

ОЦЕНКА СТРУКТУРНОГО СОСТАВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

С.И. Феклистов



ФЕКЛИСТОВ
Станислав Ильич

Доктор технических наук. Заместитель директора аттестационного центра ЦНИИТМАШ. Специалист в области разработки конструкционных и сварочных материалов, технологии сварки высоколегированных сталей и сплавов в энергомашиностроении. Автор 80 научных трудов, в том числе одной монографии.

При выборе и разработке аустенитных основных и сварочных материалов, особенно при различном легировании основного металла и металла шва, необходимо знать характер и химический состав карбидов, интерметаллидов, окислов, нитридов и др. выделений, образующихся в сварных соединениях. Характер образования выделений связан с химической микронеоднородностью состава материалов, формируемого в неравновесных условиях в процессе кристаллизации металла шва при сварке плавлением. Многокомпонентность аустенитных сталей способствует протеканию диффузионных процессов в металле на стадии нагрева, кристаллизации и охлаждения сварного соединения.

Диффузионные процессы в сложных металлических системах при сварке и температурных выдержках в аналитическом плане исследуются с позиции классической термодинамики и расчетно-экспериментальной оценки на основе законов Фика.

Термодинамические характеристики окислов, карбидов, нитридов, интерметаллидов и других избыточных фаз не всегда могут быть определены, поскольку значения энтальпии и энтропии сложных веществ во многих случаях неизвестны. Затруднения в расчетах имеют ме-

сто и при исследовании диффузионных процессов, особенно в многокомпонентных металлических системах, где коэффициенты диффузии элементов в зависимости от характера легирования также во многих случаях не определены.

Другой подход, основанный на статистической термодинамике и понятии о флуктуации концентрации элементов при образовании зародышей избыточных фаз, был предложен И.Л. Миркиным в его ранних работах [1, 2]. Впервые флуктуационный анализ, получивший развитие на основе представления кинетической теории газов, нашел применение в физическом металловедении при рассмотрении вопросов теории кристаллизации и механизма атомного старения сталей и сплавов. Понятие о взаимосвязи флуктуации атомов с диффузией в металлических системах позволили использовать данный метод для анализа возможности образования фаз в процессе полиморфного превращения и температурного старения в зависимости от начальных и конечных концентраций элементов [3].

Согласно исходным положениям применяемого в данной работе статистического термодинамического анализа, образование новой фазы, отличающейся по химическому составу от основного твердого раствора, основано на распределении Пуассона [4, 7, 8]. Условия, при которых оно полностью выполняется, формулируется следующим образом:

- вероятность попадания одного или нескольких атомов элемента в малый участок объема не зависит от числа атомов в других участках;

- любой атом в выделенном подобном участке объема располагается случайно, независимо от остальных атомов [2].

Первое условие для металлических материалов при высоких температурах полностью соблюдается; второе – дает хорошее приближение и высокую точность при большом числе повторений и малых значениях величины вероятности.

Дальнейшее изложение в работе будет основано на том, что величина стабильного су-

ществования зародыша, образующегося в результате флуктуации при кристаллизации, составляет 300–1000 атомов [4–6].

Вероятность образования зародышей новой фазы в металле связана с увеличением термодинамического потенциала или свободной энергии системы. Классическая термодинамика не дает объяснения подобного рода процессам, удаляющим систему от состояния равновесия, и описание закономерностей образования и роста зародышей новой фазы становится возможным только с учетом основных положений теории флуктуации, других закономерностей статистической термодинамики обратимых процессов и теории кристаллического строения материалов [9, 10]. Самый распространенный пример статистического представления термодинамической характеристики связан с определением энтропии смешения в уравнении свободной энергии системы [3].

