

П.Н. Кучеренко, мл. науч. сотр., e-mail: odus@ptima.kiev.ua

Т.В. Степанова, науч. сотрудник

С.Я. Шипицин, д-р техн. наук, зав. отделом

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, г. Киев, Украина

Кавитационно-стойкая Cr-Mn-N-V сталь для высокотемпературной энергетики

Приведены результаты исследований влияния типа упрочнения стабильного и нестабильного аустенита Cr-Mn-N-V сталей на механизм и степень деформационного упрочнения и кавитационную стойкость сталей.

Ключевые слова: кавитация, кавитационностойкая сталь, аустенит, дисперсионное упрочнение.

Введение. Одной из основных тенденций развития теплоэнергетической отрасли является повышение удельной мощности энергоблоков при соответствующем увеличении их коэффициента полезного действия до 48–50 %. Это предопределяет переход на более высокие параметры пара: давление – до 35 МПа, температура – до 650 °С [1, 2].

Запорно-регулирующая арматура является одним из самых массовых видов технологического оборудования не только для тепловых и атомных электростанций, но и применяется практически во всех отраслях промышленности. Повышение ее конкурентоспособности, надежности в эксплуатации при снижении себестоимости является актуальной задачей.

Анализ состояния вопроса показал, что в мировой и отечественной практике при производстве запорно-регулирующих элементов трубопроводной арматуры основным конструкционным материалом остается аустенитная нержавеющая сталь марки 08X18H10T [3]. Однако, по уровню прочностных характеристик, стойкости в условиях кавитационного воздействия потока среды, задирания поверхности контакта эта сталь уже не удовлетворяет потребности при повышении рабочих параметров оборудования, его надежности и долговечности в эксплуатации. Существенным недостатком является необходимость легирования дорогостоящим и дефицитным никелем.

Одним из таких научно-технических решений, обеспечивающих снижение удельного расхода никеля при одновременном повышении прочностных свойств, твердости и сопротивления микроударному разрушению, являются нержавеющие стали мартенситного класса, дополнительно легированные вольфрамом, медью, молибденом, ванадием – 06X12H3ДЛ, 15X12ВНМД, 06X16H4Д4Т [3, 4]. Данные стали имеют более высокую (в 7–13 раз) стойкость против эрозионного износа, чем сталь марки 08X18H10T. Недостатком сталей данного класса является структурная неоднородность, недостаточная стойкость к межкристаллитной коррозии в пароводяной среде, низкая динамическая прочность, повышенная склонность к короблению и трещино-

образованию при закалке, что ограничивает их применение для изготовления деталей более сложной конфигурации.

Дисперсионно-твердеющие стали и кобальтовые сплавы по легированности дорогостоящими элементами существенно превышают сталь марки 08X18H10T. Поэтому, при производстве элементов запорно-регулирующей арматуры они применяются в основном в качестве наплавочных материалов. Важным недостатком сталей данного класса и кобальтовых сплавов является наличие гетерогенной структуры и их склонность к водородному охрупчиванию, необходимость проведения дополнительной термической обработки после наплавки.

В настоящее время при производстве запорно-регулирующих элементов трубопроводной арматуры все чаще начали применять титановые сплавы [4, 5]. Эти сплавы обладают высокой прочностью и хорошей коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах. Недостатком титановых сплавов является их чувствительность к микронадрезам, приводящая к внезапному разрушению изделий при микроударном воздействии, а также высокая стоимость и недостаточная коррозионная стойкость при температурах свыше 110 °С [5].

Во многих странах мира в настоящее время нержавеющие Fe-Cr-Mn стали с метастабильным аустенитом являются альтернативой Fe-Cr-Ni сталям аустенитного класса. Так в промышленности для изготовления арматуры вместо стандартных Fe-Cr-Ni сталей нашли применение Fe-Cr-Mn стали аустенито-ферритного класса, дополнительно легированные никелем, медью, кремнием, ванадием, молибденом, азотом и титаном [6–9]. Отличительной особенностью данных сталей является стойкость к межкристаллитной коррозии в водяной среде (при 600 °С), высокий уровень прочностных свойств, высокая стойкость против истирания, склонность к деформационному упрочнению в результате $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ фазовых превращений, более высокая (в 2–3 раза), чем у стали марки 12X18H10T, кавитационная стойкость, однако в 2–2,5 раза ниже, чем у сталей мартенситного класса, легированных никелем, молибденом, кобаль-

