Проведенные эксперименты показали, что требуемая по КД хладостойкость этих сталей при температуре минус 50°C не обеспечивается. Поэтому возникла необходимость в разработке режимов термической обработки, обеспечивающих повышение хладостойкости стали до уровня требований КД.

Наиболее хладостойкими сталями мартенситного класса являются мартенситно-старееющие стали, которые могут быть использованы в конструкциях,

работающих при криогенных температурах. Эти стали могут быть применены для крепежных элементов, пружин, а также для герметизации конструкций ответственного назначения – тороидальных металлических уплотнений. Недостатком этих сталей является возможность потери размерной точности и повышенная эллиптичность тонкостенных конструкций после окончательной термической обработки – старения. Для устранения коробления необходимо проведение правки изделий. Однако в настоящее время такие режимы не разработаны, поэтому разработка соответствующих режимов правки мартенситно-старяющихся сталей также является важной и актуальной задачей.

Применение тороидальных металлических уплотнений вместо медных прокладок может значительно снизить нагрузку на болтовые соединения металлобетонного контейнера, в связи с этим целесообразно рассмотреть вопрос о замене медных прокладок на тороидальные металлические уплотнения из мартенситно-старяющейся стали, а также разработать конструкции уплотнений применительно к особенностям эксплуатации контейнеров для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива.

Оптимизация режимов термической обработки неразрывно связана с формированием необходимой структуры материала. С учетом инженерингового подхода к процессам структурообразования [17], с целью повышения хладостойкости рассматриваемых в работе сталей была проанализирована модель управления процессами структурообразования и формирования свойств материала применительно к исследуемым сталям (рис. 1.3).



Рисунок 1.3. – Применение метода инжиниринга с целью управления процессами структурообразования и формирования свойств материалов контейнера с ОЯТ. (Ю.П. Солнцев, Т.И. Титова [13] и автор).

Глава 2. ПОВЫШЕНИЕ ХЛАДОСТОЙКОСТИ ФЕРРИТО-ПЕРЛИТНЫХ СТАЛЕЙ

Низкоуглеродистые экономнолегированные кремнемарганцовистые феррито-перлитные стали широко применяются в качестве универсального конструкционного материала для мостов, сосудов давления и изделий морской техники, от материалов которых требуется хладостойкость при достаточной прочности. Так, например, хладостойкая феррито-перлитная сталь марки 09Г2СА-А была допущена для изготовления основных деталей транспортно-упаковочного контейнера с отработавшим ядерным топливом, работающего при температуре минус 50°C. Одной из причин использования стали 09Г2СА-А для контейнеров перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива (ТУК с ОЯТ) является то, что сталь обладает низкой наведенной радиационной активностью [118, 119].

ТУК с ОЯТ могут эксплуатироваться при отрицательных температурах, в связи с этим одним из основных технических требований, предъявляемых как к основному металлу, так и к металлу сварных соединений контейнера, является повышение сопротивляемости хрупкому разрушению [3, 84] при расчетной температуре минус 50°C.

Расчеты хрупкой прочности в соответствии с РД 10559-2000 [121, 122] показали, что безопасная эксплуатация ТУК с ОЯТ возможна при условии обеспечения энергоемкости разрушения основного металла и сварных соединений, обеспечивающих ударную вязкость при расчетной температуре –50°C не менее 29,4 Дж/см² на образцах с V-образным надрезом (11 тип по ГОСТ 9454-78).

Повышенные показатели сопротивляемости хрупкому разрушению основного металла ТУК – свариваемой стали феррито-перлитного класса марки 09Г2СА-А могут быть достигнуты за счет технологических мероприятий на стадии выплавки и изготовления полуфабрикатов (поковок в толщинах до 350мм и листового проката в толщинах от 10 до 160мм). К таким мероприятиям относятся: глубокая очистка металла от вредных примесей: серы, фосфора, мышьяка, свинца,

сурьмы, ограничение по содержанию углерода (до 0,1%) и азота (до 0,01%), модифицирование стали ванадием и ниобием и разработка специальных режимовковки и термической обработки [7, 123, 124, 125, 126, 127].

Это позволило не только предложить хладостойкую феррито-перлитную сталь, а также разработать технологииковки, прокатки и термической обработки листового проката и поковок из этой стали, обеспечивающие ее высокую хладостойкость при температуре минус 50°C. Хладостойкая феррито-перлитная сталь и технологии прокатки и термической обработки листового проката защищены патентами РФ [128–133].

Одним из путей повышения хладостойкости феррито-перлитных сталей является закалка крупногабаритных поковок в воде с получением неравновесного феррита и последующим высоким отпуском. Эта возможность ранее была отмечена в работе профессора А. С. Завьялова, который такой феррит назвал черновитом [34]. Г.Н. Филимонов показал, что на поковках валов Ø1000 мм из стали 25 за счет модифицирования и микролегирования, а также за счет замены нормализации на закалку в воде с последующим высоким отпуском [135] удалось повысить ударную вязкость в 5–7 раз.

С другой стороны, повышение хладостойкости основного металла и ЗТВ сварного соединения феррито-перлитных сталей может быть достигнуто за счет управления процессами коагуляции и сфероидизации третичного цементита.

Академиком А.Г. Гудцовым [136] было показано, что при закалке сталей с содержанием углерода 0,03 и 0,45% в воде при температуре ниже полиморфного превращения за счет растворения третичного цементита и нитридов может произойти повышение их твердости. На рисунке 2.1 показано изменение твердости стали 45, армко-железа и исследуемой стали 09Г2СА-А. Как видно из рисунка 2.1 при температурах ниже точки A_{c1c} с увеличением температуры нагрева, как для стали 45, армко-железа, так и исследуемой стали 09Г2СА-А происходит умеренное (до 400°C), далее более интенсивное увеличение твердости. При этом в интервале температур 20–700°C твердость возрастает на 20–30%.

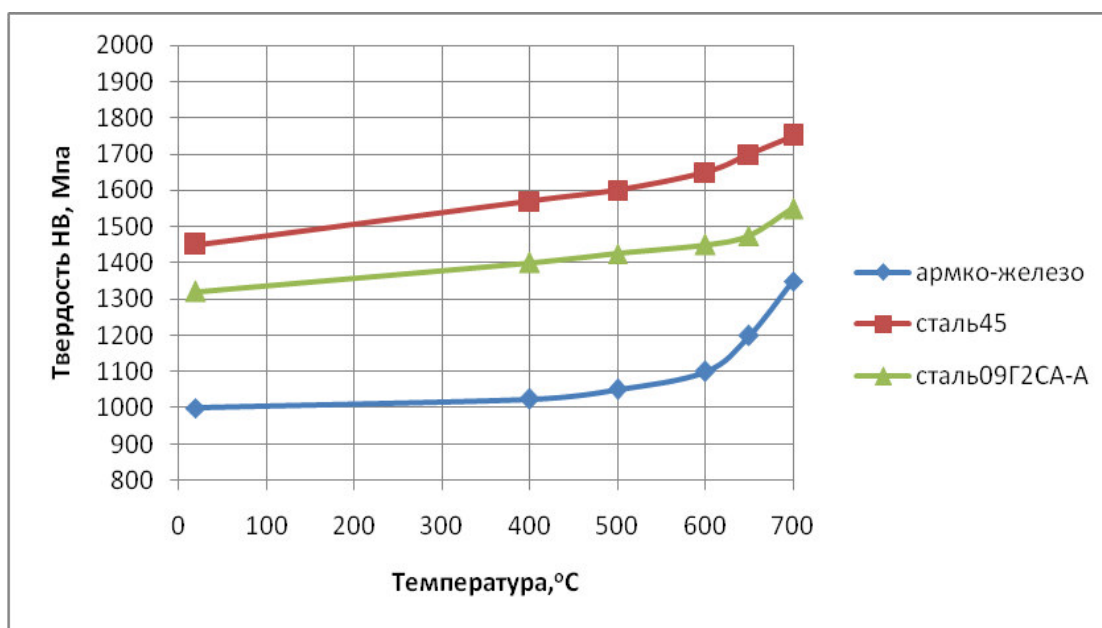


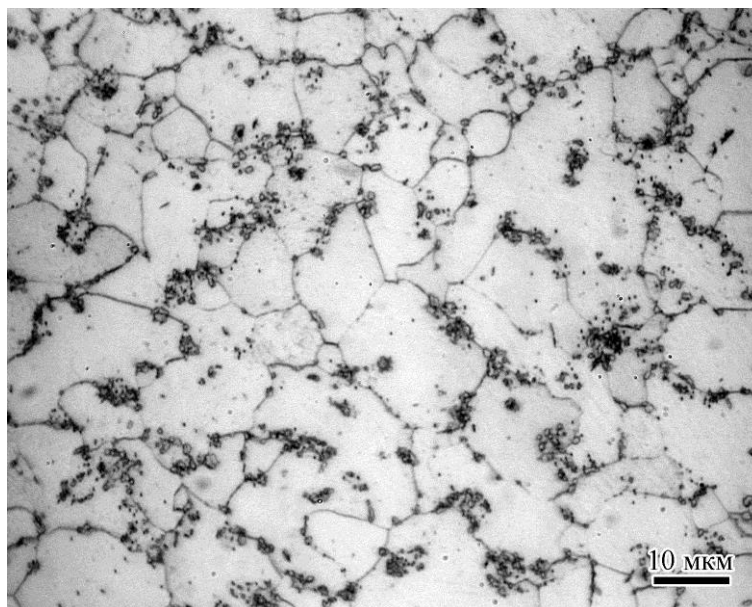
Рисунок 2.1—Изменение твердости сталей при температуре 20°С после охлаждения в воде от температур нагрева, лежащих ниже критического интервала.

С учетом того, что полуфабрикаты (поковки и листовой прокат) из стали 09Г2СА-А подвергаются закалке и высокому отпуску, а охлаждение при отпуске происходит на воздухе, можно ожидать, что после отпуска третичный цементит не успевает полностью выделиться.

Высокий отпуск способствует снятию закалочных напряжений, но вместе с тем охлаждение стали на воздухе после высокого отпуска и как следствие пересыщение феррита и возникновение предвыделений цементита создают напряжения в матрице и тем самым приводят к снижению хладостойкости стали. При проведении фактографических исследований изломов ударных образцов, вырезанных из поволоки стали 09Г2СА-А. Были обнаружены фасетки сколов с возмущениями от зон предвыделений, имеющих преимущественно округлую форму, размеры которых составляли ~ 1 мкм и мелкие карбиды размером до 0,05- 0,1 мкм.

Поэтому предполагалось, что проведение дополнительного отпуска после высокого отпуска должно способствовать выделению и коагуляции карбидной фазы и, следовательно, повышению хладостойкости стали. Для выявления данного эффекта была вырезана заготовка для образцов из верхней части

поковки, размеры которой составили - Ø1000 мм длиной 1200 мм из стали марки 09Г2СА-А. Металл подвергся двойной закалке при температуре 910 и 870°C с охлаждением в воде и последующему отпуску при температуре 670°C с охлаждением на воздухе. Микроструктура стали представлена на рисунке 2.2



x500

Рисунок 2.2- Микроструктура металла поковки из стали марки 09Г2СА-А.

Как видно из рисунка 2.2 структура стали состоит из α -фазы и карбидов цементитного типа.

Химический состав данной поковки представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1. – Химический состав исследуемой стали марки 09Г2СА-А

Содержание элементов, %												
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	V	Nb	Al	Ti	As	N
0,08	1,56	0,6	0,008	0,003	0,1	0,23	0,04	0,05	0,032	0,004	0,008	0,01

2.1. Исследование влияния температурно-временных параметров дополнительного отпуска на хладостойкость сталей

Исследовалась ударная вязкость образцов с V-образным надрезом при температуре минус 60°C, после дополнительного отпуска, выполненного в диапазоне температур от 200 до 550°C с шагом в 50°C. Длительность дополнительного отпуска составляла 3 час. Испытания проводились по 3-м образцам на каждый режим термической обработки. Результаты ударной вязкости представлены на рисунке 2.3 [155]. Как видно (рисунок 2.3), дополнительный отпуск, начиная с 200°C до 280°C, приводит к увеличению ударной вязкости. В диапазоне температур от 280°C до 350°C ударная вязкость снижается. При температуре 350°C ударная вязкость – минимальна. Дальнейшее повышение температуры дополнительного отпуска от 350°C до 450°C приводит к возрастанию ударной вязкости. При температурах дополнительного отпуска, превышающих 450°C, отмечается второй провал значений ударной вязкости. Минимальные значения ударной вязкости соответствуют температуре 500°C. При температуре 550°C ударная вязкость незначительно повышается.

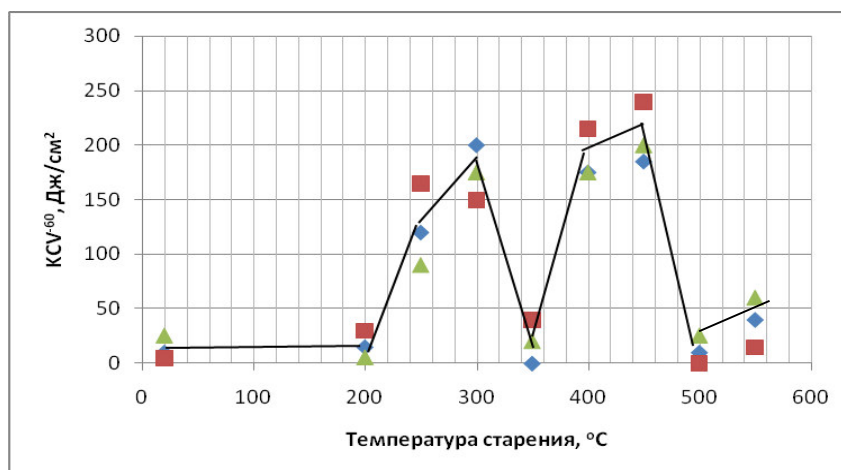


Рисунок 2.3 – Влияние температуры дополнительного отпуска с выдержкой 3 час. на ударную вязкость стали марки 09Г2СА-А, испытанной при температуре минус 60°C.

Аналогичные изменения ударной вязкости были обнаружены в работе [222] на стали ферритного класса, содержащей 0,016%С; 1,56%Si; 1,5%Mn и 1,02% Cr. Резкое снижение ударной вязкости автор [137] связывает с процессом выделения третичного цементита.

Для объяснения причины падения ударной вязкости после дополнительного отпуска при температуре 350°C и 500°C на стали марки 09Г2СА-А, был проведен фазовый рентгеноспектральный микроанализ.

2.2. Рентгеноспектральный микроанализ карбидных фаз

Методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) были изучены карбиды, их химический состав, а также химический состав основы – ферритной матрицы. Углерод определялся полуколичественно, так как РСМА не позволяет качественно определять содержание углерода в упрочняющих фазах.

Исследования проводились по карбидной фазе и матрице образцов после термического улучшения и дополнительных отпусков.

Электронное изображение образца после дополнительного отпуска при температуре 350°C представлено на рисунке 2.4

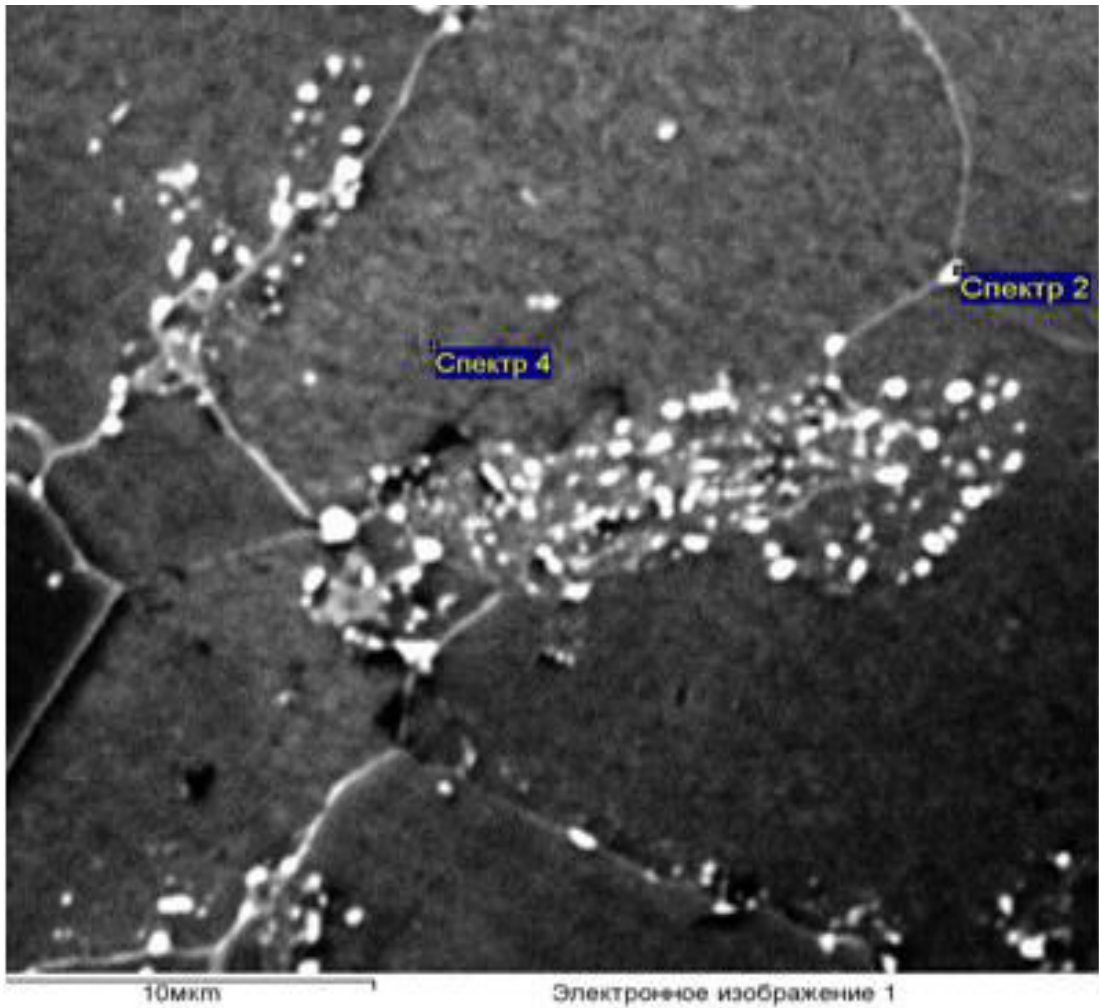


Рисунок 2.4 - Электронное изображение тонкой структуры образца после дополнительного отпуска, выполненного при температуре 350°C.

Как видно из рисунка 2.5 основной размер карбидов составил около 0,05-0,15мкм,

Таблица 2.2. Химический состав карбидов и основного металла, определенный на образцах после дополнительного отпуска при температуре 350°C

Спектр	C, %	Si, %	Mn, %	Fe
Спектр 2	5,8	0,79	1,65	основа
Спектр 4	мало	0,61	1,04	основа

Из таблицы 2.2 видно, что в составе карбида имеется кремний и марганец, и он представляет карбид цементитного типа.

На рисунке 2.5 представлена тонкая структура образца, полученного после дополнительного отпуска при температуре 500°C.

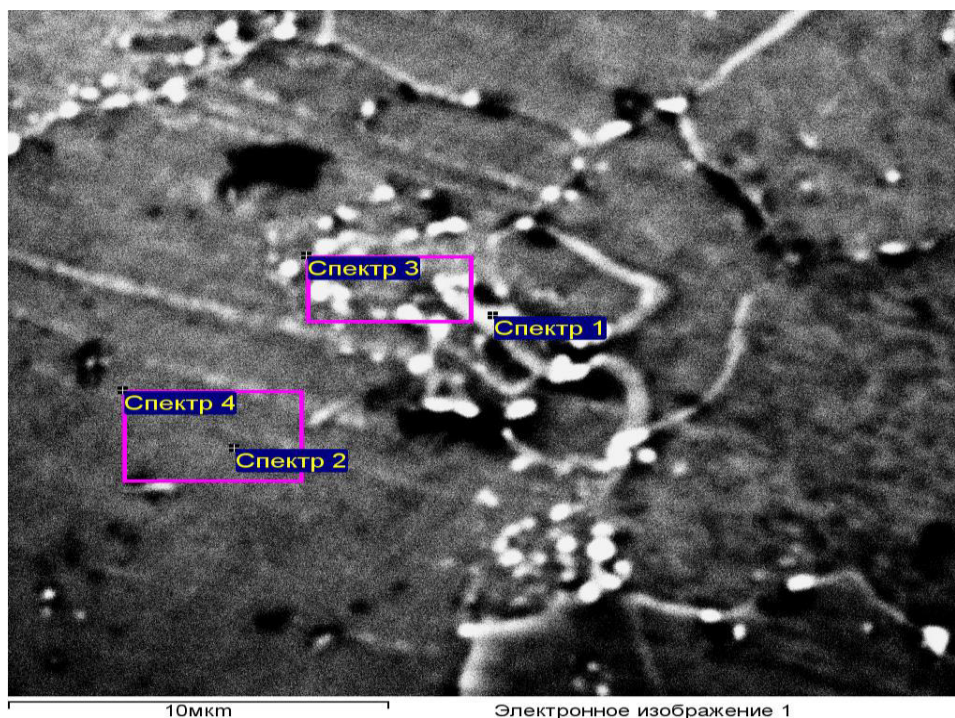


Рисунок 2.5 - Тонкая структура образца после дополнительного отпуска, выполненного при температуре 500°C

Как видно из рисунка 2.5 основной размер карбидов составил около 0,2мкм, что свидетельствует о процессе коагуляции карбидной фазы, в тоже время, можно отметить, и значительное выделение мелких карбидов размером около 0,05мкм. В таблице 2.3 представлен химический состав карбидной фазы и основного металла.

Таблица 2.3. - Химический состав карбидов и основного металла, определенный на образцах после дополнительного отпуска, выполненного при температуре 500°C

Спектр	C, %	Si, %	Cr, %	Mn, %	Ni, %	Fe, %
Спектр 1	5,9	0,61	0,34	2,74	0,37	основа
Спектр 2	мало	0,79	0,24	1,06	–	основа
Спектр 3	5,7	0,58	0,28	2,26	0,35	основа
Спектр 4	мало	0,82	0,21	0,96	–	основа

Как видно из таблицы 2.3. в составе карбидов (спектры 1 и 3) и матрицы (спектры 2 и 4), как и в предыдущем случае, при дополнительном отпуске, проведенном при температуре 350°C, отмечается повышенное содержание Mn (более 2%). Кроме того, в карбидной фазе было выявлено незначительное количество хрома, а в матрице – хрома и никеля. Как видно дополнительный отпуск при температуре 500°C приводит к выделению сложных карбидов цементитного типа, представляющих химическое соединение (Fe, Mn, Si, Cr)₃C.

Можно предположить, что при температуре старения 500°C снижение ударной вязкости связано как с процессом предвыделения легированных карбидов ванадия и ниобия, так как сталь 09Г2СА-А для измельчения зерна микролегирована ванадием и ниобием, так как при этих температурах цементит уже скоагулирован и не приводит к охрупчиванию стали [16, 138].

2.3. Влияние дополнительного отпуска на ударную вязкость металла поковок и листового проката из стали 09Г2СА-А

В связи с получением высоких значений ударной вязкости после дополнительного отпуска при температурах 400 и 450°С после трехчасовой выдержке было проведено более широкое исследование по влиянию длительности дополнительного отпуска при этих температурах на ударную вязкость стали.

Исследование проводилось на металле кольцевой поковки толщиной 350мм (комингс) и металле листового проката толщиной 25 мм, используемых для металлобетонного контейнера. Химический состав металла листового проката и поковки представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4. – Химический состав стали марки 09Г2СА-А

Листовой прокат

Содержание элементов, %												
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	V	Nb	Al	Ti	As	N
0,07	1,44	0,54	0,006	0,004	0,08	0,08	0,041	0,025	0,042	0,005	0,008	0,008

Металл поковки комингса

Содержание элементов, %												
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	V	Nb	Al	Ti	As	N
0,09	1,46	0,6	0,008	0,003	0,13	0,25	0,04	0,05	0,031	0,005	0,008	0,008

Первоначально металл листового проката и поковки подвергался закалке, высокому отпуску, а затем дополнительному отпуску. Длительность дополнительного отпуска варьировалась от 3-х до 20 часов. Для исследования использовались образцы с V-образным надрезом по ГОСТ 9454-78. Испытания проводились по 3-м образцам на каждый режим термической обработки. Усредненные результаты исследований представлены на рисунке 2.6

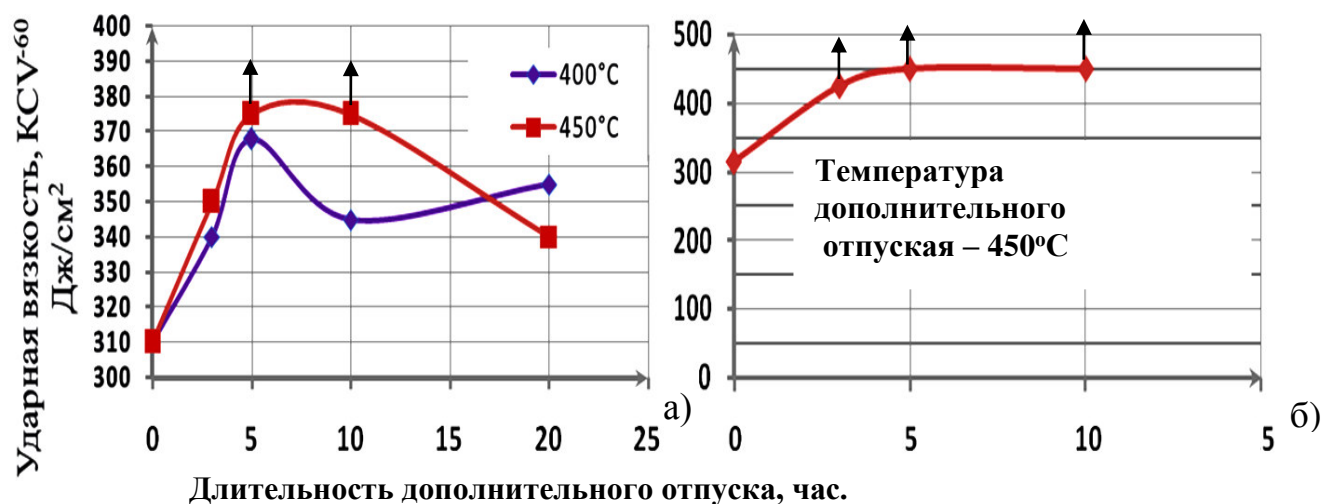


Рисунок 2.6 – Влияние длительности дополнительного отпуска на ударную вязкость материала поковки (а) и листового проката (б) из стали марки 09Г2СА-А.

Как видно из рисунка 2.6(а), с увеличением длительности дополнительного отпуска при температуре 400°C ударная вязкость образцов первоначально возрастает. Максимальные значения наблюдаются при длительности дополнительного отпуска равной 5 часам. При дальнейшем увеличении длительности отпуска отмечается некоторое снижение ударной вязкости. Минимальное значение ударной вязкости обнаружено после дополнительного отпуска с выдержкой 10 часов. Увеличение времени выдержки свыше 10 часов приводит к незначительному подъему ударной вязкости.

Увеличение температуры дополнительного отпуска, приводит к росту диффузионной активности при карбидообразовании цементита, приводя к его коагуляции.

Дополнительный отпуск при температуре 450°C является более предпочтительным по сравнению с отпуском при температуре 400°C. Отпуск при температуре 450°C позволил обеспечить более стабильные значения ударной вязкости. Как видно из графика (рисунок 2.6а), оптимальной длительностью отпуска при температуре 450°C являлась длительность в диапазоне от 5 до 10 часов. В этом случае ударная вязкость образцов превысила 375 Дж/см². Ударные

образцы, термически обработанные по данному режиму, полностью не разрушались. Дальнейшая выдержка приводила к незначительному снижению значений ударной вязкости. В связи с полученными положительными результатами, дальнейшие исследования по влиянию дополнительного отпуска на хладостойкость стали проводились при температуре $450 \pm 10^\circ\text{C}$.

Представляет интерес изучения влияния дополнительного отпуска на сопротивление хрупкому разрушению не только материала поковок, но и листового проката из стали марки 09Г2СА-А. Результаты исследований по влиянию длительности дополнительного отпуска при температуре 450°C на сопротивление хрупкому разрушения листового проката представлены на рисунке 2.7б.

Как видно из рисунка 2.7б, дополнительный отпуск при температуре 450°C приводит к возрастанию ударной вязкости. Впервые после дополнительного отпуска при температуре 450°C были получены значения ударной вязкости на листовом прокате из стали марки 09Г2СА-А при температуре минус 60°C , превышающие 450 Дж/см^2 . При этом образцы полностью не разрушались. На режимы термической обработки листового проката с учетом дополнительного отпуска получены патенты РФ №2414517 [133] и №2373292 [127], а на режим термической обработки поковок – патент №2373229 [139]. На рисунке 2.7 представлены фотографии ударных образцов, вырезанных из листового проката из стали марки 09Г2СА-А после испытания при температуре минус 60°C .

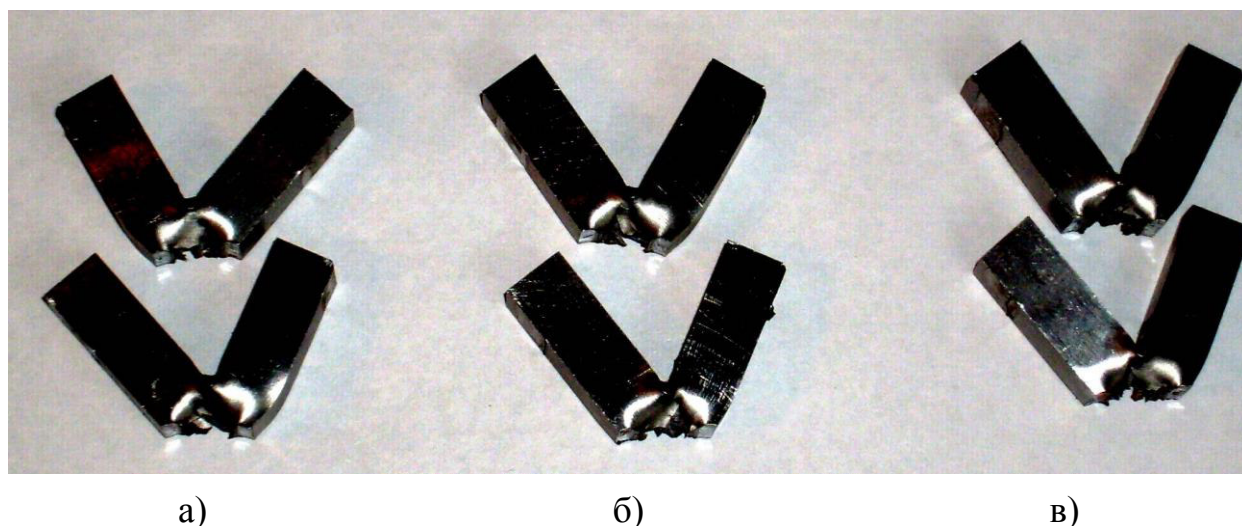


Рисунок 2.7 – Вид ударных образцов с $KCV^{60} \geq 450$ Дж/см² (листовой прокат толщиной 25мм из стали марки 09Г2СА-А после дополнительного отпуска при температуре 450°С с выдержкой 3(а), 5 (б) и 10 (в) часов, охлаждение на воздухе.)

Наряду с исследованием по влиянию дополнительного отпуска на сопротивление хрупкому разрушению стали были проведены исследования по влиянию основного и дополнительного отпуска на механические свойства стали 09Г2СА-А. Заготовки под образцы подвергались термическому улучшению по режиму: закалка при температуре 910°С и отпуск в диапазоне температур от 610 до 690°С с охлаждением на воздухе. Выбор температур отпуска 610 - 690°С был основан на том, что снижение и повышение температуры отпуска выше и ниже рассматриваемого диапазона приводит к снижению ударной вязкости [16].

Дополнительный отпуск проводился при температуре 450°С с выдержкой 5 часов и охлаждением на воздухе. Исследования механических свойств выполнялись на 5-ти кратных стандартных образцах Ø 6 мм по ГОСТ 1497-84. Результаты исследований представлены на рисунках 2.8 и 2.9.

Как видно из рисунков с увеличением температуры основного отпуска прочностные свойства снижаются, а пластические возрастают. При этом механические свойства образцов, подвергнутых не только термическому улучшению, но и дополнительному отпуску, практически совпадают с механическими свойствами образцов, подвергнутых только основному отпуску.

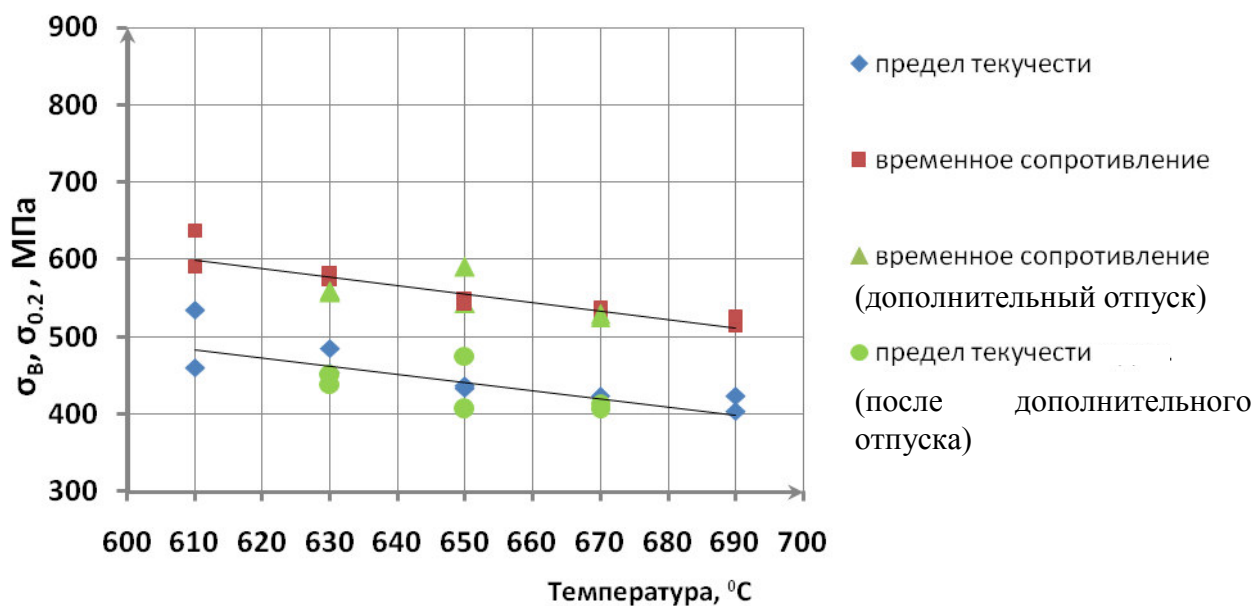


Рисунок 2.8 – Зависимость временного сопротивления и предела текучести от температуры основного и дополнительного отпуска (температура 450°C с выдержкой 5 часов).

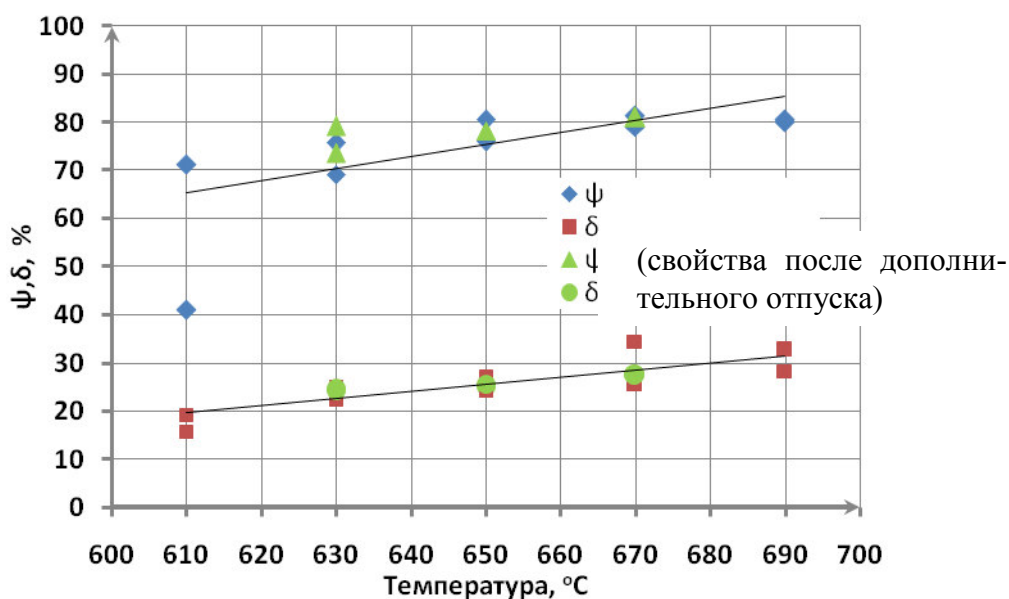


Рисунок 2.9 – Зависимость относительного удлинения и сужения от температуры основного отпуска и дополнительного отпуска (температура 450°C с выдержкой 5 часов).

Дополнительный отпуск при температуре 450°C с выдержкой 5 часов не оказывает существенного влияния на свойства металла после закалки и высокого отпуска, проведенного в диапазоне температур от 610 до 690°C.

Для оценки процесса сфероидизации карбидных фаз проведено исследование (с помощью просвечивающего электронного микроскопа) по влиянию длительности дополнительного отпуска при температуре 450°C на форму и размер частиц цементита. Исследования проводились после дополнительного отпуска при 450°C с выдержкой в течение 3,5 и 10 часов.

2.4. Исследование тонкой структуры

Исследование тонкой структуры выполнялось на обломках ударных образцов, термообработанных при дополнительном отпуске при температуре 450°C, (рисунок 2.6а).

Анализировались морфологические особенности карбидной фазы в зависимости от длительности дополнительного отпуска. Исследования проводили методом просвечивающей электронной микроскопии. После проведения испытаний на ударную вязкость из половинок образцов вытачивали прутки длиной 20 мм, диаметром 3мм. Полученные прутки при помощи высокоточного отрезного станка Struers Minitom нарезали на заготовки толщиной 0,5мм, после чего утоняли на шлифовальной бумаге до толщины 0,1мм. Тонкие фольги изготавливали методом электролитического утонения в хлорно-спиртовом электролите Struers A2 при напряжении 28В и температуре 0...+2°C при помощи установки Struers Tenupo 15.

Изучение тонкой структуры производили на просвечивающем электронном микроскопе TecnaiG²30S-TWIN производства фирмы FEI при ускоряющем напряжении 200кВ. Регистрацию изображений структуры производили с помощью цифровой CCD-камеры Gatan Ultrascan-1000, которой оснащен просвечивающий электронный микроскоп.

Плотность дислокаций определяли по методу секущих. Идентификация фаз проводилась методом одиночных рефлексов. Большое внимание в работе

уделено исследованию формы и размеров карбидных выделений. Для этой цели использовали программу обработки изображений Image J, с помощью которой можно количественно описать отличие формы проекции отдельно взятой частицы от круга методом Circularity (C – округлость).

$$C = 4\pi \cdot \frac{A}{P^2} \quad (2.1)$$

где:

A – площадь проекции анализируемого выделения;

P – периметр этой проекции;

C – параметр, описывающий близость проекции отдельно взятого выделения к кругу.

Для каждого исследованного образца проанализировано не менее 200 выделений. Тонкая структура стали в исходном состоянии и после отпуска при 450°C в течение 5 и 10 часов приведена на рисунках 2.10 - 2.13 соответственно.

На основании проведенного исследования было установлено, что плотность дислокаций не зависит от длительности дополнительного отпуска и составляет $3...5 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$ в каждом из исследованных образцов, термически обработанных при температуре 450°C с выдержкой от 3 до 10 ч.

В структуре обнаружено два основных типа карбидов: частицы цементитного типа размером 100 - 300 nm и дисперсные карбиды размером 10-30 nm (рисунок 2.133(а, б)). Цементит преимущественно расположен либо в зёрнах глобулярного перлита, либо по границам ферритных зёрен. Дисперсные частицы, идентифицированные с помощью анализа дифракционных картин как карбиды ниобия (NbC , ГЦК-решётка, $a=11,15\text{Å}$), располагаются в основном внутри ферритных зёрен и среди цементитных частиц в перлите.

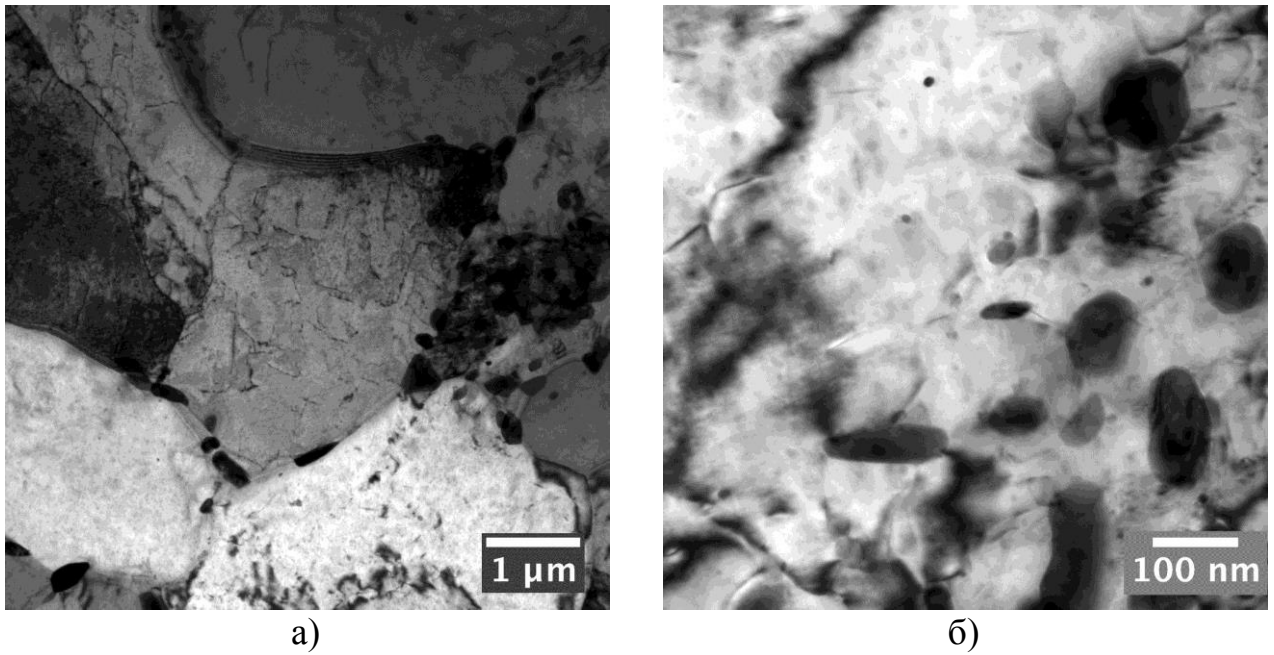
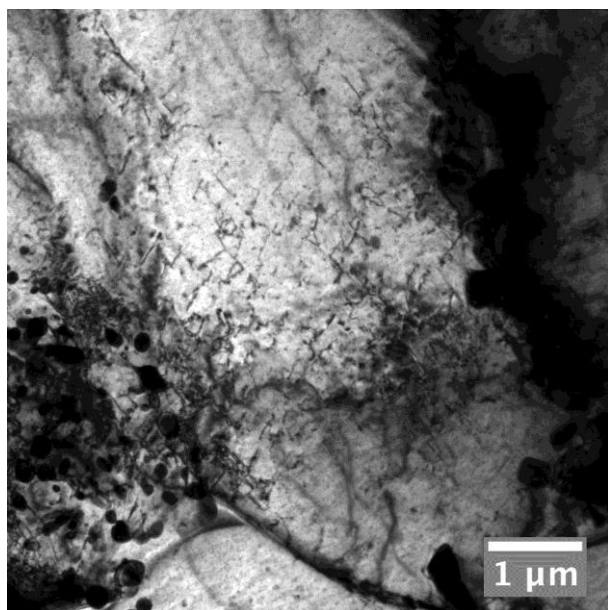
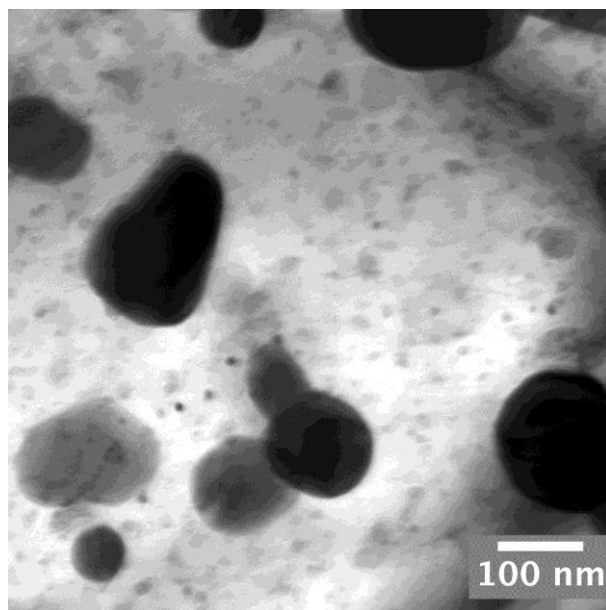


Рисунок 2.10 – Тонкая структура поковки стали 09Г2СА-А в исходном состоянии с глобулярной формой карбидов цементитного типа при увеличении $\times 10\,000$ (а); $\times 100\,000$ (б).

Термическая обработка металла поковки из стали марки 09Г2СА-А включала двойную закалку 910 и 870°C с охлаждением в воде, отпуск при температуре 660°C

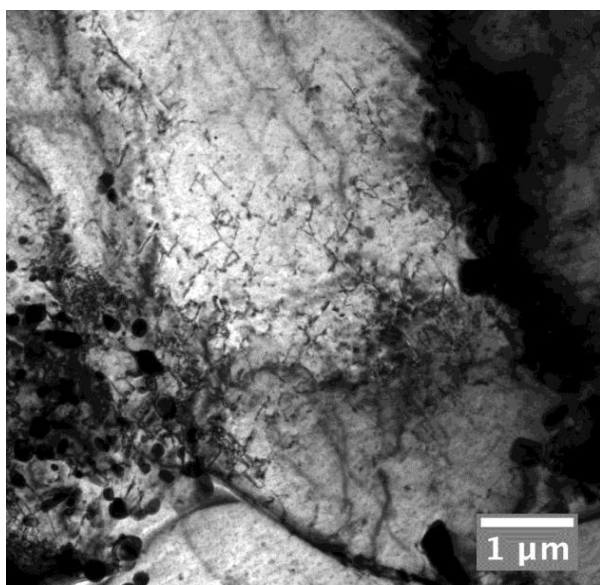


а)

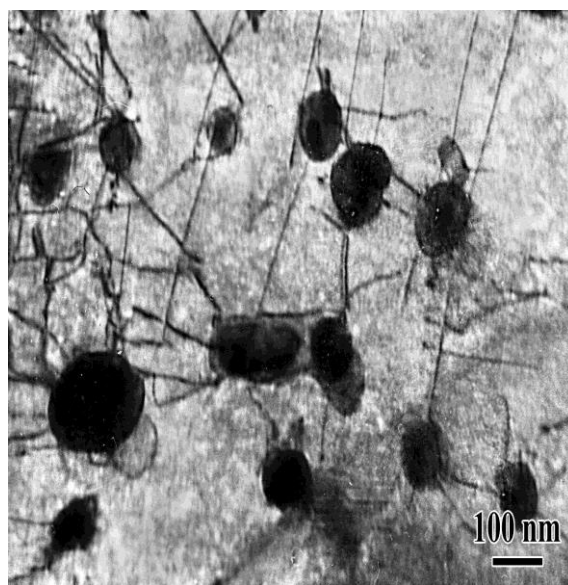


б)

Рисунок 2.11 – Тонкая структура стали 09Г2СА-А после дополнительного отпуска при 450°C в течение 5 часов. Видны карбиды цементитного типа с округлой формой ($\times 10\,000$ (а); $\times 100\,000$ (б)).



а)



б)

Рисунок 2.12 – Тонкая структура стали 09Г2СА-А после дополнительного отпуска при 450°C в течение 5 часов. Видны карбиды цементитного типа с округлой формой ($\times 10\,000$ (а); $\times 100\,000$ (б)), а также дислокации, огибающие карбиды цементитного типа.

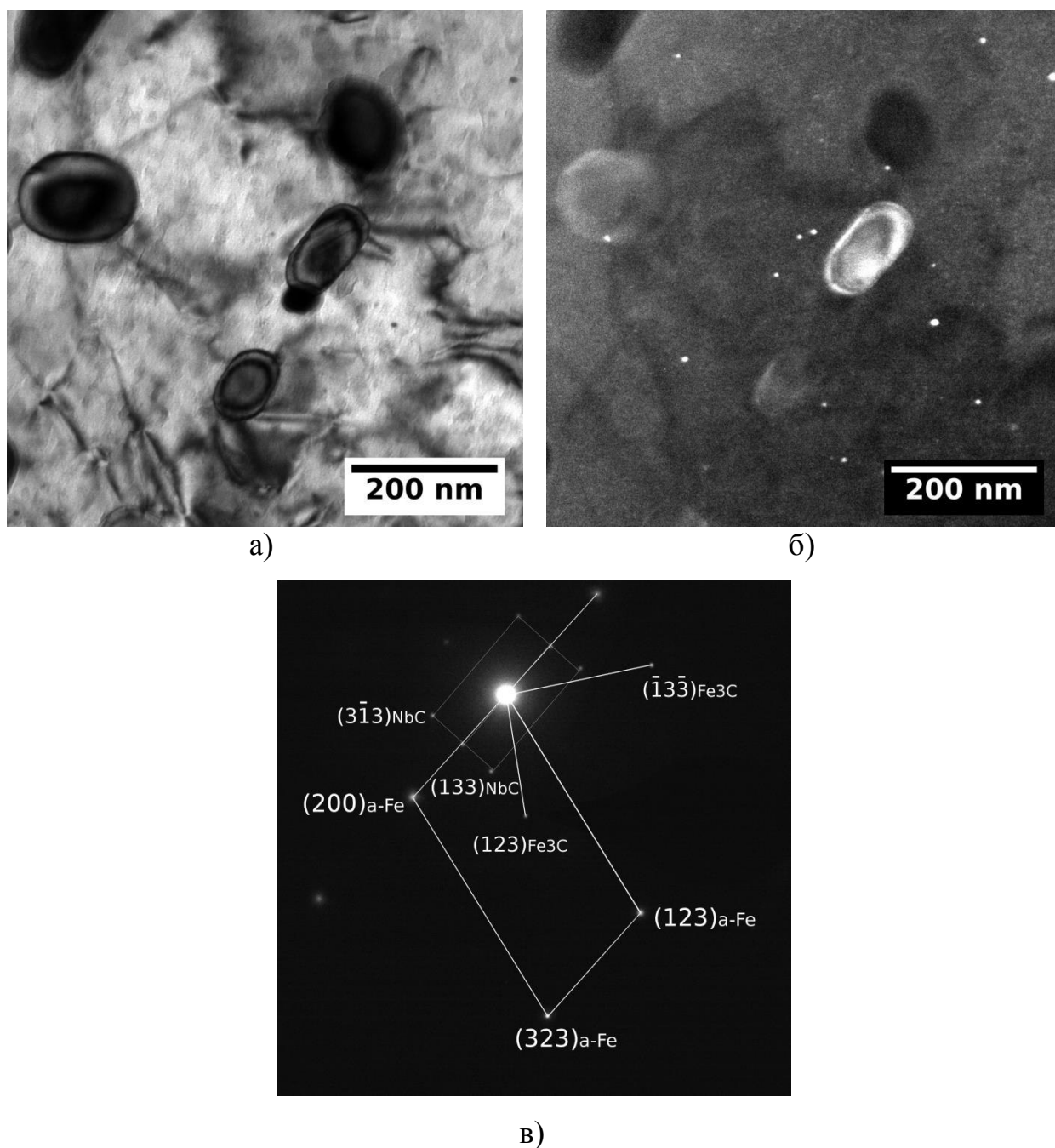


Рисунок 2.13 – Тонкая структура металла поковки стали 09Г2СА-А после дополнительного отпуска при 450°С в течение 10 ч.: (а) — светлопольное изображение структуры; (б) — темнопольное изображение карбидных частиц цементитного типа и дисперсных карбидов ниобия; (в) — электронограмма от области расположения частиц.

Геометрические параметры карбидных частиц в образцах стали марки 09Г2СА-А представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5– Геометрические параметры карбидных частиц в образцах стали марки 09Г2СА-А

Параметры структуры	Длительность дополнительного отпуска при 450°С			
	0 ч. (исх.)	3 ч.	5 ч.	10 ч.
Средний размер карбидов, мкм	0,23	0,2	0,22	0,21
Округлость $\langle C \rangle$	0,81	0,85	0,87	0,88
Доля частиц с $\langle C \rangle$ более 0,85	42%	68%	70%	78%

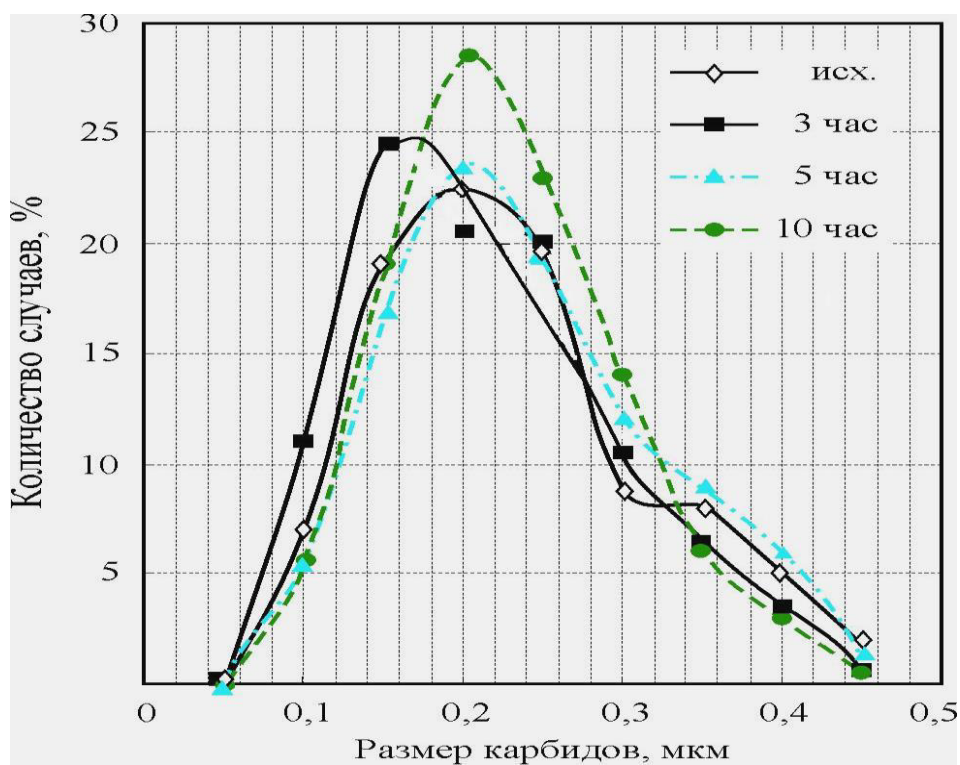


Рисунок 2.14 – Частотное распределение карбидных частиц цементитного типа в стали 09Г2СА-А после отпуска при 450°С по размерам.

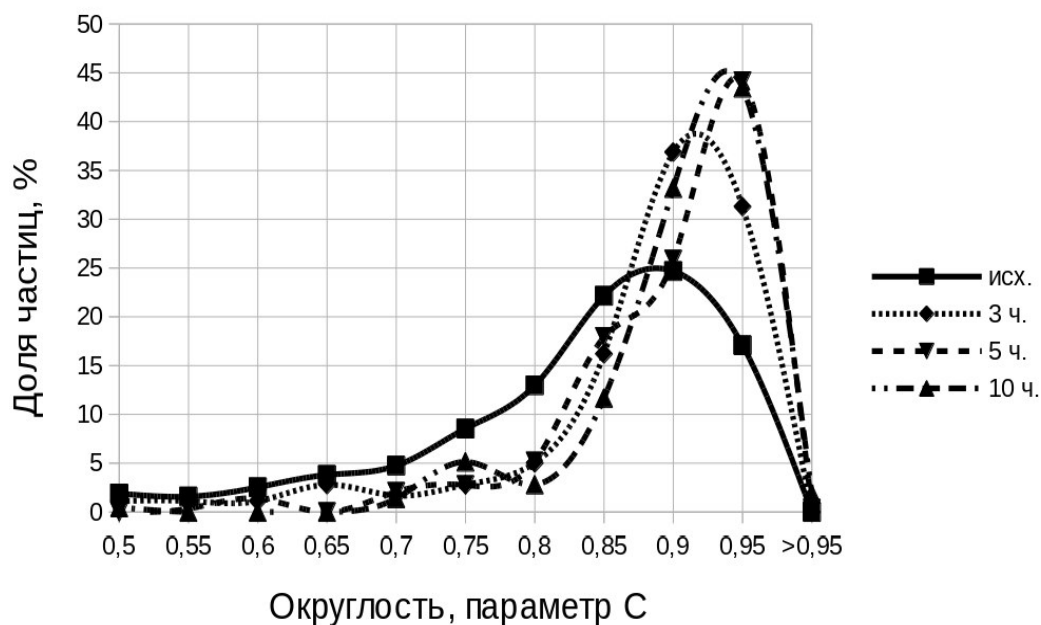


Рисунок 2.15 – Частотное распределение карбидных частиц цементитного типа в стали 09Г2СА-А после отпуска при 450°C по округлости (параметр С).

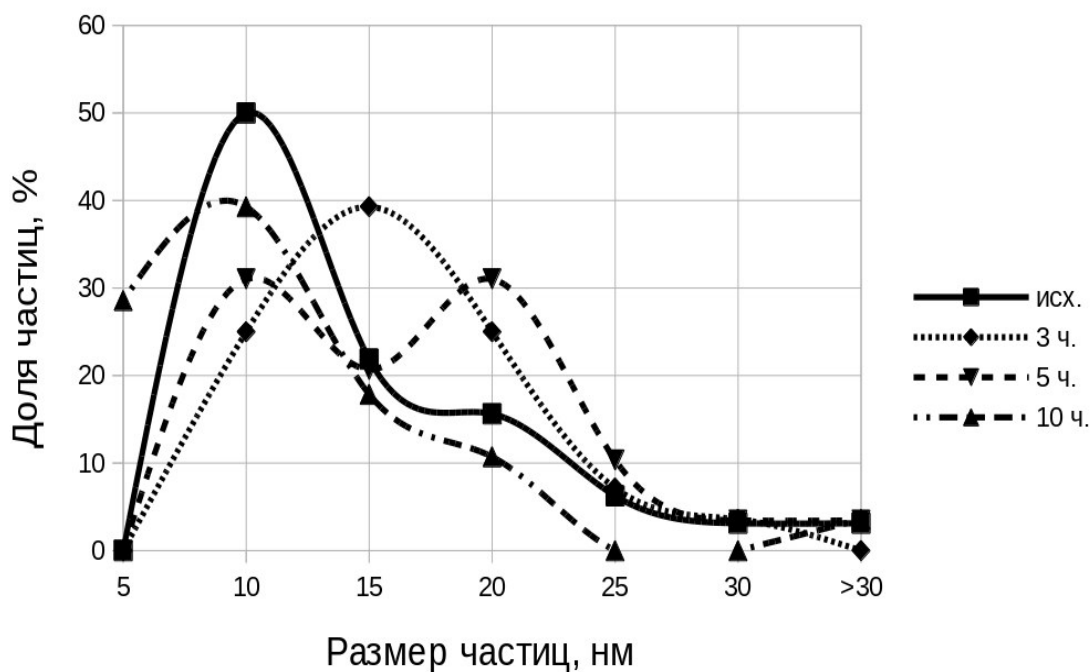


Рисунок 2.16– Распределение карбидов ниобия по размерам в зависимости от длительности отпуска при 450°C.

Дополнительный отпуск при температуре 450°C влияет на размер и форму карбидных частиц (рисунки 2.14 - 2.16).

Статистический анализ величины ($\langle C \rangle$), пропорциональной отношению площади выделения к квадрату его периметра, показывает, что форма выделений при увеличении длительности отпуска приближается к сферической.

Этот параметр изменяется в пределах от 0 до 1, причем 0 соответствует очень вытянутому выделению, а 1 – выделению идеально круглой формы.

Из таблицы 2.5 видно, что параметр C возрастает с увеличением длительности дополнительного отпуска при температуре 450°C. Доля частиц со значениями исследуемого параметра C выше усредненного по всем измерениям (0,85 для параметра C) также возрастает.

На рисунках 2.14 и 2.15 представлены графики распределения количества карбидов цементитного типа по размерам и по степени округлости. Видно, что в исходном состоянии и после отпуска 3 ч. оба распределения неоднородны, и пик около среднего значения более широк, чем в распределениях по размерам и округлости C после отпуска 5 ч. и 10 ч.. Графики распределения по размерам и округлости C для отпуска длительностью 5 ч. и 10 ч. практически совпадают.

Как видно из рисунка 2.14 с увеличением длительности дополнительного отпуска количество карбидов размером от 0,05 до 0,1 мкм снижается, а количество более крупных карбидов размером от 0,2 до 0,3 мкм увеличивается, что говорит о процессе коагуляции карбидных фаз. Это означает, что отпуск при 450°C длительностью от 5 до 10 ч. приводит структуру стали 09Г2СА-А в более стабильное состояние. Как видно из рисунка 2.6 данная длительность дополнительного отпуска приводит также и к увеличению сопротивляемости хрупкому разрушению. Следовательно, можно считать, что повышение сопротивления хрупкому разрушению обеспечивается коагуляцией карбидов цементитного типа и процессом сфероидизации.

При этом можно отметить, что средний размер частиц цементитного типа в стали 09Г2СА-А изменяется не так значительно, как их форма. Установлено, что с увеличением длительности отпуска от 3 до 10 час. при температуре 450°C форма карбидов цементитного типа постепенно приближается к сферической.

Округлая форма выделений карбидов цементитного типа способствует уменьшению концентрации напряжения на границе карбид – матрица, что также приводит к повышению хладостойкости стали [26]. На это также указывает и расположение дислокаций (рисунок 2.12.б) которые «перемещаются», не образуя петель от источника Франк-Рида.

Наряду с исследованием процесса карбидообразования карбидов цементитного типа исследовалась кинетика выделения дисперсных карбидов ниобия. Показано (рисунок 2.6.), что при отпуске при температуре 450°C в течение 3 ч. происходит укрупнение карбидных частиц с 10 до 15 нм. В дальнейшем, при отпуске длительностью 5 ч. происходит укрупнение существующих частиц до 20 нм и формирование новых карбидных частиц размером 10 нм, а при отпуске 10 ч. происходит выравнивание частиц по размерам в сторону более однородного распределения, что по-видимому, также оказывает положительное влияние на хладостойкость стали 09Г2СА-А.

Таким образом можно считать, что:

1. Дополнительный отпуск при температуре 450°C с выдержкой от 3 до 10 час, выполненный после термического улучшения, приводит к увеличению размеров карбидов цементитного типа от 0,05-0,15мкм до 0,2-0,3мкм, что указывает на процесс их коагуляции.

2. Дополнительный отпуск при температуре 450°C с выдержкой от 3 до 10 час, выполненный после термического улучшения, приводит изменению формы карбидов цементитного типа с эллипсовидной на сферическую.

3. Дополнительный отпуск при температуре 450°C с выдержкой от 5 до 10 час, выполненный после термического улучшения, за счет коагуляции и сфероидизации карбидов цементитного типа приводит к повышению сопротив-

ления хрупкому разрушению стали марки 09Г2СА-Апри отрицательных температурах.

Косвенно о процессе коагуляции карбидов цементитного типа можно судить и по оценке влияния длительности среднетемпературного дополнительного отпуска на размер и плотность распределения карбидной фазы стали марки 25Х1МФ, выявленной методом количественной металлографии при увеличении 1000 крат (рисунок 2.17), а также по изменению параметра кристаллической решетки феррита с учетом длительности среднетемпературного дополнительного отпуска (рисунок 2.17а).

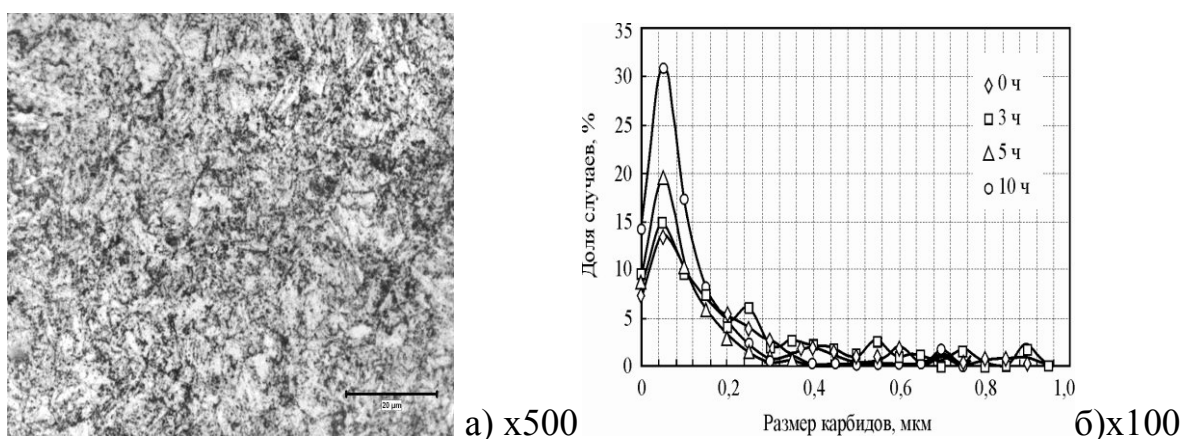


Рисунок 2.17 – Микроструктура (а) и частотное распределение карбидных частиц (б) в стали марки 25Х1МФ после среднетемпературного дополнительного отпуска при 450°С по размерам.

Можно полагать, что уменьшение параметра кристаллической решетки феррита вызвано обеднением углеродом α - твердого раствора в процессе коагуляции карбидной фазы. На рисунке 2.18б показано влияние длительности среднетемпературного дополнительного отпуска на изменение твердости стали марки 25Х1МФ. Установлено, что минимальное значение твердости стали соответствует минимальному значению параметра кристаллической решетки α - фазы. Поэтому, очевидно, что по минимальному значению твердости стали не сложно оптимизировать режим термической обработки, при котором возможно

осуществить удаление избыточного углерода из кристаллической решетки α -фазы и провести коагуляцию карбидов цементитного типа.

На основании исследования изменения параметра кристаллической решетки α -фазы, а также изменения твердости можно считать, что для стали марки 25X1МФ оптимальная длительность процесса среднетемпературного дополнительного отпуска (450°C) должна составлять 5 часов.

На основании проведенных исследований была выдвинута концепция стабилизации структурного состояния термоулучшаемых сталей, обеспечивающая эффект повышение хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов за счет удаления избыточного углерода из кристаллической решетки α -фазы и коагуляции карбидов цементитного типа при проведении после термического улучшения среднетемпературного дополнительного отпуска [247].

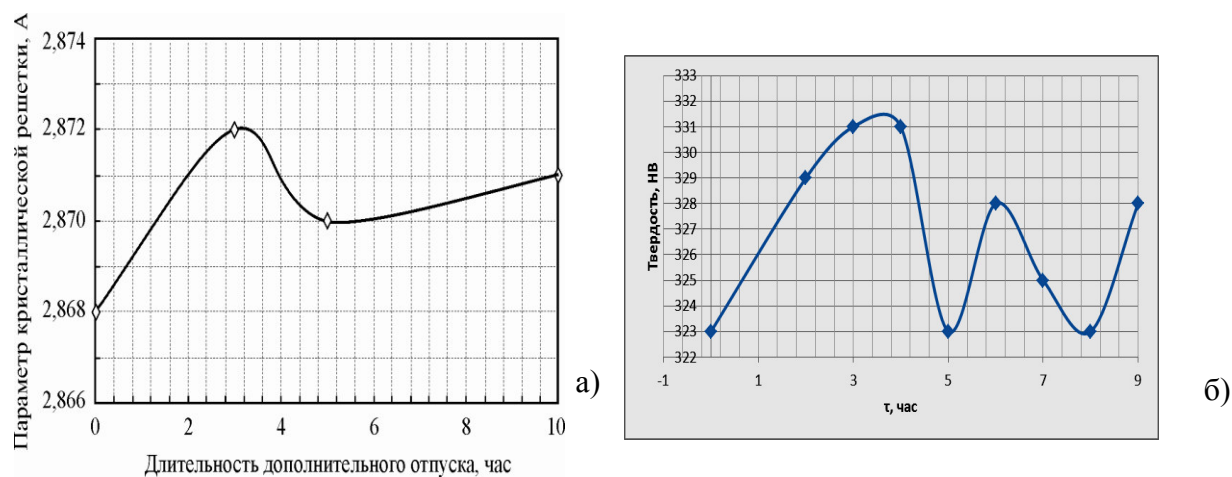


Рисунок 2.18 - Влияние длительности дополнительного отпуска (450°C) на параметр кристаллической решетки α -фазы (а) и твердость (б) стали марки 25X1МФ.

По минимальному значению твердости стали не сложно оптимизировать режим термической обработки, при котором возможно осуществить удаление избыточного углерода из кристаллической решетки α -фазы и провести коагуляцию карбидов цементитного типа.

На основании исследования изменения кристаллической решетки α -фазы, а также изменения твердости можно считать, что для стали марки 25X1МФ оптимальная длительность процесса среднетемпературного дополнительного отпуска (450°C) должна составлять 5 часов.

На основании проведенных исследований была выдвинута концепция стабилизации структурного состояния термоулучшаемых сталей, обеспечивающая эффект повышение хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов за счет удаления избыточного углерода из кристаллической решетки α - фазы и коагуляции карбидов цементитного типа при проведении после термического улучшения среднетемпературного дополнительного отпуска.

2.4.1. Концепция повышения хладостойкости сталей перлитного и мартенситного класса

1. Основным механизмом стабилизации структуры и, как следствие, повышения хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов, является процесс выделения избыточного углерода из пересыщенной α -фазы, с последующей коагуляцией и сфероидизацией карбидов цементитного типа, что позволяет обеспечить снижение концентрации напряжений на границе карбид – матрица и облегчить перемещение дислокаций.

2. Уменьшение содержания углерода в α -фазе в сталях перлитного и мартенситного классов может быть достигнуто за счет введения после термического улучшения операции среднетемпературного дополнительного отпуска.

3. Для повышения хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов после термического улучшения необходима разработка технологии термической обработки среднетемпературного дополнительного отпуска, при которой не происходило бы растворение скоагулированных и сфероидизированных карбидов цементитного типа и выделение мелкодисперсных более устойчивых карбидов.

2.5. Влияние дополнительного и имитационного послесварочного отпуска на хладостойкость стали марки 09Г2СА-А

Для оценки возможного влияния дополнительного отпуска на ударную вязкость зоны термического влияния после послесварочного отпуска были проведены исследования по влиянию температурно-временных параметров имитационного послесварочного отпуска на энергоемкость разрушения стали марки 09Г2СА-А.

Результаты исследования по влиянию температуры и выдержки дополнительного отпуска на изменение ударной вязкости материала поковки, прошедшей имитационный послесварочный отпуск, представлены на рисунке 2.19. Испытание проводилось на трех образцах на каждый режим термической обработки.

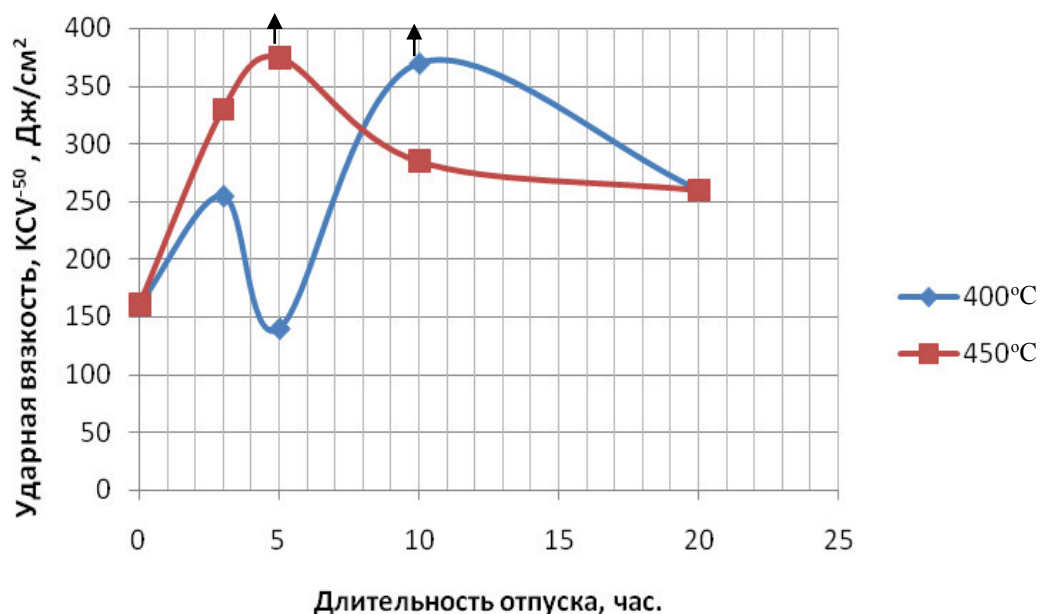


Рисунок 2.19 – Влияние дополнительного отпуска при температуре 400°C и 450°C и последующего имитационного послесварочного отпуска на ударную вязкость металла повокоток из стали марки 09Г2СА-А.