Зная концентрацию элементов на определенном ограниченном участке можно определить энтропию этого процесса. Образовавшийся зародыш энергетически отличается от среднего состояния всей массы раствора. Для этого необязательно, чтобы в нем присутствовало включение в виде примеси или подложки с измененным составом, близким к составу будущей фазы. Для наиболее простого получения ее состава путем местной перестройки решетки необходимо, чтобы данный микроучасток твердого раствора замещения еще до момента перестройки имел состав новой фазы. При этом должно произойти перераспределение концентрации в отдельных участках раствора еще в тот период, когда кристаллов новой фазы нет. Такая ситуация предполагает отсутствие термодинамически обоснованной направленности потока атомов растворенного вещества к определенным участкам и повышения локальной концентрации элементов или, наоборот, понижения их концентрации в определенном объеме. Эти явления могут происходить в порядке миграций атомов или концентрационной флуктуации [11, 12].

Поскольку рост кристаллита состоит из последовательного многократного отложения двумерных зародышей на гранях трехмерного зародыша, в основе явления лежит процесс создания зародышей новой фазы. Подобный подход может иметь место для процессов, в результате которых состав твердой фазы совпадает с составом затвердевающей жидкости или происходит при образовании гомогенных химических соединений.

Введем понятие начального термодинамического состояния твердого раствора изучаемых материалов. Под исходным химическим составом материала будем понимать состав твердого раствора материала или пределы содержания химических элементов по ТУ или ГОСТу на основной или наплавленный металл. Таким образом, начальные и конечные концентрации элементов в атомах могут отличаться, но это изменение незначительно и их флуктуации малы по сравнению с изменениями всего состава при образовании фаз. Поэтому при расчете вероятности они могут быть приравнены. При подобной оценке вероятность образования устойчивого зародыша микросегрегата размерами от 100 до 1000 атомов составляет для аустенитного металла 10^{-21} – 10^{-21} в 1 см^3 .

Для наплавленного или для основных материалов флуктуация элементов определяется в пределах химического состава по ТУ. Так, например, для твердого раствора состава типа 08X18H9 многомерная вероятность образования близка к 10^{-4} .

Количество участков с заданной концентрацией по каждому элементу определяется зависимостью:

$$N_i = N_0 P_i, \quad (1)$$

где N_i – количество участков с заданной концентрацией элементов; N_0 – количество участков любой концентрации в 1 см^3 металла; P – вероятность образования зародыша с заданной концентрацией;

Для зародыша величиной в 100 атомов N_0 в аустенитной матрице составляет $8,86 \cdot 10^{20}$ $1/\text{см}^3$ и для 1000 атомов – $0,9 \cdot 10^{20}$ $1/\text{см}^3$.

Можно легко показать, что образование участков химической микронеоднородности имеет экстремальный характер, а максимальная вероятность соответствует исходному химическому составу стали или металла шва. В процессе образования участка химической микронеоднородности происходит как флуктуация обогащения, так и обеднение концентрации элемента, причем, уменьшение содержания элемента в участке происходит более интенсивно по сравнению с обогащением. Поскольку приблизительные температурные зависимости коэффициента диффузии для многих элементов в различных сталях определены, скорость образования флуктуаций можно связать с температурой, величиной участка и любым отклонением от заданного исходного химического состава материала.

При оценке скорости образования V_T участков с измененным химическим составом по сравнению с твердым раствором ее величина с учетом флуктуации элементов в твердой фазе и термическая зависимость коэффициента диффузии D_T определяется выражением [1]:

$$V_T = \frac{N_0 P_i^\varepsilon 8(J+\varepsilon)^2 D_T}{\pi h^2}, \text{ где } D_T = A e^{\frac{-Q}{T}}, \quad (2)$$

где P_i^ε – вероятность образования зародышей твердого раствора в 1 см^3 ; ε и J – соответственно начальная и конечная концентрации элемента соответственно в ат. %; Q – энергия активации процесса диффузии; T – температура, °K; h – площадь поперечного сечения участка.

