

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Ткачёв Евгений Сергеевич

**ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА
ПОЛЗУЧЕСТЬ СТАЛИ 10Х9К3В2НМАФБР С ПОВЫШЕННЫМ
СОДЕРЖАНИЕМ БОРА**

Специальность 05.16.01

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени

Кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук

Беляков Андрей Николаевич

Белгород – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Область применения и сопротивление ползучести 9%Cr теплотехнических сталей	10
1.2 Особенности микроструктуры 9%Cr теплотехнических сталей после термической обработки	13
1.3 Механизмы упрочнения	13
1.3.1 Твердорастворное упрочнение	14
1.3.2 Дисперсионное упрочнение	14
1.3.3 Дислокационное упрочнение	15
1.3.4 Зернограничное упрочнение	15
1.4 Деградация микроструктуры 9%Cr теплотехнических сталей в процессе ползучести	16
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА	22
2.1 Материал исследования	22
2.3 Методики эксперимента	23
2.3.1 Испытания на твердость, растяжение и ударную вязкость	23
2.3.2 Испытания на ползучесть	25
2.3.3 Исследования микроструктуры	26
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ОТПУСКА НА МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 9%Cr СТАЛИ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БОРА И ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА	29
3.1 Термодинамические расчеты	29
3.2 Анализ кривых ДСК и дилатометрии, измерение фазового состава методом магнитного насыщения	32
3.3 Микроструктура стали после нормализации и отпуска	33
3.4 Влияние температуры отпуска на механические свойства стали	42
3.5 Фрактография	47
3.6 Влияние температуры отпуска на частицы вторых фаз	49
Выводы по главе 3:	50
ГЛАВА 4. ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ 9%Cr СТАЛИ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БОРА И ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ПРИ 650°C	52
4.1 Эволюция микроструктуры в процессе ползучести	52
4.2 Эволюция частиц вторых фаз при ползучести	60
4.3 Изменение твердости в процессе отжига и ползучести	67
4.4 Влияние дисперсных частиц на сопротивление ползучести	69

Выводы по главе 4:	71
ГЛАВА 5. РОЛЬ ВЫЗВАННОГО ДЕФОРМАЦИЕЙ УКРУПНЕНИЯ ЧАСТИЦ В ДЕГРАДАЦИИ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ ПРОЧНОСТИ	73
5.1 Характеристики ползучести стали при краткосрочных и длительных испытаниях...	73
5.2 Твердость и фрактография.	81
5.3 Изменения в исходной реечной структуре при кратковременной и длительной ползучести	83
5.4 Укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ в процессе ползучести	93
5.5 Влияние частиц вторых фаз на механизмы деформации при ползучести на различных стадиях.....	100
Выводы по главе 5:	102
ГЛАВА 6. МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ 9%Cr СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИСАДОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ ИЗ СТАЛИ 10X9K3B2HMAФБР	104
6.1 Получение сварных листов стали 11X9MBФБР с использованием присадочной проволоки из стали 10X9K3B2HMAФБР	104
6.2 Микроструктура и распределение частиц вторых фаз в различных зонах полученного сварного шва	106
6.3 Механические свойства в различных зонах полученного сварного соединения.....	112
6.4 Сопротивление ползучести исследуемого сварного соединения при температуре 650°C	119
6.5 Изменения в структуре и фазовом составе в различных зонах сварного соединения после испытаний на длительную прочность при температуре 650°C	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	134
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	136
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В настоящее время в мировом производстве электроэнергии преобладает традиционная теплоэнергетика, а основная часть электроэнергии вырабатывается на угольных теплоэлектростанциях. В связи с повышением экологических и экономических требований, актуальной задачей стал ввод в эксплуатацию теплоэлектростанций нового поколения с повышенной эффективностью сжигания угля. Повышение энергоэффективности теплоэлектростанций требует повышения температуры и давления пара в паровом контуре, что влечет за собой необходимость разработки улучшенных материалов, способных выдерживать эксплуатацию в таких условиях.

Стали мартенситного класса с содержанием хрома 9-12% используются в качестве конструкционного материала для изготовления компонентов парового контура современных угольных энергоблоков, работающих при температурах от 540 до 620°C, что обусловлено сочетанием высокой жаропрочности, низкого коэффициента термического расширения и относительно низкой стоимостью. Термическая обработка данных сталей направлена на формирование структуры троостита отпуска аналогичной структуре пакетного мартенсита, включающей исходные аустенитные зерна, разделенные на пакеты, блоки, рейки и частицы вторых фаз. Частицы карбида $M_{23}C_6$ выделяются по межкристаллитным границам всех элементов структуры, а карбонитриды $M(C,N)$ гомогенно по объему ферритной матрицы. Возможность повышения температуры эксплуатации высокохромистых сталей мартенситного класса на 100°C и более до недавнего времени связывали исключительно с формированием наноразмерных частиц $M(C,N)$, которые обладают высокой стойкостью к укрупнению при ползучести. Известно, что 9-12%Cr стали сохраняют свою уникальную жаропрочность до тех пор, пока частицы вторых фаз обеспечивают стабильность речной структуры мартенсита отпуска. Укрупнение частиц вторых фаз является основной причиной деградации исходной микроструктуры и разрушения сталей в процессе ползучести. Соответственно, работы по созданию высокохромистых сталей нового поколения с повышенной жаропрочностью направлены на уменьшение склонности частиц вторых фаз к укрупнению и повышению стабильности структуры троостита отпуска при ползучести.

На данный момент наиболее перспективным направлением увеличения сопротивления длительной ползучести является использование сталей с повышенным

содержанием бора. Одновременно, эти стали характеризуются пониженным содержанием азота для предотвращения образования частиц VN, которые охрупчивают материал. Несвязанные атомы бора замещают атомы углерода в карбиде $M_{23}C_6$, и сдерживают его рост при ползучести. Роль эволюции частиц карбида $M_{23}C_6$ в сопротивлении ползучести высокохромистых сталей на момент постановки настоящей работы не была установлена однозначно. Несмотря на то, что частицы этого карбида обладают меньшей дисперсностью, чем частицы карбонитридов $(Nb,V)(C,N)$, они оказывают большее влияние на стабилизацию структуры из-за существенно большей объемной доли и их преимущественного расположения по границам реек и блоков. Кроме того, низкое содержание азота способствует уменьшению термодинамического стимула формирования комплексного нитрида CrVN (Z-фаза), который, оказывает негативное влияние на сопротивление ползучести при длительных сроках эксплуатации сталей с содержанием азота ~0,05%. На основе такого подхода к стабилизации структуры при ползучести был разработан и сертифицирован ряд сталей типа P93 для угольных энергоблоков последнего поколения.

Несмотря на то, что исследованию влияния легирования бором на характеристики ползучести 9-12%Cr сталей уделяется достаточно большое внимание, сведений о процессах эволюции структуры и частиц вторых фаз при отпуске и ползучести в них относительно немного. Актуальность данной работы носит как фундаментальный, так и практический характер и обусловлена следующим. Детальное исследование эволюции структуры, дисперсных частиц вторых фаз и фазовых превращений в 9%Cr стали с повышенным содержанием В и пониженным содержанием N при термической обработке и ползучести и их влияния на механические свойства существенно углубляют современные представления физического материаловедения высокохромистых сталей ферритно-мартенситного типа. Сделанные в работе выводы позволяют сформулировать требования к микроструктурному дизайну высокохромистых сталей, которые будут работоспособны при температурах более 620°C. Важным практическим аспектом работы является возможность получения сварных соединений из современных 9%Cr мартенситных сталей.

Цель работы

Установить влияние отпуска, длительного старения и ползучести на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства стали 10X9K3B2HMAФБР с повышенным содержанием бора и пониженным содержанием азота.

Методология и методы исследования

При выполнении работы применялись методы исследования, широко используемые и хорошо апробированные в современном физическом материаловедении: Оптическая, электронная растровая и просвечивающая микроскопия; измерение твердости; испытания на растяжение, ударную вязкость и ползучесть. Равновесный фазовый состав и химический состав фаз определялся с помощью программы ThermoCalc с базой данных для сталей TCFE 7.

Научная новизна

1. Установлено, что повышение содержания бора до 120 ppm и понижение содержания азота до 70 ppm в стали 10X9K3B2HMAФБР приводит к неполному выделению частиц карбидов и карбонитридов при отпуске. При отпуске при 750°C в течение которых 3 часов выделяется не более 50% от равновесного удельного объема карбидов $M_{23}C_6$. Дальнейшее выделение этих карбидов до равновесной объемной доли наблюдается при ползучести. При отпуске выделяются частицы карбонитридов типа MX с широким распределением по V и Nb, которые, при последующей ползучести, разделяются на две группы, одна из них обогащена Nb, а другая - V. При этом удельный объем первой уменьшается, а второй возрастает с увеличением продолжительности ползучести. Такое разделение частиц (Nb,V)(C,N) завершается после $\sim 5 \cdot 10^3$ часов ползучести. После $\sim 1,7 \cdot 10^4$ часов ползучести формируются наноразмерные частицы нитрида $Cr(Nb,V)N$ (Z-фаза) и распад становится трехфазным. Размер частиц всех трех типов карбонитридов и нитрида приблизительно одинаков.

2. Переход от кратковременной ползучести к долговременной сопровождается изменением механизмов деформации на всех трех стадиях ползучести стали 10X9K3B2HMAФБР. На переходной стадии кратковременной ползучести выделение частиц фаз Лавеса по границам реек замедляет диффузионно-контролируемые процессы взаимодействия решеточных дислокаций с дислокационными границами реек. При долговременной ползучести, на стадии неустановившейся ползучести, происходит как выделение частиц фазы Лавеса, так и их последующее укрупнение. Деформационное поведение стали на установившейся стадии при кратковременной ползучести характерно для дисперсионно-упрочненных материалов, а механизм деформации на установившейся стадии при длительных испытаниях типичен для ползучести, контролируемой переползанием дислокаций.

3. Установлено, что трансформация реечной структуры в равноосную субзеренную происходит в две стадии. Сначала укрупнение зернограничных частиц фазы Лавеса и карбида $M_{23}C_6$ способствует миграции и слиянию реечных границ, что приводит к формированию протяженных кристаллов внутри блоков. Затем, под воздействием деформации такая структура трансформируется в равноосную субзеренную.

4. Деформация существенно ускоряет укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ в стали 10X9K3B2HMAФБР. Разработана теоретическая модель вызванного деформацией ускоренного роста зернограничных частиц $M_{23}C_6$. Влияние деформации на укрупнение частиц фаз Лавеса и карбонитридов МХ незначительно.

5. Показано, что корреляция между минимальной скоростью ползучести и временем до разрушения, описываемая уравнением Монкмана-Гранта, имеет место в случае, если переход от кратковременной ползучести к долговременной сопровождается изменением механизма деформации на установившейся стадии.

Практическая значимость

Установлено влияние дополнительного легирования бором при снижении содержания азота на структуру и механические свойства мартенситной теплотехнической стали с 9%Cr. Показано, что довыделение частиц $M_{23}C_6$ и МХ в сочетании с выделением частиц фазы Лавеса в стали 10X9K3B2HMAФБР при ползучести приводит к значительному увеличению жаропрочности при краткосрочных испытаниях. Продемонстрирована возможность использования стали 10X9K3B2HMAФБР в качестве присадочного материала при сварке современных 9%Cr сталей. На основе выявленных закономерностей была разработана и защищена патентом новая сталь с повышенной жаропрочностью (RU 2655496), а также технология термомеханической обработки, обеспечивающая повышение долговременной прочности (RU 2688017).

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния температуры отпуска на последовательность выделения частиц вторых фаз, микроструктурные параметры и механические свойства стали 10X9K3B2HMAФБР с пониженным содержанием азота.

2. Влияние повышенного содержания бора и пониженного содержания азота в стали 10X9K3B2HMAФБР на эволюцию размеров и химического состава частиц вторых фаз в процессе ползучести при температуре 650°C.
3. Микроструктурные изменения на различных стадиях ползучести и повышение стабильности структуры троостита отпуска в стали 10X9K3B2HMAФБР с повышенным содержанием бора и пониженным содержанием азота.
4. Влияние перехода от кратковременной к длительной ползучести на механизмы деформации на различных стадиях ползучести.
5. Механические свойства и микроструктура сварного соединения стали 11X9MBФБР, полученного с использованием присадочной проволоки из стали 10X9K3B2HMAФБР.

Апробация результатов работы

Результаты диссертационной работы были представлены для обсуждения в виде докладов на российских и международных конференциях, а именно: Международная конференция по получению и обработке современных материалов «THERMEC'2016», (г. Грац, Австрия, 29 мая – 3 июня 2016 г.); 17-я Всероссийская научная конференция «Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых» (г. Екатеринбург, 5-12 декабря 2016 г.); 14-ая Международная конференция по ползучести и разрушению инженерных материалов и композитов «Creep 2017», (г. Санкт-Петербург, 19-21 июня 2017 г.); Международная конференция по достижениям в области жаропрочных материалов «JOINT EPRI-123HIMAT», (г. Нагасаки, Япония, 21-25 октября 2019 г.); 5-й междисциплинарный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, 30 октября – 1 ноября 2019 г.).

Публикации

По теме диссертационной работы было опубликовано 14 научных работ, из которых 9 входит в перечень ВАК РФ. Получены 2 патента РФ (RU № 2655496 от 28.05.2018; RU № 2688017 от 19.07.2018).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести разделов, выводов и списка литературы из 137 наименований. Общий объем составляет 148 страниц, включая 79 рисунков и 17 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Область применения и сопротивление ползучести 9%Cr теплотехнических сталей

Традиционным конструкционным материалом, используемым для изготовления труб и деталей пароперегревателя в теплоэлектростанциях, являются жаропрочные легированные стали. Их отличительная особенность заключается в комплексном легировании, обеспечивающем, помимо высокой жаропрочности, достаточные антикоррозионные свойства. Следует отметить, что данные стали существенно уступают жаропрочным сплавам на основе никеля и кобальта по жаропрочности, однако незаменимы по своим экономическим показателям, будучи на порядок дешевле указанных сплавов. Плотнупакованная ГЦК решетка жаропрочных аустенитных сталей имеет низкий коэффициент самодиффузии, что обеспечивает высокое сопротивление ползучести этих сталей, а их легирование Cr и Ni обуславливает повышенную стойкость к окислению. Однако, из-за высокого коэффициента термического расширения, использование жаропрочных аустенитных сталей в теплоэлектростанциях ограничено по толщине компонентов. Кроме того хромоникелевые аустенитные стали значительно дороже феррито-мартенситных сталей. Исходя из этого, наибольшее распространение получили стали мартенситного класса с 9-12% Cr, которые используют для изготовления труб паропроводов угольных электростанций, работающих при повышенных температурах и давлении, в настоящее время до 620°C и 300 атм. соответственно [1-5].

Конструкционная часть энергоблоков, изготавливаемая из сталей данного класса, подвергается воздействию самых высоких температур во всем тепловом цикле. В связи с этим, энергетическая эффективность и экологичность всего энергоблока ограничивается именно жаропрочностью данных сталей.

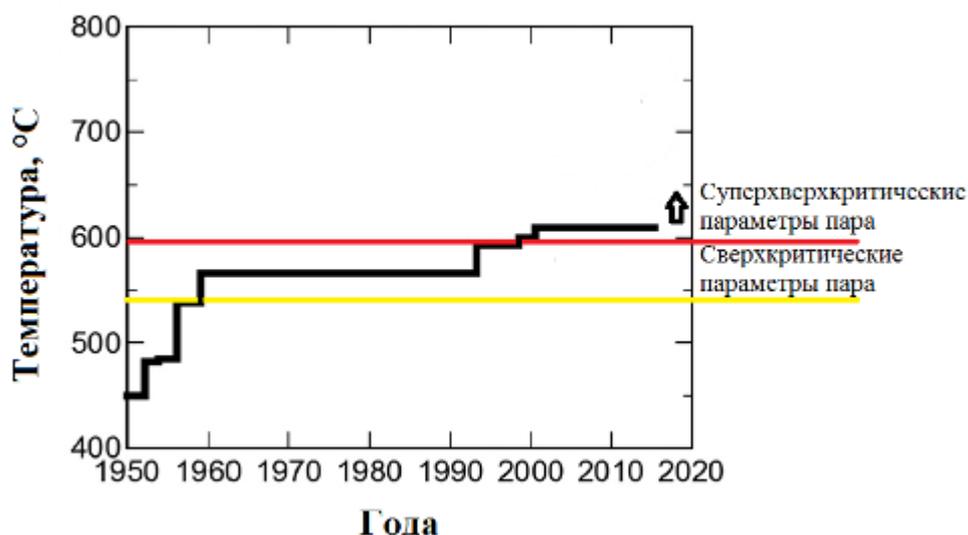


Рисунок 1.1 – Максимальная температура пара в пароперегревателях угольных теплоэлектростанций с 1950-х годов по настоящее время [4]

На Рисунке 1.1 отображено увеличение температуры пара в пароперегревателях на угольных теплоэлектростанциях с 1950-х годов по настоящее время, связанное с разработкой новых модификаций жаропрочных сталей. Видно, что максимальная температура пара за это время увеличилась с 540°C до 600 - 620°C, что при давлении более 30 МПа соответствует суперсверхкритическим параметрам пара. На данный момент во многих странах ведутся проекты по разработке улучшенных 9%Cr мартенситных сталей с пределом длительной прочности в 100 МПа при температуре 650°C. Тем не менее, до недавнего времени, все попытки разработки нового микроструктурного дизайна сталкивались с проблемой деградации сопротивления ползучести при переходе к длительным испытаниям, что выражается в виде перелома на кривых длительной прочности (Рис. 1.2).

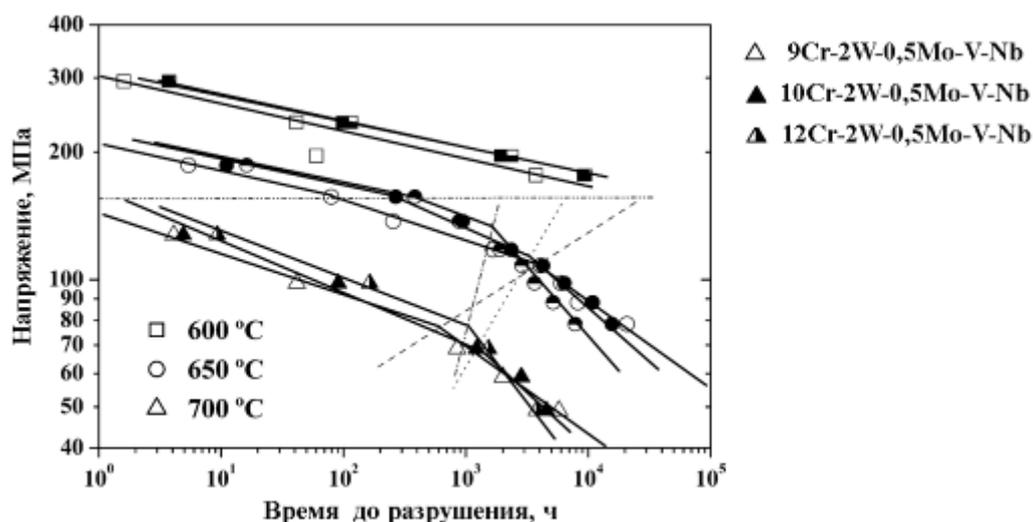


Рисунок 1.2 – Кривые длительной прочности мартенситных сталей с 9-12%Cr [6]

Тем не менее, большое количество проведенных исследований позволило установить ключевые механизмы деградации микроструктуры и систематизировать факторы, влияющие на сопротивление длительной ползучести. В частности, было выявлено, что путем подбора оптимального легирования В и N можно добиться существенного повышения стабильности микроструктуры при длительных испытаниях. Стали с повышенным содержанием бора и пониженным содержанием азота были разработаны в рамках европейской программы COST 536 а продолжение исследований ведется по программе KMM-VIN. Следует отметить, что внедрение данных сталей в производство станет возможным только после завершения длительных испытаний на ползучесть, которые будут продолжаться ещё около 10 лет. Повышение температуры пара до 650°С так же требует повышения коррозионной стойкости 9-12%Cr сталей, поэтому параллельно ведутся работы по созданию поверхностных жаростойких покрытий.

Несмотря на значительный прогресс в исследовании влияния легирования бором на характеристики жаропрочности мартенситных сталей, сведений о процессах эволюции микроструктуры и частиц вторых фаз в них, на момент постановки задач исследования недостаточно. Формирование представлений о данных процессах является важным для определения ключевых механизмов деградации микроструктуры при длительных испытаниях, и установления оптимальной концепции легирования и термической обработки улучшенных теплотехнических сталей.

1.2 Особенности микроструктуры 9%Cr теплотехнических сталей после термической обработки

В процессе термической обработки в 9%Cr сталях мартенситного класса формируется сложная иерархическая структура, обусловленная мартенситным превращением (Рис. 1.3).

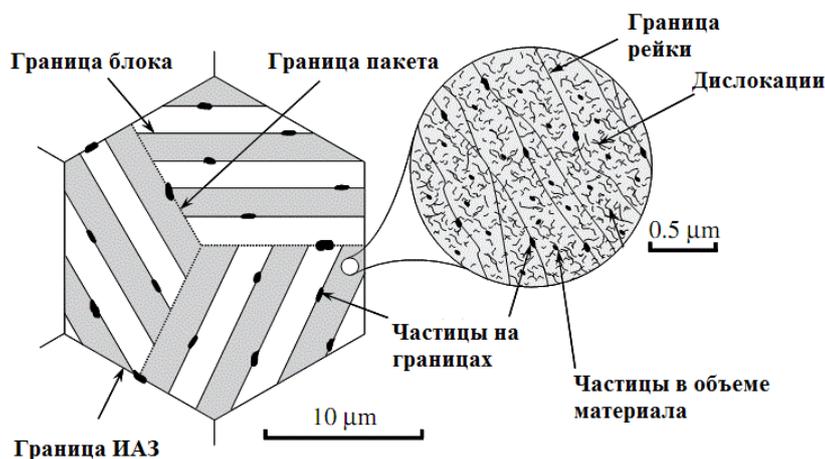


Рисунок 1.3 – Микроструктура высокохромистых сталей мартенситного класса, формирующаяся после термической обработки

Такая структура характеризуется высокой плотностью межкристаллитных границ и большим количеством наноразмерных частиц, за счет чего эти стали обладают относительно высокой прочностью при повышенных температурах (550-650°C).