Как видно из рисунка 2.19, дополнительный отпуск при температурах 400 и 450°С позволяет значительно повысить значения ударной вязкости металла поковок из стали марки 09Г2СА-А после имитационного послесварочного отпуска.

Высокие значения ударной вязкости отмечаются как при 5-ти часовой выдержке при температуре 450°С, так и после 10-ти часовой выдержки при температуре 400°С. Увеличение длительности дополнительного отпуска при температуре 400°С и 450°С (свыше 10 часов) приводит к снижению хладостойкости стали, что может быть связано с процессом предвыделения специальных карбидов ванадия и ниобия.

В связи с повышением ударной вязкости после дополнительного отпуска было рекомендовано введение дополнительного отпуска в режим послесварочного отпуска для сварных соединений из низкоуглеродистых феррито-перлитных сталей при температуре 450°С.

2.6. Исследование хладостойкости зоны термического влияния сварных соединений

При исследовании хладостойкости металлургических полуфабрикатов феррито-перлитной стали марки 09Г2СА-А (листовой прокат и поковки), установлено, что ударная вязкость поковок и листового проката имеет достаточно высокие значения ($KCV^{-50}=276\div 375$ Дж/см²).

При исследовании сварных соединений было обнаружено, что значения ударной вязкости зоны термического влияния со стороны листового проката несколько снижаются, оставаясь на достаточно высоком стабильном уровне, как после сварки ($KCV^{-50}=215\div 268$ Дж/см²), так и после проведения послесварочного отпуска при температуре 650±10°С ($KCV^{-50}=242\div 367$ Дж/см²).

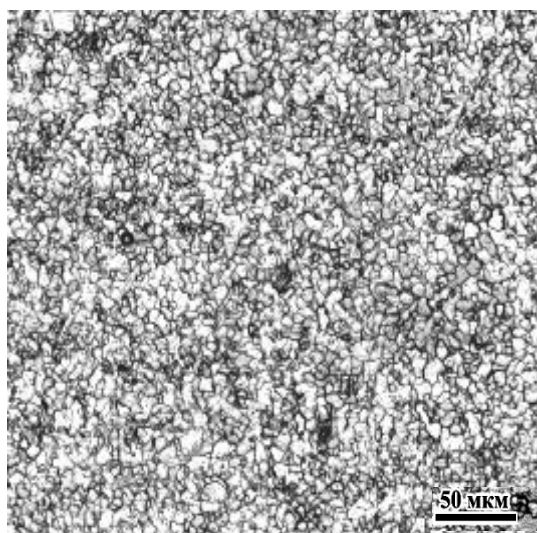
Высокие значения ударной вязкости листового проката стали марки 09Г2СА-А и зоны термического влияния сварных соединений со стороны листового проката обусловлены мелкозернистой структурой, качественной

очисткой стали от вредных примесей, микролегирования ванадием и ниобием, специальными режимами прокатки и термической обработки стали [7, 123, 124]. Применение специальных методов прокатки и термической обработки (рисунок 2.20а,б) позволило получить на листовом прокате размер зерна равный 9–11 баллу по ГОСТ 5639.

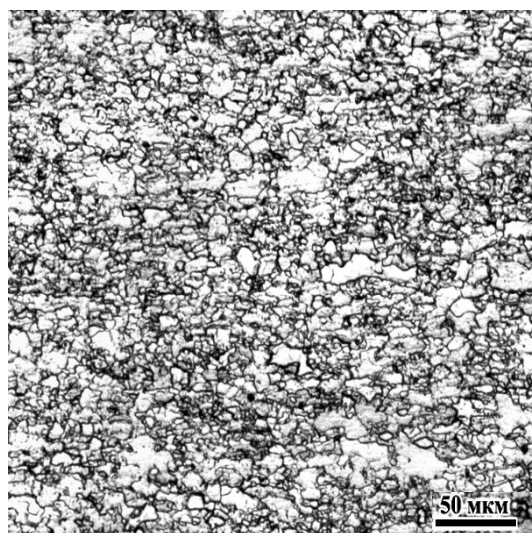
Ударная вязкость образцов из основного металла со стороны поковки стали марки 09Г2СА-А по сертификатным данным также имеет достаточно высокие значения ($KCV^{-50}=184\div 375$ Дж/см²) при балле зерна поковки 5–8 (рисунок 2.18г).

После сварки ударная вязкость зоны термического влияния со стороны поковки снижается в 7–10 раз, в ряде случаев, на различных участках ЗТВ имеет значения менее 29,4 Дж/см². По-видимому, снижение ударной вязкости на участках в ЗТВ сварных соединений со стороны поковки вызвано наличием крупнозернистой структуры поковки [140], в то время как на участке основного металла со стороны листа структура стали более мелкозерниста.

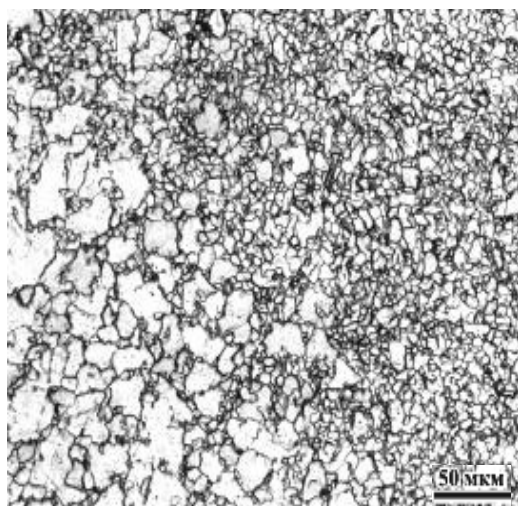
Для выявления участков ЗТВ, имеющих наиболее низкие значения ударной вязкости, было проведено измерение микротвердости ЗТВ сварного соединения со стороны поковки из стали марки 09Г2СА-А.



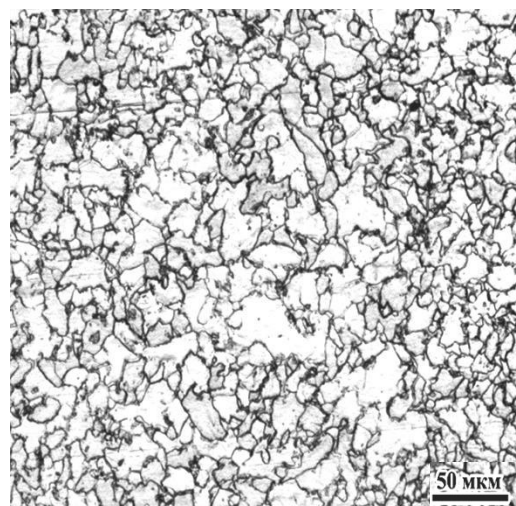
а) × 200



б) × 200



в) × 200



г) × 200

Рисунок 2.20 – Микроструктура основного металла и зоны термического влияния сварных соединений состороны листового проката и поковки из стали марки 09Г2СА-А:

(а) –металл ЗТВ листового проката на расстоянии 1,5÷2 мм от линии сплавления (участок нормализации);(б) –металл листового проката на расстоянии 50 мм от линии сплавления (основной металл);(в) – ЗТВ металла поковки на расстоянии 1,5÷2 мм от линии сплавления(участок нормализации); (г) –металл поковки на расстоянии 50 мм от линии сплавления (основной металл).

2.6.1. Оценка микротвердости зоны термического влияния сварных соединений

На рис. 2.21 представлено распределение значений микротвердости сварного соединения со стороны поковки, из стали марки 09Г2СА-А в исходном состоянии после автоматической дуговой сваркой под слоем флюса.

Из рисунка следует, что на участках 1,5÷2мм и 6мм, а также 8,5 мм от линии сплавления в металл заготовки, изготовленной из поковки, происходит некоторое увеличение значений микротвердости.

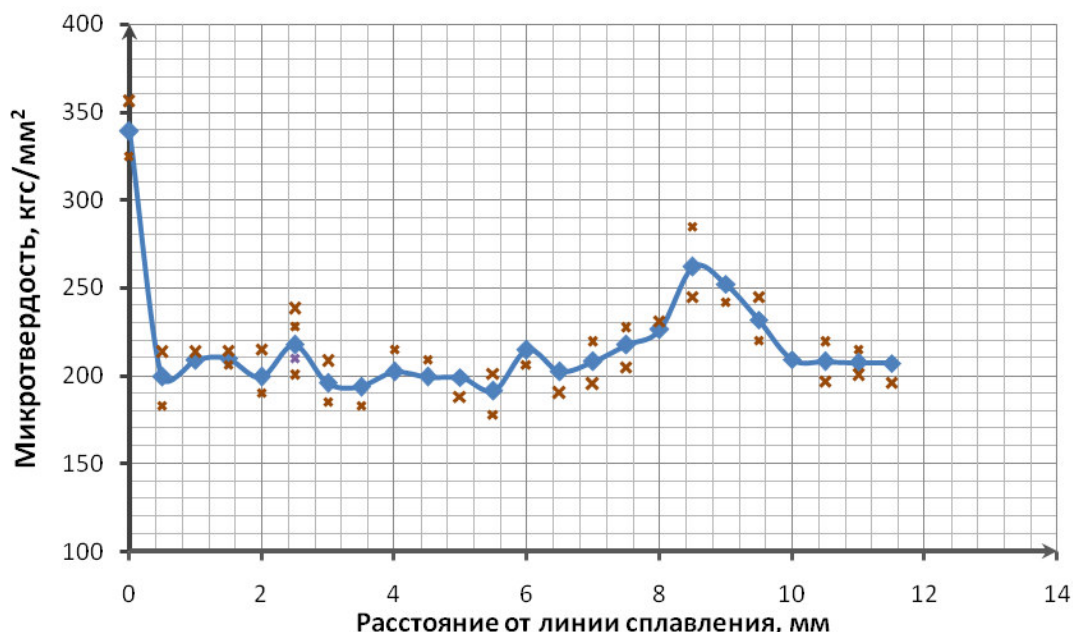


Рисунок 2.21 – Распределение значений микротвердости ЗТВ сварного соединения со стороны поковки из стали марки 09Г2СА-А ($\delta=25$ мм), выполненного автоматической дуговой сваркой под слоем флюса.

2.6.2. Распределение температур в зоне термического влияния

Зона термического влияния сварных соединений, полученных сваркой плавления состоит из 6 участков, которые можно проанализировать, воспользовавшись схемой распределения максимальных температур при сварке (рисунок 2.22) [12].

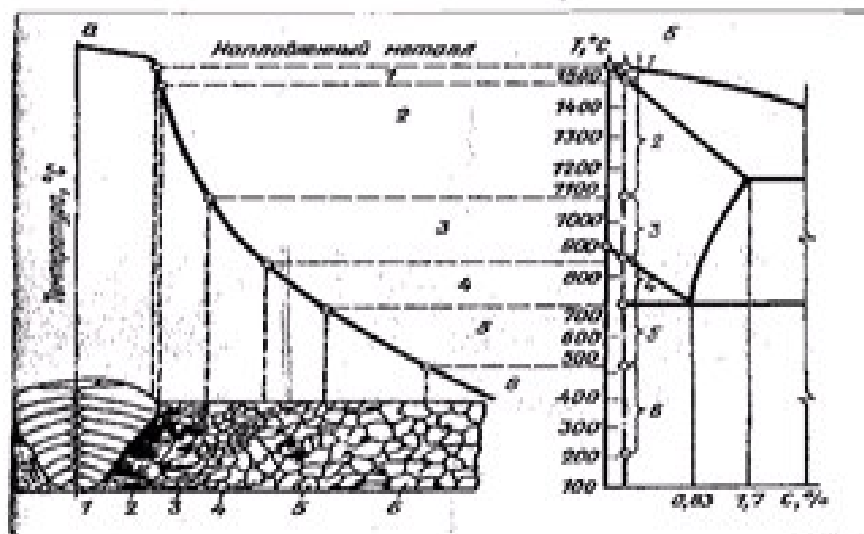


Схема распределения максимальных температур при сварке (а) и участки состояния

- 3- участок нормализации,
- 4- участок неполной перекристаллизации,
- 5- участок рекристаллизации,
- 6- участок синеломкости

Рисунок 2.22 - Схема распределения максимальных температур при сварке(а) и участки состояния диаграммы Fe-C (б)

Для оценки температурных условий на участках ЗТВ с повышенным значением твердости был выполнен расчет распределения температур в сварном соединении при автоматической дуговой сварке под слоем флюса проволокой диаметром 4 мм с погонной энергией 1,5 кДж/мм. На рисунке 2.23 представлена кривая распределения максимальных температур, построенная с использованием расчетно-аналитических моделей теории тепловых процессов по Н.Н. Рыкалину [141], а также данных [30].

Анализ кривой распределения максимальных температур в сварном соединении показал следующее:

- на участке ЗТВ с повышенной микротвердостью на расстоянии $1,5 \div 2$ мм от линии сплавления со стороны поковки, температура нагрева металла может достигать от 800°C до 1000°C , что характеризует участки нормализации и неполной перекристаллизации (рисунок 2.20в);

- участок ЗТВ с повышенной микротвердостью на расстоянии $6 \div 8$ мм от линии сплавления со стороны поковки, находится в процессе сварки в интервале температур от 325°C до 180°C , поэтому он, по-видимому, может характеризоваться как участок термомодеформационного старения [140, 142, 143].

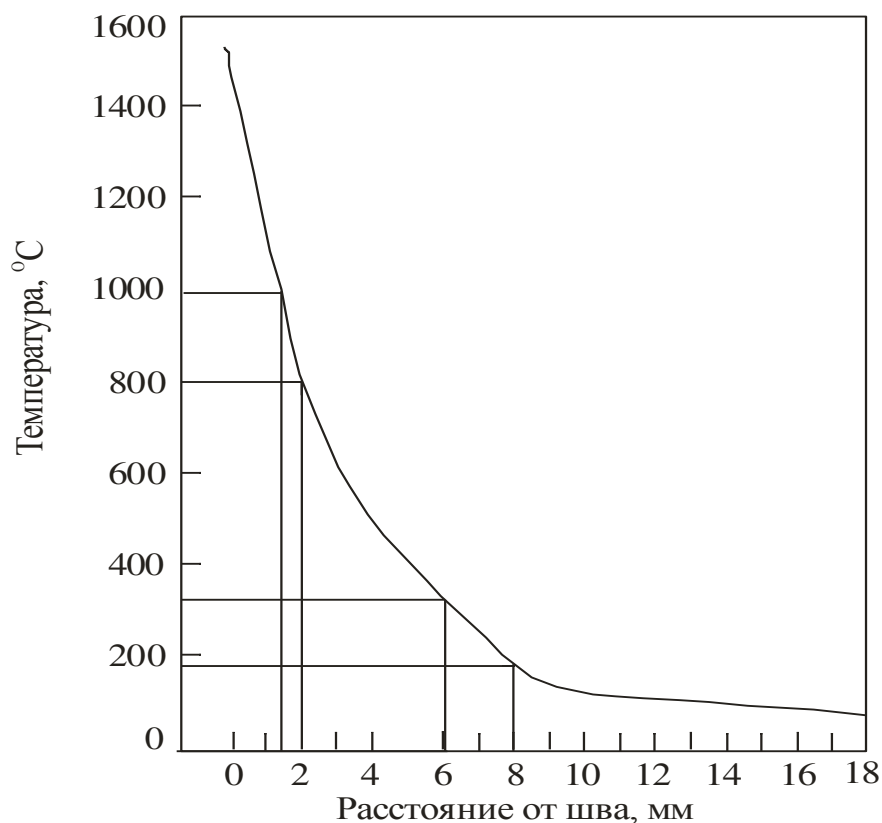


Рисунок 2.23 – Расчетная кривая распределения температуры в ЗТВ сварного соединения из стали марки 09Г2СА-А при автоматической сварке под флюсом ($\delta=25$ мм, квазистационарное температурное поле для быстродвижущегося точечного источника).

2.6.3. Оценка изменения величины электросопротивления в зоне термического влияния сварного соединения стали марки 09Г2СА-А

Известно, что охрупчивание ЗТВ сварного соединения возможно из-за термомодеформационного старения. Исследование процесса старения можно проводить путем измерения электросопротивления. Известно [74, 144, 43], что на стадиях предвыделения из-за торможения движения электронов, зонами предвыделения, размеры которых соизмеримы с пробегом электронов проводимости, электросопротивление возрастает. Снижение же сопротивления указывает на то, что выделяется фаза, имеющая границу раздела с матричным твердым раствором. Таким образом, по изменению электросопротивления можно выявить участок ЗТВ, где имело место термомодеформационное старение.

Для выявления кинетики структурных изменений в различных участках ЗТВ сварного соединения из поковки стали марки 09Г2СА-А, с учетом расчетной кривой распределения максимальных температур в ЗТВ сварного соединения (рисунок 2.23), проведено исследование изменения величины электросопротивления металла ЗТВ сварного соединения в зависимости от расстояния от линии сплавления до основного металла (рисунок 2.24).

Сравнивая изменение электросопротивления с расчетной кривой распределения температур (рисунок 2.23), можно с большой достоверностью выявить участок ЗТВ сварного соединения, где проходило термомодеформационное старение.

Как видно из рисунка 2.24, процесс структурных превращений можно проследить по изменению электросопротивления зоны термического влияния. Так на расстоянии от 2 до 1 мм (~800–1100°C), от 6,5 до 3,5 мм (~300–525°C) и от 10 до 8,5 мм (~100–180°C) от линии сплавления наблюдается падение электросопротивления.

На расстоянии от 3,5 до 2 мм (~525–800°C) и от 8,5–6,5 мм (~160–300°C) от линии сплавления наблюдается увеличение электросопротивления.



Рисунок 2.24 - Изменение электросопротивления ЗТВ сварного соединения из стали марки 09Г2СА-А со стороны поковки, (исходное состояние после сварки).

Снижение электросопротивления на расстоянии от 2 до 1 мм от линии сплавления стороны поковки, может быть связано с формированием на данном участке ЗТВ в процессе перекристаллизации однородной измельченной структуры (участки нормализации и неполной перекристаллизации).

Рост электросопротивления на расстоянии от 3,5 до 2 мм от линии сплавления со стороны поковки, может являться следствием неоднородности структуры в результате незавершенности фазовых и структурных превращений, сопровождающих процесс частичной перекристаллизации на данном участке ЗТВ, а также процессами предвыделения карбидов ванадия и ниобия.

Причина снижения электросопротивления на расстоянии от 3,5 до 6,5 мм от линии сплавления стороны поковки, может заключаться в процессах выделения и коагуляции карбидов цементитного типа на стадиях нагрева и охлаждения термического цикла сварки.

Основываясь на том, что в диапазоне температур от температуры полиморфного превращения до комнатной, избыточными фазами в стали марки

09Г2СА-А могут быть карбиды, выделяющиеся из пересыщенной α - фазы, можно предположить, что на расстоянии от 3,5 до 6,5 мм произошло выделение карбидов третичного цементита, в то время как на расстоянии 6,5–8,5мм происходило предвыделение этих карбидов [145,146, 16,138]. Таким образом, можно считать, что на участках №2и №3 (6,5-8,5 мм) отмечалось термомодеформационное старение, оказавшее влияние на возрастание твердости и приводящее к охрупчиванию стали (участок синеломкости).

2.6.4. Исследование ударной вязкости ЗТВ сварных соединений из стали марки 09Г2СА-А

На основании измерения микротвердости (рисунок 2.21) было обнаружено, что на участках ЗТВ сварных соединений на расстоянии 1,5-2 мм от линии сплавления в основной металл -в поковку, так и на расстоянии 6,5-8 мм возрастание твердости 200-265 МПа. Можно предположить, что на этих участках ЗТВ сварного соединения должна изменяться ударная вязкость. Для определения влияния охрупчивающего фактора на зону термического влияния было проведено исследование ударной вязкости образцов ЗТВ сварных соединений из стали марки 09Г2СА-А на участке на расстоянии 1,5÷2 мм и на участке на расстоянии 6 мм от линии сплавления со стороны поковки, а также и по основному металлу –поковке. По результатам испытаний установлено, что для образцов сварных соединений, вырезанных со стороны поковки из стали марки 09Г2СА-А ударная вязкость в исходном состоянии (после сварки) на участке 1,5÷2 мм от линии сплавления к поковке составила $KCV^{-50} = 7,0 \div 42,5$ Дж/см², а на расстоянии ~ 6,0 –8,0мм от линии сплавления к поковке $KCV^{-50} = 12,0 \div 45,0$ Дж/см², что ниже допустимого требования конструкторской документации.

Для снятия внутренних напряжений, возникших в процессе сварки, а также с целью возможного повышения ударной вязкости сварных соединений наиболее часто проводят послесварочный отпуск.

2.6.5. Разработка технологии термической обработки сварных соединений из стали марки 09Г2СА-А

Исследования ударной вязкости зоны термического влияния сварных соединений из стали марки 09Г2СА-А проводили после общепринятого на заводах режима послесварочного отпуска [147] по режиму:

- посадка в печь при температуре 300°C;
- нагрев от температуры 300°C до температуры 650°C со скоростью 30÷50°C/ч;
- выдержка при температуре 650±10°C в течение 8 часов;
- охлаждение в печи от температуры 650°C до температуры 300°C со скоростью 30÷50°C/ч;
- далее на воздухе.

Установлено, что данный режим термической обработки позволил повысить ударную вязкость в ЗТВ сварного соединения на расстоянии 1,5–2 мм от линии сплавления к поковке до требуемого уровня ($KCV^{-50^{\circ}C} \geq 29,4$ Дж/см²). В то же время ударная вязкость образцов, надрез которых был расположен на расстоянии 6,0–8,0 мм от линии сплавления, имела низкие значения. Значения ударной вязкости на участке основного металла после данного режима послесварочного отпуска удовлетворяли требования конструкторской документации и составили: $KCV^{-50^{\circ}C} = 149 \div 174$ Дж/см².

В связи с наиболее низкими значениями ударной вязкости образцов с надрезом на расстоянии 6,0–8,0 мм от линии сплавления со стороны поковки, особое внимание при оптимизации режима послесварочного отпуска было уделено исследованию данного участка ЗТВ. Согласно [142, 143], участок ЗТВ, имеющий температуру 250–350°C (участок термомодеформационного старения) на расстоянии ~ 6,0 – 8,0 мм от линии сплавления характеризуется повышенными значениями прочности, твердости и низкими значениями пластичности и ударной вязкости.

Согласно [48, 149], критическая температура хрупкости для этого участка ЗТВ сварного соединения может повышаться на 80°C, а относительное сужение

после деформационного старения может снижаться почти в 2 раза. Охрупчивание металла на участке термодиформационного старения (синеломкости) вызвано предвыделением упрочняющих фаз – карбидов и нитридов на дислокациях, приводящих к затруднению перемещения дислокаций через эти предвыделения. Известно, что при термодиформационном старении за счет возникновения участков с предвыделением упрочняющих фаз водород может активно диффундировать в растянутые области ЗТВ сварного соединения. При этом для сталей перлитного класса коэффициент диффузии водорода на 1–2 порядка выше ЗТВ сварного соединения по сравнению с коэффициентом диффузии в шве, выполненного из металла близкого состава [48]. Адсорбированный водород, скапливаясь в этих участках и переходя из атомарного в молекулярное состояния, увеличивая давление, создает напряжения и приводит к охрупчиванию материала на данном участке ЗТВ сварного соединения. В [149, 150] были обнаружены надрывы водородного типа на участке синеломкости сварного соединения из стали перлитного класса с содержанием водорода в шве, определенного по спиртовой пробе, 2-3 см³/100 г металла.

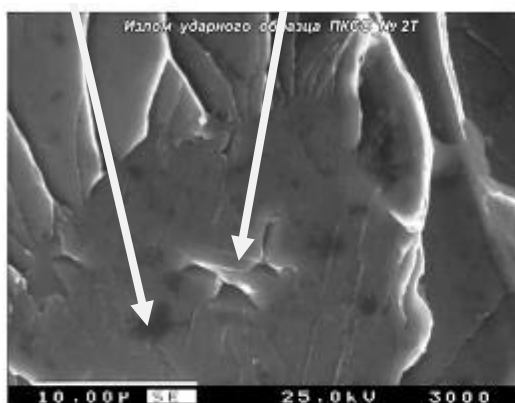
На основании фрактографических исследований изломов ударных образцов, надрез которых был расположен на расстоянии 6,0–8,0 мм от линии сплавления к поковке, были также обнаружены надрывы водородного типа и выделения мелких карбидов размером 0,05–0,1 мкм (рисунке 2.25).

Как видно из рисунка 2.25, на фасетках сколов имеются характерные признаки разрушения материала под воздействием водорода – надрывы водородного типа, в виде «вороньей лапки», микропоры, а также и другие надрывы водородного типа [50] протяженностью от 3 до 7 мкм и раскрытием от 0,4 до 1 мкм. Из данных фрактографических исследований видно, что указанный режим послесварочного отпуска не позволяет избежать водородного охрупчивания и выделения хрупких карбидов цементитного типа.

микро поры

вороньи лапки

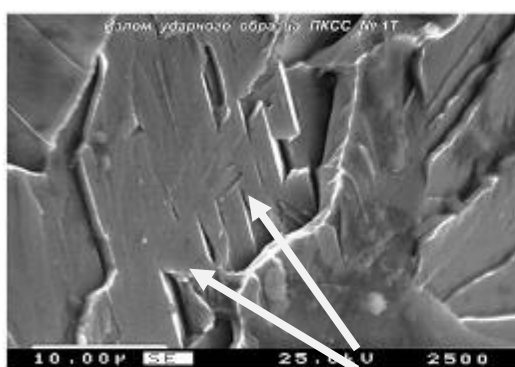
карбиды



а)



б)



в) надрывы водородного типа



г)

Рисунок 2.25 – Фрактография изломов образцов на ударный изгиб ($KCV_{50}=17$ Дж/см²) участка ЗТВсварного соединения из стали марки 09Г2СА-А со стороныпоковки (на расстоянии 6,0 мм от линии сплавления) после послесварочного отпуска(штатный режим, ускоренный нагрев «УН»): а – надрывы водородного типа в виде «вороньей лапки»; б – мелкие карбиды; в и г – надрывы водородного типа.

Известно [146, 142], что одной из причин возникновения надрывов водородного типа может быть резкое уменьшение сульфидов марганца в стали из-за уменьшения стоков водорода. Так как содержание серы в глубоко очищенной стали марки 09Г2СА-А, используемой для данных исследований, составляло всего лишь $0,003\div 0,004\%$, то, следовательно, можно было ожидать, что с уменьшением количества сульфидов марганца должно было произойти и уменьшение количества стоков водорода. Последнее, по-видимому, приводит к тому, что диффузионно-активный водород может устремляться в растянутые области зон предвыделенных карбидов цементитного типа, что увеличивает количество водорода в этих

областях и, как следствие, может приводить к образованию надрывов водородного типа, оказывая отрицательное влияние на хладостойкость стали.

Кроме того, выделение мелких карбидов (размером от 0,05 до 0,15 мкм), обнаруженных в зоне термомеханического старения (рисунок 2.25б), могло также способствовать снижению хладостойкости.

При разработке режима послесварочного отпуска особое внимание было уделено разработке режимов, снижающих водородное охрупчивание и выделение мелких карбидов в ЗТВ сварного соединения на участке термомеханического старения ЗТВ (на расстоянии ~ 6 мм от линии сплавления).

Известно, что водородное охрупчивание материала может проявляться при температуре ~ 200°C (флокеночувствительная зона) и ниже [26]. Следовательно, резкий нагрев и охлаждение сварной конструкции при проведении послесварочного отпуска в области температур (100÷300°C) может способствовать охрупчиванию сварного соединения, при повышенном содержании водорода в металле шва, а также уменьшить растягивающие термические напряжения, возникающие из-за перепада температур при посадке сварных конструкций в нагретую до 300°C печь.

В связи с этим для устранения водородного охрупчивания в флокеночувствительной зоне целесообразно снизить содержание водорода до допустимого уровня и снизить термические напряжения, возникающие от перепада температур при посадке сварных конструкций.

С целью снижения содержания водорода в металле шва был введен контроль по спиртовой пробе [30] и ограничение его содержания в каждой партии флюса и электродов (не более 2,5 см³/100 г металла).

Для снижения охрупчивающего воздействия водорода в области температур от 100°C до 300°C, при проведении послесварочного отпуска, была изменена скорость нагрева с 200÷300°C/ч до 30÷50°C/ч.

Такое снижение скорости способствовало возможности медленного нагрева сварной конструкции на флокеночувствительном участке, совмещая режим нагрева с термическим отдыхом сварного соединения.

Известно [20], что скорость удаления водорода после проведения термического отдыха в течение 2 часов при температуре 150–180°C возрастает в 2 раза.

Известно [148, 151], что дополнительный отпуск при температуре 350°C и выдержке в течение трех часов (тепловое старение) за счет выделения третичного цементита приводит к охрупчиванию стали перлитного класса. Учитывая, что термомодеформационное старение участка ЗТВ сварного соединения на расстоянии ~ 6-8 мм от линии сплавления происходит в диапазоне температур 180–350°C, то одним из охрупчивающих факторов должно быть как образование предвыделений, так и мелких (0,05-0,15 мкм) выделений третичного цементита. Охрупчивающим воздействием азота, по-видимому, можно пренебречь, так как содержание азота в стали не превышало 0,01%. При таком содержании азота, растворенного в феррите, образование нитридов, снижающих хладостойкость стали при старении, маловероятно.

При проведении послесварочного отпуска при нагреве стали до температуры 650°C со скоростью 30÷50°C/ч третичный цементит, согласно диаграмме Fe-Fe₃C [26, 44], может почти полностью раствориться в феррите. Полное растворение третичного цементита наблюдается только при температуре, превышающей точку A_{C1}, которая для стали марки 09Г2СА-А составляет 730°C. Не растворившиеся карбиды третичного цементита (при температуре 650°C) становятся центрами кристаллизации и при последующем медленном охлаждении с печью (до 300°C со скоростью 30-50°C /ч, что составляет от 7 до 11 часов) цементит повторно выделяется, способствуя вторичному твердению [151, 138].

Так как таких центров кристаллизации мало, то цементит при охлаждении выделяется хаотично и приводит к охрупчиванию ЗТВ сварного соединения.

Следовательно, если за счет быстрого охлаждения (выкат падины из печи в диапазоне температур 350-250°C, с увеличением скорости охлаждения до 100-200 °С/ч) можно замедлить диффузионные процессы выделения третичного цементита, то можно достичь снижения охрупчивающего эффекта на участке термомодеформационного старения ЗТВ сварного соединения.

Как было показано ранее (рисунки 2.3, 2.4) максимальное охрупчивание вследствие выделения третичного цементита имеет место в области температур 350–250°C, поэтому в этом диапазоне температур в процессе послесварочного отпуска целесообразно проведение ускоренного охлаждения [57].

При этом дальнейшее охлаждение в диапазоне температур от 250°C до 150°C для снижения термических напряжений и дальнейшего удаления водорода из зоны термического влияния необходимо выполнять замедленно. С учетом этих особенностей был разработан режим послесварочного отпуска [152] и проведена термическая обработка натуральных сварных соединений в производственных условиях по режимам ускоренного и замедленного нагрева (рисунок 2.26).

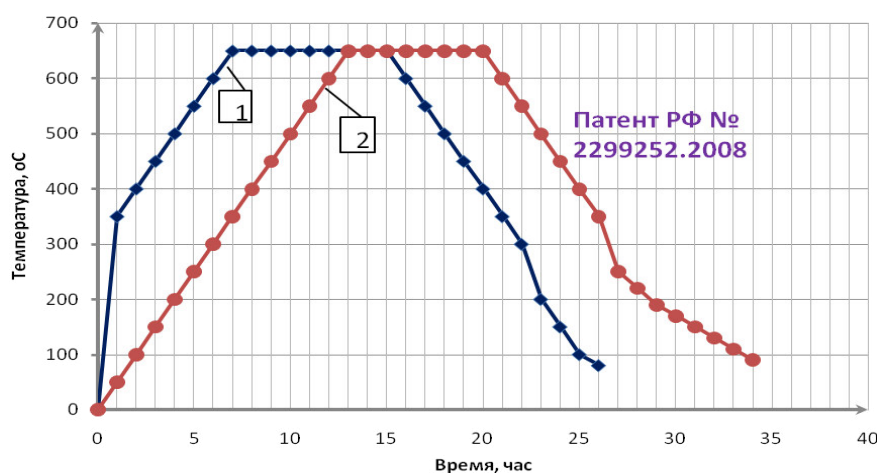


Рисунок 2.26 – Температурно-временные графики термической обработки сварных соединений из стали марки 09Г2СА-А:

- 1 – штатный ускоренный режим (с ускоренным нагревом от 100 до 300°C) (ШУН);
- 2 – штатный замедленный режим (с замедленным нагревом от 100 до 300°C) (ШЗН).

Для объективной оценки влияния режимов термической обработки на повышение хладостойкости зоны термического влияния сварных соединений и основного металла была проведена статистическая обработка результатов испытаний образцов, вырезанных из ЗТВ сварного соединения и основного металла контрольных сварных соединений (КСС), выполненных в производственных условиях (не менее 8 КСС - контрольных сварных соединений), на каждый режим термической обработки. Определена нижняя граница доверительного интервала при уровне надежности, равном 95%. Минимальные значения ударной вязкости КСС в исходном состоянии и после отпуска по штатному и разработанному режимам представлены на рисунке 2.27.

Установлено, что в исходном состоянии после сварки и после штатного отпуска с ускоренным нагревом в диапазоне температур от 100 до 300°C (скорость нагрева 200÷300°C/ч) и замедленным охлаждением от 650°C до 300°C минимальные значения ударной вязкости в ЗТВ сварных соединений поковок стали марки 09Г2СА-А, модифицированной только ванадием составили менее 12 Дж/см².

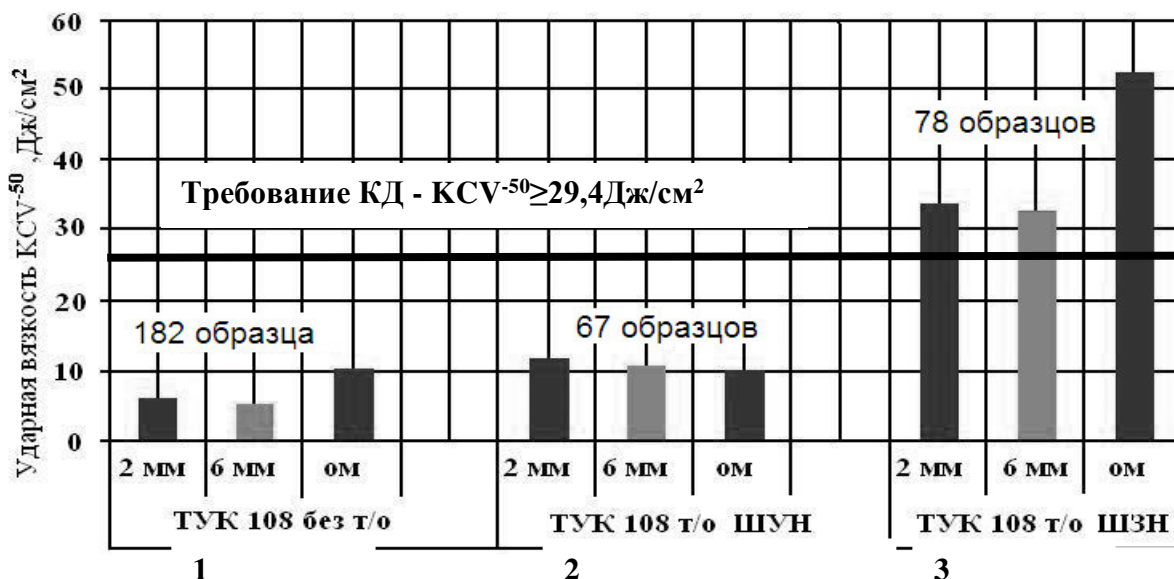


Рисунок 2.27 – Минимальные значения ударной вязкости контрольного сварного соединения (КСС) контейнера для перевозки и длительного хранения ОЯТ в исходном состоянии и после различных режимов послесварочного отпуска сварных соединений из стали марки 09Г2СА-А:

- 1 – исходное состояние (сварное соединение выполнено без послесварочного отпуска);
 - 2 – штатный режим послесварочного отпуска с ускоренным нагревом сварного соединения (ранее применяемый на заводе);
 - 3 – разработанный режим послесварочного отпуска с замедленным нагревом сварного соединения;
- 2,0 мм, 6,0 мм – расстояние от линии сплавления ЗТВ сварных соединений в сторону поковки до зоны надреза ударных образцов; ОМ – основной металл (металл поковки).

Применение замедленного нагрева от 100°С до 300°С со скоростью 30÷50°С/ч и ускоренного охлаждения на воздухе от 350°С до 250°С с последующим замедленным охлаждением в печи от 250°С до 150°С, а также внедрение мероприятий по модифицированию поволоков из стали марки 09Г2СА-А дополнительно к ванадию ниобием в количестве 0,02–0,05% позволили повысить минимальные значения ударной вязкости ЗТВ сварных соединений от 12 до 30–35 Дж/см². Как видно из полученных результатов, данный режим термической обработки обеспечивает требования КД. Кроме того, при проведении фрактографических исследований на фасетках сколов не обнаружено наличия надрывов водородного типа, что указывает на снижение охрупчивающего влияния водорода в ЗТВ сварного соединения.

2.6.6. Анализ хладостойкости сварных соединений после отпуска по новой технологии

На основании проведенных лабораторных исследований, а также исследований натуральных образцов сварных соединений, подвергшихся послесварочному отпуску по описанным режимам, было установлено, что разработанный режим послесварочного отпуска позволяет повысить хладостойкость зоны термического влияния сварных соединений.

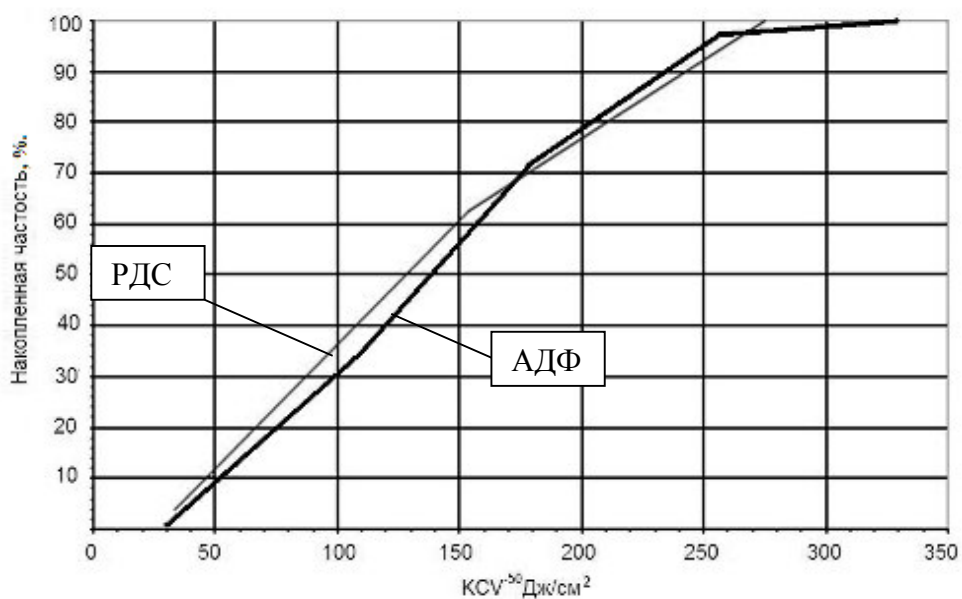


Рисунок 2.28 – Статистическая обработка значений ударной вязкости зоны термического влияния сварных соединений со стороны основного металла - поковки из стали марки 09Г2СА-А, выполненных различными способами сварки.

АДФ – автоматическая дуговая сварка под флюсом;

РДС – ручная дуговая сварка электродами

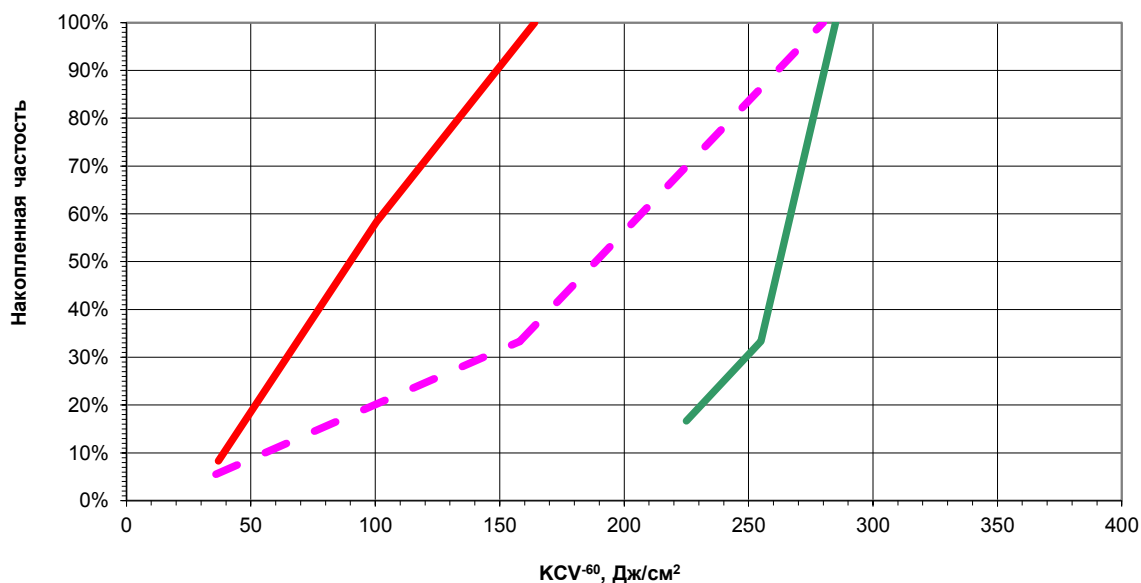


Рисунок 2.29 – Статистическая обработка результатов испытаний производственного контрольного сварного соединения вырезанного из заготовки металла, изготовленной из поковки и листового проката из стали марки 09Г2СА-А.

— металл шва; — ЗТВ в сторону металла поковки; — ЗТВ в сторону листового проката.

Как видно из рисунка 2.29, минимальные значения ударной вязкости сварного соединения при температуре минус 60°С превышают 36 Дж/см². Необходимо отметить, что сварные соединения, изготовленные по традиционной технологии, обеспечивали аналогичные показатели только при температуре –20°С [128].

Проведение послесварочного отпуска способствует повышению ударной вязкости также и металла шва сварных соединений из стали марки 09Г2СА-А при различных способах сварки (рисунок 2.30) [153, 154].

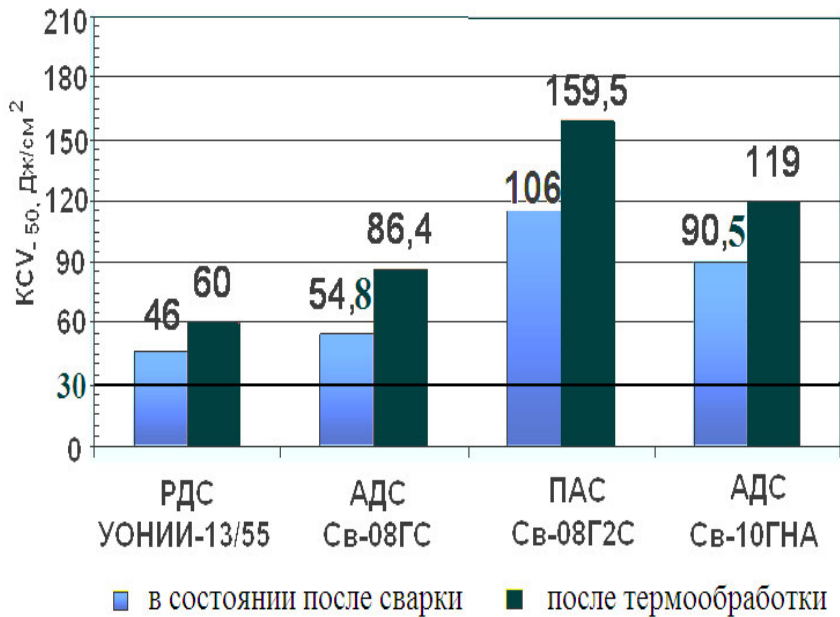


Рисунок 2.30 – Влияние способа сварки на хладостойкость сварного шва, после послесварочного отпуска, выполненного по новой технологии.

На основании проведенного комплекса исследований была разработана технология послесварочного отпуска, позволяющая за счет удаления водорода и уменьшения количества мелких третичных карбидов третичного типа снизить сварочные напряжения и обеспечить в соответствии с требованиями конструкторской документации хладостойкость сварного соединения [155, 152].

Проведенные испытания данного режима в производственных условиях подтвердили, что он позволяет не только повысить хладостойкость зоны термического влияния сварных соединений металла поковок стали марки 09Г2СА-А, но также снизить сварочные напряжения и избежать коробления тонкостенных конструкций. Так, эллиптичность обечаек диаметром 2,5 м и толщиной 25 мм не превышала 3 мм, что удовлетворяло требованиям конструкторской документации.

Новая технология послесварочного отпуска защищена патентом РФ № 2299252 [156], апробирована и внедрена на ряде заводов РФ: ОАО «ПО Севмаш», ОАО «Балтийский завод», ЗАО «Энерготекс», ОАО «Савеловский машиностроительный завод», ОАО «Машиностроительный завод «Уралхиммаш», ОАО «Машиностроительный завод «ЗиО–Подольск», ОАО «Волгодонский завод металлургического и энергетического оборудования» [152].

2.7. Влияние дополнительного отпуска при температуре 450°С на хладостойкость сварных соединений

Повышение ударной вязкости сварных соединений может быть достигнуто и за счет коагуляции цементита. Для этого при проведении послесварочного отпуска необходимо выполнить среднетемпературный дополнительный отпуск стали при температуре 450°С. Для косвенной оценки влияния дополнительного отпуска на хладостойкость сварных соединений ранее в разделе 2.5. было показано положительное влияние дополнительного отпуска и последующего послесварочного имитационного отпуска на ударную вязкость металла заготовок, изготовленных из поковок, рисунок 2.6. В связи с этим были проведены исследования влияния дополнительного отпуска на микротвердость, карбидную фазу и хладостойкость ЗТВ сварного соединения.

Были разработаны режимы послесварочного отпуска, в которых дополнительный отпуск проводился: перед сваркой с последующим послесварочным отпуском (режим 1), после сварки, перед послесварочным отпуском (режим 2) и наконец, когда после сварки дополнительный отпуск был совмещен с послесварочным отпуском (режим 3). Графики режимов термической обработки представлены на рисунке 2.31. Результаты значений ударной вязкости по участкам зоны термического влияния производственных контрольных сварных соединений ПКСС №15 ОАО «ПО Севмаш» представлены на рисунке 2.32.

Как видно из рисунка 2.32 (режим 3), совмещенный режим дополнительного отпуска с послесварочным отпуском позволяет достичь наиболее высоких значений ударной вязкости на участках зоны термического влияния. При этом значения ударной вязкости металла шва оказались идентичны значениям металла шва до послесварочного отпуска. В связи с этим дальнейшие исследования были направлены на исследования режима послесварочного отпуска, совмещенного с дополнительным отпуском (режим 3) рисунок 2.31.

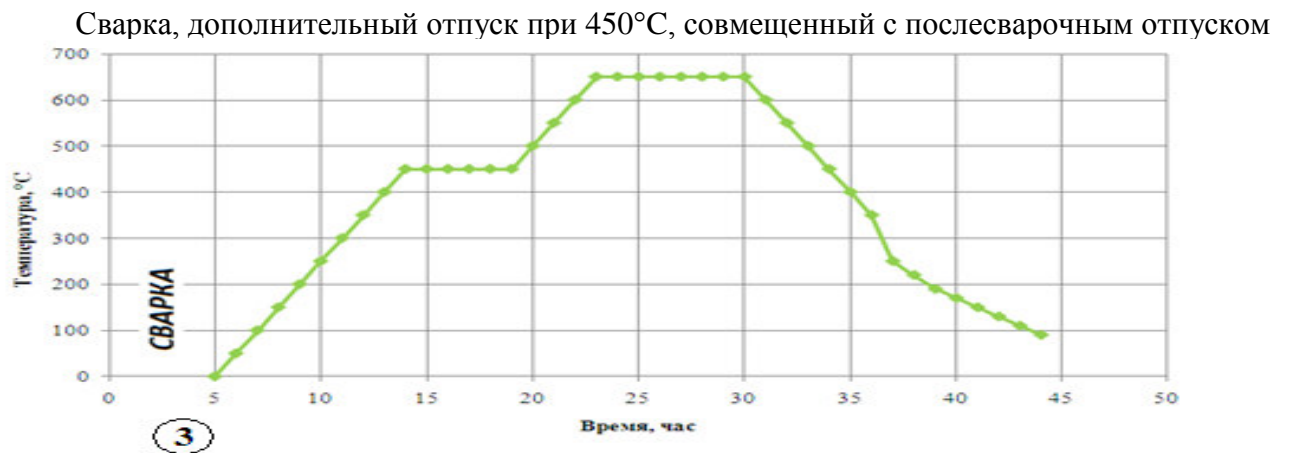
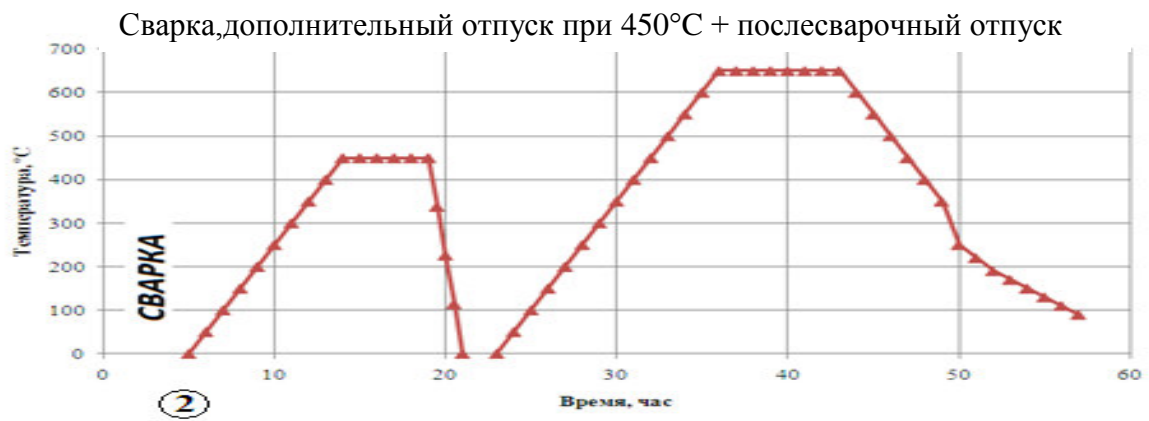
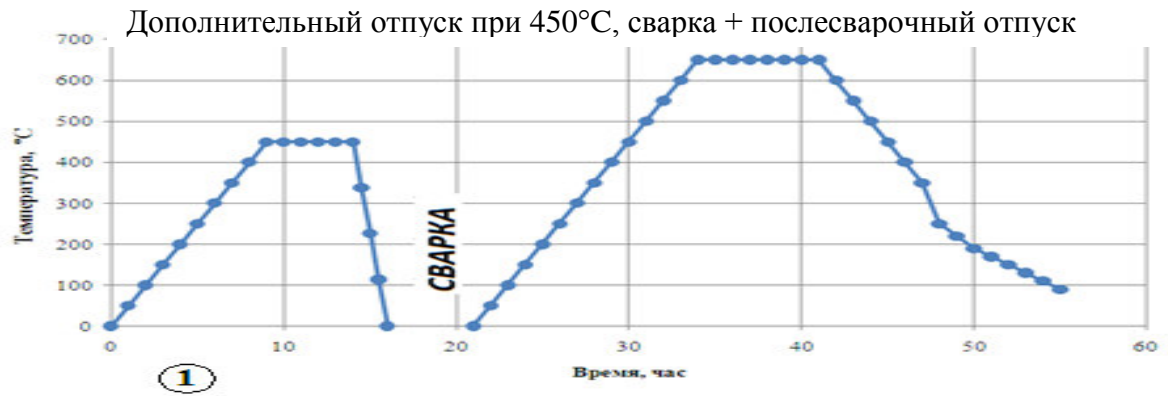


Рисунок 2.31 – Режимы проведения дополнительного отпуска.

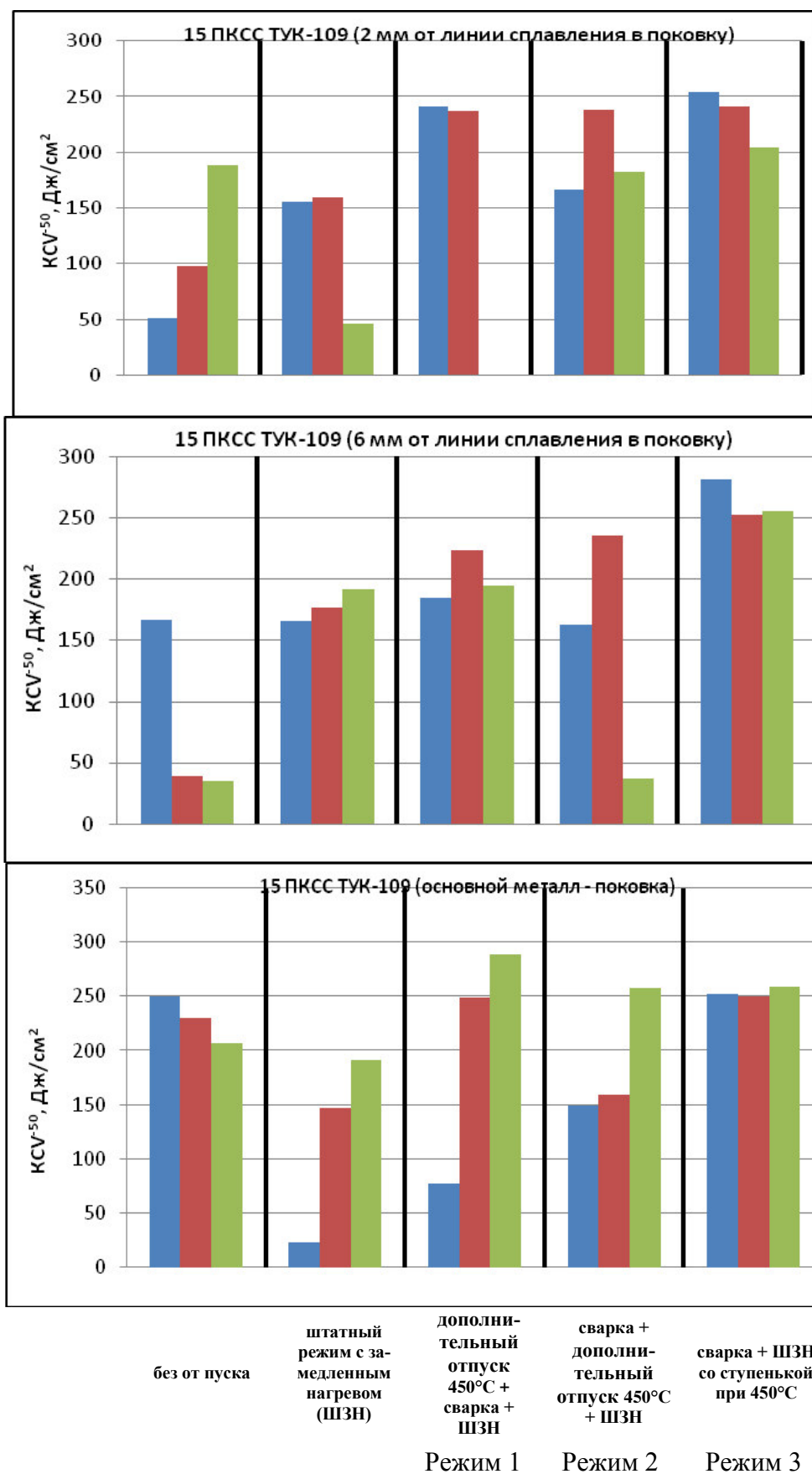


Рисунок 2.32 – Влияние дополнительного отпуска при температуре 450°C с выдержкой 5 часов на хладостойкость участков зоны термического влияния ПКСС №15 (ОАО «ПО Севмаш»)

2.7.1. Влияние дополнительного отпуска на микротвердость ЗТВ сварных соединений

Для исследования влияния дополнительного отпуска на микротвердость зоны термического влияния сварного соединения из стали 09Г2СА-А были проведены измерения микротвердости до термической обработки и после послесварочного отпуска со ступенькой 450°С, выполненного по режиму 3 (рисунок 2.33).

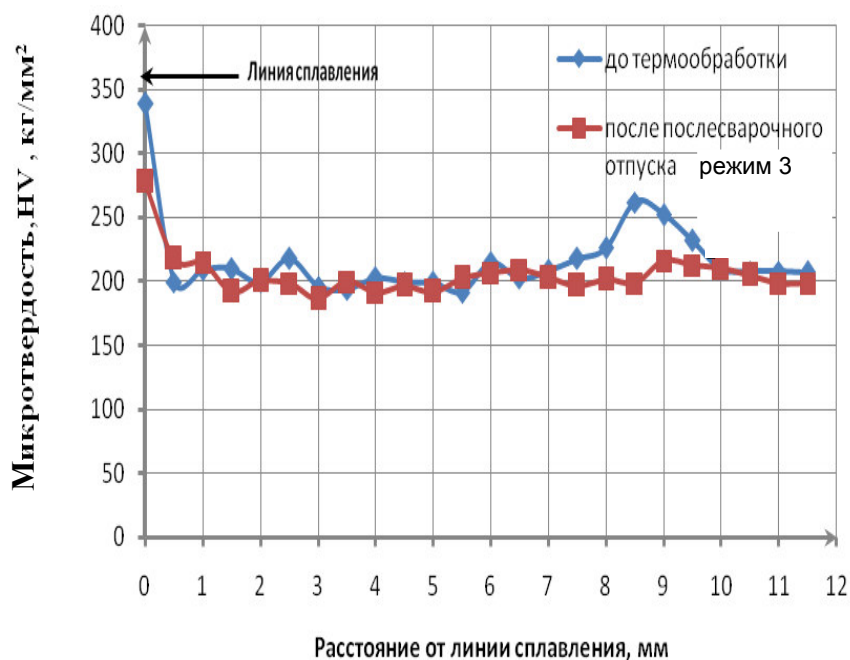


Рисунок 2.33 – Микротвердость ЗТВ сварного соединения, определенная от линии сплавления в сторону основного металла – поковки.

Как видно из рисунка 2.33 проведение послесварочного отпуска с выдержкой в течение 5 часов при температуре 450°С способствует снижению пиков микротвердости на участке нормализации (2мм от линии сплавления в основной металл - поковку) и на участке термомеханического старения (6–8 мм от линии сплавления в основной металл - поковку).

Уменьшение разброса этих значений как на расстоянии 2 мм и 6 мм ЗТВ сварного соединения, так и на основном металле должно благоприятно сказываться на хладостойкости сварного соединения.

2.7.2. Влияние дополнительного отпуска на ударную вязкость сварных соединений

На основании полученных результатов по исследованию нового режима на энергоемкость сварных соединений (рисунок 2.32) был предложен режим послесварочного отпуска для сварных соединений цельнометаллического контейнера ВТУК-8М для ОЯТ, изготовленного на ЗАО «Энерготекс». Контейнер длиной 11,3м изготавливался из поволоки толщиной 380мм из стали марки 09Г2СА-А которые сваривались в стык (рисунок 2.34).



Рисунок 2.34-Цельнометаллический контейнер ВТУК -9М для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива на Ленинградской АЭС.

Была выполнена местная термическая обработка ПКСС и сварных соединений контейнера по режиму 3 со ступенькой при температуре 450°С с выдержкой 5 часов (рисунок 2.35).

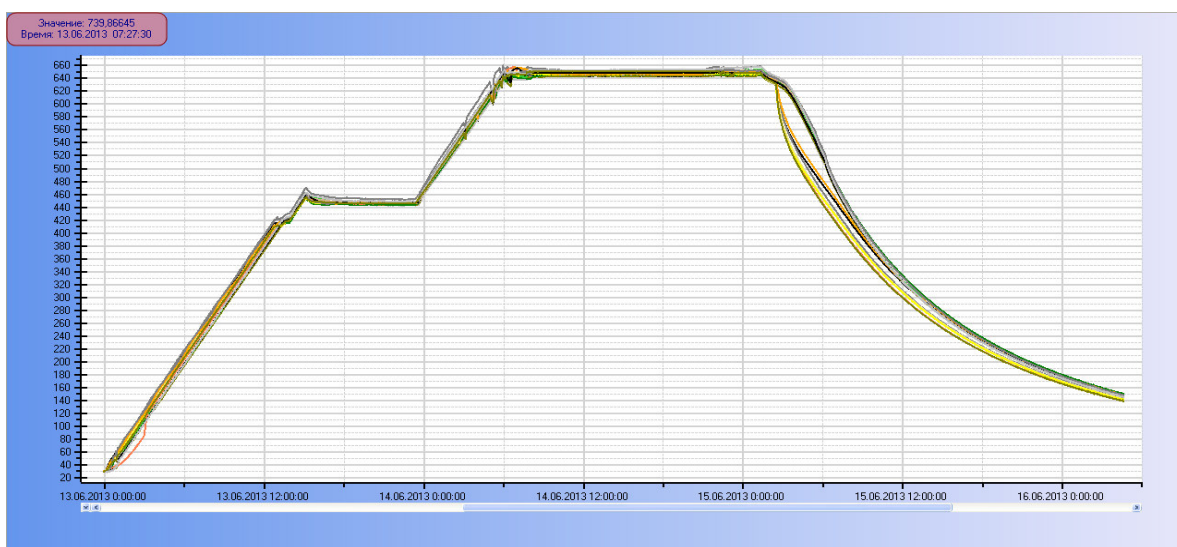


Рисунок 2.35 - Термограмма послесварочного отпуска при проведении местной термической обработки ПКСС цельнометаллического контейнера ВТУК -8М на ЗАО «Энерготекс».

Для анализа свойств по глубине сварного соединения ПКСС контейнера ВТУК-8М разрезалось на 9 частей. Результаты испытаний на ударную вязкость и статическое растяжение представлены в таблице 2.5.

Как видно из таблицы 2.5, местная термическая обработка ПКСС и контейнера ВТУК-8М, включавшая послесварочный отпуск, совмещенный с дополнительным отпуском при температуре 450°C, позволила получить достаточно высокие значения сопротивления хрупкому разрушению сварных соединений при температуре -40°C . Так, минимальное значение ЗТВ сварного соединения ПКСС KCV^{-40} составило 245 Дж/см², при этом 70% образцов ПКСС не подверглись полному разрушению. Ударная вязкость KCV^{-40} превысила значение 375 Дж/см² [248].

Аналогичный эффект был получен и при проведении термической обработки металлобетонных контейнеров ТУК-109. При исследовании ПКСС этих контейнеров было установлено, что данный режим по сравнению с ранее внедренным режимом позволяет в 2-3 раза повысить значения ударной вязкости ЗТВ сварного соединения (рисунок 2.36).

Новый режим послесварочного отпуска со ступенькой при температуре 450°C внедрен при изготовлении как металлобетонных контейнеров, так и защитно демпфирующих кожухов на ЗАО «Энерготекс».

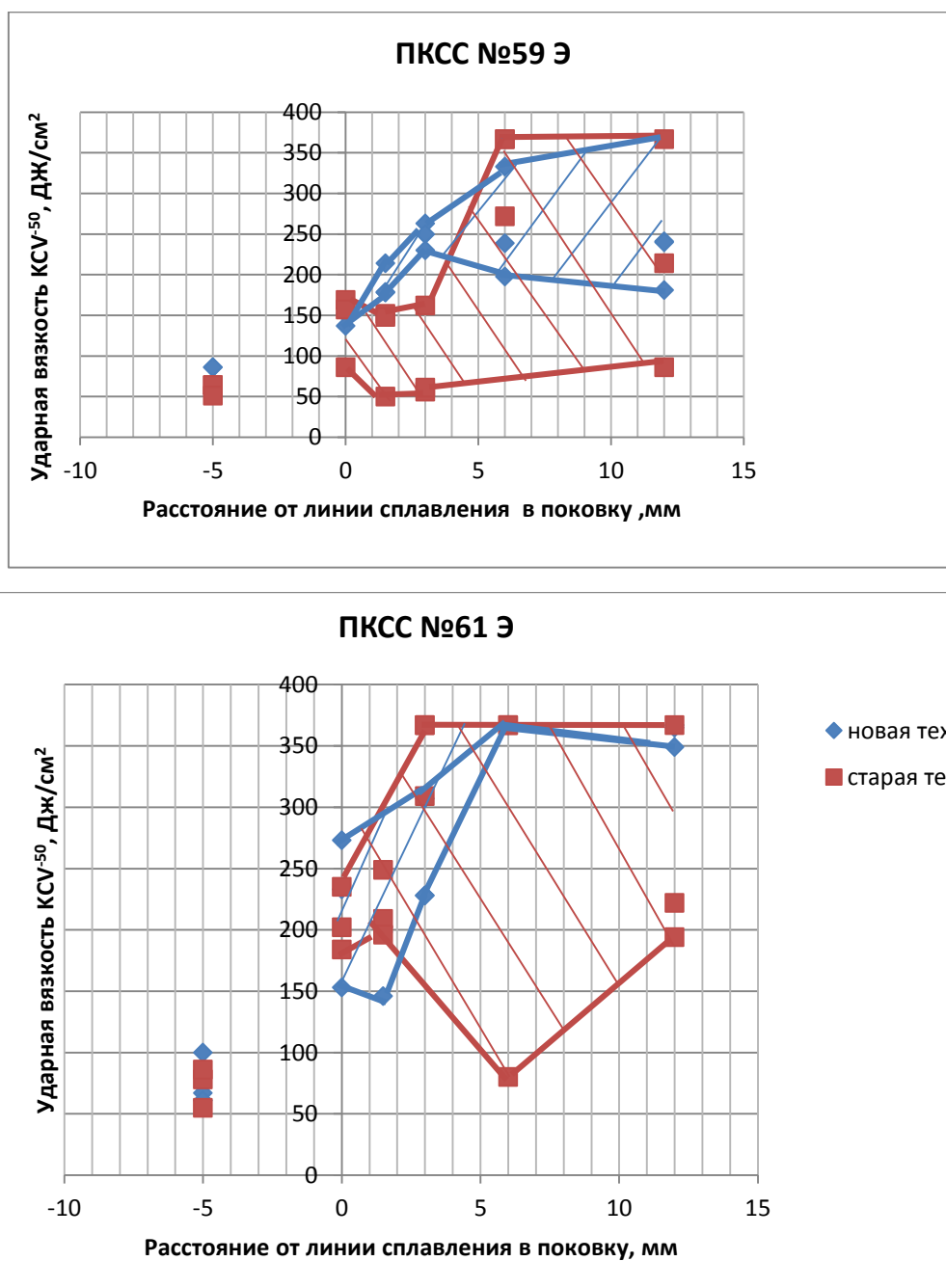


Рисунок 2.36 - Влияние коагуляции карбидов цементитного типа на ударную вязкость сварного соединения из стали 09Г2СА-А (ПКСС №59 и №61 металлобетонных контейнеров ТУК-109 ЗАО «Энерготекс»)

Таблица 2.5. – Сводная таблица результатов испытаний образцов ПКСС ЗАО «Энерготекс» изделия ВТУК-8М, Зав. № 1Э – комбинированный режим местной термической обработки со ступенькой при температуре 450°С

Место расположения по толщине ПКСС	Сторона поковки, ОМ	Ударная вязкость KCV ⁻⁴⁰ , Дж/см ²							Статическое растяжение металла шва при +20°С				Статическое растяжение сварного соединения	Статический изгиб сварного соединения
		Металл шва	Граница сплавления	ЗТВ 1,5 мм	ЗТВ 3 мм	ЗТВ 6 мм	ЗТВ 10,5 мм	Основной металл	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %		
													σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа
Верхняя часть 0 ⁺² мм от поверхности ПКСС	прибыль-ная	185 190 195	263	303	267	>375	>375	>375	451	381	31	75	458 457	Удовл.
	донная	-	-	-	-	-	-							
20 мм от поверхности ПКСС сверху	прибыль-ная	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	донная		>375	-	-	>375	-	-						
100 мм от поверхности ПКСС сверху	прибыль-ная	185 228	245	363	>375	>375	>375	>375	458	368	30	72	458 454	Удовл.
	донная	230	-	-	-	-	-							
120 мм от поверхности ПКСС сверху	прибыль-ная	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	донная		160	-	-	>367	-	-						

Продолжение таблицы 2.5.

190 мм от поверхности ПКСС сверху	прибыль- ная	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	463 450	Удовл.
	донная		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
230 мм от поверхности ПКСС сверху	прибыль- ная	201 208 197	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	донная		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
70 мм от поверхности ПКСС снизу	прибыль- ная	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	донная		197	-	-	267	-	-	-	-	-	-		
50 мм от поверхности ПКСС снизу	прибыль- ная	212 217 267	>375	>375	>375	>375	>375	>375	465	354	28	64	-	-
	донная		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Низ внутренняя часть ПКСС	прибыль- ная	216 245 55	>375	245	>375	>375	>375	>375	548	451	24	68	443 443	Удовл.
	донная		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Новая технология послесварочного отпуска внедрена и на заводе АО "ТКЗ" Красный Котельщик" где получен аналогичный эффект повышения энергоемкости разрушения. Он был установлен при исследовании ПКСС подогревателей высокого давления для Нововоронежской АЭС. Результаты определения ударной вязкости металла зоны термического влияния сварных соединений и основного металла – поковки толщиной 180мм представлены на рисунке 2.37.

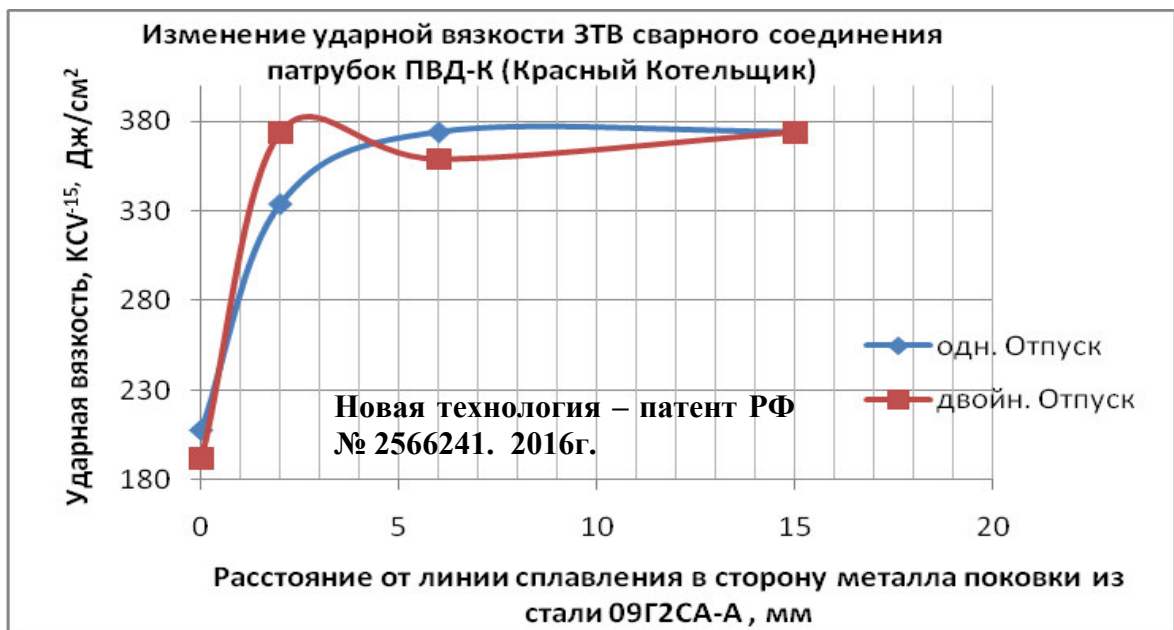


Рисунок 2.37 - Изменение ударной вязкости ЗТВ сварного соединения патрубков ПВД-К

На рисунке 2.38 представлен участок сборки для местной термической обработки подогревателя высокого давления.



а)



б)

Рисунок 2.38 – Установка для местной термической обработки ПВД-К (а) и блок управления (б).

Выводы по главе 2

1. Разработана концепция повышения хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов, обеспечивающая за счет коагуляции и сфероидизации карбидов цементитного типа снижение внутренних напряжений второго рода, облегчение перемещения дислокаций и стабилизацию структуры материала.