Поскольку изменение распределения Пуассона на порядки может превосходить изменение коэффициента диффузии от температуры, следует считать влияние флуктуации химического состава от начальной до конечной концентрации в микроучастке определяющим. Учитывая сложный состав основного металла и металла сварных соединений нержавеющей сталей, применение многомерного распределения Пуассона при анализе структурных изменений дает сложную картину фазового состояния выделенного микроучастка. Кинетику образования таких участков для каждого состава металла необходимо рассматривать от-

дельно в зависимости от конкретной практической задачи.

В данной работе оценивали характер структурных выделений в нержавеющей

сталях и сварных соединениях в зависимости от содержания в них легирующих элементов. Химический состав материалов приведен в таблице.

Таблица

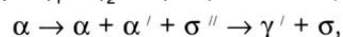
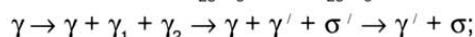
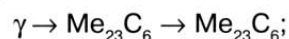
Химический состав сталей и наплавленного металла

Материал	Содержание элементов в вес. %									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	S	P
Сталь 12X18H10T	0,1	0,68	1,45	18,8	11,3	–	1,15	–	0,009	0,011
Сталь 08X18H9	0,08	0,46	1,35	17,85	9,45	–	0,010	–	0,008	0,010
Сталь 03X16H9M2	0,03	0,21	1,22	16,07	10,37	2,05	–	–	0,010	0,007
Сталь 06X16H11M3	0,063	0,53	1,39	16,53	11,4	2,7	–	–	0,009	0,009
Сталь 12X18H12T	0,13	0,55	1,21	18,7	12,4	–	0,51	–	0,007	0,010
Наплавленный металл 06X17H10M2	0,06	0,42	1,76	18,5	9,8	1,4	–	–	0,008	0,011
Наплавленный металл 03X16H9M2	0,024	0,29	1,46	16,9	8,4	2,23	–	–	0,014	0,011
Наплавленный металл 04X19H11M3	0,056	0,58	1,38	18,7	11,6	2,5	–	–	0,011	0,016
Наплавленный металл 1X19H10Г2Б	0,09	0,48	1,73	19,2	9,5	–	–	0,82	0,015	0,030

Стали 08X18H10T, 12X18H10T, 12X18H12T, 08X18H9, 03X16H9M2, 06X16H11M3 являются достаточно распространенными конструкционными материалами в теплоэнергетике, химическом и атомном энергетическом машиностроении. Содержание незначительного количества феррита в литой структуре аустенита обеспечивает хорошую свариваемость и технологичность при производстве сложных и ответственных конструкций, а относительно прочная и пластичная матрица твердого раствора аустенита позволяет эксплуатировать эти стали и их сварные соединения длительное время при температурах до 650 °C [13–15].

В состоянии после аустенизации деформируемые стали имеют структуру аустенита с выделениями карбидов хрома типа Me_{23}C_6 (Me_7C_3) преимущественно по границам зерен, и мелкодисперсных карбонитридов или нитридов титана в матрице и по границам зерен. В результате воздействия термического цикла сварки в околосварной зоне основного металла появля-

ются выделения феррита. Феррит также содержится в литой структуре металла шва. При сварке данных сталей подобную структуру также имеет металл шва, выполненный сварочными материалами состава 06X17H10M2, 03X16H9M2, 04X19H11M3 и 08X18H9Г2Б. Дополнительно в структуре появляются карбиды ниобия, сложные карбиды хрома и марганца, а также молибдена. (Структурные составляющие в виде окислов, оксидов, сульфидов, фосфидов в данной работе не рассматриваются.) В процессе высокотемпературных выдержек происходит трансформация исходных структурных составляющих по различным схемам:



где γ – исходные участки аустенита; γ_1 – участки микронеоднородности с пониженной концентрацией ферритообразующих элементов; γ_2 – участки обогащенные элементами, составляющими основу сигма-фазы; σ' – промежу-

точная фаза между γ и σ ; γ' – участки аустенитных зерен вокруг сигма-фазы или феррита, обогащенные никелем; α – исходные участки феррита; α' – участок микронеоднородности более близкий матрице аустенита, чем феррита; σ'' – участок по химическому составу близкий сигма-фазе; σ – сигма-фаза.