том и ниобием. Немаловажным фактором является и то, что стали обладают хорошей обрабатываемостью при фрезеровании и точении. Недостатком данных сталей является гетерогенность микроструктуры. Однако в литературе отсутствуют данные по теплоустойчивости деформационно-упрочненных сталей данного класса за счет мартенситного сдвигового превращения $\gamma \rightarrow \alpha(\varepsilon-M)$ метастабильного аустенита, а также уровню повышения их кавитационной стойкости при температурах 650 °С и выше.

Известно, что максимальной тепло- и жаростойкостью обладают стали и сплавы со стабильной аустенитной матрицей, упрочненной дисперсионной карбидной, нитридной или интерметаллидной фазой [10].

Поэтому целью работы является исследование механизмов и закономерностей влияния вида упрочнения аустенита на механизм и степень его деформационного упрочнения при повышенных температурах и кавитационную стойкость Cr-Mn-N сталей.

В качестве объектов исследований выбраны коррозионностойкие стали с метастабильным аустенитом марки 17X14Г14АФ и стабильным дисперсионно упрочненным наноразмерными частицами VN аустенитом марки 17X14Г19АФ.

Ранее экспериментально методом химического фазового анализа было определено количество азота и ванадия в стали марки 17X14Г19АФ, обеспечивающее дисперсионное упрочнение стабильного аустенита частицами VN с размерами до 40 нм и междолинным расстоянием до 100 нм (рис. 1) [1, 2].

Для реализации деформационного упрочнения механизмом мартенситного превращения метастабильного аустенита стали исследовали после аустенизации при 1200 °С – 2 ч, а для реализации механизма дисперсионного упрочнения стабильного аустенита – после аустенизации при 1200 °С – 2 ч и старения при 700 °С – 24 ч.

Для уменьшения объема, трудоемкости и стоимости изготовления образцов деформацию проводили методом сжатия цилиндрических образцов с диаметром 20 мм и высотой 20 мм при непрерывном нагружении образцов до заданной степени остаточной деформации на прессе фирмы BOLDVIN-100.

Для определения допустимых степеней деформации (без разрушения образцов) и необходимых для этого усилий деформации определили механические свойства сталей при растяжении, которые незначительно отличаются от свойств при сжатии [11] (табл. 1).

Степень деформационного упрочнения образцов определяли по изменению их твердости, а характер упрочнения – по результатам рентгеноструктурного, металлографического, электронно-микроскопиче-

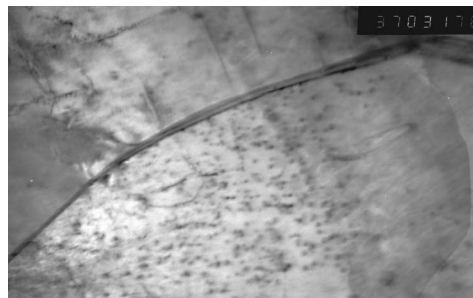


Рис. 1. Частицы VN в стали 17X14Г19АФ после старения при 700 °С (x37 000)

ского трансмиссионного на фольгах и сканирующего анализом.

Анализ полученных данных показал, что механические свойства сталей марок 17X14Г14АФ и 17X14Г19АФ в исходном (до деформации) состоянии, мало отличаются друг от друга, практически не зависят от вида упрочнения аустенита (твердорастворного и дисперсионного) и соответствуют уровню свойств высокопрочных аустенитных Cr-Mn сталей, приведенных в работе [12].

В отличие от исходных механических свойств, на которые в сталях незначительно влияет вид упрочнения аустенита, на степень деформационного упрочнения он уже оказывает существенное и, главное, противоположное влияние (рис. 2). В стали марки 17X14Г19АФ переход от твердорастворного к дисперсионному упрочнению аустенита повышает степень деформационного упрочнения.

