

техника облучения / НИИАР. Димитровград, 1977. – Вып. 1(8). – С. 26–33.

14. Паршин А.М. Структура, прочность и пластичность нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов, применяемых в судостроении. – Л.: Судостроение, 1972. – 288 с.

15. Parshin A.M. Structure, Strength and Radiation Damage of Corrosion Resistant Steels and Alloys // American Nuclear Society. La Grange Park, Illinois USA, 1996. – P. 361.

16. Температурно-временная зависимость сопротивляемости коррозионному растрескиванию стали марки 0X18H10T при периодическом контакте с морской водой / К.М. Иванов, М.И. Мельников, А.А. Назаров и др. // *Металловедение*. № 10. – Л.: Судостроение, 1956. – С. 9–18.

17. Герасимов В.В., Монахов А.С. *Материалы ядерной техники*. – М.: Атомиздат, 1973. – 336 с.

18. Особенности возникновения и развития трещин при коррозионно-усталостных высокотем-

пературных испытаниях стали марки 0X18H10T / В.А. Жуков, И.Е. Колосов, Т.К. Маринец и др. // *Металловедение*. № 12. – Л.: Судостроение, 1968. – С. 98–103.

19. Назаров А.А. Механизм коррозионного растрескивания хромоникелевой аустенитной стали в растворах хлоридов // *Вопр. судостроения*. Сер. *Металловедение*. Вып. 30. / ЦНИИ «Румб». – Л., 1980. – С. 80–88.

20. Рябченков А.В., Герасимов В.И., Сидоров В.П. *Коррозия аустенитных сталей под напряжением* // *Итоги науки и техники*. Сер. *Коррозия и защита от коррозии* / ВИНТИ. – М., 1976. – Т. 5. – С. 48–106.

21. Latanson R.M., Struchle R.W. *Stress Corrosion Cracking of Iron-Chromium Alloys* // *Proceeding of conference "Fundamental aspects of Stress Corrosion cracking"*, The Ohio State Univ., 1967. – P. 67–76.

22. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сталей и сплавов. – М.: *Металлургия*, 1988. – 656 с.

УДК 532.77

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ МЕДЛЕННОМ ОХЛАЖДЕНИИ ПЕРЛИТНЫХ СТАЛЕЙ

А.М. Паршин, И.В. Теплухина

С.-Петербург, С.-Петербургский государственный технический университет

В настоящее время стали являются основными конструкционными материалами в машиностроении. Разработка конструкционных сталей с высокими прочностными и вязко-пластическими характеристиками, способных работать в сложных условиях эксплуатации и обладающих стабильностью свойств в течение длительного времени, представляет собой важнейшую задачу современного металловедения. Для успешного решения этой задачи необходимо полное понимание процессов, происходящих в сталях как при их термической обработке, так и в процессе эксплуатации под воздействием различных факторов и времени.

Трудно переоценить значение термической обработки в современной технике, основанной на использовании металлов. В свою очередь, важнейшую роль в термической обработке металлов играет явление полиморфизма. Так, вся термическая обработка сплавов железа базируется на использовании этого явления.

Явление полиморфизма было открыто в 1798 году, когда Клапрот обнаружил, что минералы кальцит и арагонит имеют один и тот же химический состав – CaCO_3 [1]. Это шло вразрез с существовавшими тогда представлениями, и хотя в 1809 году было установлено, что одни и те же химические элементы, взятые в одинаковых соотношениях, могут образовывать соединения с различными физическими свойствами, этот факт не стал общепризнанным. И только после опубликования классических работ Митчеллиха стало ясно, что одно и то же химическое соединение может существовать в нескольких кристаллических формах.

Ранние представления о сущности полиморфизма основывались на принципах термодинамики, и только после открытия Лауэ в 1812 году явления дифракции рентгеновских лучей появилась возможность изучать распределение атомов в кристаллах и дать структурное объяснение явления полиморфизма.

Явление полиморфизма металлов, согласно профессору А.С. Завьялову [2], впервые было установлено при изучении железа, и честь открытия полиморфных превращений в металлах принадлежит знаменитому русскому учёному Д.К. Чернову [3], который впервые установил для стали критические точки, нагрев выше которых сопровождается резким изменением её свойств.

Впоследствии Осмонд, весьма обстоятельно изучивший это явление, пришёл к выводу, что железо относится к категории особенных металлов. Это и послужило поводом для введения понятия о полиморфных металлах. Но Осмонд располагал для изучения лишь относительно чистым техническим железом и весьма ограниченными экспериментальными возможностями. Однако полученные им результаты оказались достаточными для того, чтобы и последующие исследователи, изучавшие другие, тоже лишь весьма относительно чистые металлы, начали приписывать им свойство кристаллизоваться в нескольких структурах, якобы даже в случае отсутствия в них примесей.