Флуктуационный статистический анализ позволяет провести сравнительную оценку подобных структурных превращений исходя из исходного химического состава материалов.

С целью упрощения, а также из-за отсутствия экспериментальных данных по составу промежуточных фаз были приняты прямые схемы превращения типа: $\gamma \rightarrow \text{Me}_{23}\text{C}_6$ и $\alpha \rightarrow \sigma$.

Содержание феррита во всех исследованных материалах находилось в пределах 1–4%. Результаты расчета вероятности образования зародышей карбидов хрома, титана и ниобия непосредственно из твердого раствора показаны на рис. 1. Схема расчета была составлена для

объема включений 10^3 – 10^4 атомов с последующей интерполяцией до 10 атомов. Для наплавленного или основных материалов вероятность флуктуации элементов в пределах химического состава по ТУ невелика. Для состава металла типа 08X18H9 вероятность близка к 10^{-4} .

Форма представления данных флуктуационного анализа показана далее на рис. 1, 5, 6. В полулогарифмических координатах представлены наклонные прямые, показывающие наибольшую вероятность появления участка химической микронеоднородности и его максимальную величину.

Например, для стали 12X18H10T вероятность возникновения карбида хрома на 1000 атомов определяется выражением:

$$P_K = C_5^{200} \cdot Cr_{190}^{800} \cdot Si_{14}^0 \cdot Ti_{13}^0 \cdot N_{113}^0 \cdot Mn_{15}^0 \quad (3)$$

Поскольку наиболее значимыми и изменяющимися являются концентрации углерода и хрома, они и определяют в конечном итоге возможность образования карбидов хрома.

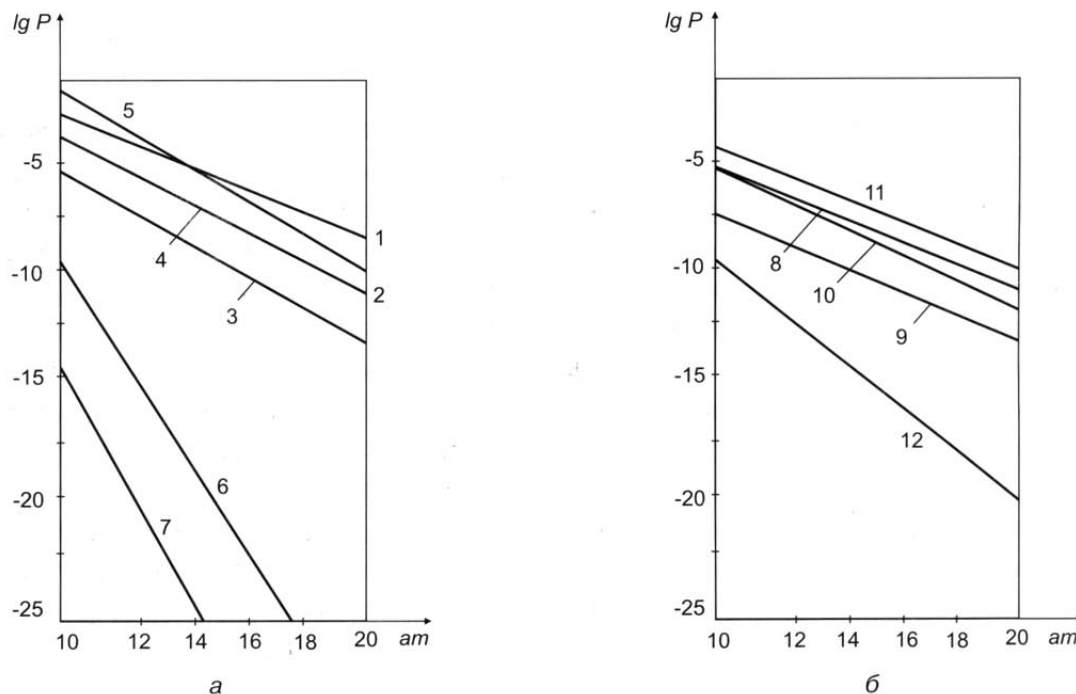


Рис. 1. Вероятность образования зародышей карбидов Cr_{23}C_6 , TiC, NbC:

а – из твердого раствора сталей

Cr_{23}C_6 – 1 – 12X18H10T, 2 – 08X18H9, 3 – 03X16H9M2,
4 – 06X16H11M3, 5 – 12X18H12T; TiC – 6 – 12X18H10T, 7 – 12X18H12T

б – металла сварных швов

Cr_{23}C_6 – 8 – 06X17H10M2, 9 – 04X16H9M2, 10 – 04X19H11M3,
11 – 1X19H10Г2Б; NbC – 12 – 1X19H10Г2Б

Наименее возможно образование карбидов хрома в низкоуглеродистых аустенитных сталях 03X16H9M2 и сварных швах 03X16H9M2. Более велика вероятность образования – в сталях 12X18H10T, 12X18H12T и металле сварных швов, выполненных электродами 1X19H10Г2Б и 06X17H10M2. Вероятность появления карбидов титана или ниобия значительно ниже вероятности образования карбидов хрома.

Результаты вычислений могут быть уточнены, если известен химический состав карбидов для каждого состава металла, полученных в результате химического анализа выделенных осадков. В данном случае расчет был выполнен исходя из стехиометрического соотношения хрома и углерода. Качественно полученные данные были подтверждены металлографическим анализом. В зоне термического влияния (ЗТВ) стали 03X16H9M2 матрица аустенита и границы

зерен почти не содержат карбидов, в то время как в ЗТВ стали 08X18H9 таких карбидов хрома достаточно много (рис. 2). В работе [16] подробно исследованы особенности структурных изменений в аустенитных сварных соединениях с различным содержанием углерода. Из полученных результатов следует, что более пластичная матрица низкоуглеродистого аустенита в сварных соединениях стали 03X16H9M2 обеспечивает более высокую деформационную способность металла при температурах выше 470° С по сравнению с 08X18H9.

В технологическом плане это позволяет давать большую степень деформации сварным соединениям низкоуглеродистой стали в процессегиба и штамповки и производить термообработку при более низких температурах по сравнению с остальными исследованными материалами и их сварными соединениями.

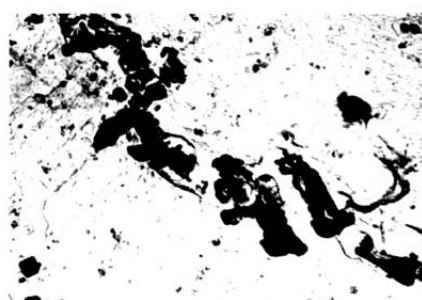
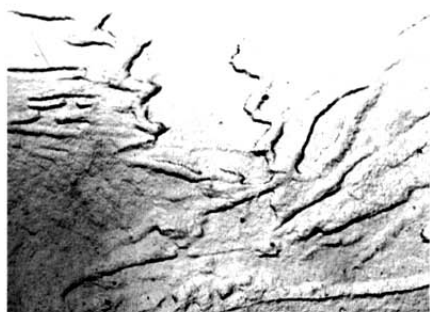


Рис. 2. Структура зоны термического влияния стали 03X16H9M2 (слева) и 08X18H9 (справа) × 5000

Незначительное количество феррита (в пределах 1–4 %) свойственно как металлу шва, так и зоне термического влияния всех исследованных сталей. Морфологически выделение феррита в околошовной зоне основного металла, нагретой до высоких температур, выглядит в виде плоских вытянутых включений, в то время как в металле шва они представляют собой включения глобулярной формы (рис. 3, 4). По данным микрорентгеноспектрального анализа при содержании хрома 17,2% в стали 03X16H9M2 и 18,6% – в стали 08X18H9 концентрация в феррите соответственно достигает 23 и 28%. Содержание остальных элементов: Si – 0,21%; Mn – 1,2%; Ni – 10%; Mo – 2% (матрица 03X16H9M2); Si – 0,5%; Mn – 1,4%;