1.3 Механизмы упрочнения

К основным механизмам упрочнения, действующим в жаропрочных мартенситных сталях, относятся твердорастворное, дисперсионное, дислокационное и зернограничное упрочнение. Так как данные механизмы действуют совместно, то, как правило, трудно оценить вклад каждого из них в сопротивление ползучести по отдельности. Тем не менее, во многих исследованиях [7-12] указывается, что высокая плотность межкристаллитных границ в сталях мартенситного класса обеспечивает эффективное зернограничное упрочнение, а стабильность (суб)зеренной структуры, сформированной в процессе термической обработки, играет ключевую роль в сохранении сопротивления ползучести на длительное время.

1.3.1 Твердорастворное упрочнение

К наиболее важным элементам, обеспечивающим твердорастворное упрочнение в жаропрочных мартенситных сталях, относят Mo и W, т.к. размер атомов этих элементов значительно больше атомов Fe. Следует отметить, что вклад данных элементов в сопротивление ползучести не ограничен твердорастворным упрочнением, т.к. при их содержании выше равновесного значения происходит образование интерметаллидной фазы $Fe_2(W,Mo)$, оказывающей дисперсионное упрочнение [13,14]. Из-за того что эффективность легирования этими элементами приблизительно одинакова, а атомная масса W в 2 раза больше атомной массы Mo, в большинстве сталей соблюдается следующее соотношение легирования: $1/2W+Mo=1,5$. Дальнейшее увеличение содержания Mo и W в мартенситных сталях приводит к образованию более крупных частиц $Fe_2(W,Mo)$ в процессе ползучести, что в сочетании с их относительно высокой скоростью роста негативно сказывается на сопротивлении долговременной ползучести [15,16]. В работах [4,17-19] было показано, что легирование W приводит к уменьшению размера частиц $M_{23}C_6$, формирующихся вдоль границ исходных аустенитных зерен (ИАЗ).

Для исключения образования δ -феррита в структуре после нормализации, современные модификации 9%Cr мартенситных сталей легируются 3-5%Co [20,21]. Будучи некарбидообразующим элементом, на всех стадиях термической обработки и в процессе ползучести кобальт находится в твердом растворе, оказывая твердорастворное упрочнение и снижая скорость роста частиц вторых фаз за счет подавления диффузии [22].

1.3.2 Дисперсионное упрочнение

Фазовый состав большинства жаропрочных сталей мартенситного класса представлен несколькими семействами частиц, а именно карбидами ($M_{23}C_6$, M_6C , M_7C_3), карбонитридами (MX , M_2X) и интерметаллидными фазами ($Fe_2(W,Mo)$, Fe_7W_6 , μ -фаза, χ -фаза и т.д.). Помимо этого, путем механического легирования в дисперсно-упрочненных сталях обеспечивается упрочнение наноразмерными частицами оксидов Y_2O_3 [23].

Для оценки дисперсионного упрочнения в сталях при ползучести широко используют зависимость для расчета критического напряжения сдвига по механизму Орована [24]:

$$\sigma_{0p} = 0,8Mgb/\lambda \quad (1.1)$$

где M это фактор Тейлора (≈ 3), G - модуль сдвига, b - вектор Бюргера и λ - среднее расстояние между частицами. Среднее расстояние между частицами уменьшается при увеличении объемной доли и уменьшении размеров частиц. Укрупнение частиц в процессе ползучести приводит к снижению дисперсионного упрочнения, поэтому стабильность частиц вторых фаз играет важную роль в поддержании высокого уровня дисперсионного упрочнения.

1.3.3 Дислокационное упрочнение

Известно, что дислокации могут выступать в качестве препятствий для движения других дислокаций, что называют дислокационным упрочнением [25-26]. Дислокационное упрочнение может быть представлено в виде зависимости от плотности решеточных дислокаций [7,27]:

$$\sigma_p = 0,5MGb(\rho_f)^{1/2} \quad (1.2)$$

где ρ_f это плотность решеточных дислокаций в матрице. Для мартенситных сталей, механизм дислокационного упрочнения вносит наиболее существенный вклад в общее упрочнение при низких температурах, что связано с высокой плотностью дислокаций в структуре (около $1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$) после термической обработки.

Напротив, при повышенных температурах сильно деформированная исходная структура становится более подверженной разупрочнению из-за развития процессов возврата, что приводит к уменьшению прочности [28]. Таким образом, данный механизм упрочнения не эффективен при температурах интенсивного развития процессов возврата и рекристаллизации.

1.3.4 Зернограничное упрочнение

Как указано выше, механизм зернограничного упрочнения является наиболее важным для достижения высокого сопротивления ползучести на длительное время. Структура мартенситной стали после термической обработки содержит большое количество границ, среди которых высокоугловые границы ИАЗ, пакетов, блоков, и малоугловые границы рек. Мартенситные рейки в сталях мартенситного класса представляют собой вытянутые субзерна с шириной 250-500 нм. В процессе термической обработки и ползучести, вдоль указанных границ выделяются дисперсные частицы,

которые препятствуют миграции границ и затрудняют поглощение ими решеточных дислокаций. Субзеренное упрочнение может быть выражено в следующем виде [7]:

$$\sigma_{sg} = 10Gb/\lambda_{sg} \quad (1.3)$$

где λ_{sg} это ширина субзерен.

Подставляя в уравнение значения модуля упругости $G = 64$ ГПа при 650°C , $b = 0,25$ нм можно оценить величину субзеренного упрочнения, которая составляет 560-320 МПа, что значительно выше уровня упрочнения от частиц по механизму Орована, рассчитанного в работе [29].

Ключевую роль в сохранении высокого уровня сопротивления ползучести играет стабильность реечной структуры, которая обеспечивается за счет дисперсных частиц карбидов, карбонитридов и фазы Лавеса. При этом следует учитывать, что частицы зернограничного карбида $M_{23}C_6$, обладают наибольшей объемной долей среди всех частиц вторых фаз, а легирование бором оказывает значительное влияние на их кинетику укрупнения [3-5,10,11].

1.4 Дегградация микроструктуры 9%Сг теплотехнических сталей в процессе ползучести

Как правило, кривые ползучести высокохромистых мартенситных сталей состоят из стадии неустановившейся ползучести, на которой происходит снижение скорости ползучести с увеличением времени, и стадии ускоренной ползучести, наступающей после достижения минимальной скорости ползучести, как это схематично изображено на Рисунке 1.4 [3,30-32].

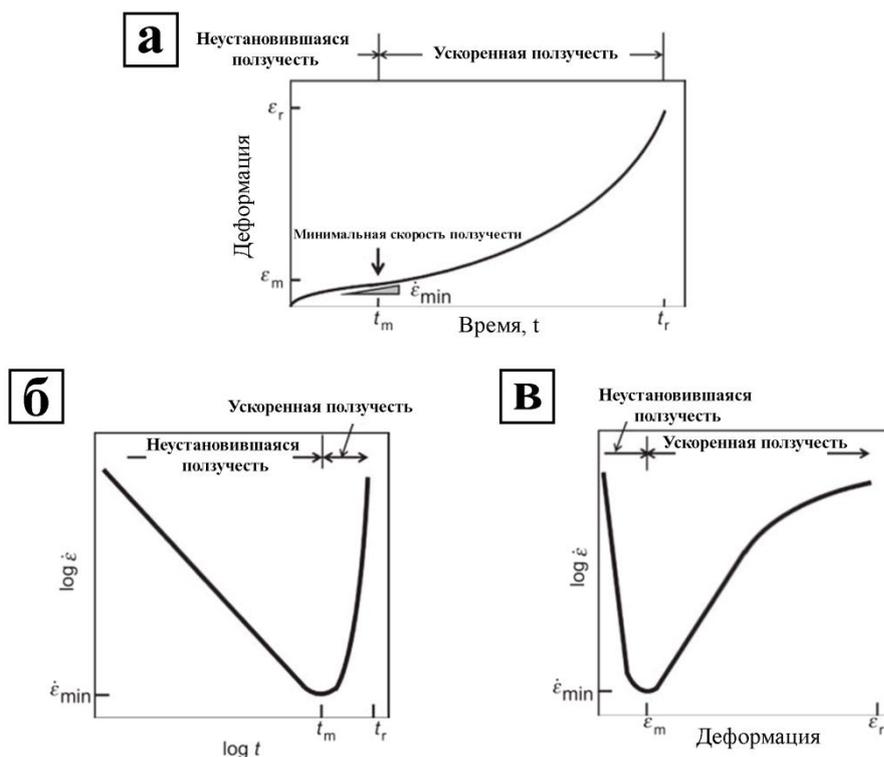


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение кривой ползучести (а) и зависимостей скорости ползучести от времени (б) и деформации (в)

Следует отметить, что при ползучести сталей данного класса не наблюдается выраженной стадии установившейся ползучести, при которой скорость ползучести не изменяется с увеличением времени [7,33]. Такая особенность в поведении ползучести вызвана непрерывными микроструктурными изменениями, включающими множество элементарных процессов, частично связанных между собой: увеличение размеров реек/субзерен; изменение плотности дислокаций; изменение объемной доли и размеров частиц. Влияние деформации на данные процессы приводит к отсутствию динамического равновесия в микроструктуре в процессе ползучести [2].

Постепенное уменьшение скорости деформации на стадии неустановившейся ползучести является следствием перераспределения и аннигиляции большого количества решеточных дислокаций, образованных при мартенситном превращении и нагружении при начале испытаний на ползучесть, тогда как увеличение скорости ползучести на стадии ускоренной ползучести связано с микроструктурными изменениями, приводящими к потере сопротивления ползучести и может быть выражено в следующем виде [34]:

$$\dot{\epsilon} \sim \dot{\epsilon}_0 \exp(n\epsilon) \exp(m\epsilon) \exp(d\epsilon) \exp(i\epsilon) \quad (1.4)$$

$$d \ln \dot{\varepsilon} / \varepsilon = n + m + d + i \quad (1.5)$$

где $\dot{\varepsilon}_0$ - исходная скорость ползучести, m - параметр описывающий деградацию исходной речной структуры, d - параметр определяющий снижение сопротивления ползучести за счет образования пор, i - параметр учитывающий влияние локализации деформации в области шейки, ε - степень деформации и n - показатель степени в степенном законе ползучести [35]:

$$\dot{\varepsilon}_{\min} = A \times \sigma^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1.6)$$

где $\dot{\varepsilon}_{\min}$ - минимальная скорость ползучести, A - постоянная величина, σ - приложенное напряжение, Q - энергия активации пластической деформации, R - газовая постоянная и T - абсолютная температура.

Деградация исходной речной структуры в мартенситных сталях включает несколько связанных процессов: рост ширины мартенситных реек и их трансформация в крупные, равноосные субзерна; укрупнение частиц вторых фаз; выделение и рост частиц фазы Лавеса (Fe_2W), сопровождающиеся уходом подавляющих диффузию элементов (W и Mo) из твёрдого раствора; трансформация и образование Z -фазы, приводящее к уменьшению объемной доли мелкодисперсных карбонитридов типа MX .

Прямое наблюдение процесса укрупнения реек в просвечивающем микроскопе показало, что рост ширины мартенситных реек происходит за счет последовательного выгибания, миграции и слияния речных границ [36]. При этом отмечено, что речные границы термически стабильны, так как в процессе длительных отжигов не происходит существенного увеличения их размеров [37,38]. Таким образом, основной движущей силой процесса укрупнения реек является пластическая деформация при ползучести [36]. Частицы вторых фаз, будучи расположенными на границах, играют важную роль в замедлении процесса укрупнения реек [3,11,39-41]. К таким частицам, в первую очередь относятся частицы карбида M_{23}C_6 , из-за большой объемной доли и их преимущественному выделению вдоль границ. Размер субзерен при ползучести пропорционален размеру и объемной доле дисперсных частиц в соответствии с известным эффектом торможения Зинера, которое, если, сделать допущение, что все частицы распределены равномерно, выглядит следующим образом [42,43]:

$$D = \frac{2}{3\alpha} \sum \frac{F_{v,i}}{d_i} \quad (1.7)$$

где F_v и d это объемная доля и средний размер дисперсных частиц соответственно, а α это константа.

Было установлено, что повышение содержания бора в составе мартенситных сталей приводит к повышению сопротивления ползучести при длительных испытаниях [44-48]. Положительное влияние бора на жаропрочность 9-12%Cr сталей связано с повышением стабильности микроструктуры троостита отпуска за счет снижения скорости коагуляции карбидов $M_{23}C_6$. Стали с повышенным содержанием бора имеют высокую склонность к образованию крупных частиц нитридов бора, уменьшающих полезное содержание бора в стали и снижающих пластичность, поэтому данные стали имеют строгое ограничение по содержанию азота [49].

Основными элементами, обеспечивающими твердорастворное упрочнение в 9-12%Cr мартенситных сталях, являются W и Mo, большая часть которых после термической обработки остается в твердом растворе феррита. Выделение и рост частиц фазы Лавеса приводит к уменьшению содержания указанных элементов в твердом растворе до равновесного значения, тем самым снижая твердорастворное упрочнение [50]. Следует отметить, что образование фазы Лавеса в процессе ползучести нельзя оценивать только как отрицательное явление, потому что частицы этой фазы наряду с карбидами $M_{23}C_6$ обеспечивают стабильность дислокационной структуры.

Еще одной микроструктурной особенностью мартенситных 9-12%Cr сталей, приводящей к преждевременному снижению сопротивления ползучести, является склонность при длительных временах выдержки к образованию частиц комплексного нитрида Z-фазы ($Cr(V,Nb)N$). После формирования, частицы Z-фазы характеризуются высокой скоростью укрупнения, и их рост сопровождается уменьшением объемной доли частиц карбонитридов типа MX, что негативно сказывается на сопротивлении ползучести [51-56]. Увеличение содержания Cr значительно повышает движущую силу образования Z-фазы, поэтому в сталях с 10-12%Cr образование крупных частиц этой фазы происходит уже после 5000-20000 часов (Рис. 1.5).

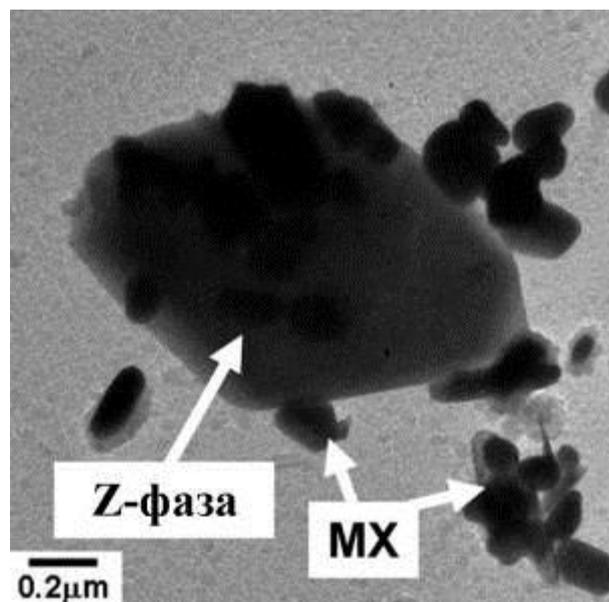


Рисунок 1.5 – Образование Z-фазы в 12%Cr стали после отжига при 650°C длительностью 17 000 ч [55]

Напротив, в сталях с 9-10%Cr формирование частиц Z-фазы происходит при очень длительных временах ползучести. Так в стали P91 при температурах 600 и 650°C формирование Z-фазы было обнаружено только после ползучести длительностью 100 000 часов, и оно не привело к резкому уменьшению сопротивления ползучести [58]. Более того, пониженное содержание азота в современных сталях с повышенным содержанием бора приводит к ещё более выраженному замедлению кинетики образования частиц данной фазы [59]. При этом влияние снижения содержания азота на образование нитрида Z-фазы рассматривалось только в сталях с пониженным содержанием углерода, с целью формирования речной структуры, стабильность которой обеспечивается только частицами карбонитридов MX. Исходя из этого, применение комплексного легирования, направленного одновременно на избежание образования нитрида Z-фазы и на обеспечение повышенной стабильности частиц карбида $M_{23}C_6$ является перспективным направлением в разработке улучшенных теплотехнических сталей и требует детального исследования.

Таким образом, в соответствии с изложенным анализом литературных источников, для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установить влияние температуры отпуска на параметры микроструктуры, фазовый состав и механические свойства стали.

2. Определить закономерности микроструктурных изменений и кинетику укрупнения частиц вторых фаз в стали в процессе ползучести и длительного старения при температуре 650°C, а также установить роль пластической деформации в этих процессах.

3. Выявить отличия механизмов деформации на различных стадиях кратковременной и длительной ползучести, оценить влияние на них изменений в микроструктуре, распределении и размере частиц вторых фаз.

4. Получить сварные соединения листов стали 11Х9МВФБР с использованием присадочной проволоки из стали 10Х9К3В2НМАФБР. Исследовать микроструктуру и определить механические свойства в различных зонах сварного соединения.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Материал исследования

В качестве материала исследования была использована жаропрочная сталь мартенситного класса 10Х9К3В2НМАФБР. Полный химический состав исследуемой стали представлен в таблице 2.1. Сталь была получена выплавкой в вакуумно-индукционной печи, после чего была подвергнута гомогенизирующему отжигу при температуре 1150°C и ковке в интервале температур 1150°C÷1000°C. Для установления влияния отпуска на микроструктуру и механические свойства стали была проведена термическая обработка (ТО) включающая аустенизацию при 1060°C в течение 0,5 часов с последующим охлаждением на воздухе и отпуск при температурах 350; 500; 650 и 750°C в течение 3 часов. Образцы, подготовленные для испытаний на ползучесть, были подвергнуты аустенизации при 1060°C в течение 0,5 часов и последующему отпуску при 750°C в течение 3 часов. Данная ТО применяется для большинства котельных сталей.

Таблица 3.1 - Химический состав стали 10Х9К3В2НМАФБР

Элемент	Среднее	Ошибка
Fe, % вес.	84,6	0,379
C, % вес.	0,0950	0,0030
Si, % вес.	0,123	0,0225
Mn, % вес.	0,411	0,0088
S, % вес.	0,0423	0,0014
Cr, % вес.	9,05	0,207
Mo, % вес.	0,575	0,0476
Ni, % вес.	0,241	0,0110
Al, % вес.	0,0107	0,0037
Co, % вес.	2,86	0,108

Cu, % вес.	0,0275	0,0025
Nb, % вес.	0,0533	0,0179
Ti, % вес.	<0,0020	-
V, % вес.	0,200	0,0069
W, % вес.	1,56	0,131
B, % вес.	0,0118	-
N, % вес.	0,007	-

2.3 Методики эксперимента

2.3.1 Испытания на твердость, растяжение и ударную вязкость

Измерение твердости образцов стали проводилось по методу Бринелля в соответствии с ГОСТ 9012-59 [60]. Испытания проводились на установке Wolpert 3000 BLD при прилагаемой нагрузке 750 Н, диаметре стального шарика 5 мм и времени выдержки 10 с. Для каждого исследуемого образца получено минимум по 4 отпечатка. Измерение твердости после длительного отжига и ползучести проводилось на поверхности головок и вдоль центральной линии рабочей части образцов соответственно. При измерении твердости выдерживалось расстояние между соседними отпечатками, которое составляло не менее 3-х диаметров отпечатка.

Для определения характеристик прочности и пластичности были проведены испытания на статическое растяжение в соответствии с ГОСТ 1497-84 [61] и ГОСТ 9651-84 [62], с использованием универсальной электромеханической машины Instron 5882, с заданной скоростью деформирования 2 мм/мин и приложением нагрузки вдоль оси, параллельной оси рабочей части образцов. Испытания проводились на образцах с длиной рабочей части $l_0=25$ мм и сечением $S_0=3\times 7$ мм² (Рис. 2.1).

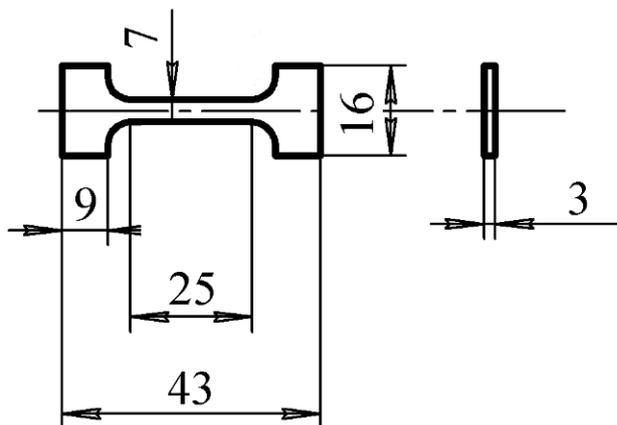


Рисунок 2.1 – Схематический вид плоских образцов на растяжение (размеры указаны в мм)

По результатам испытаний на статическое растяжение были определены следующие характеристики:

Условный предел текучести, $\sigma_{0,2}$, как

$$\sigma_{0,2} = \frac{P_{\varepsilon=0,2\%}}{S_0} \quad (2.1)$$

Условный предел прочности, σ_B , как

$$\sigma_B = \frac{P_{\text{макс}}}{S_0} \quad (2.2)$$

Относительное удлинение, δ , как

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \times 100\% \quad (2.3)$$

где $P_{\varepsilon=0,2\%}$ это нагрузка соответствующая относительной степени деформации $\varepsilon = 0,2\%$; $P_{\text{макс}}$ - максимальная нагрузка; l_k – конечная длина после разрушения.

Испытания на растяжение при повышенных температурах проводили с использованием электрической нагревательной печи. Нагрев образцов до заданной температуры и её поддержание осуществлялось с использованием термоэлектрических преобразователей (термопар). Продолжительность выдержки образцов при достижении

заданной температуры составляла 10 мин. Предельные отклонения от установленных температур в точках замера по длине рабочей части образцов не превышал $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Испытания на ударную вязкость при комнатной температуре проводились в соответствии с ГОСТ 9454-78 [63], на стандартных образцах размерами $10 \times 10 \times 55 \text{ мм}^3$ с V-образным надрезом, с использованием маятникового копра Instron IVP460, с записью данных о нагрузке и перемещении в процессе разрушения образцов.

2.3.2 Испытания на ползучесть

Для испытаний на ползучесть были подготовлены стандартные плоские образцы, размерами в поперечном сечении $7 \times 3 \text{ мм}^2$ и длиной рабочей части 25 мм. Испытания на ползучесть проводились с использованием испытательных машин ATS 2330 при температуре 650°C и приложенном напряжении 118 МПа. Для исследования структурных изменений в процессе ползучести, испытания были остановлены при достижении образцами степеней деформации 0,6% (1 031 ч.); 1% (3 532 ч.); 1,5% (4 701 ч.). Один образец был испытан до разрушения, длительность испытания составила 4 883 часа.