В стали марки 17X14Г14АФ – обратная картина – степень деформационного упрочнения снижается. Это говорит о том, что в первом случае дисперсионное упрочнение матрицы повышает степень дис-

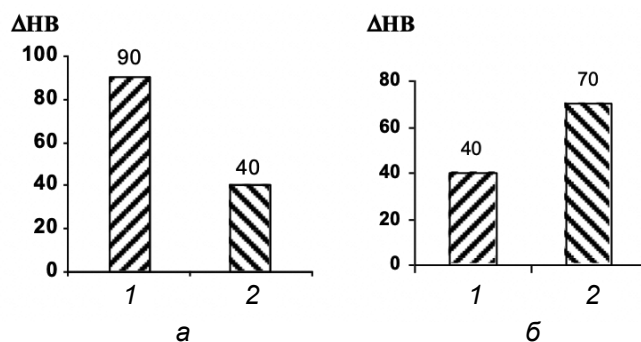


Рис. 2. Влияние вида упрочнения аустенита на степень деформационного упрочнения сталей по повышению твердости (ΔНВ) при осадке образцов на 12 % – 16 %: а – сталь марки 17X14Г14АФ; б – сталь марки 17X14Г19АФ. 1 – твердорастворное упрочнение, 2 – дисперсионное упрочнение

Таблица 1

Механические свойства сталей при растяжении

Марка стали	Режим термической обработки	σ_b	σ_T	δ	ψ	КСУ, Дж/см ²	НВ
		МПа		%			
17X14Г14АФ	гомогенизация 1200 °С – 2 ч	690	410	51	61	235	220
	старение 700 °С – 24 ч	710	410	51	47	233	240
17X14Г19АФ	гомогенизация 1200 °С – 2 ч	700	345	53	54	210	220
	старение 700 °С – 24 ч	720	365	79	56	210	230

локационного деформационного упрочнения, а во втором – снижает эффективность деформационного упрочнения за счет $\gamma \rightarrow \alpha(\varepsilon-M)$ превращения.

Это подтверждают данные рентгеновского фазового и структурного анализов, проведенные на дифрактометре ДРОН-УМ1 (табл. 2).

Согласно этим данным, в стали марки 17X14Г19АФ деформационное упрочнение достигается только за счет повышения плотности дислокаций в аустените, причем с повышением почти в 2 раза этого показателя при переходе от твердорастворного к дислокационному начальному упрочнению аустенита. Содержание $\alpha(\varepsilon-M)$ -фазы и плотности дислокаций в ней практически остаются на одном уровне.

В стали марки 17X14Г14АФ деформационное упрочнение достигается практически только за счет увеличения $\alpha(\varepsilon-M)$ фазы при снижении степени дислокационного деформационного упрочнения аустенита и, в том числе, плотности дислокаций в $\alpha(\varepsilon-M)$ фазе.

Трансмиссионный электронно-микроскопический анализ фольг на микроскопе ЭМ – 125К показал, что в гомогенизированной стали марки 17X14Г14АФ деформация приводит к формированию $\alpha(\varepsilon-M)$ -фазы по двойниковому механизму, в основном по плоскостям скольжения в аустенитном зерне (рис. 3, а).

Двойниковые выделения $\alpha(\varepsilon-M)$ фазы различной ширины окружены малоупрочненным, с низкой плотностью дислокаций, аустенитом.

Дисперсионное упрочнение стабильного аустенита в стали 17X14Г19АФ обеспечивает при деформации только резкое повышение плотности равномерно распределенных в объеме зерна дислокаций (рис. 3, б).

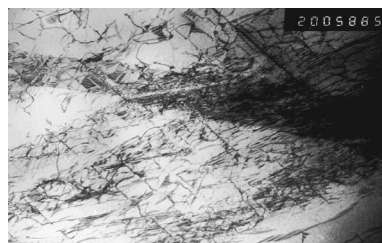
При эксплуатации изделий из кавитационностойких сталей при повышенных температурах, например, в теплоэнергетике, важным фактором их эксплуатационной долговечности является тепловая стабильность деформационного упрочнения металла.