2. Определен оптимальный температурно-временной режим дополнительного отпуска для стали марки 09Г2СА-А. Установлено, что наиболее высокие значения ударной вязкости на металле поковки и листовом прокате отмечаются после дополнительного отпуска при температуре 450°C и выдержке 5 часов.

Впервые на листовом прокате толщиной 25 мм из стали марки 09Г2СА-А получены значения ударной вязкости при температуре –60°C, превышающие 450 Дж/см², при этом образцы с V-образным надрезом полностью не разрушались.

3. Исследование тонкой структуры металла заготовки, полученной из поковки из стали марки 09Г2СА-А после дополнительного отпуска показало, что карбиды размером от 0,2 до 0,3 мкм в процессе дополнительного отпуска изменяют свою форму с глобулярной на округлую.

4. На основании фрактографических исследований, исследований микроструктуры, электросопротивления, микротвердости и карбидных фаз установлено, что резкое снижение хладостойкости ЗТВ сварных соединений связано с выделением водорода и третичного цементита, в особенности на участке термодеформационного старения.

5. Разработана, защищенная патентом РФ и внедренная на 7 заводах, технология послесварочного отпуска. Установлено, что за счет замедленного нагрева в области флокенообразования (150-300°C) и последующего ускоренного охлаждения, в области выделения карбидов цементитного типа (350-250°C), достигается снижение водородного охрупчивания стали и замедляется выделение мелких карбидов, что позволяет более чем в 3 раза повысить ударную вязкость металла ЗТВ сварного соединения при температуре минус 50°C.

6. Разработана, защищена патентом РФ и внедрена на 2-х заводах РФ технология послесварочного отпуска. Показано, что за счет введение в технологию послесварочного отпуска режима среднетемпературного дополнительного отпуска, обеспечивающего коагуляцию и сфероидизацию карбидов цементитного типа, достигается более чем в 2 раза увеличение ударной вязкости металла зоны термического влияния сварных соединений при температуре минус 50°C.

Новый режим послесварочного отпуска, внедренный при изготовлении контейнера ВТУК-8М на ЗАО «Энерготекс», показал высокие значения сопротивления хрупкому разрушению. Минимальное значение ЗТВ сварного соединения ПКСС КСV⁻⁴⁰ составило 245 Дж/см², а 70% образцов ПКСС не подверглись полному разрушению. Ударная вязкость КСV⁻⁴⁰превысила значение 300Дж.

Глава 3. ПОВЫШЕНИЕ СОПРОТИВЛЯЕМОСТИ ХРУПКОМУ РАЗРУШЕНИЮ СТАЛЕЙ ДЛЯ ОБОРУДОВАНИЯ АТОМНОЙ ТЕХНИКИ

3.1. Повышение хладостойкости стали марки 25X1МФ

Развитие общего машиностроения неразрывно связано с использованием элементов оборудования из хладостойких сталей и сплавов. Актуальным является вопрос повышения хладостойкости конструкционных материалов для нагруженных крепежных деталей. В связи с этим был рассмотрен новый подход к повышению хладостойкости на примере стали марки 25X1МФ (ЭИ 10), используемой для крепежных резьбовых соединений.

Для исследования влияния температурно-временных параметров дополнительного отпуска, на хладостойкость сталей перлитного класса были использованы кольцевые поковки из крепежной стали марки 25X1МФ ЗАО ВМЗ «Красный Октябрь» Ø130×30×120мм (заготовки для гаек) и круглые поковки Ø100 мм (заготовки для шпилек). Химический состав стали представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1. – Химический состав поковок из стали 25X1МФ

Массовая доля элементов, %									
C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	V	Mo	Fe
0,24	0,24	0,54	0,011	0,010	1,66	0,26	0,19	0,3	ост.

Металлографические исследования проводились путем изготовления и травления микрошлифов, полученных из образцов после испытаний на ударный изгиб, с использованием комплексной лаборатории пробоподготовки фирмы АТМ. Для выявления микроструктуры применялось химическое травление шлифов в течение 2–3 секунд спиртовым раствором азотной кислоты: HNO₃– 4 мл, C₂H₅ОН – 96мл. Для металлографических исследований применялся све-

товой металлографический микроскоп UNIMETSERIESMR, оснащенный цифровой камерой EPSON 3100Z.

Качественный анализ структурно-фазового состояния исследуемых сталей состоял в выявлении, оценке и классификации основных структурных составляющих и их характерных элементов методами оптической металлографии.

Количественный анализ структурно-фазового состояния исследуемых сталей включал в себя следующее:

- оценку относительной доли основных структурных составляющих;
- определение размеров характерных структурных элементов.

При количественной аттестации структурно-фазового состояния использовали металлографический комплекс, оснащенный программой Image Expert Professional 3.0.

Рентгеноструктурный качественный фазовый анализ проводился на дифрактометре Rigaku ULTIMA IV с обрабатывающим комплексом PDXL. Рентгенографирование осуществлялось в фильтрованном $\text{CuK}\alpha 1$ излучении с режимом работы рентгеновской трубки 40кВ и 40мА со скоростью сканирования $5^\circ/\text{мин}$ для обзорных съемок и шагом перемещения сцинтилляционного детектора до $0,01^\circ$ и экспозицией в точке до 10 с, для прецизионных исследований в заданных интервалах брэгговских углов дифракции. Коллимация первичного и дифракционного рентгеновских пучков осуществлялась с помощью щелей: $\text{DivSlit}=2/3^\circ$, $\text{DivH.L.Slit}=10$ мм, $\text{SctSlit}=2/3^\circ$, $\text{RecSlit}=0,3$ мм.

Ударная вязкость определялась на образцах 11 типа по ГОСТ 9454-78 при температурах от минус 50°C до плюс 20°C . Оценка механических свойств выполнялась на 5-ти кратных стандартных образцах по ГОСТ 1497-84.

Традиционные режимы закалки и отпуска не позволяют в полной мере обеспечить максимально высокие значения хладостойкости сталей перлитного и бейнитного классов. Повышение хладостойкости стали может быть достигнуто за счет оптимизации ее структуры. Проведена оценка влияния температурно-временных параметров дополнительного отпуска на хладостойкость стали.

Согласно термокинетической диаграмме (рисунок 3.1) в процессе распада аустенита от температур 900–880°C, с учетом унифицированных кривых охлаждения центра в зависимости от диаметра при охлаждении после закалки в масле сталь могла приобрести мартенситную или бейнитную структуру. В частности, в центре заготовок диаметром 30 и 100 мм после закалки могла образоваться бейнитная структура (рисунок 3.1). Проведенные, как будет показано далее, металлографические исследования подтвердили данное предположение (рисунок 3.2).

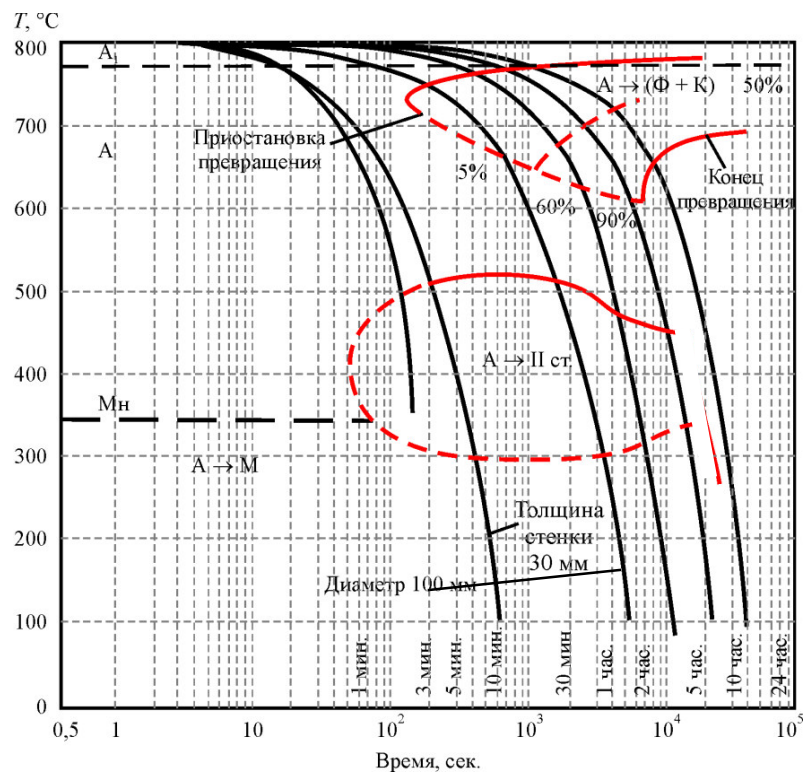


Рисунок 3.1 – Термокинетическая диаграмма стали марки 25Х1МФ

Режим окончательной термической обработки поковок включал закалку в масле от температуры 880–890°C и отпуска при температуре 615–635°C вместо 640–660°C. Снижение температуры отпуска привело к возрастанию прочностных свойств. Так, предел текучести материала увеличился от 667 МПа до 1030 МПа. После закалки и высокого отпуска сталь 25Х1МФ приобрела структуру высокоотпущенного бейнита (рисунок 3.2). При этом значение ударной вязкости

KCV^{20} составило 57 Дж/см².

Дальнейшие исследования были направлены на разработку режима, обеспечивающего выделение из пересыщенной ферритной матрицы (α - фазы) углерода и коагуляцию выделившегося из пересыщенного феррита цементита.

После термического улучшения был проведен дополнительный отпуск стали при температуре 450°C с выдержкой 3, 5 и 10 часов и исследовано влияние режимов данной термической обработки на механические свойства, ударную вязкость и вязкую составляющую в изломе.

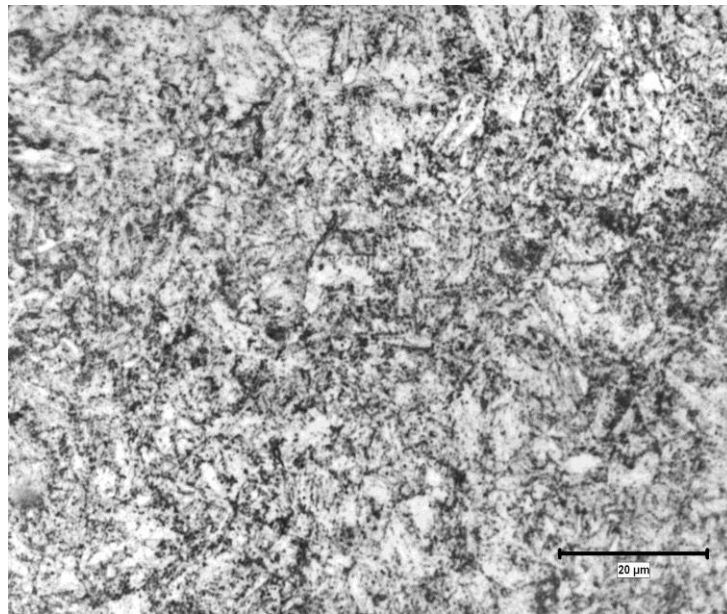


Рисунок 3.2 – Микроструктура центра заготовки Ø30 мм из стали марки 25X1MΦ ($\sigma_{0,2} = 1030$ МПа) после закалки и высокого отпуска.

Результаты испытания образцов, вырезанных из заготовок под гайки (Ø 130×30×120 мм), представлены на рисунках 3.3 и 3.4.

Дополнительный отпуск с выдержками от 3 до 10 часов не оказывает существенного влияния на прочностные и пластические свойства стали и резко повысил ударную вязкость (рисунок 3.3в).

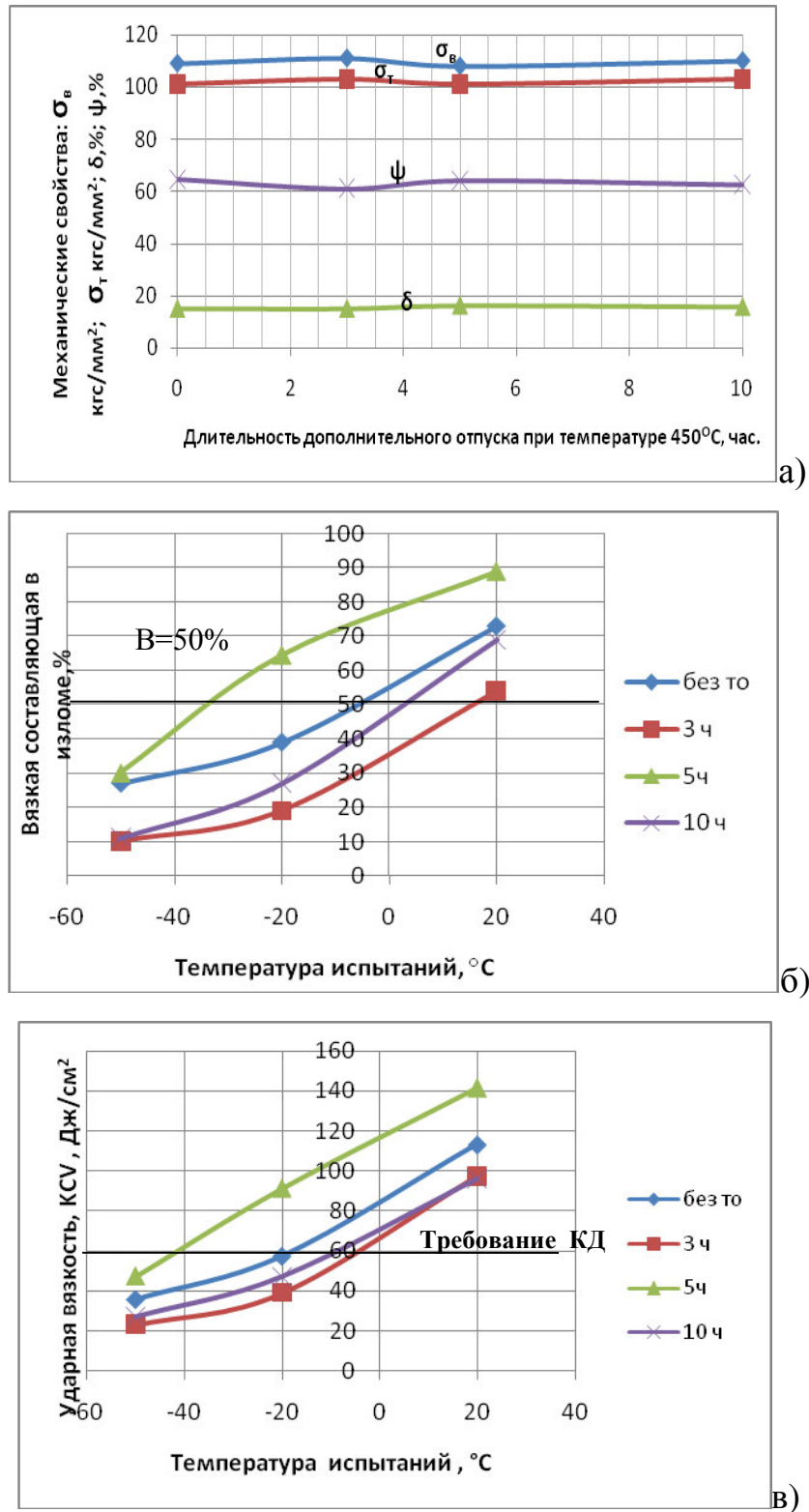


Рисунок 3.3 – Влияние дополнительного отпуска при температуре 450°C на механические и вязкопластические свойства стали марки 25X1МФ (основная термическая обработка – закалка 890°C, масло + отпуск 625°C, воздух,

а) - механические свойства,

б) - вязкая составляющая в изломе,

в) - ударная вязкость.

Как видно из рисунка 3.3б, после термического улучшения 50% вязкой составляющей получено при температуре минус 8°C, а после дополнительного отпуска - минус 34°C. Аналогично вязкой составляющей в изломе изменилась, и критическая температура хрупкости (рисунок 3.3в). Так, после термического улучшения $T_{к0}$, определенная по ударной вязкости $KCV=59 \text{ Дж/см}^2$ соответствует минус 20°C, а после дополнительного отпуска - минус 44°C.

Таким образом, с учетом вязкой составляющей сдвиг $T_{к0}$ в область более низких температур составил 24°C. Данный режим позволяет повысить KCV^{-20} от 60 до 120 Дж/см², то есть в 2 раза увеличить сопротивление хрупкому разрушению стали даже при превышении максимально допустимого предела текучести (813 МПа по ГОСТ 23304-78) более чем на 25%.

О степени обеднения ферритной матрицы по углероду в процессе дополнительного отпуска можно судить и по изменению параметров кристаллической решетки феррита (рисунок 2.18а). Известно, что за счет обеднения α -твердого раствора параметр решетки уменьшается [161, 157].

Как видно из рисунка 2.18а, первоначально параметр решетки стали 25X1МФ до выдержки 3 часа возрастает, а затем от 3-х до 5 часов - снижается. Снижение параметра кристаллической решетки феррита при дополнительном отпуске, по-видимому, можно связать с процессом выхода из твердого раствора углерода. Последующее увеличение параметра решетки феррита, по-видимому, может быть связано с образованием предвыделений специальных карбидов молибдена и ванадия.

На основании проведенного эксперимента можно утверждать, что дополнительный отпуск при температуре 450°C приводит к обеднению α -фазы по углероду, что позволяет создать более стабильную структуру ферритной матрицы.

Изучена закономерность процесса коагуляции карбидных фаз. Исследовалось влияние длительности дополнительного отпуска на размер и плотность выделившихся карбидов (рисунок 2.17).

Установлено, что выделение карбидной массы в зависимости от длительности дополнительного отпуска происходит неравномерно. Первоначально плотность выделения карбидных фаз размером до 0,5 мкм возрастает (длительность 3 часа). В дальнейшем увеличение длительности дополнительного отпуска приводит к снижению плотности выделений карбидов, а затем к повторному их возрастанию. При этом минимальное количество карбидов размером до 0,5 мкм соответствует выдержке 5 часов.

Полученные результаты указывают на то, что дополнительный отпуск при температуре 450°C с выдержкой 5 часов приводит к коагуляции карбидной фазы. Повышение длительности дополнительного отпуска свыше 5 часов, по видимому, приводит к выделению специальных карбидов молибдена и ванадия, на что указывает повторное увеличение количества карбидов размером менее одного микрона.

Аналогичное явление было обнаружено и на феррито-перлитной стали типа 09Г2С, когда с увеличением длительности дополнительного отпуска (свыше 3 часов) отмечался процесс коагуляции карбидных фаз [158].

Таким образом, можно считать, что явление коагуляции карбидных фаз, вызванное выделением карбидов из пересыщенного феррита в результате дополнительного отпуска при температуре 450°C, справедливо не только для стали 09Г2СА-А, но и для 25Х1МФ.

При исследовании влияние длительности дополнительного отпуска на твердость было установлено, что и минимальное значение твердости стали соответствует также длительности равной 5 часам (рисунок 2.176). Следовательно, по результатам исследования влияния дополнительного отпуска на параметр кристаллической решетки или твердость можно выбрать оптимальный режим дополнительного отпуска.

Наряду с исследованием влияния дополнительного отпуска на хладостойкость тонкостенных кольцевых поковок из стали 25Х1МФ толщиной 30 мм (заготовки для гаек) были проведены исследования по влиянию дополнительного

отпуска на металл более крупных поковок $\varnothing 100$ мм (заготовки для шпилек), термообработанных на КП 70 ($\sigma_{0,2} \geq 667$ МПа).

Результаты исследования влияния дополнительного отпуска на хладостойкость стали представлено на рисунках 3.4 и 3.5.

Критическая температура хрупкости, определенная по $KCV \geq 59$ Дж/см², сместилась с минус 13°C до минус 43°C. Аналогично изменилась и вязкая составляющая в изломе (рис. 3.5б). Так, после термического улучшения 50% вязкая составляющая соответствовала минус 7°C, а после дополнительного отпуска минус 25°C.

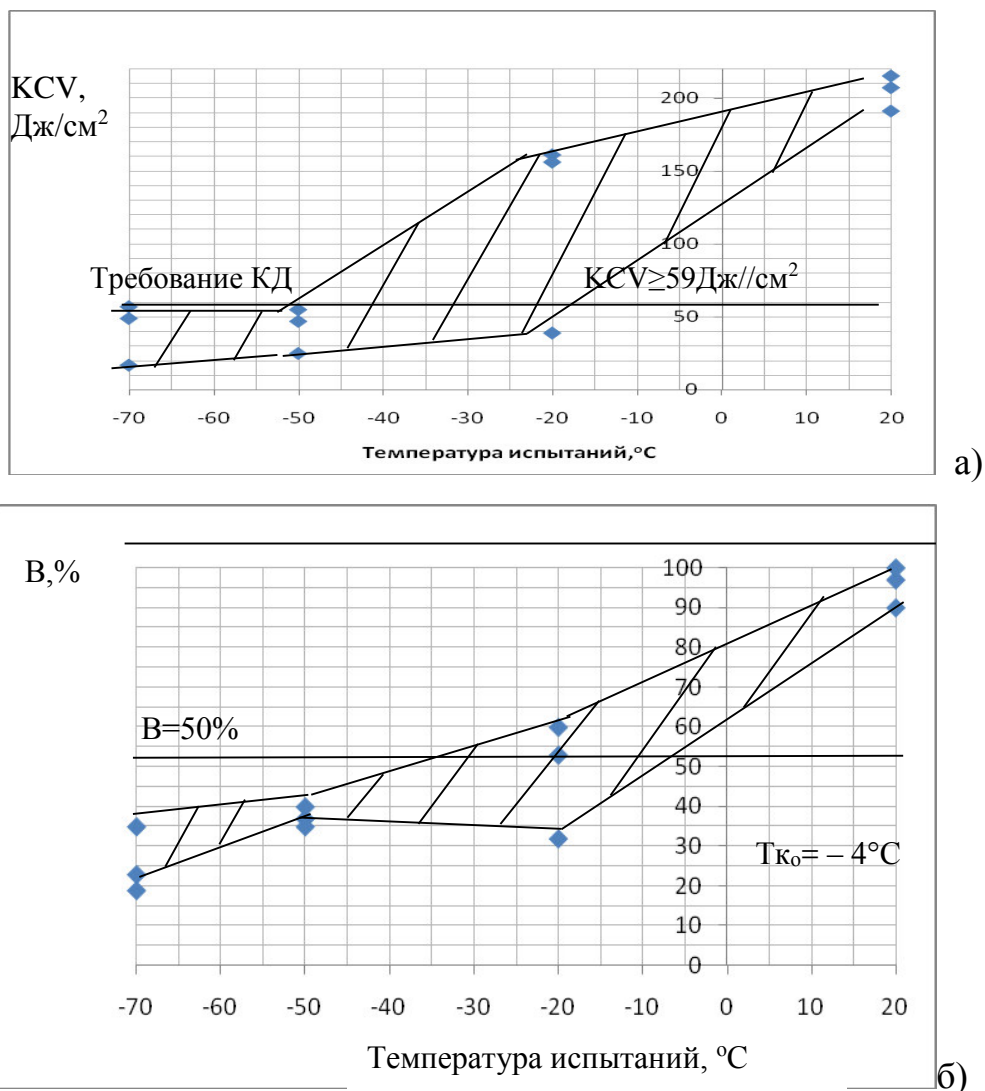


Рисунок 3.4 – Изменение ударной вязкости (а) и вязкой составляющей (б) металла поковок диаметром 100 мм из стали 25X1МФ в зависимости от температуры испытаний (основная термическая обработка – закалка 890°C, масло + отпуск 640°C, воздух).

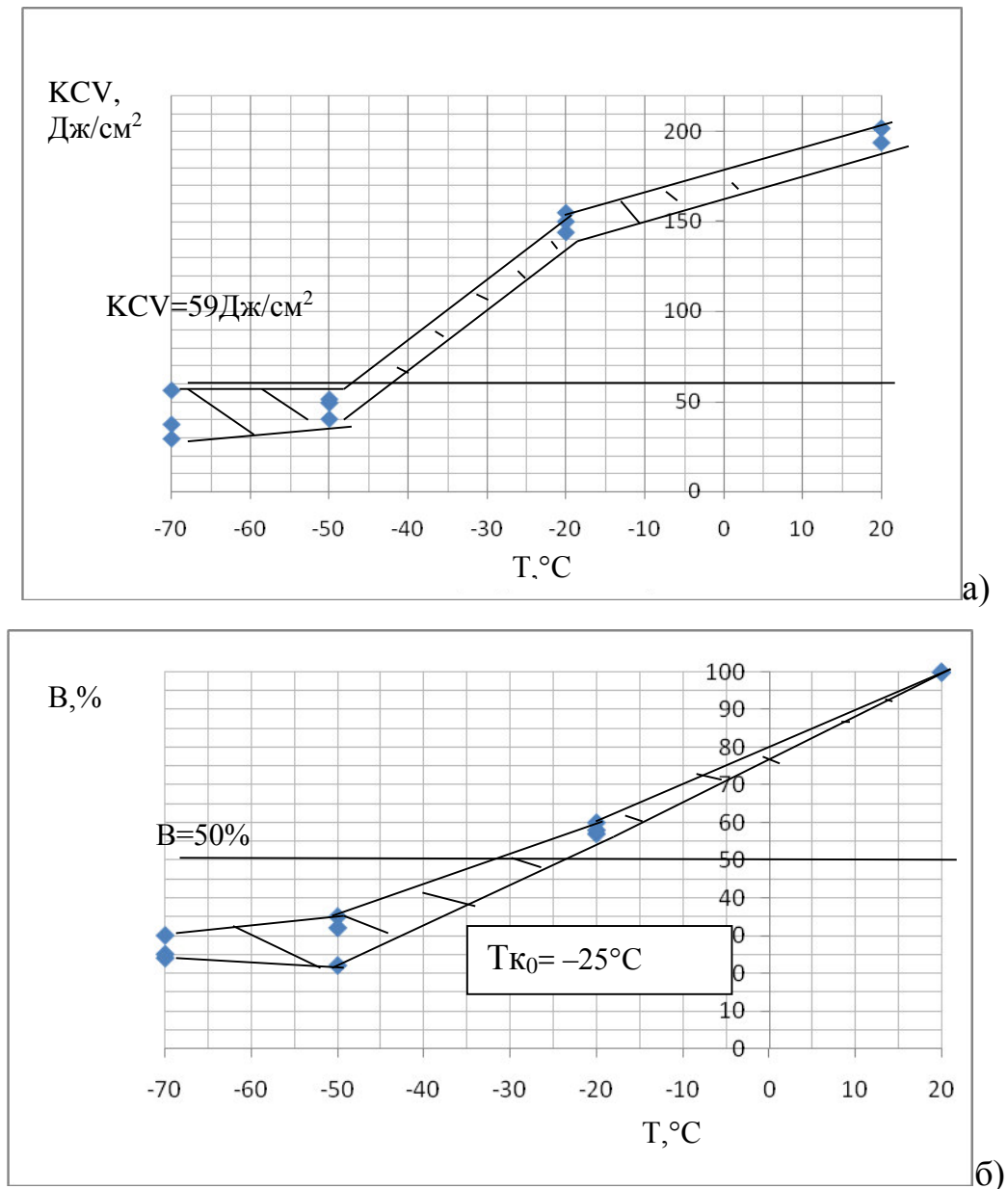


Рисунок 3.5– Влияние дополнительного отпуска при температуре 450°С с длительностью 5 часов на ударную вязкость (а) и вязкую составляющую (б) стали марки 25Х1МФ (основная термическая обработка – закалка 890°С, масло + отпуск 640°С, воздух).

С учетом требованиям к крепежу для реакторной установки новый режим позволяет повысить KCV^{-20} с 40 до 140 Дж/см², то есть более чем в 3 раза повысить сопротивление хрупкому разрушению стали, имеющей предел текучести 800 МПа.

Таким образом, можно считать, что выполненный после термического улучшения дополнительный отпуск при температуре 450°С позволяет понизить

температуру T_{k0} с минус 13°C до минус 43°C и повысить более чем в 3,0 раза ударную вязкость стали при температуре – 20°C, обеспечив ее высокую хладостойкость при заданных прочностных свойствах.

3.2.Повышение хладостойкости стали марки 38ХН3МФА

Заготовки из стали 38ХН3МФА подвергались закалке при температуре 850°C с охлаждением в масле и отпуску 620°C (охлаждение – воздух). При такой штатной термической обработке формируется мелкозернистая структура металла с пределом текучести 882 Мпа и с ударной вязкостью $KCV \geq 59$ Дж/см² при температуре –10°C, что соответствует требованиям ГОСТ 23304-78. После закалки преобладала структура мартенсита.

Известен ряд методов комплексного повышения прочностных и вязкопластических свойств конструкционной стали на основе достижения оптимального структурного состояния металла в больших сечениях рациональной термоциклической обработкой [159]. Этот метод использует изменения, происходящие в структуре стали при ускоренных кратных нагревах в межкритическом интервале температур. При этом структурные изменения, не связанные с фазовыми превращениями, являются результатом изменения концентрации точечных дефектов, образования новых дислокаций и дефектов упаковки, их взаимодействия и перераспределения. Вместе с тем в исследованном пространстве температур термоциклирования (750–950°C), чисел циклов нагрева (3–7) и температур отпуска (500–560°C) с использованием промышленных скоростей нагрева для сталей 36Х2Н2МФА и 38ХН3МФА не было получено повышения хладостойкости, несмотря на формирование при этом мелкозернистой структуры металла. Отсутствие положительного эффекта было объяснено тем, что определяющим микромеханизмом инициирования разрушения является цементитный.

В предыдущих разделах было показано, что дополнительный отпуск способствовал коагуляции и сфероидизации цементита в стали 09Г2СА-А и, как следствие, повышению ее сопротивляемости хрупкому разрушению при доста-

точно высоком пределе текучести 450 МПа. Можно было предположить, что и для хромоникелевомолибденованадиевой стали марки 38ХНЗМФА дополнительный отпуск, приводящий к старению стали с последующей коагуляцией карбидов цементитного типа, за счет оптимального сочетания температуры и времени должен способствовать повышению хладостойкости. Для подтверждения данной гипотезы проведена соответствующая работа

После термоулучшения образцы из стали 38ХНЗМФА подвергались дополнительному отпуску при температуре 450°С с выдержкой 3–10 час. Исследование по изменению параметра кристаллической решетки пересыщенного феррита (**a**- фазы) в зависимости от длительности дополнительного отпуска (рисунок 3.6) показало, что коагуляция карбидной фазы происходит в диапазоне длительности от 3 до 5 часов.



Рисунок 3.6 – Влияние длительности дополнительного отпуска при температуре 450°С на параметр кристаллической решетки феррита в стали марки 38ХНЗМФА.

Наряду с исследованием длительности дополнительного отпуска на параметр кристаллической решетки феррита было проведено исследование по влиянию длительности дополнительного отпуска на хладостойкость стали марки 38ХНЗМФА. Результаты исследования представлены на рисунке 3.7.

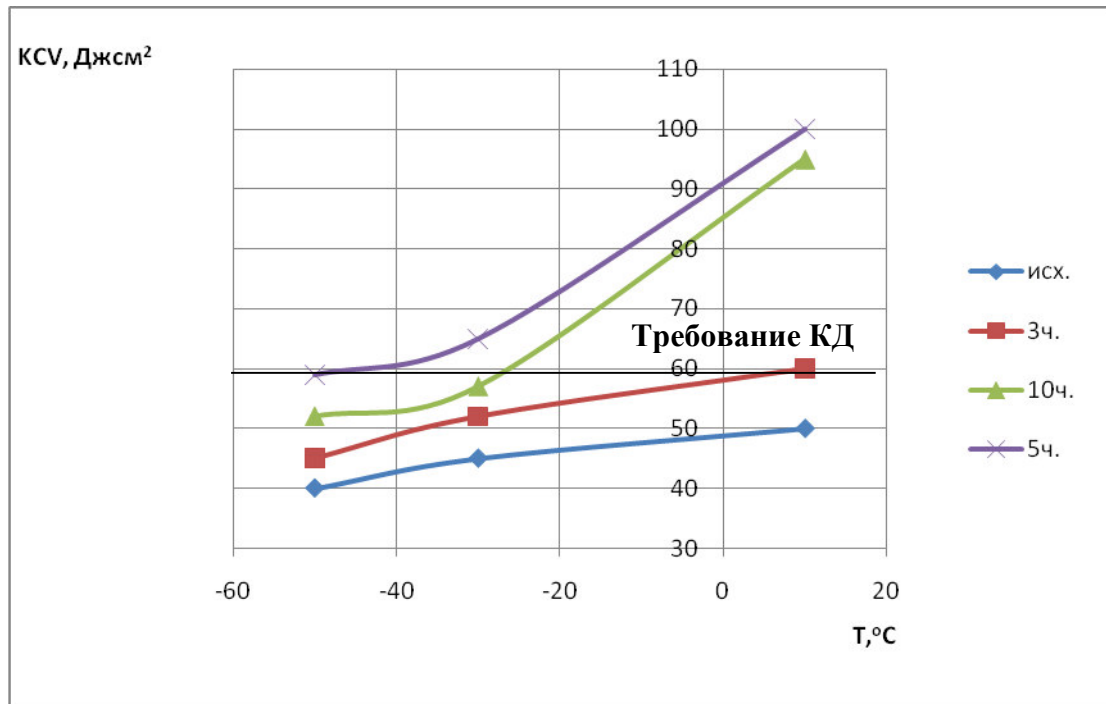


Рисунок 3.7 – Влияние длительности дополнительного отпуска при температуре 450°C на ударную вязкость стали 38ХНЗМФА (сталь мартеновской плавки с повышенным содержанием серы и фосфора, $\sigma_B = 883$ МПа).

Из рисунка 3.7 видно, что применение кратковременного дополнительного отпуска при оптимальном времени выдержки – 5 часов позволяет не только достичь, но и превысить норму технических требований ГОСТ 23304 по $KCV^{-10} \geq 59$ Дж/см² вязкости при минус 10°C. Отметим, что для изготовления крепежных деталей контейнера с ОЯТ также может быть использован данный режим термической обработки, как и в этом случае $KCV^{-50} \geq 59$ Дж/см².

3.3. Разработка технологии повышения хладостойкости стали марки 15Х2МФА

Известно [134, 160, 370], что в корпусных сталях реактора типа ВВЭР вследствие нейтронного и теплового воздействия в области температур 270÷320°С проявляется склонность к хрупкому разрушению, которое приводит к сдвигу температуры вязкохрупкого перехода в область более высоких температур. Охрупчивание этих сталей связывается с процессом старения пересыщенного феррита с сегрегацией примесных атомов фосфора и меди, легкоплавких металлов олова, цинка, сурьмы и т.д. При этом наиболее интенсивно тепловое охрупчивание происходит при содержании никеля в стали более 0,6%. Оно вызвано предвыделением и выделением карбидов цементитного типа.

Для повышения сопротивляемости металла изделий атомной техники хрупкому разрушению на этапе изготовления и эксплуатации целесообразна разработка инновационной технологии – специальных режимов термической обработки, обеспечивающих получение конструкционных сталей с повышенной энергоемкостью разрушения и волокнистой составляющей в изломе, интегральным показателем которых является сдвиг температуры вязкохрупкого перехода в область более низких температур [125].

В [162, 158] было показано, что стабилизация ферритной фазы за счет выделения из нее избыточного углерода с последующей коагуляцией выделившихся карбидов цементитного типа способствует повышению сопротивляемости хрупкому разрушению конструкционных сталей перлитного и мартенситного классов, таких как 09Г2СА-А, 25Х1МФ и 38ХНЗМФА.

В реакторной стали марки 15Х2МФА после термического улучшения (закалка + высокий отпуск) образуется структура высокоотпущенного бейнита, представляющего собой смесь α -фазы, цементита и специальных карбидов. Можно предположить, что за счет перестаривания феррита при температурах 440–460°С возможно выделение избыточного углерода из ферритной матрицы и зарождение частиц цементита с последующей их коагуляцией. Можно пола-

гать, что процессы коагуляции карбидов цементитного типа смогут привести к повышению ударной вязкости стали 15X2МФА.

При этом, варьируя температурно-временными параметрами дополнительного отпуска, можно в значительной степени повысить работоспособность изделий.

В связи с этим целью данного исследования была разработка режима термической обработки, позволяющего за счет коагуляции карбидов цементитного повысить сопротивление хрупкому разрушению стали марки 15X2МФА [163].

Исследование проводилось на металле кольцевой обечайки-поковки из стали 15X2МФА с толщиной стенки 380 мм.

Определение ударной вязкости и вида излома проводилось на образцах, вырезанных из внутренней поверхности и центральной части поковки, которые при закалке имели различную скорость охлаждения.

Ударная вязкость определялась на образцах типа Шарпи с V- надрезом по ГОСТ 9454-78 при температурах от -60°C до $+20^{\circ}\text{C}$ (по 3-м образцам на точку). Оценка механических свойств выполнялась на 5-ти кратных стандартных образцах по ГОСТ 1497-84 (по 2-м образцам на точку).

Рентгеноструктурный качественный фазовый анализ проводился на дифрактометре Rigaku ULTIMAIV с обрабатывающим комплексом PDXL. Точность измерения параметра кристаллической решетки на дифрактометре составляла $0,001\text{\AA}$.

Режим термической обработки металла поковки был выбран с учетом возможного умеренного снижения прочностных свойств материала в результате последующих послесварочных отпусков. Поэтому вместо уровня прочности $\sigma_{0,2}^{+350} \approx 450\text{МПа}$ исследования проводились на металле с повышенными значениями прочностных свойств. Так, предел текучести, исследуемой стали, составлял $\sigma_{0,2}^{+350} \approx 570\text{МПа}$ (таблица 3.2).

Для выделения избыточного углерода из ферритной фазы с образованием карбидов и соответственно стабилизации структуры за счет коагуляции цемента после термического улучшения был проведен дополнительный отпуск при температуре 450°C. Кроме того, для оптимизации режима термической обработки проведена оценка влияния продолжительности дополнительного отпуска на параметр кристаллической решетки феррита.

Установлено, что с увеличением длительности дополнительного отпуска параметр решетки феррита изменяется не монотонно (рис. 3.11). Первоначально при выдержке 3 часа он уменьшается, а затем возрастает. Уменьшение параметра решетки обусловлено тем, что после трехчасовой выдержки происходит выделение из пересыщенного феррита углерода и образование карбидов цементитного типа, что имело место и для сталей 09Г2СА-А, 25Х1МФ и 38ХН3МФА [162, 158, 164]. Эффект изменения параметров кристаллической решетки был обнаружен и при исследовании кинетики процесса отпуска сталей 15Х2 и 15Х5 [165].

Немонотонный ход кривой изменения параметра кристаллической решетки, по-видимому, может быть объяснен с позиции образования зон Гинье–Престона и промежуточных фаз, когерентных с матрицей.

Можно полагать, что при образовании зон и промежуточных фаз, когерентных с матрицей, происходит расширение кристаллической решетки при соответствующем росте ее параметра.

Далее при увеличении длительности дополнительного отпуска этот параметр уменьшается вследствие устранения когерентности между решеткой феррита и выделившийся упрочняющей фазой. При этом образуется граница раздела между избыточной фазой – карбидом цементитного типа и ферритом.

В дальнейшем с увеличением времени выдержки происходит растворение карбидов цементитного типа и образование предвыделения термодинамически более устойчивого высокотемпературного карбида типа M_7C_3 что вновь приводит к увеличению параметра кристаллической решетки при наличии когерент-

ности этих карбидов с матрицей. В дальнейшем также образуется и карбид типа $M_{23}C_6$ [16, 160, 165, 166, 167].

В связи с тем, что после 3-х часового дополнительного отпуска степень искаженности кристаллической решетки стали 15Х2МФА снижается (рисунок 3.10), можно было ожидать, что данный режим должен привести к повышению значений ударной вязкости, как при нормальной, так и при пониженных температурах.

В то же время увеличение времени дополнительного отпуска до 6 часов и, соответственно, образование предвыделений тугоплавких карбидов и увеличение параметра кристаллической решетки (рисунок 3.8), а также увеличение напряжений второго рода (рисунок 3.9), определенных по уширению линий рентгенограмм, должно привести к снижению сопротивляемости хрупкому разрушению.

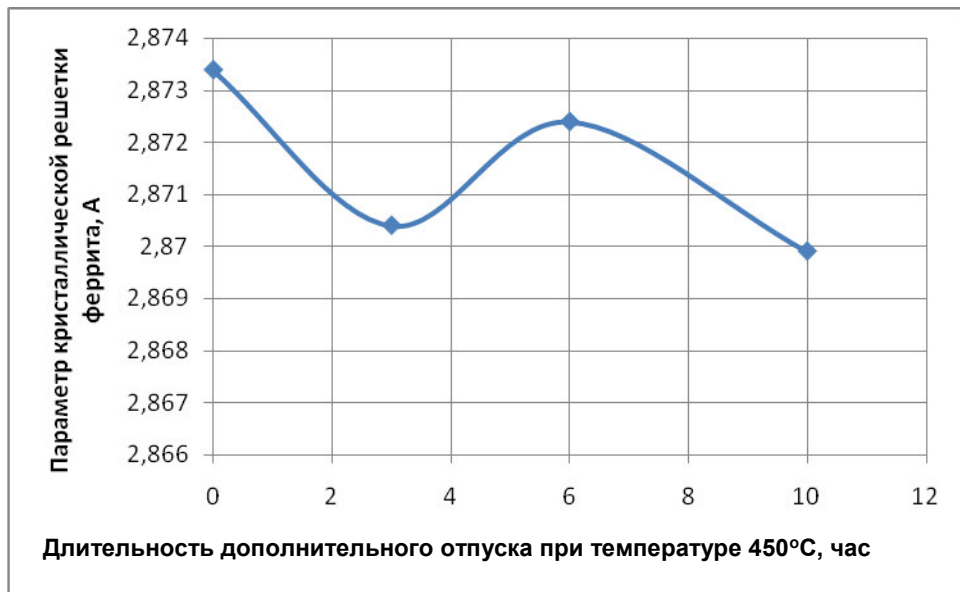


Рисунок 3.8 – Влияние длительности дополнительного отпуска на изменение параметра кристаллической решетки феррита в стали марки 15Х2МФА.



Рисунок 3.9 – Влияние длительности дополнительного отпуска на изменение микронапряжений решетки феррита в стали марки 15X2МФА.

Для подтверждения данного предположения было проведен дополнительный отпуск с выдержкой 3 и 6 часов.

Результаты исследований по влиянию длительности дополнительного отпуска на сопротивление хрупкому разрушению и вязкой составляющей стали марки 15X2МФА представлены на рисунках 3.10–3.13.

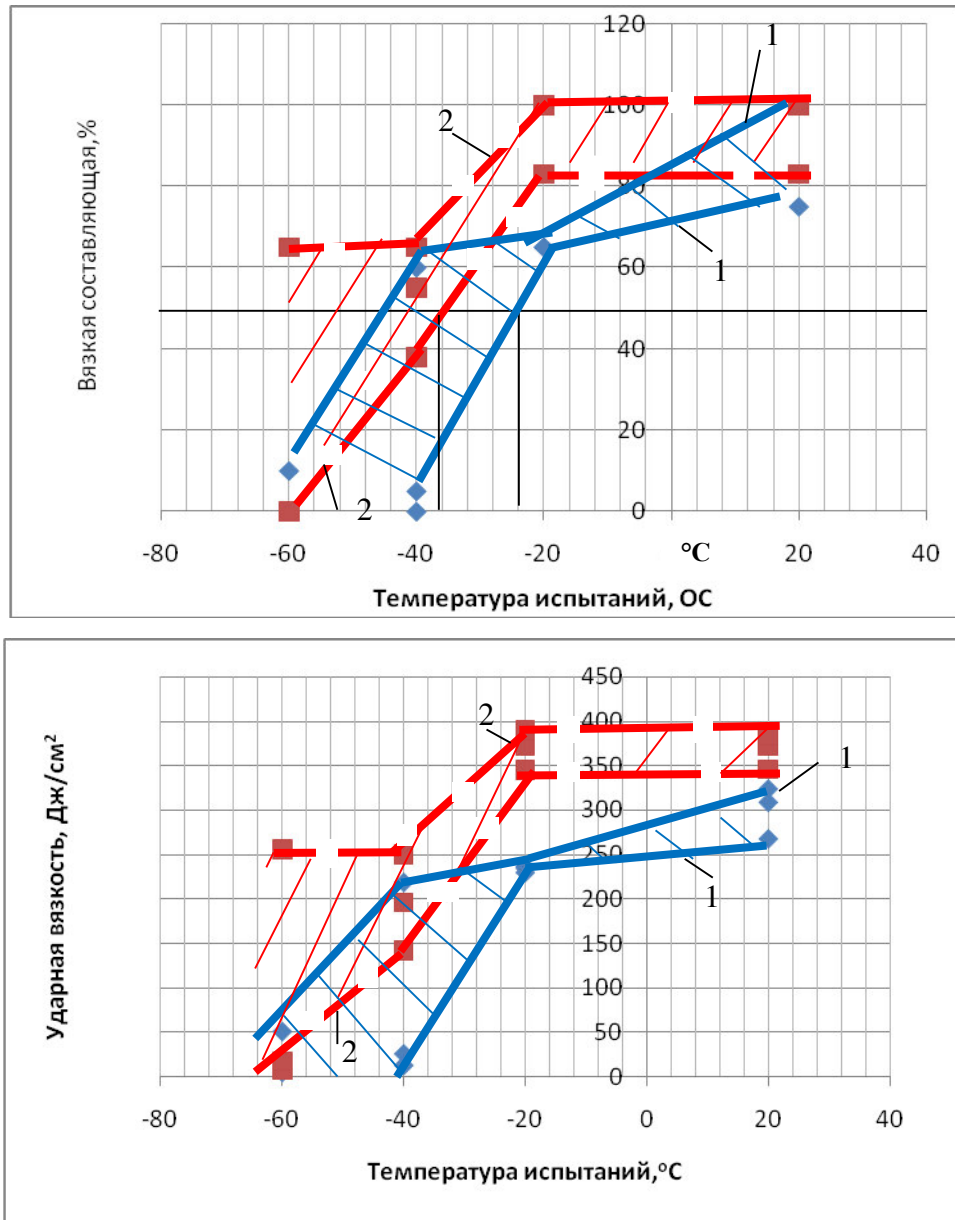


Рисунок 3.10 – Влияние дополнительного отпуска при температуре 450°C с выдержкой 3 часа на изменение температуры вязкохрупкого перехода по критериям вида излома и ударной вязкости стали марки 15X2МФА (центр поковки толщиной 380мм;

1 – материал до дополнительного отпуска;

2 – материал после дополнительного отпуска).

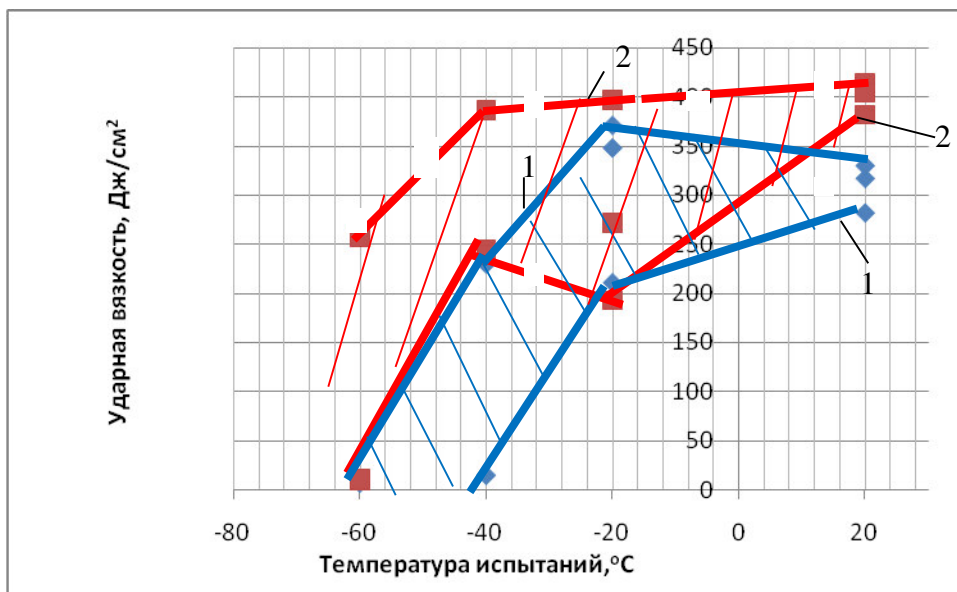
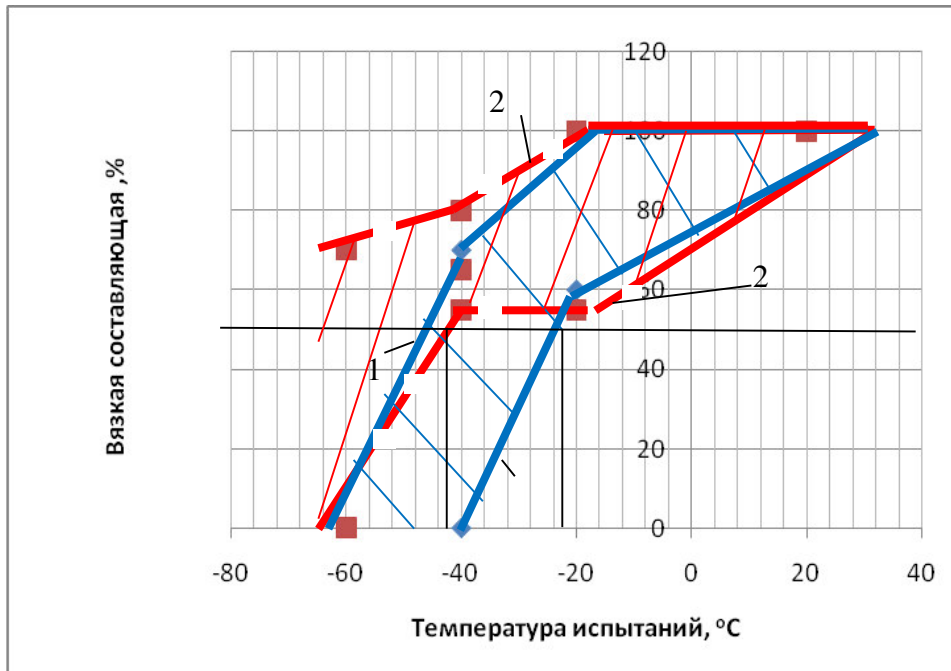


Рисунок 3.11– Влияние дополнительного отпуска при температуре 450°С, с выдержкой 3 часа на изменение температуры вязко-хрупкого перехода по критериям вида излома и ударной вязкости стали марки 15Х2МФА (внутренняя поверхность поковки толщиной 380мм).

- 1 – материал до дополнительного отпуска;
- 2 – материал после дополнительного отпуска.

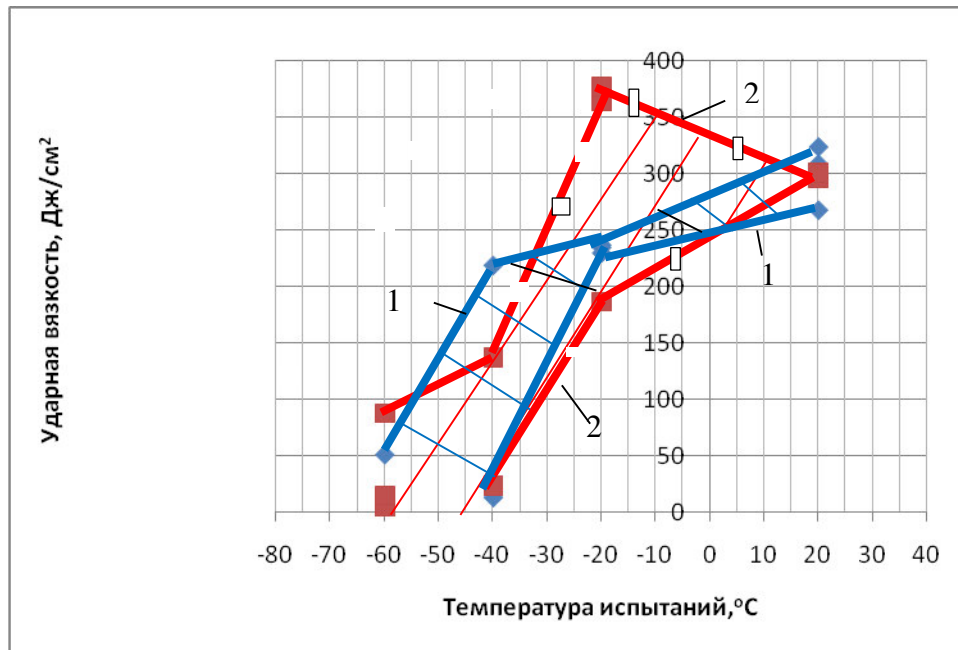
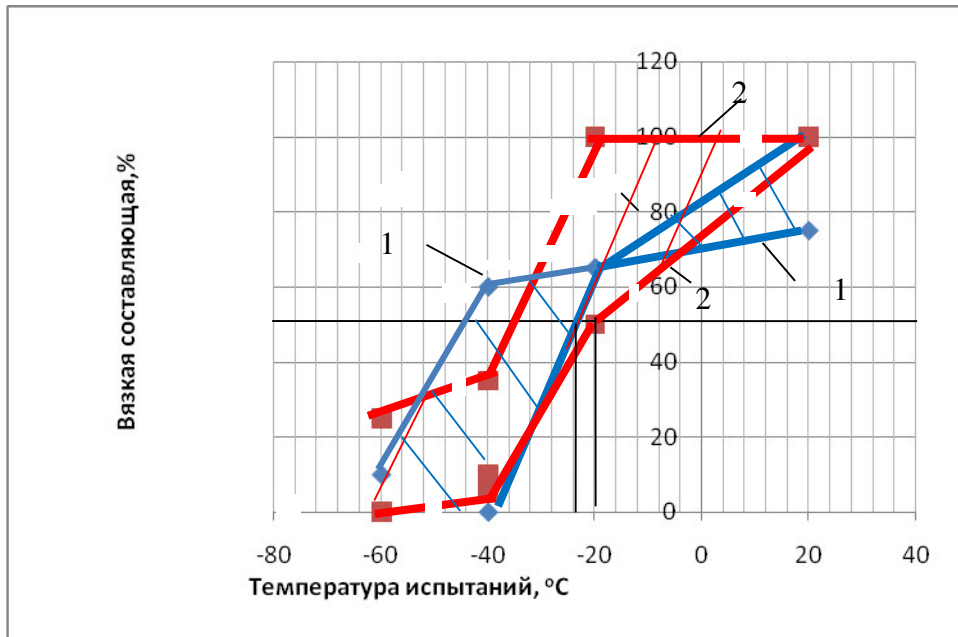


Рисунок 3.12 – Влияние дополнительного отпуска при температуре 450°C, с выдержкой 6 часов на изменение температуры вязко-хрупкого перехода по критериям вида излома и ударной вязкости стали марки 15Х2МФА (центр поковки толщиной 380мм).

- 1 – материал до дополнительного отпуска;
- 2 – материал после дополнительного отпуска.

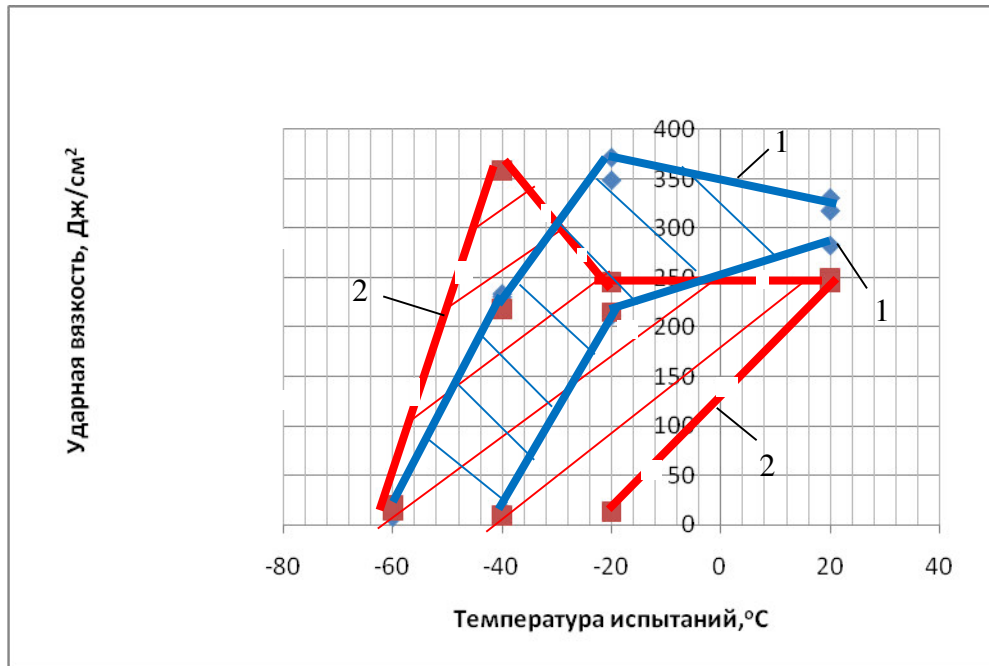
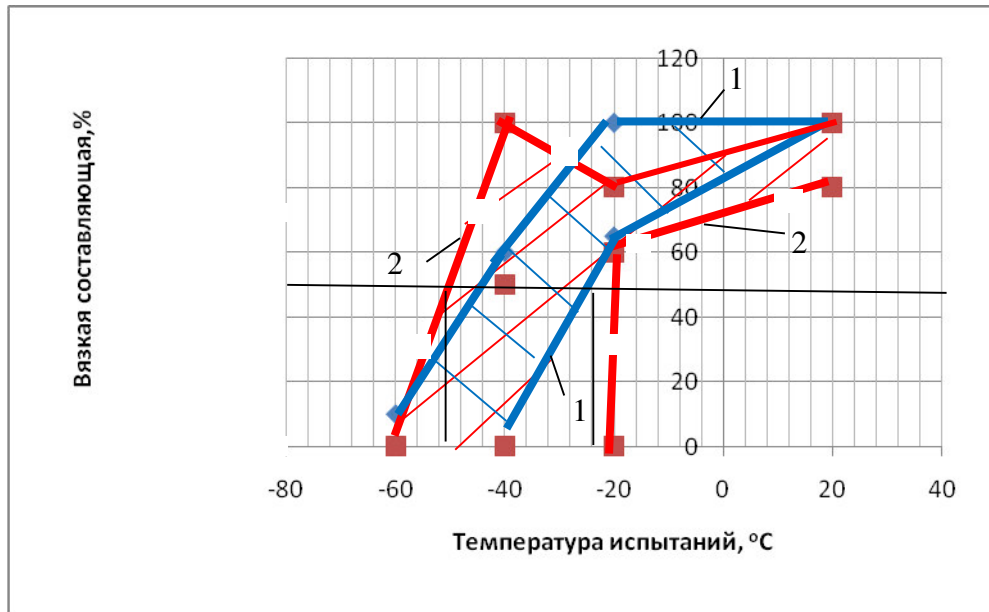


Рисунок 3.13 – Влияние дополнительного отпуска при температуре 450°С с выдержкой 6 часов на изменение температуры вязко-хрупкого перехода по критериям вида излома и ударной вязкости стали марки 15Х2МФА (внутренняя поверхность поковки толщиной 380мм).

- 1 – материал до дополнительного отпуска;
- 2 – материал после дополнительного отпуска

Из рисунков 3.10 и 3.11 видно, что выявленный по изменению параметра решетки феррита, оптимальный режим дополнительного отпуска при темпера-

туре 450°С при условии времени выдержки равной 3 часам позволил сместить температуру вязкохрупкого перехода, определенного по 50% вязкой составляющей, на 12 – 24°С в область более низких температур. Так, если до старения минимальная температура вязкохрупкого перехода для образцов, вырезанных из центра поковки, составляла минус 24°С, для внутренней поверхности – минус 18°С, то после старения, соответственно – минус 36°С и минус 42°С.

Установлено, что трехчасовое старение, позволило повысить верхнешельфовое значение ударной вязкости KCV^{+20} с 350 до 400 Дж/см², что указывает на возможность реализации эффекта повышения сопротивляемости вязкому разрушению за счет перестаривания α -фазы после термического улучшения.

Увеличение времени выдержки до 6 часов, как и следовало ожидать, за счет растворения цементита и образования предвыделений специальных карбидов привело к повышению температуры вязкохрупкого перехода. Так, после дополнительного отпуска минимальное значение температуры вязкохрупкого перехода для образцов, вырезанных из центра поковки, составляло – минус 18°С, для внутренней поверхности – минус 26°С, то после дополнительного отпуска, соответственно – минус 24°С и плюс 4°С (рисунки 3.12 и 3.13).

Проведенные исследования показали, что дополнительный отпуск при температуре 450°С с выдержкой 3 часа за счет обеднения α - фазы по углероду и коагуляции выделившегося цементита в стали марки 15Х2МФА приводит к повышению сопротивляемости хрупкому разрушению. Ранее подобные эффекты были обнаружены на сталях перлитного класса марок 09Г2СА-А, 10ГН2МФА, стали мартенситного класса марки 38ХН3МФА [161, 158] с различной исходной концентрацией по углероду и легирующим элементам, что связывалось с образованием равновесной структуры материала.

Следовательно, можно считать, что дополнительный отпуск, после термического улучшения, позволяет за счет удаления избыточного углерода из пересыщенного феррита смещать температуру вязкохрупкого перехода в область более низких температур не только в стали перлитного класса марки 09Г2СА-А,

в стали бейнитного и мартенситного класса марки 25Х1МФ и 38ХН3МФА соответственно, но также и в стали бейнитного класса марки 15Х2МФА, используемых для конструкций атомной техники.

Наряду с исследованием влияния выдержки при 3 и 6 часовом дополнительном отпуске на сопротивляемость хрупкому разрушению стали марки 15Х2МФА также была проведена оценка влияния дополнительного отпуска при выдержке 6 часов на изменение кратковременных механических свойств как при температуре +20°C, так и +350°C. Результаты испытаний представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. – Влияние дополнительного отпуска при температуре 450°C с выдержкой 6 часов на механические свойства стали марки 15Х2МФА (внутренняя поверхность поковки)

№ п/п	Вид термической обработки	Температура испытания, °С	Механические свойства			
			σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	Ψ , %	δ_5 , %
1	Исходное состояние (закалка + высокий отпуск)	+20	746,7 748,4	655,6 655,9	78,0 77,1	18,1 17,5
		+350	634 618	567 571	76,8 77,4	16,8 16,2
2	Закалка + высокий отпуск + дополнительный отпуск 450°C, 6 ч.	+20	742,1 743,5	651,9 650,5	76,5 79,3	17,3 17,9
		+350	617 616	559 558	75,6 76,4	14,4 15,0

Как видно из таблицы 3.2, дополнительный отпуск даже с длительностью 6 часов не оказывает существенного влияния на уровень механических свойств стали марки 15Х2МФА, прошедшей термическое улучшение.

3.4. Природа тепловой хрупкости конструкционных сталей атомной техники и возможность ее снижения

Проблема тепловой хрупкости сталей в процессе их эксплуатации является актуальной при решении вопросов, связанных с обеспечением надежности и повышением долговечности ответственных изделий атомной техники, так как в процессе теплового охрупчивания повышается опасность потери вязко-прочного состояния сталей при аварийных ситуациях.

В связи с этим необходимо учитывать изменение свойств в сталях для прогнозирования их работоспособности. Считается, что тепловое охрупчивание связано с процессом термического старения сталей. Но вместе с тем процесс кинетики старения не достаточно исследован и отсутствуют методы его системного контроля.

Исследование влияния термического старения на изменение температуры вязкохрупкого перехода проводилось на сталях 15X2НМФА, 10ГН2МФА, 07X16Н4Б [168, 37, 38-40]. Термическое воздействие исследовалось в диапазоне температур 250–400°С и длительностью от 100 до 30000 часов.

При изучении длительности и характера термического старения стали 15X2НМФА было установлено периодическое изменение прочностных и вязкопластических свойств. Так, С.И. Марков [39] отмечает, что кинетические кривые «свойство – время старения» характеризуются двумя стадиями. На первой стадии происходит охрупчивание стали и падение пластических свойств. На второй стадии наблюдается возврат указанных свойств. Подобные эффекты были обнаружены и в [387, 39].

Эффект экстремального изменения прочностных и вязкопластических свойств в процессе термического старения стали 15X2НМФА связывается с процессом выделения карбидов цементитного типа. При этом на стадии охрупчивания количество карбидных частиц увеличивается, а на второй стадии наблюдается их рост и коагуляция. Статистический анализ размеров карбидных выделений показал, что области максимального охрупчивания стали соответ-

ствуется максимальное количество мелких карбидов [39]. С помощью фазового анализа было показано, что в термоулучшаемой стали 15X2НМФА характерно наличие карбидов типа M_3C , M_7C_3 , Mo_2C , VC . Старение при температуре $350^\circ C$ продолжительностью 10000 часов не оказывает влияния на фазовый состав карбидов. Однако при этом увеличивается количество карбидов цементитного типа. Косвенно процесс старения может быть охарактеризован по энергии активации [164]. В [38] показано, что энергия активации для стали 15X2НМФА составляет 70...80 кДж/моль. Эти значения близки к энергии активации диффузии углерода в феррите, так как энергия активации диффузии атомов железа и легирующих элементов в феррите существенно выше. Поэтому считается, что процесс теплового старения стали контролируется диффузией углерода и связан с изменением состояния карбидных фаз.

Близкие значения энергии активации были получены при исследовании процесса старения стали 15X2МФА-А с содержанием никеля 0,6-0,8% [37]. Авторы также связывают процесс старения стали с диффузией углерода.

Процесс старения стали марки 10ГН2МФА при температурах $300-400^\circ C$ несколько отличается от такового для стали 15X2НМФА. Так, если для стали 15X2НМФА авторы отмечают экстремальный характер изменения температуры вязкохрупкого перехода, то старение стали 10ГН2МФА при температуре $300-400^\circ C$ приводит к ее росту. Затем она стабилизируется.

В то же время энергия активации при старении стали 10ГН2МФА также составляет 70-80 кДж/моль. То есть и в этом случае данный процесс контролируется диффузией углерода.

В коррозионно-стойкой хромоникелевой стали мартенситного класса марки 07X16Н4Б после термического улучшения наличие карбидов цементитного типа не обнаруживается. Однако после выдержки при температурах 340 и $400^\circ C$ длительностью 1000 часов были выявлены карбиды цементитного типа [168, 40]. При этом, как и в сталях 15X2НМФА и 10ГН2МФА, в процессе ста-

рения происходит снижение характеристик сопротивления хрупкому разрушению, а также снижение длительной пластичности и прочности.

Как видно из литературных данных, тепловое охрупчивание сталей, используемых в атомной энергетике, связывается с термическим старением, приводящим к выделению **цементита** в диапазоне температур 250–350°C и длительностью от 100 до 30000 часов. Для объяснения причины охрупчивания были исследованы причины появления тепловой хрупкости в термоулучшаемых сталях, применяемых в атомной технике, и проведена разработка технологии термической обработки, которая бы позволила снизить или даже восстановить свойства стали после теплового охрупчивания.

Для исследования процесса теплового старения были использованы заготовки: поковка $\varnothing 1000$ мм и длиной 1200 мм из стали марки 09Г2СА-А и элемент трубной доски из стали мартеновской плавки марки 10ГН2МФА. Исследуемые высококачественные стали имели суммарное содержание серы и фосфора, не превышающее 0,026%.

Металлографические исследования стали 09Г2СА-А проводились путем изготовления и травления микрошлифов, полученных из образцов после испытаний на ударный изгиб, с использованием комплексной лаборатории пробоподготовки фирмы АТМ. Для выявления микроструктуры применялось химическое травление шлифов в течение 2-3 секунд спиртовым раствором азотной кислоты: HNO_3 – 4 мл, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 96 мл. Для металлографических исследований применялся световой металлографический микроскоп UNIMETSERIESMR, оснащенный цифровой камерой EPSON 3100Z.

Ударная вязкость (KCV) и КТХ исследуемых сталей определялись на образцах 11 типа по ГОСТ 9454-78 в диапазонах температур: $-120^\circ\text{C} \dots +20^\circ\text{C}$ для стали марки 09Г2СА-А; $-30^\circ\text{C} \dots +20^\circ\text{C}$ для стали 10ГН2МФА.

Испытание на твердость проводилось по методу Бринелля НВ (ГОСТ 9012-59) при нагрузке 750 кгс и диаметре шарика 5мм.

Ранее в исследованиях [37, 38-40] не приведены сведения о природе образования и выделения карбидов цементитного типа при длительной эксплуатации реакторных сталей в диапазоне температур 200-350°C.

Для обеспечения природы тепловой хрупкости рассмотрим процесс применяемой термической обработки реакторных сталей более подробно. Известно, что для достижения заданных прочностных и вязкопластических свойств реакторные стали подвергаются закалке и высокому отпуску. Наиболее часто температура высокого отпуска составляет 650-700°C. Для рассматриваемых сталей эта температура близка к температуре точки A_{C1} , при которой третичный цементит практически полностью растворяется в ферритной матрице. После соответствующей выдержки при отпуске происходит охлаждение стали на воздухе.

Можно считать, что при быстром охлаждении на воздухе, например, тонкостенных изделий, третичный цементит не успевает выделиться, и может образовывать предвыделения (рисунок 3.14). При относительно медленном охлаждении (на воздухе) третичный цементит частично выделяется, но из-за незначительного количества не оказывает существенного влияния на вязкопластические свойства сталей.

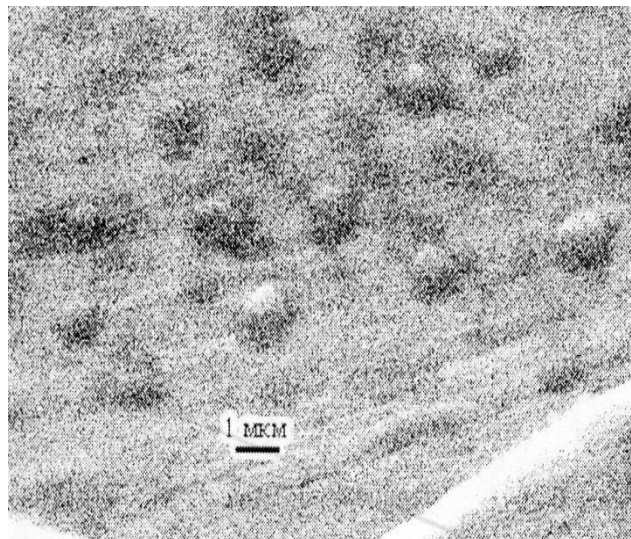


Рисунок 3.14 – Предвыделения карбидов цементитного типа в стали марки 09Г2СА-А после закалки и высокого отпуска с ускоренным охлаждением.

Однако в процессе длительной эксплуатации при температурах 250–350°C за счет старения из пересыщенного твердого раствора (α - фазы) происходит выделение мелких карбидов. При этом возрастают прочностные свойства и снижаются вязкопластические свойства.

В частности, при старении при температуре 350°C стали 15X2НМФА [37, 38, 39] с выдержкой 1000 часов происходит увеличение предела прочности стали от 500 до 540 МПа. Дальнейшее увеличение длительности старения (до 10 000 часов) способствует коагуляции карбидов и частичном возврате прочностных свойств до уровня 520 МПа [169].

Следовательно, элементы конструкций из сталей типа 15X2НМФА, эксплуатируемые до 10000 часов, находятся в зоне повышенной опасности. Такую опасность можно снизить за счет перестаривания α -фазы.

С учетом общей кинетики старения сталей перлитного и бейнитного классов, рассмотрим это на примере дополнительного отпуска стали марки 09Г2СА-А, карбиды которой имеют относительно большие размеры и легко идентифицируются при 10000-кратном увеличении. Для проведения исследования поковки из стали 09Г2СА-А подвергали закалке при температуре 930°C с последующим охлаждением в воде и высокому отпуску при 660°C. В результате термического улучшения сталь приобретала феррито-перлитную структуру с выделением глобулярных карбидов [162]. Как было показано во второй главе дополнительный отпуск (старение) стали выполнялся в диапазоне температур от 200 до 550°C с длительностью 3 часа.

Было установлено, что старение при температуре 350°C приводит к выделению мелких карбидов цементитного типа размер которых составляет 0,05–0,1 мкм (рисунок 2.4) и резкому снижению ударной вязкости при температуре – 60°C (рисунок 2.3)

Как видно из рисунка 2.3, охрупчивание стали 09Г2СА-А происходит практически при той же температуре старения (350°C), при которой происходит тепловое охрупчивание реакторных сталей. В тоже время, как было показано ранее, проведенный дополнительный отпуск при температуре 450°C из-за коагуля-

ции и сфероидизации карбидов цементитного типа приводит к резкому увеличению значений ударной вязкости стали 09Г2СА-А. Рентгеноструктурным микроанализом подтверждено, что выделяются карбиды цементитного типа.

На основании экспериментальных данных была выбрана оптимальная температура коагуляции карбидов цементитного типа -450°C . Ранее нами было показано [158], что при определенной длительности дополнительного отпуска при температуре 450°C обеспечивается коагуляция карбидов цементитного типа в сталях 25Х1МФ, 38ХН3МФА, 15Х2МФА.