Испытания на ползучесть проводились в соответствии с ГОСТ 3248-81 [64] и ГОСТ 10145-81 [65], которые устанавливают методы испытания на ползучесть и длительную прочность черных и цветных металлов и сплавов при температурах до 1200°C . Во время испытания образцы подвергались воздействию постоянной растягивающей нагрузки и постоянной температуры при записи текущих значений деформации образца, вплоть до его разрушения. По результатам испытаний определялся предел ползучести (напряжение, при котором скорость или деформация ползучести за определенный промежуток времени не превышает заданной величины) и предел длительной прочности (напряжение, вызывающее разрушение металла за определенное время испытания при постоянной температуре испытания) стали. Были использованы плоские образцы с начальной расчетной длиной $l_0=25 \text{ мм}$, и поперечным сечением $7 \times 3 \text{ мм}^2$, таким образом, соблюдая требуемое соотношение:

$$l_0=5,65\sqrt{F_0} \quad (2.4)$$

где F_0 – начальная площадь поперечного сечения рабочей части образца.

Отклонение по величине площади поперечного сечения не превышало $\pm 0,5\%$. Форма и размер головок образца и переходной части от головки к его рабочей части определялась в соответствии с принятым способом крепления образца в захватах

испытательной машины и способом крепления датчика деформации. Перед испытаниями проводилась механическая обработка поверхности образцов для достижения требуемого уровня шероховатости. Экспериментальные образцы, установленные в захватах испытательных машин и помещенные в печи, нагревали до заданной температуры и выдерживали не менее 1 ч.

Контроль температуры нагрева образцов во время испытаний осуществлялся с использованием термопар, плотно закрепленных на концах и в центре их рабочей части. Холодные спаи термопар в процессе испытаний имели постоянную температуру. В процессе испытаний велась запись значений температуры на каждой термопаре отдельно. Отклонение от заданной температуры в течение всего времени испытаний по всей длине образцов не превышало $\pm 4^\circ\text{C}$. Приложение нагрузки производилось автоматически после нагрева образца и выдержки при заданной температуре. Время до разрушения при заданной величине напряжения, которое определяется как отношение нагрузки к начальной площади поперечного сечения, является основным показателем испытаний на длительную прочность. Относительное удлинение образцов после разрушения определяли с использованием инструментального оптического микроскопа. Первичными результатами испытаний являлись диаграммы ползучести в координатах степень деформации – время. Для определения предела длительной прочности устанавливали зависимость между напряжением и временем до разрушения при постоянной температуре. Для наглядности графическая зависимость между напряжением и временем до разрушения была представлена в логарифмических координатах.

2.3.3 Исследования микроструктуры

Структурные исследования макрошлифов проводились методом оптической металлографии с использованием микроскопа Olympus GX-51. Исследуемая поверхность образцов была механически отшлифована и отполирована с абразивом из карбида кремния различной зернистости. Для выявления границ в мартенситной структуре проводилось травление поверхности образцов в растворе H_2O -97%; HNO_3 -2%; HF -1%.

Исследование реечной структуры и частиц вторых фаз проводилось методами просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии. Были использованы просвечивающие электронные микроскопы JEOL-2100 и Tescan G2 20F S-TWIN при ускоряющем напряжении 200 кВ и растровый электронный микроскоп FEI Nova NanoSEM 450 при ускоряющем напряжении 30 кВ. Локальный химический состав

частиц определяли методом энергодисперсионного анализа характеристического излучения электронов с помощью приставки INCA на просвечивающем электронном микроскопе JEOL-2100.

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии были приготовлены методом струйной электрохимической полировки тонких фольг [66] с помощью электролита, состоящего из 10 % хлорной кислоты, 90 % уксусной кислоты, с использованием установки Struers TENUPO-5 при постоянном напряжении 20,5 В.

Для фазового анализа с образцов были сняты углеродные реплики, которые затем исследовались методом ПЭМ. Идентификация фаз проводилась как по определению химического состава, так и с помощью получения и расшифровки электронограмм.

По дифракционным картинам определяли межплоскостное расстояние для рефлексов, расположенных вблизи центрального рефлекса по формуле:

$$d_i = \frac{R}{r_i}; \quad (2.5)$$

где $R=12,55$ мм A при длине камеры 50 см, r_i – расстояние между двумя ближайшими рефлексам.

По межплоскостным расстояниям d_i подбирали с помощью базы данных PDF (powder diffraction files), содержащей сведения о различных соединениях, возможный фазовый состав частиц.

Определяли угол между кристаллографическими плоскостями $(h_1k_1l_1)$ с межплоскостным расстоянием d_1 и $(h_2k_2l_2)$ с межплоскостным расстоянием d_2 по дифракционной картине и сравнивали с рассчитанным по формулам.

Плотность решеточных дислокаций определяли путем подсчета отдельных дислокаций, по меньшей мере, на 5 случайно выбранных характерных фотографиях для каждого образца, используя соотношение:

$$\rho = \frac{N}{2F} \quad (2.6)$$

где N – число выходов дислокаций на верхнюю и нижнюю поверхность фольги, площади которых равны F .

Следует отметить, что использованный метод энергодисперсионного микроанализа обладает низким пределом обнаружения легких элементов, поэтому в данной работе приводятся только атомные доли металлических элементов по отношению друг к другу. Для определения среднего размера частиц фаз для каждого состояния было проведено не менее 150 измерений.

Для получения карт угловых разориентировок (EBSD-карт) и темнопольных изображений, сформированных пучками электронов, рассеянных на большие углы (Z-контраст) был использован сканирующий электронный микроскоп FEI Nova NanoSEM 450 с анализатором дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD-детектор). При проведении EBSD анализа учитывались только угловые разориентировки выше 2° . За большеугловые границы (БУГ) принимались границы с разориентировкой больше 15° . Равновесный химический состав фаз при различных температурах был рассчитан с использованием программного обеспечения ThermoCalc с базой данных, используемой для сталей, TCFE7.

Размеры субзерен определялся методом секущих по фотографиям с просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) [67]. Разориентировки границ зерен определяли методом анализа картин дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD) в растровом электронном микроскопе Quanta 600 3D с приставками для локального химического анализа и определения разориентировок по картинам микродифракции отраженных электронов. Границы с углом разориентировки менее 2° в расчетах не учитывались. Средний угол разориентировки границ кристаллитов определяли как:

$$\theta_{cp} = \frac{\sum (\theta_i \cdot N_i)}{\sum N_i} \quad (2.7)$$

где θ_{cp} – средний угол разориентировки, ($^\circ$), θ_i – угол разориентировки i -той границы, ($^\circ$), N_i – количество границ с углом разориентировки θ_i .

Все исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Технологии и Материалы» НИУ БелГУ.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ОТПУСКА НА МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 9%Cr СТАЛИ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БОРА И ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА

3.1 Термодинамические расчеты

Влияние температуры на равновесный фазовый состав исследуемой стали, рассчитанный с использованием программы ThermoCalc, представлен на Рисунке 3.1.

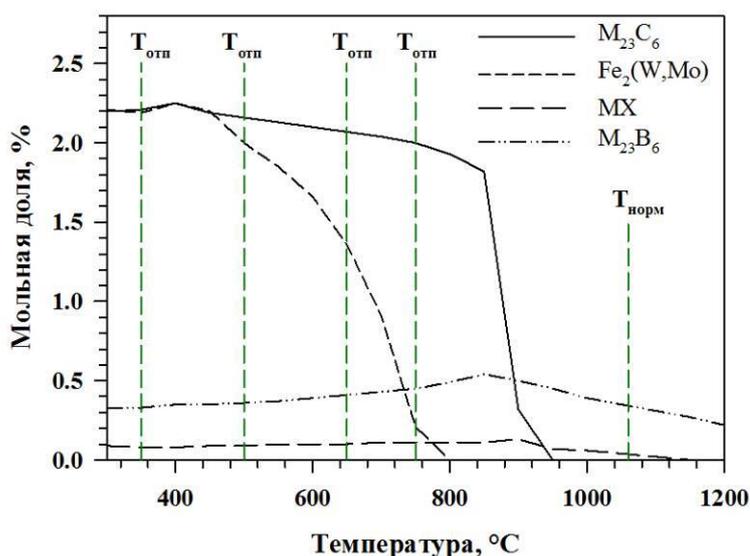


Рисунок 3.1 – Зависимость равновесных долей частиц вторых фаз от температуры в исследуемой стали. Пунктирными линиями обозначены исследуемые экспериментальные температуры отпуска

В таблице 3.1 приведены данные о химическом составе данных фаз. Видно, что в соответствии с ThermoCalc последовательность выделения карбидных фаз выглядит следующим образом:



Равновесный карбид $M_{23}C_6$ и промежуточная фаза Fe_3C выделяются из твердого раствора мартенсита в процессе отпуска и делятся на две фазы, отличающиеся друг от друга содержанием бора (Таблица 3.1). Согласно термодинамическому расчету карбиды $M_{23}C_6$

содержат большое количество Mo+W. При этом, с изменением температуры от 20 до 750°C, отношение Mo/W уменьшается с 20 до 0,5. Борсодержащие фазы M_3B и $M_{23}(C,B)_6$ составляют приблизительно 25% от общей доли цементита и карбида $M_{23}(C,B)_6$. Карбид $M_{23}(C,B)_6$ обогащенный бором отличается практически полным отсутствием Mo и W во всем исследуемом температурном интервале. Следует отметить, что согласно расчетам фазы M_3B и $M_{23}(C,B)_6$ характеризуются высоким содержанием Fe, тогда как фаза M_3B содержит ~90%Cr и практически не содержит углерод. Обе модификации цементита не содержат Mo и W, что указывает на формирование промежуточной фазы M_6C , предшествующей формированию частиц карбидов $M_{23}C_6$.

Таблица 3.1 - Равновесная мольная доля и химический состав частиц вторых фаз при различных температурах.

Хим. состав, вес. %		Температура отпуска, °C										1060
		20		350		500		650		750		
MX*	Мольная доля, %	0,14		0,08		0,09		0,10		0,11		0,04
		0,07	0,07	0,06	0,02	0,05	0,04	0,06	0,04	0,07	0,04	
	Nb	<0,01	89,87	3,60	89,20	9,98	86,91	83,66	14,40	80,73	18,488	86,15
	V	85,64	<0,01	79,81	0,10	72,78	1,23	2,77	67,44	4,013	62,581	0,96
	Cr	<0,01	<0,01	<0,01	0,07	0,08	0,41	1,58	0,41	2,835	1,017	0,95
	C	<0,01	10,13	<0,01	9,07	0,22	7,81	7,88	0,95	7,825	1,665	8,67
	N	14,36	<0,01	16,53	1,56	16,90	3,64	4,11	16,72	4,542	16,121	2,83
Fe ₂ W	Мольная доля, %	2,22		2,19		2,00		1,36		0,21		-
	W	53,99		54,03		54,84		54,88		54,90		
	Fe	35,79		31,29		31,53		33,28		34,07		
	Cr	3,98		8,34		7,89		6,16		5,36		
	Mo	6,18		5,21		4,99		5,25		5,27		
	Nb	0,05		1,13		0,73		0,34		0,25		
	Co	<0,01		<0,01		0,03		0,08		0,14		
M ₂₃ C ₆ **	Мольная доля, %	2,44		2,55		2,52		2,48		2,45		0,34
		2,11	0,33	2,21	0,34	2,16	0,36	2,07	0,41	2,00	0,45	
	Cr	66,59	89,11	68,99	72,07	67,56	62,57	61,22	50,57	53,08	44,24	30,43

	Fe	0,01	5,77	1,71	22,85	4,51	32,34	11,31	44,29	17,83	50,54	64,28
	B	<0,01	5,12	<0,01	4,89	<0,01	4,54	<0,01	3,96	<0,01	3,54	3,97
	C	5,16	<0,01	5,15	0,19	5,14	0,54	5,02	1,13	4,82	1,57	1,04
	W	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	1,01	<0,01	6,68	<0,01	14,76	<0,01	<0,01
	Mo	20,59	<0,01	20,35	<0,01	18,92	<0,01	13,45	<0,01	7,32	<0,01	<0,01
	Co	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	0,24

* Мольная доля и хим. состав в интервале 20-750 °С приведены раздельно для частиц обогащенных V и Nb.

** Мольная доля и хим. состав в интервале 20-750°С приведены раздельно для частиц с бором и без.

При исключении из расчетов фазы CrVN, равновесные частицы карбонитридов типа M(C,N) представлены фазой Nb(C,N) обогащенной углеродом и V(C,N) обогащенной азотом. Увеличение температуры приводит к увеличению содержания V и N в фазе Nb(C,N) и увеличению содержания Nb и C в фазе V(C,N). Тем не менее, даже при температуре 750°С различие в химическом составе между этими фазами остается значительным. Общая мольная доля карбонитридов типа M(C,N) в исследуемой стали приблизительно в 4 раза меньше чем в традиционных 9%Cr сталях с содержанием азота 0,05% вес. Главным образом, такая существенная разница вызвана меньшей долей карбонитрида V(C,N) в исследуемой стали.

При температуре аустенизации (1060°С) в исследуемой стали остается нерастворенной относительно высокая доля фаз Nb(C,N) и M₂₃(C,B)₆ (Таблица 3.1). Увеличение температуры с 750 до 1060°С, при которой происходит α→γ превращение, приводит к незначительному уменьшению количества M₂₃(C,B)₆. При этом количество Fe в M₂₃(C,B)₆ при таком изменении температуры увеличивается с 51 до 64 %, достигая отношения Fe/Cr~2,1.

Температуры начала и завершения аустенитного превращения по расчётам составили 858°С (Ac1) и 902°С (Ac3) соответственно. Образование фазы нитрида бора VN было исключено из расчета при всех температурах.

Известно, что образование δ-феррита в структуре мартенситных сталей при кристаллизации и в процессе последующей термической обработки нежелательно, т.к. приводит к снижению характеристик прочности, пластичности и ударной вязкости [3,68,69]. Для оценки количества δ-феррита, образующегося при аустенизации,

используют различные эмпирические уравнения, включающие такие элементы как Si, Nb, V, Mo, W, N. Уравнение, часто используемое в последнее время, выглядит следующим образом [3]:

$$Cr_{eq} = Cr + 6Si + 4Mo + 1.5W + 11V + 5Nb - 40C - 30N - 4Ni - 2Mn - 2Co \text{ (в вес. \%)} \quad (3.1)$$

В системе с такими элементами образование δ -феррита происходит при $Cr_{eq} \leq 10$. Для исследуемой стали $Cr_{eq} = 5,13$, что говорит об отсутствии склонности к образованию δ -феррита при аустенизации.

3.2 Анализ кривых ДСК и дилатометрии, измерение фазового состава методом магнитного насыщения

На Рисунке 3.2 представлены экспериментальные дилатометрические кривые и кривые, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии при нагреве и охлаждении. Стрелками указаны температуры, при которых наблюдаются различные превращения.

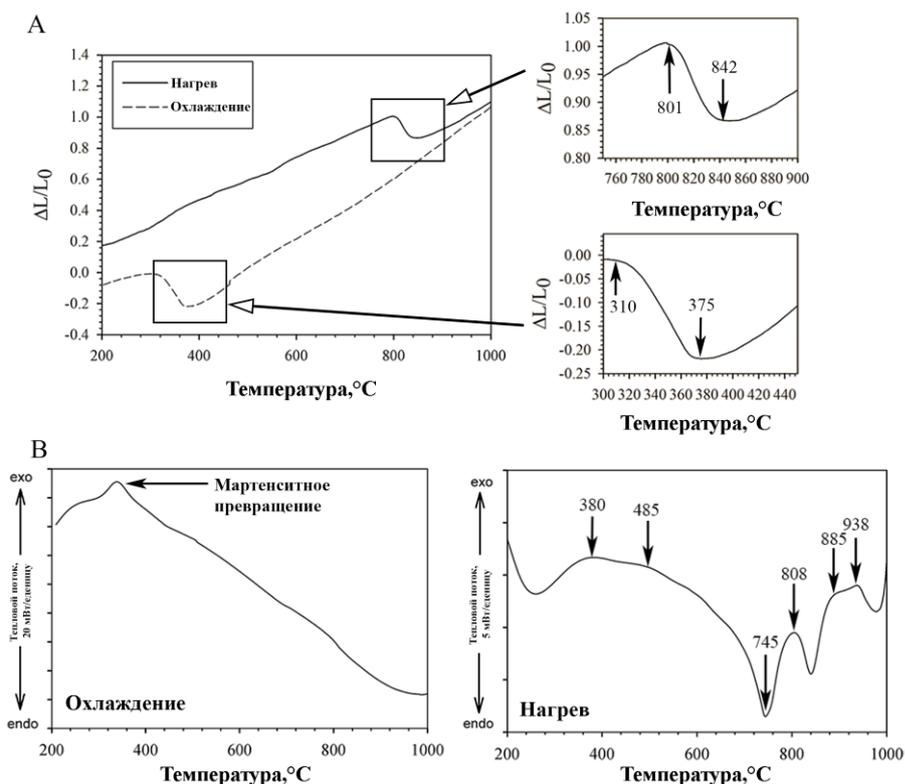


Рисунок 3.2 – Дилатометрические кривые (а) и кривые ДСК (б), полученные при нагреве и охлаждении исследуемой стали

Дилатометрическая кривая охлаждения позволяет с достаточно высокой точностью определить температуры начала (m_s) и завершения (m_f) мартенситного превращения в исследуемой стали, которые составили 375°C и 310°C соответственно. Температура начала мартенситного превращения в исследуемой стали близка к таковой в других 9%Cr мартенситных сталях [70]. В процессе нагрева, в интервале температур 290-580°C, на кривой ДСК наблюдается протяженный экзотермический пик, который связан с выделением частиц вторых фаз. На данном пике выделяются два небольших пика при температурах 380 и 485°C, что указывает на образование двух различных карбидных/карбонитридных фаз при данных температурах. Первый низкотемпературный эндотермический пик при 745°C связан с ферромагнитным превращением при этой температуре, известной как точка Кюри. Таким образом, температура Кюри исследуемой стали на 23°C ниже температуры Кюри для α -железа. Второй эндотермический пик связан с началом $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения, которое сопровождается растворением частиц карбидов $M_{23}C_6$. Из дилатометрической кривой нагрева видно, что температуры (Ac1) и (Ac3) равны 796 и 858°C соответственно, тогда как соответствующие температуры на ДСК кривой равны 808 и 885°C. Третий эндотермический пик при 978°C связан с растворением частиц вторых фаз в аустените. Полученные результаты указывают на отсутствие в исследуемой стали реакции $\alpha + M_{23}C_6 \rightarrow \gamma$. Наиболее вероятно, что интенсивное растворение частиц $M_{23}C_6$ начинается в аустенитной фазе при температуре 938°C и завершается при 990°C.

Исследование объемной доли остаточного аустенита методом магнитного насыщения показало, что его содержание в состоянии после нормализации составляет 6%. После отпуска при температурах 350 и 525°C объемная доля аустенита уменьшается до 4 и 2 % соответственно, а после отпуска при 650°C следов остаточного аустенита обнаружено не было. Таким образом, температура полного растворения остаточного аустенита в исследуемой стали выше, чем в других 9-10% Cr сталях [70,71].

3.3 Микроструктура стали после нормализации и отпуска

Микроструктура исследуемой стали после нормализации представляет типичную мартенситную иерархическую структуру, включающую ИАЗ, пакеты, блоки, и мартенситные рейки (Рис 3.3).

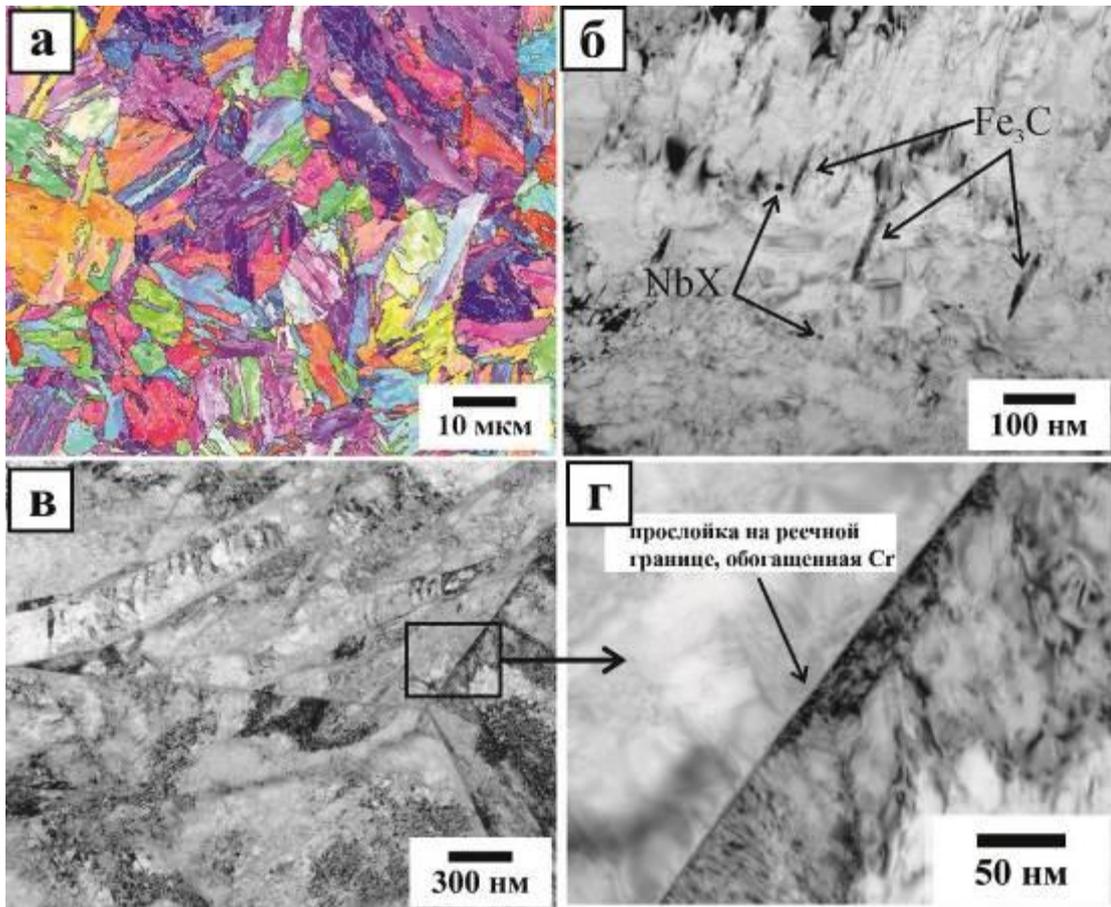


Рисунок 3.3 – Структура стали после нормализации при 1060°C: Микроструктура, восстановленная с помощью ДОРЭ анализа (а) и ПЭМ изображения (б,в,г)

В данном состоянии не было обнаружено δ -феррита, как было спрогнозировано уравнением (3.1). В мартенситной матрице были обнаружены два типа частиц. Первый тип представляют частицы цементита M_3C обогащенные Fe, имеющие игольчатую форму со средней длиной 110 нм. Между частицами M_3C и мартенситом было выявлено ориентационное соотношение, известное как соотношение Багарятского, имеющее следующий вид:

$$\begin{aligned}
 & [001]_{Fe_3C} // [\bar{1}01]_{\alpha-Fe}, \\
 & [100]_{Fe_3C} // [111]_{\alpha-Fe}, \\
 & [010]_{Fe_3C} // [\bar{1}2\bar{1}]_{\alpha-Fe}
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

Известно, что частицы цементита проявляют такое ОС при их выделении в процессе отпуска [72]. ОС цементита в исследуемой стали отличается от других 9%Cr сталей, в которых выделение M_3C происходит в аустените при нормализации и

соблюдается соотношение: $[113]_{\text{Fe}_3\text{C}} // [111]_{\alpha\text{-ferrite}}$. Еще одно отличие заключается в том, что в исследуемой стали внутри каждой отдельной рейки имеется только одно семейство таких частиц, сориентированных соосно. Второй тип частиц представляют карбиды NbC, имеющие сферическую форму и средний размер около 50 нм (Таблица 3.2).