Ni – 9,3% (матрица 08X18H9); Si – 0,8%; Mn – 1%; Ni – 6%; Mo – 2,3% (феррит 03X16H9M2); Si – 2%; Mn – 0,8%; Ni – 7% (феррит 08X18H9). Характерное повышение ферритообразующих элементов в феррите, в первую очередь, хрома делает термодинамически более вероятным появление карбидов на этих участках. Имея данные по изменению концентраций элементов можно произвести оценку вероятности образования феррита из твердого раствора (рис. 5). Переводя в атомные проценты и используя многомерное распределение Пуассона, можно получить следующие выражения:

$$P_{\gamma,03X16H9M2}^{\delta} = Cr_{170}^{230} \cdot Si_{16}^{16} \cdot Mn_{120}^{100} \cdot Ni_{100}^{60} \cdot Mo_{12}^{16} = 10^{-19};$$

$$P_{\gamma,08X18H9}^{\delta} = Cr_{190}^{290} \cdot Si_{18}^{32} \cdot Mn_{140}^{120} \cdot Ni_{93}^{70} = 10^{-26}.$$

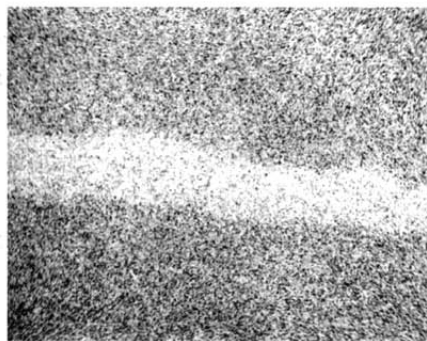


Рис. 3. Растровые изображения феррита в зоне термического влияния стали 12Х18Н9Т в рентгеновском излучении хрома (слева) и никеля (справа) $\times 4000$

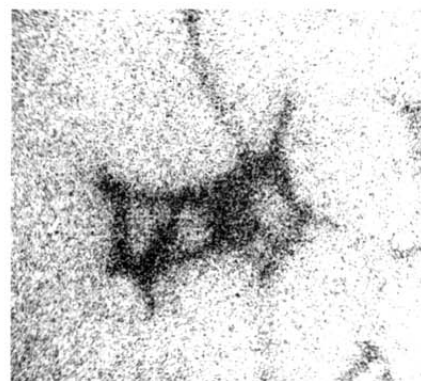


Рис. 4. Растровые изображения феррита в металле шва типа 04Х19Н11МЗ в рентгеновском излучении хрома (слева) и никеля (справа) $\times 4000$

При заданных составах сталей появление феррита из аустенита состава 03Х16Н9М2 более вероятно по сравнению с составом 08Х18Н9. В тоже время преобразование феррита в сигма-фазу (состава 28% Cr, 4% Ni и 12% Mo) в стали 03Х16Н9М2 происходит гораздо медленнее, чем в стали 08Х18Н9.

Расчетные данные, представленные на рис. 6, показывают особенности влияния отдельных компонентов на формирование охрупчивающей фазы. Из расчета следует, что предельная величина участка сигма-фазы, возникающей из твердого раствора Х18Н9, не превосходит 1000 атомов в 1 см^3 . Более мелкие участки существуют в большом количестве (до 10^6 участков при размере в 700 атомов). В металле 03Х16Н9М2, дополнительно легированном молибденом, количество участников сигма-фазы становится меньше.