Установлено, что по этому параметру деформационное упрочнение за счет дислокационного



x37 000

а



x20 000

б

Рис. 3. Структура стали 17X14Г14АФ после гомогенизации и старения, и деформации сжатием на 12 % (а); 17X14Г19АФ после гомогенизации и старения, и сжатия на 9,6 % (б)

упрочнения дисперсионно-упрочненного стабильного аустенита существенно превышает тепловую стабильность деформационного упрочнения за счет сдвигового $\gamma \rightarrow \alpha(\varepsilon-M)$ превращения нестабильного аустенита. Так, снижение твердости при провоцирующем отпуске 300 °С деформационно-упрочненной гомогенизированной стали марки 17X14Г14АФ в 10 раз превышает этот параметр для деформационно-упрочненной с дисперсионным упрочнением (старение при 700 °С) стали марки 17X14Г19АФ (табл. 3).

Кавитационные испытания проводили на магнито-стрикционной установке в водной среде с частотой колебаний – 22кГц, при 20 °С. Результаты приведены на рис. 4.

Таблица 2

Результаты рентгеноструктурного и фазового анализов сталей марок 17X14Г14АФ и 17X14Г19АФ после различных степеней деформации осадкой

Марка стали	Вид упрочнения аустенита (термо-обработка)	Степень деформации Δh , %	Параметры тонкой структуры					
			в γ -фазе				в α -фазе	
			a , нм	$D \cdot 10^6$, см	$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \cdot 10^2$	$\rho \cdot 10^{-12}$, см ⁻²	относительное количество α , %	$\rho \cdot 10^{-12}$, см ⁻²
17X14Г14АФ	Твердорастворное (гомогенизация 1200 °С – 2 ч)	5,6	3,463 ₇	1,66	0,31	2,51	2,76	2,84
		15,4	то же	≈1,0	0,32	0,16	7,20	1,63
	дисперсионное (старение 700 °С – 24 ч)	5,1	- « -	≈1,0	0,32	0,15	6,87	1,32
		12,0	- « -	≈1,0	0,27	0,58	5,42	1,96
17X14Г19АФ	Твердорастворное (гомогенизация 1200 °С – 2 ч)	3,5	3,463 ₇	≈1,0	0,26	0,44	7,40	2,04
		15,0	то же	≈1,0	0,27	1,55	6,15	1,56
	дисперсионное (старение 700 °С – 24 ч)	4,6	- « -	≈1,0	0,29	0,14	5,27	2,77
		14,4	- « -	2,01	0,29	1,06	4,83	3,58

Примечание: D – дисперсность субструктуры, ρ – плотность дислокаций, a – расстояние между атомами

Изменение твердости образцов после деформационного упрочнения сталей при провоцирующем отпуске при 300 °С – 2 ч

Марка стали	Термическая обработка	Твердость, НВ	
		до отпуска	после отпуска
17X14Г14АФ	гомогенизация 1200 °С	310	277
	старение 700 °С	290	282
17X14Г19АФ	гомогенизация 1200 °С	260	243
	старение 700 °С	300	297

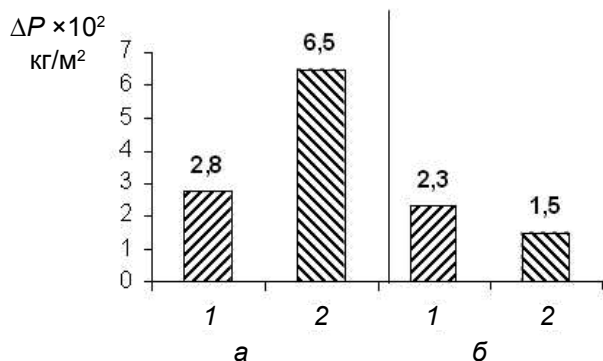


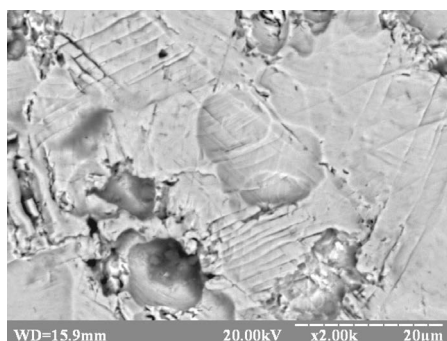
Рис. 4. Потери массы (ΔP) образцов сталей после 20 часов испытаний на кавитационную стойкость, где а – сталь 17X14Г14АФ; б – сталь 17X14Г19АФ. Вид упрочнения аустенита: 1 – твердорастворное; 2 – дисперсионное