Таблица 3.2 - Влияние температуры отпуска на структурные параметры исследуемой стали.

Температура отпуска, °С	После нормализации	350	500	650	750
Ширина мартенситных реек, нм	250±35	250±30	280±40	280±35	300±50
Плотность дислокаций, $\times 10^{14} \text{ м}^{-2}$	5,4±1,2	6,1±1,1	3,8±0,7	2,3±0,5	2,6±0,5
Расстояние между БУГ, мкм	2,7±0,5	2,8±0,6	2,5±0,4	3,4±1,1	3,7±1,3
Ширина пластинчатого карбида M_{23}C_6 , нм	15±4	23±7	35±13	50±18	-
Средний размер глобулярных частиц M_{23}C_6 , нм	-	-	57±10	64±28	70±25
Средний размер V _X , нм	-	-	-	-	49±16
Средний размер Nb _X , нм	48±10	42±11	43±13	45±15	47±10
Средний размер Ti _X , нм	-	68±18	78±19	70±12	75±14
Средний размер M_3C , нм	110±25	105±20	123±32	-	-

На Рисунках 3.4 и 3.5 представлены ОПФ изображения, полученные методом ДОРЭ и тонкая структура исследуемой стали после отпуска при температурах 350; 500; 650 и 750°С.

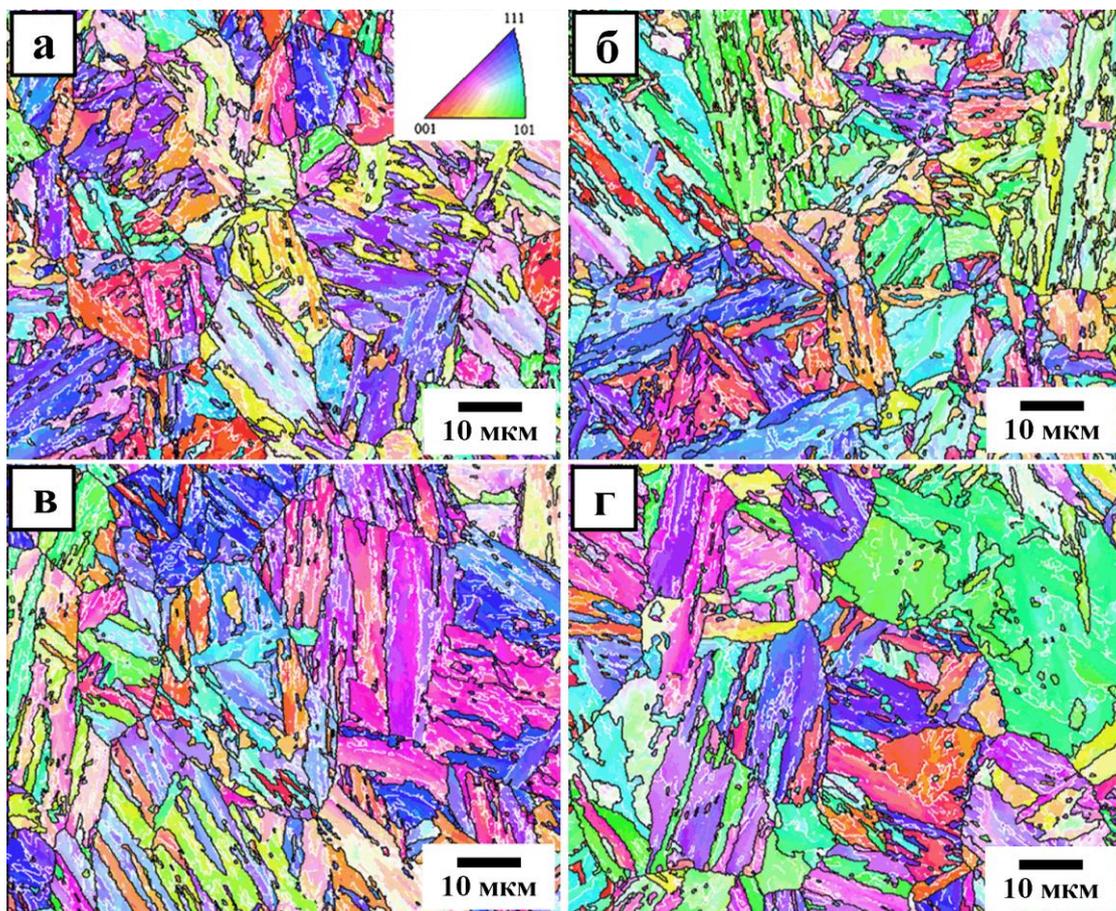


Рисунок 3.4 – Микроструктуры, восстановленные с помощью ДОРЭ анализа исследуемой стали после отпуска при температурах: 350°С (а), 500°С (б), 650°С (в) и 750°С (г)

Характеристики микроструктуры и размеры частиц вторых фаз приведены в таблице 3.2. Видно, что отпуск при указанных температурах не приводит к существенному росту ширины мартенситных реек, которая составила 280 и 300 нм после отпуска при температурах 500 и 750°С соответственно. Среднее расстояние между БУГ в состоянии после нормализации составляет 2.7 ± 0.5 мкм и остается неизменным при отпуске до температуры 500°С. При отпуске при температурах выше 500°С наблюдается рост среднего расстояния между БУГ до 3.7 ± 1.3 мкм. Значительное снижение плотности решёточных дислокаций происходит при отпуске при температуре 500°С.

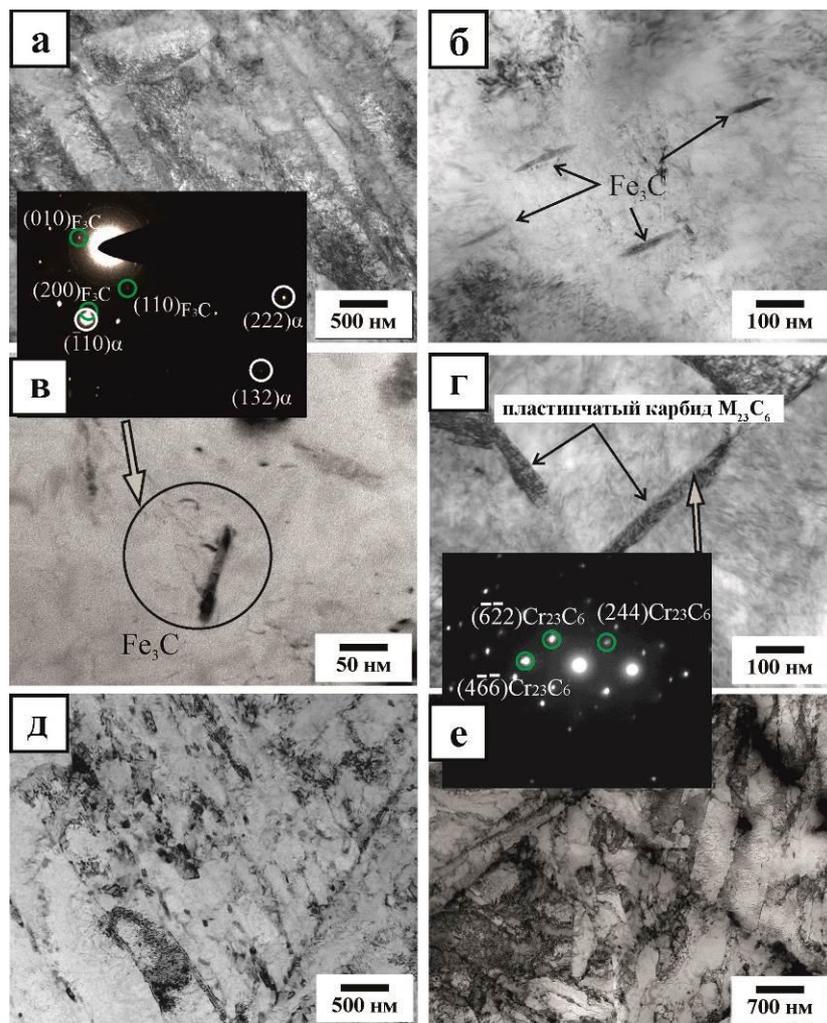


Рисунок 3.5 – ПЭМ изображения стали после отпуска при температурах: 350°C (а,б,в), 500°C (г), 650°C (д) и 750°C (е)

При увеличении температуры отпуска до 650°C происходит снижение плотности дислокаций в 2 раза по сравнению с состоянием после нормализации. Морфология и ориентационные соотношения частиц цементита в исследуемой стали сохраняются при отпуске до температуры 500°C (Рис 3.5).

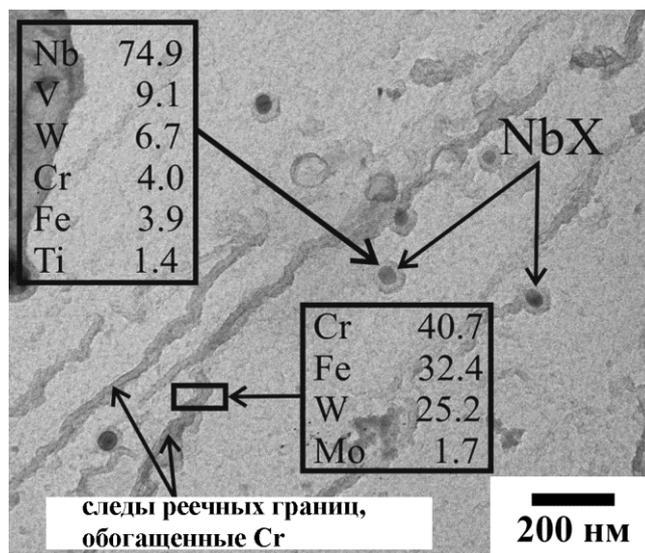


Рисунок 3.6 – Частицы вторых фаз в исследуемой стали после отпуска при 350°C.

Химический состав частиц указан в вес. %

Данные частицы характеризуются повышенным содержанием W и низким содержанием Cr ($\leq 10\%$ вес.). Отпуск при температуре 350°C и выше приводит к формированию частиц карбонитридов M(C,N) обогащенных Ti, имеющих средний размер 73 нм, и частиц Nb(C,N) со средним размером 42 нм. Частицы Nb(C,N) содержат незначительное количество Ti, в то время как химический состав частиц карбонитридов M(C,N) обогащенных Ti наблюдается соотношение $Ti/Nb \sim 3,5$. Частицы Nb(C,N) располагающиеся близко к зернограницным пленкам, обогащенным Cr, содержат большее количество W. Указанные частицы карбонитридов M(C,N) не претерпевают существенных изменений вплоть до температуры отпуска ~750°C.

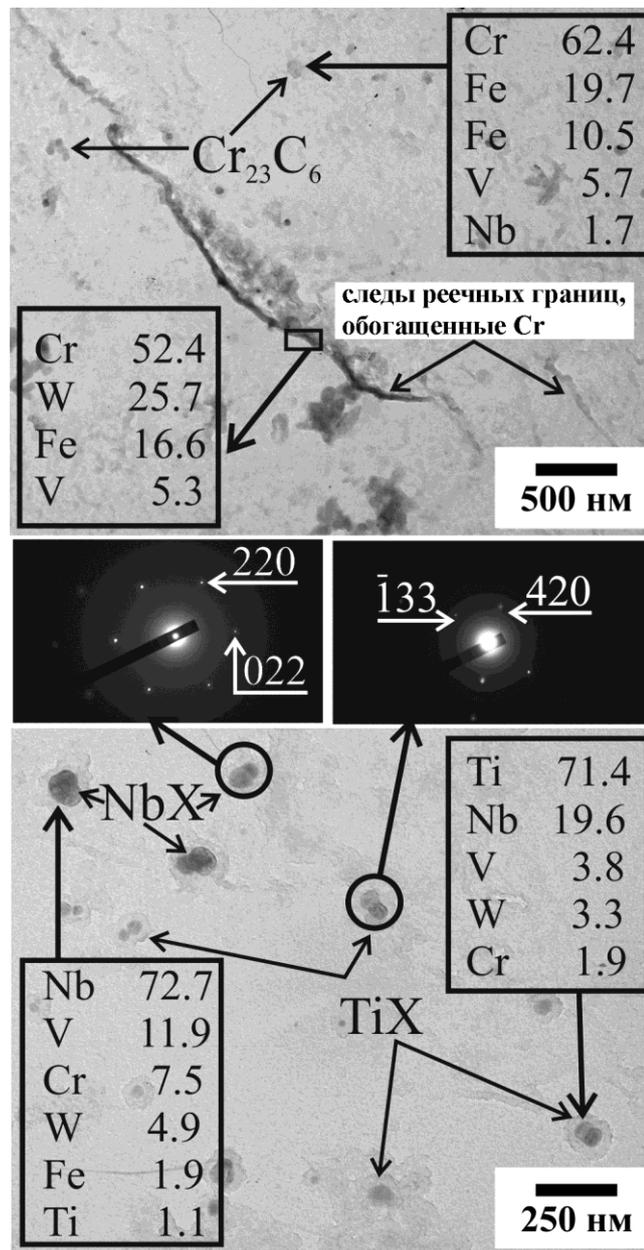


Рисунок 3.7 – ПЭМ изображения частиц вторых фаз в исследуемой стали после отпуска при температуре 500°C. Химический состав частиц указан в вес.%. Кругами обозначены выделенные области, с которых были получены картины дифракции

Увеличение толщины пластинчатого карбида $M_{23}C_6$ при отпуске сопровождается увеличением в нем содержания Cr и W. Данные частицы при росте соединяются в практически непрерывные слои на поверхности межкристаллитных границ. После отпуска при 500°C были обнаружены глобулярные дисперсные частицы $M_{23}C_6$, со средним размером 55 нм, преимущественно расположенные вдоль пластинчатых частиц карбидов

толщиной 35 нм (Рис 3.7). При дальнейшем увеличении температуры отпуска пластинчатый тип частиц карбида $M_{23}C_6$, постепенно заменяется глобулярным.

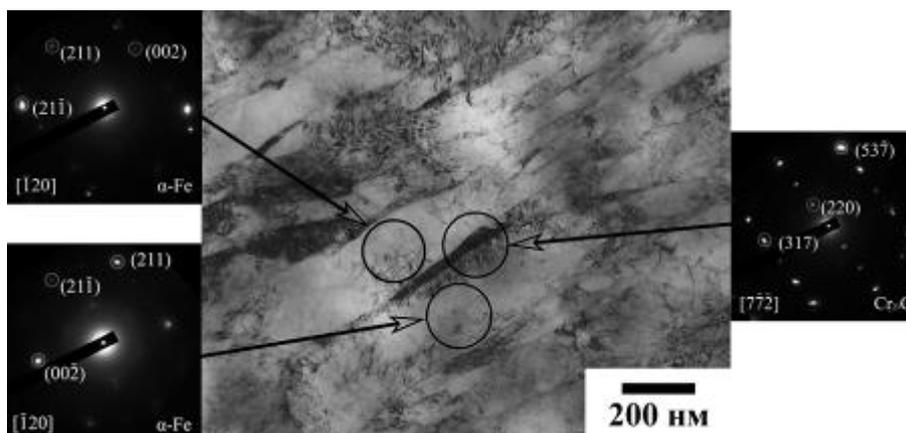


Рисунок 3.8 – ПЭМ изображения пленочного карбида $M_{23}C_6$ в состоянии после отпуска при температуре 500°C . Кругами обозначены выделенные области, с которых были получены картины дифракции

Анализ электронограмм показал отсутствие рациональных ориентационных соотношений между пластинчатым карбидом $M_{23}C_6$ и ферритной матрицей (Рис. 3.8). Химический состав пластинчатого и глобулярного типов частиц карбида $M_{23}C_6$ не имеет существенных отличий.

После отпуска при 650°C глобулярные частицы $M_{23}C_6$ декорируют большую часть границ рек и блоков. Ширина пластинчатого карбида увеличивается до 65 нм (Рис. 3.9). При отпуске при 650°C происходит полное растворение частиц M_3C .

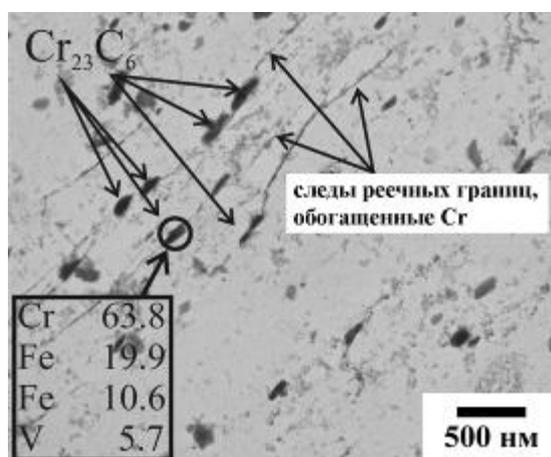


Рисунок 3.9 – Частицы вторых фаз в исследуемой стали после отпуска при 650°C .

Химический состав частиц указан в вес.%

Увеличение температуры отпуска до 750°C приводит к полному исчезновению пленочного карбида $M_{23}C_6$, который заменяется глобулярным со средним размером 66 нм (Рис. 3.10).

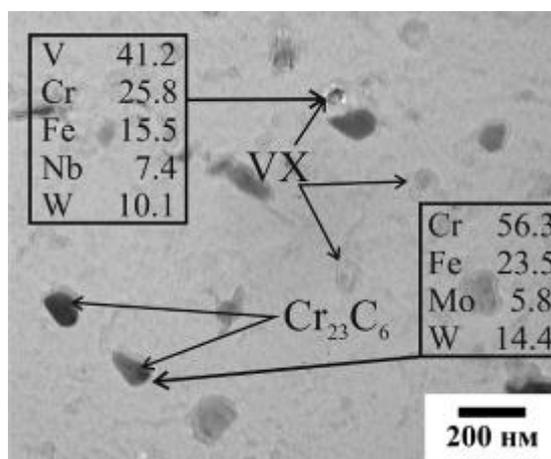


Рисунок 3.10 – Частицы вторых фаз в исследуемой стали после отпуска при 750°C.
Химический состав частиц указан в вес.%

Было обнаружено, что для частиц $M_{23}C_6$ соблюдаются следующие ориентационные соотношения с ферритной матрицей (Рис 3.11):

$$(110)_\alpha \parallel (111)_{Cr_{23}C_6} [1\bar{1}\bar{1}]_\alpha \parallel [01\bar{1}]_{Cr_{23}C_6} \text{ или ОС Курдюмова-Закса}$$

$$(110)_\alpha \parallel (111)_{Cr_{23}C_6} [00\bar{1}]_\alpha \parallel [01\bar{1}]_{Cr_{23}C_6} \text{ или ОС Нишиямы-Вассермана}$$

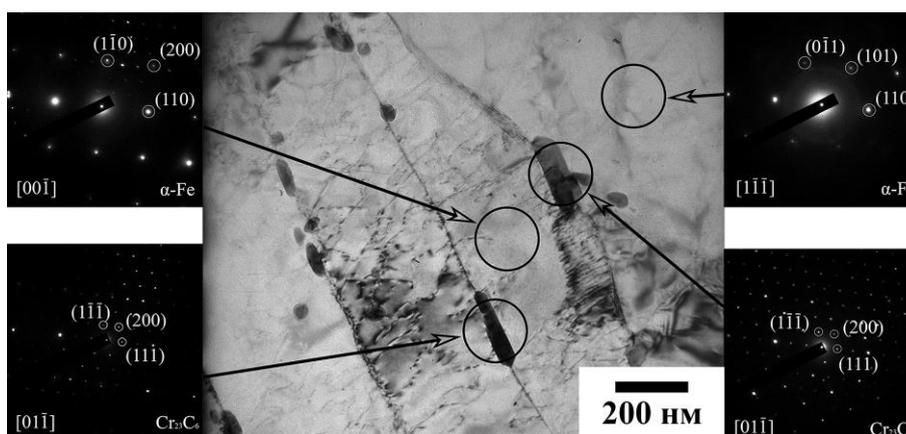


Рисунок 3.11 – Частицы карбидов $M_{23}C_6$ в исследуемой стали в состоянии после отпуска при температуре 750°C. Кругами обозначены выделенные области, с которых были получены картины дифракции

Наличие таких ОС указывает на то, что частицы $M_{23}C_6$ зарождаются независимо на межкристаллитных границах и растут за счет частиц данного карбида не имеющих рациональных ОС с ферритной матрицей. Помимо этого, при отпуске при $750^{\circ}C$ происходит формирование частиц $M(C,N)$ обогащенных V. Большинство частиц $V(C,N)$ имеют сферическую форму, а их средний размер составляет 35 нм. В химическом составе частиц карбонитридов $V(C,N)$ и $Nb(C,N)$ средние соотношения элементов составляют $V/Nb=6$ и $Nb/V=10$ соответственно. Все частицы карбонитридов $M(C,N)$ распределены гомогенно по объему ферритной матрицы. Следует отметить, что, в отличие от исследуемой стали, в 9%Cr мартенситных сталях со стандартным содержанием азота (0,05% вес.) после термической обработки частицы $V(C,N)$ имеют игольчатую форму [3].

