

СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ И КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ СТАЛИ С ПОВЫШЕННЫМИ ПРОЧНОСТНЫМИ И КОРРОЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ АТОМНОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Копылов В.И.⁽¹⁾, Бахметьев А.М.⁽²⁾, Сандлер Н.Г.⁽²⁾, Тряев П.В.⁽²⁾, Лопатин Ю.Г., Козлова Н.А., Чегуров М.К., Мелехин Н.В., Пискунов А.В.

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского. г. Нижний Новгород, Россия

⁽¹⁾ Физико-технический институт Национальной Академии Наук Беларуси, г. Минск

⁽²⁾ ОАО «ОКБМ Африкантов», г. Нижний Новгород, Россия

nokhrin@nifti.unn.ru

1. Для повышения уровня прочностных характеристик современных сплавов в настоящее время широко используются технологии, основанные на оптимизации их состава и режимов термической обработки. Одним из перспективных путей повышения физико-механических свойств конструкционных сплавов и сталей является формирование в них субмикрокристаллической (СМК) структуры за счет использования различных методов интенсивного пластического деформирования, и в том числе - равноканального углового прессования (РКУП).

Традиционно предполагается, что повышение прочности металлов обеспечивающееся за счет увеличения общей площади границ зерен и повышения плотности дислокаций приводит к снижению коррозионной стойкости материала. Это связано с тем, что граница зерна, обладающая особой структурой и являющаяся областью сегрегации примесей, в коррозионно-активной среде образует с кристаллической решеткой микрогальваническую пару. В общем случае, высокая объемная доля таких микрогальванических пар в мелкозернистой структуре должна приводить к интенсификации коррозии. Однако, по нашему мнению, возможны условия, при которых коррозионная стойкость СМК материала может стать более высокой, чем стойкость крупнокристаллического материала.

Такой эффект может иметь место в случае, когда коррозионная стойкость границ зерен связана с уровнем зернограницной сегрегации - концентрации в них нежелательных примесей, то есть концентрации в них коррозионно-активных компонентов. При заданной интегральной концентрации зернограницных примесей и их равномерном распределении по границам, локальная концентрация примеси на границе зерна в крупнозернистом материале (с размером зерна d_1) может быть в $(d_1/d_2)^2$ раза выше, чем в СМК материале (с размером зерна d_2). В этом случае, при соответствующем измельчении зерен можно добиться снижения концентрации примесей на границах зерен. Для достижения этого, обязательным условием является диффузионное перераспределение примесей - их уход со «старых» (исходных) границ на «новые» - сформировавшиеся в процессе деформации.

Целью работы является получение СМК сплавов и сталей с одновременно повышенной прочностью и коррозионной стойкостью.

2. В качестве объекта исследования выступал промышленный титановый деформируемый сплав ПТЗВ состава Ti-4.7%Al-1.9%V, а также коррозионно-стойкая сталь 08X18N10T РКУП осуществлялось в инструменте с углом пересечения рабочего и выходного каналов $\pi/2$ по режиму «В₃», при котором заготовка после каждого цикла поворачивалась на угол $\pi/2$ вокруг своей продольной оси. Скорость деформирования составляла 0.4 мм/с; температура РКУП варьировалась от 150 до 450 °С; число циклов РКУП (N) не превышало $N = 4$.

Коррозионные испытания проводились в смеси кристаллических солей NaCl и KBr, взятых в соотношении 300:1, в среде атмосферного воздуха. Температура среды в автоклаве поддерживалась равной 250°C. Продолжительность испытаний составляла 500 ч. Степень коррозионного повреждения оценивалась по ГОСТ 9.908-85. Выбранная методика испытаний имитировала условия, неоднократно имевшие место при горячесолевой коррозии теплообменного оборудования, связанные с течью в рабочую среду заборной воды и последующим осушением теплообменников.

Кроме этого, для предварительной аттестации коррозионных свойств сплавов и сталей использовался широкий круг лабораторных методик для проведения испытаний на межкристаллитную коррозию, электрохимических испытаний, испытаний на общую коррозию при переменном погружении и др.

3. В исходном состоянии (до РКУП) структура сплава ПТЗВ характеризуется однородным распределением зерен по размерам. Средний размер зерна $d = 25-30$ мкм. Средняя величина предела макроупругости σ_0 и предела текучести σ_T составляет 450 МПа и 600 МПа, соответственно, микротвердость сплава $H_v = 1.9-2.0$ ГПа.

Средний размер зерна в сплаве ПТЗВ после $N = 3$ циклов РКУП составляет 0.5 мкм и при дальнейшем увеличении числа циклов РКУП не изменяется.

Зависимость предела макроупругости и предела текучести от числа циклов РКУП имеет монотонный характер – при увеличении числа циклов РКУП до $N = 4$ при $T_{\text{ркуп}} = 400$ °C наблюдается повышение предела макроупругости до 750 МПа, а предела текучести – до $\sigma_T = 1100$ МПа. Твердость после $N = 4$ циклов РКУП составляет $H_v = 3.5-3.6$ ГПа.

Проведенные исследования показывают, что зависимости $\sigma_0(T_{\text{отж}})$ и $\sigma_T(T_{\text{отж}})$ имеют двухстадийный характер – незначительное повышение прочности на первой стадии отжига ($T_{\text{отж}} \leq 450$ °C) и разупрочнение на второй стадии. При температуре отжига 450–500 °C в сплаве начинают протекать процессы собирательной рекристаллизации, приводящие к увеличению размера зерна. Средний размер зерна сплава ПТЗВ после отжига при температуре 700 °C составляет 10–15 мкм.