Видно что, во-первых, общий уровень кавитационной стойкости стали марки 17X14Г14АФ заметно ниже по сравнению со сталью марки 17X14Г19АФ. Во-вторых, в стали с неустойчивым аустенитом замена твердорастворного упрочнения аустенита на дисперсионное резко снижает кавитационную стойкость, а в стали с устойчивым аустенитом, наоборот, повышает.

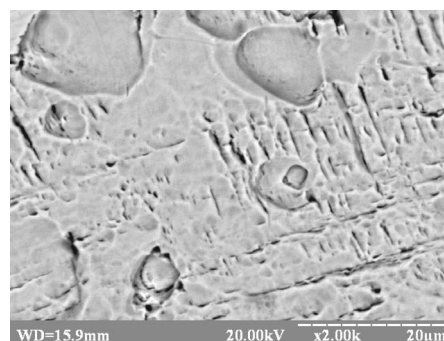
В стали марки 17X14Г14АФ дисперсионное упрочнение аустенита снижает степень деформационного упрочнения за счет сдвигового $\gamma \rightarrow \alpha(\epsilon-M)$ превращения и не компенсирует это снижение дислокационным упрочнением аустенита. При этом увеличивается структурно-фазовая и прочностная неоднородность металла, что повышает неоднородность кавитационного изнашивания отдельных объемов металла – увеличивает количество и, главное, глубину кавитационных лунок и каверн (рис. 5, а, б).

В стали марки 17X14Г19АФ замена твердорастворного упрочнения аустенита на дисперсионное повышает степень деформационного упрочнения за счет дислокационного упрочнения аустенита и снижает структурно-фазовую и прочностную неоднородность, что существенно повышает однородность кавитационного изнашивания металла (рис. 5, в, д).

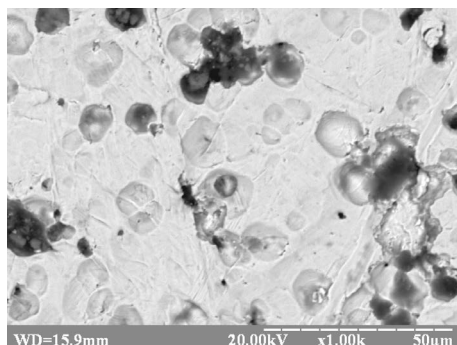
Полученные данные показывают, что сопротивление кавитационному изнашиванию определяется не только степенью и характером деформационного упрочнения, но и однородностью его распределения в микрообъемах металла. Так, в эксперименте максимальное деформационное упрочнение достигается за счет сдвигового $\gamma \rightarrow \alpha(\epsilon-M)$ превращения.



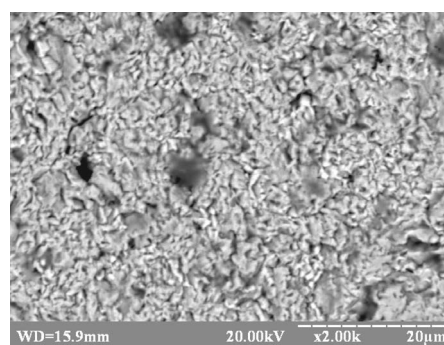
а



б



в



д

Рис. 5. Структура поверхности кавитационного изнашивания образцов сталей после 20 часов испытаний на кавитационную стойкость (x1000): а, б – сталь марки 17X14Г14АФ; в, д – сталь марки 17X14Г19АФ. Вид упрочнения аустенита: а, в – твердорастворное; б, д – дисперсионное