В состоянии после нормализации и при всех исследуемых температурах отпуска в структуре стали не было обнаружено частиц карбидов M_6C , фазы Лавеса Fe_2W и бориды азота BN . Отсутствие в структуре исследуемой стали частиц Fe_2W после отпуска при температуре $650^{\circ}C$ объясняется недостатком времени выдержки для выделения частиц этой фазы из твердого раствора. Исследование химического состава тонких фольг в ПЭМ не выявило сегрегаций атомов W, Mo и Cr вдоль межкристаллитных границ.

3.4 Влияние температуры отпуска на механические свойства стали

На Рисунке 3.12 изображены инженерные кривые образцов исследуемой стали, которые были подвергнуты отпуску и испытаны при одинаковых температурах.

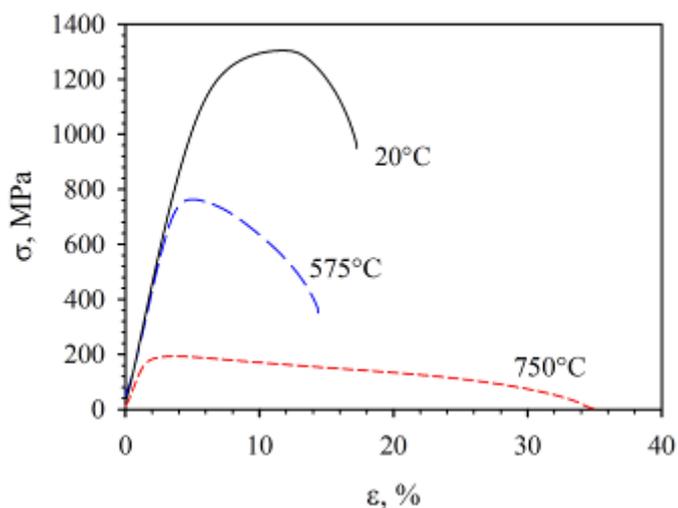


Рисунок 3.12 – Диаграммы растяжения исследуемой стали при температурах испытаний, соответствующих температурам отпуска

Видно, что при 20°C после выраженной стадии деформационного упрочнения наступает короткая стадия установившегося течения, после которой происходит уменьшение напряжений вплоть до разрушения. Увеличение температуры приводит к уменьшению продолжительности стадии установившегося течения. При температурах 525 и 750°C можно выделить хорошо различимый пик напряжений. При повышении температуры происходит уменьшение степени деформации до достижения пика и скорости падения напряжений после достижения предела прочности.

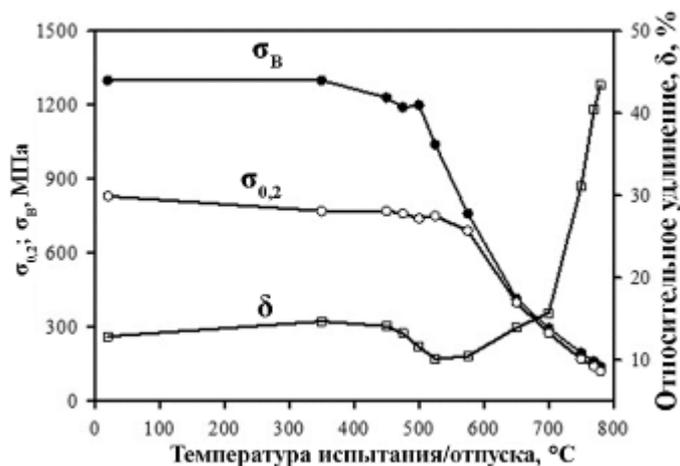


Рисунок 3.13 – Влияние температуры отпуска на характеристики растяжения исследуемой стали ($\sigma_{0,2}$, σ_B , δ). Испытания проводились при температурах соответствующих температурам отпуска

При температуре 350°C наблюдается увеличение пластичности и снижение $\sigma_{0,2}$ при неизменном значении σ_B (Рис. 3.13). При изменении температуры отпуска / испытания от 350 до 450°C значения относительного удлинения, и $\sigma_{0,2}$ остаются практически неизменными. Значительное снижение прочностных характеристик $\sigma_{0,2}$ и σ_B происходит при температурах отпуска / испытания выше 525 и 600°C соответственно. Таким образом, для исследуемой стали наблюдается отсутствие позитивного влияния температуры отпуска / испытания на прочностные характеристики во всем интервале температур.

На Рисунке 3.14 показано влияние температуры отпуска на твердость, ударную вязкость, предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности (σ_B) и относительное удлинение (δ) исследуемой стали при комнатной температуре.

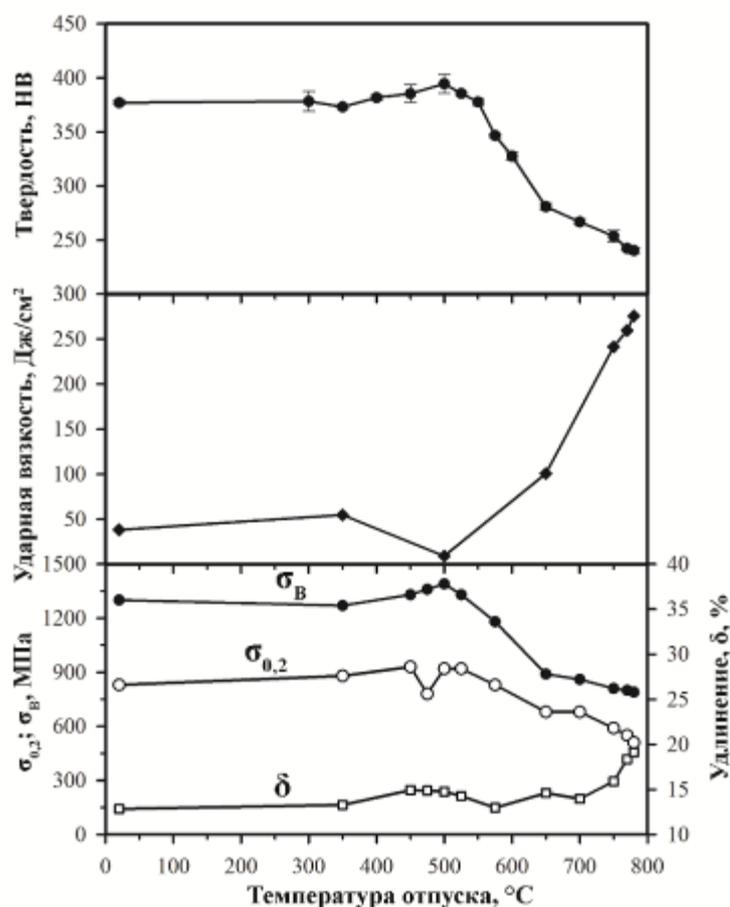


Рисунок 3.14 – Влияние температуры отпуска на твердость, ударную вязкость и характеристики растяжения исследуемой стали ($\sigma_{0,2}$, $\sigma_{в}$, δ) при комнатной температуре

Повышение твердости и предела прочности стали при отпуске связано с явлением вторичного твердения, возникающего из-за выделения дисперсных частиц из пересыщенного раствора мартенсита. В исследуемой стали прирост прочностных характеристик при отпуске приблизительно в 3 раза меньше чем в сталях с 0,05% вес. N. Форма кривых σ - ϵ приблизительно одинакова для образцов в состоянии после нормализации и после отпуска. После отпуска при $T \geq 525^\circ\text{C}$ продолжительность стадии деформационного упрочнения увеличивается, а стадия равномерного удлинения сокращается. Отпуск при $T \leq 350^\circ\text{C}$ не оказывает существенного влияния на механические свойства за исключением незначительного увеличения ударной вязкости с 43 до 54 Дж/см². Такие значения ударной вязкости после нормализации и низкотемпературного отпуска являются нетипично высокими для 9%Cr мартенситных сталей [73]. В интервале 400–500°C твердость, $\sigma_{в}$ и δ увеличиваются с увеличением температуры отпуска. Наибольшие значения твердости и прочностных характеристик достигаются при

температуре отпуска 520°C. Увеличение твердости, $\sigma_{0,2}$ и σ_B при этой температуре по сравнению с состоянием после нормализации составило 5%, 11% и 7% соответственно (Таблица 3.3). Вместе с этим наблюдается уменьшение ударной вязкости до 8,5 Дж/см².

Таблица 3.3 - Влияние температуры отпуска на механические свойства исследуемой стали.

Температура отпуска, °С	После нормализации	350	500	650	750
Твердость, НВ	377±2	373±2	395±9	281±3	254±5
Ударная вязкость, Дж/см ²	43	54	9	96	244
YS, МПа	830	880	920	680	590
UTS, МПа	1300	1270	1390	890	810
δ , %	12,8	13,2	14,8	14,6	15,9

Дальнейшее увеличение температуры отпуска сопровождается уменьшением твердости, $\sigma_{0,2}$ и σ_B . Увеличение пластичности начинается при $T \geq 580^\circ\text{C}$. После отпуска при 750°C твердость, $\sigma_{0,2}$, σ_B и δ составили 236 НВ, 590 МПа, 810 МПа и 16% соответственно. Указанные свойства после отпуска соответствуют предъявляемым к данному классу сталей требованиям и позволяют использовать исследуемую сталь без дополнительных ограничений.

Кривые нагружения исследуемой стали, полученные при испытаниях на ударную вязкость, представлены на Рисунке 3.15.

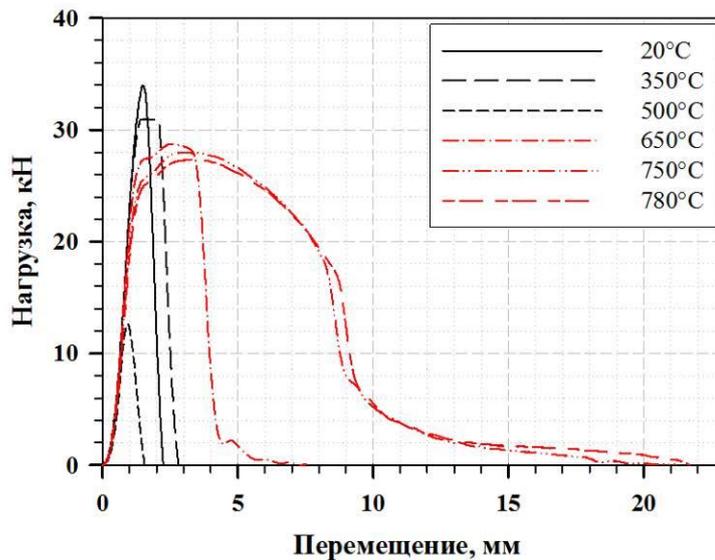


Рисунок 3.15 – Кривые зависимости нагрузки от перемещения, полученные при испытаниях на ударную вязкость после отпуска при различных температурах

Видно, что максимальное значение нагрузки (P_M) приблизительно одинаково для всех исследуемых температур отпуска кроме 500°C . Значение P_M после отпуска при 500°C в 3 раза меньше чем при остальных исследуемых температурах, что может быть связано с различием механизма роста трещины в зоне её нестабильного распространения. Кривые нагружения для образцов после нормализации и отпуска при 500°C имеют характерный пик нагрузки, после достижения которого начинается стадия нестабильного распространения трещины. После отпуска при 350°C значение нагрузки, соответствующей зарождению трещины P_{GY} совпадает с максимальной величиной нагрузки P_M . При температурах отпуска $\leq 500^\circ\text{C}$ разрушение исследуемой стали происходит без стадии долома. Однако, после отпуска при температурах 750 и 780°C стадия долома хорошо различима, а нагрузка соответствующая началу стадии долома P_A составляет $\sim 6\text{кН}$. Отношение P_M/P_{GY} при $T \geq 750^\circ\text{C}$ составило приблизительно 1,2, что связано с существенным расходом энергии не только на образование, но и на дальнейшее распространение трещины. Постепенное снижение нагрузки после достижения P_M при этих температурах указывает на стабильный характер роста трещины вплоть до стадии долома.

Для исключения образования боридов, при легировании исследуемой стали соблюдалось отношение $V/N=1,7$. Такая схема легирования так же позволила полностью

избавиться от необходимости проведения дополнительного отжига при $T \geq 1150^\circ\text{C}$ для подавления выделения частиц VN. Во всем интервале температур отпуска исследуемая сталь не проявляет хрупкого разрушения при испытаниях на статическое растяжение. Однако в состоянии после нормализации и низкотемпературного отпуска при испытаниях на ударную вязкость разрушение в зоне НРТ происходит по хрупкому механизму,

Высокие значения ударной вязкости исследуемой стали после высокотемпературного отпуска объясняется отсутствием крупных частиц вторых фаз, являющихся концентраторами напряжений в сталях с высоким содержанием бора и азота, имеющих низкую ударную вязкость.

3.5 Фрактография

Для анализа характера разрушения при различных температурах отпуска, были получены изображения изломов образцов с использованием РЭМ. На Рисунке 3.16 представлены серии изображений поверхностей разрушения в зоне стабильного (СРТ) и нестабильного (НРТ) распространения трещины, а так же в зоне долома.

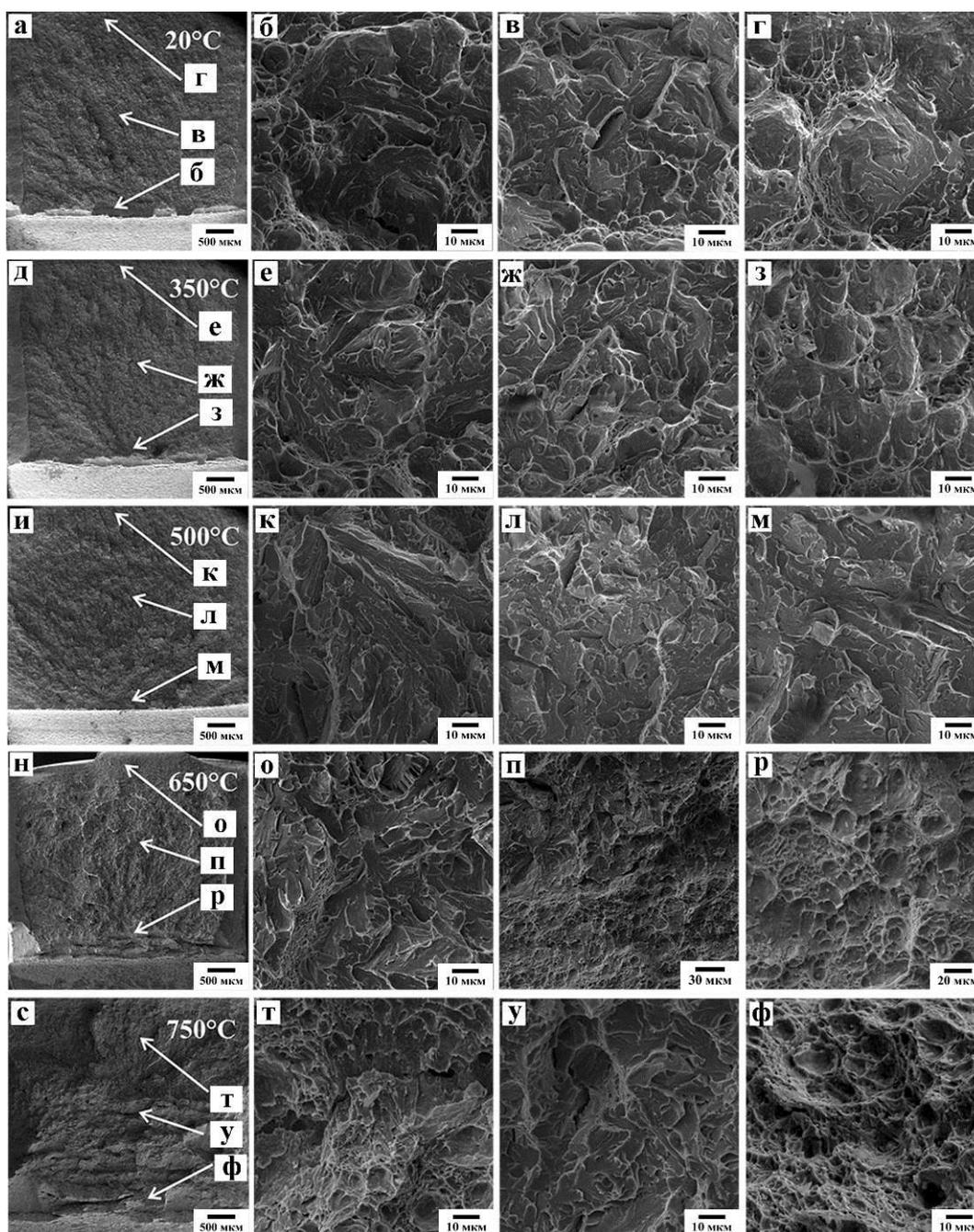


Рисунок 3.16 – РЭМ изображения поверхности разрушения образцов на ударную вязкость соответствующих состоянию после нормализации (а-г) и отпуска при 350°C (д-з); 500°C (и-м); 650°C (н-р) и 750°C (с-ф)

В состоянии после нормализации, в зоне СРТ, разрушение происходит преимущественно по хрупкому механизму, с небольшим количеством вязкой составляющей. Ширина области соответствующей зоне НРТ составляет приблизительно 90% общей ширины поверхности разрушения. Хрупкие транскристаллитные фасетки скола в зоне СРТ смешаны с небольшим количеством вязких ямочных участков,

расположенных на гребнях отрыва. Наблюдаемые ямки характеризуются небольшим размером и округлой формой. Участки ямочного излома присутствуют в зоне долома, однако площадь этих участков существенно меньше площади хрупкого скола. Отпуск при 350°C приводит к небольшому увеличению доли ямочного излома в зоне СРТ и в зоне долома. Переход от стабильного к нестабильному распространению трещины хорошо различим по изменению размера ямок в ямочных участках излома, тогда как переход к зоне долома сопровождается увеличением доли вязких участков.

Уменьшение ударной вязкости до 8,5 Дж/см² при увеличении температуры отпуска до 500°C объясняется полным исчезновением зоны долома, и уменьшением ширины зоны стабильного разрушения до ~100 мкм. Так же, в этом состоянии наблюдается преимущественный транскристаллитный тип распространения трещины в зоне НРТ. Продолжительные участки гребней отрыва в зоне НРТ являются следами участков интеркристаллитного разрушения. В состоянии после отпуска при 650°C переход к зоне долома различим по изменению рельефа поверхности с квазихрупкого на вязкий ямочный, с широким распределением ямок по размерам. Хорошо различимые частицы на дне ямок в зоне долома выступают в качестве мест преимущественного зарождения пор. Повышение температуры отпуска до 750°C приводит к существенному сужению зоны НРТ. В процессе разрушения происходит образование нескольких крупных трещин, распространение которых происходит по вязкому механизму, с образованием большого количества вытянутых ямок различного размера. Следует отметить, что в зоне НРТ разрушение происходит преимущественно по транскристаллитному механизму с небольшим вкладом разрушения по границам зерен. В зоне долома разрушение приводит к образованию большого количества мелких ямок, приблизительно одинаковых по размеру (рисунок 3.16).

3.6 Влияние температуры отпуска на частицы вторых фаз

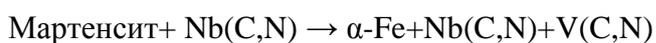
Последовательность выделения частиц в исследуемой стали при отпуске выглядит следующим образом:

Мартенсит→M₃C→ M₂₃C₆ пластинчатый/глобулярный

Увеличение содержания бора с 70 до 120 ppm замедляют процесс сегрегации атомов W к границам ИАЗ и мартенситных реек [74]. В исследуемой стали после отпуска не было обнаружено частиц M₆C и Fe₂W, вместо которых образуется метастабильный цементит и термодинамически стабильный карбид M₂₃C₆. Образовавшиеся частицы M₃C и M₂₃C₆

обогащены W, содержание которого в этих карбидах значительно превышает равновесное, рассчитанное в программе ThermoCalc (Таблица 3.1). Выделение частиц M_3C в исследуемой стали происходит как при охлаждении в процессе нормализации, так и при дальнейшем низкотемпературном отпуске. Исследование тонкой структуры позволяет предположить, что существенная часть частиц глобулярного карбида $M_{23}C_6$ происходит путем трансформации пленочного $M_{23}C_6$, что объясняет отсутствие постоянного ОС с ферритной матрицей. Отсутствие рациональных ОС между частицами глобулярного карбида $M_{23}C_6$ и ферритной матрицей указывает на некогерентную природу межфазных границ. Некогерентные границы обладают повышенной энергией, поэтому частицы с такими границами подвержены быстрому укрупнению по механизму Оствальдского созревания. Данное объяснение подтверждается более крупным размером карбидов $M_{23}C_6$ в исследуемой стали по сравнению с таковым в 10%Cr стали после отпуска при одинаковой температуре.

При высокотемпературном отпуске, помимо выделения частиц $M_{23}C_6$, происходит формирование частиц карбонитридов MX:



Частицы Nb-обогащенного карбонитрида $M(C,N)$ наблюдаются в структуре исследуемой стали после нормализации. Известно, что местом преимущественного зарождения частиц $M(C,N)$ являются дислокации. Это обуславливает гомогенное выделение частиц $V(C,N)$ по объему ферритной матрицы при высокотемпературном отпуске ($T \geq 750^\circ\text{C}$). Увеличение температуры отпуска $T \geq 350^\circ\text{C}$ не оказывает существенного влияния на размер и распределение частиц $Nb(C,N)$. Выделение дисперсных частиц в исследуемой стали повышает стабильность реечной структуры в процессе высокотемпературного отпуска по сравнению со стандартными 9%Cr сталями типа P92 [71,74].