В результате большое количество изучавшихся металлов было отнесено к числу полиморфных. Так, в технической литературе приводятся доказательства полиморфизма лития, натрия, бериллия, стронция, бария, меди, свинца и других.

Однако при последующих более точных исследованиях перечисленных элементов, при малом содержании в них примесей, утверждение о полиморфизме как о свойстве этих металлов, присущем им даже в отсутствие в них примесей, было опровергнуто. Более того, за последние годы опровергнуто и широко признанное утверждение о полиморфизме чистых алюминия, висмута, кадмия.

Таким образом, по мере совершенствования способов получения чистых металлов и методов их исследования уменьшается количество металлов, рассматриваемых как полиморфные. В настоящее время, хотя железо и считается типичным полиморфным металлом, тем не менее металловедение не располагает надёжными данными, подтверждающими гипотезу о полиморфизме абсолютно чистого железа.

Между тем, рядом исследователей получены хотя и косвенные, но убедительные

доказательства, что чистому железу не свойственно явление полиморфизма. В период с 1925 по 1939 год ряд металловедов опубликовали работы, в которых ставится под сомнение возможность полиморфизма абсолютно чистого железа.

Первым исследователем, который сумел в этом вопросе высказать смелую, идущую в разрез с существующими традициями мысль, был П.Н. Иванов, который, исходя из анализа железо-углеродистой диаграммы, пришёл к логическому выводу, что первопричиной того или иного полиморфного превращения в железе является углерод [4]. Затем к подобным же выводам, независимо от Иванова, пришли Иенсен, затем Эссер, которые в своих работах показали, что чем ниже содержание углерода в железе, тем меньше требуется таких элементов, как кремний, вольфрам и др. для образования замкнутой области γ -железа. Иначе говоря, железо с минимальным количеством примесей (С, О) не должно иметь γ -модификации. Завьялов и Красильщиков в 1938 году показали, что путём длительной изотермической выдержки при нагреве стали при соответствующих температурах межкритического интервала можно достичь полного завершения превращения α -железа в γ -железо. Это превращение тесно связано с диффузией углерода в участки структурно свободного феррита. Тем самым было показано, что превращение в точке A_{c3} вызывается примесями (в данном случае – углеродом). Аналогичная точка зрения высказывается в работе Т.А. Лебедева [5] "Основные положения новой теории железоуглеродистых сплавов".

Всё изложенное выше делает маловероятной гипотезу о полиморфизме железа как о его природном свойстве, присущем ему в случае отсутствия примесей.

На первый взгляд может показаться сомнительным, чтобы незначительные количества примесей могли вызвать в металлах полиморфные превращения. Однако при наличии малого количества примесей в металле даже незначительное их изменение уже резко влияет на температуру превращения и устойчивость той или иной модификации. Поэтому вполне возможно, что весьма незначительные количества примесей,

особенно в сочетании с атмосферным давлением, могут обуславливать полиморфизм металлов. В этом отношении особенно сильно влияние металлоидов, с которыми металлы могут образовывать твёрдые растворы внедрения (С, Н, N), поскольку в твёрдых растворах внедрения, даже при малом содержании примесей, могут иметь место весьма значительные искажения кристаллической решётки.

Особое положение железа и его сплавов в технике определяется не только его распространённостью и относительной тугоплавкостью, но прежде всего полиморфизмом железа – превращением плотной кубической γ -модификации, растворяющей углерод, в объёмноцентрированную кубическую α -фазу, в которой углерод практически нерастворим. Именно это свойство позволяет путём термической обработки придавать стали большое разнообразие свойств.

Известно, что в высокотемпературной кристаллической модификации углеродистых сталей – аустените может быть растворено до 2,14 % углерода [6]. С понижением температуры растворимость углерода в аустените резко снижается и при температуре 727 °С составляет 0,8 %. В феррите, в сравнении с аустенитом, максимальная растворимость углерода ничтожно мала и составляет при температуре 727 °С, по разным сведениям, от 0,02 до 0,04 % (точка Р равновесной диаграммы железо – углерод). С понижением температуры растворимость углерода в феррите снижается и при 0 °С составляет 0,008 % или даже менее этого количества, т. е. углерод практически нерастворим в низкотемпературной модификации железа.

Таким образом, максимальная растворимость углерода в аустените примерно на два порядка выше, нежели в феррите. Следовательно, при охлаждении фаза с большей растворимостью углерода должна превратиться в фазу с минимальной растворимостью. Это значит, что диффузионное полиморфное превращение аустенита в феррит определяется и сдерживается углеродом, ибо только при выделении его в виде карбида Fe_3C (в простой углеродистой стали) возможен процесс полиморфного превращения.