Следовательно, можно предположить, что и в стали 10ГН2МФА, подвергнутой старению при температуре $270-310^{\circ}\text{C}$ с выдержкой 60000 часов (коллектор парогенератора Южноукраинской АЭС), в результате которого произошло ее тепловое охрупчивание, можно считать, что за счет перестаривания (введение дополнительного отпуска при температуре 450°C) можно будет восстановить свойства стали после длительной эксплуатации.

Для выявления оптимального технологии дополнительного отпуска проведено исследование по влиянию длительности дополнительного отпуска на твердость стали (рисунок 3.17). Измерение твердости проводилось через каждый час после дополнительного отпуска.

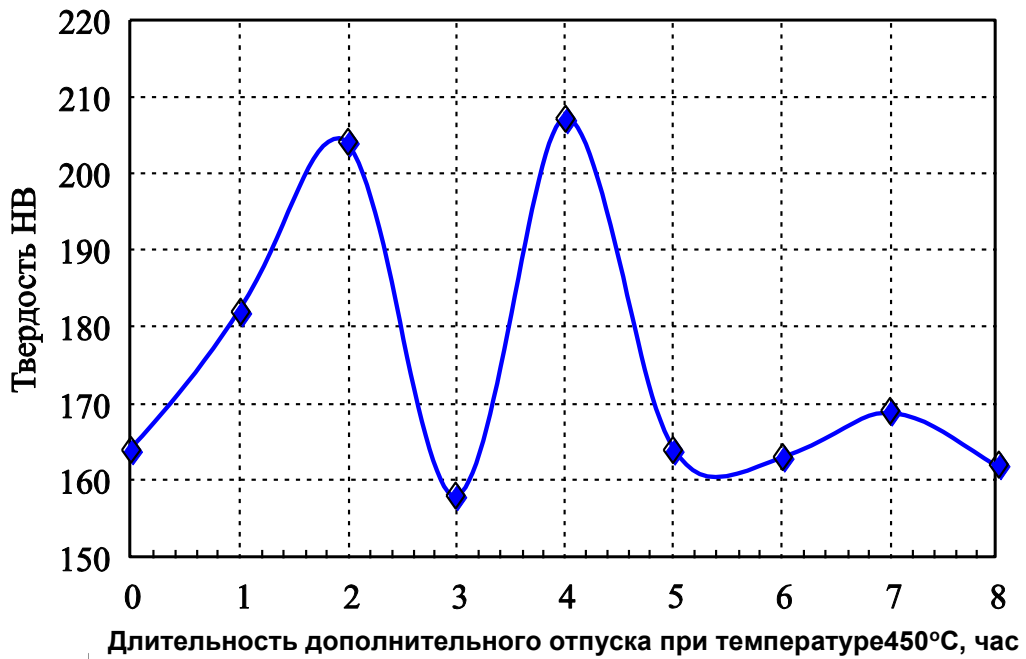


Рисунок 3.15 – Влияние температуры дополнительного отпуска на вторичное твердение стали 10ГН2МФА

Дополнительный отпуск с выдержкой до 2-х часов приводит к возрастанию твердости, что обусловлено процессом предвыделения карбидов цементитного типа. При выдержке более 2-х часов происходит срыв когерентности и начало выделения мелких карбидов цементитного типа. С увеличением длительности дополнительного отпуска с 2-х до 3-х часов твердость снижается, что указывает на процесс выделения и коагуляции карбидов цементитного типа. В точке 3 коагуляция карбидов заканчивается. Дальнейшая выдержка при старении от 3 до 4 часов приводит к частичному растворению карбидов цементитного типа и образованию предвыделений специального карбида, по-видимому, Mo_2C . При 4-х часовой выдержке, по-видимому, заканчивается процесс предвыделения карбида Mo_2C и в точке 4 происходит срыв когерентности с выделением карбида Mo_2C [160, 162, 165]. Далее, вследствие карбидной реакции, процесс повторяется и происходит частичное растворение менее устойчивых карбидов и предвыделение (участок 5–6) и выделение (участок 7–8) специального карбида, по-видимому, VC [160, 162, 165].

На основании проведенного исследования установлено, что для осуществления коагуляции карбидов цементитного типа в стали 10ГН2МФА требуется проведение дополнительного отпуска при 450°C с выдержкой 3 часа.

Для проверки высказанного предположения было проведен дополнительный отпуск стали 10ГН2МФА после теплового охрупчивания. Образцы вырезались из коллектора парогенератора Южноукраинской АЭС, отработавшего 60000 часов при температурах 270–310°C.

Как видно (рисунка 3.18), вследствие длительного термического воздействия произошло тепловое охрупчивание данной стали и заметно снизилось сопротивление хрупкому разрушению.

Для восстановления свойств исследуемой стали, подвергшейся тепловой хрупкости, был проведен дополнительный отпуск при 450°C с выдержкой 3 часа.

Результаты испытаний ударной вязкости образцов из стали 10ГН2МФА, подвергшейся тепловой хрупкости в процессе эксплуатации, а также после дополнительного старения при температуре 450°C с выдержкой 3 часа, представлены на рисунке 3.16 (кривая 1).

Из рисунка видно, что дополнительный отпуск позволяет восстанавливать свойства металла после продолжительного охрупчивания во время эксплуатации.

Следовательно, выбрав оптимальный режим дополнительного отпуска можно снижать или подавлять охрупчивающее влияние термического старения сталей, подвергавшихся длительной эксплуатации в диапазоне температур 250–350°C [158, 170].

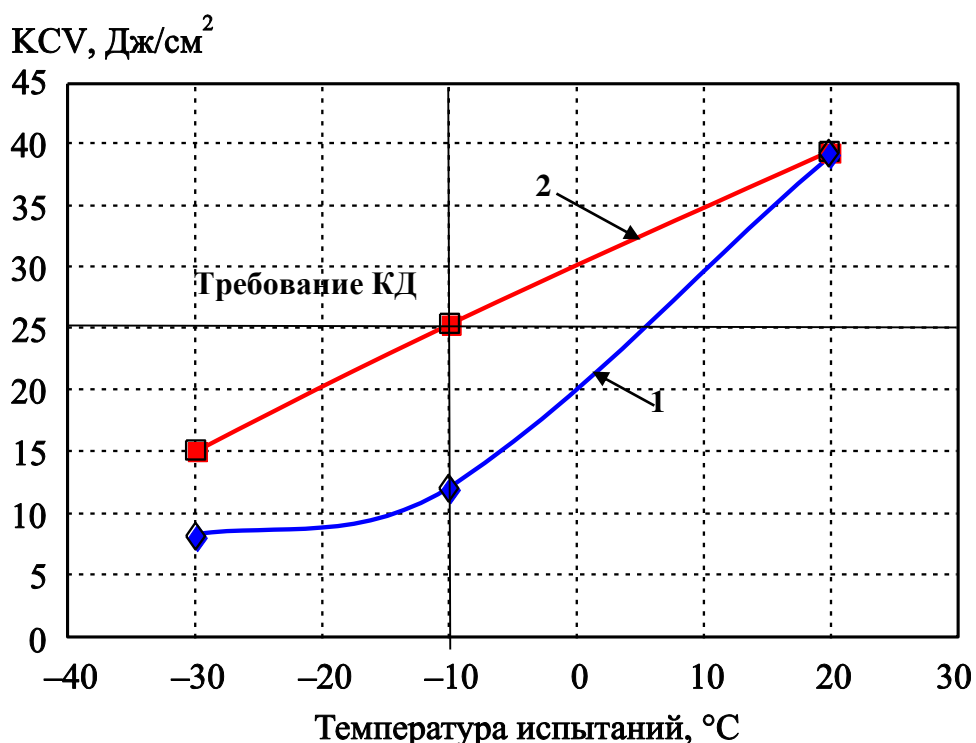


Рис. 3.16 – Сериальные кривые образцов из стали 10ГН2МФА после теплового охрупчивания при температуре 270–310°С с выдержкой 60000 часов (1) и после эксплуатации и дополнительного отпуска при температуре 450°С с выдержкой 3 часа (2).

3.5 Влияние среднетемпературного дополнительного отпуска на эффективность химико-термической обработки стали

3.5.1 Влияние среднетемпературного дополнительного отпуска на глубину азотированного слоя изделий из стали 38Х3М1Ф1А

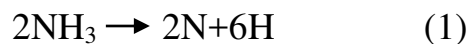
Азотированием называется процесс химико-термической обработки, в результате которой происходит насыщения поверхности стали азотом. Азотирование применяется для повышения твердости, износостойчивости, усталостной прочности и сопротивления коррозии.

Важнейшими свойствами азотированного слоя являются его твердость и толщина диффузионного слоя. Наилучшее сочетание этих параметров обеспечивает наибольший эффект упрочнения рабочих поверхностей износостойких деталей. Высокая твердость обеспечивает сопротивление поверхности абразив-

ному износу и схватыванию. Достаточная толщина диффузионного слоя определяет сопротивление износостойких деталей глубинному выкашиванию при контактном нагружении. Значения указанных характеристик азотированного слоя зависят в первую очередь от химического состава стали. Легирование стали переходными элементами - вольфрамом, молибденом, хромом, титаном, ванадием и др. повышает растворимость азота, а также способствует образованию самостоятельных нитридов этих элементов.

Существенное влияние на свойства азотированного слоя оказывают также и параметры технологического процесса – температура азотирования, время нахождения детали в газовой атмосфере при данной температуре, степень диссоциации газовой атмосферы. Наиболее часто применяется газовое азотирование, заключающееся в обработке изделий на основе железа в атмосфере аммиака в диапазоне температур 500-600 °С.

В процессе азотирования аммиак разлагается, насыщая поверхностный слой атомарным азотом. Химический процесс происходит в соответствии с формулой 1.



Влияние структурного состояния азотированного слоя может быть проанализировано на основе диаграммы состояния Fe-N (рисунок 3.17). Видно, что при температуре азотирования ~550°С сначала образуется α- фаза (азотистый феррит), а затем γ'-фаза (Fe₄N) ~ 6% азота, и на конец, ε – фаза, (более 7,5% азота), представляющая собой промежуточную фазу с гексагональной плотноупакованной решеткой и широкой областью гомогенности [171, 172].

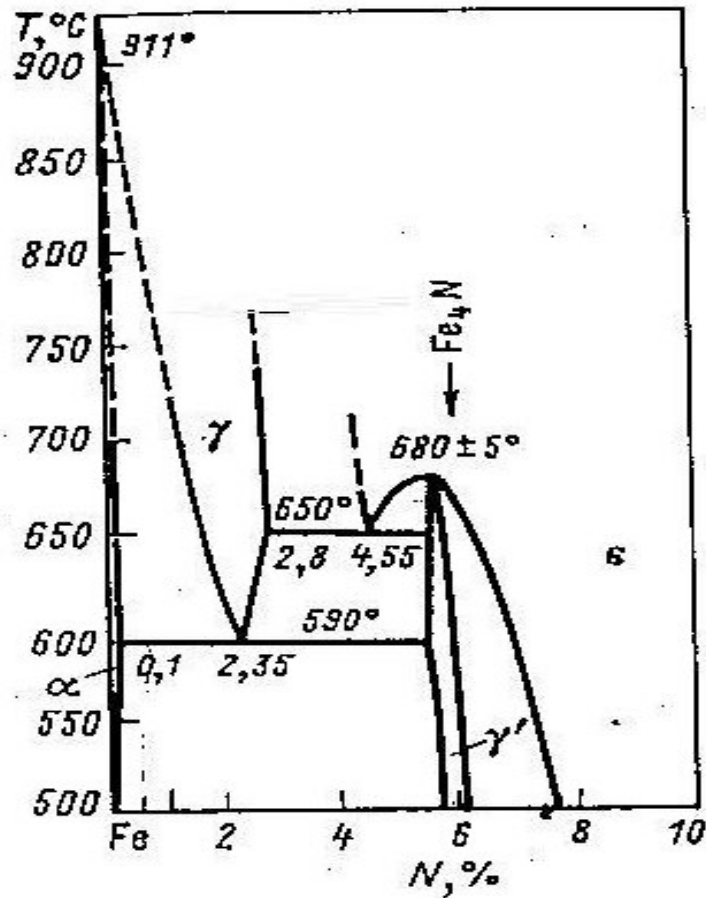


Рисунок 3.17- Диаграмма состояния Fe-N.

Азот, как и углерод, растворяется в металле по механизму внедрения.

Углерод оказывает существенное влияние на растворимость азота в α - фазе. При прочих равных условиях он уменьшает растворимость азота в легированном феррите [173].

Процесс азотирования может быть, как одноступенчатым при температуре 500-580°C, так и двухступенчатым при температуре первой ступени 500-540 °C и второй ступени при температуре 540-570 °C.

Недостатком таких технологий является то, что они не позволяют в полной мере обеспечить уровень контактно-усталостной прочности из-за заметного снижения твердости азотированного слоя по глубине, вследствие повышенного содержания углерода в азотированном слое (в феррите).

В связи с этим целью данной работы было исследование возможности повышения глубины азотированного слоя за счет введения среднетемпературного дополнительного отпуска, обеспечивающего уменьшение содержания углерода в пересыщенном легированном феррите.

Для исследования влияния параметров среднетемпературного дополнительного отпуска на глубину азотированного слоя был использован металл кольцевых поковок из стали 38Х3М1Ф1А, изготовленный в условиях завода ООО "ОМЗ-Спецсталь". Химический состав стали представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Химический состав выплавленной стали марки 38Х3М1Ф1А

Марка ста- ли	Содержание элементов, масс, %											
	С	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	V	S	P	Al	N ₂
38Х3М1Ф1А	0,37	0,49	0,66	3,18	0,17	0,08	0,65	0,38	0,004	0,006	0,005	0,008

Термическая обработка образцов проводилась в электрической печи марки СНЗ 6.12.4/10М1. Для исследования процесса азотирования применялась электрическая печь марки США 5.7.5/6Л. Измерение температуры в печах осуществлялось с применением потенциометра марки РМТ 49 D/1 с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Изготовление и испытание образцов на растяжение проводилось по ГОСТ 1497, на ударную вязкость по ГОСТ 9454 (образцы - тип 11). Измерение твердости заготовок осуществлялось по методу Бринелля по ГОСТ 22761. Измерение поверхностной твердости по Виккерсу проводилось по ГОСТ 2999 на твердомере модели 5030SKVZwick. Измерение микротвердости проводилось на микротвердомере ДМ-8 фирмы AFFRI при нагрузке 100г.

Металлографические исследования проводились на микрошлифах. Для выявления микроструктуры применяли химическое травление шлифов в спир-

товом растворе азотной кислоты, содержащей 4мл. HNO_3 и 96 мл. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Для металлографических исследований применяли световой металлографический микроскоп UNIVETSERIES.

При проведении исследований процессов было установлено, что традиционные технологии азотирования [171, 172] не позволяют без потери прочностных свойств обеспечить максимальную глубину азотируемого слоя для сталей мартенситного класса, и в частности, на азотируемой стали 38Х3М1Ф1А. Вызвано это тем, что для увеличения глубины азотированного слоя необходимо увеличить температуру азотирования, а это приводит к снижению прочностных свойств.

Известно, что при охлаждении после отпуска закаленной стали на воздухе имеет место образование предвыделений или незначительное количество дисперсных выделений третичного цементита. Проведение перестаривания α - фазы (феррита) при температуре 450°C позволяет выделить из матрицы углерод, образовать и скоагулировать карбиды цементитного типа. Одновременно происходит сфероидизация этих карбидов. Частичное удаление углерода из ферритной матрицы может позволить облегчить проникновение азота в октаэдрические поры феррита, что может увеличить глубину азотированного слоя.

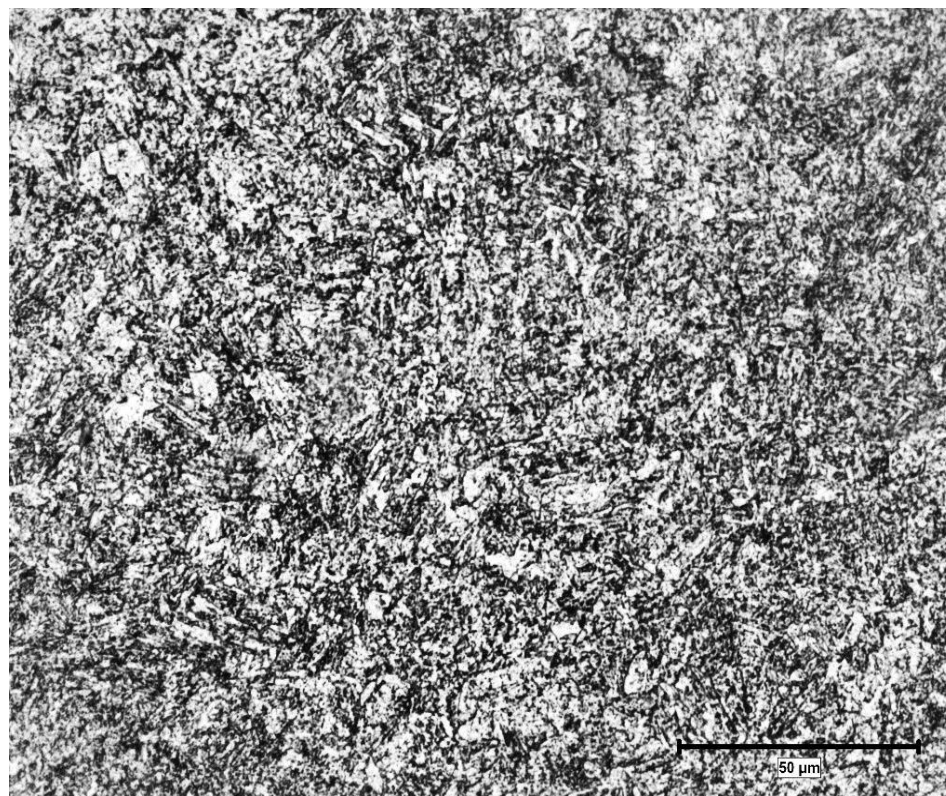
Часто для повышения усталостной прочности деталей перед азотированием проводят двукратную перекристаллизацию структуры - двукратную закалку и отпуск [174].

При проведении исследования, с целью измельчения зерна, заготовки под образцы также проходили двукратную перекристаллизацию структуры, состоящую из нормализации при температуре 950°C с охлаждением на воздухе, закалки при температуре 850°C с охлаждением в масле и последующего отпуска при температуре 600°C . Данная технология обеспечила получение механических свойств на категорию прочности КП 100 (таблица 3.4).

Таблица 3.4 - Механические свойства образцов из стали 38Х3М1Ф1А, термически обработанные на КП 100

Марка стали	Механические свойства					
	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	КСУ	КП
	МПа		%		Дж/см ²	
38Х3М1Ф1А	1120 1190	1040 1030	16,0 15,5	63,0 65,0	126 111 114	КП 100

Для анализа процесса термической обработки были проведены металлографические исследования микроструктуры стали. Микроструктура образцов после термического улучшения представлена на рисунке 3.18.



×500

Рисунок 3.18 - Микроструктура поковки из стали марки 38Х3М1Ф1А

Как видно из рисунка 3.18, сталь, подвергнутая термическому улучшению, имеет мелкозернистую отпущенную бейнитно-мартенситную структуру.

После термического улучшения заготовки для образцов были подвергнуты среднетемпературному дополнительному отпуску при температуре 450°C. Для выбора оптимальной выдержки термической обработки были проведены исследования по влиянию дополнительного отпуска на твердость стали.

По минимальному значению твердости [174] определен оптимальный режим коагуляции и сфероидизации карбидов цементитного типа. Влияние длительности дополнительного отпуска при температуре 450°C на твердость по методу Бринелля стали 38Х3М1Ф1А представлено на рисунке 3.19.

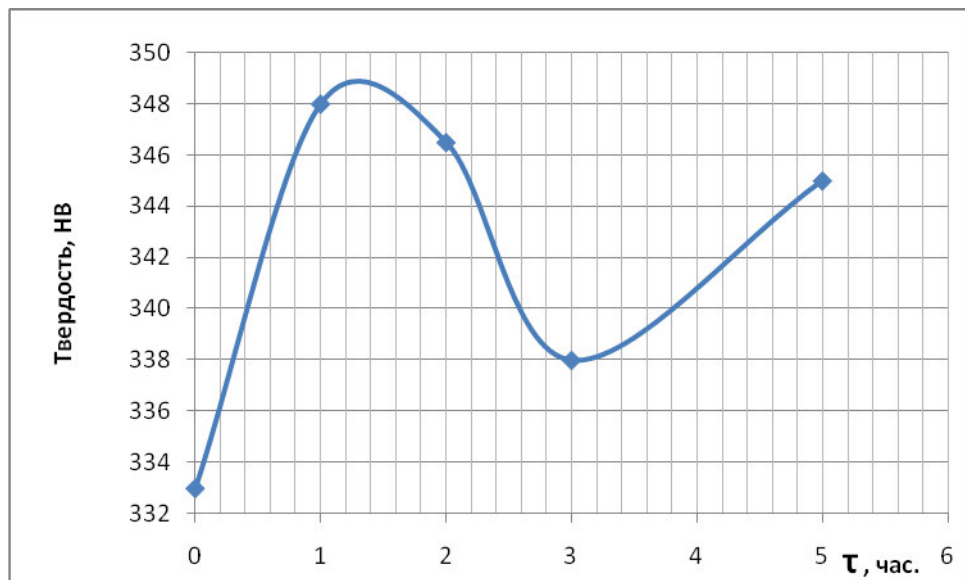


Рис. 3.19 - Влияние длительности среднетемпературного дополнительного отпуска при температуре 450°C на твердость стали 38Х3М1Ф1А.

Как видно из рисунка 3.19 среднетемпературный дополнительный отпуск приводит к изменению твердости стали по синусоидальному закону. Минимальное значение твердости после дополнительного отпуска (450 °С) соответствует 3-х часовой выдержке. Для времени выдержки менее 3-х часов имеет место увеличение твердости, что указывает на доминировании процессов мелкодисперсного выделения карбидов цементитного типа при недостаточной коагу-

ляции и сфероидизации этих карбидов. При увеличении длительности дополнительного отпуска более 3 часов наблюдается повторное увеличение твердости стали, что может быть вызвано растворением уже термодинамически не устойчивого цементита и образованием предвыделений специальных карбидов типа Me_7C_3 (вследствие твердофазных карбидных реакций).

Следовательно, можно ожидать, что после проведения 3-х часового среднетемпературного дополнительного отпуска из ферритной матрицы будет выделен углерод с образованием карбидов цементитного типа, что облегчит проникновение азота в решетку ферритной матрицы и как следствие, увеличит глубину азотированного слоя.

Для выявления влияния длительности среднетемпературного дополнительного отпуска на глубину азотированного слоя было проведено азотирование образцов из стали 38Х3М1Ф1А.

Режим азотирования включал следующие операции:

Подача аммиака: давление (20-75) мм вод.ст.

I ступень - степень диссоциации аммиака (20-40) %, температура печи – (500-520) °С, время азотирования – 40 ч,

II ступень - степень диссоциации аммиака (20-40) %, температура печи – (540-560) °С, время азотирования – 60 ч.

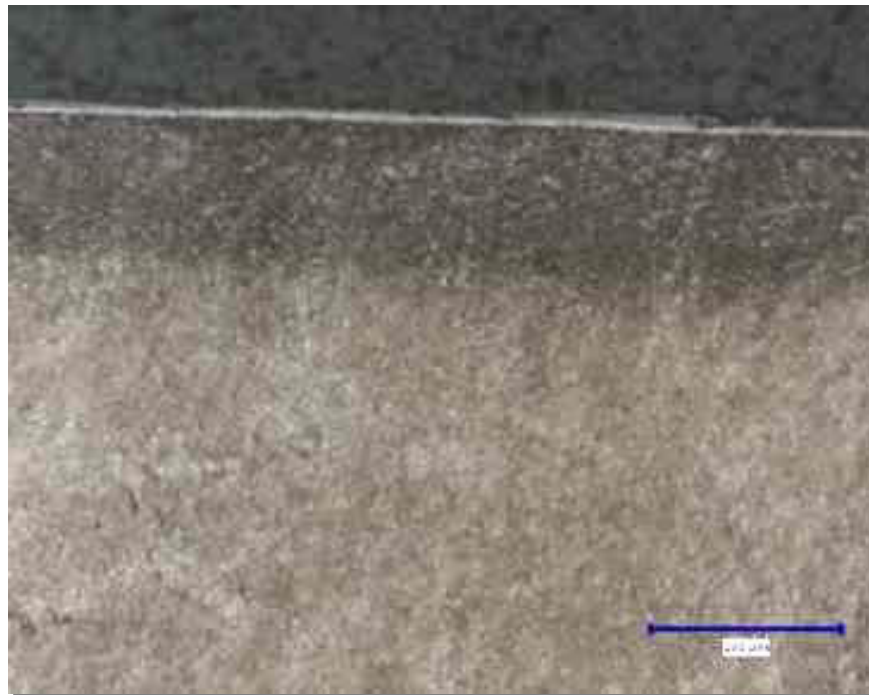
Твердость поверхности азотированных образцов представлена в таблице 3.5.

Таблица 3.5. - Результаты измерений поверхностной твердости по Виккерсу азотированных образцов из стали 38ХН3МФА, термически обработанных на КП100.

№ образца	Твердость HV5	Среднее значение
88	937	960
	984	

Твердость поверхностного слоя образцов из стали 38Х3М1Ф1А после азотирования составила 937-984HV.

Фотография микроструктуры образца после азотирования представлена на рисунке 3.20.



x100

Рисунок 3.20 - Микроструктура поверхностного слоя после азотирования стали марки 38Х3М1Ф1А

С целью выявления влияния дополнительного отпуска на глубину азотированного слоя были проведены соответствующие исследования. Результаты измерения глубины азотируемого слоя представлены на рисунке 3.21.

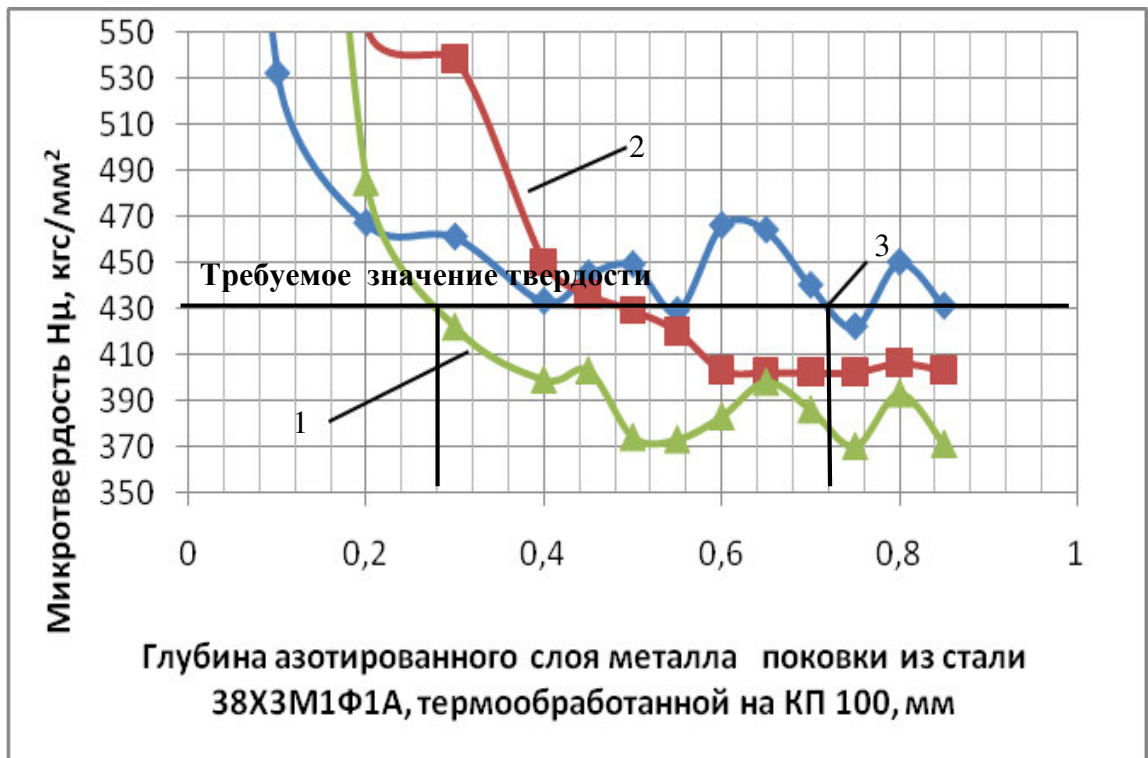


Рис. 3.21- Влияние среднетемпературного дополнительного отпуска на глубину азотируемого слоя

1- металл не подвергался среднетемпературному дополнительному отпуску,
 2- среднетемпературный дополнительный отпуск при температуре 450°С с выдержкой 2 часа,
 3- среднетемпературный дополнительный отпуск при температуре 450°С с выдержкой 3 часа.

Как видно из рисунка 3.21, среднетемпературный дополнительный отпуск при температуре 450°С и времени выдержки 3 часа позволяет более чем в 2 раза увеличить глубину азотированного слоя с 0,3 до 0,7 мм [175].

Исследования по влиянию среднетемпературного дополнительного отпуска на механические свойства стали 38ХЗМ1Ф1А, термически обработанные на КП 100 после азотирования, представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Влияние среднетемпературного дополнительного отпуска на механические свойства стали 38Х3М1Ф1А, термически обработанные на КП 100 после азотирования

№ образца	Режим дополнительного отпуска	Механические свойства			
		σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ
		МПа		%	
88	без дополнительного отпуска	1165	1036	14	61,1
48248	450°С, выдержка 2 часа	1193	1050,9	13,3	59,2
48348	450°С, выдержка 3 часа	1195	1050,8	13,9	58,4

Как видно из таблицы 3.6 дополнительный отпуск не оказывает существенного влияния на механические свойства стали.

Аналогичная глубина азотированного слоя на данной стали была получена при двухступенчатом (550 и 600°С) и трехступенчатом (510, 550, 580°С) режимах азотирования [176]. Однако, применение этих режимов азотирования может приводить к нежелательному снижению прочностных свойств азотируемой стали.

На технологию повышенной эффективности азотирования за счет операции среднетемпературного дополнительного отпуска после термического улучшения получен патент РФ №2574944 [177].

3.5.2 Влияние среднетемпературного дополнительного отпуска на повышение хладостойкости стали 25Х1МФ после термодиффузионного цинкования

Термодиффузионное цинковое покрытие нашло применение для защиты крепежных деталей от атмосферной коррозии. Оно достаточно долговечно, беспористо за счет диффузии цинка в стальную подложку. При термодиффузионном цинковании на поверхности деталей образуется интерметаллидный слой цинка в железе, обладающий повышенной твердостью. Он обеспечивает возможность проведения многократных сборок и разборок крепежных деталей. Аналогичный эффект достигается при термодиффузионном алитировании [178].

Высокие защитные свойства термодиффузионного цинкового покрытия проявляется при толщине покрытия не более 40мкм. Температура нагрева изделия при выполнении термодиффузионного цинкования для устранения хрупкости деталей обычно составляет 400 - 480°С, а время термодиффузионного цинкования от 2-х до 10 часов.

Был предложен процесс, совмещающий термодиффузионное цинкование со среднетемпературным дополнительным отпуском. Установлено, что проведение термодиффузионного цинкования при температуре 450°С с выдержкой 4 часа позволяет в 2 раза повысить значение ударной вязкости стали при температуре минус 20°С и сместить температуру вязкохрупкого перехода на 15°С (рисунок 3.22). На совмещенную технологию с введением среднетемпературного дополнительного отпуска в технологию термодиффузионным цинкованием получен патент № 2607505 [179].

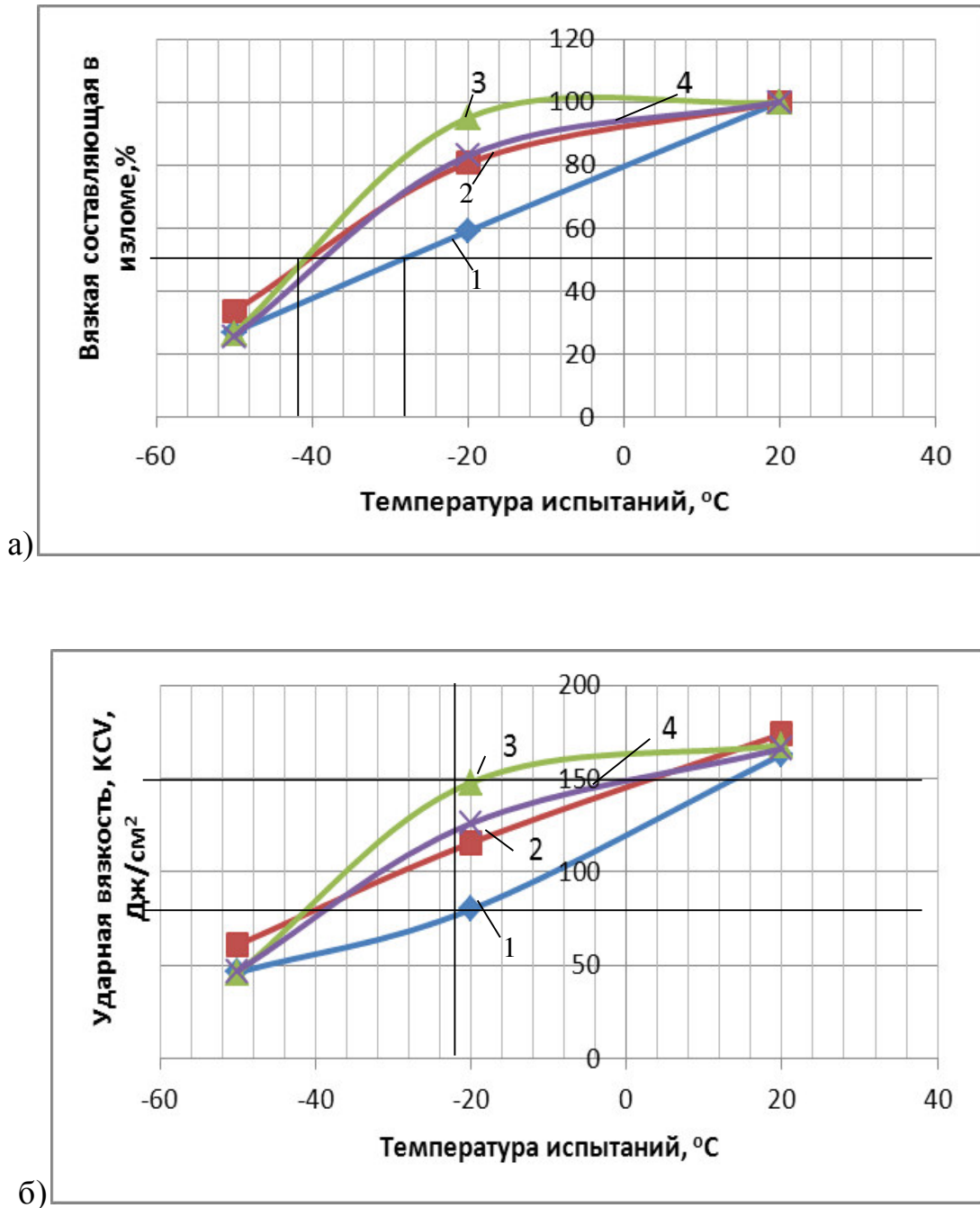


Рис. 3.22 - Влияние длительности дополнительного отпуска при температуре 450°C на хладостойкость стали 25X1МФ прошедшей термодиффузионное цинкование. (Термическая обработка на КП 80: закалка 890°C, масло; отпуск – 640-650°C, воздух;

- 1 – без термодиффузионного цинкования;
- 2 - термодиффузионное цинкование -1 час при 450°C;
- 3 - термодиффузионное цинкование - 4 часа при 450°C,
- 4 - термодиффузионное цинкование -10 часов при 450°C.

Выводы по главе 3

1. Показано, что дополнительный отпуск при температуре 450°C после термического улучшения приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки феррита, обеспечивая снижение содержания углерода в ферритной матрице за счет выделения избыточного углерода, образования цементита и последующей коагуляции карбидных частиц.

2. Разработаны технологии термической обработки, защищенные патентами РФ, обеспечивающие повышение хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов марок 09Г2СА-А, 10ГН2МФА, 38ХН3МФА, 15Х2МФА, 25Х1МФ. Показано, что за счет стабилизации структуры, в следствие выделением скоагулированных и сфероидизированных карбидов, обеспечивается снижение температуры вязко-хрупкого перехода на 15-25°C и повышение ударной вязкости 1,5-2 раза без снижения прочностных и пластических свойств.

3. Разработана и защищена патентом РФ технология, обеспечивающая ослабление тепловой хрупкости сталей после длительной эксплуатации конструкций атомной техники в диапазоне температур от 250 до 350°C. Показано, что восстановление после тепловой хрупкости свойств достигается за счет проведение среднетемпературного дополнительного отпуска, позволяющего осуществить коагуляцию выделившихся в процессе эксплуатации мелких карбидов, и повысить ударную вязкость стали более чем в 2 раза.

4. Показано, что не оптимальное время выдержки при дополнительном отпуске стали (15Х2МФА - 6 часов) приводит к растворению цементита и образованию предвыделений специальных карбидов и, как следствие, к повышению температуры вязкохрупкого перехода, при этом механические свойства стали после дополнительного отпуска практически не изменяются.

5. Разработана и защищена патентом РФ технология азотирования. Установлено, что для увеличения более чем в 2 раза глубины азотированного слоя на сталях бейнитного класса необходимо перед азотированием проводить среднетемпературный дополнительный отпуск, позволяющий за счет выделения уг-

лерода из α – фазы осуществить диффузию на бóльшую глубину атомарного азота.

6. Разработана технология химико-термической обработки, включающая среднетемпературный дополнительный отпуск, совмещенный с термодиффузионным цинкованием. Данная технология обеспечивает получение коррозионно-стойких деталей, материал которых обладает повышенной хладостойкостью.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ УПРОЧНЕНИЯ И ОХРУПЧИВАНИЯ МАРТЕНСИТНО-СТАРЕЮЩИХ СТАЛЕЙ И СРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ МАРТЕНСИТНО-СТАРЕЮЩИХ И ТЕРМОУЛУЧШАЕМЫХ СТАЛЕЙ

4.1. Сравнительная оценка и выбор материалов для тороидальных металлических уплотнений контейнеров с ОЯТ

Для герметизации крышек контейнеров с ОЯТ могут найти применение тороидальные металлические уплотнения, которые состоят из упругого элемента и пластичного покрытия. В качестве материалов для упругих элементов применяются пружинные стали и сплавы. Они обладают высокой прочностью в условиях статического, циклического или динамического нагружения, достаточной пластичностью, высоким сопротивлением к хрупкому разрушению. Основным свойством, которое предъявляется к пружинным сталям и сплавам, является высокое сопротивление малым пластическим деформациям, как в условиях кратковременного, так и длительного нагружения [21].

Наиболее часто пружинные стали и сплавы делятся на стали и сплавы с твердорастворным упрочнением и упрочняемые в результате дисперсионного твердения. Для первой группы сталей характерно упрочнение холодной пластической деформацией и последующим отпуском, который повышает предел упругости и релаксационную стойкость за счет значительного снижения остаточных напряжений.

К сплавам, упрочняемым в результате дисперсионного твердения (старения), относятся мартенситно-старяющие стали, аустенитные дисперсионно-твердеющие стали и сплавы, бериллиевые бронзы и т.д., упрочение которых является следствием, как это будет показано ниже, предвыделения и выделения упрочняющих фаз из пересыщенного твердого раствора в результате закалки (аустенизации) и последующего старения. Сравнительные данные прочностных и пластических свойств для сталей и сплавов с твердорастворным упрочнением и дисперсионно-упрочняемых сталей и сплавов представлены на рисунках 4.1 и 4.2.

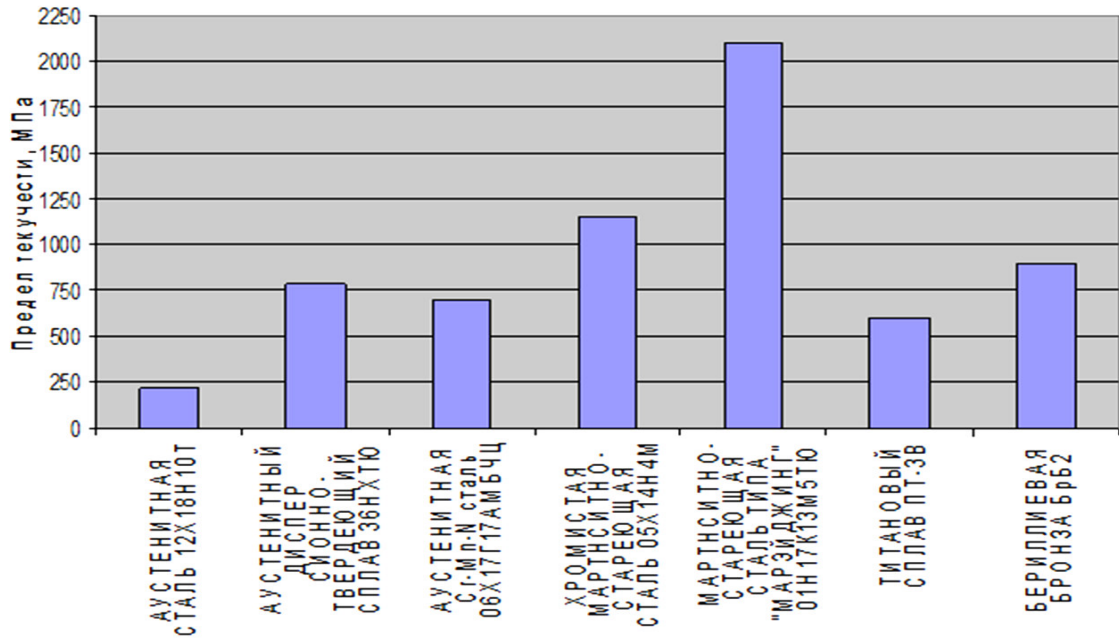


Рисунок 4.1 – Кратковременная прочность дисперсионно-твердеющих и с твердорастворным упрочнением сталей и сплавов различных композиций

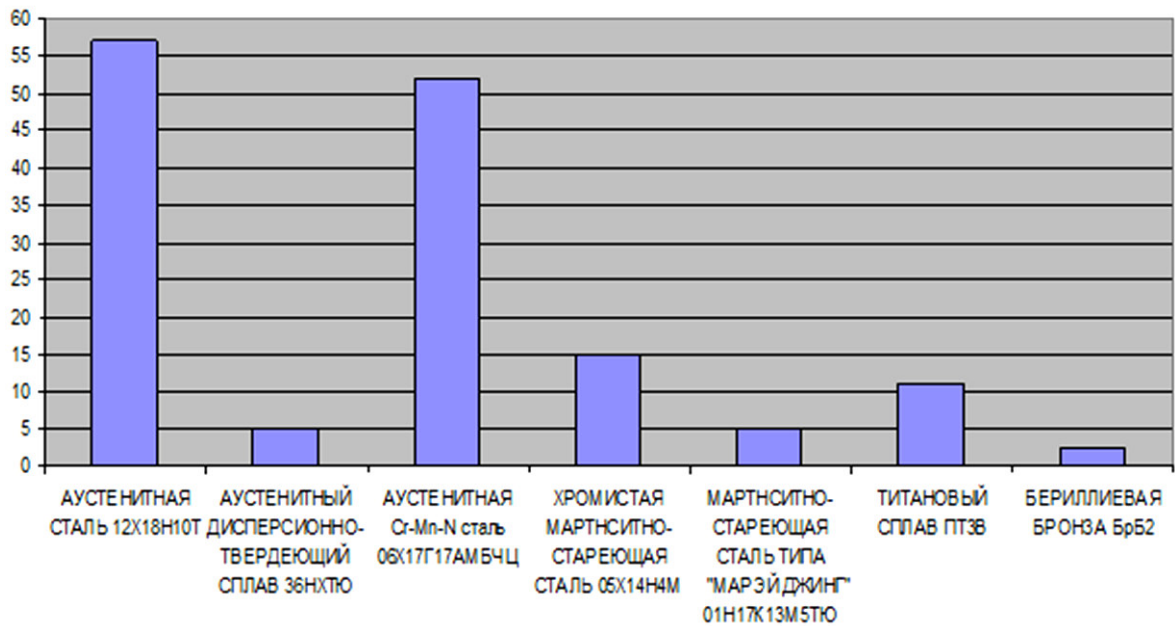


Рисунок 4.2 – Кратковременная пластичность дисперсионно-твердеющих и с твердорастворным упрочнением сталей и сплавов различных композиций

Как видно из этих рисунков, мартенситно-старяющие и дисперсионно-твердеющие стали и сплавы имеют значительно более высокие кратковременные прочностные свойства в сравнении с другими сталями. При этом мартенситно-старяющие стали обладают максимальными прочностными свойствами. Однако их вязкопластические свойства уступают анализируемым сталям и сплавам. Для оценки возможности повышения вязкопластических свойств целесообразно исследование механизма упрочнения и охрупчивания этих сталей и режимов термической обработки. Анализ литературных данных, как будет показано ниже, не позволяет выявить концепцию природы упрочнения и охрупчивания этих сталей, вот почему автор особое внимание уделяет данному вопросу.

Необходимо учитывать и то, что мартенситно-старяющие стали, содержащие от 9 до 17% Ni, обладают самой высокой хладостойкостью по сравнению с другими, менее легированными никелем, сталями мартенситного класса. Они относятся к разряду криогенных сталей, применяемых в конструкциях при температуре до -196°C и могут быть с успехом использованы в качестве пружинных материалов [84, 89] уплотнений контейнеров с ОЯТ, работоспособных при температуре -50°C .

4.2. Исследование природы упрочнения и охрупчивания высокопрочных мартенситно-старяющих сталей и сравнение кинетики процесса старения мартенситно-старяющих и термоулучшаемых сталей

4.2.1. Материалы исследования

Материалом для исследования служили: мартенситно-старяющая сталь выплавки завода «Электросталь» марки ЭП 948 и сталь опытной выплавки, изготовленная в ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». Химический состав исследуемых сталей представлен в таблице 4.1.

Исследуемые стали были подвергнуты термической обработке, обеспечивающей получение мартенситной структуры. Для этого заготовки из исследуемых сталей нагревали до температуры $820\pm 10^{\circ}\text{C}$, выдерживали при заданной температуре в течение

1 часа и охлаждали на воздухе. Из термически обработанного материала по вышеописанному режиму изготавливали образцы для дальнейшего исследования.

Таблица 5.1 – Химический состав исследованных сталей

Марка стали	Заготовки	C, %	Ni, %	Co, %	Mo, %	Ti, %	Al, %	Mn, %	Si, %	P, %	S, %	Fe, %
01Н17К13М5ТЮ	Пруток Ø 150 мм	0,007	16,5	12,5	4,5	0,8	0,6	0,04	0,08	0,005	0,006	ост.
01Н18М3Т	Пруток Ø 150 мм	0,019	17,5	–	3,0	1,2	–	0,1	0,06	0,007	0,008	ост.

4.2.2. Механические испытания

Лабораторные исследования кратковременных механических характеристик проводили на стандартных 5-ти кратных образцах диаметром 5 мм и расчетной длиной 25 мм. Испытания выполнялись на разрывной машине типа Р-5, отвечающей требованиям ГОСТ 1497. В процессе испытаний записывали диаграмму растяжения, по которой в соответствии с ГОСТ 1497 определяли прочность (σ_B) и условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$).

До и после испытаний проводили измерение рабочей длины и диаметра образца и подсчитывали относительное удлинение (δ_5) и сужение (ψ) испытуемого материала после разрыва.

Исследование труб из мартенситно-старяющихся сталей проводили на кольцевых образцах, изготовленных по чертежу (рисунок 5.3). При испытании кольцевые образцы смазывали дисульфидом молибдена, затем устанавливали между полудисками и подвергали разрыву. Предел прочности материала образцов определяли по формуле (4.1):

$$\sigma_B = \frac{P}{2\delta B} K, \quad (4.1)$$

где σ_B – предел прочности материала, МПа; P – нагрузка, Н;

δ – толщина образца, м;

B – ширина образца, м;

К – коэффициент, учитывающий трение образца о полудиски (был принят равным 0,94).

Испытание на ползучесть проводили на машинах типа ИП-2, снабженных электрическими печами сопротивления в соответствии с ГОСТ 3248. Температура в печах поддерживалась постоянной на заданном уровне при помощи терморегуляторов. Контроль температуры испытуемых образцов осуществлялся двумя хромель-алюмелевыми термопарами, прикрепленными асбестовым шнуром к образцам и подсоединенными к потенциометрам, установленным на пульте управления. Измерение деформации образцов проводилось с помощью двух микронных индикаторов, позволяющих фиксировать величину деформации с момента приложения нагрузки. Испытания по определению ударной вязкости проводили на маятниковом копре типа МК-30. Для этого, применяли стандартные образцы размером $10 \times 10 \times 55$ с U-образным надрезом, изготовленные по ГОСТ 9454. Твердость исследуемых материалов измеряли на твердомере Роквелла. Замер твердости проводили алмазным конусом при нагрузке 150 кг согласно ГОСТ 9013.

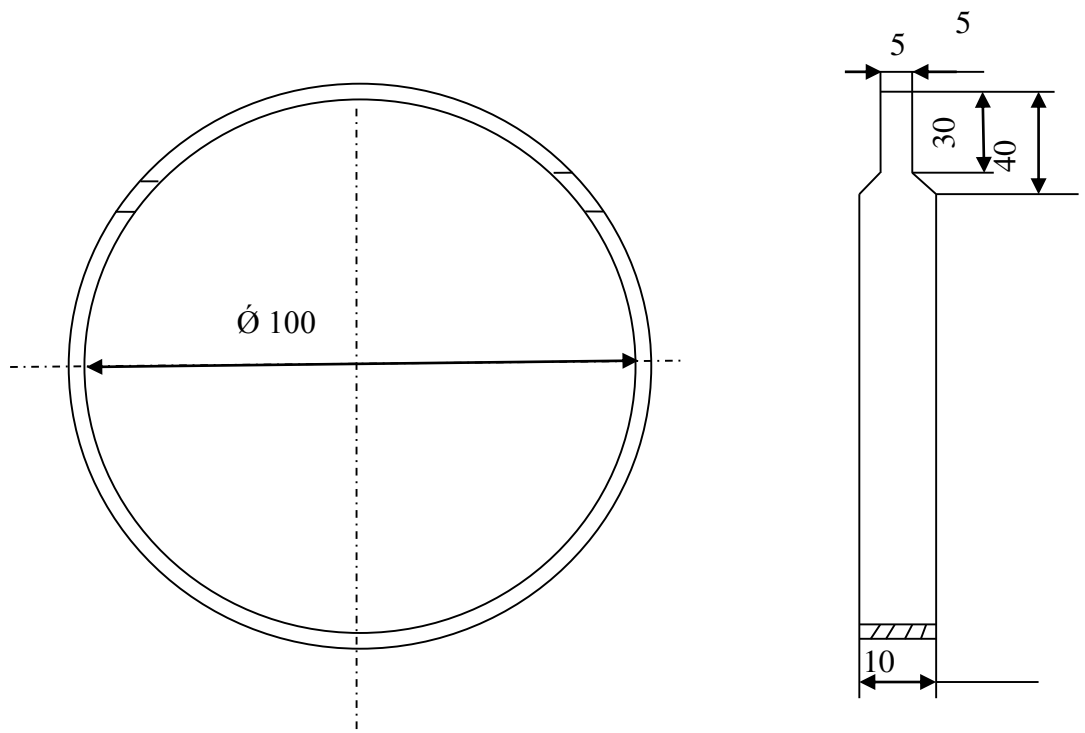


Рисунок 4.3 – Образец кольцевой

4.2.3. Металлографические исследования

Шлифы для металлографических исследований приготавливали путем выравнивания поверхности на плоскошлифовальном станке, шлифования на наждачной бумаге и полирования во взвешенном в воде порошком окиси хрома. С целью выявления структуры материала после различных режимов термообработки проводили электролитическое травление поверхности шлифа в растворе: лимонная кислота – 5,5 г, серная кислота – 8 мл, вода – 25 мл при плотности тока $1,5 \text{ А/см}^2$. Для выявления вторичных фаз наряду с обычной методикой применяли метод окисления полированной поверхности шлифа в воздушной атмосфере электропечи при 400°C и выдержке 3–5 мин [60]. Принцип метода заключался в том, что в результате нагрева на поверхности шлифа при повышенной температуре возникала окисная пленка, толщина которой для каждой из структурных составляющих различна, что позволило дифференцировать фазы, а также выявить их расположение и форму в результате металлографического исследования. Температура окисления 400°C была выбрана потому, что при ней в сталях рассматриваемого типа при данных минутных выдержках не происходило изменение структуры. Приготовленные шлифы рассматривали на оптическом металлографическом микроскопе.

4.2.4. Электронно-микроскопические исследования

Для изучения составляющих микроструктуры, находящихся за пределами разрешающей способности светооптического микроскопа, были выбраны электронно-микроскопические исследования. Заготовки для приготовления фольг толщиной 0,3 мм нарезали электроискровым способом и с помощью абразивных материалов доводились до толщины 100 мкм. Окончательное утонение до образования отверстия проводилось электрополировкой в электролите следующего состава: лимонная кислота – 5,5 г, серная кислота – 8 мл, вода – 25 мл при плотности тока от 1 до 2 А/см^2 . Приготовленные таким образом фольги исследовали на электронном микроскопе ЭМ-200 при ускоряющем напряжении 100 кВ [116]. Для изучения зон

повышенной травимости, вызванных предвыделением упрочняющих фаз, наряду с изготовлением фольг, были изготовлены реплики. Изготовление реплик проводилось по методике [180].

4.2.5. Фазовый физико-химический и рентгеноструктурный анализы

Для определения качественного и количественного содержания вторичных интерметаллидных фаз в исследуемой стали после различных рассмотренных режимов термической обработки был использован фазовый физико-химический анализ.

Для этого были изготовлены из половинок разрушенных ударных образцов цилиндрические образцы диаметром $8\pm 0,1$ мм и высотой $25\pm 0,1$ мм, имеющие сквозное отверстие $\varnothing 2,5\pm 0,1$ мм на расстоянии $3\pm 0,2$ мм от одного из торцов.

Фазовый физико-химический анализ включал в себя электрохимическую экстракцию фаз из исследуемой стали с последующим рентгеноструктурным и химическим анализом.

Для выделения осадка был использован метод электрохимической экстракции с применением электролита следующего состава:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1%
лимонная кислота	4%
H_2O	95%.

Электролиз проводили при плотности тока $0,02 \text{ А/см}^2$ [181, 180].

Для проведения рентгеноструктурного анализа осадки с электролитом переносили из электролизера в стакан вместимостью 100 мл. Затем осадки отмывали от электролита на центрифуге, промывали их метанолом и переносили на стекло, высушивали и собирали на кальку. Изолированные осадки для определения фазового состава исследовались на установке УРС-60. По полученным рентгенограммам определяли значение межплоскостных расстояний, отражающих кристаллографические плоскости и относительную интенсивность дифракционных линий. Интенсификацию фаз осуществляли по эталонным данным, приведенным в рентгеновской картотеке ASTM [180]. Для

проведения химического анализа электролит с осадком отфильтровали через плотный фильтр. Фильтр с осадком промывали дистиллированной водой от электролита, и с помощью серной и азотной кислот при нагревании осадок переводили в раствор. В растворе определялись основные легирующие элементы исследуемой стали: железо, никель, молибден, кобальт, титан, алюминий. На основании результатов анализа рассчитывали содержание каждого элемента в осадке.

4.2.6. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования образцов после различных режимов старения проводили съемкой с половинок разрушенных образцов «Менаже» на установке ДРОН-3 с использованием фильтрованного FeK_α -излучения. Количественный анализ содержания мартенсита и аустенита в исследуемых сталях проводили по методике [156]. Относительная погрешность составляла 3%.

4.2.7. Дилатометрические исследования

Для определения уплотняемости структуры в процессе старения были проведены дилатометрические исследования на образцах $\varnothing 5 \times 100$ мм. Величину сокращения длины образцов определяли с помощью инструментального микроскопа УИМ-21. Точность измерения составляла $\pm 0,005$ мм.

4.2.8. Исследования изменения электросопротивления

Для определения изменения электросопротивления из исследованных материалов была изготовлена фольга толщиной 0,1 мм. Для полного удаления наклепа фольгу термообработали по режиму: нагрев до $820 \pm 20^\circ\text{C}$, выдержка 1 час, охлаждение на воздухе. При этом для устранения окалины термообработку фольгпроводили по несколько штук в сжатом состоянии. Затем фольгу разрезали на образцы 3×100 мм.

Электросопротивление образцов до и после старения определяли с помощью лампового омметра Щ-34. Относительная погрешность измерения составляла 1%.

4.2.9. Исследования магнитных свойств

Исследования магнитных свойств [183] проводили на образцах $\varnothing 20 \times 5$ мм, изготовленных из стали 01Н17К13М5ТЮ, с помощью магнитных весов, разработанных на базе машины для испытания пружин МИП-10.

Установка состояла из реверсора 1, связанного с рычажной системой машины; постоянного магнита 2, установленного на реверсоре 1; направляющей втулки 3, установленной на головке нагружения машины 4, и образца 5 (рисунок 5.4). Для проведения испытания образец 5 устанавливали во втулку 3 и подавали вверх до соприкосновения с магнитом 2. В процессе нагружения головка 4 за счет вращения рукоятки 6 опускалась вниз и тянула за заплечики втулки 3 образец 5. Усилие отрыва образца от постоянного магнита определяли по показанию стрелки приборы машины МИП-10.

Перед испытанием все образцы размагничивали. Оценку результатов проводили по 10-ти кратному измерению усилия отрыва образцов от постоянного магнита. Для объяснения процесса распада мартенсита в процессе старения мартенситно-стареющей стали, исследование магнитных свойств проводилось на образцах после закалки.

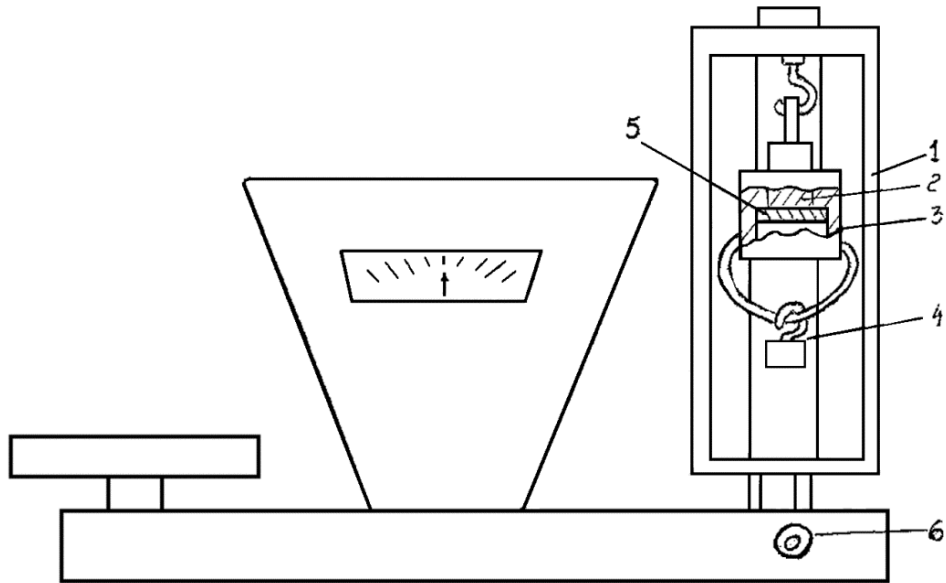


Рисунок 4.4 – Схема установки для анализа магнитных свойств материалов:

- 1 – реверсор,
- 2 – постоянный магнит,
- 3 – направляющая втулка,
- 4 – головка нагружения,
- 5 – образец,
- 6 – рукоятка

4.2.10. Исследование эллиптичности образцов

Исследование эллиптичности проводили на кольцевых нагартованных образцах $\varnothing 100 \times 0,4 \times 50$ мм. Степень наклепа образцов составляла 75%. Измерение образцов после старения под напряжением (на оправке) и в свободном состоянии осуществляли с помощью «соточного» индикатора, закрепленного в штативе. Образец до и после старения устанавливали в призму и вращали. По показаниям индикатора определяли эллиптичность и размеры образцов.

4.2.11. Исследование релаксации внутренних напряжений

Для определения релаксации внутренних напряжений в процессе старения мартенситно-старяющихся сталей под напряжением (на оправке) и в свободном состоянии были использованы нагартованные (деформированные на 50%) образцы

Ø 130×2×50 мм. Остаточные внутренние напряжения в образцах до и после старения определяли по методу Андерсена–Фальсмана [184].

Расчет напряжений проводили по формуле (4.2):

$$\sigma_t = \frac{E \cdot S \cdot \Delta D}{(1 - \mu^2) D_{cp}^2}, \quad (4.2)$$

где σ_t – тангенциальные остаточные внутренние напряжения, МПа;

E – модуль упругости 1 рода, МПа;

ΔD – изменение внутреннего диаметра образца после разрезки, м;

S – толщина образца, м;

μ – коэффициент Пуассона.

Для определения внутренних напряжений измеряли наружный и внутренний диаметр образца и по полусумме этих диаметров определяли средний диаметр. Затем образец разрезали вдоль по образующей и измеряли величину раскрытия зазора. На основании полученных данных, используя формулу (4.2), находили остаточные внутренние напряжения.

4.3. Особенности структурных превращений мартенситно-стареющих и термоулучшаемых сталей

4.3.1. Изменение твердости мартенситно-стареющих сталей 01Н17К13М5ТЮ и 01Н18М3Т в зависимости от длительности старения в диапазоне температур от 100 до 700°С и сравнение кинетики твердения мартенситно-стареющих в процессе старения и термоулучшаемых сталей в процессе среднетемпературного дополнительного отпуска

Изменение твердости исследуемых сталей представлено на графиках на рисунках 4.5 и 4.6.

Как видно из графиков, твердение стали марки 01Н17К13М5ТЮ происходит даже после старения весьма небольшой длительности 6 мин (500...600°С) (рисунок 4.5). При этом обнаружилось весьма интенсивное упрочнение – твердость увеличилась от 34 HRC₃ до 53 HRC₃. С увеличением длительности старения происходит дальнейшее твердение стали, и максимум его смещается в область

более низких температур (рис. 4.5, линия А–А). Так, после старения длительностью 5000 часов максимальное значение твердости уже обнаруживается при температуре 300...350°C и величина его составляет 60...62 HRC₃.

Безкобальтовая мартенситно-стареющая сталь также обнаружила подобные качественные и количественные закономерности в изменении твердости с длительностью старения. Следует лишь отметить то, что темп нарастания твердости во времени у стали этого типа происходит не так интенсивно.

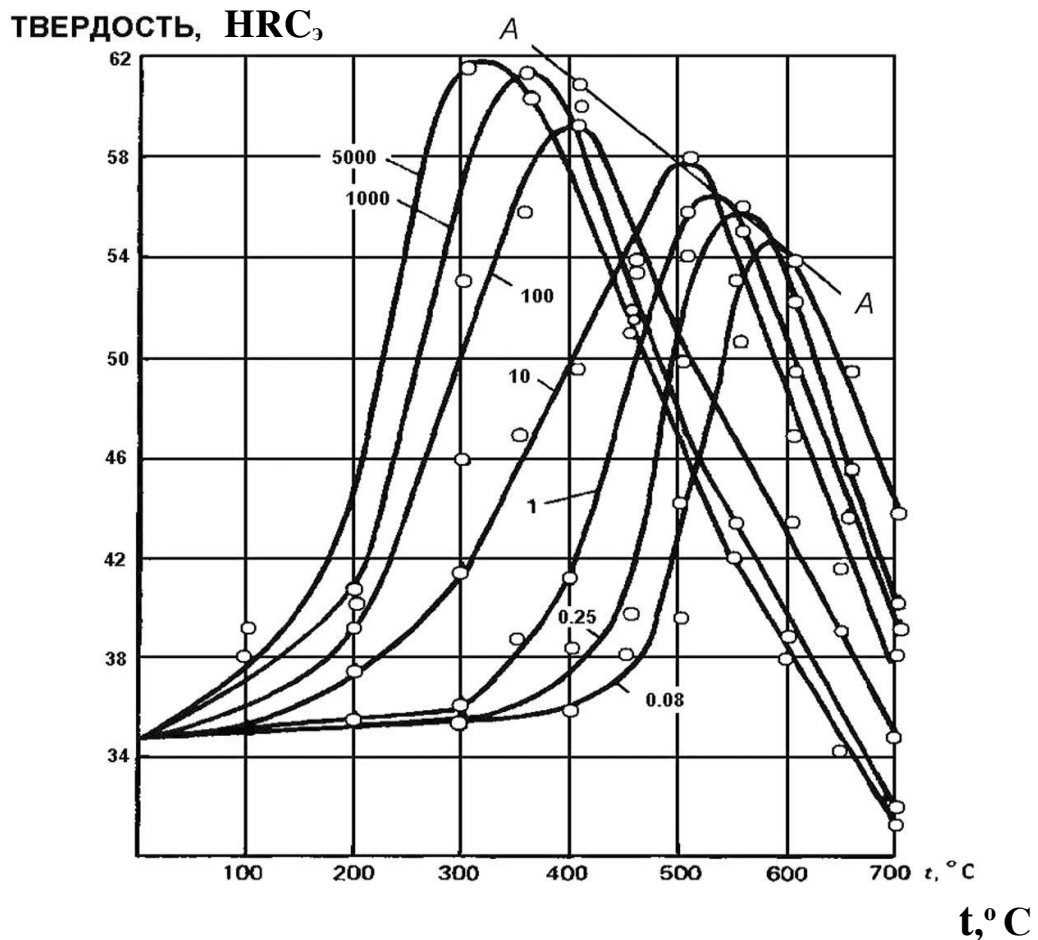
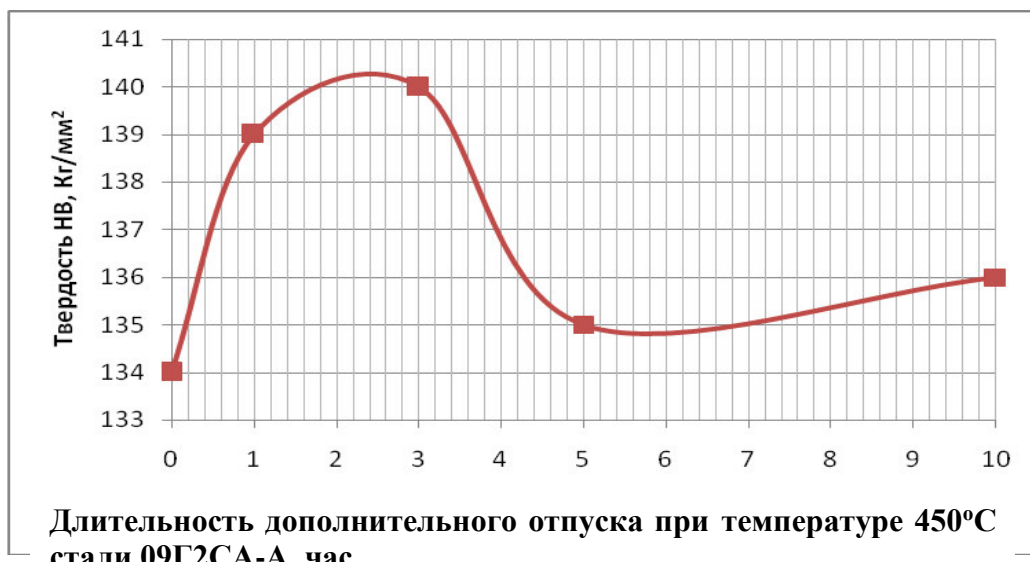
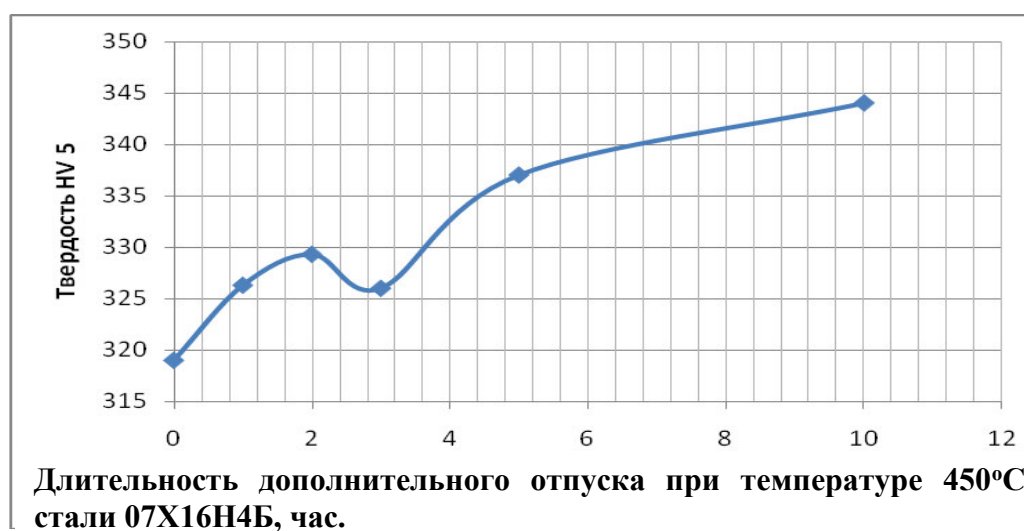


Рисунок 4.5 – Влияние температуры и длительности старения на твердость сталей марки 01Н17К13М5ТЮ (цифры у кривых - длительность старения в часах).

Исследование кинетики твердения термоулучшаемых сталей проводилось на сталях марок 09Г2СА-А и 07Х16Н4Б. Результаты исследований представлены на рисунке 4.6.



а)



б)

Рисунок 4.6 – Влияние длительности дополнительного отпуска на твердость термоулучшаемых сталей марок 09Г2СА-А (а), 07Х16Н4Б (в) после старения при температуре 450°C (средние значения по измерению 3-5 значений на точку)

Как видно из рисунков 4.5 и 4.6, старение термоулучшаемых сталей в отличие от мартенситно-старееющих сталей за счет карбидных реакций приводит к волнообразному изменению твердости с протеканием процессов образования предвыделений и выделений различных карбидов. Аналогичный эффект обнаружен на сталях марки 10ГН2МФА (рисунок 3.18) и стали 38Х3М1Ф1А (рисунок 3.22). Причем с увеличением длительности старения происходит растворение менее легированных и выделение более легированных карбидов.

4.3.2. Изменение прочности мартенситно-старееющих сталей в зависимости от длительности старения в диапазоне температур от 100 до 700°С

Аналогично характеру изменения твердости наблюдается зависимость в изменении предела прочности и предела текучести стали марки 01Н17К13М5ТЮ (рисунок 4.7) после старения при высоких температурах. Так, с увеличением времени выдержки при старении прочностные свойства стали возрастают, и максимум прочности смещается в область более низких температур. При этом можно отметить, что прочностные свойства стали при температуре 300...350°С и выдержке 1000 часов на 150...200 МПа превышают прочностные свойства стали, состаренной по стандартному режиму (510°С, 3 часа).

4.3.3. Влияние старения на изменение пластичности и ударной вязкости мартенситно-старееющих сталей

Старение приводит к резкому падению сопротивления удару анализируемых мартенситно-старееющих сталей (рисунок 4.8). Уже после 15-минутной выдержки в интервале температур 500...600°С ударная вязкость снижается с 175 Дж/см² до 40 Дж/см², то есть в 4...5 раз. После старения длительностью 5000 часов максимум охрупчивания перемещается в область температур 300...350°С и значение ударной вязкости составляют всего лишь 15...20 Дж/см². Одновременно с этим установлено, что длительное старение в

интервале температур 650...700°C не только не приводит к снижению хрупкости, как это имеет место у аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов [185], а даже к заметному увеличению ударной вязкости. Так, после старения длительностью 100 часов при температуре 650°C ударная вязкость увеличилась с 180 (исходное состояние) до 270 Дж/см². Подобно стали марки 01Н17К13М5ТЮ ведет себя и сталь марки 01Н8М3Т (рисунок 4.8).

Старение значительно снижает и характеристики пластичности (рисунок 4.9). Уже после выдержки в интервале температур 500...550°C длительностью всего лишь 1 час относительное удлинение при комнатной температуре снижается почти в два раза (от 16 до 9...7%). С увеличением длительности старения темп снижения пластичности замедляется, а минимум ее смещается в область более низких температур (300...350°C). Предельные значения после старения длительностью 1000 часов находятся на уровне 4...5%. Подобно изменению относительного удлинения с увеличением длительности старения изменяется и относительное сужение (рисунок 4.9).