Выводы по главе 3:

1. Мартенситная сталь с 9%Cr легированная 70 ppm N и 120 ppm V проявляет следующую последовательность выделения карбидов при отпуске:



2. Частицы M_3C , выделяющиеся в процессе нормализации и низкотемпературного отпуска характеризуются повышенным содержанием W. Частицы M_3C и

мартенсит имеют ориентационное соотношение, известное как соотношение Багрятского $[001]_{\text{Fe}_3\text{C}} // [\bar{1}01]_{\alpha\text{-Fe}}$, $[100]_{\text{Fe}_3\text{C}} // [111]_{\alpha\text{-Fe}}$ $[010]_{\text{Fe}_3\text{C}} // [\bar{1}2\bar{1}]_{\alpha\text{-Fe}}$.

3. Формирование пластинчатого карбида M_{23}C_6 при температуре отпуска 500°C приводит к охрупчиванию стали. Замена пластинчатого карбида M_{23}C_6 на глобулярный M_{23}C_6 при $T_{\text{отп}} \geq 650^\circ\text{C}$ и формирование частиц $(\text{V,Nb})(\text{C,N})$ при $T_{\text{отп}}=750^\circ\text{C}$ сопровождается изменением механизма разрушения с хрупкого на вязкий и увеличением ударной вязкости до 244 Дж/см^2 .
4. Высокотемпературный отпуск приводит к дополнительному выделению частиц карбонитрида $\text{V}(\text{C,N})$. Все частицы карбонитридов имеют округлую форму и средний размер $\sim 40 \text{ нм}$.

ГЛАВА 4. ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ 9%Cr СТАЛИ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БОРА И ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ПРИ 650°C

4.1 Эволюция микроструктуры в процессе ползучести

На Рисунке 4.1 представлена зависимость скорости ползучести от времени, построенная по результатам испытаний на ползучесть. Стрелками на рисунке указаны времена, при которых для отдельных образцов испытания были остановлены.

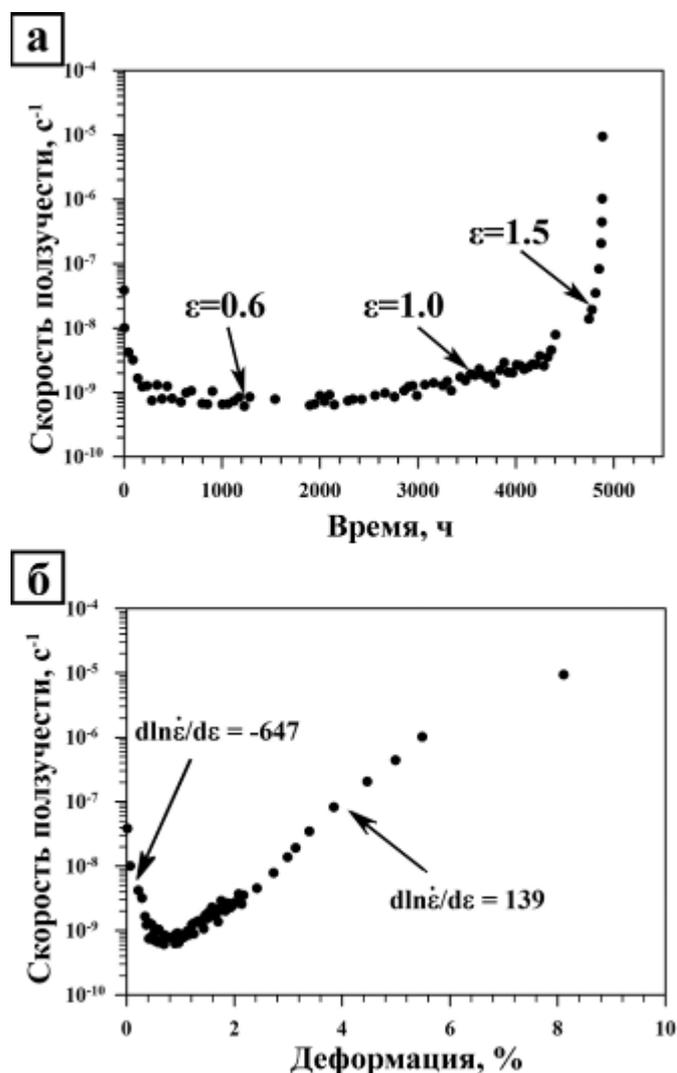


Рисунок 4.1 – Зависимость скорости ползучести от времени (а) и деформации при температуре 650°C и напряжении 118 МПа. Стрелками указаны времена, при которых испытания были остановлены для исследования эволюции структуры

Изображения микроструктуры стали после испытаний на ползучесть представлены на Рисунках 4.2, 4.3. Ползучесть приводит к значительным изменениям исходной микроструктуры, сформированной при термической обработке. Полусные фигуры, полученные методом обработки картин ДОРЭ исследуемой стали в состоянии после термической обработки указывают на то, что мартенситное превращение происходит с соблюдением ориентационного соотношения $(110)_\alpha \parallel (111)_\gamma [1\bar{1}\bar{1}]_\alpha \parallel [011]_\gamma$ или ОС Курдюмова-Закса. Типичный для данного ОС вид полюсных фигур сохраняется при ползучести вплоть до наступления стадии ускоренной ползучести (Рис. 4.2). Доля БУГ с углами разориентировки от 49 до 60° остается практически неизменной в процессе ползучести, что является следствием сохранения границ блоков, пакетов и ИАЗ, на что так же указывают близкие значения среднего расстояния между БУГ (Таблица 4.1).

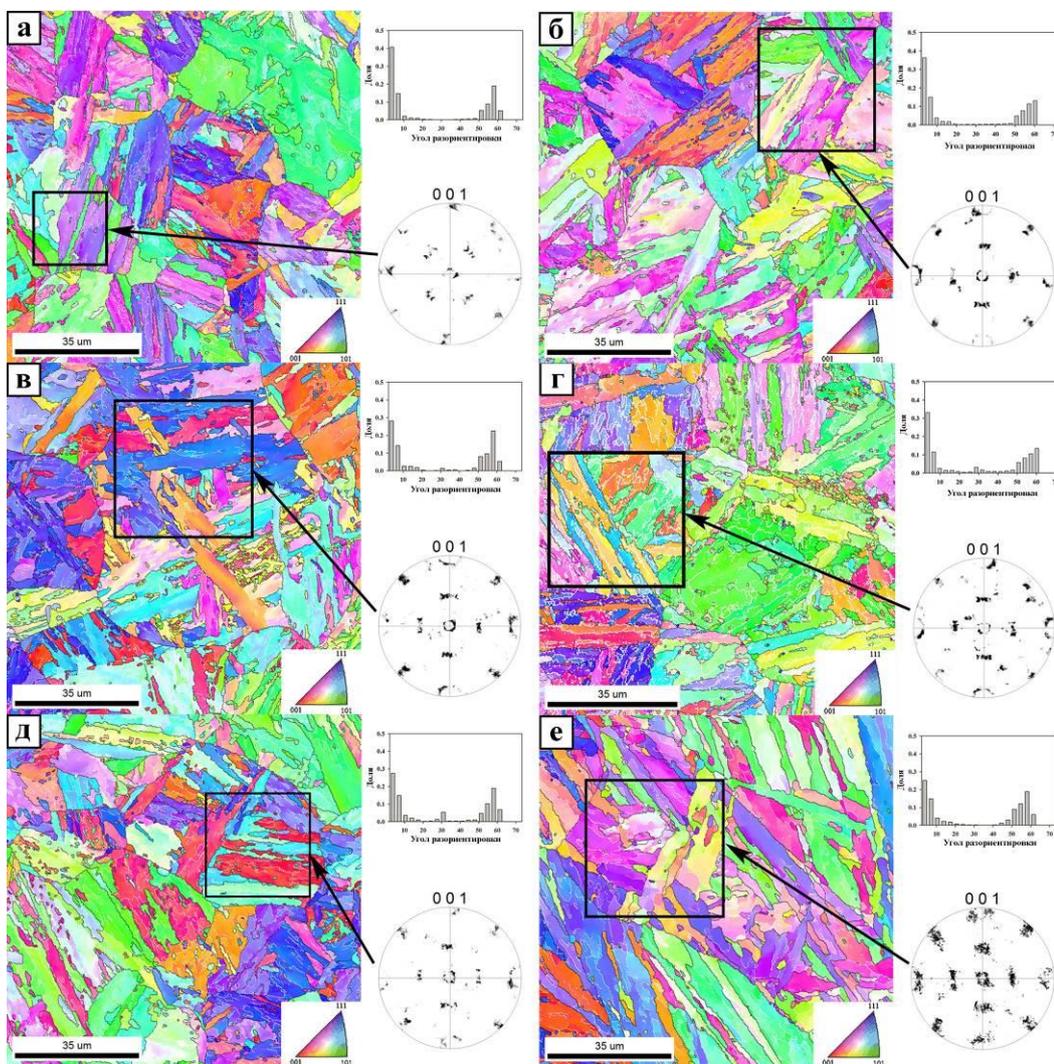


Рисунок 4.2 – Обратные полюсные фигуры, полученные с помощью ДОРЭ анализа исследуемой стали после отпуска (а) и после ползучести длительностью 1 031 ч (б); 3 532 ч (в); 4 701 ч (г); 4 883 ч (д)

С другой стороны, ползучесть приводит к перераспределению малоугловых границ реек внутри блоков, что и является ключевым микроструктурным изменением при ползучести.

Ползучесть на неустановившейся стадии сопровождается увеличением ширины реек с 300 до 350 нм (Рис 4.4, Таблица 4.1). Одновременно с увеличением доли МУГ с разориентировкой от 6° наблюдается снижение доли МУГ с разориентировкой от 2 до 3° . Помимо укрупнения реечной структуры при ползучести длительностью 3 532 ч. происходит снижение плотности дислокаций в 2,8 раза, хотя частые изгибные контура на ПЭМ изображениях указывают на наличие остаточных упругих внутренних напряжений. Такие изменения связаны со способностью малоугловых реечных границ поглощать мобильные дислокации, что приводит к изменению их разориентировки.

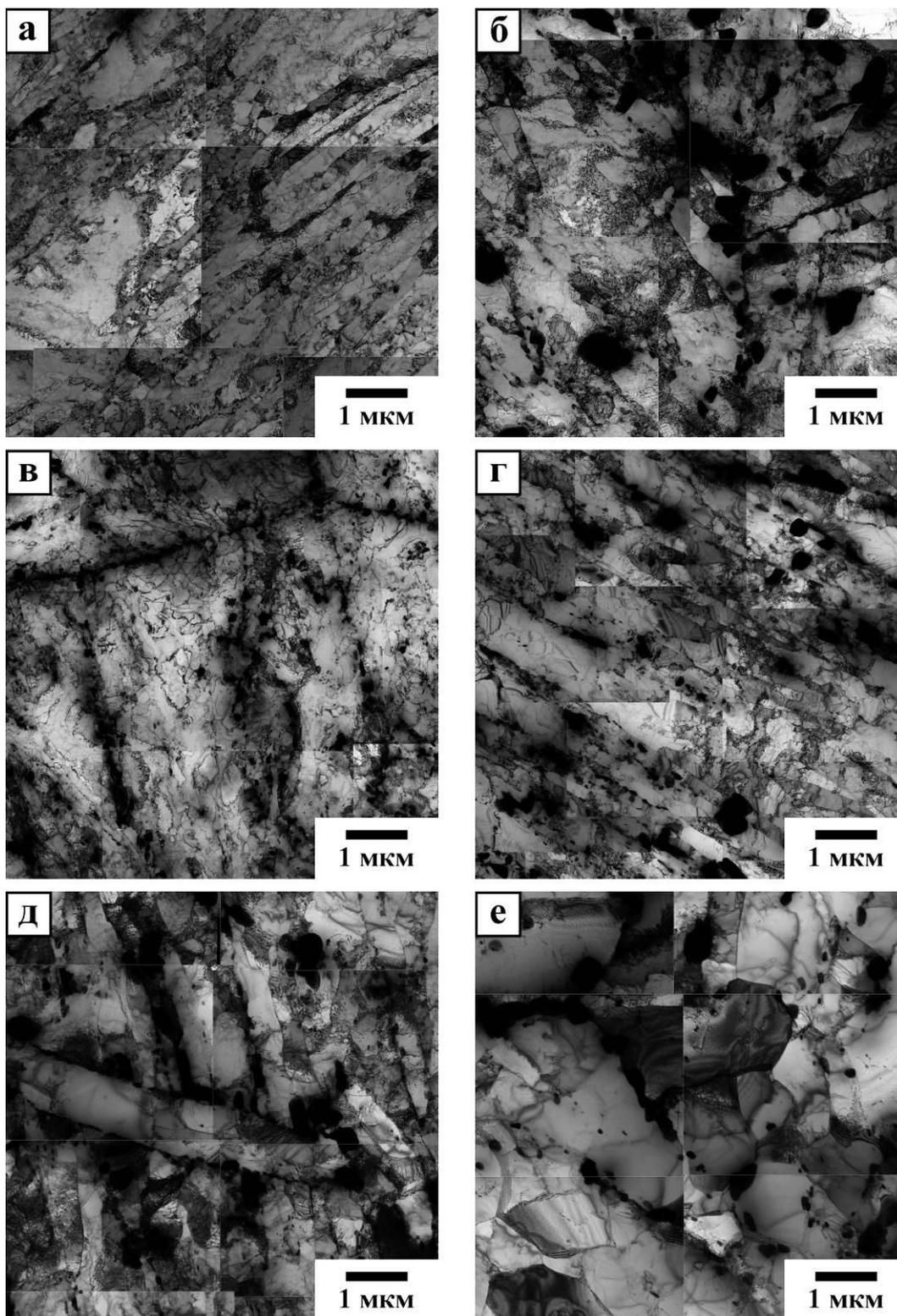


Рисунок 4.3 – ПЭМ изображения микроструктуры стали после отпуска (а)отжига в течение 4 701 ч. (б) и ползучести длительностью 1 031 ч (в); 3 532 ч (г); 4 701 ч (д); 4 883 ч (е)

Ползучесть на установившейся стадии не приводит к существенному изменению плотности дислокаций, однако сопровождается непрерывным укрупнением речной структуры (Рис 4.4, Таблица 4.1).

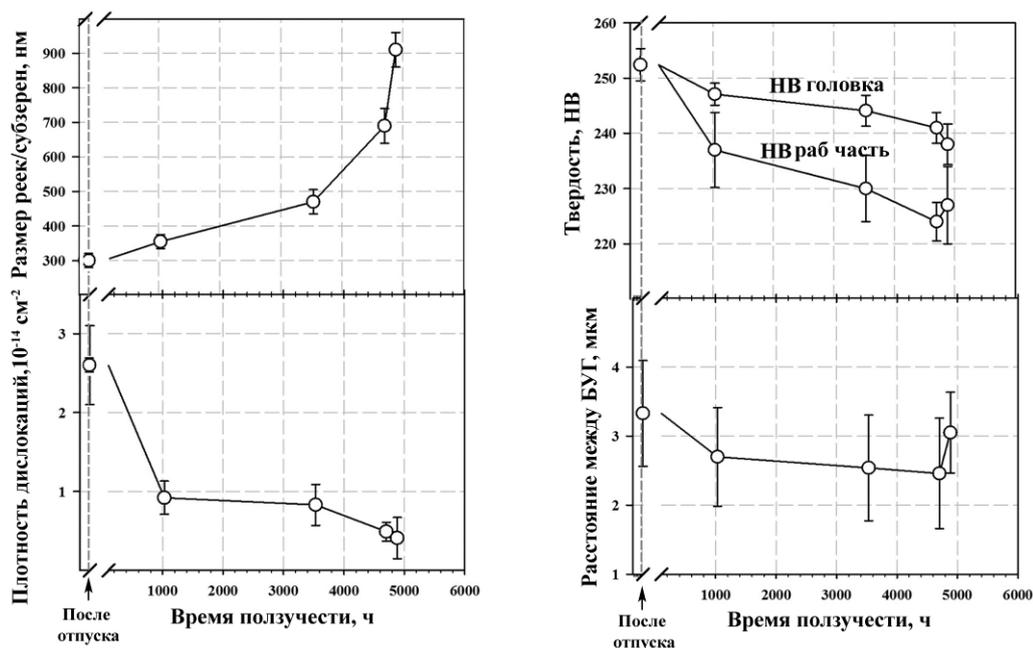


Рисунок 4.4 – Изменение размера рек/субзерен, плотности дислокаций, твердости и среднего расстояния между БУГ в процессе ползучести при температуре 650°C и напряжении 118 МПа

К моменту завершения стадии установившейся ползучести часть рек, расположенных близко к границам блоков при росте формирует крупные структурные элементы в виде вытянутых пластин (Рис. 4.3). В процессе ускоренной ползучести рейки вырастают до крупных пластин, которые делятся на относительно равноосные крупные субзерна со средним размером 910 нм. Изменения в речной структуре сопровождаются снижением плотности дислокаций до $\sim 0,4 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ в образце испытанном до разрушения. Следует отметить, что изменения в исходной речной структуре троостита отпуска при отжиге длительностью 4 883 ч. при 650°C заключаются в незначительном укрупнении рек с 300 до 440 нм и снижении плотности дислокаций до $\sim 1,2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 - Структурные параметры исследуемой стали в состоянии после термической обработки, в процессе ползучести и после длительного отжига при температуре 650°C.

Время ползучести	После Т.О.	1031 ч (0,6%)	3532 ч (1,0%)	4701 ч (1,5%)	4883 ч (разрушение)	Отжиг при 650°C, 4883 ч
Ширина реек/субзерен, нм	300±20	355±20	470±35	690±50	910±50	440±35
Плотность дислокаций, $\times 10^{14} \text{ м}^{-2}$	2,60±0,50	0,92±0,21	0,83±0,26	0,49±0,12	0,41±0,26	1,20±0,20
Расстояние между БУГ, мкм	3,3±0,8	2,7±0,7	2,5±0,8	2,5±0,8	3,0±0,6	2,9±0,8
Средний размер M_{23}C_6 , нм	66±3	79±3	91±4	101±5	114±8	93±4
Средний размер МХ, нм	35±5	36±4	39±4	38±5	40±5	38±4
Средний размер Fe_2W , нм	-	174±19	292±14	313±20	367±15	305±28

В исследуемой стали структура троостита отпуска обладает повышенной стабильностью по сравнению со сталями P92 и P92+3%Co (Рис. 4.5) [50,75].

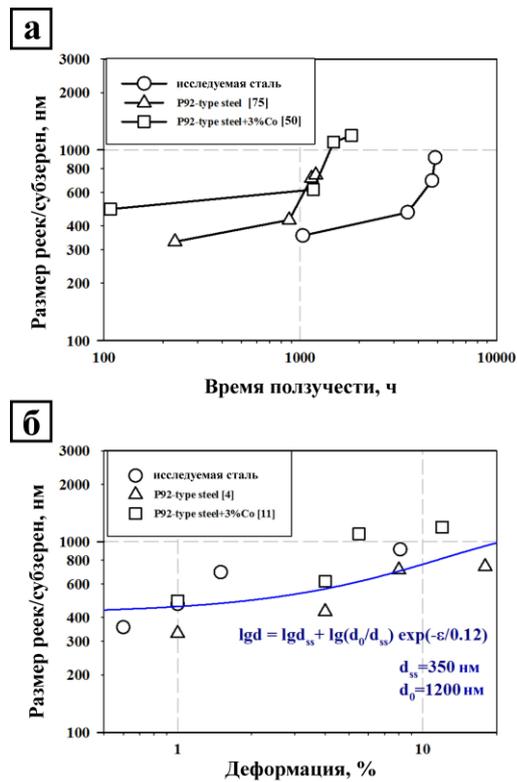


Рисунок 4.5 – Зависимость размера реек/субзерен от времени ползучести (а) и степени деформации (б) в сталях типа P92 при температуре 650°C

Скорость укрупнения реек/субзерен на стадии установившейся ползучести монотонно возрастает до момента наступления стадии ускоренной ползучести, и значительно увеличивается на стадии ускоренной ползучести. Следует отметить, что для исследуемой стали характерны относительно небольшие степени деформации соответствующие началу стадий установившейся и ускоренной ползучести. Известно, что изменение размера реек/субзерен в металлах в процессе ползучести зависит от степени деформации [76-79]. Рост реек/субзерен в высокохромистых мартенситных сталях подчиняется следующей экспериментальной зависимости:

$$\lg d = \lg d_{ss} + \lg(d_0/d_{ss}) \cdot \exp(-\varepsilon/0.12) \quad (4.1)$$

где d_{ss} это ширина реек или размер субзерен при степени деформации ε , d_0 - исходная ширина реек. Из рисунка видно, что, несмотря на существенную разницу во времени ползучести, уравнение (4.1) хорошо описывает изменение размера реек/субзерен как в сталях P92 и P92+3%Co, так и в исследуемой стали (Рис. 4.5). Это указывает на то, что снижение содержания азота и дополнительное легирование бором не оказывает значительного влияния на вызванную деформацией эволюцию микроструктуры в

процессе ползучести. Тем не менее, следует отметить, что измерение твердости показало, что в отличие от других сталей типа P92 увеличение степени деформации при ползучести не приводит к значительному разупрочнению в области равномерного удлинения (Рис. 4.12).

Трансформация речной структуры в субзеренную в области шейки образцов в процессе ползучести существенно отличает исследуемую сталь от схожей по химическому составу 10%Cr стали с 0.003% N и 0.008% В [80], характеризующейся повышенным сопротивлением ползучести (время до разрушения при 650°C и напряжении 120 МПа составило 39 437 ч.). Последовательность микроструктурных изменений в исследуемой стали схематически изображена на Рисунке 4.6.