Необходимо также учесть, что само полиморфное превращение не происходит "мгновенно", а этому диффузионному процессу требуется определённое время, непрерывно увеличивающееся с понижением температуры. Следовательно, протекание ранних стадий распада в переохлаждённом аустените требует определённого времени не только для зарождения сегрегатов при формировании карбида Fe_3C , но и при зарождении областей, подготавливающихся к полиморфному превращению $\gamma \rightarrow \alpha$.

С учётом изложенной концепции рассмотрим ещё раз диаграмму изотермического превращения аустенита в обычных перлитных сталях. Следует считать, что распаду переохлаждённого аустенита должны предшествовать ранние стадии структурных превращений (инкубационный период распада). При высоких температурах (выше изгиба С-образной кривой) процессы инкубационного периода в значительной степени нивелируются, так как довольно высока диффузионная подвижность углерода и легирующих элементов, сильно развито в этих условиях протекание релаксации и т. п. Поэтому справедливо считать, что в этом случае большее внимание уделяется карбидам Fe_3C (и другим специальным карбидам), их дисперсности, форме и расположению, т. е. количественным сторонам процесса.

При температурах ниже изгиба С-образной кривой (в так называемой бейнитной области), когда практически подавлена диффузионная миграция элементов замещения и только протекает диффузия углерода (и азота), распад аустенита на ферритно-цементитную смесь своеобразен. При этом обнаруживается нехватка времени для завершения диффузионного распада аустенита и образования равновесных фаз. Именно в этих условиях весьма развит период предвыделений.

До настоящего времени идёт дискуссия о ведущей фазе при превращениях аустенита в бейнитном интервале температур.

Бейнитное превращение включает следующие основные процессы: $\gamma \rightarrow \alpha$ перестройку решетки, перераспределение углерода, выделение карбида. И хотя бейнитное превращение было, по-видимому, впервые обнаружено Портевенном и Шевенаром в

1921–1922 гг. [7], механизм его остаётся дискуссионным. Спорными являются следующие вопросы: а) в какой последовательности совершаются процессы $\gamma \rightarrow \alpha$ перестройки, перераспределения углерода, выделения карбидов; б) каков механизм образования феррита; в) из какой фазы (аустенита или феррита) преимущественно выделяется карбид.

Детальные исследования промежуточного превращения были предприняты Девенпортом и Бейном, которые впервые построили диаграмму изотермического превращения аустенита. Важнейшие исследования промежуточного превращения были проведены Штейнбергом, Вефером, Садовским.

В рассматриваемой области превращению аустенита также предшествует инкубационный период, во время которого происходит перераспределение углерода. Ещё в 1936 году сущность промежуточного превращения аустенита рассматривали следующим образом: "... распад, но крайней мере в начальных стадиях, можно представить себе состоящим из подготовительного диффузионного процесса перераспределения углерода внутри аустенита и последующей скачкообразной перестройки решётки в тех обеднённых углеродом областях, для которых температура является точкой M_s ". О перераспределении углерода в аустените при бейнитном превращении указывается в работах А.П. Гуляева, Ю.М. Лахтина, И.И. Новикова, Р.И. Энтина, М.Е. Блантера, Г.В. Курдюмова и других исследователей [6–10]. Однако вопрос о ведущей фазе при изотермическом распаде аустенита в углеродистых сталях остаётся открытым. Одни исследователи считают, что ведущей фазой является цементит, другие – феррит. Так, например, В.Д. Садовский изменение механизма превращения при переходе от перлитной области к промежуточной связывал с изменением иницирующей ведущей фазы (феррит вместо карбида).

Обобщение и анализ имеющихся сведений о распаде переохлаждённого аустенита указывает на первичность выделения углерода в виде карбида в эвтектоидной стали. В стали же с меньшим содержанием углерода (доэвтектоидные стали) превращению ау-

стенита в феррит также предшествует миграция углерода.

Неизбежность расслоения по углероду переохлаждённого аустенита, что впервые показано А.С. Завьяловым [11], приводит к появлению мест, обогащённых им, а следовательно, и обеднённых. Расслоение по углероду при распаде переохлаждённого аустенита также установлено и в работах [12–15].

Нами же считается, что обогащение по углероду первично и обусловлено неизбежностью формирования карбида Fe_3C . В таком случае, в значительно обеднённых углеродом местах и возможно в этих условиях мартенситное превращение. Поэтому неправомерно утверждать о температуре мартенситного превращения в данной стали. Ибо даже в стали одной и той же плавки расслоение по углероду неизбежно приводит к тому, что мартенситное превращение начинается в интервале температур.

Расслоение по углероду при распаде переохлаждённого аустенита в простых углеродистых сталях и последующее полиморфное превращение аустенита в феррит приводят к тому, что в определённый момент времени в перлитной стали могут одновременно сосуществовать несколько фаз: переохлаждённый аустенит различных стадий распада, карбид Fe_3C , новый феррит (с различным содержанием углерода), мартенсит и отпущенный мартенсит.