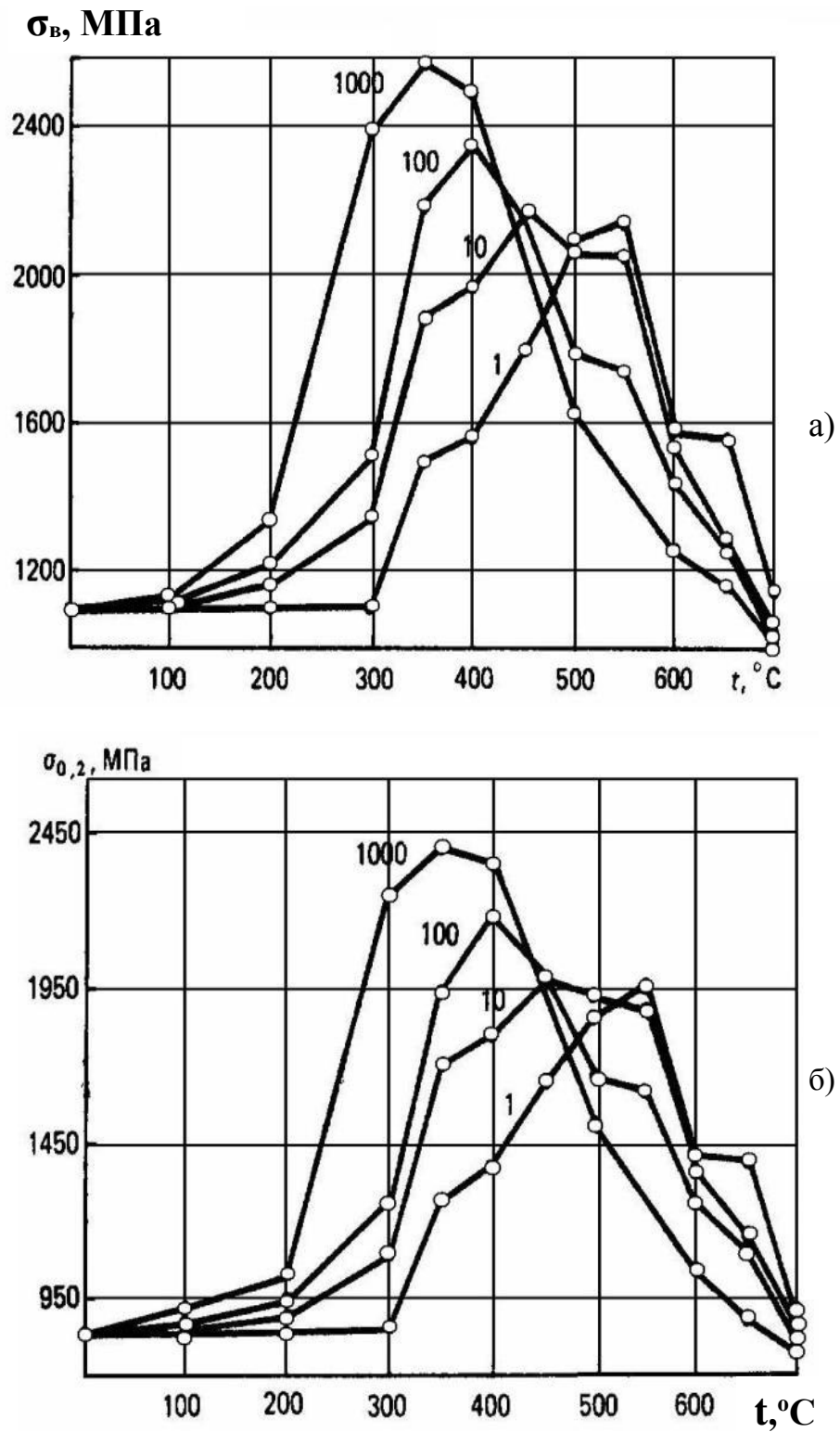


Рисунок 4.7 – Влияние температуры и длительности старения на изменение прочностных свойств стали марки 01Н17К13М5ТЮ (цифры у кривых - длительность старения в часах).

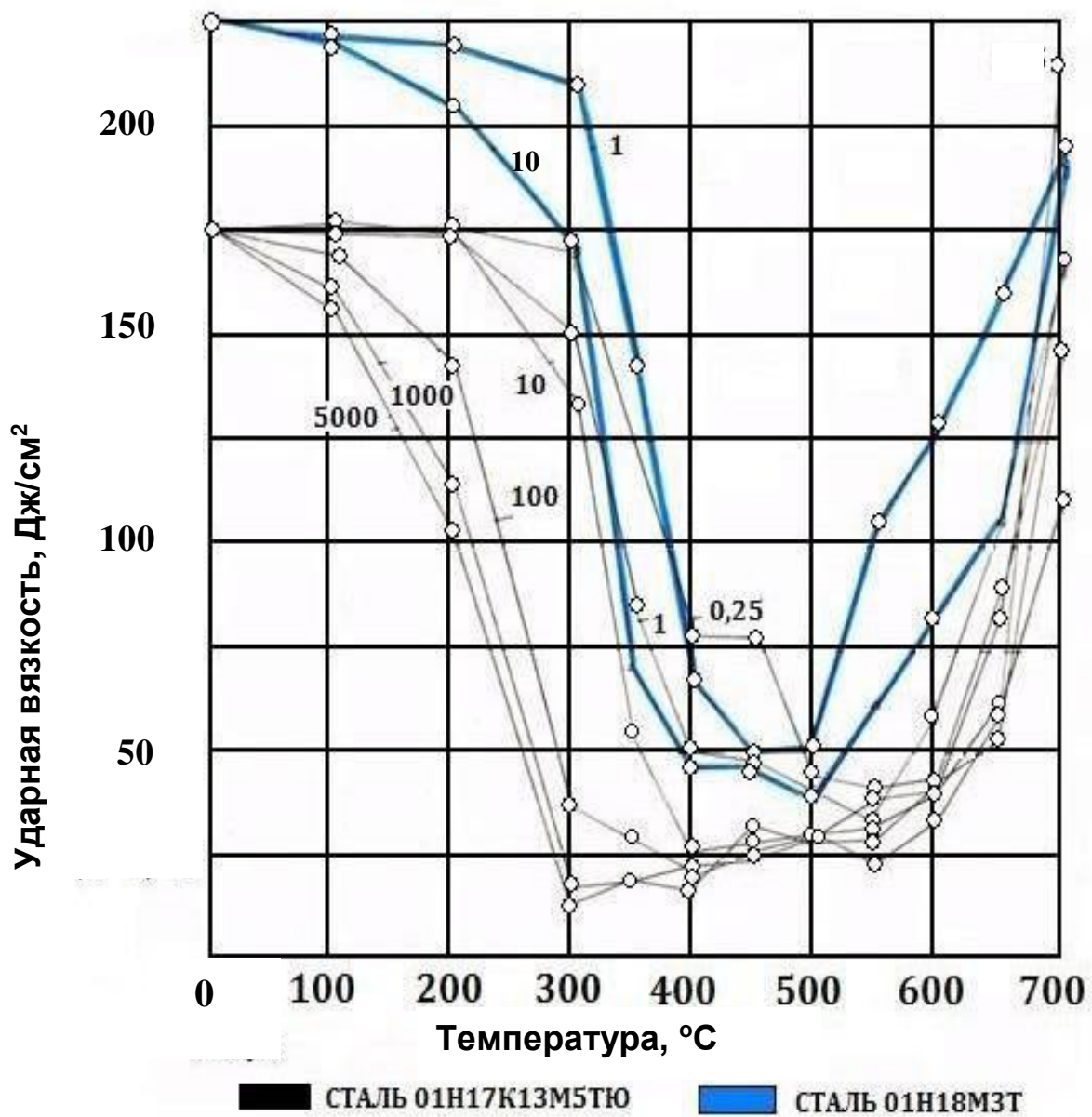


Рисунок 4.8 – Влияние температур и длительности старения на изменение ударной вязкости мартенситно-стареющих сталей (цифры у кривых - длительность старения в часах).

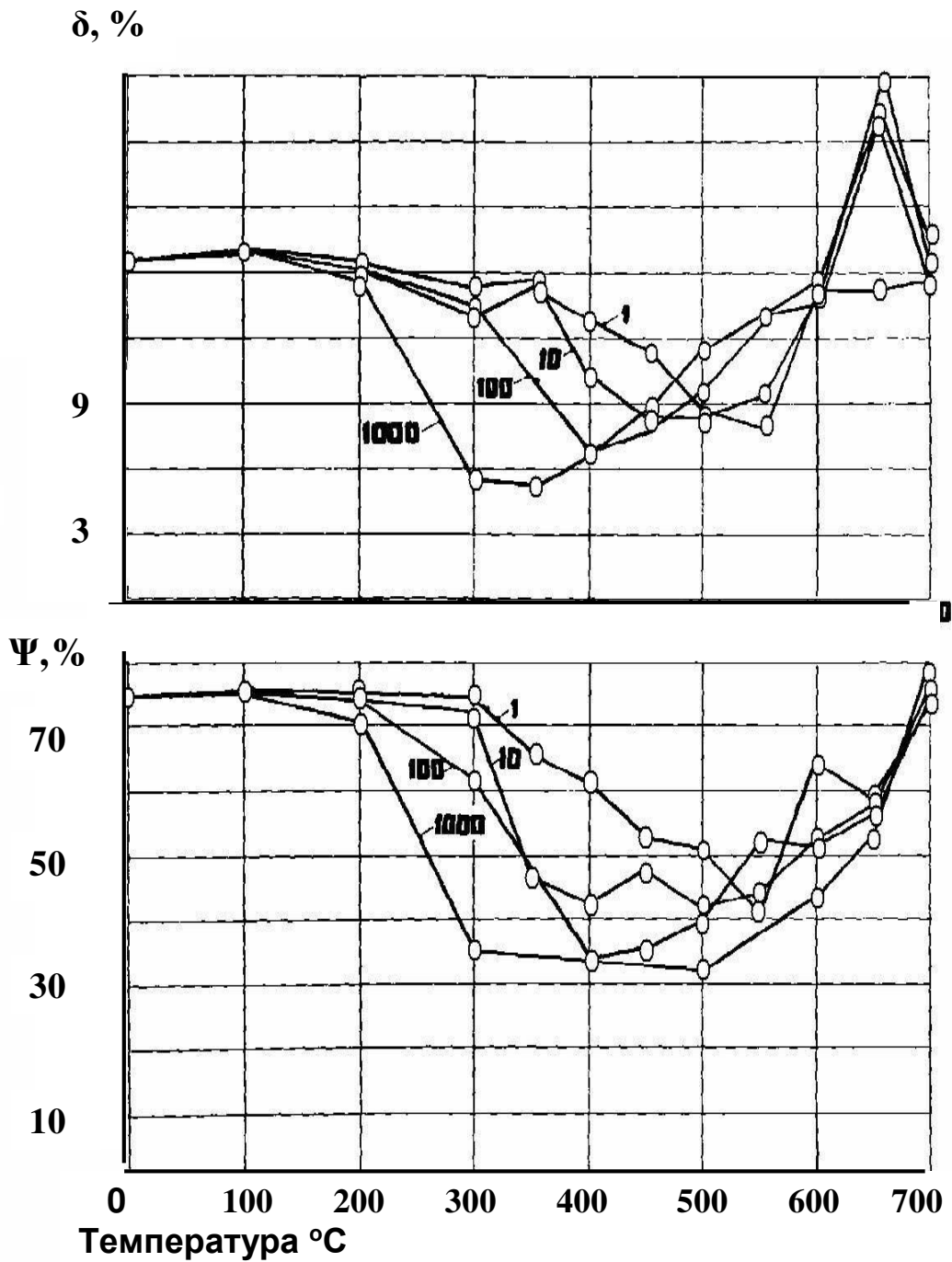


Рисунок 4.9 – Влияние температуры и длительности старения на изменение относительного удлинения и сужения стали марки 01Н17К13М5ТЮ при комнатной температуре (цифры у кривых - длительность старения в часах).

Сопоставление изменения механических свойств с длительностью старения мартенситно-стареющих сталей можно видеть, что максимальное упрочнение происходит в том температурно-временном интервале, в котором имеет место максимальное снижение пластичности и ударной вязкости. Область наибольшего проявления этих эффектов с увеличением длительности старения смещается к низким температурам.

Не рассматривая пока особенности структурных превращений в температурно-временных областях вторичного твердения (упрочнения) и охрупчивания, необходимо отметить, что в данных условиях стали анализируемого класса сохраняют мартенситную матрицу, то есть образование аустенита при выдержке не происходит. Таким образом, вторичное твердение этих сталей нужно только связывать с процессами, протекающими при распаде мартенсита в период формирования интерметаллида Ni_3Ti . С другой стороны, причины снижения прочностных свойств при комнатной температуре после старения выше температуры 550, и особенно 600...700°C, как и повышения вязкопластических свойств в этих условиях нужно, в основном, связывать с процессами перекристаллизации при $\mu(\alpha) \rightarrow \gamma$ превращениях, с количеством оставшегося (стабильного) аустенита и нового (свежего) мартенсита.

Интересно было сопоставить характер и темп твердения и охрупчивания в процессе старения мартенситно-стареющих сталей и дисперсионно-твердеющих аустенитных сталей и сплавов.

Для примера на рисунках 4.10 и 4.11 представлены данные по влиянию длительного старения при высоких температурах на изменение кратковременных механических свойств при комнатной температуре мартенситно-стареющей стали марки 01Н17К3М5ТЮ (практически безуглеродистый мартенсит, ОЦК-структура, 0,8% Ti) и сплава нимоник ХН77ТЮР (ГЦК-структура, 2,65%Ti).

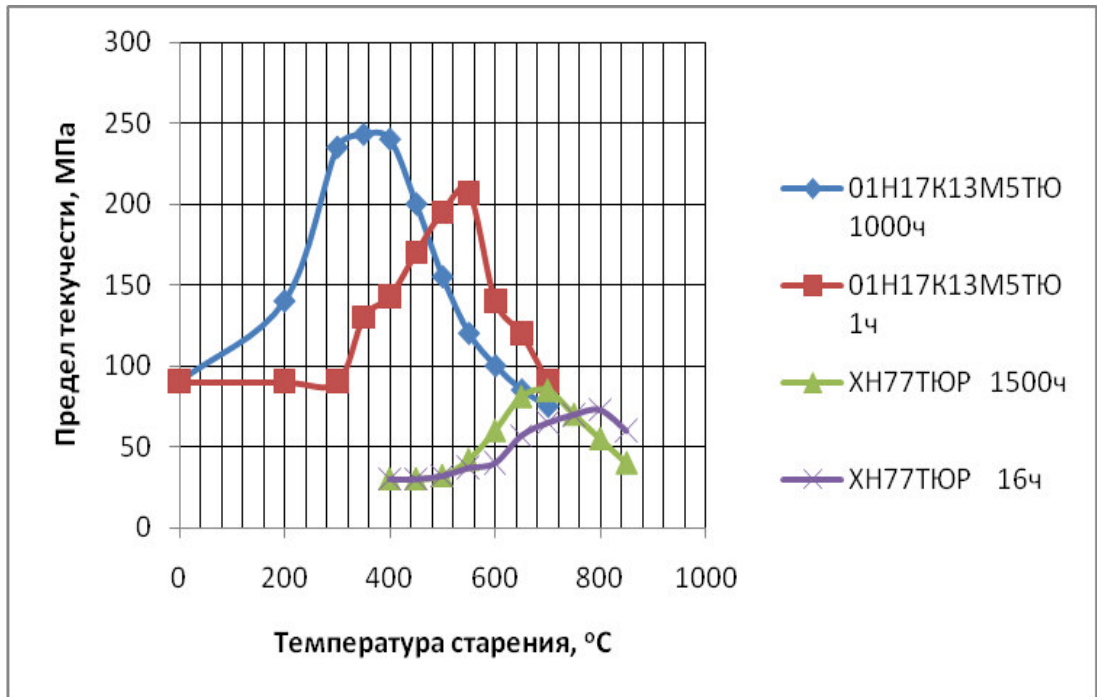


Рисунок 4.10 – Характер изменения предела текучести при комнатной температуре после длительного старения при высоких температурах мартенситно-старяющей стали 01Н17К3М5ТЮ и сплава нимоник ХН77ТЮР (цифры у кривых - длительность старения в часах).

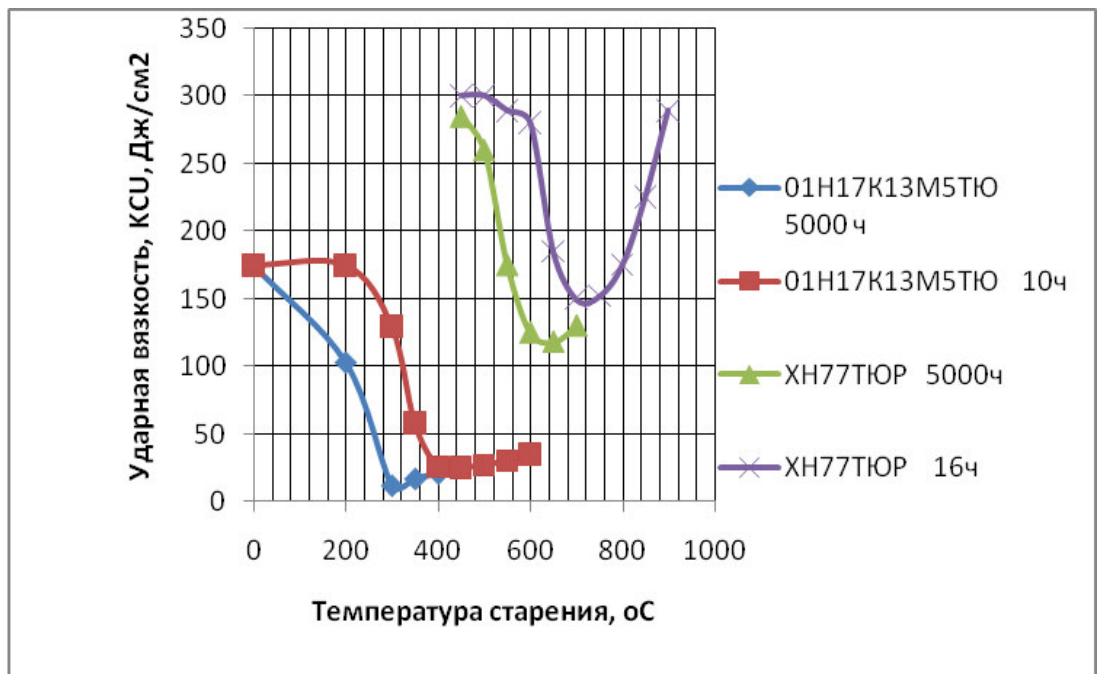


Рисунок 4.11 – Характер изменения и предельные значения ударной вязкости при комнатной температуре после старения стали 01Н17К3М5ТЮ и сплава нимоник ХН77ТЮР при высоких температурах (цифры у кривых - длительность старения в часах).

Из представленных данных следует, что в качественном отношении закономерности упрочнения и охрупчивания при старении различных по строению и пересыщенности легирующими элементами твердых растворов довольно близки между собой (упрочнение и охрупчивание с длительностью старения смещается в область низких температур, темп старения при этом замедляется). Однако, в качественном отношении обнаруживается довольно разительная картина. Так, предел текучести в мартенситно-стареющей стали за соизмеримый период старения вырос от 900 до 2400 МПа; в сплаве же нимоник от 250 МПа до 850 МПа (рисунок 4.10). Стали марки 01Н17К3М5ТЮ свойственно снижение ударной вязкости и пластичности до весьма низких значений (рисунок 4.11), в то время как сплав нимоник сохраняет высокие вязкопластические свойства. Температурный интервал упрочнения и охрупчивания для мартенситно-стареющей стали находится в области 200...550°С, а для сплава нимоник и дисперсионно-твердеющих аустенитных хромоникелевых сталей – в области 600...800°С [185].

Природа и механизм упрочнения и охрупчивания аустенитных хромоникелевых дисперсионно-твердеющих сталей и сплавов в процессе старения к настоящему времени довольно обстоятельно изучены и, в основном, связываются со структурными превращениями, протекающими в инкубационном периоде формирования в аустените γ' – фазы Ni_3Ti с кубической гранцентрированной решеткой [185, 186]. Близка к отмеченному явлению и природа вторичного твердения хромоникелевых нержавеющей сталей типа 07X16Н4Б и 05X13Н4М, связанная с процессами предвыделения в мартенсите карбида $Cr_{23}C_6$ [73]. В сталях этого типа (ОЦК-структура) и твердение и охрупчивание (падение ударной вязкости) протекают примерно при тех же температурно-временных условиях, что и в сталях типа «Марэйджинг». В таком случае, несмотря на различие в легировании и типе вторичной избыточной фазы (карбид $Cr_{23}C_6$ в сталях типа 07X16Н4Б и 05X13Н4М, карбиды цементитного типа в сталях 09Г2СА-А, 25Х1МФ, 38Х3М1Ф1А, 15Х2МФА 38ХН3МФА и интерметаллид Ni_3Ti , как будет показано далее, в стали 01Н17К3М5ТЮ), эффекты упрочнения и охрупчивания в ста-

лях с ОЦК-структурой в качественном отношении близки между собой.

Следует полагать, что интенсивность процессов вторичного твердения и максимум упрочнения мартенситных сталей анализируемых типов обусловлены меньшей растворимостью в них, в сравнении с аустенитными дисперсионно-твердеющими сталями и сплавами легирующих элементов и углерода и, возможно, с более выраженной объемной дилатацией на границе раздела «формирующаяся избыточная фаза (карбид и интерметаллид) – матрица (мартенсит)», следствие размерного и концентрационного несоответствий (величины искажений) [34].

4.3.4. Влияние старения на изменение температуры вязкохрупкого перехода термоулучшаемых сталей

Старение приводит к повышению температуры вязко-хрупкого перехода термоулучшаемых сталей (рисунки 4.12, 4.13) [38].

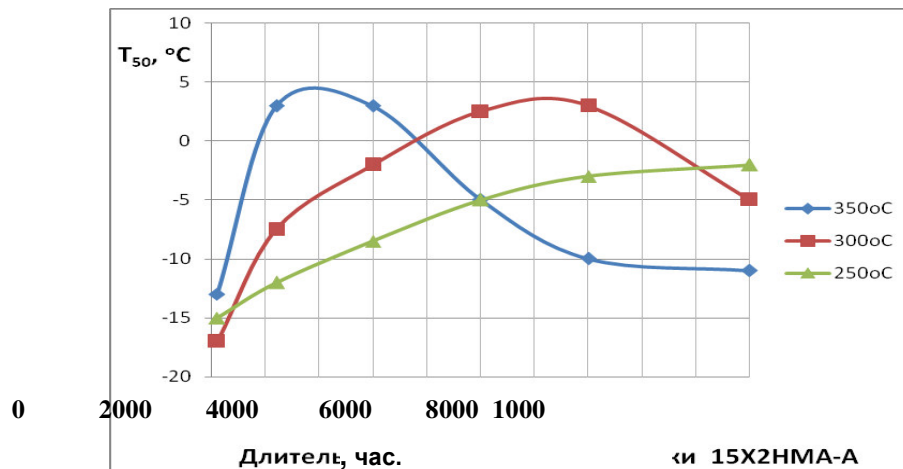


Рисунок 4.12 – Влияние температуры и длительности дополнительного отпуска на изменение температуры вязкохрупкого перехода в стали марки 15Х2МФА

Как видно из рисунков 4.12 и 4.13, с увеличением длительности старения пик охрупчивания термоулучшаемых сталей смещается в область более низких температур. Аналогичные процессы происходят и в мартенситно-старяющихся сталях (рисунок 4.8).

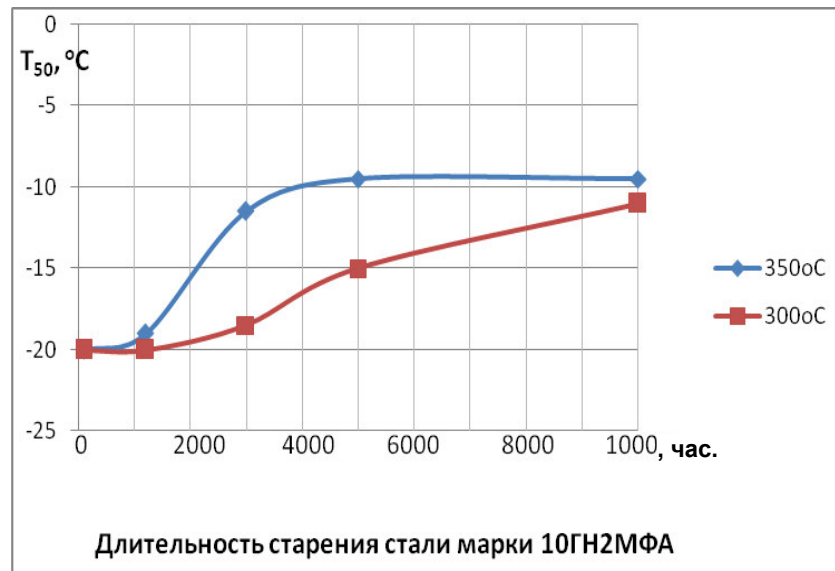


Рисунок 4.13 – Влияние температуры и длительности старения на изменение температуры вязко-хрупкого перехода в стали марки 10ГН2МФА

4.4. Особенности структурно-фазовых превращений мартенситно-стареющих сталей

Вопросам структурных превращений в процессе старения, как и рассмотрению в связи с ним природы твердения мартенситно-стареющих сталей типа «Марэйджинг», посвящено много работ. Эти вопросы наиболее обстоятельно систематизированы в работах [72, 70, 89, 187]. В них отмечается, что электронно-микроскопическое исследование начальных стадий старения мартенсита затруднено, так как распад мартенсита происходит в матрице, обладающей, как уже отмечалось, высокой плотностью дислокаций, контраст от которых затрудняет наблюдение выделений частиц небольших размеров [76]. Изменение комплекса механических свойств связывается с двустадийностью процесса старения мартенсита. На первой стадии происходит образование субмикрообластей (кластеров), обогащенных атомами легирующих элементов. Не исключается, что эти атомы расположены упорядоченно. На второй стадии старения мартенсита происходит образование соответствующих интерметаллидных фаз. Большая скорость процесса упорядочения при старении связывается с наличием в структуре мартенсита значительного количества избыточных вакансий и боль-

шой плотностью дислокаций, которые облегчают диффузию атомов легирующих элементов и, следовательно, образование концентрационных неоднородностей или интерметаллидных фаз [188, 186].

Дополнительные экспериментальные данные, полученные нами в процессе длительного старения сталей типа «Марэйджинг» в широком интервале температур и привлечение для изучения кинетики и механизма упрочнения и охрупчивания различных физических методов исследования, позволяет указать на более сложный, многостадийный процесс структурных изменений в анализируемых сталях на различных стадиях распада мартенсита.

Рассмотрение особенностей распада мартенсита в стали 01Н17К13М5ТЮ в процессе старения целесообразно начать с образования аустенита при $\mu \rightarrow \gamma$ превращении. До настоящего времени не существует единого мнения относительно механизма обратного $\mu (\alpha) \rightarrow \gamma$ превращения. Остается неясным, образуется ли вначале аустенит бездиффузионно по мартенситному механизму и, в дальнейшем, обогащается никелем или же сразу диффузным путем, образуя богатый никелем аустенит в соответствии с диаграммой равновесия. Отсутствие единого мнения объясняется тем, что обратное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$ даже в сплавах с большим содержанием никеля протекает при относительно высоких температурах (выше 400...500°C), и часто бывает трудно отделить собственно мартенситный характер превращения от диффузионного перехода фаз [88].

4.5. Рентгеноструктурные исследования

Рассмотрим влияние температуры и длительности выдержки на изменение количества остаточного (стабильного) аустенита при комнатной температуре. При температуре 550°C и ниже (при длительности выдержки до 1000 час) с длительностью старения увеличивается количество остаточного аустенита. Образование его происходит уже после старения длительностью 15 минут (рисунк 4.14). При длительности 10 часов уже около 40% аустенита фиксируется при комнатной температуре. С дальнейшим увеличением длительности старения количество остаточного аустенита практически стабилизируется на уровне

45%. При температуре 500°C остаточный аустенит образуется после выдержки 1 час; при длительности старения 100 и 1000 часов достигается 35% аустенита. Процесс образования его во времени замедляется. При температурах 450 и 400°C появление остаточного аустенита обнаруживается после предварительного старения, соответственно, длительность 10 и 300 часов, то есть с понижением температуры время до появления остаточного аустенита значительно увеличивается.

При температурах 600°C и выше процесс превращения $(\alpha) \rightarrow \gamma$ значительно интенсифицируется и перераспределение никеля как между α и γ - твердыми растворами, так и между γ - твердым раствором, количество которого во времени непрерывно увеличивается. По-видимому, аустенит, возникший при низких температурах (ниже 550°C) и при небольшой длительности старения при высоких температурах (выше 550°C) более обогащен стабилизирующим никелем. С ростом количества аустенита при высоких температурах происходит одновременно и перераспределение никеля в нем. Это же, в итоге, приводит к понижению его стабильности (к повышению температуры мартенситного превращения), то есть к уменьшению его количества при комнатной температуре. Из рисунка 4.14 следует, что выдержка длительностью 1 час при температуре 650°C обеспечивает 40% остаточного аустенита; после 10 часов достигается, по-видимому, максимальное количество устойчивого при комнатной температуре аустенита (~ 65%). При старении длительностью 100 часов образуется, следует полагать, порядка 100% аустенита. Количество никеля в стали (~ 17%) недостаточно для его стабилизации и такой аустенит, практически, полностью превращается в мартенсит при охлаждении после старения. Подобная картина наблюдается и в процессе старения при температуре 700°C. После старения длительностью 15 минут сохраняется 60% аустенита, а после 1 и 10 часов, соответственно, 45 и 12%. Из данных, представленных в правом верхнем углу рисунок 4.14 [99], следует, что в стали 03H18K9M5T, подобной нами исследуемой, при температурах 692...740°C образуется 95...98%

аустенита, который при последующем охлаждении, вследствие недостаточности стабилизирующего элемента никеля практически превращается в мартенсит.

В таком случае, в температурно-временной области, ограниченной кривыми АС (начало появления аустенита при $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении) и АВ (полное превращение мартенсита в аустенит) в зависимости от временного фактора может существовать стабильный аустенит и метастабильный аустенит (рисунок 4.15). Цифры у линий А-С рисунка 4.15 указывают на количество остаточного (стабильного) аустенита при комнатной температуре в зависимости от температуры и длительности выдержки при ней. При высокотемпературном нагреве образуется нестабильный аустенит, превращающийся в мартенсит при последующем охлаждении.

Следует указать на то, что не все факторы нами были учтены при рассмотрении процессов формирования аустенита при старении в интервале температур. Как будет показано ниже, в исходном мартенсите процессу превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ предшествует многостадийный инкубационный период формирования интерметаллида Ni_3Ti

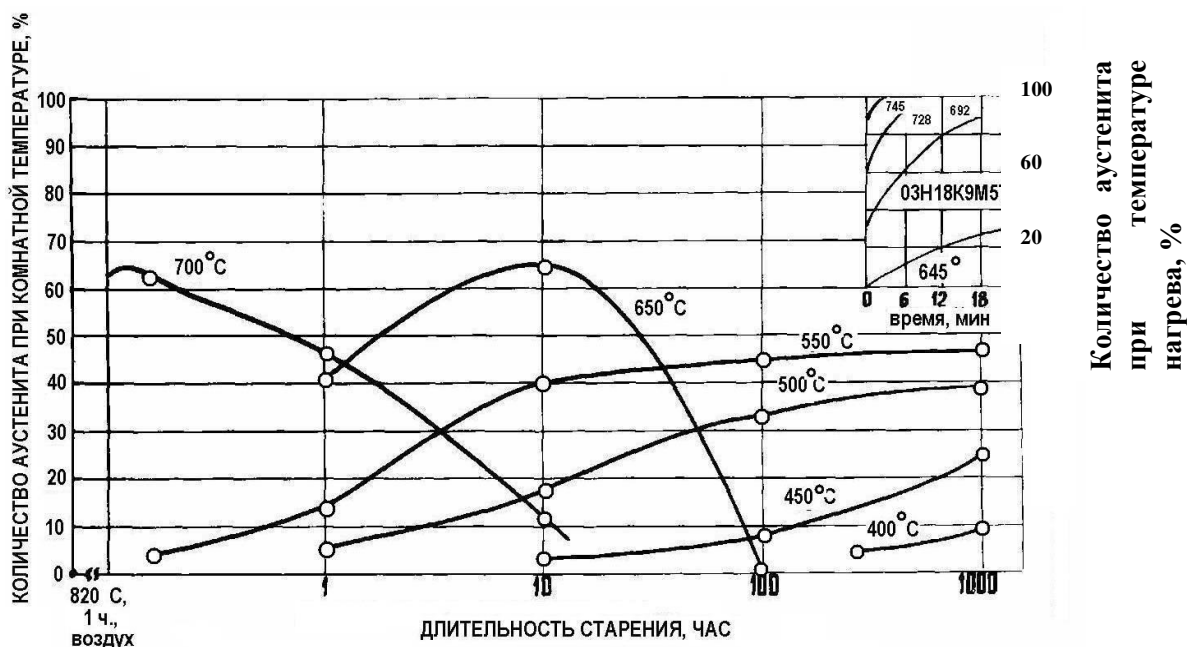


Рисунок 4.14 – Влияние температуры и длительности старения на изменение количества остаточного аустенита при комнатной температуре в стали марки 01Н17К13М5ТЮ

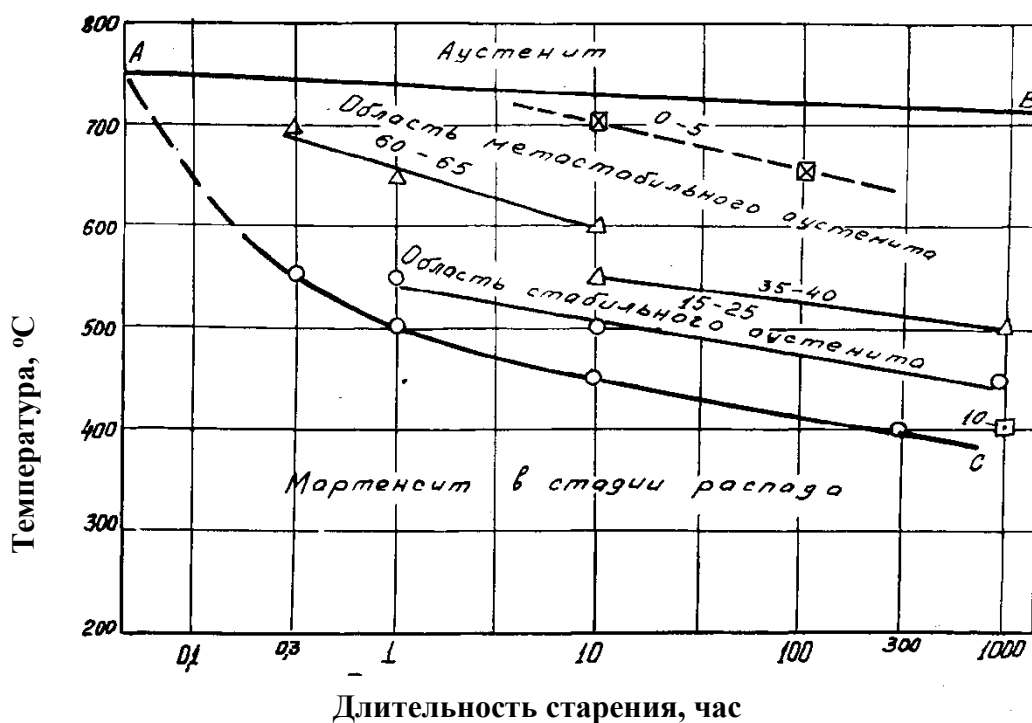


Рисунок 4.15 – Влияние температуры и длительности старения на стабильность аустенита и его количество при комнатной температуре (от зарождения сегрегатов) до появления когерентной, а затем и обособленной фазы Ni_3Ti).

Безусловно, указанные предшествующие структурные превращения не должны игнорироваться, ибо они могут влиять на кинетику и механизм последующего $(\alpha) \rightarrow \gamma$ - превращения. Влияние этих факторов будет проанализировано после рассмотрения особенностей зарождения и обособления интерметаллида.

4.6 Металлографические и электронно-микроскопические исследования

Наибольшую важность для понимания природы упрочнения и охрупчивания мартенситно-стареющих сталей представляют сведения об особенностях структурных превращений, протекающих в температурно-временном интервале проявления максимального изменения этих свойств. С помощью обычного металлографического анализа не представилось возможным распознать продукты распада мартенсита (рисунок 4.16). Продукты распада не могли быть дифференцированы даже после старения длительностью 1000 часов (рисунок 4.17). разве только, после длительного старения при температуре 650°C, при выдержке 1000 часов и при температуре 600°C,

при выдержке 5000 часов обнаруживались вторичные фазы с высокой плотностью выделения (рисунок 4.18). Однако с помощью электронно-микроскопического анализа задолго до появления обособленных интерметаллидных фаз в структуре стали 01Н17К13М5ТЮ были обнаружены области, не имеющие поверхности раздела с матрицей, но обладающие отличной от нее травимостью (рисунок 4.19). По своему виду и характеру расположения эти области подобны зонам предвыделения фаз типа Ni_3Ti , ранее обнаруженных в аустенитных дисперсионно-твердеющих сталях и сплавах различных композиций [144, 185]. Если процессы распада мартенсита в мартенситно-старееющих сталях на ранних стадиях, то есть процессы зарождения и эволюции избыточной фазы типа Ni_3Ti в мартенсите, подобны тем, которые протекают в аустенитных дисперсионно-твердеющих сталях и сплавах, то выпадение фазы Ni_3Ti в стали 01Н17К13М5ТЮ представляется как многостадийный процесс, включающий образование сегрегатов, двух- и трехмерных образований типа зон Гинье–Престона, различных промежуточных состояний формируемой фазы, когерентного состояния и, наконец, обособившейся равновесной фазы Ni_3Ti , имеющей поверхность раздела с маточным твердым раствором (мартенситом) и сравнительно легко изолируемой при физико-химическом анализе [71, 185]. В соответствии с [93, 190], за начало распада в таких сплавах принимается образование сегрегатов, то есть появление концентрационных неоднородностей, обогащенных основными легирующими элементами (в данном случае, титаном и никелем) в большей мере, чем уже имеющиеся флуктуации концентрации в твердом растворе. Появление сегрегатов в процессе распада твердого раствора может быть зафиксировано, например, по изменению электросопротивления, тепловым реакциям, дилатометрическим эффектам при ползучести и просто в процессе старения и др. [71, 185]. Структурно-чувствительные физические свойства довольно убедительно фиксируют протекание ранних стадий распада, то есть начало зарождения избыточной фазы в пересыщенном твердом растворе. Но прежде чем перейти к рассмотрению физических методов исследования, проанализируем результаты физико-химических и рентгеноструктурных анализов.

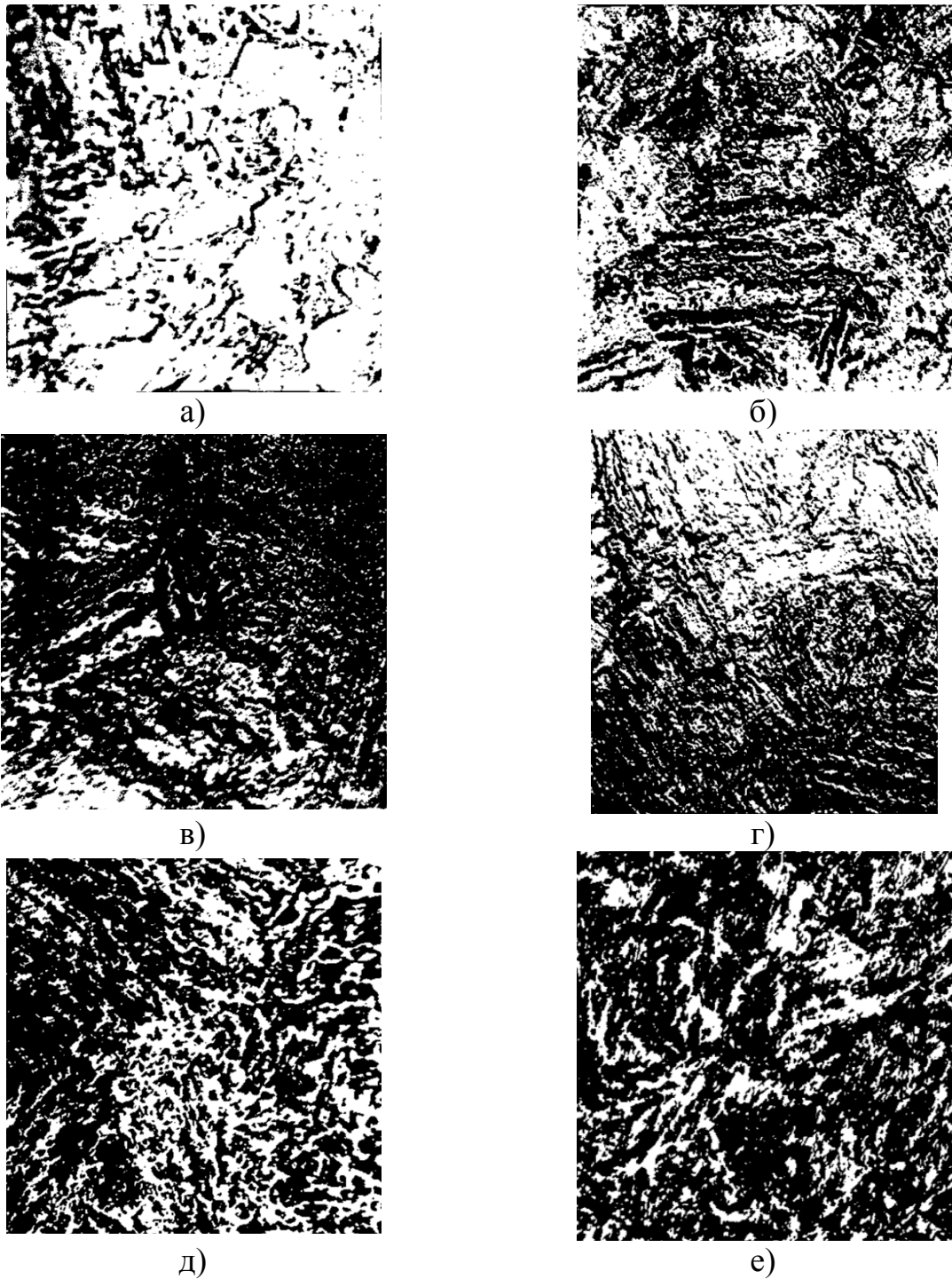


Рисунок 4.16 – Микроструктура стали 01Н17К13М5ТЮ после старения в диапазоне температур 300...700°С с выдержкой 1 час.

- а) исходное состояние – закалка, нагрев до 820°С, выдержка 1 час, охлаждение на воздухе, $\times 600$;
 б) закалка + старение -300°C , 1 час, $\times 600$;
 в) 400°С, 1 час $\times 600$; г) 500°С, 1 час $\times 600$;
 д) 600°С, 1 час $\times 600$; е) 700°С, 1 час $\times 600$.

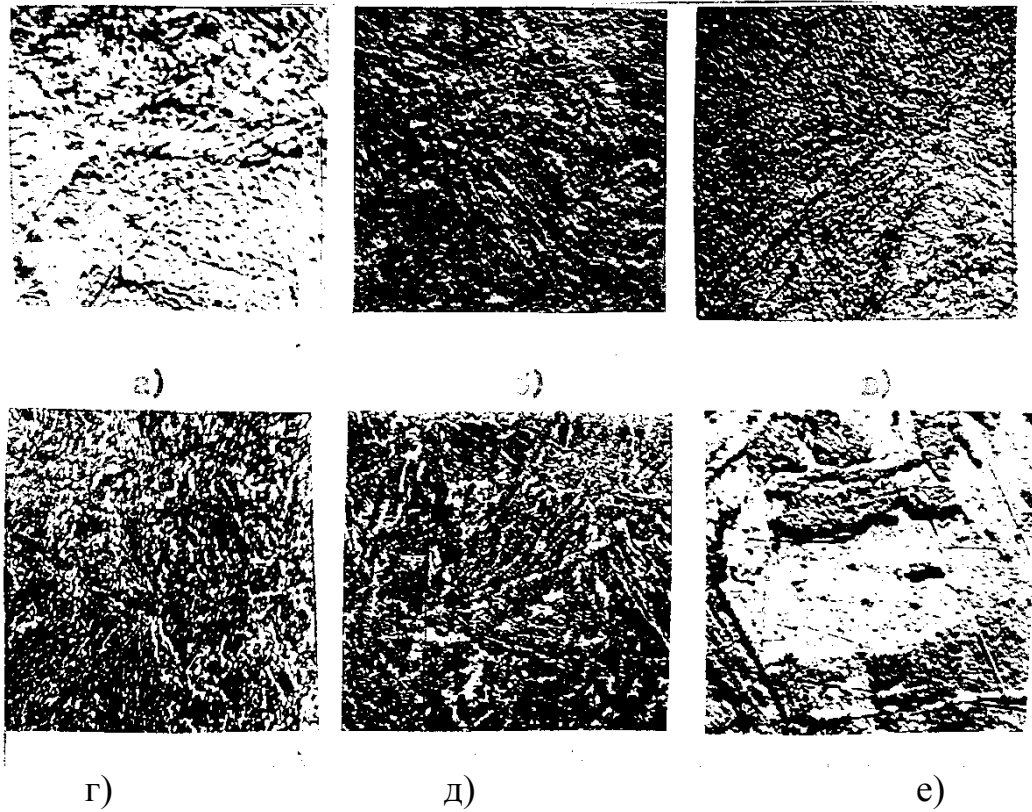


Рисунок 4.17 – Микроструктура стали 01Н17К13М5ТЮ после старения в диапазоне температур 300...700°С с выдержкой 1000 часов

а) исходное состояние – закалка, нагрев до 820°С, выдержка 1 час, охлаждение на воздухе; $\times 600$; б) закалка + старение -300°С, 1000 час $\times 600$; в) 400°С, 1000 час $\times 600$; г) 500°С, 1000 час; $\times 600$; д) 600°С, 1000 час; $\times 600$; е) 700°С, 1000 час $\times 600$

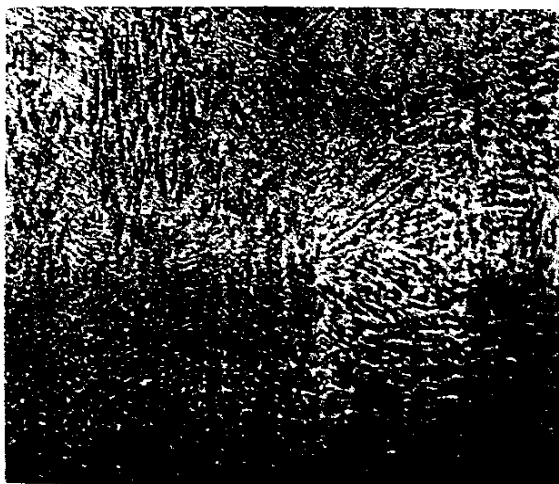
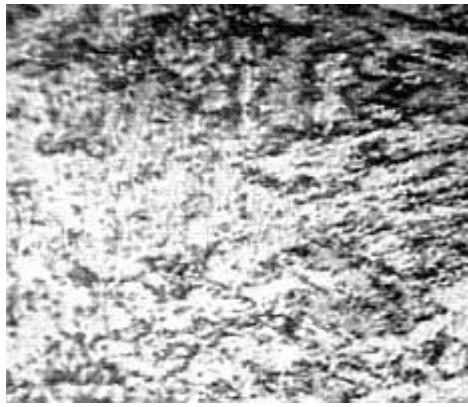
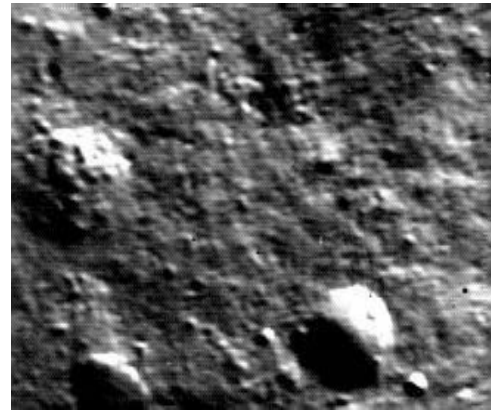


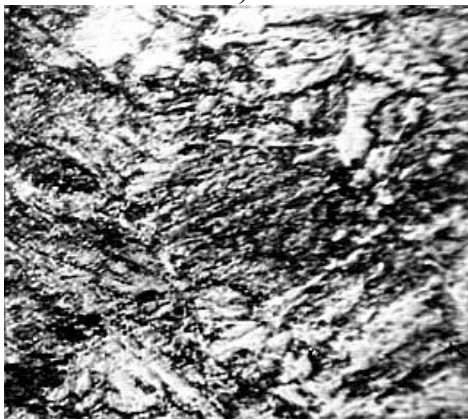
Рисунок 4.18 – Микроструктура стали 01Н17К13М5ТЮ после старения при температуре 650°С длительностью 1000 час, $\times 1500$



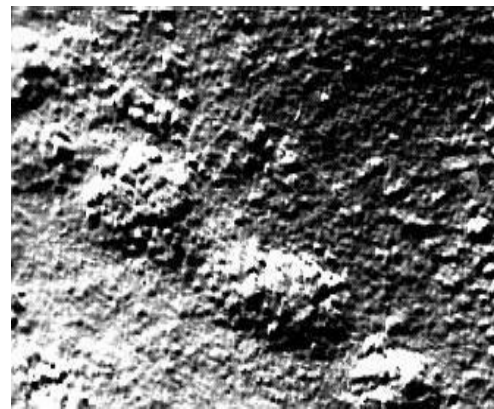
а)



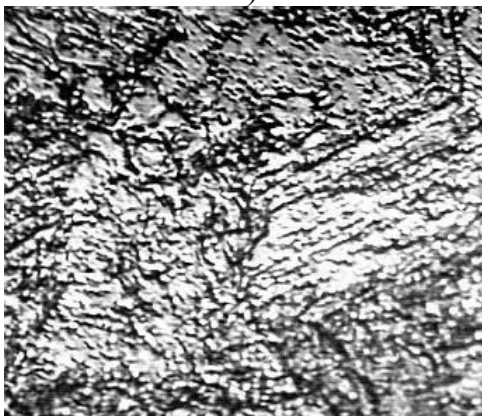
б)



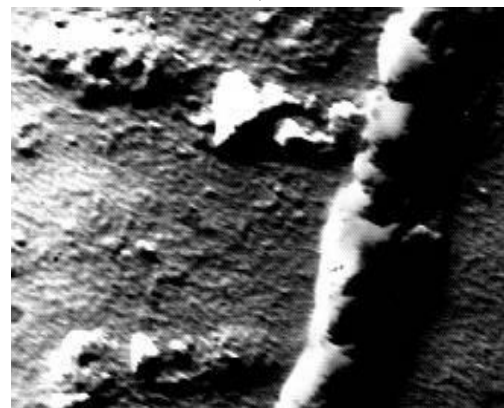
в)



г)



д)



е)

Рисунок 4.19 – Вид «возмущений» от зон предвыделений вторичной фазы в стали марки 01Н17К13М5ТЮ после закалки и старения:

а) 350°C, 1 час, $\times 600$;
 в) 400°C, 1 час, $\times 600$;
 д) 450°C, 1 час, $\times 1500$;

б) 350°C, 1 час, $\times 18000$;
 г) 400°C, 1 час, $\times 18000$;
 е) 450°C, 1 час, $\times 18000$

Отметим, что предвыделения упрочняющих фаз на ранних стадиях старения обнаружены и в термоулучшаемых сталях (рисунок 3.14).

Как видно из рисунков 4.19 и 3.14, процессы, происходящие при старении мартенсита в мартенситно-старяющихся сталях и феррита в термоулучшаемых сталях, идентичны. Их кинетику можно связать с многостадийным процессом старения феррита и мартенсита в исследуемых нами сталях.

4.7. Физико-химические и рентгеноструктурные исследования фазового осадка

На рисунке 4.21 представлены данные по количественному и качественному изменению состава вторичных фаз в стали марки 01Н17К13М5ТЮ после старения в интервале температур 200...700°C длительностью 1000 часов. Максимум выпадения фаз имеет место в интервале температур 450÷600°C.

При рентгеноструктурном анализе в суммарных анодных фазовых осадках при этих температурах обнаружено наличие двух интерметаллидных фаз: фазы $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$ с ГПУ решеткой (основное содержание фазового осадка) и небольшое количество фазы Лавеса $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Ti})$, а также следы карбида Me_3C (рисунок 5.21).

Следует отметить тот факт, что за период старения при температурах 500 и 600°C, длительностью 1000 часов, практически весь титан выпадает из твердого раствора в составе фаз $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$ и $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Ti})$. При наличии в исходном закаленном твердом растворе ~5% Мо за период старения в интервале температур 500...600°C значительная часть его (~60%) обособляется в составе фазы Лавеса $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Ti})$. Наличие в анодном осадке кобальта (~0,5%) и отсутствие в нем специальной кобальтосодержащей фазы указывает на незначительную растворимость его в фазе $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$. Из-за небольшого количества в стали 01Н17К13М5ТЮ алюминия (0,5%) определение его в анодном осадке не проводилось, хотя он, безусловно, входит в состав фазы $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$. В таком случае, фаза $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$ может быть охарактеризована формулой $\alpha\text{-(Ni, Co)}_3, (\text{Ti}, \text{Al})$.

Однако для упрощения написания ниже эта фаза будет обозначаться формулой $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$. О возможности вхождения кобальта в состав интерметаллидных фаз отмечалось и в работе [181].

При температуре 650°C процесс выпадения интерметаллидных фаз замедляется. Но при этом обнаруживается и качественное изменение состава вторичных фаз: основа – фаза Лавеса $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Ti})$ и небольшое количество фазы типа $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$. Старение при температуре 700°C длительностью 1000 часов не приводит к выпадению вторичных интерметаллидных фаз. Последнее следует связывать с тем, что в условиях длительного старения при температуре 700°C в исследуемой стали образуется, практически, только аустенит за счет полиморфного $\mu \rightarrow \gamma$ превращения (рисунок 4.14), который имеет значительно более высокую растворимость титана, по сравнению с мартенситом (ОЦК-решетка). В исследуемой мартенситно-стареющей стали 01Н17К13М5ТЮ, как уже отмечалось, содержалось 0,8% Ti. При таком и даже более высоком содержании титана (до 1,0...1,3%) аустенитные хромоникелевые стали и сплавы не обладают способностью к дисперсионному твердению в процессе старения, то есть в них обособляется незначительное количество вторичных интерметаллидных титаносодержащих фаз. При высоких температурах предельная растворимость в них титана достаточно высока. Так, в дисперсионно-твердеющей стали марки X18H22B2T2, содержащей 1,5% Ti, после старения длительностью даже 10000 часов в интервале температур $650\text{...}750^\circ\text{C}$ в составе интерметаллидных фаз (Ni_3Ti и Fe_2Ti) обнаружено всего лишь 0,55...0,57% Ti, а в твердом растворе осталось (по-видимому, предельная растворимость) около 1,0% [185]. В таком случае, относительно низколегированный титаном аустенит стали марки 01Н17К13М5ТЮ, оказывается неспособным при температуре 700°C и выше не только к дисперсионному твердению, но и, вообще, к обособлению вторичных интерметаллидных титаносодержащих фаз.

Следует отметить, что при низких температурах старения (300°C и ниже) в анализируемой стали с весьма низким содержанием углерода ($\text{C} = 0,007\%$)

также образуется цементит Me_3C (например, после старения при температуре $200^\circ C$, длительностью 1000 часов) (рисунок 4.20).

Как видно, и в мартенситно-стареющих сталях на ранних стадиях старения происходит выделение и коагуляции цементита до образования интерметаллидных фаз.

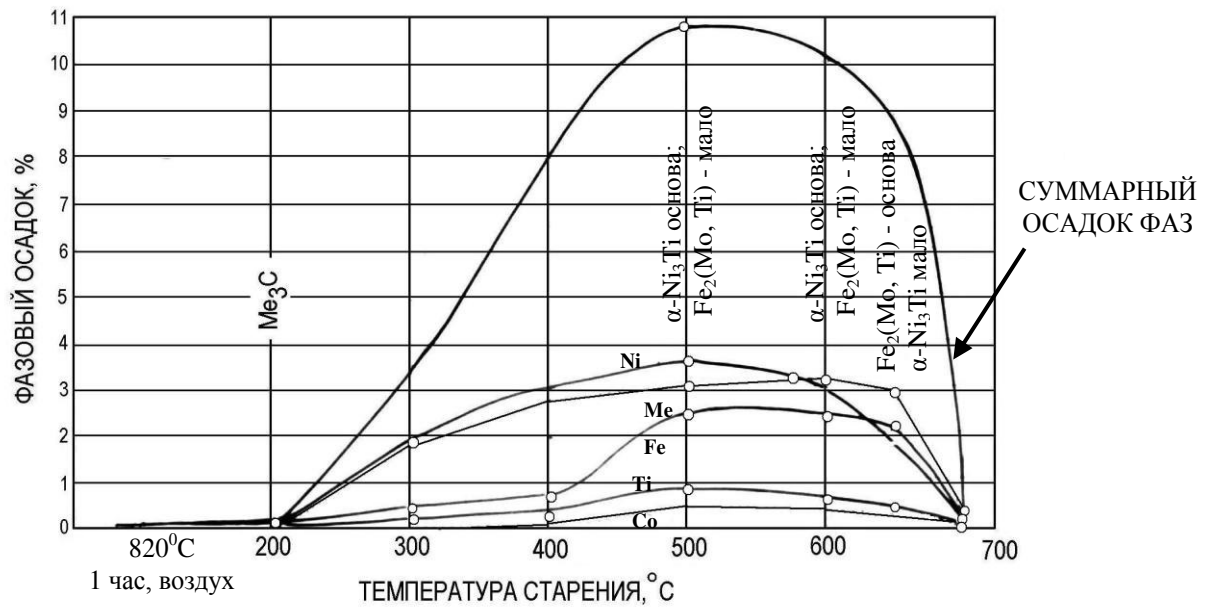


Рисунок 4.20 – Количественное и качественное изменения состава вторичных фаз в стали марки 01Н17К13М5ТЮ после старения длительностью 1000 часов в интервале температур $200-700^\circ C$

Сопоставление данных по физико-химическому и рентгеноструктурному анализам и металлографическому и электронно-микроскопическому исследованиям указывает на то, что зарождение и формирование фазы $\alpha-Ni_3Ti$ в стали 01Н17К13М5ТЮ, как и в аустенитных дисперсионно-стареющих сталях [185, 144], происходит заметно ранее обособления фазы Лавеса $Fe_2(Mo, Ti)$.

Для понимания процессов твердения интересно проанализировать интенсивность их температурно-временных условий выпадения вторичных интерметаллидов в мартенситно-стареющей стали 01Н17К13М5ТЮ (ОЦК-структура) и сплаве нимоник ХН77ТЮР с ГЦК-структурой (рисунок 4.21). При краткосрочном отпуске длительностью один час в пересыщенном твердом растворе спла-

ва нимоник (2,65% Ti, 0,84% Al) при температурах 750...850°C происходит выпадение значительного количества (5,5%) γ' -фазы $Ni_3(Ti, Al)$, в то время как в стали 01Н17К13М5ТЮ появление обособленных вторичных фаз при 400..500°C практически не имеет места. С увеличением длительности старения ОЦК-твердый раствор даже при содержании всего лишь 0,8% Ti (и 0,5% Al) оказывается более пересыщенным, в сравнении с γ -твердым раствором, содержащим 3,5% Ti + Al. В результате этого в стали 01Н17К13М5ТЮ даже после старения длительностью 1000 часов выделяется больше вторичной фазы, чем в сплаве нимоник после старения длительностью 2500 часов. Как и следовало ожидать, температурный интервал максимального распада твердого раствора (мартенсита), в сравнении с γ -твердым раствором (аустенитом), сдвинут в область более низких температур.

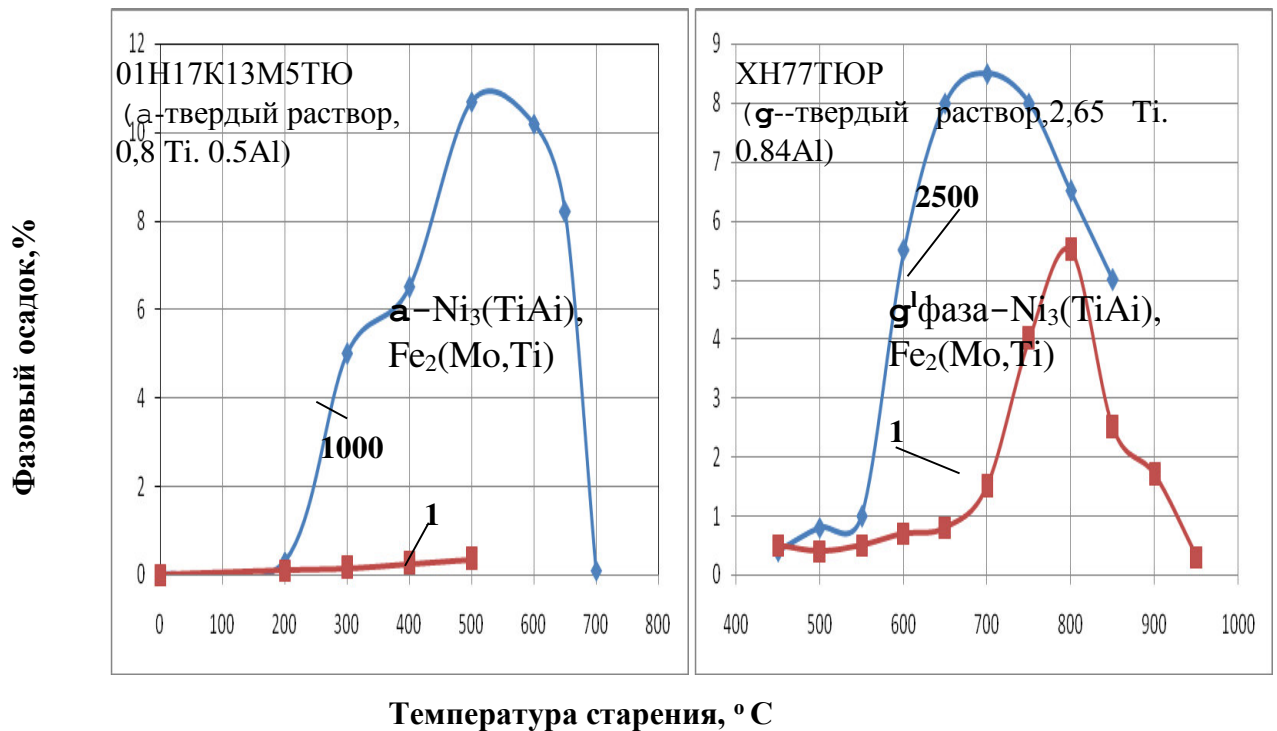


Рисунок 4.21 – Сравнительные данные по интенсивности и температурно-временным условиям выпадения вторичных интерметаллидов в стали и сплаве с ОЦК– и ГЦК- структурами (цифры у кривых - длительность старения в часах).

4.8. Влияние кинетики процессов старения на изменение физических свойств мартенситно-стареющих и термоулучшаемых сталей

Рассмотрим информацию, полученную по результатам физических методов исследования.

4.8.1. Влияние температуры и длительности старения на изменение электросопротивления мартенситно-стареющих сталей

Исследуемой мартенситно-стареющей стали 1Н17К13М5ТЮ свойственно резкое падение электросопротивления в температурно-временных условиях инкубационного периода формирования вторичной избыточной интерметаллидной фазы $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$ (рисунок 4.22, линия «2–2»). Начало изменения электросопротивления принимается за начало распада твердого раствора, то есть за начало появления сегрегатов [180, 186].

Обычно, в аустенитных хромоникелевых сталях и сплавах началу распада предшествует инкубационный период, то есть температурно-временная область, при которой не наблюдается изменение электросопротивления [180, 195, 34]. В исследуемой же мартенситно-стареющей стали, как следует из рисунка 4.22, инкубационный период (прямая «1–1») имеет место только при относительно низких температурах (100...300°C). При более высоких температурах период латентного формирования агрегатов интерметаллида $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$ весьма невелик (<бмин.) и не может быть достаточно точно установлен при обычных методах измерений изменения электросопротивления.

Важным для понимания природы старения является то, что впервые в высокопрочной мартенситно-стареющей стали установлен факт увеличения электросопротивления при низких температурах на наиболее ранних стадиях распада мартенсита (рисунок 4.22, 100...250°C). Увеличение электросопротивления стали в процессе распада твердого раствора представляется аномальным явлением, так как любой процесс обеднения матрицы легирующими элементами должен, казалось бы, сопровождаться уменьшением электросопротивления. Применительно к алюминиевым сплавам, Мотт [191] впервые высказал мнение,

что увеличение электросопротивления на ранних стадиях распада пересыщенного твердого раствора обусловлено образованием скоплений растворенных атомов, имеющих размеры, соизмеримые с длиной волны электронов проводимости, и поэтому, вызывающих их сильное рассеивание. Возрастание электросопротивления на ранних стадиях распада аустенитных хромоникелевых сплавов и сталей с образованием сегрегатов или кластеров отмечается и авторами [185, 192–194].

Принимая за начало распада мартенсита в стали марки 01Н17К13М5ТЮ образование сегрегатов (кривая ДЕ, рисунок 4.23), следует предположить, что в дальнейшем, по мере их роста и обогащения легирующими элементами, преобладающее влияние на изменение электросопротивления будет оказывать не размерный фактор продуктов наиболее ранних стадий распада, а обеднение мартенсита легирующими элементами, формирующими фазу $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$, а затем, и фазу Лавеса $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Ti})$.

Интересно отметить и то, что на кривых электросопротивления, полученных после старения образцов при температуре 450°C и 500°C обнаружен перегиб (рисунок 4.22). Причем для температуры 450°C этот перегиб соответствует выдержке 10–11 час, а для температуры 500°C – 1 час. Сравнивая графики изменения количества аустенита в зависимости от температуры и длительности старения (рисунок 4.14), можно видеть, что этим температурно-временным параметрам соответствует область начала обратного мартенситного превращения, а именно начало выделения аустенита. Следовательно, и по изменению электросопротивления также можно определять начало обратного мартенситного превращения.

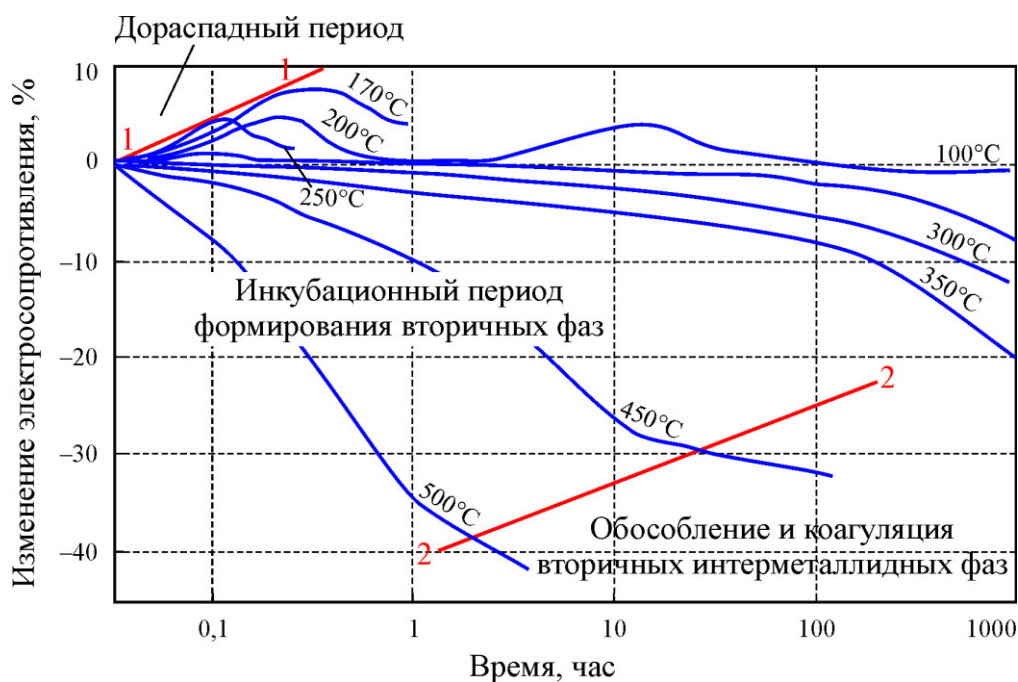


Рисунок 4.22 – Характер изменения электросопротивления в стали марки 01Н17К13М5ТЮ в зависимости от стадий распада

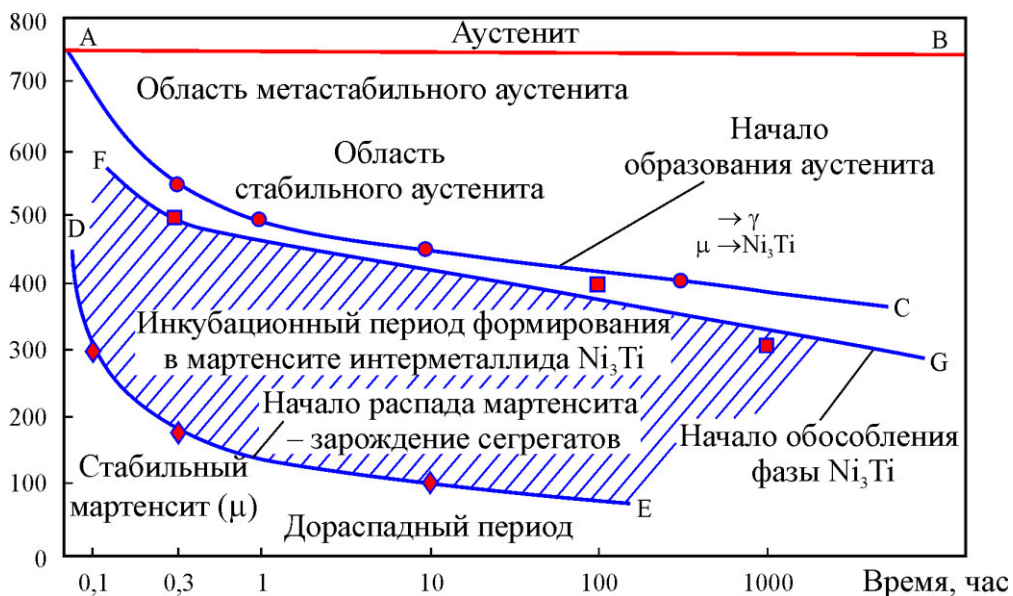


Рисунок 4.23 – Диаграмма структурно-фазовых превращений в стали марки 01Н17К13М5ТЮ

Можно отметить, что и в термоулучшаемых сталях на ранних стадиях старения (вторичного твердения) обнаружено изменение электросопротивления, ко-

торое также можно связать с начальным процессом выделения углерода из ферритной матрицы (рисунок 4.24).

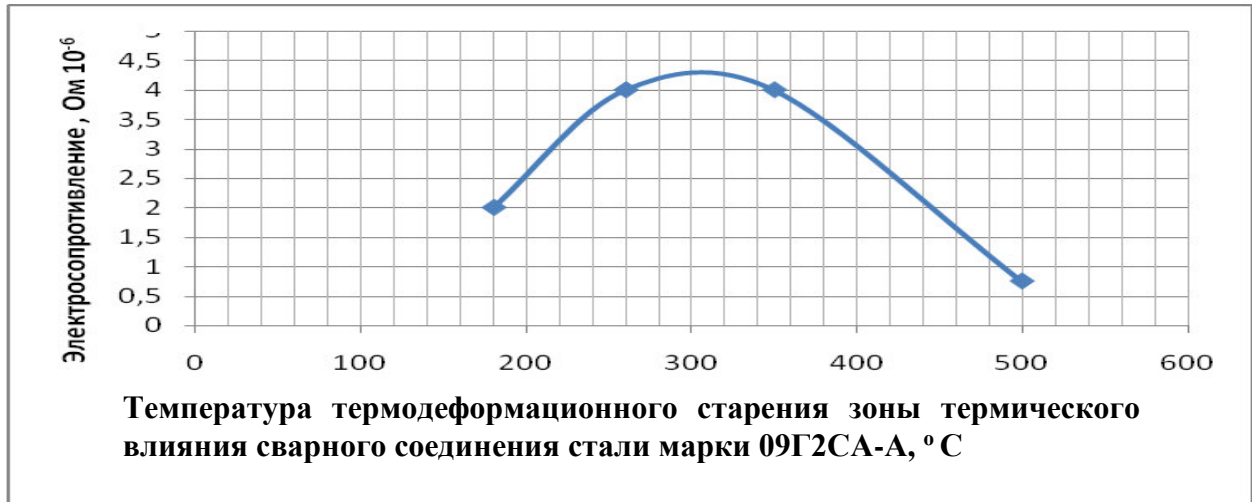


Рис. 4.24 – Влияние температуры старения на электрическое сопротивление зоны термического влияния сварного соединения из стали марки 09Г2СА-А

Для уточнения состояния стадии предвыделения фазы α -Ni₃Ti в мартенситно-старяющихся сталях рассмотрим результаты и других физических методов исследования.

4.8.2. Влияние температурно-временных факторов на проявление отрицательной ползучести в мартенситно-старяющихся сталях

Исследуемым мартенситно-старяющимся сталям, как и дисперсионно-твердеющим аустенитным хромоникелевым сталям и сплавам [185, 195], свойственно проявление отрицательной ползучести в инкубационном периоде формирования фазы α - Ni₃Ti, то есть при определенных температурах происходит не увеличение остаточной деформации во времени, а ее снижение (рисунки 4.25- 4.29). При этом каноническая кривая ползучести, характеризуемая тремя стадиями, меняет свой вид: сразу после приложения нагрузки или некоторого развития неустановившейся стадии ползучести наблюдается не удлинение, а уменьшение длины образцов.