В многомерном распределении Пуассона появляется дополнительный член, связанный с вероятностью флуктуации молибдена от 2 до 12 вес. %. Переводя концентрации в атомные проценты, можно показать, что для участка в 500 атомов вероятность скопления молибдена составляет около $5 \cdot 10^{-10}$, а в ранее выполненном примере – 10^{-14} . Это свидетельствует о том, что произвести увеличение концентрации молибдена до такой степени достаточно трудно, так как это равносильно или даже превосходит суммарное флуктуационное воздействие всех остальных элементов, включая хром и никель. Поэтому число флуктуаций сигма-фазы при введении молибдена резко уменьшается с $5 \cdot 10^9$ до 2,5 на 1 см^3 . Максимальный размер возможного зародыша также уменьшается с 1000 до 500 атомов. Таким образом, молибден, являясь ферритизатором, входя в

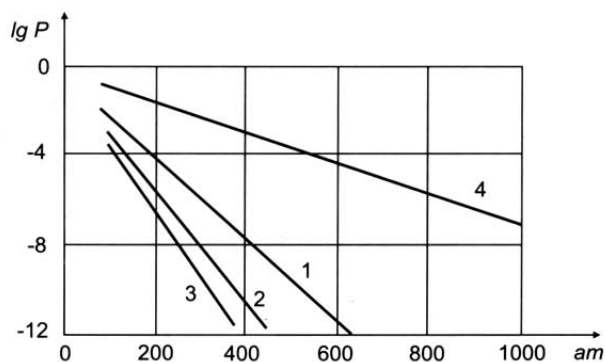
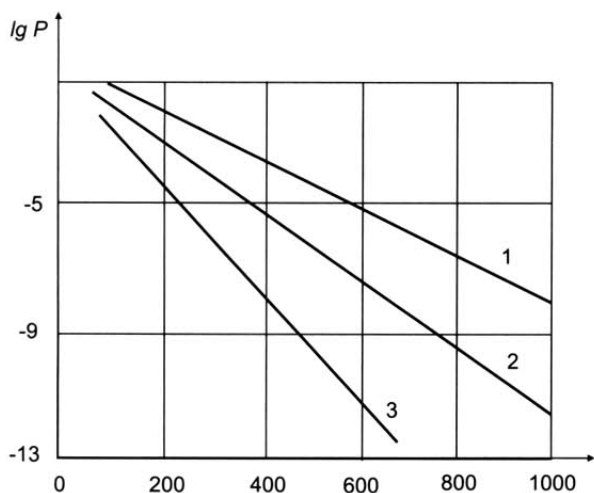
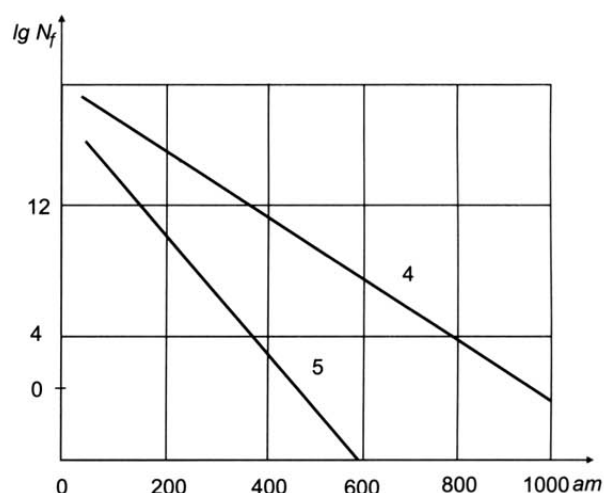


Рис. 5. Сравнительная вероятность образования:
 1 – феррита из твердого раствора стали 03X16H9M2;
 2 – феррита из твердого раствора стали 08X18H9;
 3 – сигма-фазы из феррита в стали 03X16H9M2;
 4 – сигма-фазы из феррита в стали 08X18H9



а



б

Рис. 6. Вероятность образования (а) и количество зародышей сигма-фазы (б) из твердого раствора в зависимости от размера участков химической микронеоднородности:

- 1 – вероятность ухода никеля с участка сигма-фазы;
- 2 – вероятность прихода хрома на участок сигма-фазы;
- 3 – вероятность прихода молибдена на участок сигма-фазы;
- 4 – количество флуктуационных зародышей сигма-фаза в стали 08X18H9;
- 5 – количество флуктуационных зародышей сигма-фаза в стали 03X16H9M2

состав охрупчивающей фазы способствует ее образованию [14, 15, 17]. В то же время, по результатам проведенного расчета молибден оказывается элементом, замедляющим сегментацию стали.