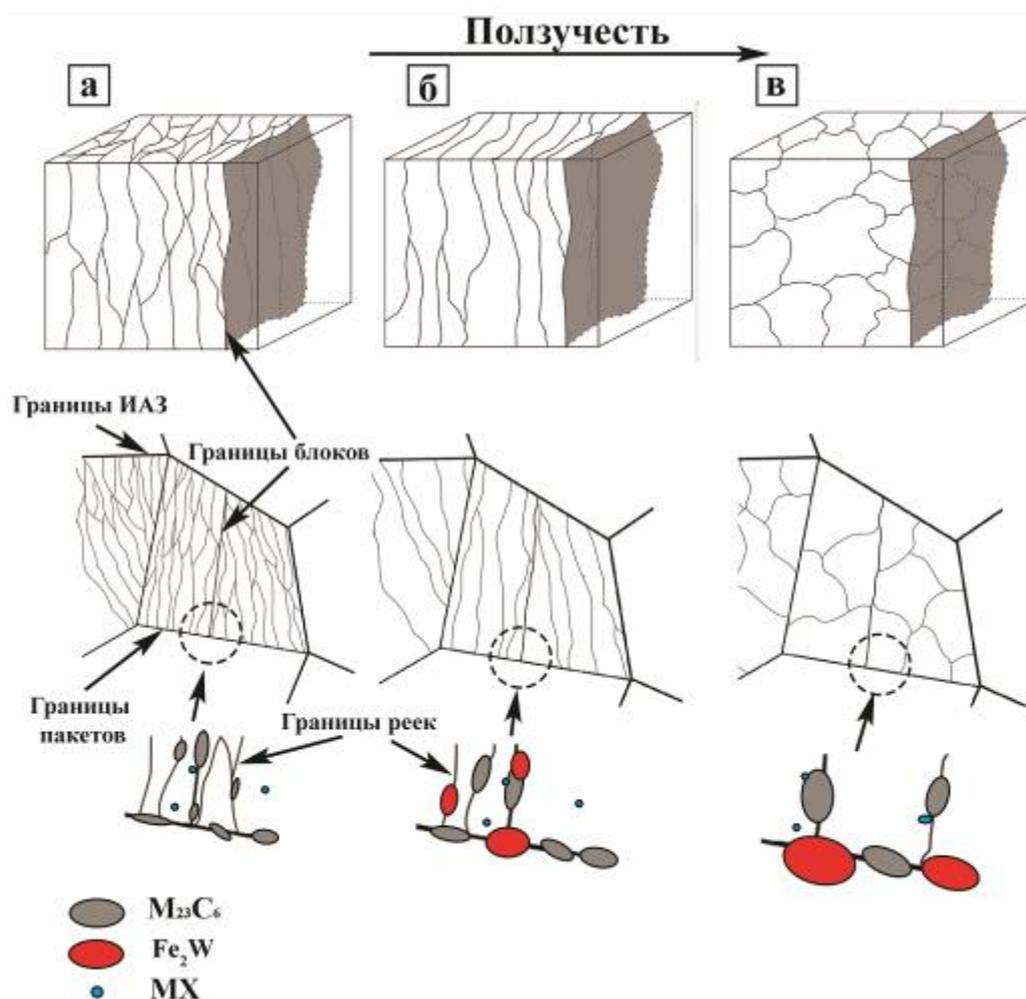


Рисунок 4.6 – Схематическое изображение микроструктурных изменений в процессе ползучести: речная структура после термической обработки (а); слияние мартенситных реек и образование крупных вытянутых пластин (б); образование относительно равноосных субзерен на стадии ускоренной ползучести (в)

Таким образом, в течение I и II стадии ползучести происходит постепенное увеличение ширины рек за счет слияния речных границ. К моменту наступления стадии ускоренной ползучести значительная часть речной структуры преобразуется в крупные вытянутые пластины. Далее, на ускоренной стадии ползучести, в области локализации деформации, происходит трансформация речной структуры в равноосную субзеренную. Таким образом, формирование субзерен в исследуемой стали происходит путем фрагментации крупных пластин в субзерна и их дальнейшего роста при резком увеличении степени деформации на ускоренной стадии ползучести.

4.2 Эволюция частиц вторых фаз при ползучести

Исследование структуры после термической обработки показало, что формирование частиц карбида $M_{23}C_6$ в процессе отпуска происходит преимущественно по высокоугловым границам ИАЗ, пакетов и блоков, тогда как их плотность по границам рек существенно меньше. При этом размер карбидов, расположенных по высокоугловым границам ИАЗ, превышает их средний размер на других границах. Такие карбиды имеют округлую форму, и характеризуются относительно низким содержанием W (Рис 4.7).

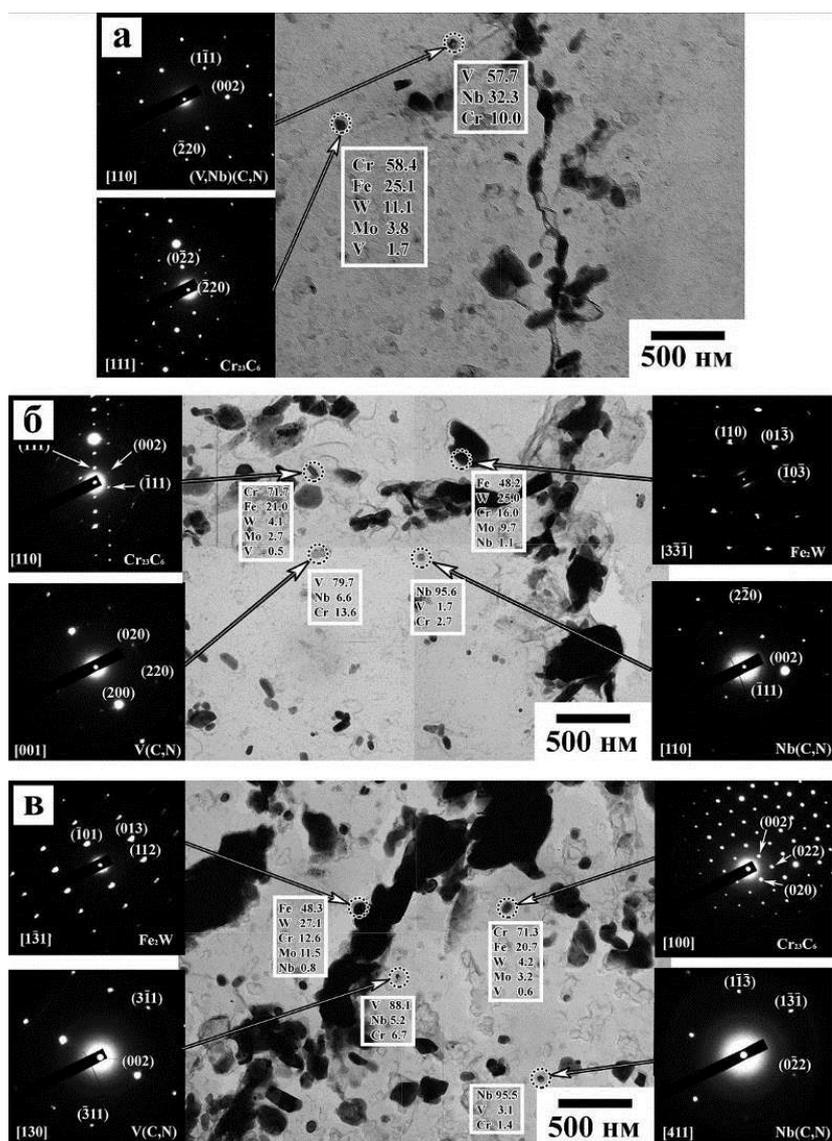


Рисунок 4.7 – Частицы вторых фаз в исследуемой стали после отпуска (а) и ползучести длительностью 3 532 ч (б); 4 883 ч (в)

Исследование структуры после ползучести и длительного отжига при 650°C показало, что в дополнение к частицам карбида $M_{23}C_6$ и карбонитридов $M(C,N)$, формирующимся в исследуемой стали при термической обработке, происходит выделение частиц фазы Лавеса $Fe_2(W,Mo)$. Частицы $Fe_2(W,Mo)$ выделяются на различных межкристаллитных границах наследственной мартенситной структуры, как и в других мартенситных сталях с 9%Cr [1,3,13,81-86]. Отжиг длительностью 4 883 ч приводит к значительному укрупнению частиц $Fe_2(W,Mo)$ и $M_{23}C_6$ до 305 и 93 нм соответственно, тогда как укрупнение частиц $M(C,N)$ происходит с относительно низкой скоростью. Укрупнение частиц фазы $Fe_2(W,Mo)$ хорошо просматривается на темнопольных

изображениях, сформированных пучками электронов, рассеянных на большие углы (Рис. 4.8).

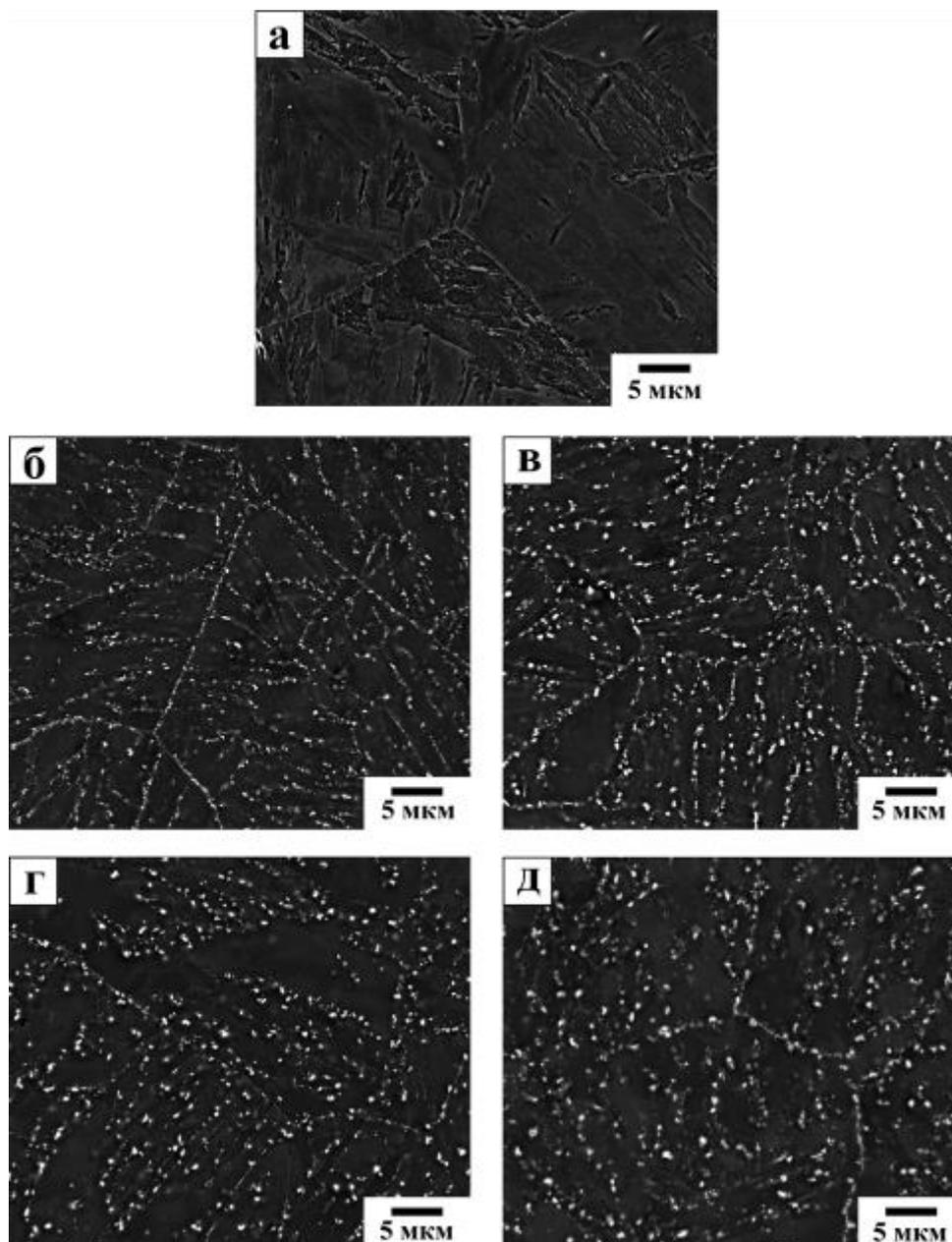


Рисунок 4.8 – РЭМ изображения исследуемой стали, сформированные пучками электронов, рассеянных на большие углы, после отпуска при 750°C (а) и испытаний на ползучесть длительностью 1 031 ч. (б); 3 532 ч. (в); 4 701 ч. (г) и 4 883 ч. (д)

На рисунке видно, что формирование частиц $Fe_2(W,Mo)$ происходит уже на неустановившейся стадии ползучести. Характерной особенностью микроструктуры на первой стадии ползучести является высокая плотность частиц, расположенных на межкристаллитных границах, особенно на границах ИАЗ и пакетов. При этом размер

частиц, расположенных по высокоугловым границам пакетов и ИАЗ заметно больше, чем размер частиц, расположенных на малоугловых границах рек. Видно, что с увеличением времени ползучести происходит преимущественный рост частиц по границам пакетов и ИАЗ, что сопровождается постепенным снижением плотности частиц по границам рек. Укрупнение частиц $Fe_2(W,Mo)$ и $M_{23}C_6$ на стадии ускоренной ползучести происходит более интенсивно, что связано с увеличением скорости деформации. Кинетика укрупнения частиц вторых фаз в исследуемой стали в процессе отжига и ползучести представлена на Рисунке 4.9.

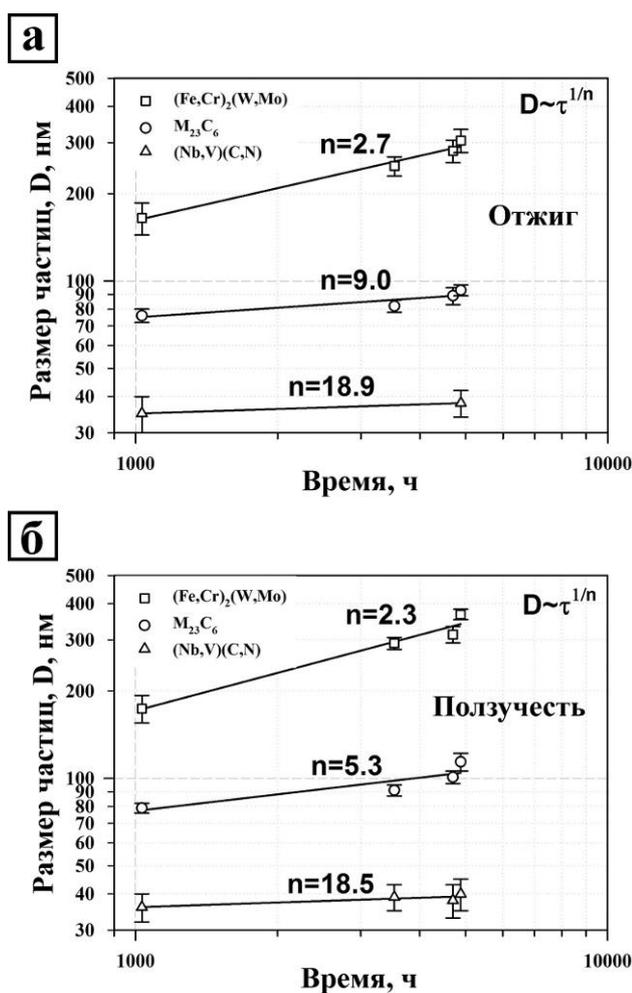


Рисунок 4.9 – Изменение размеров частиц вторых фаз в исследуемой стали в процессе длительного отжига (а) и ползучести (б)

Наибольшей скоростью укрупнения характеризуются частицы $Fe_2(W,Mo)$, экспонента роста которых ($D \sim \tau^{1/n}$) $n=2,3$ и $2,7$ в процессе отжига и ползучести, соответственно. Следует отметить существенную разницу в кинетике укрупнения частиц карбида $M_{23}C_6$ при отжиге ($n=9,0$) и ползучести ($n=5,3$). В противоположность частицам

$M_{23}C_6$ и $Fe_2(W,Mo)$, частицы карбонитридов $(Nb,V)(C,N)$ оказались очень стабильными, их средний размер за 4 883 ч ползучести не превысил 40 нм. Небольшое количество частиц $V(C,N)$ с размером более 100 нм было обнаружено после ползучести (Рис. 4.11).

Объёмная доля частиц $M_{23}C_6$ и $M(C,N)$ в исследуемой стали была рассчитана исходя из плотности частиц на единицу площади и их среднего размера:

$$Ns = \frac{3Fv}{2\pi r^2} \quad (4.2)$$

, где Ns – количество частиц на единицу площади, Fv – объёмная доля частиц, а r – средний радиус. Полученные результаты приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Плотность и объёмная доля частиц вторых фаз

	Количество частиц на единицу площади (m^{-2})			Объёмная доля частиц		
	$M_{23}(C,B)_6$	$Nb(C,N)$	$V(C,N)$	$M_{23}(C,B)_6$	$Nb(C,N)$	$V(C,N)$
После Т.О.	$5,15 \times 10^{12}$	$7,92 \times 10^{11}$	$3,07 \times 10^{11}$	0,0117	0,000537	0,000144
После ползучести, 4883 ч	$3,08 \times 10^{12}$	$3,73 \times 10^{11}$	$3,59 \times 10^{11}$	0,0210	0,000328	0,000300
ThermoCalc (650°C)	-	-	-	0,0216	0,000476	0,000386

Объёмная доля частиц карбида $M_{23}C_6$ и карбонитрида $V(C,N)$ в состоянии после термической обработки приблизительно в 2 раза меньше равновесных значений, рассчитанных с использованием программы ThermoCalc, тогда как объёмная доля частиц $Nb(C,N)$ близка к расчетным значениям. Полученные значения объёмных долей после ползучести находятся в хорошем соответствии с рассчитанными равновесными значениями. Наблюдаемые изменения в объёмных долях объясняются довыделением частиц $M_{23}C_6$ и перераспределением легирующих элементов в карбонитридах $M(C,N)$ в процессе ползучести.

Методика локального химического анализа углеродных экстракционных реплик была использована для выявления изменения в химическом составе всех типов частиц

вторых фаз в процессе ползучести. Изменения в химическом составе частиц карбида $M_{23}C_6$ и фазы $Fe_2(W,Mo)$ в процессе ползучести представлены на Рисунке 4.10.

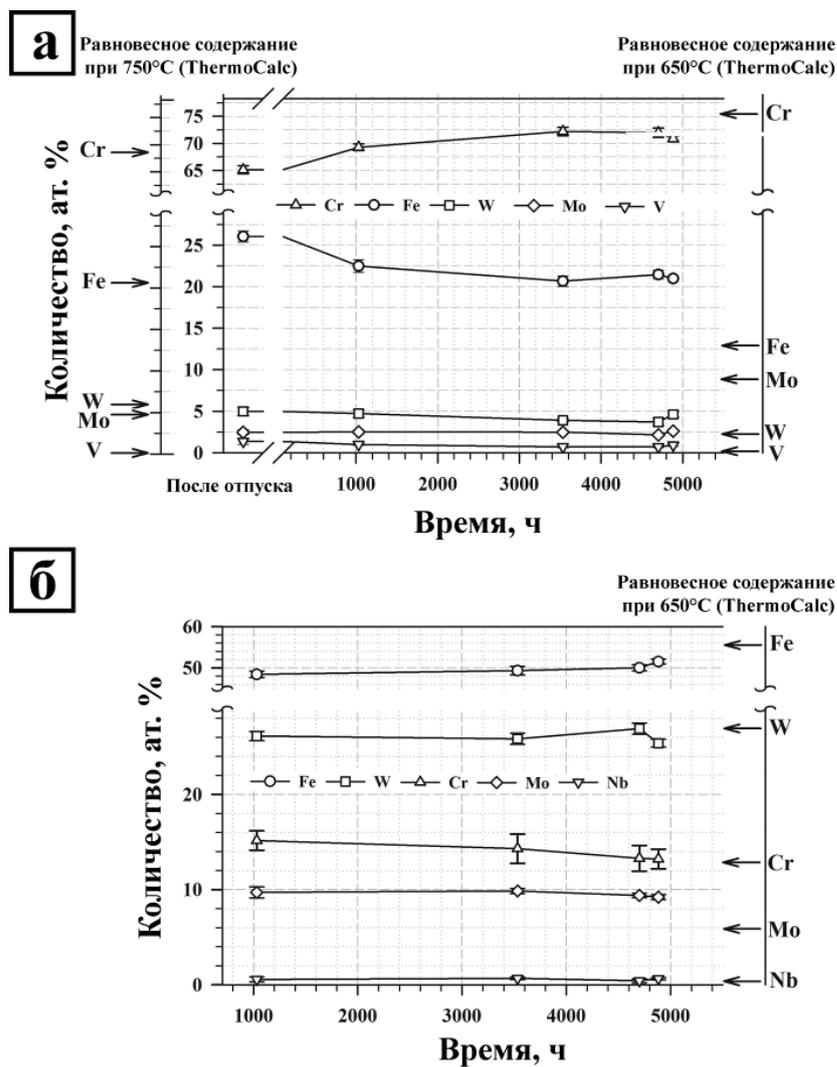


Рисунок 4.10 – Изменение химического состава частиц $M_{23}C_6$ (а) и Fe_2W (б) в процессе ползучести

Равновесный химический состав фаз при температурах отпуска (750°C) и ползучести (650°C) указан в таблице 3.1 и на Рисунке 4.10. Обнаружено, что химический состав частиц $Fe_2(W,Mo)$ практически не меняется в процессе ползучести, и, за исключением повышенного содержания молибдена, совпадает с расчетными значениями, полученными с использованием ThermoCalc (Таблица 3.1). Высокая устойчивость химического состава частиц $Fe_2(W,Mo)$ объясняется тем, что выделение и рост частиц данной фазы происходит при одной и той же температуре (650°C). Особенностью исследуемой стали является низкое содержание Si в частицах $Fe_2(W,Mo)$, которое

находится в пределах статистической погрешности в отличие от других мартенситных сталей с аналогичным содержанием Si [81,82]. Расчеты показывают, что уменьшение температуры на 100°C приводит к увеличению содержания Cr и Mo и уменьшению Fe и W в частицах $M_{23}C_6$. Основные наблюдаемые изменения в химическом составе частиц карбида $M_{23}C_6$ в процессе ползучести заключаются в увеличении содержания хрома и уменьшении содержания железа (Рис. 7 б). Однако за 4 883 часа ползучести при 650°C химический состав этого карбида не достигает равновесного, рассчитанного с использованием ThermoCalc. Следует отметить ещё две важные особенности в химическом составе карбида $M_{23}C_6$ исследуемой стали. Во-первых, содержание Mo в частицах данной фазы превышает равновесное приблизительно в 2 раза, и не уменьшается в процессе ползучести. Во-вторых, изначально сформированные частицы $M_{23}C_6$ содержат 1,6 ат.% V. Повышенное содержание V в $M_{23}C_6$ отмечалось ранее в 11%Cr сталях со стандартным содержанием азота $\geq 0,05$ вес.%, и было связано с влиянием трансформации карбонитридов (V,Nb)(C,N) в частицы Z-фазы при длительном отжиге. Однако в исследуемой стали с пониженным содержанием азота избыточное содержание V в твердом растворе уменьшается за счет его ухода в частицы $M_{23}C_6$ уже при отпуске, а последующее снижение содержания V в процессе ползучести происходит при увеличении объемной доли частиц (V,Nb)(C,N).