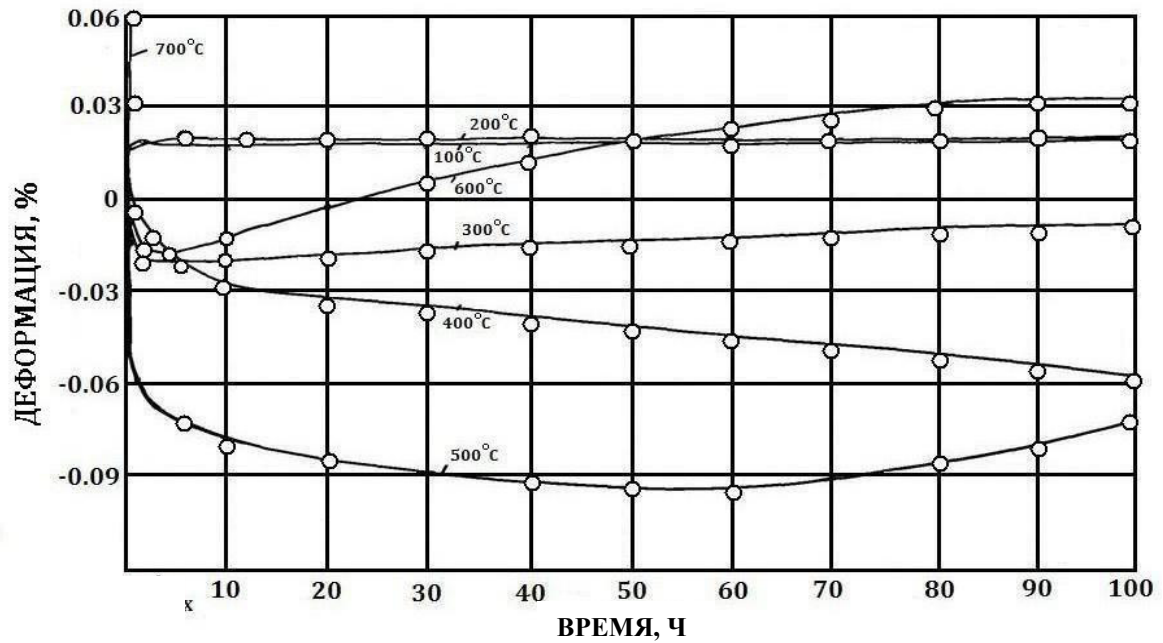


Рисунок 4.25 – Проявление отрицательной ползучести в стали марки 01Н17К13М5ТЮ ($\sigma = 32$ МПа)

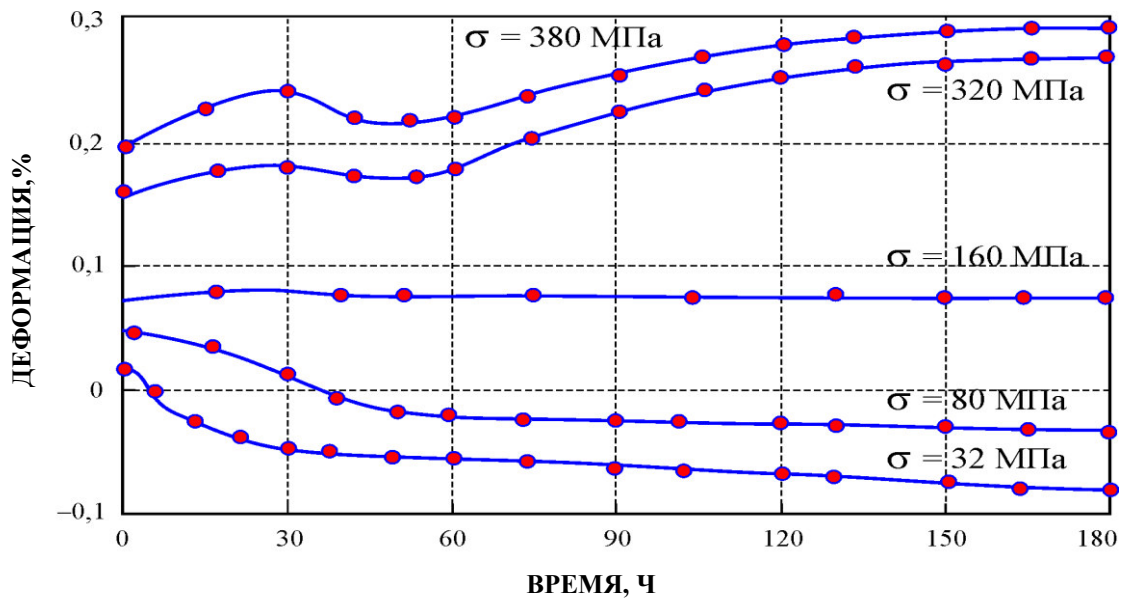


Рисунок 4.26 – Ход первичных кривых ползучести стали марки 01Н17К13М5ТЮ при температуре 500°C в зависимости от уровня напряжений

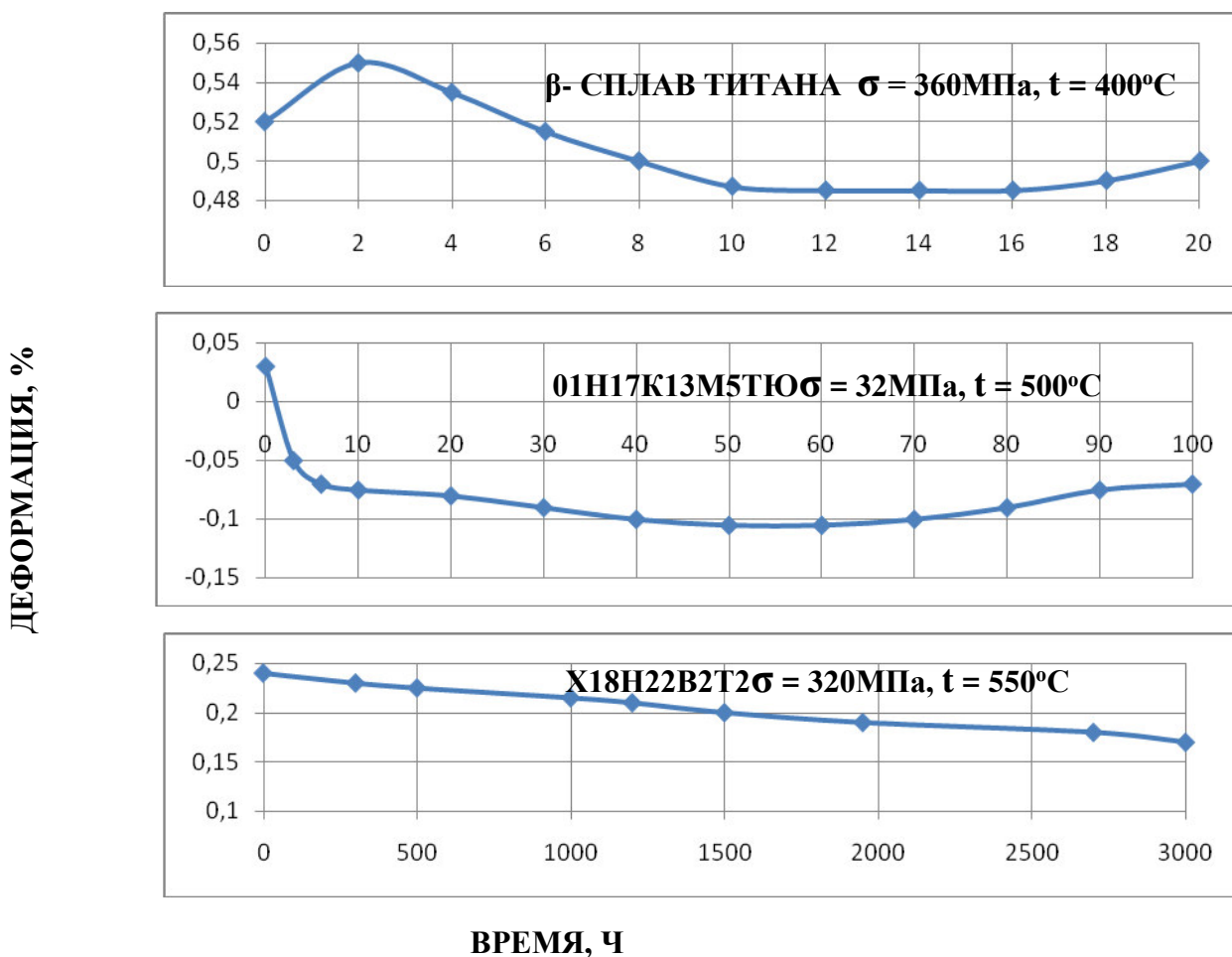


Рисунок 4.27 – Проявление отрицательной ползучести в сталях и сплавах

Максимальное сокращение длины образцов в стали 1Н17К13М5ТЮ имеет место при температуре 500°C (рисунок 4.26). Максимум сокращения составил 0,09% ($\sigma = 32\text{ МПа}$). Наблюдаемое сокращение длины при испытании на ползучесть обусловлено уменьшением удельного объема (увеличение плотности) стали, в результате протекания процессов формирования фазы $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$ в инкубационном латентном периоде распада и возникновении полей сжимающих напряжений. В таком случае увеличение растягивающих напряжений должно уменьшить интенсивность процесса отрицательной ползучести [185, 195], что и подтверждается и настоящим исследованием (рисунок 4.27).

В аустенитных хромоникелевых дисперсионно-твердеющих сталях с высоким содержанием титана (и алюминия) отрицательная ползучесть более выражена (рисунки 4.27, 4.28) и максимальное сокращение длины образцов может

достигать 0,2...0,3% [144, 185]. Как следует из рисунка 4.28, отрицательная ползучесть проявляется и в дисперсионно-твердеющих β -сплавах титана при полиморфном $\beta \rightarrow \alpha$ превращении [196].

4.8.3. Влияние температуры и длительности старения на сокращение длины образцов из мартенситно-старяющихся сталей 01Н17К13М5ТЮ и 01Н18М3Т

Задолго до обособления фазы $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$, в исследуемой мартенситно-старяющейся стали имеет место и сокращение длины образцов при проведении обычных дилатометрических испытаний (рисунок 4.29). Интенсивность уплотнения при этом наиболее выражена на ранних стадиях распада мартенсита. Подобный ход кривой уплотнения имеет и дисперсионно-твердеющая сталь марки Х15Н35М2БТЮР [185, 197], содержащая 1,1% Ti, 1,3% Al и 0,9% Nb, т.е. элементов, формирующих в процессе старения γ' -фазу $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Al})$.

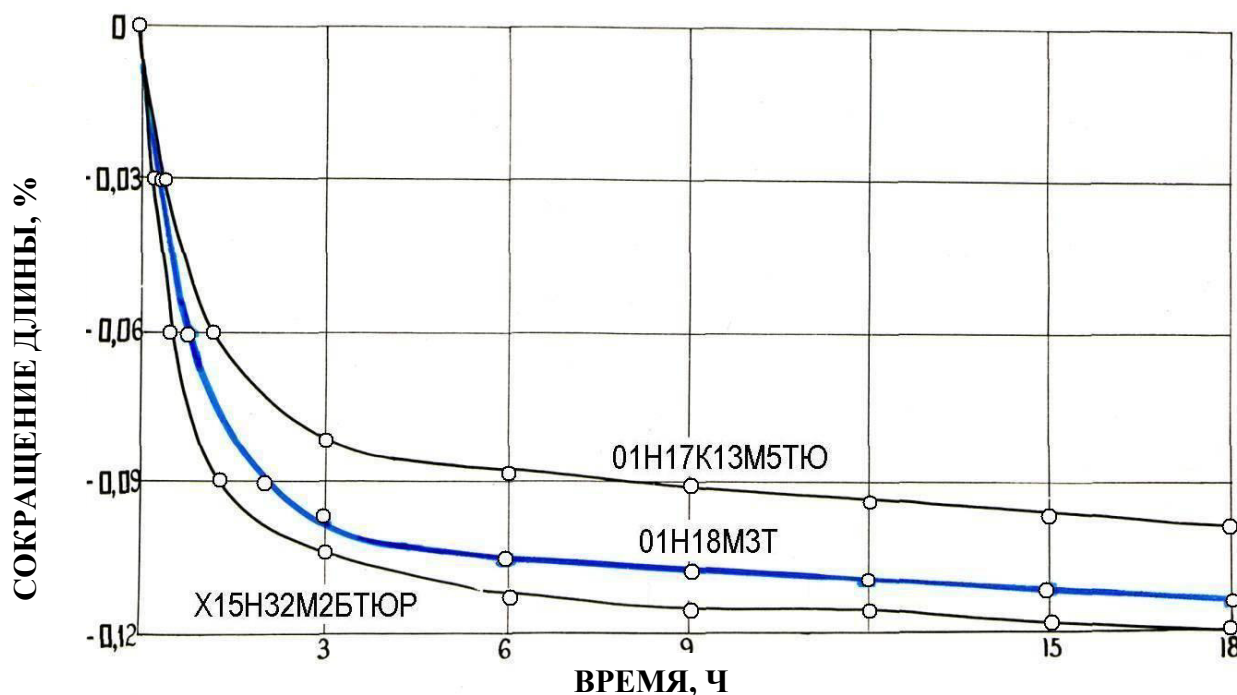


Рисунок 4.28 – Увеличение плотности в процессе старения в аустенитной дисперсионно-твердеющей и мартенситно-старяющихся сталях на стадиях предвыделения вторичной фазы типа Ni_3Ti

Остается неясной природа процесса приводящего к повышению плотности твердого раствора без протекания полиморфного превращения или выпадения избыточной обособленной фазы.

Наиболее вероятной нам представляется концепция А.М. Паршина [185], который считает, что повышение плотности в инкубационном периоде распада следует связывать с большей «компактностью» формируемого состояния вторичных фаз, вследствие уменьшения локального межфазного расстояния. Такая концепция может объяснить уплотнение возникновением сегрегатов и других промежуточных состояний, преимущественно, из атомов с большими атомными радиусами (Ti, Al) по сравнению с элементами, формирующими матрицу (Fe, Ni, Co).

4.8.4. Влияние температуры и длительности старения на изменение магнитных свойств мартенситно-стареющей 01Н17К13М5ТЮ

Исследования изменения магнитных свойств в процессе длительного старения показало, что в температурно-временном интервале максимального проявления ранней стадии распада мартенсита наблюдается волнообразное изменение намагниченности (рисунок 4.30) мартенситно-стареющей стали.

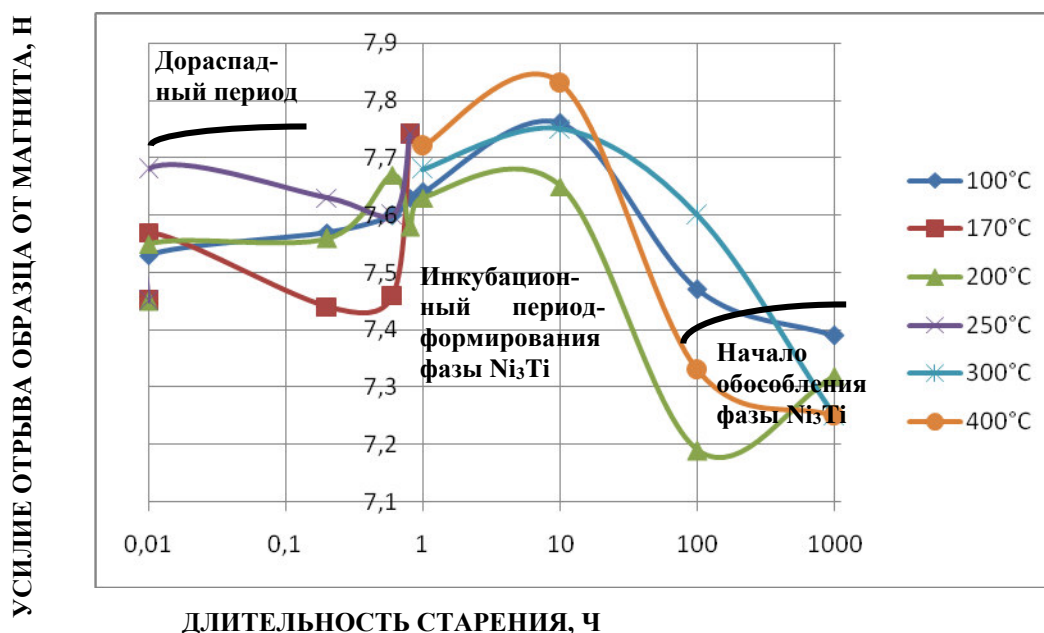


Рисунок 4.29 –Изменения магнитных свойств в стали марки 01Н17К13М5ТЮ в зависимости от стадий распада

4.9. Диаграмма структурно-фазовых превращений в мартенситно-старееющей стали 01Н17К13М5ТЮ

Комплексное исследование с применением физико-химического, рентгеноструктурного, магнитного, дилатометрического, металлографического, электронно-микроскопического анализов, исследование механических свойств и ползучести материала позволило установить некоторые особенности структурных превращений в стали 01Н17К13М5ТЮ. На основании этих исследований предложена диаграмма структурно-фазовых превращений в мартенситно-старееющей стали 01Н17К13М5ТЮ.

Из предложенной диаграммы структурно-фазовых превращений (рисунок 4.23) следует, что сталям марки 01Н17К13М5ТЮ и, по-видимому, и другим сталям анализируемого класса, свойствен развитый инкубационный период формирования в мартенсите интерметаллидной фазы $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$ (температурно-временная область между кривыми DE – начало зарождения сегрегатов фазы $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$ и FG – начало появления в мартенсите обособленной фазы $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$). В таком случае в температурно-временной области левее кривой DE находится стабильный мартенсит, то есть – это область дораспадного периода мартенсита.

При высоких температурах (выше $\sim 500^\circ\text{C}$) как область дораспадного периода, так и область инкубационного периода формирования фазы $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$ не определялась. Однако, характер их изменения может быть представлен ходом кривых DE и FG к линии АВ (к точке А) – критической температуре полного $\mu(\alpha)\rightarrow\gamma$ превращения. В температурно-временной области, ограниченной кривыми АВ и АС (температура начала $\mu(\alpha)\rightarrow\gamma$ превращения, то есть температура начала появления аустенита в мартенсите) происходит, как уже отмечалось при рассмотрении данных, представленных на рисунках 4.14 и 4.15 образование аустенита и перераспределение никеля между α и γ твердыми растворами.

4.10. Природа упрочнения и охрупчивания при старении мартенситно-стареющих сталей и среднетемпературном дополнительном отпуске термоулучшаемых сталей

Сопоставление изменения механических свойств и структурно-фазовых превращений в процессе старения показывает, что повышение прочностных свойств мартенситно-стареющих сталей, а также сталей перлитного, бейнитного и мартенситного классов после среднетемпературного дополнительного отпуска и сопутствующее этому снижение вязкопластических свойств происходит уже тогда, когда еще не обнаруживается обособление в мартенсите вторичных фаз – карбидов цементитного типа- для сталей мартенситного, бейнитного и перлитного класса или $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$ для мартенситно-стареющих сталей.

В таком случае изменение механических свойств определяется структурными превращениями на ранних стадиях формирования избыточной фазы, протекающими в инкубационном (латентном) периоде распада твердого раствора (мартенсита). Для иллюстрации на рисунках 4.30 и 4.31 приведены кривые изменения твердости и ударной вязкости в зависимости от длительного старения в интервале температур 100...500°C. Наложение кривой «2–2», характеризующей начало обособления интерметаллида $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$ в мартенсите исследуемой стали 01Н17К13М5ТЮ на кривые изменения твердости во времени, показывает, что повышение твердости происходит задолго до появления избыточной фазы (рисунок 4.30).

Снижение ударной вязкости также наблюдается значительно ранее обнаружения фазы $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$ (рисунок 4.30). Это дает основание сделать вывод, что упрочнение и охрупчивание исследуемой стали марки 01Н17К13М5ТЮ и других мартенситно-стареющих сталей (практически безуглеродистых сталей) в температурно-временной области между кривыми «1–1» (начало зарождения сегрегатов) и «2–2» определяются процессами предвыделения фазы $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$. Следовательно, эти стали можно отнести к категории дисперсионно-упрочняемых материалов, природа упрочнения и охрупчивания которых достаточно хорошо изучена [144, 185, 194, 34].

Аналогичный эффект был обнаружен и в сталях перлитного и бейнитного класса (рисунки 4.12 и 4.13) когда имело место образование предвыделений карбидов цементитного типа в процессе длительной эксплуатации сталей в диапазоне температур от 200 до 350°C.

В соответствии с полученными экспериментальными данными, выделение интерметаллидной фазы $\alpha\text{-(Ni)}_3\text{(Ti,Al)}$ из мартенсита в стали 01Н17К13М5ТЮ и карбидов цементитного типа в сталях перлитного и бейнитного представляется как многостадийный последовательно протекающий процесс, включающий образование сегрегатов, двухмерных и трехмерных областей типа зон Гинье–Престона [169], различных промежуточных состояний формируемой фазы $\alpha\text{-Ni}_3\text{Ti}$, имеющей поверхность раздела с маточным твердым раствором.

Можно отметить, что вторичное твердение термоулучшаемых сталей также связано с многостадийным процессом. На это указывает как изменение электросопротивления (рисунок 4.25), связанное с инкубационными процессами старения, так и, обнаруженные с помощью электронной микроскопии, участки предвыделений упрочняющих фаз (рисунок 4.20).

Высокопрочное состояние и снижение вязкопластических свойств, получаемых в результате старения, определяются прочностью образовавшихся зон типа Гинье–Престона, промежуточных состояний, выделений частиц, объемной долей и равномерностью их выделения, формой, расположением и устойчивостью против коагуляции, наличием когерентных напряжений на поверхности раздела «предвыделение – матрица», металлической структурой и типом связи с матрицей. Из рассмотренных экспериментальных данных следует, что отличительной особенностью распада мартенситно-стареющих сталей и сплавов, по сравнению с обычными материалами с твердорастворным упрочнением, является наличие в них при низких температурах (100...300°C) весьма растянутого во времени инкубационного (скрытого) периода зарождения и формирования избыточной фазы.

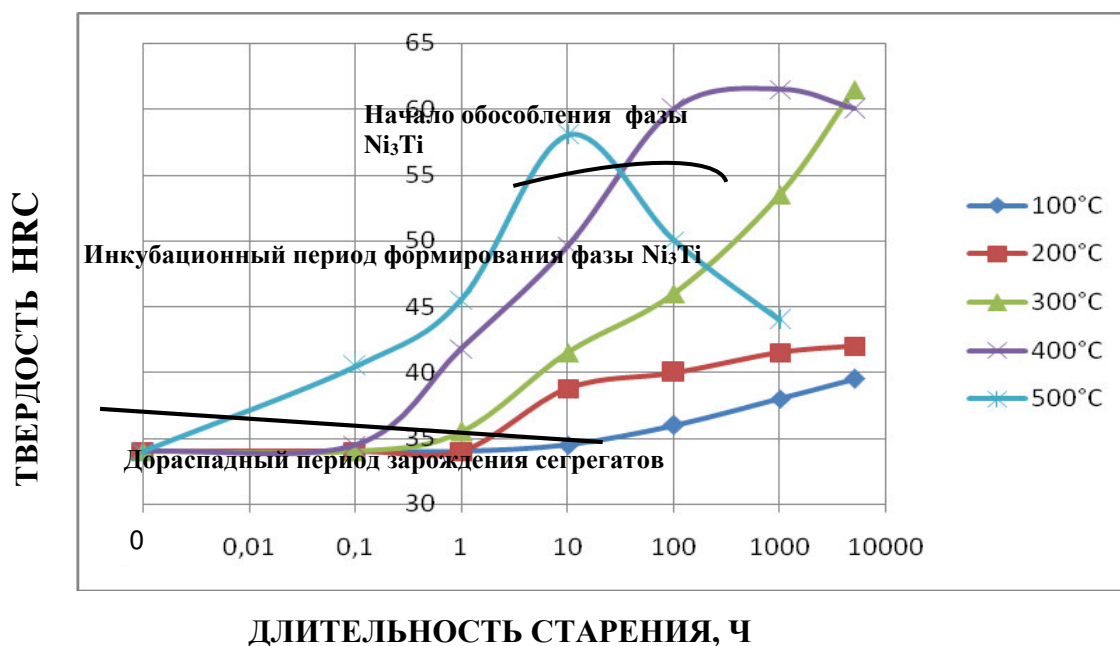


Рисунок 4.30 – Закономерности твердения стали марки 01Н17К13М5ТЮ и связь их с особенностями структурных превращений при старении

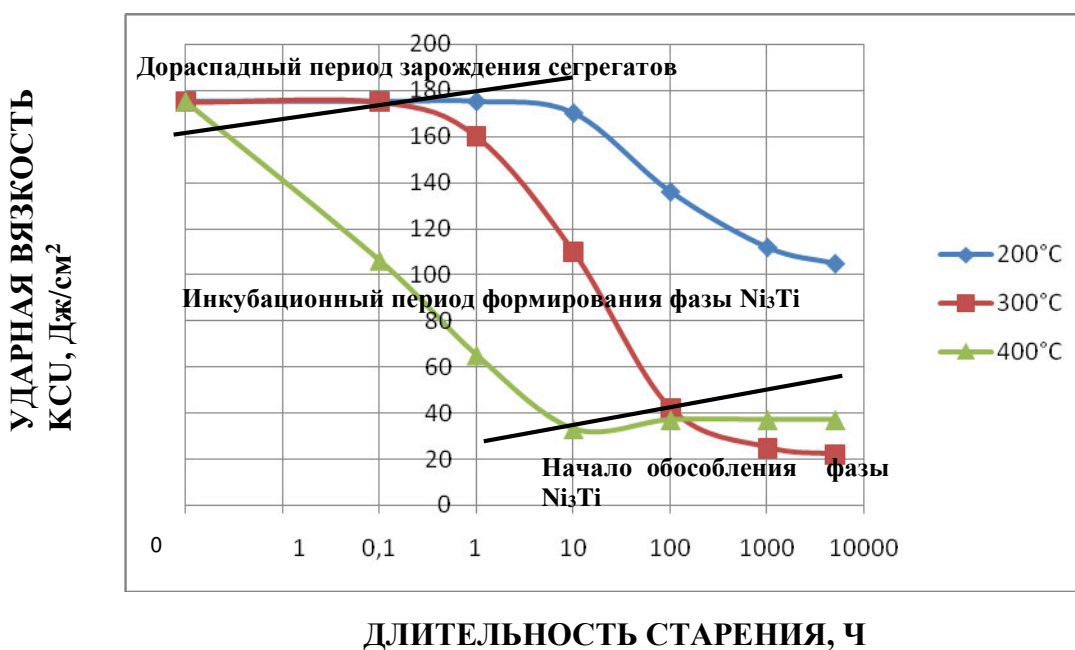


Рисунок 4.31 – Температурно-временная зависимость ударной вязкости стали марки 01Н17К13М5ТЮ в связи с особенностями структурных превращений.

Избирательность появления зон предвыделения будущих вторичных фаз (рисунки 3.16, 4.19 и 4.20) в мартенситно-стареющих и термоулучшаемых сталях и значительное уплотнение металла в области формирования предвыделений (проявление отрицательной ползучести в процессе старения, сокращения длины образцов при дилатометрических исследованиях и др.) косвенно указывают на то, что ранние стадии распада мартенсита и пересыщенного феррита сопровождаются появлением значительных полей разноименных (растянутых и сжатых) напряжений на границе раздела «предвыделение – матрица». Интенсивность распада твердого раствора определяет как глубину распространения растянутых и сжатых областей, так и величину объемной дилатации.

В связи с этим, высокопрочное состояние мартенситно-стареющих и термоулучшаемых сталей в процессе старения должно в значительной мере определяться объемной дилатацией, обусловленной концентрационными и размерными несоответствиями между матрицей (мартенситом и ферритом) и формируемым состоянием избыточной фазы: от начала ее зарождения (появления сегрегатов) до потери когерентности [16, 180, 185, 198, 186–195, 34, 199, 197, 196, 138]. При этом нужно учитывать и то, что большое несоответствие может способствовать развитию хрупкости стали и, следовательно, снижению ее сопротивлению хрупкому разрушению.

Выводы по главе 4

1. Изучены различные стали и сплавы для тороидальных металлических уплотнений металлобетонных контейнеров. Установлено, что оптимальными материалами для упругого элемента тороидального уплотнения могут стать мартенситно-старееющие и дисперсионно-твердеющие стали и сплавы.

2. Впервые установлено, что в начальной стадии старения высокопрочных мартенситно-старееющих и термоулучшаемых сталей, как и в дисперсионно-твердеющих сталях и сплавах, происходит возрастание, а затем и снижение электросопротивления. Аналогичные изменения обнаружены и магнитных свойств. Эти изменения можно связать с образованием сегрегатов атомов в пересыщенном α -твердом растворе.

3. Установлено, что упрочнение и охрупчивание мартенситно-старееющих сталей происходит задолго до обособления в мартенсите наиболее ранней вторичной фазы α -Ni₃Ti, то есть эти процессы обусловлены структурными превращениями, происходящими в инкубационном (латентном) периоде распада мартенсита.

4. Впервые по данным фазового физико-химического, металлографического и рентгеноструктурного анализов, а также по результатам изучения закономерностей изменения электросопротивления, магнитных свойств, уплотняемости структуры ползучести, механических свойств предложена диаграмма структурно-фазовых превращений мартенситно-старееющей стали 01Н17К13М5ТЮ, отображающая изменения стадий процесса распада мартенсита и образований аустенита при различных температурно-временных условиях.

5. Проведено сравнение кинетики процессов карбидообразования термоулучшаемых сталей перлитного и мартенситного классов с кинетикой процесса старения мартенситно-старееющих сталей. Установлено, что кинетика процесса карбидообразования в термоулучшаемых сталях аналогична кинетике процесса старения в мартенситно-старееющих сталях. В данных сталях имеет место дораспадный и инкубационный периоды, а также период выделения и коагуляции упрочняющих фаз. При этом в термоулучшаемых сталях перлитного и мартенситного классов из-за карбидных реакций эти процессы могут проходить многократно.

Глава 5. ПОВЫШЕНИЕ ХЛАДОСТОЙКОСТИ СТАЛИ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА МАРКИ 07X16H4B

В конструкции контейнеров с ОЯТ для подцапфных втулок и крепежных элементов применяются высокопрочная коррозионно-стойкая сталь мартенситного класса марки 07X16H4B.

В связи с тем, что хладостойкость этой стали при традиционных режимах термической обработки на предел текучести 685 (735) МПа не обеспечивает требуемые и вместе с тем повышенные значения энергоемкости разрушения при минимальной температуре эксплуатации минус 50°C, очевидно, что для решения этих проблем необходима разработка новых режимов термической обработки данных сталей.

5.1. Влияние гомогенизации на хладостойкость коррозионностойкой стали марки 07X16H4B

Коррозионно-стойкие хромоникелевые стали мартенситного и переходного классов, такие как Avesta 248V (03X16H5M – Швеция), ЭП410 (08X15H5Д2Т), ЭП56 (09X16H4Б) и 07X16H4Б нашли применение для высоконагруженных элементов конструкции, например, корпусов сосудов давления, работающих как при повышенных, так и пониженных температурах. Так, например, согласно ТУ 5.961-11503-99 поковки из стали марки 07X16H4Б используются для деталей судового и энергетического машиностроения (ПН АЭ – Г-7-008-89), эксплуатирующихся в диапазоне температур от +350°C до –10°C, при этом прочность материала должна соответствовать уровню КП 685, а $KCV^{-10} \geq 59 \text{ Дж/см}^2$.

В связи с тем, что сталь 07X16H4Б используется для оборудования контейнеров перевозки и длительного хранения ОЯТ при температуре окружающей среды до минус 50°C [6], то основным требованием КД, предъявляемых к сталям с КП 685, является обеспечение высокой хладостойкости при температуре минус 50°C на уровне $KCV \geq 59 \text{ Дж/см}^2$.

Первые данные о свойствах сталей с регулируемым фазовым превращением (РФП) (к которым относится и отечественная сталь марки 07X16H4Б, являющаяся сравнительно высокотехнологичным коррозионно-стойким материалом для массивных сварных конструкций) появились в конце 1950-х. Их созданию предшествовали систематические исследования дисперсионно-твердеющей стали типа 17-4PH (07X16H5D5 – США) со структурой нестабильного аустенита. Проводимые с целью повышения структурной стабильности при длительных низкотемпературных выдержках разработки позволили создать сталь мартенситного класса марки 14X17H2, содержащую δ -феррит и склонную к хрупкому разрушению вследствие структурной полосчатости. Для повышения технологичности при металлургическом переделе и сварке [200-204] разработана сталь марки 07X16H4Б.

В настоящее время число марок сталей с регулируемым фазовым превращением превышает 150. Все они содержат 13–17% Cr и 3–6% Ni, кроме того Ti и Nb, в некоторых присутствует Cu и Al, а также редкоземельные элементы.

Материал с РФП после охлаждения на воздухе может иметь различную структуру и относиться к различному структурному классу: мартенситный, мартенситно-аустенитный, мартенситно-ферритный, аустенитно-мартенситный, мартенситно-аустенитно-ферритный.

Наибольшей технологичностью при металлургическом переделе и сварке обладает сталь аустенитно-мартенситного класса с ограниченным содержанием δ -феррита.

Служебные свойства стали в значительной степени определяются фазовым составом и структурой после окончательной термической обработки. Чем выше температура отпуска, тем выше структурная стабильность основной структурной составляющей – отпущенного мартенсита [144, 205, 206].

Однако температура отпуска стали такого типа ограничена положением точки A_{C1} – температуры обратного мартенситного превращения, при которой

образуется аустенит, часть которого) при последующем охлаждении превращается в мартенсит.

Для стали 07X16H4Б минимальное количество остаточного аустенита характерно для температур отпуска 600 и 670°C, а его максимум (~15%) соответствует 650°C.

Температура начала $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения и температура образования максимального количества стабильного (остаточного) аустенита являются важнейшими характеристиками, определяющими технологичность стали, режимы ее термической обработки, структурную стабильность при эксплуатационных нагревах.

Дополнительные нагревы закаленной стали при температурах выше точки A_{C1} приводят к повышению температуры обратного мартенситного превращения с образованием остаточного аустенита. При температурах нагрева закаленной стали с остаточным аустенитом в структуре выше точки A_{C1} можно наблюдать одновременно образование стабильного аустенита и дестабилизацию остаточного аустенита.

Максимальная прочность стали достигается после закалки и старения при температурах 470–550°C, которая может быть даже выше, чем в состоянии непосредственно после закалки. Особенно значительно эффект старения мартенсита проявляется в стали, дополнительно легированной Al, Cu, Co, Mo, Ti и Nb. Однако в максимально упрочненном состоянии она имеет низкое сопротивление коррозионному растрескиванию, подвержена водородному охрупчиванию и структурно избирательной коррозии.

Сталь марки 07X16H4Б обладает повышенной структурной стабильностью после отпуска при температуре 650°C [201]. Количество стабильного аустенита при данной температуре отпуска составляет 10–15%, мартенсита закалки практически не образуется, а если и образуется, то не более 3%. Вместе с тем, сталь характеризуется заметным снижением стойкости против теплового охрупчивания, коррозионного растрескивания, межкристаллитной коррозии в

зависимости от температуры отпуска в интервале температур 350–600°C. Только отпуск при температурах 620–650°C может обеспечить стабильное состояние отпущенной мартенситной составляющей при воздействии эксплуатационных нагревов. Для предотвращения склонности к межкристаллитной коррозии стали с РФП легируют сильными карбидообразующими элементами Nb или Ti. Так, для стали марки 07X16H4Б соотношение между C и Nb составляет не менее 1:2,5, при этом содержание Nb в стали составляет 0,25÷0,4%. Мартенситные стали с РФП способны закаливаться на воздухе практически в любых сечениях. Превращения переохлажденного аустенита в области перлитного или бейнитного распада в стали рассматриваемого типа не было зафиксировано даже после изотермической выдержки при 700°C в течение 720 часов [203].

Присутствие таких легирующих элементов, как Si, Mo, Al, V, Nb, Ti вызывает понижение температуры начала обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения. Относительная эффективность содержания некоторых элементов, как стабилизаторов аустенита, следующая: Ni – 1; Cr – 0,8; C – 30; N – 20; Mn – 0,5; Cu – 0,6. Количество δ -феррита зависит от содержания Ni и Cr, а также режима термической обработки [203,204]. Для сталей с 10÷17% Cr и 4–10% Ni степень влияния этих элементов оценивается следующими коэффициентами в части элементов, вызывающих образование δ -феррита: Cr – 1; Si – 0,5; Mo – 0,7; Nb – 2.

Элементы, подавляющие образование δ -феррита: Ni – 1; N – 20; C – 17; Mn – 0,2; Co – 0,5; Cu – 0,4 [204, 205].

Температура закалки коррозионностойкой мартенситной стали должна быть достаточно высокой для более полного растворения карбидов, но ниже температуры, при которой происходит интенсивный рост зерна, образование δ -феррита и обезуглероживание. Поэтому нагрев под закалку производят при температуре в интервале 1000–1050°C.

Изменение температуры нагрева под закалку в пределах 950–1000°C не оказывает заметного влияния на характер превращения при охлаждении. Однако при низкотемпературном нагреве часть карбидов остается нерастворенной,

что может повлиять на температурный интервал мартенситного превращения и на механические свойства стали. В [144] показано, что при понижении температуры закалки с 1050 до 900°C прочность стали, содержащей Cr (12%), Ni (3%), Mo и V в закаленном состоянии, а также после старения, снижается, а энергоемкость разрушения повышается.

В процессе отпуска мартенситной стали наблюдается вторичное твердение, сопровождающееся выделением карбидных [144] или интерметаллидных фаз. Упрочнение, достигаемое в стали с 0,1% C и 12% Cr при 300÷400°C, сопровождается выделением карбидов типа Me_3C , обогащенных хромом. При температурах отпуска выше 500°C по границам зерен образуются карбиды типа $M_{23}C_6$, и возрастает количество мелких выделений карбида Me_7C_3 , при этом имеет место резкое разупрочнение стали. В присутствии сильно карбидообразующих элементов эффект вторичного твердения увеличивается тем в большей степени, чем больше параметр решетки карбида отличается от параметра решетки ферритной матрицы.

В [204] показано, что в сталях 07X16H4Б и 09X16H4Б после тепловых выдержек при температурах 350 и 400°C зафиксировано выделение карбидов типа Me_3C и Me_7C_3 . Наличие в стали δ -феррита приводит к проявлению теплового охрупчивания. В связи с этим содержание δ -феррита в деформируемой стали не должно быть более 15%.

Одним из путей обеспечения хладостойкости стали данного класса может быть введение дополнительного отпуска при температуре 650°C, который в межкритическом интервале температур повышает количество остаточного аустенита. После закалки и двукратного отпуска содержание стабильного аустенита может увеличиться с 15 до 20%. Однако, его увеличение может привести и к снижению прочности. Поэтому при разработке режима термической обработки стали необходимо учитывать баланс между допускаемыми значениями ударной вязкости ее прочности.

Режим термической обработки стали 07X16H4B [201], который применяется на заводах РФ, состоит из закалки от температуры 1050°C в масле и высокого отпуска при температуре 650°C. При этом комплекс механических свойств кольцевой поковки ОАО «Электросталь» из стали 07X16H4B, плавки №24496, Ø 300 мм с толщиной стенки 70 мм показал пониженную ударную вязкость, среднее значение которой при температуре минус 50°C составило $KCV^{-50} = 34$ Дж/см² (табл. 5.2, режим 1).

Поэтому одной из важных целей данного исследования была разработка технологии термической обработки поволоков, обеспечивающей для стали 07X16H4B получение в производственных условиях ОАО «ПО «Севмаш» требуемого сочетания категории прочности КП 70 (685 МПа) и ударной вязкости на уровне $KCV^{-50} \geq 59$ Дж/см².

Химический состав поковки представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Химический состав исследуемой стали марки 07X16H4B

C,%	Si,%	Mn,%	Cr,%	Ni,%	Nb,%	P, %	S, %
0,07	0,43	0,41	15,8	3,95	0,32	0,023	0,009

Изготовление образцов и определение кратковременных механических свойств и ударной вязкости на образцах 11 типа проводилось по ГОСТ 1497 и ГОСТ 9454 соответственно.

Для выявления микроструктуры применялось электролитическое травление шлифов в течение 10 секунд в 10% растворе щавелевой кислоты.

Металлография проводилась с использованием светового металлографического микроскопа UNIMETSERIESMR, оснащенного цифровой камерой EPSON 3100 Z.

Качественный анализ структурно-фазового состояния исследуемых сталей состоял в фиксации и оценке основных структурных составляющих мето-

дами оптической металлографии, а также в выявлении и классификации характерных элементов структурных составляющих.

Количественный анализ структурно-фазового состояния включал в себя определение содержания δ -феррита методом оптической металлографии. При количественном тестировании структурно-фазового состояния использовали металлографический комплекс, оснащенный программой Image Expert Professional 3.0, которая являлась графическим анализатором двухмерных изображений металлографических структур.

Термическая обработка кольцевой поковки $\varnothing 300 \times 70$ мм из стали марки 07X16H4Б на КП 675 осуществлялась по стандартному режиму: закалка при температуре $1050 \pm 10^\circ\text{C}$, охлаждение в масле, отпуск при температуре $650 \pm 10^\circ\text{C}$, охлаждение на воздухе.

Результаты механических испытаний металла поковки после стандартной термической обработки представлены в таблице 5.2 (режим 1).

Одним из эффективных и малозатратных путей повышения хладостойкости стали, является выбор оптимальных температурно-временных параметров дополнительного отпуска. В связи с этим были исследованы режимы высокого отпуска при температуре 620°C .

Результаты механических испытаний поковки после этого отпуска представлены в табл. 5.2 (режим 2). Видно, что отпуск практически не привел к изменению прочностных и вязкопластических свойств исследуемой стали.

Согласно [168], введение двойного отпуска при температурах 620°C и 650°C после термического улучшения должно способствовать повышению хладостойкости стали из-за увеличения количества стабильного аустенита. Режим 3 с тройным отпуском при температурах 650°C , 620 и 650°C представленный в таблице 5.2 показал увеличение в 2 раза средних значений KCV^{50} . Однако наличие повышенного количества остаточного аустенита, наряду с повышением хладостойкости привело к снижению прочностных свойств. Предел текучести стали снизился по сравнению с требованиями для КП 685 на 15%.

Таблица 5.2. – Механические свойства поковки из стали 07X16H4Б после различных режимов термической обработки

№ режима	Режим термической обработки	Механические свойства						Количество δ-феррита, %
		σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	ψ, %	KCV ⁻⁵⁰ , Дж/см ²	НВ кг/мм ²	
1 стан- дартный	Закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух	920	760	23	65	<u>33, 35, 34</u>	297	3,1
		920	760	23	65	ср.знач. 34		
2	Закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух, от- пуск 620°C, воздух	950	770	23,5	60	<u>43, 32,</u> <u>33</u>	302	3,1
		950	750	24	62	ср.знач. 36		
3	Закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух, от- пуск 620°C, воздух, отпуск 650°C, воз- дух.	890	600	23,5	66	<u>77, 78,</u> <u>67</u>	277	3,1
		900	600	23,5	65	ср.знач. 74		
4	Гомогенизация 1150°C, воздух, от- пуск 650°C, воздух. Закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух.	1000	870	20	61	<u>55, 55,</u> <u>52</u>	312	1,8
		990	860	20,5	62	ср.знач. 54		
5	Гомогенизация 1150°C, воздух, от- пуск 650°C, воздух. Закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух, от- пуск 650°C, воздух	900	690	23	65	<u>86, 86,</u> <u>76</u>	277	1,8
		910	700	22	65	ср.знач. 82,6		

В [144, 205] показано, что в хромоникелевых сталях, содержащих δ -феррит, значительно снижаются прочностные и вязкопластические свойства. Следовательно, технология, способствующая снижению δ -феррита, может повысить служебные свойства и, в частности, хладостойкость стали. Кроме того, с уменьшением δ -феррита после закалки и отпуска должен увеличиваться объем отпущенного мартенсита, который также положительно влияет на увеличение прочностных свойств.

Растворение δ -феррита в коррозионно-стойких хромоникелевых сталях мартенситного класса отмечается после гомогенизации в диапазоне температур от 900 до 1300°C [201]. Если учесть, что выше 1200°C идут процессы, связанные, как с растворением, так и с образованием нового δ -феррита, а также повышенной окисляемости стали, то для выбора режима термической обработки температура гомогенизации не должна превышать 1200°C. В связи с этим был предложен режим гомогенизации (рисунок 5.1), включающий нагрев до 1150°C, выдержку при заданной температуре, охлаждение на воздухе, отпуск при температуре 650°C с охлаждением на воздухе [190, 207, 208].

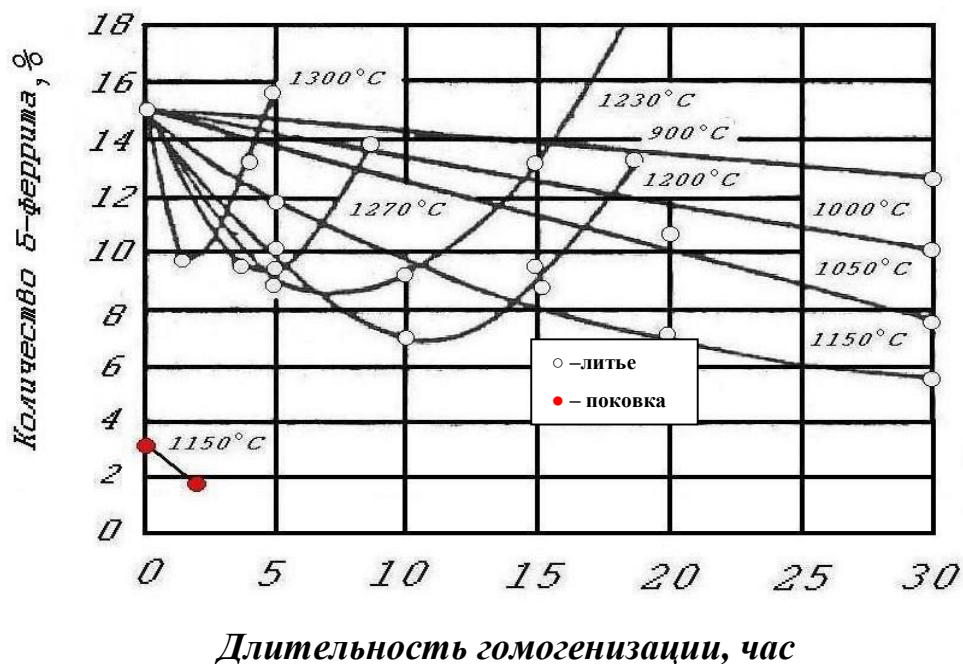


Рисунок 5.1 – Изменение δ -феррита в стали марки 07X16H4Б в литом и кованом состоянии после гомогенизации (С.Г. Чернявская, С.Г. Красникова, А.В. Суламенко и автор).

В отличие от обычного режима гомогенизации данный режим для стали марки 07X17H4Б состоял в охлаждении на воздухе вместо охлаждения в печи и последующем высоком отпуске. Необходимость охлаждения на воздухе вызвана тем, что при замедленном охлаждении в печи в интервале температур 850-600°C в данной стали выделяется σ -фаза и высокохромистые карбиды $Cr_{23}C_6$, что может привести к охрупчиванию стали и даже к разрушению поковок от термических напряжений.

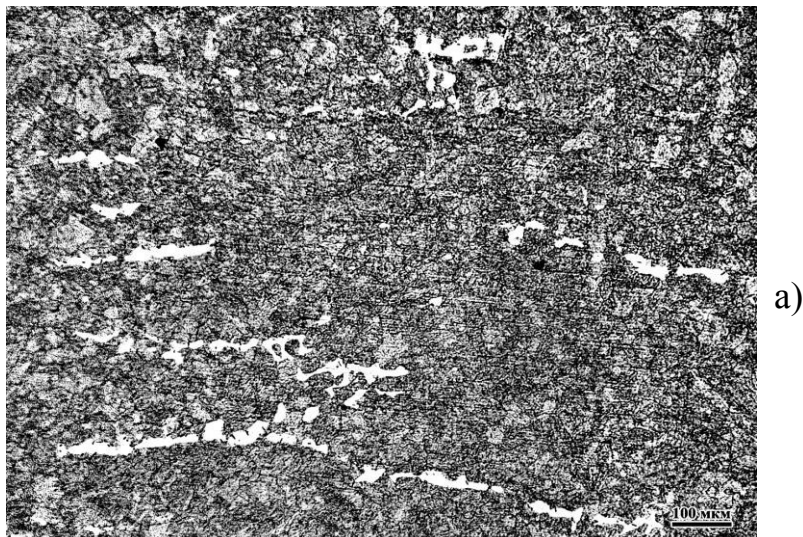
Проведение высокого отпуска осуществлялось в связи с тем, что в стали мартенситного класса после охлаждения на воздухе образуется мартенсит закали. Последующий высокий отпуск приводит к распаду мартенсита на ферритокарбидную смесь (отпущенный мартенсит). Дальнейший режим термической обработки не отличался от стандартного режима. Осуществлялись закалка при температуре 1050°C с охлаждением в масле и высокий отпуск при температуре 650°C, охлаждение на воздухе.

Результаты испытаний металла поковки после термообработки по режиму 4 (таблица 5.2) показали, что гомогенизация позволяет повысить как прочностные свойства, так и хладостойкость стали. Так, предел текучести материала увеличился на 13%, а ударная вязкость KCV^{-50} более чем на 60%. ($KCV^{-50} = 54$ - при гомогенизации с выдержкой 2 часа и $KCV^{-50} = 64$ Дж/см²-с выдержкой 4 часа). Микроструктуры стали 07X16H4Б до и после гомогенизации с выдержкой 2 часа представлены на рисунке 5.2, где видно, что количество δ -феррита после гомогенизации снизилось с 3,1% до 1,8%.

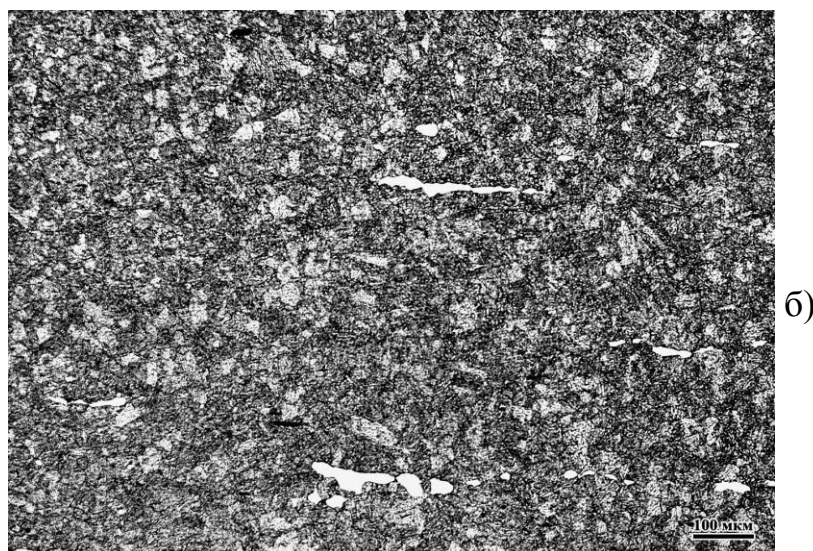
Для увеличения значения ударной вязкости был предложен и режим 5 при котором за счет дополнительного отпуска при температуре 650°C было достигнуто увеличения количества стабильного остаточного аустенита.

Результаты испытаний материала (после дополнительного отпуска) приведены в таблице 5.2 (режим 5), показали, что применение двойного отпуска при температуре 650°C позволило повысить ударную вязкость стали до $KCV^{-50} = 83$ Дж/см²обеспечивая $\sigma_{0,2}$ в пределах КП 685.

Отметим, что гомогенизация (таблица 5.2) при одинаковом пределе текучести стали 07X16H4Б позволила почти в 2 раза увеличить KCV^{-50} по сравнению с режимом, не подвергавшим высокотемпературной термической обработке (рисунок 5.3).



Содержание δ -феррита – 3,1% \times 100



Содержание δ -феррита – 1,8% \times 100

Рисунок 5.2 – Микроструктура поковки из стали 07X16N4B в зависимости от режимов термической обработки:

а) закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух;

б) гомогенизация 1150°C, воздух, отпуск 650°C, воздух; закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух, отпуск 650°C, воздух.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что применение гомогенизации при температуре 1150°C с последующим термическим улучшением способствует уменьшению количества δ -феррита в стали 07X16H4Б, повышению уровня прочности до КП 785 и ударной вязкости при температуре -50°C до 60-62 Дж/см² [79, 245].

Это позволило предложить новый способ термической обработки стали 07X16H4Б, защищенный патентом РФ № 2388833 [207].

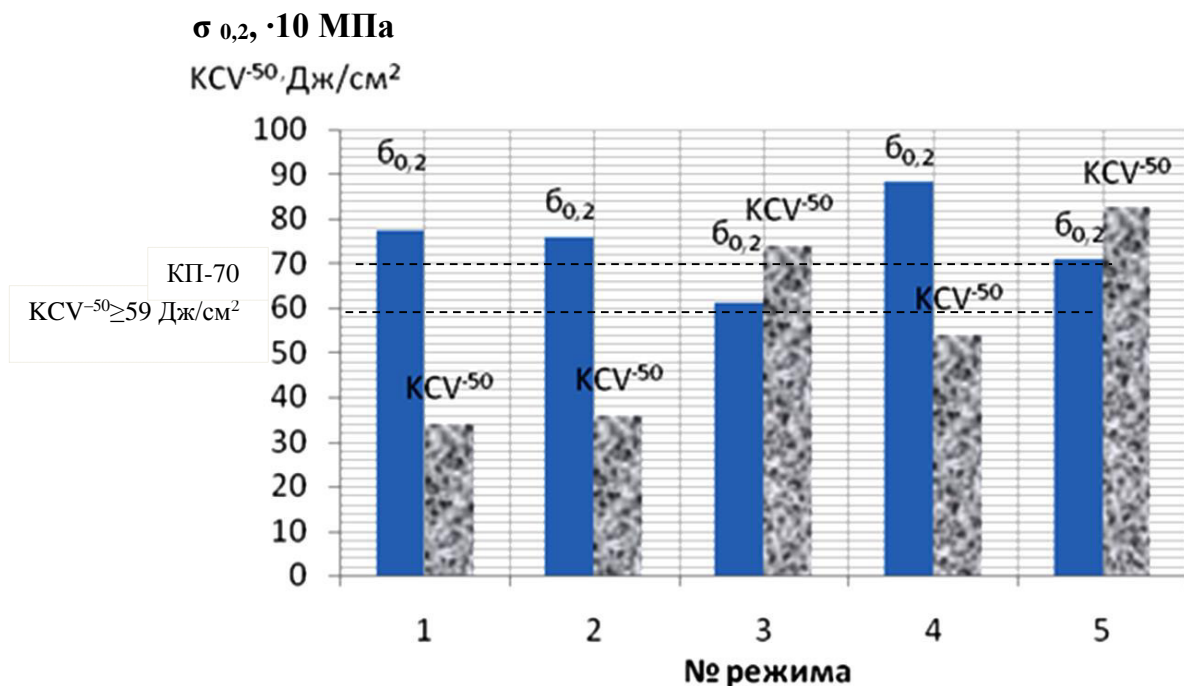


Рисунок 5.3 – Изменение предела текучести и ударной вязкости поковки из стали марки 07X16H4Б, в зависимости от режимов термической обработки:

1. Закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух (содержание δ -феррита – 3,1%).
2. Закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух; отпуск 620°C (содержание δ -феррита – 3,1%).
3. Закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух; отпуск 620°C, воздух; отпуск 650°C, воздух (содержание δ -феррита – 3,1%).
4. **Гомогенизация 1150°C – 2 часа**, воздух, отпуск 650°C, воздух; закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух (содержание δ -феррита – 1,8%).
5. **Гомогенизация 1150°C- 2 часа**, воздух; отпуск 650°C, воздух; закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух; отпуск 650°C, воздух (содержание δ -феррита – 1,8%).

5.2. Разработка технологии термической обработки крепежных деталей для контейнеров с ОЯТ из стали марки 07X16H4Б

Хромоникельсодержащая сталь марки 07X16H4Б нашла применение в атомной энергетике и в качестве нагруженных и ответственных крепежных деталей реакторного оборудования, работающего в диапазоне температур от 0 до +350°C [206, 209, 210].

В настоящее время возникла необходимость использования крепежных деталей из хромоникельсодержащей стали марки 07X16H4Б и их резьбовых соединений для контейнеров перевозки и длительного хранения ОЯТ.

В связи с тем, что в контейнеры с ОЯТ эксплуатируются в районах Крайнего Севера, основным требованием конструкторской документации (КД), предъявляемым к материалу крепежных элементов, является обеспечение сочетания высокого уровня прочности и хладостойкости при температуре минус 50°C. Для крепежных деталей из стали 07X16H4Б необходимым условием являлось обеспечение уровня КП 735 при $KCV^{-50} \geq 59$ Дж/см². В то же время по ГОСТ 23304 [15] ударная вязкость для этих сталей, определяемая при температуре +20°C, должна составлять $KCU^{+20} \geq 59$ Дж/см².

Кроме того, для обеспечения требуемого распределения нагрузки по виткам резьбового соединения и условия свинчивания разница значений по твердости должна быть не менее 12 НВ для крепежных заготовок шпилек и гаек, подбираемых в резьбовые пары.

Решение этой задачи может быть найдено путем разработки режимов термической обработки заготовок крепежных деталей из стали марки 07X16H4Б, обеспечивающей получение в производственных условиях ударной вязкости на уровне $KCV^{-50} \geq 59$ Дж/см² при соблюдении требований по прочностным свойствам КП 735, а также гарантированного (по условию свинчивания) различия значений по твердости (не менее 12 НВ) для заготовок пары «болт (шпилька) – гайка».

Были использован круглый прокат из хромоникелевой стали мартенситного класса марки 07X16H4Б (таблица 5.3), изготовленный на заводе ОАО «Электросталь».

Таблица 5.3. – Химический состав стали марки 07X16H4Б, плавка EB 57734 (прокат \varnothing 14 и \varnothing 30 мм)

Массовая доля элементов, %											
C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Nb	Mo	Cu	W	Fe
0,08	0,35	0,23	0,009	0,015	15,11	3,61	0,28	0,07	0,1	0.05	ост.

Отработка режимов термической обработки осуществлялась на ЗАО «Энерготекс». Для отработки технологии была использована электрическая печь марки СНЗ 6.12.4/10М1. Измерение температуры в печи осуществлялось потенциометром марки РМТ 49 D/1 с точностью измерения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$.

Изготовление и испытание образцов на растяжение проводилось по ГОСТ 1497, на ударную вязкость – по ГОСТ 9454 (образцы 11 типа). Измерение твердости заготовок осуществлялось по методу Бринелля по ГОСТ 22761. Определение склонности стали к межкристаллитной коррозии

На заготовках из стали марки 07X16H4 определялось влияние гомогенизации на ударную вязкость, механические свойства и твердость заготовок из стали в пределах одной плавки.

Так после термической обработки заготовок \varnothing 14 и \varnothing 30 мм из стали марки 07X16H4Б, плавка EB 57734, на КП 735 по ГОСТ 23304-78, включающей закалку $1050 \pm 10^\circ\text{C}$, охлаждение в масле, отпуск $650 \pm 10^\circ\text{C}$, охлаждение на воздухе, были получены значения ударной вязкости, удовлетворяющие требованиям КД – KCV^{-50} превышала 59 Дж/см^2 .

Однако данный режим не позволяет достичь гарантированного (по условию свинчивания) различия значений по твердости (не менее 12 НВ), для заго-

товок пары «шпилька – гайка» [6], что может не обеспечить требуемой эксплуатационной надежности резьбового соединения. Так $\sigma_{0,2}$ материала заготовок для шпилек составил – 798 МПа, а для гаек – 763 МПа, а твердость заготовок шпилек составила 302 НВ, гайек – 293 НВ.

Известно, что гомогенизация существенно снижает ликвационную неоднородность, стабилизирует химический состав и структуру металла. В [190] показано, что гомогенизация с последующим высоким отпускком снижает количество δ -феррита в коррозионно-стойкой стали мартенситного класса марки 07X16H4Б, что приводит к повышению как вязкопластических, так и прочностных свойств материала поковок. Снижение количества δ -феррита отмечается при гомогенизации литой структуры от 900°C до 1300°C [205]. При этом для литой стали температура гомогенизации, равная 1150°C, явилась оптимальной. В течение 20 часов количество δ -феррита уменьшилось от 16 до 6%.

В отличие от литой структуры количество δ -феррита в деформированном материале (например, в прокате) из стали марки 07X16H4Б обычно не превышает 6%. Вследствие чего длительность процесса гомогенизации для проката может быть снижена от 20 до 2–5 часов.

Для обеспечения работоспособности резьбового соединения заготовки шпилек (болтов), которые должны иметь повышенную твердость, был предложен режим, включающий гомогенизацию с последующим высоким отпускком и термическим улучшением, а для заготовки гаек только термическое улучшение.

Для осуществления гомогенизации заготовки нагревали по мощности печи от 600°C до 800°C, а до температуры 1150±10°C со скоростью 60–80°C/ч, выдерживали при данной температуре в течение 2 часов и охлаждали на воздухе, а затем подвергали высокому отпускку при температуре 650±10°C с охлаждением на воздухе. С учетом низкой скорости нагрева процесс гомогенизации начинался уже от температуры 900°C [205]. Проведение высокого отпуска после гомогенизации было связано с тем, что в материале после охлаждения с температур гомогенизации образуется мартенсит, охрупчивающий сталь. Вы-

сокий отпуск, осуществляемый в диапазоне температур 640–660°C, приводил к распаду мартенсита с образованием высокоотпущенного мартенсита и карбидов смешанного состава, обеспечивая более стабильное структурное состояние отпущенной стали.

После гомогенизации заготовки подвергали термическому улучшению – закалке при температуре $1050\pm 10^\circ\text{C}$, охлаждение в масло и отпуску при температуре $650\pm 10^\circ\text{C}$ с охлаждением на воздухе. Время выдержки при отпуске составляло 6 мин/мм сечения, что позволяло осуществлять качественную коагуляцию карбидов, снижать напряжения на границе карбид-матрица и тем самым, повысить хладостойкость материала.

Заготовки гаек подвергались только термическому улучшению. Результаты механических свойств, твердости, содержания δ -феррита и стойкости против межкристаллитной коррозии (МКК) представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Механические свойства, твердость, содержание δ -феррита и стойкость против МКК, определенные на образцах, вырезанных из заготовок $\varnothing 14$ и $\varnothing 30$ мм из стали марки 07X16H4Б, плавка ЕВ 57734

Область применения	Режимы термообработки	Механические свойства при 20°C					KCV ⁻⁵⁰	Содержание δ -феррита,	Стойкость против МКК
		σ_b	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	Твердость НВ			
		МПа		%			Дж/см ²	%	
Заготовки под болты ($\varnothing 14$ мм)	Гомогенизация: 1150±10°C, 2 часа, воздух. Отпуск: 650±10°C, 6 мин/мм сечения, воздух. Закалка: 1050±10°C, 2 мин/мм сечения, масло. Отпуск: 650±10°C, 6 мин/мм сечения, воздух	996	852	20	65	302	120	2,3	Стойкая
Заготовки под гайки ($\varnothing 30$ мм)	Закалка: 1050±10°C, 2 мин/мм сечения, масло. Отпуск: 650±10°C, 6 мин/мм сечения, воздух.	914	779	21	67	277	103	3,7	Стойкая

Как видно из таблицы 5.4, механические свойства заготовок, изготовленных из материала одной плавки из стали марки 07X16H4Б, подвергшихся гомогенизации при температуре 1150°C с выдержкой 2 часа, с последующим отпуском и термическим улучшением (для заготовок под болты) и термическому улучшению (для заготовок под гайки) удовлетворяют требованиям по КП 735 и $KCV^{-50} \geq 59$ Дж/см², а также условию свинчивания (разница по твердости пары «болт – гайка») ≥ 12 НВ [211].

5.3. Влияние гомогенизации на сопротивление хрупкому разрушению коррозионностойкой стали 15X11МФБ

Высокохромистая сталь мартенситно-ферритного класса 15X11МФБ нашла применение в тепловой энергетике в качестве элементов оборудования, работающих в диапазоне температур от 20 до 580 °С [168, 206].

Как ранее было показано, что в случае стали мартенситного класса 07X16H4Б можно было добиться 2-х кратного повышения сопротивления хрупкому разрушению при температуре минус 50 °С. Оно было достигнуто благодаря введению в качестве предварительной термической обработки операции гомогенизации, после которой проводилось термическое улучшение. В связи с этим представило интерес выяснение возможности повышения сопротивления хрупкому разрушению для стали мартенситно-ферритного класса 15X11МФБ за счет введения операции гомогенизации перед окончательной термической обработкой – закалкой и высоким отпуском.

Для отработки режимов термической обработки была использована электрическая печь марки СНЗ 6.12.4/12 М1. Измерение температуры в печи осуществлялось с применением потенциометра марки РМТ 49 D/1 с точностью измерения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$.

Ударная вязкость металла определялась на образцах 11 типа по ГОСТ 9454 -78 при температуре плюс 20°C. Количество образцов при испытаниях на ударную вязкость было не менее трех на каждую температуру. Определение механических свойств выполнялось на 5-ти кратных стандартных образцах по ГОСТ 1497-84.

Металлографические исследования структурного фактора проводились путем изготовления и травления микрошлифов, полученных из образцов после испытаний на ударный изгиб. Для индикации микроструктуры применялось электрохимическое травление шлифов в 10% растворе щавелевой кислоты в воде.

В [111, 153, 190, 205, 207] показано, что в случае высокохромистых сталей, содержащих в своей структуре свободный δ -феррит, значительно снижаются не только прочностные и вязкопластические свойства, но и характеристики жаропрочности вследствие значительной гетерогенности и пониженной стабильности структуры. Следовательно, управляя процессом фазового структурообразования δ -феррита, можно повысить служебные свойства стали, практически не изменяя технологию металлургического передела, а следовательно и работоспособность всей конструкции. Одним из путей управления процессом структурообразования δ -феррита может быть использование метода оптимизации химического состава стали, например, за счет использования известной диаграммы Шефлера по которой содержание δ -феррита определяется величинами хромовых и никелевых эквивалентов [9]. Однако, как будет показано далее, согласно проведенным исследованиями, было установлено, что диаграмма Шефлера может быть применена только при условии материала со стабильной структурой, полученной в результате длительного отжига. Так, если сталь со стабильной структурой имеет состав в соответствии с диаграммой Шефлера, то содержание δ -феррита должно составлять около 3%. В тоже время в случае традиционной технологии изготовления листового проката, включающей выплавку, прокатку и последующее термическое улучшение, содержание δ -феррита в структуре стали из-за зональной и дендритной ликвации может составлять более 6%.

Известно, что стабилизация структуры стали и, в частности, устранение дендритной ликвации в отливках достигается путем применения технологии гомогенизации структуры [25, 200]. Как показано для стали 07X16H4Б гомогенизация обеспечивает не только стабилизацию структуры, но и растворение δ -феррита в диапазоне температур от 900 до 1300°C (рисунок 5.1)

Процессы, происходящие при нагреве высокохромистых сталей с содержанием 12% хрома, можно представить, воспользовавшись диаграммой состояния Fe-12%Cr-C (рисунок 5.4) [151, 206].

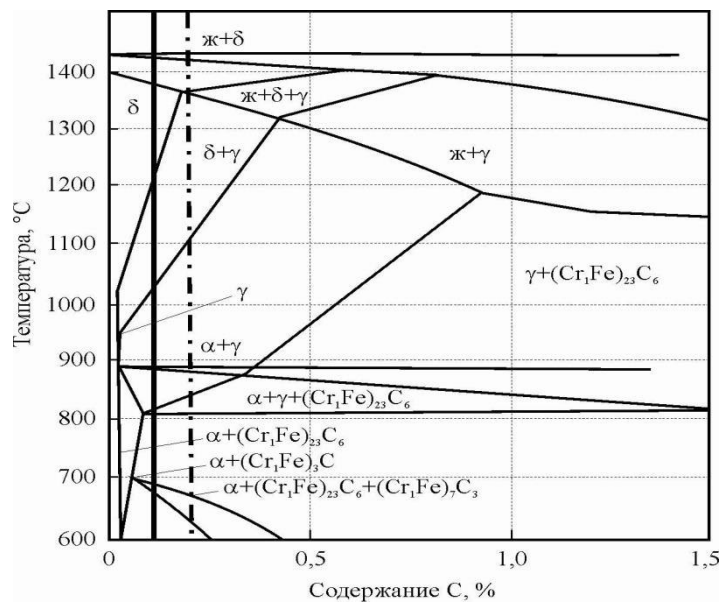


Рисунок 5.4 - Диаграмма состояний Fe-12%Cr-C

Как видно из рисунка 5.4 для высокохромистой стали с содержанием хрома ~12% и углерода ~0,1% уже при нагреве свыше 1200°C из аустенита начинает выделяться "свежий" δ-феррит. Это согласуется с результатами работы [205], как видно из ряда графиков рисунка 5.1, начиная с 1200°C после частичного растворения δ-феррита он вновь образуется, увеличивая свое количество в 1,5 и более раз.

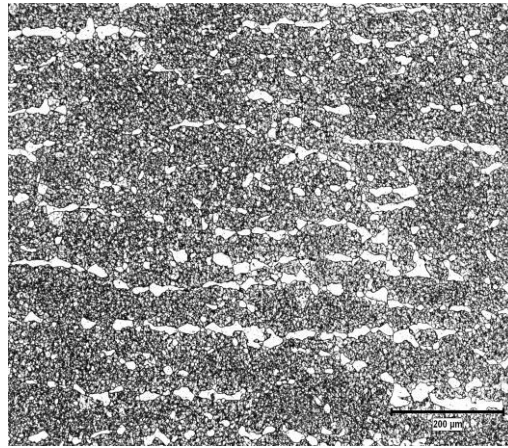
Образующийся δ-феррит может приводить не только к снижению сопротивления металла хрупкому разрушению, но и к образованию σ-фазы (при длительной эксплуатации стали), также способствующей охрупчиванию металла. Для проведения исследований использовался металл листового проката с различной толщиной 20, 40 и 150мм. Химический состав стали представлен в таблице 5.4.

Таблица 5.4 Химический состав исследуемой стали 15X11МФБ, %

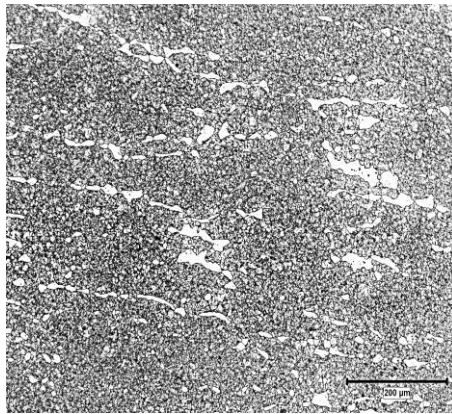
C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	V	Mo	P	S
0,12	0,29	0,7	11,9	0,6	0,11	0,11	0,94	0,013	0,003

В случае исходного состояния стали (после закалки при температуре 1050°C и последующего отпуска при 750°C) в структуре металла листового проката содержание δ -феррита составляло от 8 до 11%.