Приведенная выше оценка и экспериментально установленный факт, что сигма-фаза в 03X16H9M2 образуется после 200000 часов эксплуатации при 650 °С, подтверждает положительный эффект легирования молибденом.

Заключение

1. На основе статистической термодинамики обратимых процессов, проведен флуктуационный анализ оценки структурных образований на примере сварных соединений нержавеющей аустенитных сталей.

Анализ включает:

- использование многомерного распределения Пуассона для оценки флуктуационной способности группы элементов образовывать избыточные фазы в твердом состоянии;

- определение количества участков химической микронеоднородности в заданном объеме по нескольким элементам;

- введение понятия флуктуации исходного химического состава материала для сравнения с вероятностью образования структурных образований;

- определения количества частиц в заданном объеме в зависимости от их химического состава.

2. Образование сложных карбидов, интерметаллидов, окислов, шпинелей, нитридов и т.п. в аустенитных сталях и их сварных швах определяется не только содержанием элементов, входящих в состав этих фаз. С позиций флуктуационного анализа не меньшее значение имеют элементы, не участвующие в образовании избыточных включений, но присутствующие в исходном химическом составе материалов. Установлено, что роль молибдена как элемента-ферритизатора, с точки зрения образования охрупчивающей фазы, может быть не только отрицательной, но и положительной.

Список литературы

1. Миркин И.Л. Проблемы теоретического металловедения // Сб. трудов МИСиС. Вып. X. Оборонгиз. 1938. С. 38–65.
2. Миркин И.Л. Структура и свойства стали и сплавов // Сб. трудов МИСиС. Вып. XVIII. Оборонгиз. 1941. С. 5–158.

3. Уманский Я.С., Финкельштейн Б.Н., Блантер М.Е. Физические основы металловедения. – Металлургия, 1949. – 591 с.
4. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швидерман П.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. – Металлургия. 1986. – 224 с.
5. Мовчан Б.А. Микроскопическая неоднородность в литых сплавах. – УССР. Техническая литература, 1962. – 340 с.
6. Чернышева Т.А. Границы зерен в металле сварных соединений. – Наука, 1986. – 126 с.
7. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. – Наука, 1984. – 833 с.
8. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. – Наука, 1976. – 584 с.
9. Коттрел Л.Х. Строение металлов и сплавов. – Металлургиздат, 1961. – 200 с.
10. Щульце Г. Металлофизика. – Мир, 1971. – 403 с.
11. Ершов Г. С., Позняк Л. А. Микронеоднородность металлов и сплавов. – Металлургия, 1985. – 214 с.
12. Прохоров Н.Н. Физические процессы в металлах при сварке. Т. 1,2. – Металлургия, 1968. – 695 с.; 1976. – 599 с.
13. Баландин Ю.Ф. и др. Конструкционные материалы АЭС. – Энергоатомиздат, 1984. – 280 с.
14. Давыденков П.Н., Паршин А.М. Структура, прочность и пластичность нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов, применяемых в судостроении. – Судостроение, 1972. – 88 с.
15. Материалы для реакторов с натриевым теплоносителем. – М.: Атомиздат. 1966. – 331 с.
16. Смирнова Е.К., Феклистов С.И., Буяков А.Л. Исследование структуры околошовной зоны сварных соединений аустенитных сталей после деформации при высокой температуре // Труды ЦНИИТМАШ. 1990. № 219. С. 52–59.
17. Винокур Б.Б. и др. Жаропрочная сталь. – Киев: Наукова Думка, 1965. – 267 с.