Следует отметить, что температура начала разупрочнения СМК-РКУП титанового сплава в пределах экспериментальной ошибки (± 25 °C) соответствует температуре начала разупрочнения крупнозернистого сплава, полученного по стандартной технологии заводской термомеханической обработки.

Измерение σ_0 и σ_T в исходном и рекристаллизованном материалах, имеющих разный размер зерен, позволяет определить значение коэффициента Холла-Петча K ($\sigma_T = \sigma_0 + Kd^{1/2}$). В исходном материале $K = 1.5$ МПа·м^{1/2}, в СМК сплаве – 0.35 МПа·м^{1/2}, а в рекристаллизованном сплаве после отжига 800 °C – $K = 0.70$ МПа·м^{1/2}.

Испытания на горячую солевую коррозию сплава ПТЗВ в исходном состоянии показывают, что глубина пораженного коррозией слоя после 500 ч испытаний составляет $L_{\text{кор}} = 600$ мкм. Коррозия имеет межкристаллитный характер.

Аналогичные испытания СМК сплава ПТЗВ показывают, что характер процесса коррозии не изменяется, и она, преимущественно, развивается по границам зерен. Однако, глубина прокорродированного слоя в СМК сплаве не превышает $L_{\text{кор}} \sim 100^{\pm 50}$ мкм.. Следовательно, однозначно можно утверждать, что измельчение зерна привело к заметному снижению интенсивности коррозионного процесса.

4. В исходном состоянии (после горячей экструзии) сталь 08X18H10T имеет однородную зеренную структуру аустенита. Средний размер зерна 20 мкм. В структуре стали присутствуют выделения ферритной фазы. Величина предела макроупругости и предела текучести стали в исходном состоянии составляет 205 МПа и 380 МПа, соответственно.

Средний размер зерна в СМК стали 08X18H10T после $N = 4$ циклов РКУП при $T_{\text{ркуп}} = 150$ °C и 450 °C составляет 0.3 и 0.5 мкм, соответственно. Проведенные исследования фазового состава с использованием методов измерения намагниченности насыщения показывают, что в стали 08X18H10T в состоянии после РКУП ($N = 4$) при $T_{\text{ркуп}} = 150$ °C и 450 °C объемная доля ферромагнитной фазы составляет 4% и 1%, соответственно.

Зависимость прочностных характеристик стали 08X18H10T от числа циклов РКУП имеет монотонный характер – увеличение N от 2 до $N = 4$ при $T_{\text{ркуп}} = 450$ °С приводит к увеличению σ_0 и σ_t от 340 МПа и 940 МПа, соответственно, до 410 МПа и 1070 МПа, соответственно. При уменьшении температуры РКУП до 150 °С (при $N = 4$) наблюдается незначительное повышение предела макроупругости и предела текучести СМК стали до 425 МПа и 1145 МПа, соответственно.

Проведенные исследования термической стабильности структуры СМК стали 08X18H10T, подвергнутой $N = 4$ циклам РКУП при $T_{\text{ркуп}} = 450$ °С, показывают, что процесс рекристаллизации в СМК стали имеет аномальный характер, а температура начала миграции границ зерен составляет 600–650 °С (при $t_{\text{отж}} = 1$ ч). При этом уже после отжига при $T_{\text{отж}} = 750$ °С ($t_{\text{отж}} = 1$ ч) объемная доля нерекристаллизованного материала не превышает 3–5%. После отжига при температуре $T_{\text{отж}} = 900$ °С сталь, подвергнутая $N = 3$ и $N = 4$ циклам РКУП при $T = 450$ °С имеет однородную рекристаллизованную структуру со средним размером зерна 4 и 7 мкм, соответственно.

Исследования влияния отжига на механические свойства СМК стали 08X18H10T показывают, что отжиг при температуре $T_{\text{отж}} = 600$ –650 °С ($t_{\text{отж}} = 1$ ч) приводит к выделению частиц карбидов хрома и повышению предела макроупругости СМК стали от исходной величины (340–425 МПа) до 550–620 МПа. Отметим, что температура отжига, соответствующая максимуму упрочнения СМК стали оказывается на 50 °С меньше, чем температура отжига крупнозернистой стали. Одновременное протекание процессов рекристаллизации и выделения частиц карбидов приводит к слабому изменению величины предела текучести СМК стали вплоть до температуры отжига 700 °С ($t_{\text{отж}} = 1$ ч), что соответствует температуре разупрочнения крупнозернистой стали 08X18H10T в состоянии после заводской термомеханической обработки.

Исследования коррозионной стойкости СМК стали 08X18H10T в состоянии после РКУП показывают, что склонность к межкристаллитной коррозии стали после РКУП при повышенных температурах (450 °С) определяется интенсивностью процесса деформационно-стимулированного выделения частиц карбидов, а при более низких температурах интенсивного пластического деформирования (150 °С) – интенсивностью процесса деформационно-стимулированного распада аустенита.

В работе определены оптимальный температурный режим РКУП, обеспечивающий повышенную стойкость СМК стали 08X18H10T к межкристаллитной коррозии. С использованием методики электрохимических исследований и испытаний на горячую межкристаллитную коррозию показано, что коррозионная стойкость СМК стали в 1.2-1.5 раза превосходит коррозионную стойкость стали в состоянии после заводской термомеханической обработки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №12-08-90003-Бел_а), а также ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».