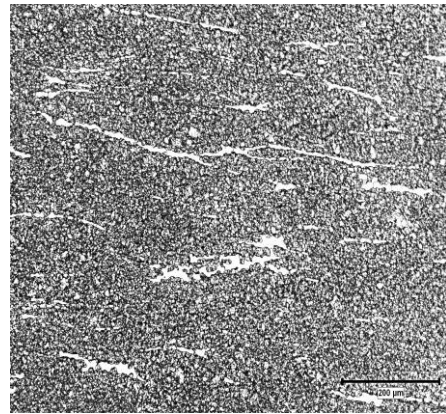
Для снижения количества δ -феррита была предложена технология термической обработки, включающая гомогенизацию при температуре 1150°C с выдержкой 6, 11 и 16 часов, а затем закалку при 1050°C и последующий отпуск при 750°C. Микроструктуры металла образцов только после термического улучшения и после гомогенизации, закалки и отпуска, представлены на рисунках 5.5-5.7.



x100

а) количество δ -феррита -8%,

x100

б) количество δ -феррита -7,0%

x100

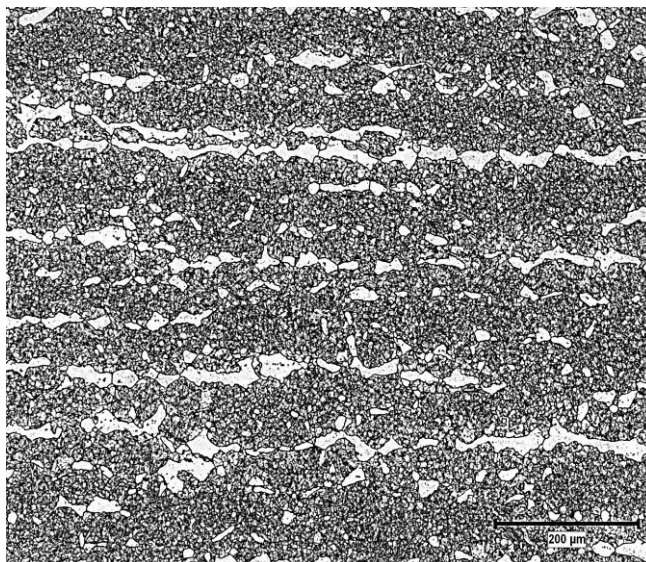
в) количество δ -феррита $\leq 3,0\%$

Рисунок 5.5 - Микроструктура (при 100 кратном увеличении) листового проката стали 15X11МФБ толщиной 20 мм в зависимости от режимов термической обработки

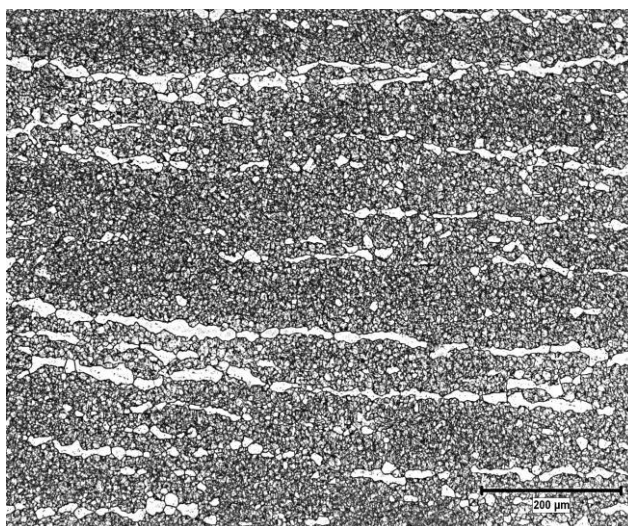
а) закалка 1050°C, воздух, отпуск 750°C, воздух;

б) гомогенизация 1150°C с выдержкой 6 часов, воздух; закалка 1050°C, воздух; отпуск 750°C, воздух;

в) гомогенизация 1150°C с выдержкой 11 часов, воздух; закалка 1050°C, воздух; отпуск 750°C, воздух.



x100

а) количество δ -феррита -11,2%

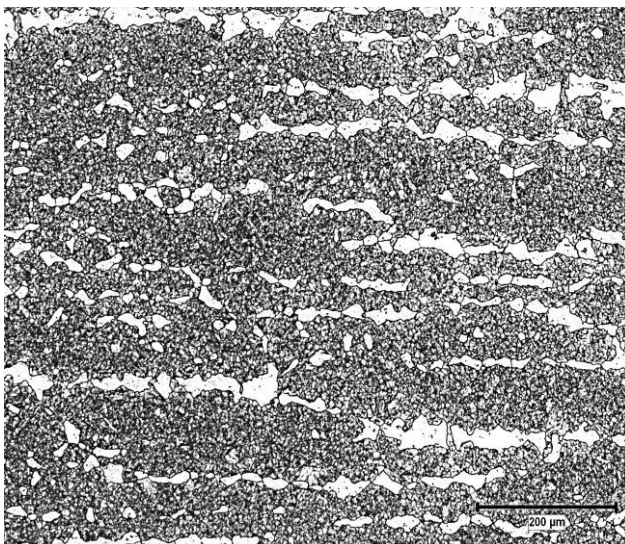
x100

б) количество δ -феррита -8,3%

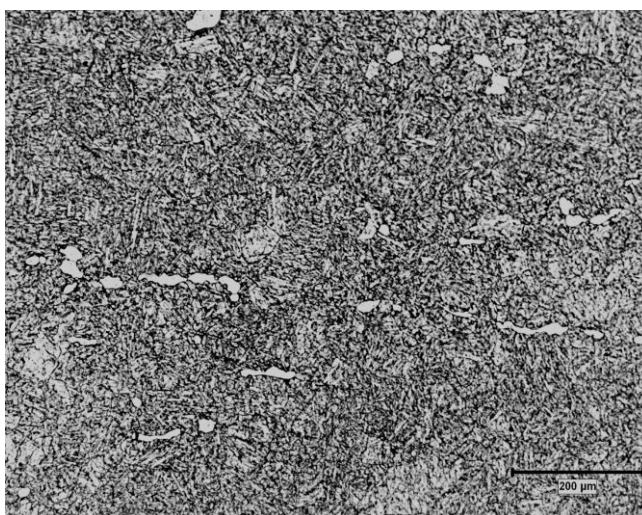
Рисунок 5.6 - Микроструктура листового проката стали 15X11МФБ толщиной 40 мм в зависимости от режимов термической обработки:

а) закалка 1050°C, воздух, отпуск 750°C, воздух;

б) гомогенизация 1150°C с выдержкой 6 часов, воздух; закалка 1050°C, воздух; отпуск 750°C, воздух.



x100

а) количество δ -феррита -12,0%

x100

б) количество δ -феррита $\leq 3,0\%$

Рисунок 5.7 - Микроструктура листового проката стали 15X11МФБ толщиной 150 мм в зависимости от режимов термической обработки:

а) закалка 1050°C, масло, отпуск 750°C, воздух;

б) гомогенизация 1150°C с выдержкой 16 часов, воздух; закалка 1050°C, масло; отпуск 750°C, воздух;

Методом количественной металлографии установлено, что с увеличением времени выдержки при проведении гомогенизации при температуре 1150°C количество δ -феррита снижается более чем в 3,5 раза - с 12 до 3%. (рисунок 5.8).

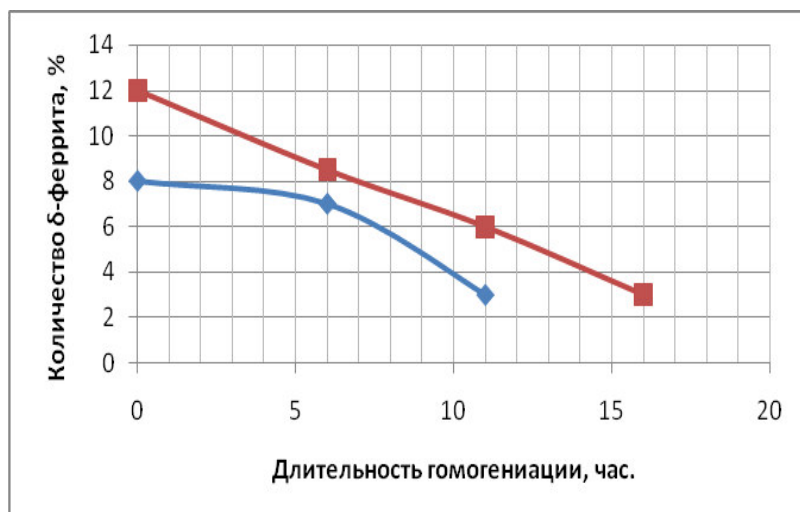


Рисунок 5.8 - Влияние длительности гомогенизации стали 15X11МФБ при температуре 1150°С на изменение количества δ-феррита (после гомогенизации выполнялась закалка при 1050°С и высокий отпуск при 750°С).

Было также установлено, что процесс гомогенизации оказывает заметное влияние и на величину ударной вязкости листового проката толщиной 20мм стали марки 15X11МФБ (рисунок 5.9).

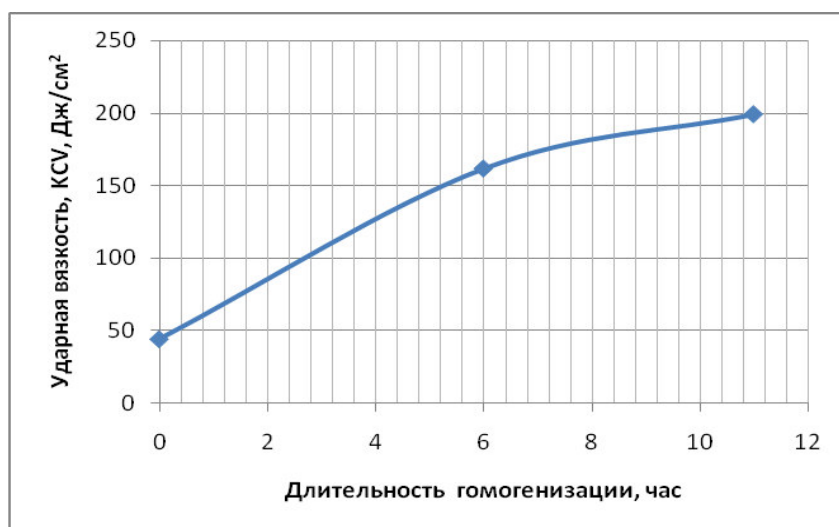


Рисунок 5.9 - Влияние длительности гомогенизации стали 15X11МФБ при температуре 1150°С на ударную вязкость (после гомогенизации выполнялась закалка при 1050°С и высокий отпуск при 750°С).

Как видно из рисунка 5.9 гомогенизация позволяет более чем в 4 раза повысить значение ударной вязкости высокохромистой мартенситно-ферритной стали

15X11МФБ. При этом механические свойства стали после термической обработки, включающей гомогенизацию при температуре 1150°C с выдержкой 15-17 часов, закалку при 1050°C с последующим высоким отпуском при 750°C остались на достаточно высоком уровне: $\sigma_B = 819$ МПа; $\sigma_{0,2} = 704$ МПа; $\delta = 20,7\%$; $\psi = 71,6\%$.

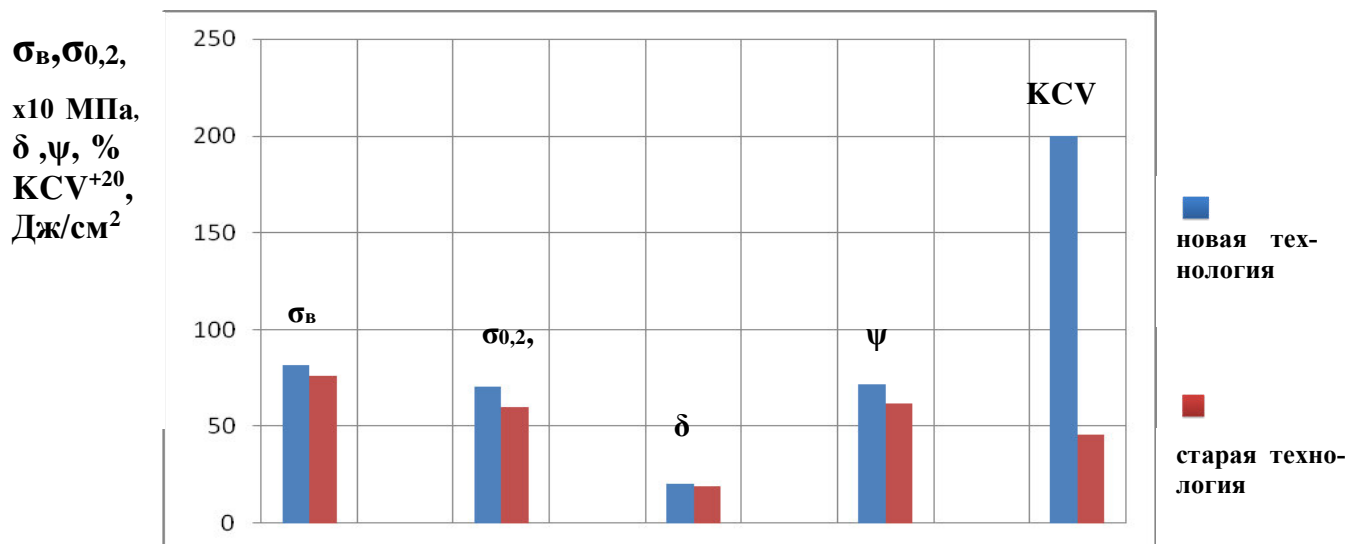


Рисунок 5.10 - Изменение механических свойств и ударной вязкости листового проката из стали 15X11МФБ до и после гомогенизации при 1150°C с последующим термическим улучшением.

Они также удовлетворяли требованиям нормативно-технической документации по механическим свойствам КП70, в то время как металл, подвергшийся только традиционному термическому улучшению по режиму: закалка при 1050°C и последующий высокий отпуск при 750°C показал следующие значения механических свойств и пластических свойств: $\sigma_B = 760$ МПа; $\sigma_{0,2} = 600$ МПа; $\delta = 19\%$; $\psi = 62\%$.

Из полученных результатов можно видеть, что гомогенизация позволила на стали 15X11МФБ, как и на стали 07X16Н4Б, за счет снижения содержания δ - феррита увеличить предел текучести более чем на 100 МПа (16%). При этом пластические свойства также незначительно повысились, так относительное удлинения увеличилось на 5% , а относительное сужения – на 14,5%.

5.4 Повышение сопротивления хрупкому разрушению металла сварных соединений высокохромистой стали мартенситно-ферритного класса марки 15X11МФБ

Представило интерес исследование влияния процесса гомогенизации с последующим термическим улучшением на изменение количества δ -феррита в структуре металла шва и зоны термического влияния сварного соединения стали 15X11МФБ, ее механические свойства и ударную вязкость.

Известно, что наряду с δ -ферритом в металле сварного соединения высокохромистых сталей на снижение вязкопластических свойств оказывает влияние феррит, образующийся при охлаждении на участке неполной перекристаллизации структуры зоны термического влияния сварного соединения.

Для снижения сварочных напряжений металла сварных соединений высокохромистых коррозионно-стойких сталей проводят послесварочный отпуск при температурах 700-750°C [168]. Введение послесварочного отпуска приводит к распаду мартенсита в металле шва и зоны термического влияния. Однако образовавшийся в процессе сварочного нагрева в металле зоны термического влияния сварного соединения (в диапазоне температур между точками A_{c1} и A_{c3}) высокотемпературный феррит после высокотемпературного послесварочного отпуска не претерпевает существенных превращений. Снижается его твердость и образуется мягкая прослойка в зоне термического влияния, способствует охрупчиванию стали и снижению ее длительной прочности [206].

Было высказано предположение, что в металле сварных соединений высокохромистых сталей эффективное снижение содержания δ -феррита может быть обеспечено за счет процесса гомогенизации, а устранение высокотемпературного феррита - за счет перекристаллизации структуры при проведении термического улучшения.

Для подтверждения данного предположения была проведена термическая обработка сварного соединения, включающая гомогенизацию с последующим термическим улучшением.

Исследование нового режима термической обработки проводилось для сварного соединения, полученного сваркой листового проката толщиной 50мм. В исходном состоянии в металле шва содержание δ -феррита составляло $\sim 8\%$, а в металле зоны термического влияния сварного соединения $\sim 23\%$. Микроструктура сварного соединения представлена на рисунке 5.11.



x500

Рисунок 5.11 - Микроструктура сварного соединения стали 15X11МФ после отпуска при температуре 750°C.

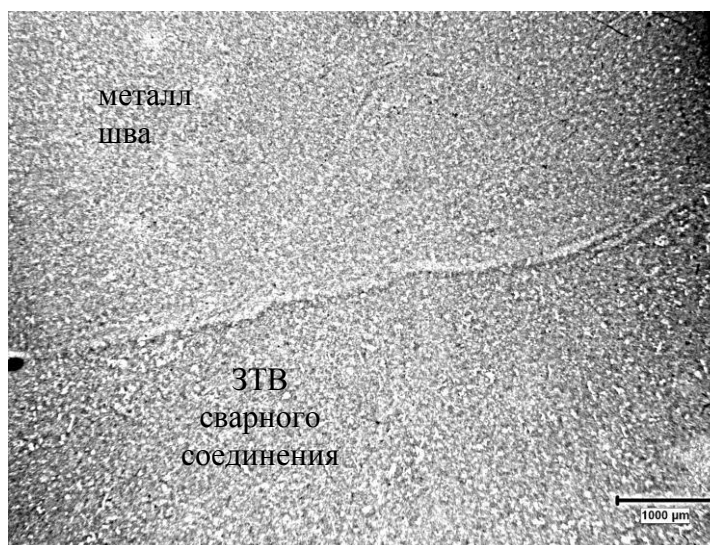
Было проведено сравнение традиционного послесварочного отпуска с новым режимом термической обработки с определением комплекса прочностных и вязкопластических свойств. Было установлено, что послесварочный отпуск, проведенный при температуре 750°C, не обеспечивает достижения требуемых значений ударной вязкости. Вместо требуемых значений $KCV \geq 59 \text{ Дж/см}^2$ ударная вязкость металла шва составила лишь $KCV = 47 \text{ Дж/см}^2$.

Кроме того, было установлено, что из-за образовавшегося высокотемпературного феррита микротвердость на участке 1,5-3,0 мм от линии сплавления сварного соединения имела пониженные значения. Твердость мягкой прослойки по сравнению с остальной зоной термического влияния снизилась с 280 до 190 HV.

Для снижения содержания δ -феррита и устранения мягкой прослойки был опробован новый режим термической обработки сварного соединения который включал гомогенизацию при температуре 1150°C с выдержкой 16 часов, закалку

ку при 1050°C с охлаждением на воздухе и последующий отпуск при 750°C с охлаждением на воздухе.

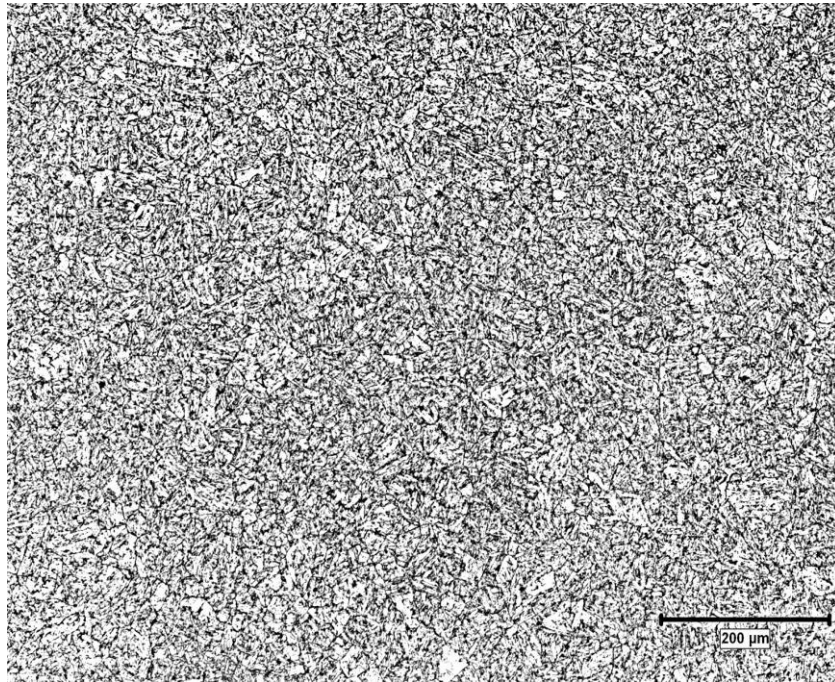
Металлографическое исследование металла сварного соединения после гомогенизации и последующего термического улучшения проведено при увеличении 100 и 500 крат. Структуры металла сварного соединения после термической обработки представлены на рисунках 5.12-5.16



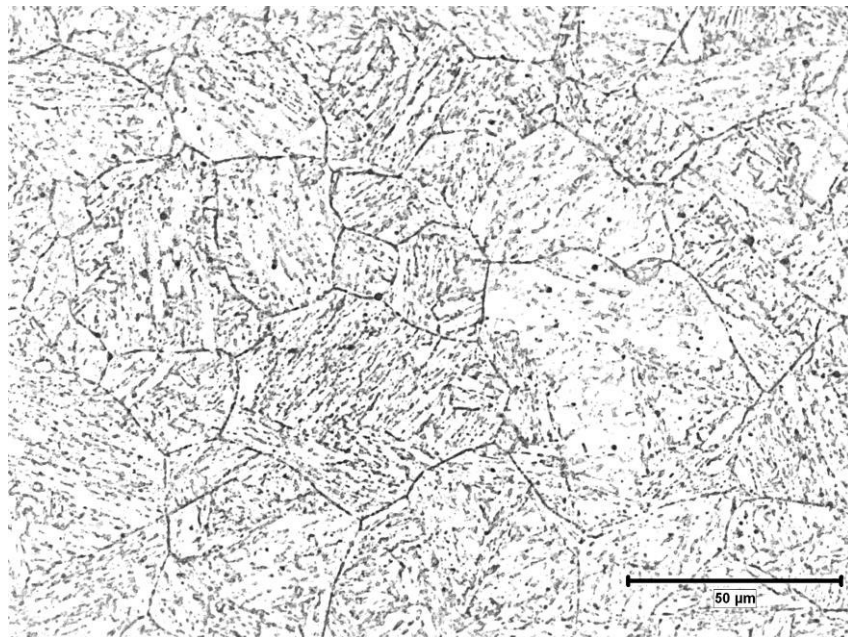
x12

Рисунок 5.12 - Макроструктура сварного соединения стали 15X11МФ после гомогенизации и термического улучшения. Режим термической обработки - гомогенизация 1150°C с выдержкой 16 часов, воздух; закалка 1050°C, воздух; отпуск 750°C, воздух

Как видно из рисунков 5.13 - 5.16 в металле сварного шва δ -феррит после гомогенизации и последующего термического улучшения отсутствует, а в зоне термического влияния сварного соединения его содержание не превысило 3%.

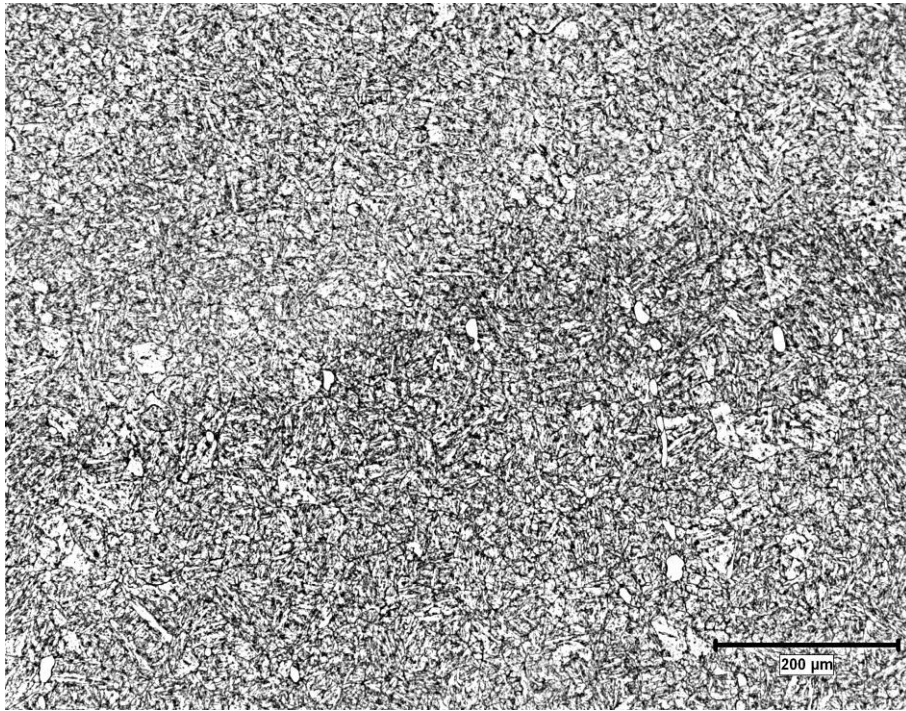


x100



x500

Рисунок 5.13 - Микроструктура металла шва стали 15Х11МФ после гомогенизации и термического улучшения. Режим термической обработки - гомогенизация 1150°C с выдержкой 16 часов, воздух; закалка 1050°C, воздух; отпуск 750°C, воздух

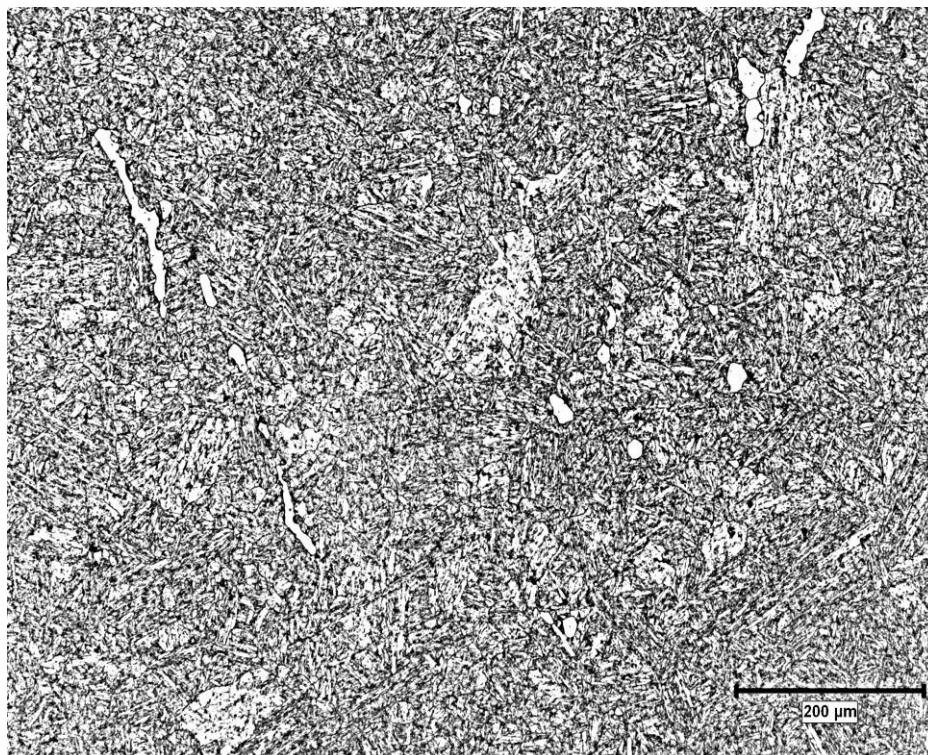


x100

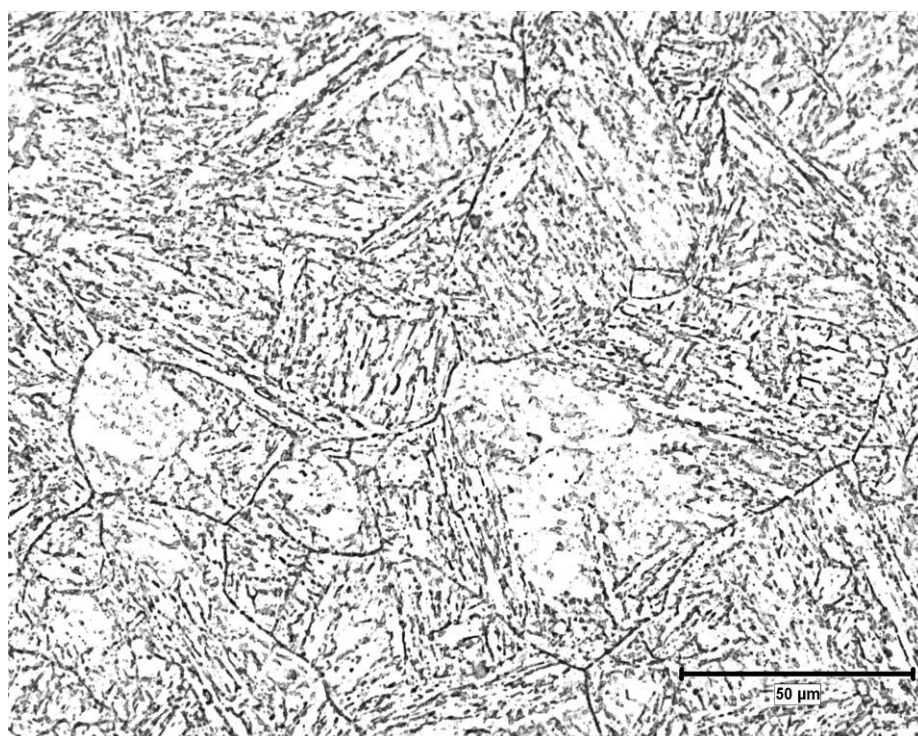


x500

Рисунок 5.14 - Микроструктура металла сварного соединения - участок линии сплавления стали 15X11МФ после гомогенизации и термического улучшения. Режим термической обработки - гомогенизация 1150°С с выдержкой 16 часов, воздух; закалка 1050°С, воздух; отпуск 750°С, воздух.

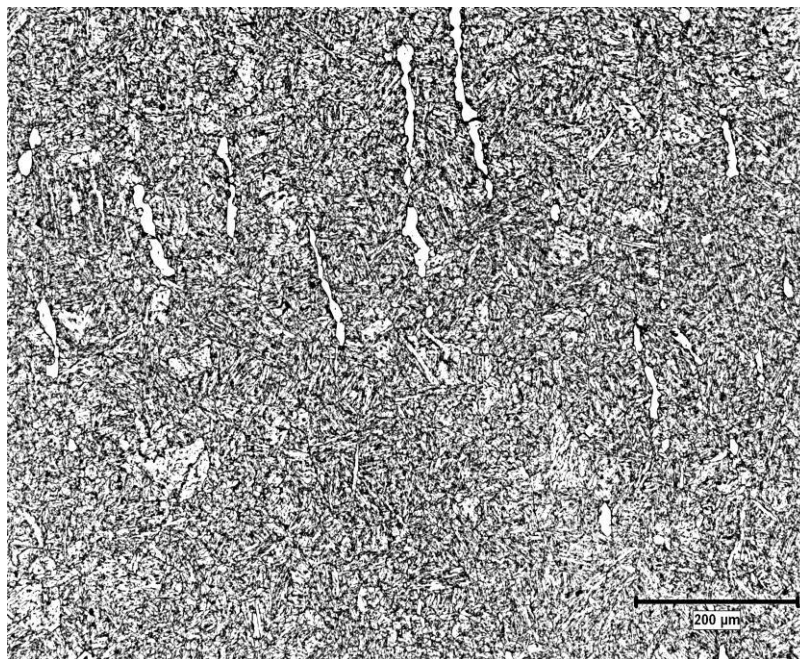


x100



x500

Рисунок 5.15 - Микроструктура металла зоны термического влияния сварного соединения - участок на расстоянии 1,5мм от линии сплавления стали 15Х11МФ после гомогенизации и термического улучшения. Режим термической обработки - гомогенизация 1150°С с выдержкой 16 часов, воздух; закалка 1050°С, воздух; отпуск 750°С, воздух.



x100



x500

Рисунок 5.16 - Микроструктура металла зоны термического влияния сварного соединения - участок на расстоянии 3,0мм от линии сплавления-сталь 15Х11МФБ после гомогенизации и термического улучшения. Режим термической обработки - гомогенизация 1150°С с выдержкой 16 часов, воздух; закалка 1050°С, воздух; отпуск 750°С, воздух.

Для оценки влияния гомогенизации и последующего термического улучшения на возможность устранения мягкой прослойки на участке неполной перекристаллизации структуры было проведено определение микротвердости сварного соединения из стали 15X11МФБ (рисунок 5.17).

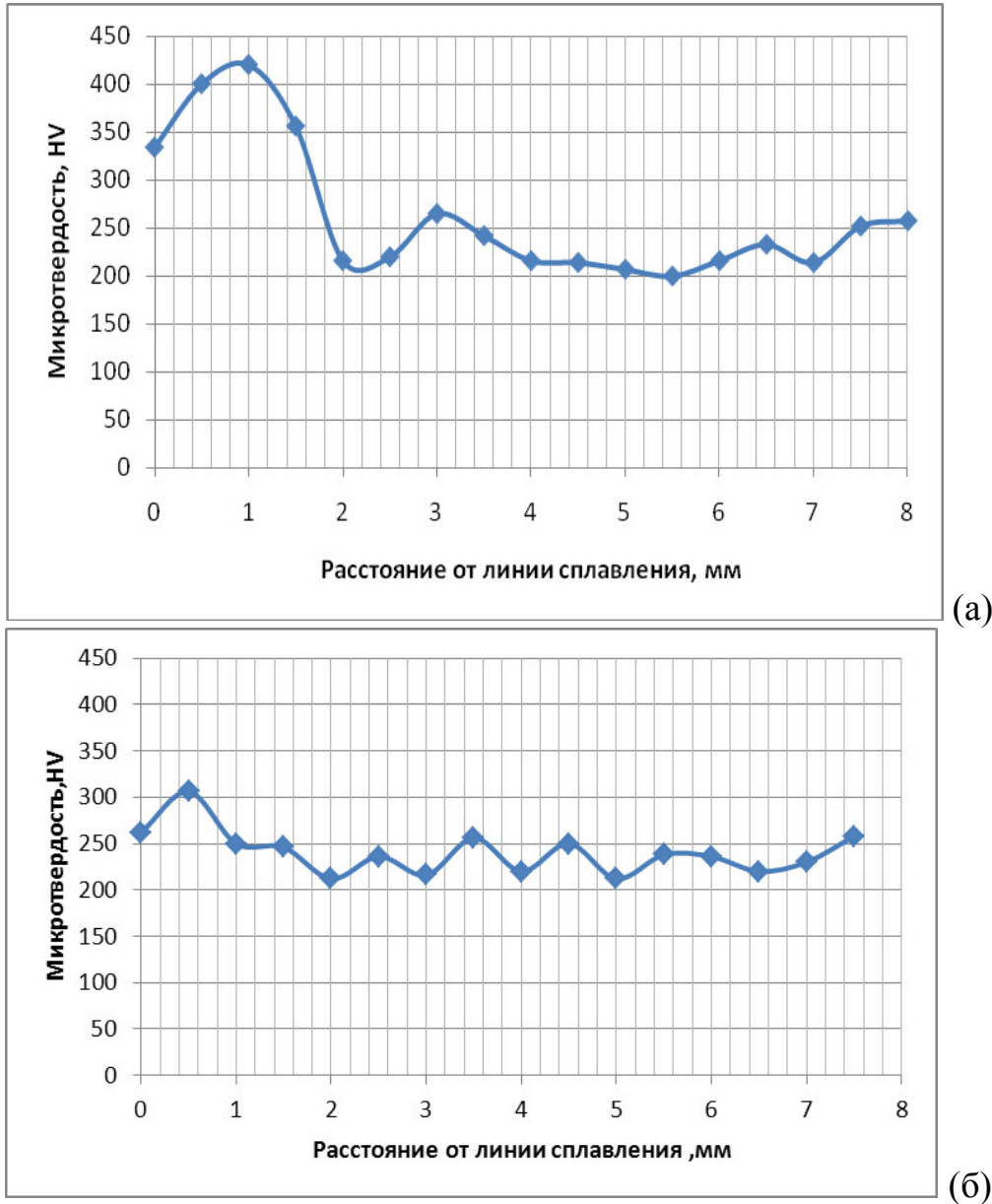


Рисунок 5.17 - Распределение значений микротвердости в сварном соединении стали 15X11МФБ до (а) и после (б) гомогенизации и термического улучшения. Режим термической обработки - гомогенизация 1150°C с выдержкой 16 часов, воздух; закалка 1050°C, воздух; отпуск 750°C, воздух.

Как видно из рисунка 5.17 твердость металла сварного соединения, подвергнутого гомогенизации с последующим термическим улучшением в зоне термического влияния на участке неполной перекристаллизации структуры (1,5 - 3мм от линии сплавления) практически не изменилась. Это указывает на то, что данный режим термической обработки металла после сварки привел к устранению мягкой прослойки в зоне термического влияния сварного соединения.

Наряду с определением микротвердости было проведено исследование сравнения эффективности влияния процесса послесварочного высокотемпературного отпуска при температуре 750° С и процесса гомогенизации с последующим термическим улучшением на прочностные и вязкопластические свойства. Результаты исследований представлены на рисунке 5.18.

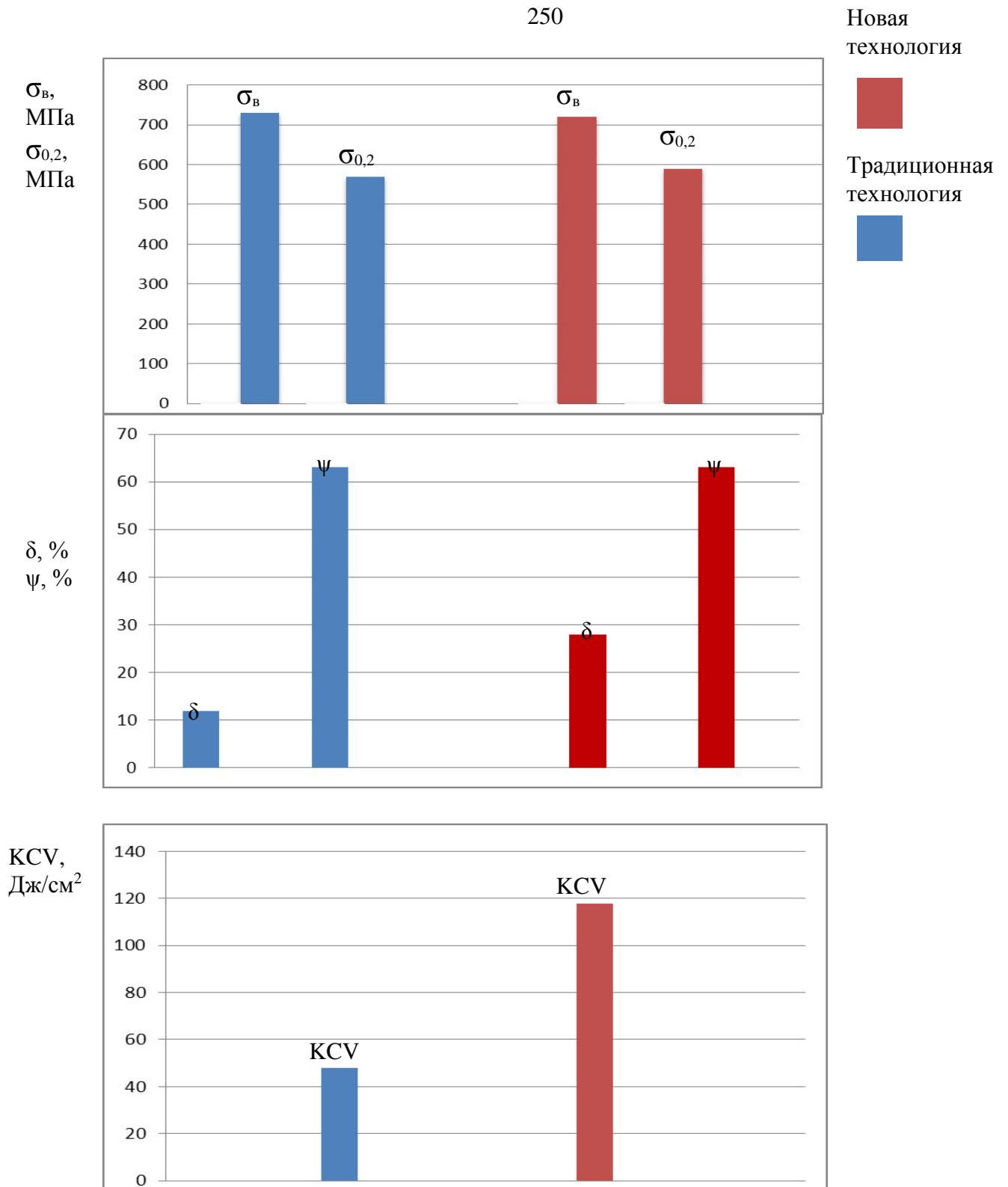


Рисунок 5.18 – Влияние технологии послесварочной термической обработки на прочность, пластичность и ударную вязкость металла сварного соединения стали 15X11МФБ. Режимы термической обработки: послесварочный отпуск при температуре 750°C, воздух; гомогенизация 1150°C с выдержкой 16 часов, воздух; закалка 1050°C, воздух; отпуск 750°C, воздух.

Данные из рисунка 5.18 свидетельствуют о том, что технология гомогенизации с последующим термическим улучшением по сравнению с послесварочным отпуском позволяет более чем 2 раза повысить вязкопластические свойства сварного соединения без снижения его прочностных свойств [275].

Выводы по главе 5

1. Разработана, защищена патентом РФ и внедрена на 3-х заводах РФ технология термической обработки поковок и листового проката из высокохромистых коррозионно-стойких сталей мартенситного и мартенситно - ферритного классов марок 07X16H4Б и 15X11MФБ. Установлено, что за счет процесса гомогенизации при температуре 1150°C с выдержкой от 2 до 5 часов, для стали 07X16H4Б и от 15 до 17 часов соответственно для стали 15X11MФБ, проведенной перед термическим улучшением, обеспечивается в 1,5 - 4 раза снижение содержание δ -феррита, и увеличение в 2 раза ударной вязкости стали 07X16H4Б (при температуре минус 50°C) и в 4 раза - для стали 15X11MФБ, при сохранении заданных прочностных свойств.

2. Установлено, что гомогенизации стали марки 07X16H4Б при температуре 1150°C с последующим отпуском и термическим улучшением - для заготовок шпилек (болтов) и термического улучшения - для заготовок гаек позволяет получить гарантированное, по условию свинчивания, различие твердости для пары «шпилька – гайка», а также высокие значения прочностных свойств и ударной вязкости.

3. Разработана технология термической обработки сварных соединений из высокохромистой коррозионностойкой стали мартенситно - ферритного класса марки 15X11MФБ. Показано, что замена послесварочного отпуска при температуре 700°C на процесс гомогенизации с последующим термическим улучшением позволяет, за счет снижения более 3 раза содержание δ -феррита, повысить в 4 раза ударную вязкость сварных соединений при сохранении заданных прочностных и пластических на уровне КП 70.

ГЛАВА 6. ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОРОИДАЛЬНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ УПЛОТНЕНИЙ ДЛЯ КОНТЕЙНЕРОВ С ОЯТ

6.1. Требования к уплотнениям контейнеров

Конструкция уплотнения определяет качественные показатели установок, а также допустимые области их применения. Неверный выбор конструкции, материала уплотнения, его низкое качество и несвоевременная замена могут привести к снижению показателей работы установки, ее надежности и к большим экономическим потерям [212-215].

Длительное время разработка уплотнений основывалась лишь на опыте и интуиции конструкторов, применявших при выборе уплотнений общие методы проектирования деталей машин. В начале XX века номенклатура уплотнительных устройств была ограничена: прокладки для неподвижных соединений, манжеты и сальники для подвижных соединений, диафрагмы для воздуходувок, золотниковые и клапанные пары в гидроаппаратуре

Качественный скачок в развитии уплотнений был связан с созданием масло-бензостойких резин на базе синтетических каучуков (эластомеров). Уникальные свойства резины и возможность технологии формирования изделий из нее позволили создать многообразные конструкции высокогерметичных, простых и наиболее дешевых уплотнений. Самыми универсальными из них являются кольца круглого сечения, применяемые с 1940-х годов во всех отраслях машиностроения.

Однако старение резины, ее охрупчивание при пониженных температурах, горючесть вызвала необходимость создания, уплотнений из металлических материалов [212, 216].

Создавалась и теория уплотнения, в которой решались две принципиально-важные задачи: определялось усилие сжатия, обеспечивающее герметичность соединения, и рассчитывались утечки (расход рабочей среды) через контактное уплотнение при заданном усилии обжатия. Расчет утечки рабочей среды через стык уплотнительных поверхностей основан на моделировании стыка

системы круглых параллельных капилляров (П.И. Киселев), плоской щели (Л.А. Кондаков, В.Н. Кокичев, Д.Ф. Гуревич), пористой среды (А. Д. Домашнев, Л.И. Ткач, С.Г. Сажин, В.Б. Лемберский, Б.В. Кармугин, Г.Г. Статиневский, Д.А. Мендельсон, В.Т. Бабкин и др.). Методы расчета, основанные на модели плоской щели и системе круглых параллельных капилляров, справедливы при малом сближении контактирующих поверхностей, что характерно для металлических уплотнений [216, 217].

Значительные трудности, возникшие при разработке теории уплотнительной техники, были связаны с необходимостью комплексного подхода в решении вопроса уплотнительных конструкций. Для уплотнений любого вида необходимо было выявить закономерности физических и химических процессов, происходящих в элементах уплотнений. Механизм уплотнительного действия обычно обусловлен не только механическим взаимодействием контактирующих поверхностей, но и химическими превращениями материала при контакте с различными средами в процессе эксплуатации.

В процессе интенсивных работ по созданию теории уплотнения разрабатывались новые конструкции различных уплотнений [216-219], а также изучались пути повышения качества существующих уплотнений. Наиболее важными вопросами уплотнительной техники является комплексный анализ проблем герметизации объектов и выбор оптимальных систем уплотнений объекта в целом [215].

На работоспособность уплотнения влияют эксплуатационные, конструктивные, технологические, технико-экономические и экологические факторы. Важнейшими из них являются свойства рабочей и окружающей сред, режимы работы, свойства материалов герметизируемого соединения и уплотнителя, допускаемые пределы утечки, ресурс, общий срок службы, токсичность и химическая агрессивность сред.

Для повышения работоспособности создаются комбинированные уплотнения, включающие уплотнители нескольких видов, а также сложные уплотнительные комплексы [220, 221]. К настоящему времени сформирова-

лось новое научное направление – герметология, изучающая закономерности герметизации, особенности конструирования, расчета и эксплуатации соединений деталей машин. Согласно этой теории разъемные соединения можно разделить по функциональному признаку на две группы: герметизирующие устройства магистралей (трубопроводов) и герметизирующие устройства арматуры (элементы клапанов). Обе эти группы относятся к классу контактных уплотнений, для которых характерно следующее:

- утечка рабочей среды через контактное уплотнение определяется микрогеометрией уплотняемых поверхностей и давлением в зоне контакта;

- зазоры между контактирующими поверхностями уплотнения должны быть максимально заполнены упруго- или пластически- деформируемым материалом прокладки независимо от внешних и внутренних эксплуатационных параметров;

- минимум утечки определяется диффузией рабочей среды через материал прокладки;

- требование высокой упругости уплотнения и соединения в целом.

Первые два положения определяются силой сжатия поверхностей контакта для обеспечения максимального внедрения микронеровностей твердой поверхности в упругую прокладку или «затекание» пластически деформированного материала прокладки в пространстве между микронеровностями твердой поверхности.

Третье положение основано на том, что запас упругости уплотнения должен обеспечивать компенсацию всех деформаций и перемещений, которые влияют на взаимное положение поверхностей контакта уплотнения и приводят к раскрытию стыка. Жесткость стыка уменьшает степень герметичности сопряжений [222, 223].

6.1.1. Конструкции уплотнений

Для соединения трубопроводов и герметизации различных конструкций в основном используются фланцевые соединения. Известны различные конструктивные решения узла стыковки трубопроводов. Общим для этих решений является применение фланцевых соединений с плоской прокладкой (рисунок 6.1).

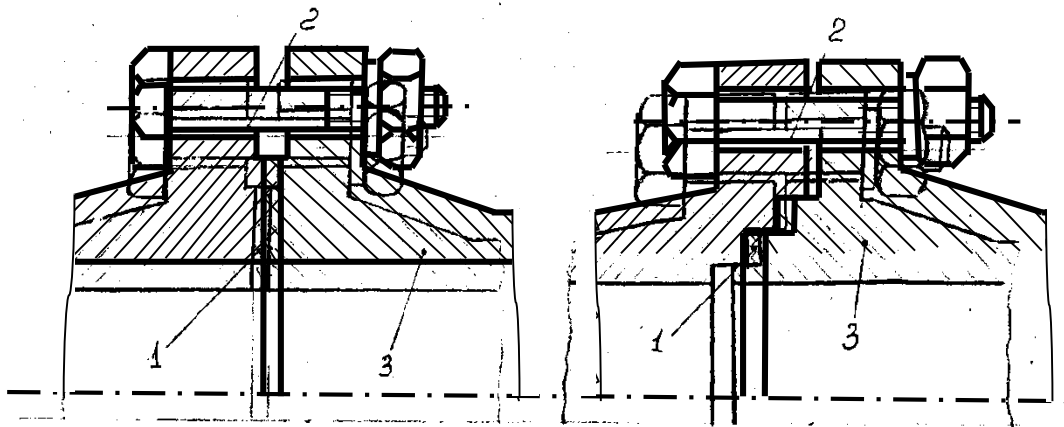


Рисунок 6.1— Фланцевые соединения с плоскими прокладками: 1 – прокладка, 2 – болтовое соединение, 3 – фланец трубопровода

Работа контейнера для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива сопряжена с рядом факторов, такими как коррозионная среда и перепады температур. Вследствие значительных температурных градиентов (пожар) и возможность падения контейнера с высоты 145 м при температуре минус 50°С на скальный грунт, и, следовательно, возникновение напряжений может происходить перекося фланцев, частичное раскрытие стыков, и нарушение герметичности. Кроме того, из-за различия КЛР материалов прокладки и фланцев возможно уменьшение давления на прокладку, и она, в следствие уменьшения ее размеров, может перемещаться относительно фланца в продольном и поперечном направлении, что также нарушает герметичность соединения при понижении или повышении температуры [212].

В связи с этим, традиционные фланцевые соединения с плоской прокладкой из резины, фторопласта, меди могут потерять герметичность и требуют дополнительной затяжки. Раскрытие стыка фланцевых соединений при изменении температуры, в зависимости от конструктивного оформления, могут составлять 100...800 мкм.

Повышение качества уплотнения может быть достигнуто при применении линзовых прокладок (рисунок 6.2а). Герметичность их достигается благодаря нажатию конических поверхностей соединяемых деталей на линзу силой затягивания болтов [212]. Под действием силы натяжения по линии касания линзы с коническими поверхностями возникает упругая деформация и образуется упругий пояс касания. Так как ширина этого пояса сравнительно невелика, то площадь касания по нему линзы с конической поверхностью также мала. Поэтому при сравнительно небольших усилиях затягивания болтов можно получить значительные напряжения сжатия. Однако к недостатку линзовых уплотнений также можно отнести резкое уменьшение размера линзы при понижении температуры рабочей среды и, как следствие, возможность разгерметизации системы. Этот недостаток может быть устранен в конструкции распорной линзы, в которой давление уплотняемой среды передается по каналам внутри линзы и вызывает дополнительное расширение. Такие линзы в конце 1940-х изготавливались из армо-железа, монель-металла, никеля и стали типа 18–8.

В 1940–1950-х годах в судостроении активно использовались и волнистые кольца, представляющие прототипы пружинных прокладок (рис. 6.2б).

Преимущество этих колец заключалось в том, что они могли многократно разбираться и собираться, а также аналогично распорным линзам компенсировать градиенты пульсации температур. При этом конструкция могла выдерживать как низкие, так и высокие до 80–100 МПа давления, давать хорошую центровку соединяемых деталей.

Волнистые кольца использовались для соединения трубопроводов и отдельных частей аппаратов высокого давления и выполнялись в виде фланцевого муфтового соединений. Они изготавливались из латуни.

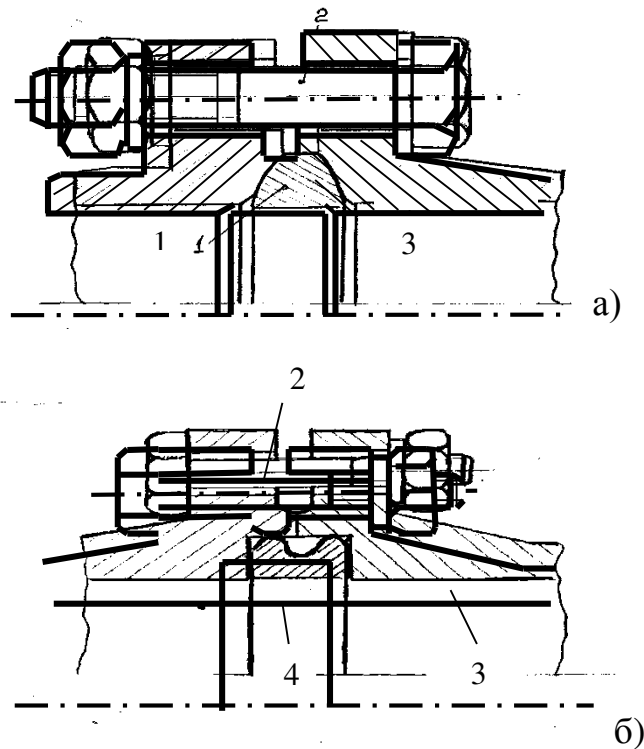


Рисунок 6.2 – Фланцевое соединение с линзовой прокладкой (а) и волнистым кольцом (б).

1 – линзовая прокладка; 2 – болтовое соединение; 3 – фланец трубопровода; 4 – волнистое кольцо

Идеальный материал для уплотнения должен иметь внешний легко деформируемый слой, неподдающийся наклепу, и прочную сердцевину. Но таких материалов пока не существует. На практике используют индий, свинец, золото, алюминий, медь, реже – никель, серебро, железо и др.

Приближением к идеальному уплотнению могут быть композиции с пластичным покрытием на упругой основе, в качестве которой могут служить как жесткие, так и гибкие металлические элементы, а также эластомеры [212].

В современной практике разработки и эксплуатации уплотнений многократного использования применяют металлические пружинные самоуплотняющиеся прокладки, покрытые слоем пластичного материала – никеля, меди, свинца, серебра, золота, платины. Они способны компенсировать раскрытие стыка фланцев за счет высокой упругости и обеспечивать требуемую герметичность за счет использования тонкого покрытия поверхностей контакта прокладки.

Такие прокладки могут работать в диапазоне температур от минус 250 до плюс 800°C в трубопроводах при изменении внутреннего давления и гидравлических ударов до 6 МПа [220]. Прокладки изготавливают из стали и сплавов с высокими механическими свойствами с покрытиями из пластичных материалов. Такие прокладки обеспечивают высокую герметичность соединений.

Пружинные прокладки требуют высокого качества изготовления фланцевого соединения. Если параметр шероховатости поверхностей контакта $R_a = 0,63 \dots 0,16$ мкм, соблюдена равномерность затяжки, то такие прокладки сохраняют герметичность соединения при давлении до 25 МПа. Лучшие результаты получены на прокладках, покрытых серебром толщиной 10...15 мкм [16, 212, 224].

В судостроении широко используют пружинные прокладки (трубчатые кольца), которые представляют собой полые тороиды, сваренные встык из трубок [212]. Материал трубок: коррозионно-стойкая сталь, инконель, инконель Х, алюминий, монель металл, медь. Распространены стальные кольца, покрытые снаружи химически стойким материалом с низкой твердостью.

Начальное контактное давление P_x создается упругой деформацией кольца при монтаже на величину

$$\Delta d = \varepsilon \cdot d \quad (6.1)$$

где d – диаметр тора, мм

ε – степень деформации кольца, %.

Ее рассчитывают методами теории тонкостенных оболочек по толщине стенки δ и модулю упругости материала. При действии давления рабочей среды контактное давление P_x увеличивается в соответствии с уравнением:

$$P_x = P_1 + S \cdot P, \quad (6.2)$$

где P – давление среды, Па;

P_1 – давление сжатия, Па;

S – коэффициент передачи давления в условиях всестороннего сжатия.

Минимальное необходимое контактное давление зависит от твердости покрытия кольца согласно уравнению

$$\eta_{mn} = P_x / HB, \quad (6.3)$$

где η_{mn} – относительная площадка фактического контакта, обусловленная пластической деформацией;

P_x – контактное давление, Па;

при $P_x = HB$ – поверхность пластического материала принимает форму поверхности контактирующего с ним твердого тела.

Так, по данным [212], для обеспечения герметичности необходимое контактное давление для колец $d = 2,38$ мм, $\delta = 0,18 \dots 0,46$ мм составляет:

для коррозионно-стойкой стали $P_{AO} = 36 \dots 198$ Н/см²;

для инконеля $P_{AO} = 27 \dots 180$ Н/см²,

для алюминия $P_{AO} = 36 \dots 63$ Н/см².

В судостроении применяют кольца с наружным диаметром трубки $d = 0,79; 1,59; 2,38; 3,18; 3,97; 4,76; 6,35; 7,94; 12,7$ мм.

6.2. Разработка новых конструкций металлических уплотнений для контейнеров с ОЯТ

В качестве наиболее надежных уплотнительных устройств, компенсирующих перепады температур и возможных динамических воздействий, могут быть использованы пружинные самоуплотняющиеся прокладки [138], представляющие собой тороиды, сообщенные с рабочей полостью зазором. Для компенсации шероховатости рабочих поверхностей фланцев на прокладки наносят слой пластичного металла. Эти прокладки требуют низкое усилие затяжки болтов, что может снизить их количество или уменьшить диаметральные размеры.

Конструкция тороидального металлического уплотнения представлена на рисунке 6.3.



Рисунок 6.3– Конструкция торoidalного металлического уплотнения

Для сравнения преимущества торoidalного металлического уплотнения определим усилия при герметизации медных прокладок и торoidalных металлических уплотнений.

Герметизация медной прокладки (ПНАЭГ-7-002-86 [1]).

$$F_{pr.h} = \pi D_{pr} 0,6b1,8 q_{min} \quad (6.4)$$

$F_{pr.h}$ – усилие на прокладку, обеспечивающее герметичность при гидроиспытании, КГ;

D_{pr} – средний диаметр прокладки, мм;

b – ширина прокладки;

q_{min} – минимально допустимое удельное давление на прокладку, КГ/мм²

При $D_{pr} = 2000$ мм, $b = 8$ мм, $q_{min} = 8$ КГ/мм², $F_{pr.h} = 434073,6$ КГ.

Герметизация торoidalного металлического уплотнения. Расчет приведен по эмпирической формуле. В ходе проведения испытаний было установлено, что различие между расчетными значениями и полученными при испытании торoidalных металлических уплотнений не превышает 8%.

$$F_{pr.h} = 2,093D_{pr}\sigma_{0,002} S^2/r \quad (6.5)$$

$\sigma_{0,002}$ – предел упругости, КГ/мм²;

S – толщина тора, мм;

r – радиус тора, мм.

При $D_{pr} = 2000$ мм, $S = 0,6$ мм, $r = 4$ мм, $\sigma_{0,002} = 185$ кг/мм² (мартенситно-старяющая сталь 01Н17К13М5ТЮ)

$$F_{pr.h} = 69620,3 \text{ КГ} \cdot 434073,6 / 69620,3 = 6,23$$

Как видно, при применении тороидальных металлических уплотнений требует усилия при затяжке болтов в 6 раз меньше, чем при затяжке медной прокладки. При этом упругая деформация тороидальных металлических уплотнений в зависимости от использования материала жесткого металлического основания может составлять от 5 до 15%, что в 25–75 раз превышает упругую деформацию медной прокладки.

В связи с вышеизложенным, тороидальные металлические уплотнения (из-за значительной упругой деформации) могут быть использованы как при аварийных ситуациях, в частности, при падении контейнера с высоты 145 м на скальный грунт при температуре минус 50°С, так и при пожаре (температура плюс 500°С, длительность 30 мин).

В ОКБМ была разработана конструкция уплотнения, у которой корпус и крышка изготовлены из материалов с различными коэффициентами линейного расширения – корпус контейнера изготавливают из стали 09Г2СА-А, а крышку из стали 12Х18Н10Т. При нагреве, например, при пожаре, крышка контейнера увеличивает свои размеры в большей степени, чем корпус, что приводит к уменьшению рабочего зазора и деформации корпуса контейнера. Для устранения этого недостатка была предложена конструкция уплотнения (А.С. №994834 СССР) [244]. Согласно изобретению между крышкой и корпусом контейнера установлено тороидальное металлическое уплотнение. При повышении температуры и увеличении диаметра крышки не нарушается герметизация конструкции, так как осуществляется сжатие пружинной прокладки. Таким образом, во всем диапазоне температур сохраняется надежное уплотнение (рис. 6.4).

Если конструкции уплотнительных элементов контейнера (крышка и корпус) изготовлены из одного и того же материала, то при резком изменении температуры возможно уменьшение поджима пружинной прокладки и снижение герметичности установки.

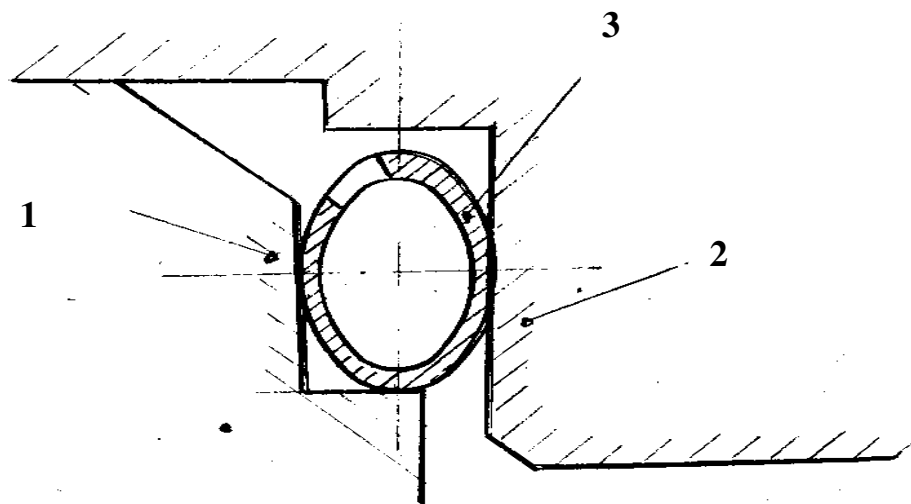


Рисунок 6.4 – Радиальное уплотнение контейнера с ОЯТ, выполненное с использованием торoidalной пружинной прокладки:

- 1 – корпус – сталь 09Г2СА-А;
- 2– крышка – сталь 12Х18Н10Т;
- 3– торoidalное металлическое уплотнение – мартенситно-старееющая сталь 01Н17К13М5ТЮ.

Например, при изготовлении крышки из стали 12Х18Н10Т, а корпуса из стали 09Г2СА-А и диаметре рабочего пространства контейнера, равного 2000 мм, зазор между крышкой и корпусом при нагреве до 500°С должен измениться на:

$$\Delta\varnothing = \varnothing_0 (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta t, \quad (6.6)$$

где α_1 и α_2 – соответственно коэффициенты линейного расширения стали 12Х18Н10Т и 09Г2СА-А,

$$\Delta\varnothing = 2000(17,9 - 15,1) \cdot 10^{-6} \cdot (500 - 20) = 2,68 \text{ мм},$$

(температура нагрева при пожаре 500°С, 20°С – температура окружающей среды).

Для повышения качества уплотнения разработана конструкция, в которой пружинная прокладка изготавливается из биметалла (А.С.№ 1231645 СССР [225], (рисунок 6.5). В процессе нагрева, при увеличении рабочего зазора, происходит изгиб биметаллической прокладки, вследствие чего ее форма из округлой переходит в эллипсовидную. Изменение формы тора позволяет повысить надежность уплотнения.

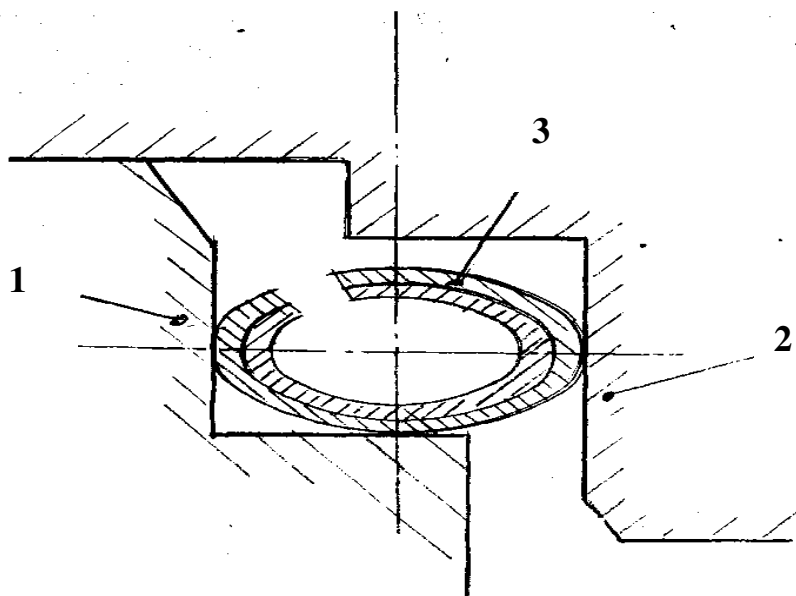


Рисунок 6.5 – Радиальное уплотнение контейнера с ОЯТ с использованием тороидальной биметаллической пружинной прокладки:

1 – корпус – сталь 09Г2СА-А;

2 – крышка – сталь 09Г2СА-А;

3 – тороидальное металлическое уплотнение, выполненное из биметалла наружный слой – сталь 12Х18Н10Т, внутренний слой – мартенситно-старееющая сталь 01Н17К13М5ТЮ.

При использовании биметаллической пружинной прокладки можно перекрыть зазор между крышкой и корпусом контейнера с ОЯТ без использования материала с различными значениями КЛР.

Известно, что основными свойствами биметалла являются: термочувствительность к изменению температуры, характеризуемая величиной удельного изгиба (A , $1/^\circ\text{C}$) или коэффициентами чувствительности ($M \cdot 10^6$, $1/^\circ\text{C}$) [226].

Удельный изгиб определяют по формуле:

$$A = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)\delta}{2h_n}, \quad (6.7)$$

где α_1 и α_2 – коэффициенты линейного расширения материала пластины;

h_n – расстояние между осями симметрии пластины, мм;

δ – толщина образца, мм;

При равенстве толщин пластинок образующих биметаллическую пластину удельный изгиб будет равен:

$$\Delta A = (a_1 - a_2) \quad (6.8)$$

Тогда перемещение тора с рабочим зазором (переход окружности в эллипс) можно определить по формуле:

$$f_x = \frac{2\pi A r^2 \Delta t}{\delta},$$

(6.9)

где f_x – изменение размера большей оси тора, мм

или

$$f_x = \frac{2\pi(a_1 - a_2)r^2\Delta t}{\delta} \quad (6.10)$$

где r – радиус тора, мм;

Δt – разность температур нагрева и окружающей среды.

Пусть биметаллический элемент тора изготавливается из пластинок - сталь 12Х18Н10Т и мартенситно-старееющая сталь 01Н17К13М5ТЮ.

Тогда при нагреве до 500°С

$$f_{x500^\circ} = \frac{2\pi \cdot (17,9 - 11,9)10^{-6} \cdot 100 \cdot (500 - 20)}{0,6} = 3,01 \text{ мм}$$

Таким образом, при диаметре тора равного. 20 мм, и нагреве до 500°С зазор перекроется на 3,01 мм.

Как видно из расчета, перекрытие зазора, полученное по предлагаемым способам, позволяет значительно повысить надежность уплотнения контейнера для ОЯТ как при пожаре, так и при падении с высоты 145 м на скальный грунт. Оценка надежности может быть определена при применении программного комплекса [120].

6.3. Разработка технологии термической правки уплотнений для контейнеров с ОЯТ

Разработка технологии термической правки уплотнений из мартенситно-старящихся сталей вызвана тем, что для точного прилегания торoidalных металлических уплотнений к фланцам крышек контейнера для перевозки и длительного хранения ОЯТ, из которых должны изготавливаться уплотнения, требуется высокая плоскостность. В связи с этим проведем анализ различных способов правки труб.

6.3.1. Анализ способов правки и их оценка

Применение различных способов холодной правки позволяет изготавливать обечайки и тонкостенные трубы со следующими допускаемыми отклонениями [227, 228]: по наружному диаметру $\pm 0,45$ мм, по кривизне оси до 1,5 мм на метр длины трубы.

Исправление диаметра и кривизны оси труб [229] может быть осуществлено с помощью холодной или горячей правки. Однако холодная правка изделий обладает относительно низкой точностью, снижает предел усталости на 20% [230, 231] и пластичность. В процессе последующего нагрева детали, подвергнутые холодной правке, коробятся.

Значительный разброс геометрических размеров не позволяет использовать трубы, подвергнутые холодной правке, непосредственно в качестве прецизионных деталей. Такие трубы подвергаются дальнейшей механической обработке.

Исходя из того, что экономия материала актуальна при разработке новых технологических процессов, то целесообразны способы правки, позволяющие повысить точность тонкостенных изделий. К этим способам относятся способы горячей правки такие, например, как метод термического натяжения и термоправка [147, 230].

Метод «термического натяжения» может применяться только при правке изделий, имеющих незначительную эллиптичность. При значительной эллиптичности сектора разводятся на большие расстояния, в результате чего на трубе возникает огранка и тем самым снижается их точность.

Для обечаек небольших диаметров и толщин наиболее применим способ термоправки изделий. Он прост в исполнении (правка осуществляется на гладких неразъемных оправках) и высокоточен. На обечайках диаметром 150 мм можно получать детали с точностью $\pm 0,015$ мм, хотя способ может быть использован только при низких напряжениях деформирования труб, при котором деформация изделий осуществляется при напряжениях (0,7...1,4 МПа). Такие напряжения могут иметь место при деформировании изделий в состоянии сверхпластичности, либо при деформировании в области высоких гомологических температур 1000–1250°С.

Имеются различные методы перевода сталей и сплавов в состояние сверхпластичности. Так, например, за счет измельчения зерна можно достичь структурной сверхпластичности [232], за счет фазовых превращений – субструктурной или фазовой сверхпластичности [232], за счет разупрочнения тела зерна, по сравнению с его границей в процессе старения под напряжением – длительной сверхпластичности [233], за счет процесса рекристаллизации – рекристаллизационной сверхпластичности, за счет деформации в области температур образования мартенсита – мартенситной сверхпластичности [234] и т.д.

Однако, учитывая то обстоятельство, что наиболее качественная правка изделий должна осуществляться на оправках или лонжеронах (в разъемной оправке) и при этом изделие не всегда может быть подвергнуто значительному наклепу для последующей рекристаллизации и измельчения зерна, наиболее перспективным методом перевода материала в состояние сверхпластичности, по-видимому, можно считать метод субструктурной или фазовой сверхпластичности. Перспективен метод правки также и за счет релаксации внутренних напряжений, обусловленный ползучестью металла [235].

6.4. Исследование процесса правки изделий из мартенситно-старееющих сталей

А.П. Гуляевым [234] рассмотрены условия перехода сталей в состояние сверхпластичности. В их числе обработка давлением изделий в области температур субструктурной (фазовой) сверхпластичности, а именно, при температуре предвыделения образования мартенсита или аустенита, при этом скорость деформации не должна превышать $1 \times 10^{-3} \text{с}^{-1}$.

Для получения нужной скорости деформирования был использован метод термической правки труб из мартенситно-старееющих сталей в процессе старения их на оправках, имеющих высокий КЛР.

Для определения скорости деформирования в зазор между трубой и оправкой, изготовленной из стали 08X18H10T устанавливалась термопара, совмещенная с потенциометром КСП-3. Основываясь на диаграмме скорости нагрева комплекта и расчета увеличения диаметра оправки, было установлено, что скорость деформирования составляет $5,5-10^{-5} \text{с}^{-1}$ [236].

Согласно полученной диаграмме структурно-фазовых превращений (рисунок 5.24) для перевода мартенситно-старееющей стали 01H17K13M5TЮ в состояние фазовой сверхпластичности необходимо, чтобы температура деформации соответствовала температуре A_{C1} , что составляет $\sim 750^\circ\text{C}$. Однако по данным настоящих исследований влияния температурно-временных факторов на прочностные и пластичные свойства (рисунки 5.8 и 5.9) видно, что термическая правка изделий даже при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$ может привести к резкому снижению прочности материала, что недопустимо.

На основании построенной диаграммы структурно-фазовых превращений для стали 01H17K13M5TЮ (рисунок 4.23) можно утверждать, что в зависимости от длительности старения температура образования аустенита не постоянна. С увеличением длительности старения она снижается с 750°C до $400-450^\circ\text{C}$ при длительности старения до 100 часов. При выдержке 1 час она соответствует температуре 500°C . В то же время для получения оптимальных прочностных и

вязкопластических свойств необходимо проводить старение изделий из стали 01Н17К13М5ТЮ при температуре $510 \pm 10^\circ\text{C}$ и выдержке 3–4 часа. Следовательно, можно утверждать, что при старении изделий на оправке (или разъемной оправке) со скоростью деформации 10^{-5} c^{-1} при температуре $510 \pm 10^\circ\text{C}$ и выдержке 3–4 часа, будет иметь место первоначальное выделение упрочняющей фазы Ni_3Ti , а затем, за счет обеднения матрицы и образование аустенита – сверхпластичное течение металла. Как было показано ранее, упрочнение материала происходит при старении мартенситно-старееющих сталей уже на стадии предвыделения интерметаллидных фаз. При этом, наряду с упрочнением, наблюдается и уплотнение материала, приводящее к сокращению размеров изделий. После инкубационного периода старения имеет место формирование γ' -фазы, а затем и образование аустенита.

Использование эффекта сверхпластичности за счет деформации трубы оправкой, изготовленной из материала с высоким КЛР, при обратном мартенситном превращении в процессе старения позволяет осуществить правку изделий и повысить их прочностные свойства. Как видно из рисунка 6.6, эллиптичность изделий из стали 01Н17К13М5ТЮ после старения на оправке, за счет эффекта сверхпластичности, уменьшается в 8–10 раз по сравнению со старением в свободном состоянии [235, 243].