Двойниковые выделения ε -M, то есть упрочненные объемы металла, резко отличаются по ширине (от 0,15 до 0,50 мкм) и по расстояниям между ними (от 0,3 до 100 мкм). Их разделяют неупрочненные объемы аустенита. Эти объемы и их границы с выделениями ε -M являются зародышами кавитационных каверн и объемами, энергетически выгодными для их ускоренного развития. В случае же классического дисперсионного упрочнения аустенита, в частности частицами нитрида ванадия, модуль упругости которых значительно больше, чем аустенитной матрицы [13], деформационное упрочнение достигается, согласно механизму Е.Орвана [14]. Это препятствует уходу дислокаций из плоскости скольжения поперечным скольжением и их накоплению на высокоугловых границах. В сталях со сдвиговым $\gamma \rightarrow \alpha(\varepsilon$ -M) превращением, такими границами являются границы двойников, а в сталях со стабильным аустенитом – границы аустенитного зерна. Однако, в последних с дисперсионным упрочнением роль границ зерна, как стоков и мест накоплений дислокаций, значительно снижается за счет формирования полигонизованной субструктуры с мало- и среднеразориентированными границами, которые также являются препятствиями для деформационных дислокаций.

Выводы

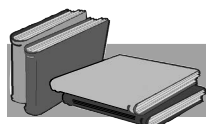
Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы. Для сталей с близким уровнем

легированности, в частности аустенитных Cr-Mn-N, на кавитационную стойкость, в большей степени, чем эффективность деформационного упрочнения, оказывает влияние его механизм.

Более высокий уровень кавитационной стойкости обеспечивает дислокационный механизм деформационного упрочнения, чем упрочнение за счет сдвигового $\gamma \rightarrow \alpha(\varepsilon$ -M) превращения.

При близкой величине деформационного упрочнения дислокационное упрочнение по механизму Орвана обеспечивает более однородное, чем двойниковые выделения ε -мартенсита, повышение прочности в микрообъемах металла без снижения пластичности за счет торможения деформационных дислокаций дисперсионной, некогерентной, наноразмерной статистически равномерно распределенной фазой, а также мало- и среднеугловыми границами полигонизованной субструктуры.

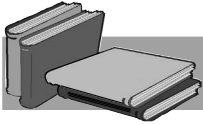
Вследствие повышенной тепловой стабильности деформационного упрочнения по механизму Орвана для высокотемпературной теплоэнергетики более перспективны Cr-Mn-N стали со стабильным дисперсионно-упрочненным аустенитом.



ЛИТЕРАТУРА

1. Скоробогатых В.Н., Щенкова И.А., Козлов П.А. Новые материалы для перспективных энергетических установок // *Арматуростроение*. – 2010. – № 3 (66). – С. 56–59.
2. Cleaveland P. Арматура для тяжелых условий: достойный отпор давлению новых реалий // *Арматуростроение*. – 2010. – № 5 (68). – С. 36–39.
3. Харина И.Л., Сафонов И.А. Коррозия в пароводяной среде высоких параметров // *Арматуростроение*. – 2010. – № 3(66). – С. 60–64.
4. Фомин В.В. Гидроэрозия металлов. – М.: Машиностроение, 1977. – 281 с.
5. Gambale D. Арматура из металлов для сверхагрессивных сред // *Арматуростроение*. – 2009. – № 3 (60). – С. 63–66.
6. Мельников Д. Новые металлургические материалы для российской промышленности // *Арматуростроение*. – 2008. – № 2(55). – С. 70–71.
7. Чейлях А.П. Влияние параметров закалки на структуру, фазовые превращения и свойства новых экономнолегированных коррозионностойких сталей // *Металл и литье Украины*. – 2004. – № 12. – С. 32–35.
8. Bregliozzi G., Di Schino A., Ahmed S.I.-U., Kenny J.M., Haefke H. Cavitation wear behavior of austenitic stainless steels with different grain sizes // *An International journal on the science and technology of friction lubrication and wear*, 2005. – P. 503–510.
9. Малинов Л.С. Стали и чугуны с метастабильным аустенитом и эффектом самозакалки при нагружении – разновидность адаптационных материалов, повышающих свойства при внешнем воздействии за счет самоорганизации структуры // *Металл и литье Украины*. – 2003. – № 11–12. – С. 3–5.
10. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1969. – 752 с.
11. Беляев Н.М. Сопротивление материалов. – М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1953. – 856 с.
12. Приданцев М.В., Талов Н.П., Левин Ф.Л. Высокопрочные аустенитные стали. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.
13. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1963. – 405 с.
14. Келли А., Никольсон Р. Дисперсионное твердение. – М.: Металлургия, 1966. – 300 с.