Факт расслоения по углероду – не только особенность переохлаждённого аустенита в перлитных сталях. Этим явлением расслоения объясняются и процессы, происходящие при старении в ферритных нержавеющих сталях. Уже принято считать, что в сталях с 13–18 % Cr происходит расслоение по хрому при старении в широком интервале температур [16–18]. По-видимому, расслоение не только по углероду, но и по легирующим элементам замещения неизбежно при любом диффузионном процессе протекания ранних и последующих стадий распада в пересыщенных твердых растворах.

Безусловно, появление мартенсита и его отпуск будут способствовать уменьшению однородности металла, развитию анизотропии. Это при большом развитии процесса приведёт к локализации деформации

и появлению очагов с пониженной сопротивляемостью хрупкому разрушению. Окончательные свойства стали и её работоспособность будут определяться незавершёнными начальными процессами.

Библиографический список

1. Верма А., Кришна П. Поллиморфизм и полиптизм в кристаллах: Пер. с англ. – М.: Мир, 1969. – 273 с.
2. Завьялов А.С. Конспект лекций по легированным сталям. – Л.: СЗПИ, 1954.
3. Чернов Д.К. Критический обзор статей гг. Лаврова и Калакуцкого о стали и стальных орудиях и собственные Д.К. Чернова исследования по этому же предмету // Записки Русского технического общества, 1868 / Журнал Русского металлургического общества. – № 1. – 1915.
4. Иванов П.Н. О строении железоуглеродистых сплавов // Техничко-экономический вестник. – 1925. – № 10.
5. Лебедев Т.А. Основные положения новой теории железоуглеродистых сплавов. – Л.: Машгиз, 1938.
6. Гуляев А.П. Металловедение. Изд. 5-е. – М.: Металлургия, 1978. – 647 с.
7. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. – М.: Металлургия, 1977. – 238 с.
8. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: Учебник. – М.: Машиностроение, 1980. – 493 с.
9. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, 1974. – 400 с.
10. Энтин Р.И. Превращения аустенита в стали. – М.: Металлургиздат, 1960. – 252 с.
11. Завьялов А.С. Новое в термической обработке стали / ЛДНТП. – Л., 1966. – 36 с.
12. Теплухин Г.Н. Закономерности структурообразования в сталях перлитного класса. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. – 186 с.
13. Коган Л.И., Энтин Р.И. Перераспределение углерода при превращении аустенита в средней области // Физика металлов и металловедение. – 1957. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 360–368.
14. Гудремон Э. Специальные стали: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1959. – Т. 1. – 952 с.
15. Коган Л.И., Энтин Р.И. Исследование концентрации углерода в альфа-фазе при промежуточном превращении аустенита // Докл. АН СССР, 1961. – Т. 138. – № 4. – С. 826–827.
16. Леванова А.Н. Ферритные коррозионно-стойкие стали: Обзорная информация / ЦНИИ чёрных металлов. – М., 1980. – Вып. 3.
17. Винтайкин Е.З., Лошманов А.А. О природе хрупкости 475° железо-хромистых сплавов // Физика металлов и металловедение. – 1966. – Т. 22. – Вып. 3. – С. 473–476.
18. Паршин А.М., Повышев И.А. Особенности распада твёрдых растворов и природа высокой стойкости к радиационному набуханию сталей // Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов: Сб. ст. – СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1996. – С. 40–46.

УДК 539.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЖНЕГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕДЕЛА КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СТАЛЕЙ ТИПА 18–8 В СЛУЧАЕ ПРЯМОГО КОНТАКТА С МОРСКОЙ ВОДОЙ

А.М. Паршин, Р.Н. Кикичев

С.-Петербург, Санкт-Петербургский государственный технический университет

Процесс коррозионного растрескивания стали марки 08X18H10T в широком интервале температур в условиях, весьма близко отражающих работу трубных систем в контакте их наружной поверхности с морской водой, рассматривался в работе [1]. Исследования проводились в условиях, когда синтетическая морская вода периодически попадала на наружную поверхность труб в виде капель. Учитывалось и то, что некоторые участки трубных систем могут находиться в теплоизоляции. Коррозионные испытания выполнялись на трубных образцах размером

18×2,5 мм и длиной 300 мм. Исследуемый материал в состоянии поставки не проявил склонности к межкристаллитной коррозии при испытании его по методу АМ с провоцирующим нагревом при 650 °С в течение 2 ч. Затем была проведена повторная термическая обработка по режиму: нагрев до температуры 1050 °С, выдержка в течение 30 мин, охлаждение на воздухе. После аустенизации материал также не проявил склонности к межкристаллитной коррозии. Эта термическая обработка проводилась для полного снятия остаточных напряжений от