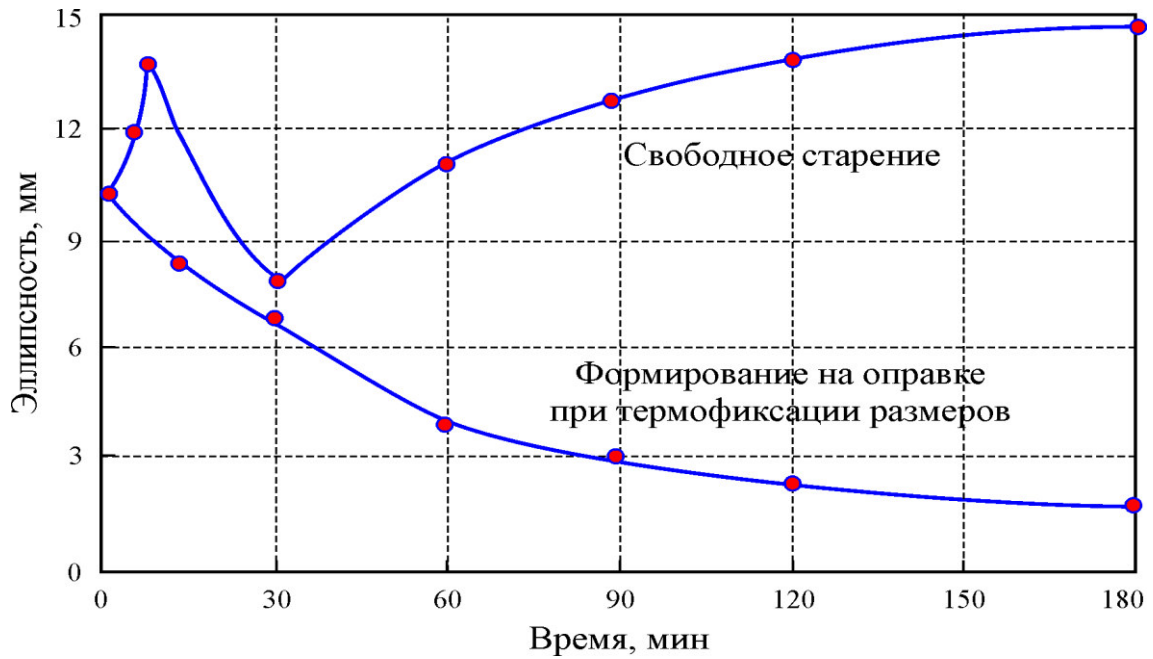


Рисунок 6.6. – Использование эффекта сверхпластичности для осуществления термической правки трубы $\varnothing 100 \times 0,35 \times 500$ мм из мартенситно-старящей стали марки 01Н17К13М5ТЮ нагартованной со степенью деформации 75%.

В таблицах 6.3 и 6.4 представлены зависимости влияния температуры термоправки на эллиптичность, внутренние напряжения и механические свойства образцов $\varnothing 100 \times 2,2 \times 50$ из стали 01Н17К13М5ТЮ. Степень редуцирования стенки трубы при раскатке составляла 50%.

Таблица 6.3 – Влияние температуры термоправки на оправках на эллиптичность и внутренние напряжения колец, $\varnothing 100 \times 2,2 \times 50$ мм из стали Н17К13М5ТЮ. Степень редуцирования стенки трубы при раскатке составляла 50 %.

Температура термической правки, °С	Эллиптичность		Внутренние тангенциальные напряжения, МПа	Примечание
	исходная, мм	после термоправки, мм		
–	0,62	–	430	Радиальная деформация осуществлялась со степенью 0,15÷0,22%
300	0,53	0,4	362	
510	0,67	0,07	63	
600	0,61	0,07	17	
820	0,57	0,21	20	
820+510	0,62	0,03	25	

Таблица 6.4 – Влияние температуры термоправки на механические свойства и твердость колец $\varnothing 100 \times 2,2 \times 50$ из стали 01Н17К13М5ТЮ. Степень редуцирования стенки трубы - $\varepsilon = 50\%$.

Температура термоправки, °С	Предел прочности материала, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость НРСэ	Примечание
–	1315	7,3	38	Радиальная деформация осуществлялась со степенью $0,15 \div 0,22\%$
300	1424	6,8	40	
510	2430	5,13	56	
600	2080	6,5	53	
820	1450	9,4	34	
820+510	2483	5,33	56	

Как видно из таблицы 6.3 наибольший эффект сверхпластичности проявляется при обратном мартенситном превращении (рисунок 4.23) в диапазоне температур от 500 до 600°С.

Анализ процесса правки изделий из мартенситно-старееющих сталей рассмотрим на примере правки тонкостенных труб $\varnothing 100 \times 0,35 \times 500$.

Проведенные исследования по правке тонкостенных труб $\varnothing 100 \times 0,35 \times 500$ мм из стали 01Н17К13М5ТЮ на оправках, показали, что термоправка позволяет осуществлять и осевую деформацию и приводит к снижению кривизны оси труб. При этом их прямолинейность возрастает в 10...15 раз[237-239]. Рассмотрим влияние старения под напряжением на прочностные и пластические свойства тонкостенных труб.

Исследования проводились на трубах $\varnothing 100 \times 0,35 \times 500$ мм, изготовленных из стали 01Н17К13М5ТЮ. Установлено, что механические свойства труб, состаренных на оправке, на 5–7% оказываются выше, чем у труб, состаренных в свободном состоянии (рисунок 6.7) [240].

Старение на оправке оказывает благоприятное влияние и на надежность изделий. Для статистической обработки 2 трубы (степень редуцирования стенки труб составила 75%) были разрезаны на образцы (по 25 образцов от каждой трубы) и подвергнуты механическим испытаниям. На основании проведенных исследований было установлено, что старение на оправке (старение под напряжением) приводит к снижению перепада между значениями предела прочности соседних образцов от 200 МПа (старение в свободном состоянии) до 150 МПа (старение на оправке), среднее значение разности $\sigma_B - \sigma_{0,2}$ возросло от 20 МПа до 90 МПа. На трубе, состаренной в свободном состоянии, 15% образцов имело совпадение значений временного сопротивления разрыву с пределом текучести, в то время как всего лишь 6% образцов, термообработанных на оправке, имели минимальную разность между временного сопротивления разрыву и пределом текучести, равную 30 МПа. Это также подтверждается литературными данными о положительном воздействии старения под напряжением [113–115].

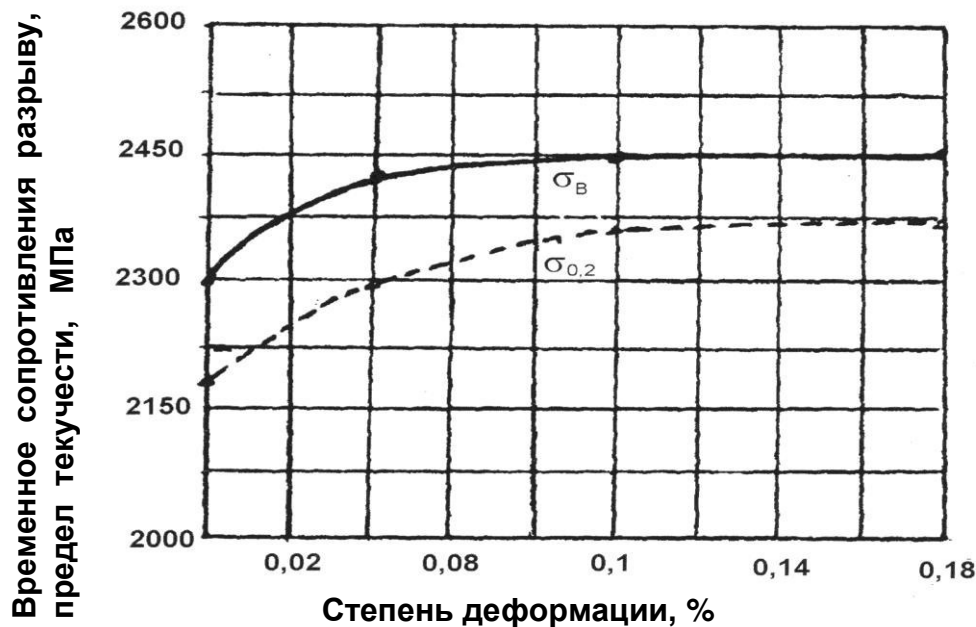


Рисунок 6.7 – Влияние степени деформации от воздействия оправки на изменение прочностных свойств стали марки 01Н17К13М5ТЮ

Старение под напряжением приводит к снижению внутренних напряжений (рисунок 6.8) в нагартованных трубах. Исследование внутренних напряжений проводилось методом Андерсена–Фальцмана [184].

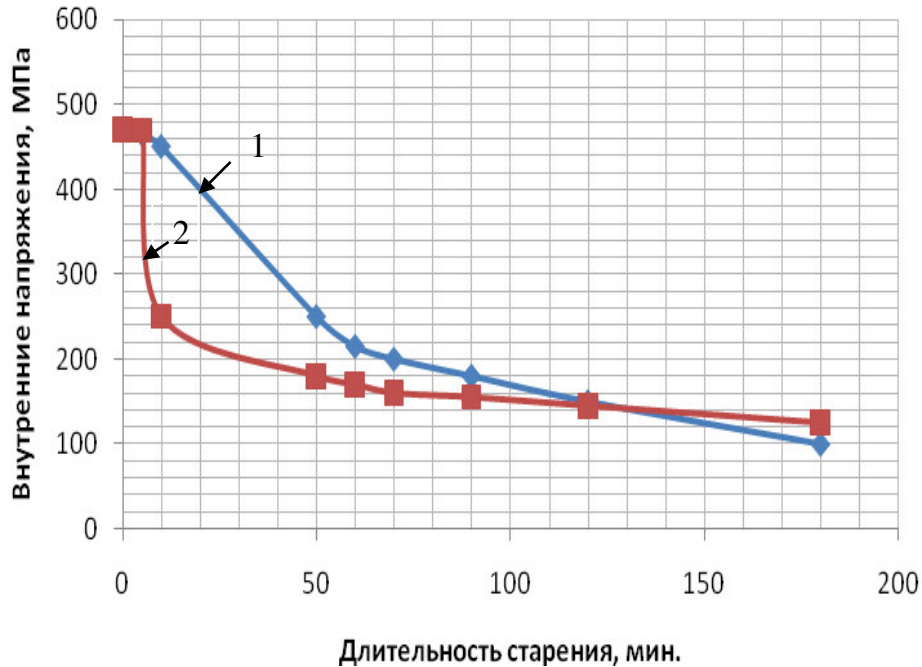


Рисунок 6.8 – Влияние способа старения на релаксацию внутренних напряжений в стали марки 01Н17К13М5ТЮ при температуре 500°С (на оправке – 1 и свободном состоянии – 2)

Как видно из рисунка 6.8, в трубах, состаренных в свободном состоянии, внутренние напряжения после 3-х часового старения при температуре 510°С снизились с 470 МПа до 125 МПа, в то время как в трубах, состаренных на оправках, внутренние напряжения снизились от 470 МПа до 100 МПа. Скорость релаксации внутренних напряжений в трубах, состаренных на оправках, значительно ниже, чем у труб, состаренных в свободном состоянии. Так, например, если снижение внутренних напряжений на 50% в трубах, состаренных в свободном состоянии, достигается после 10-ти минутной выдержки, то аналогичное снижение внутренних напряжений отмечается в трубах, состаренных на оправке (из-за медленного прогрева оправки) лишь после 50-минутного старения.

Рентгеноструктурные исследования по изменению уширения линий рентгенограмм, также показали, что внутренние напряжения в образцах, термообработанных на оправках, на 20% меньше, чем у образцов, термообработанных в свободном состоянии, что подтверждает данные по определению внутренних напряжений методом Андерсена – Фальцмана [241].

На основании полученных данных можно заключить, что разработанные способы правки труб из мартенситно-старееющих сталей при старении на оправке за счет совмещения процесса старения с процессом субструктурной сверхпластичности при обратном мартенситном превращении позволяют снизить кривизну оси труб в 10 раз, повысить прочностные свойства материала на 130...150МПа (5...7%), хладостойкость при температуре минус 50°С на 17% и снизить внутренние напряжения на 25%.

Использование разработанной технологии позволяет осуществить правку [236, 242] тороидальных металлических уплотнений из мартенситно-старееющей сталей для контейнеров с ОЯТ, обеспечивая их плоскостность, и как следствие, высокое качество сборки уплотнений.

Выводы по главе 6

1. Разработаны конструкции моно - и биметаллических уплотнений для контейнера с ОЯТ, обладающие более высокой работоспособностью как при пониженных, так и при повышенных температурах.

2. Установлены граничные условия перевода мартенситно-старееющей стали в состояние фазовой (субструктурной) сверхпластичности: скорость деформации 10^{-5} с^{-1} при температуре $510 \pm 10^\circ\text{C}$ и выдержке 3–4 часа.

3. Разработана технология термической правки (старение под напряжением) уплотнений главного разъема контейнеров с ОЯТ, обеспечивающая за счет перевода мартенситно-старееющей стали в состояние субструктурной сверхпластичности 10-кратное повышение качества правки – снижение эллиптичности тороидальных металлических уплотнений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований выполнены следующие работы:

1. Разработана концепция повышения хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов, обеспечивающая за счет коагуляции и сфероидизации карбидов цементитного типа снижение внутренних напряжений второго рода, облегчение перемещения дислокаций и стабилизацию структуры материала.

2. Разработаны технологии термической обработки, защищенные патентами РФ, обеспечивающие повышение хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов марок 09Г2СА-А, 38ХНЗМФА, 25Х1МФ. Показано, что за счет стабилизации структуры, вследствие выделения скоагулированных и сфероидизированных карбидов, обеспечивается снижение температуры вязкохрупкого перехода на 15-25°С и повышение ударной вязкости 1,5-2 раза без снижения прочностных и пластических свойств.

3. Разработана, защищенная патентом РФ и внедренная на 7 заводах, технология послесварочного отпуска. Установлено, что за счет замедленного нагрева в области флокенообразования (150-300°С) и последующего ускоренного охлаждения при температурах выделения карбидов цементитного типа (350-250°С) достигается снижение водородного охрупчивания стали и замедляется выделение мелких карбидов, что позволяет более чем в 3 раза повысить ударную вязкость металла ЗТВ сварного соединения при температуре минус 50°С.

4. Разработана и защищена патентом РФ технология, обеспечивающая ослабление тепловой хрупкости сталей после длительной эксплуатации конструкций атомной техники в диапазоне температур от 250 до 350°С. Показано, что восстановление после тепловой хрупкости свойств достигается за счет проведения среднетемпературного дополнительного отпуска, позволяющего осуществить коагуляцию выделившихся в процессе эксплуатации мелких карбидов, и повысить ударную вязкость стали более чем в 2 раза.

5. Разработана и защищена патентом РФ технология азотирования. Установлено, что для увеличения более чем в 2 раза глубины азотированного слоя на сталях бейнитного класса необходимо перед азотированием проводить среднетемпературный дополнительный отпуск, позволяющий за счет выделения углерода из α – фазы осуществить внедрение атомарного азота на большую глубину.

6. Разработана, защищена патентом РФ и внедрена на 2-х заводах РФ технология послесварочного отпуска. Показано, что за счет введения в технологию послесварочного отпуска режима среднетемпературного дополнительного отпуска, обеспечивающего коагуляцию и сфероидизацию карбидов цементитного типа, достигается повышение ударной вязкости металла зоны термического влияния сварных соединений при температуре минус 50°C более чем в 2 раза.

7. Проведено сравнение кинетики процессов карбидообразования термоулучшаемых сталей перлитного и мартенситного классов с кинетикой процесса старения мартенситно-стареющих сталей. Установлено, что кинетика процесса карбидообразования в термоулучшаемых сталях аналогична кинетике процесса старения в мартенситно-стареющих сталях. В данных сталях имеет место дораспадный и инкубационный периоды, а также период выделения и коагуляции упрочняющих фаз. При этом в термоулучшаемых сталях перлитного и мартенситного классов из-за карбидных реакций эти процессы могут проходить многократно.

8. Разработана, защищена патентом РФ и внедрена на 3-х заводах РФ технология термической обработки поковок и листового проката из высокохромистых коррозионно-стойких сталей мартенситного и мартенситно - ферритного классов марок 07X16H4Б и 15X11MФБ. Установлено, что за счет процесса гомогенизации при температуре 1150°C с выдержкой от 2 до 5 часов для стали 07X16H4Б и от 15 до 17 часов соответственно для стали 15X11MФБ, проведенной перед термическим улучшением, обеспечивается в 1,5 - 4 раза снижение содержания δ -феррита, и увеличение в 2 раза ударной вязкости стали 07X16H4Б (при температуре минус 50°C) и в 4 раза - для стали 15X11MФБ (при температуре плюс 20°C) при сохранении заданных прочностных свойств.

9. Разработана технология термической обработки сварных соединений из высокохромистой коррозионностойкой стали мартенситно - ферритного класса марки 15X11МФБ. Показано, что замена послесварочного отпуска при температуре 700°С на процесс гомогенизации с последующим термическим улучшением позволяет, за счет снижения более чем в 3 раза содержания δ-феррита, повысить в 4 раза ударную вязкость сварных соединений при температуре плюс 20°С при сохранении заданных прочностных и пластических на уровне КП 70.

10. Разработана технология термической правки (старение под напряжением) уплотнений главного разъема контейнеров с ОЯТ, обеспечивающая за счет перевода мартенситно-старяющей стали в состояние субструктурной сверхпластичности 10 кратное повышение качество правки – снижение эллиптичности тороидальных металлических уплотнений.

11. Проведенное внедрение и промышленное освоение разработанных технологий термической обработки обеспечило возможность изготовления более 200 контейнеров для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива и 8 подогревателей высокого давления для атомных электрических станций.

Результаты диссертационной работы были включены в учебный процесс обучения студентов и аспирантов, а также для повышения квалификации научно-технических работников:

1. Гетьман А.А., Оленин М.И. Основы радиационного материаловедения. Учебное пособие. – СПб.: ВВМИУ им. Ф.Э. Дзержинского, 1994. – 46 с.
2. Гетьман А.А., Оленин М.И., Калмыков В.Н. Коррозия сталей и сплавов. – СПб.: ВВМИУ им. Ф.Э. Дзержинского, 1995. – 49 с.
3. Гетьман А.А., Оленин М.И. Композиционные материалы с металлической матрицей. – СПб.: ВМИИ, 1999. – 57с.

4. Оленин М.И. Железоуглеродистые сплавы// А.А. Гетьман. Материаловедение и технология конструкционных материалов. – СПб.: ВВМИУ им. Ф.Э. Дзержинского, 1996. – С. 65–101.
5. Горынин В.И., Оленин М.И. Пути повышения хладостойкости сталей и сварных соединений. - СПб.: Издательство Политехнический университет, 2017. – 333с.

Акты внедрения результатов работы представлены в Приложении 1.

Результаты презентаций работы на международных выставках представлены в Приложении 2.

Значимость работ и ее научно-техническая новизна подтверждена 15 авторскими свидетельствами и патентами.

Результаты выполненных исследований явились реальным вкладом в решение Федеральной целевой программы «Национальная технологическая база» и международных инвестиционных проектов по программе сотрудничества по вопросам радиационной и экологической безопасности окружающей среды в Арктике, в Северо-Западном и Дальневосточном регионах России (программа «АМЕС») [246].

ЛИТЕРАТУРА

1. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок (ПНАЭ Г-7-002-86) / Госатомэнергонадзор СССР.-М.: Энергоатомиздат, 1986.-525С.
2. Андреев А.П., Кондратьев А. Н. Транспортирование отработавших тепловыделяющих элементов ядерных реакторов // Труды ЦКТИ. – 1977. –Вып. 142. – С. 3–9.
3. Цуканов В.В. Современные стали и технологии энергомашиностроения. – СПб.: АНОЛА Професионал. 2014.-464с.
4. Цуканов В.В., Баландин С.Ю. Дурынин В.А. Усовершенствование предварительной термической обработки крупных поковок из стали Cr-Mo-ViCr-Ni-Mo-V композиций. // Сборник трудов XIII международной научно-технической конференции СПбГУН И ПТ – СПб . 2007г. С. 212-218.
5. Цуканов В.В., Дурынин В.А. Улучшение режимов термической обработки поковок из теплоустойчивой стали.// Москва Электromеталлургия 2008 -№9 – С. 7 - 15.
6. Гуськов В. Д. Опыт создания металлобетонных контейнеров для хранения и транспортирования ОЯТ ядерных энергетических установок // Информационный бюллетень «Ядерная и радиационная безопасность России». – Москва 2006. –№ 4(22).–С. 95–104.
7. Бережко Б.И., Быковский Н.Г., Оленин М.И., Калиничева Н.В., Евдокимова Н. В., Романов О. Н., Стольный В. И., Бушуев С.В., Сергеев Ю.В. Хладостойкость металлургических полуфабрикатов (листов и поковок) из низкоуглеродистых экономнолегированных кремнемарганцовистых сталей // Вопросы материаловедения. – 2007. –№ 3(51).–С. 43–49.
8. Степнов М. Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний: Справочник. М.: Машиностроение. – 1985. – 232 с.
9. Сорокин В.Г., Волосникова А.В., Вяткин С.А. и др. Марочник сталей и сплавов / Под общ. ред. В. Г. Сорокина. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.

10. Еременко Л.А., Прыгаев А.К., Елагина О. Ю. Металловедение и термическая обработка сварных соединений. – М.: Логос, 2007. – 278 с.
11. Солнцев Ю.П., Ермаков Б.С., Слепцов О. И. Материалы для низких и криогенных температур. Энциклопедический справочник. – СПб.: Химиздат, 2007. – 296 с.
12. Солнцев Ю.П. Хладостойкие стали и сплавы. – СПб.: Химиздат, 2005. – 346 с.
13. Солнцев Ю.П. Титова Т. И. Стали для Севера и Сибири– СПб.: Химиздат, 2002. – 352 с.
14. Финкель В.М. Физика разрушения. – М: Металлургия, 1970. –376 с.
15. Новиков И.И., Розин К.М. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки.– М.: Металлургия, 1990.–336с.
16. Устиновщиков Ю.И., Банных О.А. Природа отпускной хрупкости сталей. – М.: Наука, 1984. – 240 с.
17. Солнцев Ю.П., Титова Т.И. Стали для Севера и Сибири. – СПб.: Химиздат, 2002. – 352 с.
18. Материалы для судостроения и морской техники: Справочник / Под ред. И. В. Горынина. В 2-х т. – СПб.: НПО «Профессионал», 2009. – Т. 1. –779 с.
19. Карзов Г.П., Марголин Б. З., Швецова В.А. Физико-механическое моделирование процессов разрушения. – СПб.: Политехника, 1993. – 393 с.
20. Ларионов В.П. Сварка и проблемы вязко-хрупкого перехода. – Новосибирск: Изд-во РАН, 1998.– 593с.
21. Потак М. Д. Высокопрочные стали. – М.: Металлургия, 1972. – 208 с.
22. Садовский В. Д. Структурная наследственность стали. – М.: Металлургия, 1973. – 205 с.
23. Вороненко Б. И. Водород и флокены в стали // МиТОМ. – 1997. – № 11. – С. 24–28.
24. Склюев П.В. Водород и флокены в крупных поковках. – М.: Машгиз, 1963. – 186 с.

25. Металловедение и термическая обработка стали: Справ. изд. 3-е изд. перераб. и доп. В 3-х т. Т. 3: Термическая обработка металлопродукции / Под ред. А. Г. Бернштейна. – М.: Металлургия, 1983. – 216 с.
26. Лившиц Л.С., Хакимов А.Н. Металловедение сварки и термическая обработка сварных соединений. – М.: Машиностроение. 1989. – 336 с.
27. Грабин В.Ф., Денисенко А.В. Металловедение сварки низко- и среднелегированных сталей. – Киев: Наукова думка, 1978. – 296 с.
28. Хайстеркамп Ф., Хулка К., Матросов Ю.И. и др. Ниобийсодержащие низколегированные стали. – М.: СП «Интермет Инжиниринг», 1999. – 94 с.
29. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1986. – 542 с.
30. Шоршоров М. Х., Белов В. В. Фазовые превращения и изменение свойств стали при сварке. – М.: Наука, 1972. – 249 с.
31. Могутнов Б.М., Томилин И. А., Шварцман А.М. Термодинамика сплавов железа. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
32. Кардонский В. М., Малкин В. И., Соколов И. Я.О механизме замедленного разрушения мартенситно-старееющих сталей// ФММ. – 1981. – Т. 51. -№5- С 1060-1065.
33. Усиков М.П. Структура и фазовые превращения твердых растворов внедрения на основе альфа-железа: автореф. докт. дис. –М., 1982.– 42 с.
34. Стародубов К. Ф., Касилов А. Н. Упрочнение стали при деформационном старении мартенсита // МиТОМ. – 1974. – № 1. – С. 58–60.
35. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман А.М. Термодинамика железоуглеродистых сплавов–М.: Металлургия, 1972.–328 с.
36. Разрушение. Т.6: Разрушение металлов. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1976. –496с.
37. Зотова А.О., Теплухина И.В. Исследование влияния термического старения на склонность к хрупкому разрушению корпусной стали с содержанием никеля 0,6–0,8% // Вопросы материаловедения. –2009.– №2(58).– С.24–32.

38. Астафьев А.А., Юханов В.А., Шур А.Д. Исследование кинетики термического старения и его влияние на склонность к хрупкому разрушению корпусных сталей // МиТОМ. –1988. –№2.–С. 13–15.
39. Марков С.И. Металловедческие основы производства заготовок высоконадежных элементов энергетических и трубопроводных систем //Диссертация в виде научного доклада на соискание ученой степени доктора технических наук. –М., 2013.–83с.
40. Максимович Г.Г., Мещерякова Т.Н., Третьяк И. Ю., Азбукин В.Г., Павлов В.Н. Длительная прочность и пластичность коррозионностойкой мартенситной стали 07Х16Н4Б при температурах 340–450°С // Проблемы прочности. – 1978. – №12.–С. 39–42.
41. Перкас М.Д., Струг Е.М., Русаненко В.В. и др. Исследование элинварных и механических свойств мартенситно-старееющей стали с двухфазной ($\alpha + \gamma$) структурой // ФМиМ. – 1987. Т63. Вып.2. С. 23–33.
42. Перакс М.Д., Кардонский В.М. Высокопрочностные мартенситно-старееющие стали. – М.: Металлургия. 1970. – 224 с.
43. Паршин А.М. Структура и радиационные распухания стали и сплавов. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 65 с.
44. Петрова Е.Ф., Шварцман Л.А. Влияние молибдена на выделение карбидной фазы в мартенситно-старееющей стали // МиТОМ. – 1975. – № 9. – С. 19–24.
45. Звягинцев А.В. Роль молибдена в пластичности мартенситно-старееющих сталей содержащих титан // ФММ. – 1971. – Т. 31. – С. 71–80.
46. Рахштадт А.Г. Пружинные стали и сплавы. - М.: Металлургия. 1980. - 480 с.
47. Еднерал А. Ф., Жуков О.П., Перкас М. Д. Изучение влияния кобальта на растворимость молибдена в железоникелевом мартенсите // ДАН СССР. – 1969. – Т. 194. – С. 828–830.
48. Бирман С. Л. Экономнолегированные стали. – М.: Металлургиздат, 1974. – 208 с.
49. Гуляев А.П., Карчевская Н.А. Мартенситное превращение в сплавах со старееющим мертенситом // МиТОМ. – 1964. – № 11. – С. 2–5.

50. Кардонский В. М., Перкас М. Д. Структурные изменения при старении мартенсита Fe–Ni–Ti сплава // ФММ. – 1965. – № 2. – С. 293–307.
51. Перкас М.Д. Влияние кобальта на старение мартенсита Fe-Ni-Mo сплавов // МиТОМ. – 1972. – № 12. – С. 2–5.
52. Перкас М.Д. Структура, свойства и область применения высокопрочных мартенситно-старееющих сталей //// МиТОМ. – 1985. – № 5. – С. 23-33.
53. Спиридонов В.Б. и др. Фазовый состав мартенситно-старееющей стали на основе композиции 00Н18К9М5Т // ФММ. – 1974. – № 4. – С. 876–882.
54. Перкас М.Д., Сницарь В. И. Влияние легирующих элементов на упрочнение мартенсита железо-никелевых сплавов при нагреве // ФММ. – 1984. – Т. 17. – № 3. – С. 14–18.
55. Еднерал А.Ф., Жуков О.П., Перкас М.Д. Влияние кобальта на старение сплавов Fe-Ni-W и Fe-Ni-Mo//МиТОМ. –1974. –№ 10. – С. 24–28.
56. Еднерал А.Ф., Перкас М.Д. Структурные изменения при старении Fe-Ni-Mo сплава // ФММ. – 1969. – Т. 29. – № 5. – С. 862–867.
57. Меньшикова Г.В., Шимилевич И.Л., Гетманская Г.Д. Влияние титана на механические свойства мартенситно-старееющей стали Н18К9М5Т // МиТОМ. – 1969. – № 4. – С. 2–5.
58. Попова Н.И. Влияние углерода на механические свойства мартенситно-старееющей стали Н18К9М5Т // МиТОМ. – 1972. – № 3. – С. 14–18.
59. Беляков Л.Н. Тепловая хрупкость мартенситно-старееющих сталей. // МиТОМ. – 1970. – № 7. – С. 6–10.
60. Перкас М.Д. О природе высокой пластичности мартенситно-старееющих сталей // МиТОМ. – 1965. – № 9. – С. 16–26.
61. Бодяко М.Н., Астапчик С.А., Ярошевич Г.Б. Мартенситно-старееющие стали. – Минск: Наука и техника, 1975. – 248 с.
62. Ревякина О.К., Беляков Л.Н. Термическая обработка крупных поковок и прутков из стали Н18К9М5Т // МиТОМ. – 1971. – № 12. – С. 18–22.
63. Kalish D. Thermal Embrittlement 18Ni Maraging Steel // Metal Trans. – 1971. – N 9. – P. 36–43.

64. Кондратов В.К., Скворцов А.И. Зависимость физико-механических свойств мартенситно-старееющих сталей от процесса старения // МиТОМ. – 1975. – № 9. – С. 18–21.
65. Перкас М.Д. и др. Влияние кобальта на старение мартенсита Fe–Ni–W сплавов // ФММ. – 1978. – Т. 45. – № 5. – С. 986–995.
66. Перкас М.Д., Кардонский В.М. Электронно-микроскопическое исследование старения Fe–Ni–Al сплава // МиТОМ. – 1966. – № 4. – С. 7–12.
67. Еднерал А.Ф. Структурные изменения при старении мартенсита Fe–Ni–Ti сплава // МиТОМ. – 1965. – № 9. – С. 31–34.
68. Вояков Л.Н., Никольская Б. Л., Рыжак С. Н. $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение в мартенситно-старееющей стали H18K9M5T // МиТОМ. – 1968. – № 6. – С. 26–32.
69. Иткин В.Н., Могутнов Б.М., Шварцман Л.А. Превращение при нагреве железоникелевого мартенсита // ДАН СССР. – 1965. – Т. 161. – С. 1073–1076.
70. Еднерал А.Ф., Перкас М.Д. Изучение кинетики старения мартенсита // ФММ. – 1970. – Т. 30. – № 2. – С. 416–425.
71. Спиридонов В.Б. Механизм упрочнения хромоникелевых мартенситно-старееющих сталей // МиТОМ. – 1971. – № 4. – С. 2–5.
72. Богачев И.А., Звягинцев Н.В., Могутнов Б.М. Исследования старения мартенсита Fe–Cr–Ni и Fe–Cr–Ni–Al сталей // ФММ. – 1969. – Т. 28. – С. 999–1006.
73. Паршин А.М., Васильков Н.Е. Структура, прочность и коррозионная стойкость хромоникелевых мартенситно-старееющих сталей и рациональные области их применения. – Л.: ЛДНТП, 1981. – 24 с.
74. Келли А., Никлсон Р. Дисперсионное твердение. – М.: Металлургия, 1966. – 300 с.
75. Кардонский В.М., Перкас М.Д. Высокопрочные мартенситно-старееющие стали // МиТОМ. – 1965. – № 6. – С. 2–15.
76. Богачев И.Н., Звягинцев Н.В., Могутнов Б. М. Исследование старения мартенсита // ФММ. – 1971. – Т. 31. – № 4. – С. 313–319.

77. Кардонский В.М., Перкас М. Д. Структурные изменения при старении мартенсита Fe–Ni–Ti сплава // ФММ. – 1965. – № 2. – С. 293–307.
78. Береснев Г.А. и др. Вязкость мартенситно-старееющих сталей МС-200 после старения // Труды Пермского политехнического института. – Пермь, 1972. – № 107. – С. 93–96.
79. Оленин М.И., Павлов В.Н., Быковский Н. Г., Бережко Б.И., Горынин В. И., Повышев И.А. и др. Влияние гомогенизации на повышение хладостойкости высокопрочной коррозионно-стойкой стали мартенситного класса марки 07X16H4Б // Труды Всероссийского форума «Изобретатели и инновационная политика России». – СПб.: Политехнический университет, 2010. – С. 226–232.
80. Зайцева Р.Д., Перкас М.Д. Факторы, влияющие на пластичность и вязкость мартенситно-старееющих сталей // МиТОМ. – 1975. – № 9. – С. 2–10.
81. Филиппов Г.А., Саррак В. И., Перкас М.Д. Явление замедленного разрушения мартенситно-старееющей стали // ДАН СССР. – 1977. – Т. 44. – № 6. – С. 1245–1247.
82. Кардонский В.М., Малкин В. И., Горбунова М.Б. О механизме замедленного разрушения высокопрочных мартенситно-старееющих сталей типа H17K10B10MT // МиТОМ. – 1970. – № 9. – С. 38–48.
83. Кардонский В.М., Малкин В.И., Соколов И. Я. О механизме замедленного разрушения мартенситно-старееющих сталей // ФММ. – 1981. – Т. 51. – № 5. – С. 1060–1065.
84. Макушкин Н.М. Полимеры в узлах трения и уплотнениях при низких температурах. – М.: Машиностроение, 1993. – 288 с.
85. Кардонский В.М., Горбунова Н.Б. Влияние остаточного аустенита на склонность к охрупчиванию при замедленной деформации недостаренных мартенситно-старееющих сталей // МиТОМ. – 1984. – № 3. – С. 53–55.
86. Тихомиров В.В., Шахназаров Ю.В., Панков А.Г. и др. Зависимость вязкости стали H178K9M5T при –196°С от количества и устойчивости остаточного аустенита при разрушении // ФММ. – 1971. – Т. 32. – № 5. – С. 641–646.

87. Беляков Л.Н. Исследование $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения в сталях Н19К9М5Т и Н25 при скоростном нагреве // МиТОМ. – 1976. – № 8. – С. 32–35.
88. Рыжак С.С. Некоторые закономерности фазовых превращений в стали 00Н18К9М5Т // МиТОМ. – 1972. – № 2. – С. 55–58.
89. Федорович В.А. Мартенситно-старяющие стали для упругих элементов // МиТОМ. – 1968. – № 10. – С. 49–51.
90. Лашко Н.Ф. Фазовый состав мартенситно-старяющих сталей // МиТОМ. – 1969. – № 10. – С. 26–29.
91. Зельдович В.И., Садовский В.Д. Исследование превращения и перекристаллизации мартенситно-старяющих сталей // ФММ. – 1972. – Т. 34. – № 3. – С. 518–528.
92. Фомина Е.А., Смирнова Л.В., Садовский В.Д. Влияние фазового наклепа на механические свойства мартенситно-старяющей стали ВКС-210 // ФММ. – 1971. – Т. 31. – № 6. – С. 1325–1375.
93. Берсенев Г.А., Ведерников Г.Ф., Жуков О.П. Высокопрочная мартенситно-старяющая сталь // МиТОМ. – 1968. – № 6. – С. 15–19.
94. Казенина А.Д., Филимонов Г.Н., Солаков Н.К. Влияние предварительной холодной пластической деформации на свойства мартенситно-старяющей стали // МиТОМ. – 1975. – № 9. – С. 15–18.
95. Васильева А.Г. Деформационное упрочнение закаленных конструкционных сталей. – М.: Машиностроение., 1981. – 231 с.
96. Алексеева Л.Е., Перкас М.Д., Саррак В.И. Повышение механических свойств стали Н18К9М5Т воздействием внешнего напряжения при старении // МиТОМ. – 1973. – № 12. – С. 15–19.
97. Detern K. Untersuchung des Auscheidungs. Verhaltens in Hochfesten Martenitaus-harteden NichelsTahlen // Archiv fur das Eisenhüttenwesen. – 1966. – Bd.37. – №7. – S.79–589.
98. Петухова Ж.П., Рахштадт А.Г., Каплун В.С. – Динамическое старение сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 222 с.

99. Flooreen S.H., Decher R.F. Heat Treatment of 18% Ni Maraging Steel //Transactions of American Society for Metals.–1962. –V.55. – № 2. –P.518–530.
100. Блантер М. Е., Ковалева Л. А., Тискович Н. Л. Комбинированная обработка мартенситно-старееющих сталей // МиТОМ. – 1959. – № 4. – С. 16–18.
101. Стародубов К.Ф., Касилов А.Н. Упрочнение стали при деформационном старении мартенсита //МиТОМ.– 1974. –№ 1. – С. 58–60.
102. Меськин В.С., Кирмалов Л.А. Упрочнение деформированием закаленных сталей //МиТОМ. –1963. –№ 4. –С. 20–25.
103. Орехов Н.Г., Певзнер Л.М., Тарантова А.С. и др. Деформационное старение высокопрочных сталей //МиТОМ. –1969. –№ 10. – С. 46–52.
104. Гуревич Я.Б., Дмитриев В.Н., Коняев Ю.С. и др. Исследование процесса деформационного старения мартенсита с использованием гидроэструзия // Физ. хим. обработка материалов. – 1963. – № 5. – С. 172–175.
105. Клейнер Л.М., Саррак В.И., Суворова С.О. и др. Процессы деформационного старения мартенсита //Повышение прочности конструкционной стали и сплавов. – М.: МДНТП, 1966. – С. 80–81.
106. Бабий Ю.И., Моисеев Р.Г., Кухляк Н.Л. К вопросу о механизме упрочнения закаленной стали при деформационном старении /Физ. хим. механ. матер. –1970. –Т. 6. –№ 1. – С. 100–102.
107. Бабич В.К., Гуль Ю.Н., Долженков И.Е. Деформационное старение стали. – М.: Металлургия, 1972. – 320 с.
108. Саррак В.И., Суворова С.О., Энтин Р.И. Отпуск под нагрузкой конструкционных сталей //ФММ. –1970. –Т. 39. –№ 6. – С. 1221–1225.
109. Чернявская С.Г., Красникова С.И., Суламенко А. В. Изменение дельта-феррита в стали 1Х16Н4Б при гомогенизации // МиТОМ. – 1972. – № 9. – С. 66–67.
110. Смирнов М.А., Малинов Л.С., Коротич И.К. и др. Влияние пластической деформации на кинетику старения и свойства малоникелевой мартенситно-старееющей стали //ФММ. – 1977. –Т. 43. –№ 6. – С. 1242–1248.

111. Масюткин В.А., Шахназаров Ю.В. Влияние деформации на свойства мартенситно-старееющей стали 04X14K13H4M3T //МиТОМ. –1978. –№12. – С.32–35.
112. Алексеева Л.Е., Саррак В.И., Суворова С.О. Отпуск под напряжением закаленной стали //Проблемы металлов и физика металлов. –1972. –№ 4. – С. 182–190.
113. Гиндин И.А., Неклюдов И.М. Физика программного упрочнения. – Киев: Наукова думка, 1980. – 181 с.
114. Пастухова Ж.В. Применение динамического старения для повышения надежности изделий из коррозионно-стойких мартенситно-старееющих сталей //Методические рекомендации краткосрочного семинара (26–27 ноября 1985 г.). –ЛДНТП, 1987. – С. 15–18.
115. Энтин Р.И., Гиндин И.А., Саррак В.И. Влияние программного нагружения на механические свойства конструкционных сталей //ФММ. –1970. –Т. 29. –№ 6. – С. 1215–1220.
116. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М.: Металлургия, 1973. – 534 с.
117. Энгель Л., Клингеле Г. Растровая электронная микроскопия. Разрушение. Справочник. М: Металлургия, 1986. – 230 с.
118. Андреев А.П., Васильев В.Ю., Дарьин А.В., Зимин В.И., Минкевич Ю.М., Парамонов П.М. Конструкции транспортных контейнеров // Труды ЦКТИ. – 1977. – Вып. 142. – С. 10–26.
119. Быковский Н.Г., Филимонов Г.Н., Курсевич И.П., Лапин А.Н., Оленин М.И., Мартынихина Н.И. Влияние облучения в процессе эксплуатации на материалы контейнеров для транспортировки и длительного хранения ОЯТ в условиях Крайнего Севера // Тезисы докладов конференции «Проблемы реакторного материаловедения транспортных ЯЭУ». – Дмитровград: ФГУП «ГНЦ РФ НИИАР», 2004. – С. 114–125.

120. Перкас М.Д., Струг Е.М., Русаненко В.В. и др. Исследование элинварных и механических свойств мартенситно-старееющей стали с двухфазной ($\alpha + \gamma$) структурой // ФМиМ. – 1987. Т63. Вып.2. С. 23–33.
121. Методика расчета на сопротивление хрупкому разрушению силовых элементов металлобетонных контейнеров и определение требований к материалам. Руководящий документ. РД 95 10559-2000. – СПб.: ЦНИИ КМ "Прометей" 2000. – 49 с.
122. Гуськов В.Д. Опыт создания металлобетонных контейнеров для хранения и транспортировки ОЯТ ядерных энергетических установок // Ядерная и радиационная безопасность России. М.: ФГУП ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С 95-113.
123. Филимонов Г.Н., Стольный В.И., Оленин М.И., Быковский Н.Г., Мартынихина Н.И., Новикова В.В. Разработка и промышленное освоение технологии производства листов из низколегированных сталей // Вопросы материаловедения. – 2004. - №3(39) – С. 28-33.
124. Гусев Л.Б., Ершов Г.А. Методология, теория и практика комплексного обеспечения безопасности судовых энергетических установок // Морская технология. – 1996. – № 2.– С. 2–4.
125. Азбукин В.Г., Горынин В.И., Павлов В.Н. Перспективные коррозионно-стойкие материалы для оборудования и трубопроводов АЭС. – СПб.: ЦНИИ КМ « Прометей», 1997. –118 с.
126. Бескорвайный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов // Учебник для вузов. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 704 с.
127. Петухова Ж.П., Рахштадт А.Г., Каплун В. С. – Динамическое старение сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 222 с.
128. Горынин И.В., Карзов Г.П., Бережко Б.И., Быковский Н.Г., Оленин М.И., Калиничева Н.В. Новая сталь для контейнеров с ОЯТ // Безопасность окружающей среды. – 2008. – № 4. – С. 52–55.

129. Быковский Н.Г., Потапов В.В., Оленин М.И., Володин С.И., Баранов А.В. и др. Хладостойкая сталь для силовых металлобетонных контейнеров атомной энергетики // Патент РФ № 2259419. Опубликовано 27.08.2005. Бюл. № 24.
130. Стольный В.И., Быковский Н.Г., Оленин М.И. и др. // Труды XVI международной научно-технической конференции «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов и конструкций». –СПбГУН ИПТ, 2010. – С. 235–236.
131. Карзов Г.П., Бережко Б.И., Быковский Н. Г., Оленин М.И., Стольный В. И. и др. Способ производства листов // Патент РФ № 2394108. Опубликовано 10.07.2010. Бюл. № 19.
132. Оленин М.И., Бережко Б.И., Быковский Н.Г., Романов О.Н., Сергеев Ю. В. и др. Способ производства поковок из низкоуглеродистых феррито-перлитных сталей // Патент РФ № 2415183. Опубликовано 10.03.2011. Бюл. № 7.
133. Оленин М.И., Бережко Б. И., Быковский Н. Г., Стольный В.И., Михайлов-Смольняков М.С. Способ термической обработки листового проката из низкоуглеродистой феррито-перлитной стали // Патент РФ. № 2414517. Опубликовано 20.03.2011. Бюл. № 8.
134. Завьялов А.С. Фазовые превращения в железоуглеродистых сплавов. – Л.: Судпромгиз, 1948. – 214 с.
135. . Филимонов Г.Н. Высоконадежные материалы для судовых валопроводов //в книге - По пути созидания. – СПб: ЦНИИ КМ «Прометей», 1999. – С. 161–185.
136. Металловедение и термическая обработка стали и чугуна / Под ред. Н.Т. Гудцова, М. Л. Бернштейна, А. Г.Рахштадта. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1956. – 1204
137. Меськин В.С. Научные основы легирования сталей.– М.: Металлургиздат, 1964. – 684 с.

138. Устиновщиков Ю.И. Вторичное твердение конструкционных легированных сталей.– М.: Metallurgy, 1982.– 128с.
139. Оленин М.И., Быковский Н.Г., Бережко Б.И., Калиничева Н.В., Евдокимова Н.В., Лебедева Н.В. Способ термической обработки полуфабрикатов из низкоуглеродистых феррито-перлитных сталей// Патент РФ № 2373292. Опубликовано 20.11.2009. Бюл. №32.
140. Оленин М. И., Бережко Б. И., Быковский Н. Г., Стольный В.И., Михайлов-Смольняков М. С. Способ термической обработки листового проката из низкоуглеродистой феррито-перлитной стали // Патент РФ. № 2414517. Опубликовано 20.03.2011. Бюл. № 8.
141. Рыкалин Н.Н. Расчеты тепловых процессов при сварке. – М.: Машгиз, 1951. – 296 с.
142. Земзин В.Н., Шрон Р. З. Термическая обработка и свойства сварных соединений. – Л.: Машиностроение, 1978. – 367 с.
143. Козлов Р.А. Сварка теплоустойчивых сталей. – Л.: Машиностроение, 1986. – 160 с.
144. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сплавов. – Челябинск: Metallurgy, 1988. – 656 с.
145. Новиков В.Ю. Физические и механические свойства металлов. – М.: МИСиС, 1976. – 96 с.
146. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. – М.: Metallurgy, 1986. – 480 с.
147. Фиргер И.В. Термическая обработка сплавов. – М.: Машиностроение, 1982. – 208 с.
148. Тимофеев Б.Т. Некоторые особенности усталостной прочности сварных соединений в атомной энергетике // Труды 10-й научной конференции «Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования атомных электростанций». – 2008. – Т. 2. – С. 224–261.

149. Когаев В.П., Махутов Н.А., Гусенков А.П. Расчеты деталей машин и конструкций на прочность и долговечность: Справочник – М.: Машиностроение, 1985. – 224 с.
150. Винокуров В.А. Отпуск сварных конструкций для снятия напряжений. – М.: Машиностроение, 1973. – 213 с.
151. Гудремон Э. Специальные стали. М.: Металлургия, 1966. – Т. 2. – 1274 с.
152. Оленин М.И., Быковский Н.Г., Горынин В. И, Скутин В.С., Лебедева Н. В. Повышение хладостойкости зоны термического влияния сварных соединений из низкоуглеродистых кремнемарганцевых сталей // Труды 11-й научной конференции «Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования атомных электростанций». – СПб, 2010. – С. 97–109.
153. Паршин А.М., Бардин В. А., Колосов И.Е., Оленин М.И., Криворук М.И., Теплухин В.Г. Пути создания особо чистой аустенитной коррозионно-стойкой свариваемой стали // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Термоядерный синтез. – М.: Российский научный центр «Курчатовский институт», 1993. – Вып. 1–2. – С. 21–28.
154. Оленин М.И., Горынин В.И., Быковский Н. Г., Маркова Ю.М., Скутин В.С. Оптимизация режима термической обработки сварных соединений из стали марки 09Г2СА-А // Вопросы материаловедения. – 2011.– № 2(66). – С. 18–29.
155. Оленин М.И., Быковский Н.Г., Бережко Б.И., Калиничева Н. В., Евдокимова Н.В., Лебедева Н.В., Могиленец М. В. Пути повышения хладостойкости экономнолегированной кремнемарганцевой стали марки 09Г2СА-А // Труды 10-й научной конференции «Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования атомных электростанций». – 2008. – Т. 2. – С. 327–334.
156. Рыбин В.В., Филимонов Г. Н., Оленин М.И., Быковский Н.Г., Щербинина Н. Б. и др. Способ термической обработки сварных соединений из низко-

- углеродистых феррито-перлитных сталей // Патент РФ № 299252. Опубликовано 20.05.2007. Бюл. № 14.
157. Перкас М.Д., Кардонский В.М. Высокопрочностные мартенситно-старяющие стали. – М.: Металлургия, 1970. –224 с.
158. Оленин М.И., Горынин В.И., Федосеев М.А. Некоторые аспекты повышения хладостойкости сталей перлитного класса//Вопросы материаловедения.– 2013.– №2(74).– С.5–12.
159. 159. Смирнов В.И., Сопочкин Г.Г., Тюбин Н.И. Исследование возможности повышения служебных характеристик крепежной стали марок 36Х2Н2МФА и 38ХНЗМФА// Судостроительная промышленность. Сер.:Металловедение, металлургия. – 1987. –Вып.5. –С.57–63.
160. Пигрова Г.Д. Влияние длительной эксплуатации на карбидные фазы в Cr-Mo-V сталях//Металловедение и термическая обработка металлов. –2003. – №3. –С. 6–9.
161. 162. 166. Пигрова Г.Д., Коркка С.И. Образование карбидных фаз в стали 34ХН1М в процессе отпуска при 550–700°С // Металловедение и термическая обработка металлов. –1991. – № 1. – С. 19–21.
162. Горынин В.И., Оленин М.И., Хлямков Н.А., Тимофеев Б.Т. Метод трансформации карбидной фазы – фактор повышения сопротивляемости хрупкому разрушению конструкционных сталей//Вопросы материаловедения. – 2013.– №1(73).– С.7–19.
163. Оленин М.И., Горынин В.И., Марголин Б.З., Федосеев М.А. Стабилизация структуры как фактор повышения сопротивляемости хрупкому разрушению реакторной стали марки 15Х2МФА //Вопросы материаловедения.– 2014.– № 4(80).– С.5–12.
164. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа. –М., Металлургия, 1984. –207 с.
165. Кораблев В.А., Устиновщиков Ю.И., Хацкелевич И.Г. Охрупчивание хромистых сталей при образовании специальных карбидов// Металловедение и термическая обработка металлов. –1975. –№1. –С. 16–19.

166. Пигрова Г.Д., Коркка С.И. Образование карбидных фаз в стали 34ХН1М в процессе отпуска при 550–700°C//Металловедение и термическая обработка металлов.–1991.– №1. – С.19–21.
167. Хрестоматия и специальные вопросы металловедения / Под ред. А.М. Паршина, А.Н. Тихонова. – СПб: Изд-во СПбГТУ, 1998. – С. 304.
168. Азбукин В.Г., Горынин В.И., Павлов В.Н. Перспективные коррозионно-стойкие материалы для оборудования и трубопроводов АЭС. –СПб.: ЦНИИ КМ «Прометей», 1997. –118 с.
169. Оленин М.И., Горынин В.И., Быковский Н.Г., Лебедева Н.В., Маркова Ю.М., Васильева Н. А. Повышение хладостойкости сварных соединений из феррито-перлитной стали марки 09Г2СА-А за счет оптимизации режима полесварочного отпуска // Труды XVI международной научно-технической конференции «Проблемы ресурса и безопасности эксплуатации материалов и конструкций». – СПб.: СПбГУН и ПТ, 2010. – С. 99–103.
170. V. I. GoryniV I, Olenin M. I., Khlyamkov N. A., and Timofeev B. T. A Carbide Phase Transformation Method as a Factor of High Brittle-Fracture Resistance of Constructional //Steels Inorganic Materials: Applied Research, 2014, Vol. 6, No. 6, pp. 545-553.
171. Новиков И.И, Строганов Г.Б., Новиков А.И. Металловедение, термообработка, и рентгенография.- М.: МИСИС .1994.-480с.
172. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. - М.: Машиностроение. 1976. – 256с.
173. Ляхович Л.С. Химико-термическая обработка металла и сплавов. М.: Металлургия, 1981. - 424с.
174. Горынин В.И. Оленин М.И. Пути повышения хладостойкости сталей и сварных соединений. - С-Пб.: Издат-во Политехнический университет.2017.-333с.

175. Оленин М.И, Горынин В.И. Влияние среднетемпературного дополнительного отпуска на глубину азотированного слоя деталей из стали 38Х3М1Ф1А // Вопросы материаловедения. – 2017. – № 4(92) . – С. 13–25.
176. Филимонов Г.Н. Создание и совершенствование материалов для крупногабаритных изделий машиностроения - С-Пб.: Издат-во Политехнический университет.2012.-169с.
177. Патент РФ № №2574944. Способ химико-термической обработки деталей из сталей мартенситного класса //Оленин М.И., Горынин В.И., Бережко Б.И., Филимонов Г.Н., Ованесьян К.К., Фадеев А.Н. Опубликовано 10.03.2016г. Бюл. № 4.
178. Оленин М.И, Горынин В.И., Бережко Б.И., Ховратович И.М., Пташник А.В. Некоторые аспекты при исследовании коррозионных процессов на крепежных деталях из стали марки 25Х1МФ после азитирования// Вопросы материаловедения. – 2018. – № 1(93) . – С. 13–25.
179. Патент РФ № №2607505Способ термодиффузионного цинкования сталей бейнитного класса с одновременным повышением их хладостойкости обработки деталей из сталей мартенситного класса //Оленин М.И., Горынин В.И., Бережко Б.И., Кабанов Е.Б., Ованесьян К.К. Опубликовано 10.03.2016г. Бюл.№ 4.
180. Лашко Н.Ф. Физико-химический анализ сталей и сплавов. – М.: Металлургия, 1972. – 315 с.
181. Лашко Н.Ф., Еремин Н.И. Фазовый анализ и структура аустенитных сталей. – М.: Машгиз, 1957. – 236 с.
182. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.Н. Рентгеноструктурный анализ. – М.: Металлургия, 1970. – 234 с.
183. Апаев Б.А. Фазовый магнитный анализ сплавов. – М.: Металлургия, 1976.– 281с.
184. Соколов И.А., Уральский В.И. Остаточные напряжения и качество металлопродукции. – М.: Металлургия, 1981. – 78 с.

185. Лашко Н.Ф. Физико-химический анализ сталей и сплавов. – М.: Metallurgy, 1972. – 315 с.
186. Паршин А.М., Оленин М.И. Упрочнение и охрупчивание мартенситно-старееющих сталей // Материалы краткосрочного семинара. Оптимизация структуры и свойств в свете реализации программы и интенсификация – 90. –Л.: ЛДНТП, 1990. – С. 12–15.
187. . Peters D.T., Cupp C. R. The Kinetics of Aging Reactions in 18 Pct Ni Maraging Steels // TASM.–1966. –V. 236. –P. 1420–1429.
188. Оленин М.И., Колосов И.Е., Новиков Е.В. Влияние кинетики старения на упрочнение и охрупчивание мартенситно-старееющих сталей // Тезисы докладов V Межгосударственного семинара «Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов». – СПб.: СПбГТУ, 1993. – С. 53.
189. Кардонский В.М. Кинетика образования аустенита в мартенситно-старееющих сталях //ФММ. –1976. –Т. 42. –№ 3.– С. 594–600.
190. Оленин М.И., Павлов В.Н., Быковский Н.Г., Осипова И.С., Башаева Е.Н. и др. Влияние гомогенизации на хладостойкость высокопрочной коррозионно-стойкой стали марки 07X16H4B // Вопросы материаловедения. – 2009. – № 2 (58). – С. 33–37.
191. Mott N.F. Discussion on Theory of age-Hardening //Journ of Inst. Metals. – 1937. – V. 60. – N. 1. – P. 297-268/
192. Лашко Н.Ф., Заславская Л.В., Никольская В.Л., Соловьева Г.Г. Фазовый состав, структура и свойства мартенситно-старееющей стали X14K9H9M5// МиТОМ. – 1974. – № 10. – С. 39-42.
193. Кардонский В.М. Кинетика образования аустенита в мартенситно-старееющих сталях //ФММ. –1976. –Т. 42. –№ 3.– С. 594–600.
194. Багаряцкий Ю.А., Тяпкин Ю.Д. Дополнительные структурные данные о распаде пересыщенных твердых растворов титана в никеле и хrome //Кристаллография. –1960. –Т. 5. – Вып. 6. – С. 886–895.

195. Оленин М.И., Колосов И.Е., Богданов Е.Н., Образцова М.Н. Природа упрочнения и охрупчивания мартенситно-старееющих сталей // Материалы межвузовской НТК: Строение и механические свойства металлических материалов. – Л.: 1990. – С. 58–60.
196. Паршин А.М., Разуваева И.Н., Ушков С.С. Структура, прочность и пластичность β -сплавов титана и рациональные области его применения. – Л.: ЛДНТП, 1973. – 28 с.
197. Курсевич И.П., Колосов И.Е., Виноградова Н.В. Природа отрицательной ползучести аустенинитных дисперсионно-твердеющих сталей и сплавов //Труды ЛПИ. –№ 379. –1981. – С. 20–26.
198. Васильков Н.Б., Паршин А.М. Физические аспекты охрупчивания и коррозионного растрескивания нержавеющей мартенситно-старееющих сталей //Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Термоядерный синтез. – 1986. – Вып. 3. – С. 48–53.
199. . Оленин М.И., Образцова М.Н., Пухонто И.Я., Капитонова Н.П. Компенсация отрицательной ползучести как фактор повышения размерной точности изделий из мартенситно-старееющих сталей //Авиационная промышленность. –1991. –№ 9. – С. 39–41.
200. Анастасиади Г.П., Сильников М.В. Неоднородность и работоспособность стали. – СПб.: Издательство «Полигон». – 2002. – 624 с.
201. Мелехов Р.К., Азбукин В.Г., Павлов В.Н. Оценка трещиностойкости мартенситных сталей в горячем растворе NaCl // ФХММ. – 1976. – Т. 12. – № 3. – С. 107–109.
202. Arwidson S., Baggstrom G., Hellner I. New steels for power industry // Stainless Steels. – 1969. – N. 1. – P. 10.
203. Сагарадзе В.В. Структурный механизм $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения и свойства фазонаклепанного аустенита // Высокопрочные немагнитные стали. – М.: Наука, 1978. – С. 21–31.
204. Азбукин В.Г., Воронина Е.В., Данилова А.Н., Пригода В.В. Рентгеноструктурные исследования изменения фазового состава стали марки 07X16H4Б

- и 05X10H5M2 после низкотемпературных нагревов // Вопросы судостроения. Сер.: Металловедение. – М.: Металлургия, 1983. – Вып. 38. – С. 10–16.
205. Чернявская С.Г., Красникова С. И., Суламенко А.В. Изменение дельта-феррита в стали 1X16H4Б при гомогенизации // МиТОМ. – 1972. – № 9. – С. 66–67.
206. Бескорвайный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов: Учебник для вузов. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 704 с.
207. Лашко Н.Ф., Еремин Н.И. Фазовый анализ и структура аустенитных сталей. – М.: Машгиз, 1957. – 236 с.
208. Оленин М.И., Павлов В.Н., Быковский Н.Г., Осипова И.С., Башаева Е.Н. и др. Разработка режимов термической обработки материалов крепежных элементов, используемых в контейнерах для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива // Вопросы материаловедения. – 2010. – № 1(61). – С. 25–31.
209. Быковский Н.Г., Потапов В.В., Володин С.И., Горячева Л.А., Повышев И. А., Потапов В.В. и др. Сталь для крепежных элементов паросилового оборудования судовых и атомных энергетических установок // Патент РФ № 2224043. Опубликовано 20.02.2004. Бюл. № 5.
210. Конструкционные материалы: справочник / Под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1990. – 688 с.
211. Оленин М.И., Павлов В.Н., Быковский Н.Г., Осипова И.С., Башаева Е.Н. и др. Разработка режимов термической обработки материалов крепежных элементов, используемых в контейнерах для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива // Вопросы материаловедения. – 2010. – № 1(61). – С. 25–31.
212. Справочник по уплотнительным устройствам судовых систем. – Л.: Судостроение, 1979. – 256 с.

213. Гетьман А.А., Оленин М.И. Разработка новых конструкций, технологий и материалов для повышения ресурса и ремонтпригодности корабельных систем и трубопроводов// Сб. трудов международной научно-технической конференции ЦНИИ им. академика А.Н. Крылова ISC-98. СПб, 1998. – С. 347–352.
214. Оленин М.И. Повышение безотказности и ремонтпригодности корабельных систем и трубопроводов на основе разработки новых конструкций материалов, технологий// Сб. трудов Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 200-летию образования училища корабельной архитектуры –Высшего военно-морского инженерного училища им. Ф. Э. Дзержинского. – СПб.: ВВМУ им. Ф.Э. Дзержинского., 1998.– С. 246–248.
215. Кормилицын Н.Ю., Голосов А.И., Оленин М.И. и др. Разработка новых конструкторско-технологических решений по повышению долговечности и ремонта корабельных систем и устройств НАПЛ/ Под ред. Кормилицына Ю. Н. // Проблемы проектирования и эксплуатации подводных лодок. – СПб.: ВМИИ, 2002. – С. 203–216.
216. . Арматура ядерных энергетических установок//Д.В. Гуревич, В.В Ширяев, И.Х. Пайкин и др.– М.: Атомиздат, 1978. – 352 с.
217. Макаров Г.В. Уплотнительные устройства. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, 1973. – 232 с.
218. Батырев А.Н., Кошеверов В.Д., Лейкин О.Ю. Корабельные ядерные энергетические установки зарубежных стран. – СПб.: Судостроение, 1994. – 336 с.
219. Бабкин В.Т., Зайченко А.А., Александров В.В. и др. Герметичность неподвижных соединений. – М.: Машиностроение, 1977. – 120 с.
220. Справочник по материалам, применяемым в судостроении / Сост. Чегодаев Д.Д., Захаренко С. Е., ЦНИИ им. акад. А.Н. Крылова. – Л.: Судостроительная литература, 1949. – 196 с.
221. Рот А. Вакуумные уплотнения. Пер. с англ. – М.: Энергия, 1971. – 464 с.

222. Демкин Н.Б. Контактное шероховатых поверхностей. – М.: Наука, 1970. – 227 с.
223. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия. Пер. с англ. / Под ред. Р.В. Гольдштейна. – М.: Мир, 1989. – 510 с.
224. Оленин М.И., Богданов Е.Н., Краюхин В.О., Федоров И.И., Андреев В.В., Воронин Б.А. Штамп для изготовления цилиндрических деталей с фланцами//Патент РФ № 1832585. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений 13.01.1993.
225. Оленин М.И., Гринченко А.И., Григорьев Ю. П., Юдкин М.И., Пухонто И.Я. Затвор // А.с. СССР № 951921. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений 14.03.1982.
226. Тимошенко К.Д., Минаев В.Н., Гордиенко С.Я. Приборы контроля и регулирования температуры с термобиметаллическими дисками. – М.: Машиностроение, 1982. – 112 с.
227. Медведев М.И., Лоскутов П.А. Ратнер А.Г. Бесшовные трубы. – М.: Металлургия, 1975. – 95 с.
228. Столетний М.Ф., Клемперт Е.Д. Точность труб. – М.: Металлургия, 1975. – 184 с.
229. Ракошин Г.С., Кузьминцев В.Н. Машинная правка проката поковок и деталей. –М.: Высшая школа, 1983. – 199 с.
230. Семенов Ю.И. Правка профилей и труб давлением. – М.: Металлургия, 1972. – 284 с.
231. Жигулин А.П., Гуслякова Г.П., Елькин А.Б. и др. Долговечность деталей подвергнутых правке //МИТОМ. –1980. –№9. – С. 28–30.
232. Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 263 с.
233. Паршин А.М., Чашников Д.И. Сверхпластичность и длительная сверхпластичность металлов и сплавов. – Л.: ЛДНТП. 1975. – 35 с.
234. Гуляев А.П. Сверхпластичность стали. – М.: Металлургия, 1982. – 56 с.

235. Паршин А.М., Пухонто И.Я., Оленин М.И., Кузнецов Н.А., Смирнов А.М. Способ термической правки трубчатой заготовки //А.с. СССР №1452126. Опубликовано 30.04.1990. Бюл. №16.
236. Лебедев Т.А., Оленин М.И. Термическая правка труб из мартенситно-старееющих сталей //МиТОМ. –1985. – № 10. –С. 46–47.
237. Григорьев Ю.П., Гринченко А.И., Оленин М.И., Пухонто И.Я., Рuzгуляев А.А. Способ термической правки трубчатой заготовки //А.с. СССР № 945203. Опубликовано 23.07.1982. Бюл. №27.
238. Оленин М.И., Григорьев Ю.П., Разгуляев А.А., Пухонто И.Я., Цимбал И.Р. Устройство для термической правки изделий //А.с. СССР № 1018984. Опубликовано 23.05.1983. Бюл. №19.
239. Оленин М.И., Богданов Е.Н., Комаров Л.Н. Устройство для термической правки изделий //А.с. СССР № 1014283. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений 21.12.1982.
240. Колосов И.Е., Оленин М.И. Правка и калибровка изделий из мартенситно-старееющих сталей //Сборник трудов. Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов. – СПб.: СПбГТУ, 1996. – С. 102–109.
241. Оленин М.И., Григорьев Ю.П. Способ термической правки нагартованных труб // А.с. СССР № 10893643. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений 01.12.1983.
242. . Оленин М.И. Применение фазовой сверхпластичности для правки тонкостенных изделий из мартенситно-старееющих сталей//Технология машиностроения.–2012.–№10.–С. 8–10.
243. Григорьев Ю.П., Гринченко А.И., Оленин М.И., Пухонто И.Я., Разгуляев А.А. Способ правки изделий из мартенситно-старееющих сталей //А.с. СССР №893325. Опубликовано 30.12.1981. Бюл. №48.
244. Оленин М.И., Гринченко А.И., Григорьев Ю.Т., Пухонто И.Я. Уплотнение высокотемпературного аппарата//А.с. СССР № 994834. Опубликовано 07.02.1983. Бюл. №5.

245. Оленин М.И., Павлов В.Н., Быковский Н.Г., Бережко Б.И., Горынин В.И., Повышев И.А. и др. Влияние гомогенизации на повышение хладостойкости высокопрочной коррозионно-стойкой стали мартенситного// Труды Всероссийского форума «Изобретатели и инновационная политика России» / Под ред. Ю. Г. Попова и А. Г. Семенова. – СПб.: Политехнический университет, 2010. – С. 226–232.
246. Оленин М.И., Шмаков Л.В., Денисов С.Г., Литвинов В.В, Каштанов А.Д., Степанов В.В. Результаты научно-исследовательских работ по обеспечению радиационно-экологической безопасности транспортировки радиоактивных отходов атомной энергетики// Труды X Международной конференции «Экология и развитие общества». – СПб.: МАНЭБ, 2007.– С. 239–241.
247. Gorynin V.I., Kondrat'ev S. Yu., Olenin M.I. Raising the resistance of pearlitic and martensitic steels to brittle fracture under thermal action on the morphology of the carbide phase// Metal Science and Heat Treatment. – 2014. – Vol.55. – Nos.9–10, January.–P. 533–539.
248. Карзов Г.П., Быковский Н.Г., Ованесьян К.К., Оленин М.И., Калиничева Н.В., Васильева Н.А. Материаловедческие аспекты освоения производства изделий атомной техники из сталей марки 09Г2СА-А //Вопросы материаловедения.– 2014.– № 4(80).– С. 13–25.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
«СЕВЕРНОЕ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ»

ОАО «ПО «Севмаш», Архангельское шоссе, д. 58, г. Северодвинск, Архангельская обл., 164500; телефон: (818-4) 50-47-17, факс: (818-4) 58-02-19; телекс: 276183 GROM RU, e-mail: smpr@sevmash.ru, для телеграмм: «Гранит», ОКПО 07542856, ОГРН 1082902001401, ИНН/КПП 290205909/1997850001

16.12.2011 № 54.211428
на № _____ от _____

В диссертационный совет
ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»
Г.М. Орловой
Ул. Шпалерная, 49,
191015, г. Санкт-Петербург,
Россия

Акт внедрения

докторской диссертационной работы М. И. Оленина
на тему: «Разработка научно-технологических основ термической
обработки хладостойких перлитных и мартенситных сталей для
ответственных конструкций атомной техники».

Настоящий акт составлен о том, что основные результаты
диссертационной работы М.И. Оленина внедрены на предприятии при
проведении термической обработки сварных конструкций и крепёжных
изделий при изготовлении более 75 металлобетонных контейнеров для
перевозки и длительного хранения отработанного ядерного топлива.

С уважением,

Главный металлург
Начальник ОГМет

В.А. Кононов

Гусельникова Т.М.
50-46-22



Сертифицировано

Вх. №	3461	Исполнено ДЕЛО
26.12.2011		
Основн.	1	
Прил.		

Балтийский ЗАВОД

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

Отд.100 СЛУЖБА ГЛАВНОГО МЕТАЛЛУРГА

№100-11/190 от 12.12.11



УТВЕРЖДАЮ
Главный металлург

Ф.Г. Широкий

12 2011г.

АКТ

внедрения диссертационной работы

М.И. Оленина на тему: «Разработка научно-технологических основ термической обработки хладостойких перлитных и мартенситных сталей для ответственных конструкций атомной техники»

Настоящий акт составлен комиссией в составе зам. главного металлурга Мурзина Е.С., руководителя группы Смирновой Г.Н., инженера-технолога Курчакова С.С. о том, что основные результаты диссертационной работы М.И. Оленина внедрены при проведении термической обработки для снятия напряжений сварных конструкций из хладостойких сталей 09Г2С и 09Г2СА-А для изделий АЭС: загрузочное устройство ХОЯТ-2, устройство локализации расплава ПВИЕ-2541, ферма опорная АМ101.

В результате проведения термической обработки установлено:

1. Отклонения по геометрии конструкций не превышают допустимых пределов.
2. Механические свойства основного металла и сварных швов удовлетворяют техническим требованиям чертежа.

Зам. главного металлурга

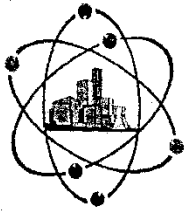
Е.С. Мурзин

Руководитель группы

Г.Н. Смирнова

Инженер-технолог

С.С. Курчаков



ЗАО «Энерготекс»

307250 г. Курчатов Курской обл. Промышленная зона а/я 67 ИНН 4634000079
 Р/с 40702810300900000009 в Курчатовском отд. доп.офис ОАО Курскпромбанка
 г.Курск к/с 30101810800000000708 БИК 043807708 ИНН банка 4629019959
 ОКПО 11101543; ОКОНХ 14112, 61110, 61124
 Телефон: (47131) 5-33-56, 2-18-03, 2-18-06 Факс: (47131) 4-96-12, 2-18-05
 E-mail: zao_energotex@mail.ru, zao-energotex@yandex.ru



УТВЕРЖДАЮ
 Директор ЗАО «Энерготекс»
 А.В.Сорокин
 12 2011г.

АКТ

Внедрения результатов и Основных положений по диссертационной работе на соискание учёной степени доктора технических наук М.И.Оленина.

На тему: «Разработка научно-технологических основ термической обработки хладостойких перлитных и мартенситных сталей для ответственных конструкций атомной техники»

Представленный акт составлен в том, что основные результаты и положения диссертационной работы М.И. Оленина использованы при изготовлении контейнеров для перевозки и длительного хранения отработанного ядерного топлива на ЗАО «Энерготекс» в период с 2002 года по настоящее время. За этот период были проведены рекомендованные диссертантом режимы отпуска сборок контейнеров, а также внедрены новые режимы термической обработки заготовок для крепёжных изделий. Была произведена термическая обработка 150 сборок, изготовлено 50 единиц оборудования.

Зам директора по техническим вопросам

В.П. Пелиух.

Главный технолог

В.М. Фомцов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
РЕЗУЛЬТАТЫ ПРЕЗЕНТАЦИЙ РАБОТЫ НА
МЕЖДУНАРОДНЫХ ВЫСТАВКАХ



V Московский международный
салон инноваций и инвестиций

ДИПЛОМ

Награждается

Золотой медалью

ФГУП ГНЦ РФ ЦНИИ КМ «Прометей»

за разработку

Сталь для высоконадежного контейнерного
оборудования по хранению и
транспортировке отработавших ядерных
материалов

Министр образования и науки
Российской Федерации

А.А. Фурсенко

Москва, ВВЦ, 15–18 февраля 2005 года



ПЕТЕРБУРГСКАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ ЯРМАРКА

КОНКУРС

**ЛУЧШИЙ ИННОВАЦИОННЫЙ ПРОЕКТ
И ЛУЧШАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА ГОДА**

ДИПЛОМ

I СТЕПЕНИ

(с вручением золотой медали)

награждается

**ФГУП «ЦНИИ Конструкционных материалов «Прометей»
г. Санкт-Петербург, Россия**

Олеини Михаил Уванович

за разработку

Способ производства листов из хладостойкой стали

в номинации

**Лучшая инновационная разработка в области
энергосберегающих технологий**

Председатель НТС
при Правительстве Санкт-Петербурга,
академик РАН В.А. Глухих

15 – 17 марта 2011

Санкт-Петербург