Поступила 03.12.2018



REFERENCES

1. Skorobogatykh, V.N., Shchenkova, I.A., Kozlov, P.A. (2010). New materials for promising power plants. *Armaturstroenie*, no. 3 (66), pp. 56–59 [in Russian].
2. Cleaveland, P. (2010). Armature for harsh conditions: a fitting rebuff to the pressure of new realities. *Armaturstroenie*, no. 5 (68), pp. 36–39 [in Russian].
3. Kharina, I.L., Safonov, I.A. (2010). Corrosion in the high-pressure steam environment. *Armaturstroenie*, no. 3 (66), pp. 60–64 [in Russian].
4. Fomin, V.V. (1977). Hydroerosion of metals. Moscow: Mashinostroenie, 281 p. [in Russian].
5. Gambale, D. (2009). Metal armature for ultra-aggressive media. *Armaturstroenie*, no. 3 (60), pp. 63–66 [in Russian].
6. Mel'nikov, D. (2008). New metallurgical materials for the Russian industry. *Armaturstroenie*, no. 2 (55), pp. 70–71 [in Russian].
7. Cheylyakh, A.P. (2004). Influence of hardening parameters on the structure, phase transformations and properties of new economically alloyed corrosion-resistant steels. *Metall i lit'e Ukrainy*, no. 12, pp. 32–35 [in Russian].
8. Bregliozzi, G., Di Schino, A., Ahmed, S.I.-U., Kenny, J.M., Haefke, H. (2005). Cavitation wear behavior of austenitic stainless steels with different grain sizes. *An International journal on the science and technology of friction lubrication and wear*, pp. 503–510 [in English].
9. Malinov, L.S. (2003). Steel and cast irons with metastable austenite and the effect of self-hardening under loading – a kind of adaptive materials that increase their properties under external influence due to the self-organization of the structure. *Metall i lit'e Ukrainy*, no. 11–12, pp. 3–5 [in Russian].
10. Khimushin, F.F. (1969). Heat resistant steels and alloys. Moscow: Metallurgiya, 752 p. [in Russian].
11. Belyayev, N.M. (1953). Strength of materials. Moscow: Gos. izd-vo tekhniko-teoreticheskoi literatury, 856 p. [in Russian].
12. Pridantsev, M.V., Talov, N.P., Levin, F.L. (1969). High strength austenitic steels. Moscow: Metallurgiya, 248 p. [in Russian].
13. Samsonov, G.V. (1963). Refractory compounds. Moscow: Metallurgiya, 405 p. [in Russian].
14. Kelli, A., Nikol'son, R. (1966). Dispersion hardening. Moscow: Metallurgiya, 300 p. [in Russian].

Received 03.12.2018

Анотація

П.М. Кучеренко, мол. наук. співр., e-mail: odus@ptima.kiev.ua;
Т.В. Степанова, наук. співробітник; **С.Я. Шипицин**, д-р техн. наук,
зав. відділу

*Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України,
м. Київ, Україна*

Кавітаційно-стійка Cr-Mn-N-V сталь для високотемпературної енергетики

Наведено результати досліджень впливу типу зміцнення стабільного та нестабільного аустеніту Cr-Mn-N-V сталей на механізм і ступінь деформаційного зміцнення та кавітаційну стійкість сталей.

Ключові слова

Кавітація, кавітаційно-стійка сталь, аустеніт, дисперсійне зміцнення.

Summary

P.N. Kucherenko, Research Assistant, e-mail: odus@ptima.kiev.ua

T.V. Stepanova, Research Officer

S.Ya. Shipitsin, Doctor of Engineering Sciences, Head of Department

*Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine,
Kyiv, Ukraine*

Cavitation-resistant Cr-Mn-N-V steel for high-temperature energy

The results of investigations of the influence of type of strengthening of stable and unstable austenite Cr-Mn-N-V steels on the mechanism and degree of deformation strengthening and cavitation stability of steels are given.

Keywords

Cavitation, cavitation-resistant steel, austenite, dispersion hardening.