Химический состав карбонитридов (Nb,V)(C,N) удобно представить с помощью диаграммы тройной системы Nb-V-Cr, где каждая изображённая точка соответствует химическому составу одной отдельной частицы (Рис. 4.11).

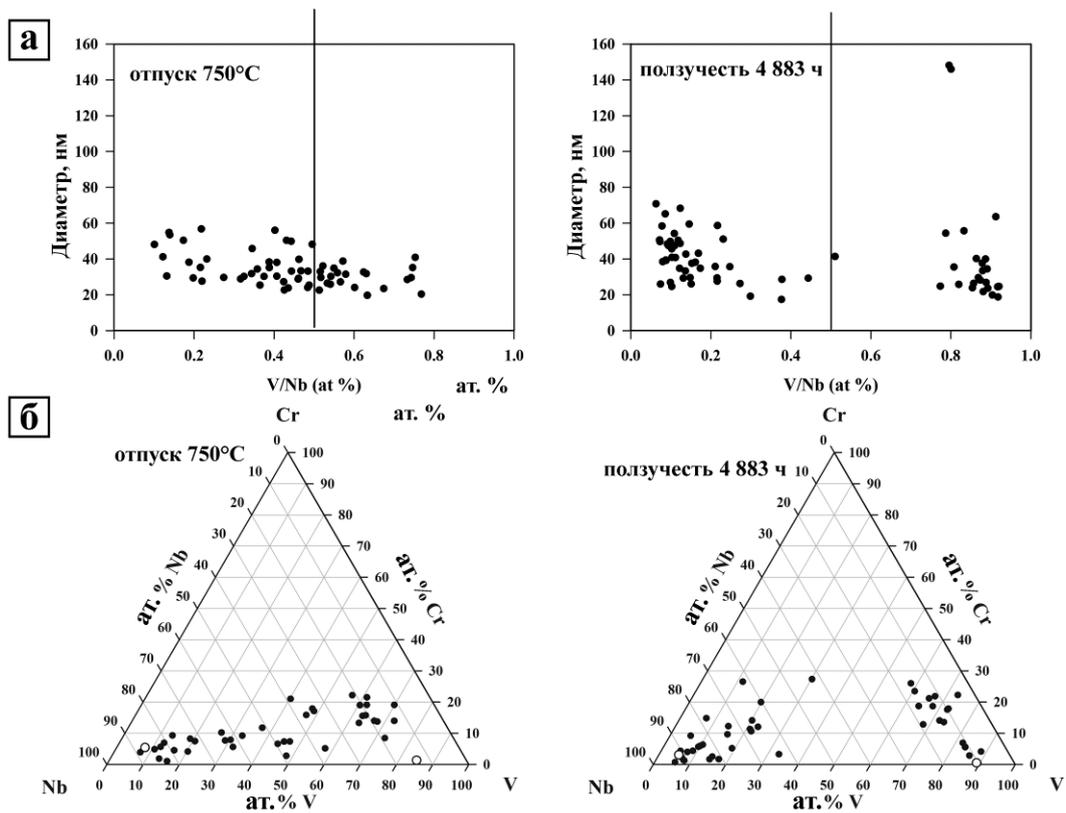


Рисунок 4.11 – Распределение по размеру (а) и химический состав (б) частиц карбонитридов (Nb,V)(C,N) после отпуска и ползучести длительностью 4 883 ч. при температуре 650°C. Незакрашенными символами обозначены равновесные химические составы карбонитридов Nb(C,N) и V(C,N)

Было выявлено, что после термической обработки количество V и Nb в карбонитридах изменяется практически непрерывно, а после ползучести длительностью 4 883 часа в стали присутствуют две четко различимые группы карбонитридов, одна из которых обогащена Nb, а другая V. Термодинамические расчеты, произведенные с использованием ThermoCalc, показали, что в равновесном состоянии двухфазное разделение карбонитридов происходит как при температуре отпуска 750°C так и при температуре ползучести 650°C. Суммарная объемная доля частиц карбонитридов M(C,N) после отпуска и ползучести приблизительно совпадает, что указывает на то, что в процессе ползучести происходит перераспределение ниобия и ванадия в данных частицах.

4.3 Изменение твердости в процессе отжига и ползучести

Твердость исследуемой стали в состоянии после термической обработки составляет 252 НВ. На рисунке представлена зависимость твердости от времени отжига и ползучести.

Как при отжиге, так и при ползучести можно выделить 3 стадии изменения твердости. Первая стадия характеризуется резким снижением твердости, что связано с уменьшением плотности решеточных дислокаций при поглощении их малоугловыми границами рек. На второй стадии происходит монотонное снижение твердости, вызванное постепенной деградацией микроструктуры, включающей рост рек и укрупнение частиц. Ускоренное снижение твердости на третьей стадии ползучести связано с ускорением роста мартенситных рек и частиц вторых фаз, сопровождающегося дополнительным снижением плотности решеточных дислокаций. Следует отметить, что твердость исследуемой стали в рабочей части образца после ползучести при напряжении 118 МПа, длительностью 4 883 ч. составила 220 НВ, тогда как в схожей по химическому составу стали, с содержанием азота и бора 0,05 и 0,005 % вес. соответственно, после ползучести при аналогичных условиях твердость снижается до 190 НВ.

Деградация микроструктуры в процессе отжига и ползучести может быть представлена через следующий параметр [30,87]:

$$x = 1 - H_t/H_0 \quad (4.3)$$

Где H_0 это твердость стали в исходном состоянии, H_t это твердость стали в определенный момент отжига или ползучести.

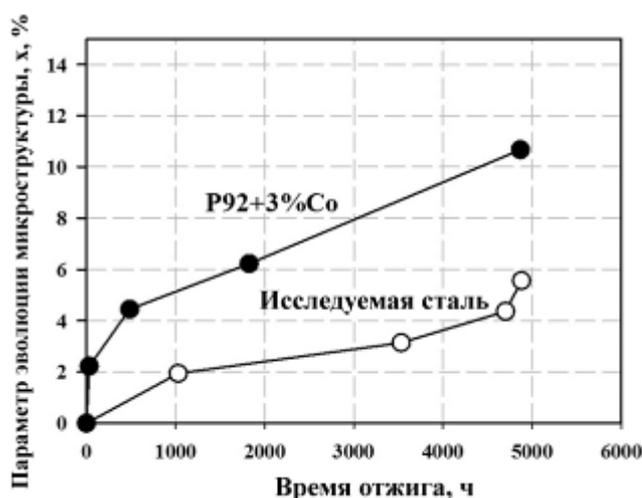


Рисунок 4.12 – Зависимость параметра эволюции структуры x от времени отжига при температуре 650°C

Из Рисунка 4.12 видно, что исследуемая сталь характеризуется повышенной стойкостью к разупрочнению при температуре 650°C по сравнению со сталью со стандартным содержанием азота и бора.

4.4 Влияние дисперсных частиц на сопротивление ползучести

Известно, что в сталях мартенситного класса, характеризующихся высокой плотностью дислокаций в исходном состоянии, на стадии неустановившейся ползучести происходит перераспределение дислокаций и формирование установившейся конфигурации дислокационной субструктуры к началу стадии установившейся ползучести. Изменение скорости ползучести на неустановившейся стадии хорошо описывается экспериментальной зависимостью, впервые полученной Андраде [88]:

$$\dot{\varepsilon} \propto t^{-2/3} \quad (4.4)$$

Однако очевидно, что для исследуемой стали снижение скорости ползучести происходит более интенсивно, и использование данной зависимости приводит к завышенным значениям скорости ползучести. Такое расхождение объясняется дополнительным выделением частиц фазы $Fe_2(W,Mo)$ на начальной стадии ползучести, что приводит к дополнительному упрочнению структуры и замедляет процесс перестройки дислокационной структуры, тем самым приводя к снижению величины $d \ln \dot{\varepsilon} / d \varepsilon$. Частицы фазы $Fe_2(W,Mo)$, расположенные по границам реек, являются препятствием для движения дислокаций, как это схематически изображено на Рисунке 4.13.

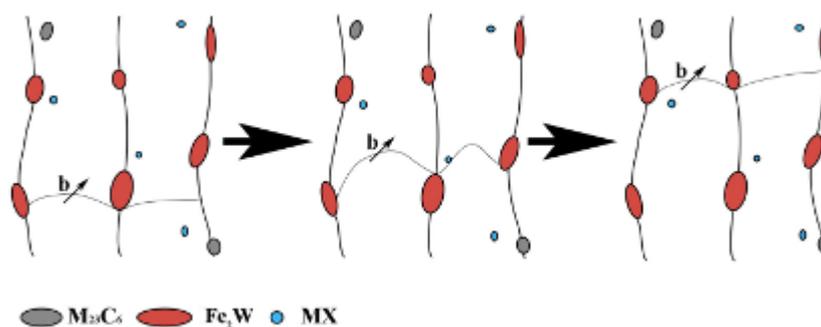


Рисунок 4.13 – Иллюстрация процесса скольжения решеточной дислокации на стадии установившейся ползучести

Стабильность реечной структуры в процессе ползучести определяется стойкостью частиц вторых фаз к укрупнению [1,3,11,33,89]. На Рисунке 4.14 показано изменение размера частиц в исследуемой стали в сравнении с другими сталями, в процессе ползучести при температуре 650°C и одинаковых приложенных напряжениях.

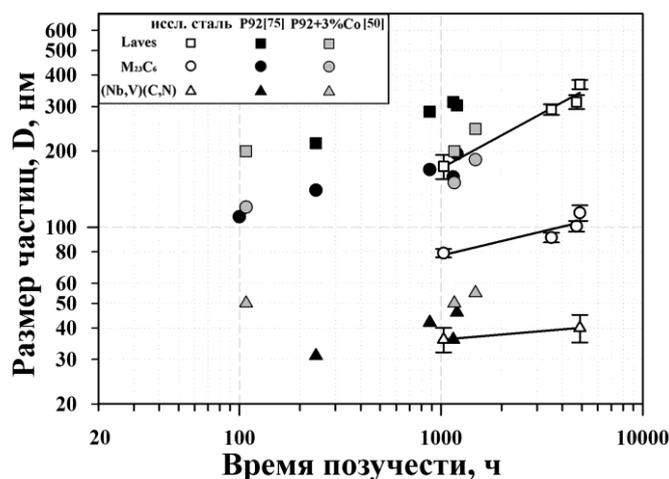


Рисунок 4.14 – Кинетика роста частиц вторых фаз в сталях типа P92

Видно, что размер частиц Fe₂(W,Mo) в исследуемой стали меньше чем в стандартной стали P92 и приблизительно совпадает с размером частиц в стали P92+3%Co. Во все трех рассматриваемых сталях частицы карбонитридов (V,Nb)(C,N) характеризуются высокой дисперсностью, а добавление 3%Co и изменение соотношения V/N не оказывает существенного влияния на их скорость укрупнения. Тем не менее, в исследуемой стали с пониженным содержанием азота исходный размер данных частиц несколько меньше чем в сталях P92 и P92+3%Co.

Наиболее значительная разница в исходном размере и кинетике укрупнения наблюдается для частиц карбида M₂₃C₆. Уже в исходном состоянии размер частиц M₂₃C₆ практически в 2 раза меньше чем в сталях с содержанием бора 0,005% вес. Взаимодействие бора с дислокациями несоответствия может приводить к снижению межфазной энергии и уменьшению критического размера зародышей частиц карбида M₂₃C₆. Критический размер зародыша определяется следующим уравнением [90]:

$$r_0 = 2\sigma/\Delta g_u \quad (4.4)$$

где σ и Δg_u это межфазная энергия и разница между свободной энергией карбида M₂₃C₆ и ферритной матрицей соответственно. Значения свободной энергии Гиббса

карбидов $M_{23}C_6$, рассчитанные в программе ThermoCalc для исследуемой стали (-47.4 кДж моль $^{-1}$ для $M_{23}C_6$ и -47.7 кДж моль $^{-1}$ для $M_{23}(B,C)_6$) незначительно меньше таковых для стандартной стали Р92 (-46.1 кДж моль $^{-1}$ для $M_{23}C_6$). При прочих равных, такая разница в свободной энергии образования частиц $M_{23}C_6$ приведет к изменению в исходном размере зародышей в 1,03 раза. Таким образом, меньший размер частиц в исходном состоянии в исследуемой стали можно связать с понижением межфазной энергии. Если принять исходный размер частиц после отпуска за критический размер, то межфазная энергия частиц $M_{23}C_6$ в исследуемой стали составляет 0,6-0,7 от межфазной энергии этих частиц в сталях Р92 и Р92+3%Со. Низкое значение межфазной энергии так же приводит к уменьшению скорости укрупнения частиц по механизму Оствальдского созревания в процессе ползучести. Поэтому, в исследуемой стали частицы $M_{23}C_6$ со средним размером менее 100 нм сохраняются вплоть до наступления стадии ускоренной ползучести. Помимо этого, укрупнение частиц данной фазы может быть замедлено из-за двухфазного разделения карбидов на $M_{23}C_6$ и $M_{23}(B,C)_6$ при температуре отпуска и ползучести.

Среди частиц вторых фаз, присутствующих в структуре исследуемой стали наибольшую объемную долю составляют частицы $M_{23}C_6$ (Таблица 4.2). Во многих работах было установлено, что большое количество частиц данной фазы, является основным фактором определяющим стабильность исходной реечной структуры в процессе ползучести [11,33,90-93]. Уменьшенный в 1,5 раза размер частиц $M_{23}C_6$ по сравнению с таковым в стандартных мартенситных сталях типа Р92 приводит как к увеличению силы Зинера, сдерживающей миграцию границ, так и к повышению дисперсионного упрочнения по механизму Орована. Исходя из этого, можно заключить, что повышенная стабильность исходной структуры троостита отпуска в исследуемой стали связана с наличием дисперсных частиц $M_{23}C_6$, характеризующихся высокой стойкостью к коагуляции в процессе ползучести.

Выводы по главе 4:

1. При отпуске при $750^{\circ}C$ в течение 3 часов выделяется приблизительно 50% от равновесного удельного объема частиц карбида $M_{23}C_6$. Дальнейшее выделение этих карбидов до равновесной объемной доли происходит при ползучести.
2. Ползучесть при напряжении 118 МПа и температуре $650^{\circ}C$ приводит к уменьшению плотности решеточных дислокаций и увеличению размера реек/субзерен с $2,6 \times 10^{-14} \text{ м}^{-2}$ и 300 нм (после отпуска) до $0,4 \times 10^{-14} \text{ м}^{-2}$ и 910 нм (ползучесть до разрушения, 4883 ч) соответственно. Уменьшение плотности

дислокаций и изменение в размерах и форме субзерен с увеличением времени ползучести происходит немонотонно. Резкое падение плотности дислокаций происходит на неустановившейся ползучести, и, напротив, наиболее выраженный рост и трансформация реек/субзерен происходят на стадии ускоренной ползучести.

3. Исследуемая мартенситная сталь характеризуется повышенной стойкостью к разупрочнению при отжиге и ползучести по сравнению со стандартными сталями P92 и P92+3%Co.
4. В дополнение к частицам $M_{23}C_6$ и MX в процессе ползучести происходит выделение частиц интерметаллидной фазы $Fe_2(W,Mo)$. Помимо разницы в исходном размере, частицы $Fe_2(W,Mo)$, $M_{23}C_6$ и MX имеют различную кинетику укрупнения в процессе ползучести, их экспонента роста составила 2, 5 и 18 соответственно.
5. Химический состав частиц $Fe_2(W,Mo)$ близок к равновесному при $650^\circ C$, и не меняется в процессе ползучести. Укрупнение частиц $M_{23}C_6$ сопровождается снижением содержания Fe и повышением содержания Cr, что вызвано разницей в температуре их выделения ($750^\circ C$) и дальнейшего роста при ползучести ($650^\circ C$). Отношение Nb/V в частицах Nb(C,N) и V(C,N) после отпуска изменяется непрерывно. Ползучесть приводит к разделению в химическом составе данных частиц и формированию двух отдельных групп частиц, обогащенных Nb и V.
6. Положительное влияние повышения содержания бора до 120 ppm и снижения содержания азота до 70 ppm на сопротивление ползучести связано с повышением стабильности структуры троостита отпуска за счет уменьшения скорости коагуляции частиц вторых фаз, в особенности частиц $M_{23}C_6$, характеризующихся пониженным значением межфазной энергии.
7. Резкое повышение скорости ползучести на стадии ускоренной ползучести вызвано трансформацией структуры из реечной в равноосную субзеренную с меньшей плотностью межкристаллитных границ.

ГЛАВА 5. РОЛЬ ВЫЗВАННОГО ДЕФОРМАЦИЕЙ УКРУПНЕНИЯ ЧАСТИЦ В ДЕГРАДАЦИИ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

5.1 Характеристики ползучести стали при краткосрочных и длительных испытаниях.

Кривая длительной прочности исследуемой стали при температуре 650°C представлена на Рисунке 5.1а вместе с аналогичными кривыми для сталей P92 и P92+3%Co [50]. Исследуемая сталь демонстрирует большее время до разрушения (t_r) в исследуемом интервале приложенных напряжений. Все рассматриваемые кривые характеризуются наличием перелома, разделяющего режимы кратковременной и длительной ползучести. При этом напряжение, соответствующее точке перелома для исследуемой стали и стали P92+3%Co составляет ~140МПа, а для стали P92 ~110 МПа, тогда как время до разрушения, при котором наблюдается перелом, для исследуемой стали в 2 раза больше чем в сталях P92 и P92+3%Co [50,75]. При этом в исследуемой стали наблюдается хорошая корреляция между переломом на кривой длительной прочности и зависимостью минимальной скорости ползучести от приложенных напряжений, на которой наблюдается уменьшение значения n в степенном законе ползучести с 13 до 6 (Рисунок 5.1 б).

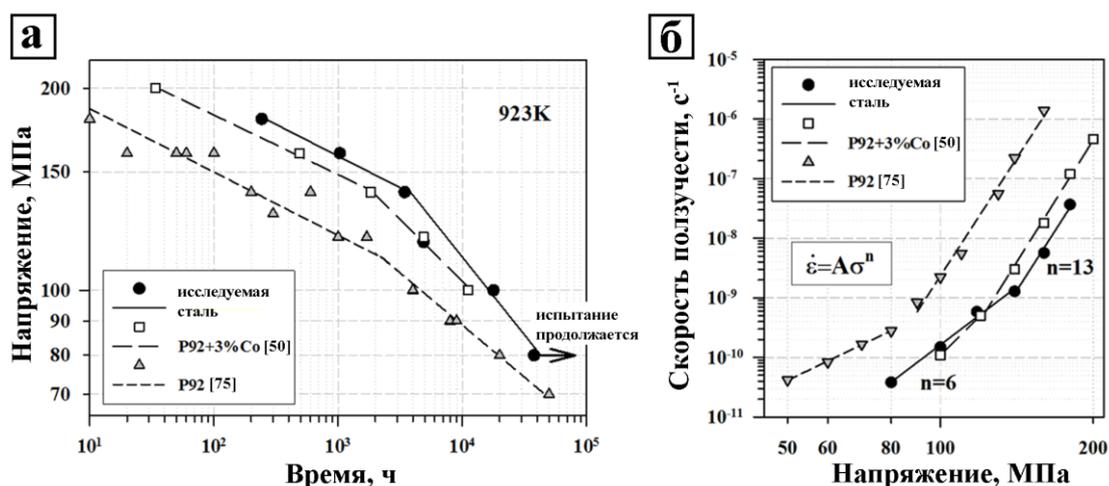


Рисунок 5.1 – Кривые длительной прочности (а) и зависимость минимальной скорости ползучести от напряжений (б) исследуемой стали и сталей P92 и P92+3%Co при 650°C

[48,73]

Такое изменение предполагает изменение в механизме деформации, определяющем минимальную скорость ползучести на установившейся стадии. Так, значение $n=6$ является типичным для теплой деформации, которая контролируется низкотемпературным переползанием, тогда как относительно большое значение $n=13$ можно связать с повышенной устойчивостью материала к диффузионно-контролируемому перераспределению дислокаций [35,91].

Зависимость скорости деформации от степени деформации при ползучести в общем виде может быть описана следующим образом [35,95]:

$$\dot{\varepsilon} \sim \dot{\varepsilon}_0 \exp(n\varepsilon) \exp(m\varepsilon) \exp(d\varepsilon) \exp(i\varepsilon), \quad (5.1)$$

$$d \ln \dot{\varepsilon} / \varepsilon = n + m + d + i, \quad (5.2)$$

Где $\dot{\varepsilon}_0$ это начальная скорость ползучести, m - параметр определяющий деградацию исходной реэчной структуры, d - параметр учитывающий возникновение и рост пор с увеличением степени деформации i - параметр учитывающий локализацию деформации при шейкообразовании, n - показатель степени в степенном законе ползучести:

$$\dot{\varepsilon}_{ss} = A \cdot \sigma^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right), \quad (5.3)$$

где $\dot{\varepsilon}_{ss}$ - скорость ползучести на установившейся стадии, которая так же указывается как минимальная скорость ползучести ($\dot{\varepsilon}_{\min}$), A - константа, σ - приложенное напряжение, Q – энергия активации пластической деформации, R – газовая постоянная, T - температура. Развитие деформации на неустановившейся стадии ползучести описывается эмпирическим уравнением, предложенным Гарофало [80,96]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_T [1 - \exp(-r' \cdot t)] + \dot{\varepsilon}_{\min} \cdot t, \quad (5.4)$$

где ε_0 это начальная деформация, возникающая в момент приложения нагрузки, r' - скорость замедления деформации, t - время, ε_T - предельная деформация на неустановившейся стадии. Для придания физического смысла уравнению (5.4) был использован механизм перераспределения дислокаций в стабильную конфигурацию на неустановившейся стадии ползучести за время τ [94]. При этом кинетика изменения скорости ползучести описывается следующим образом [80,96]:

$$\frac{d\dot{\epsilon}}{dt} = \frac{-(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_{\min})}{\tau} \quad (5.5)$$

Для уравнений 5.4 и 5.5, справедливо следующее: $1/\tau = r' = K \times \epsilon_{ss}$, где K - постоянная величина.

Кривые зависимости скорости ползучести от времени/деформации показаны на Рисунке 5.2 а,б, а влияние приложенных напряжений на параметр $d \ln \dot{\epsilon} / \epsilon$ показано на Рисунке 5.2 в.

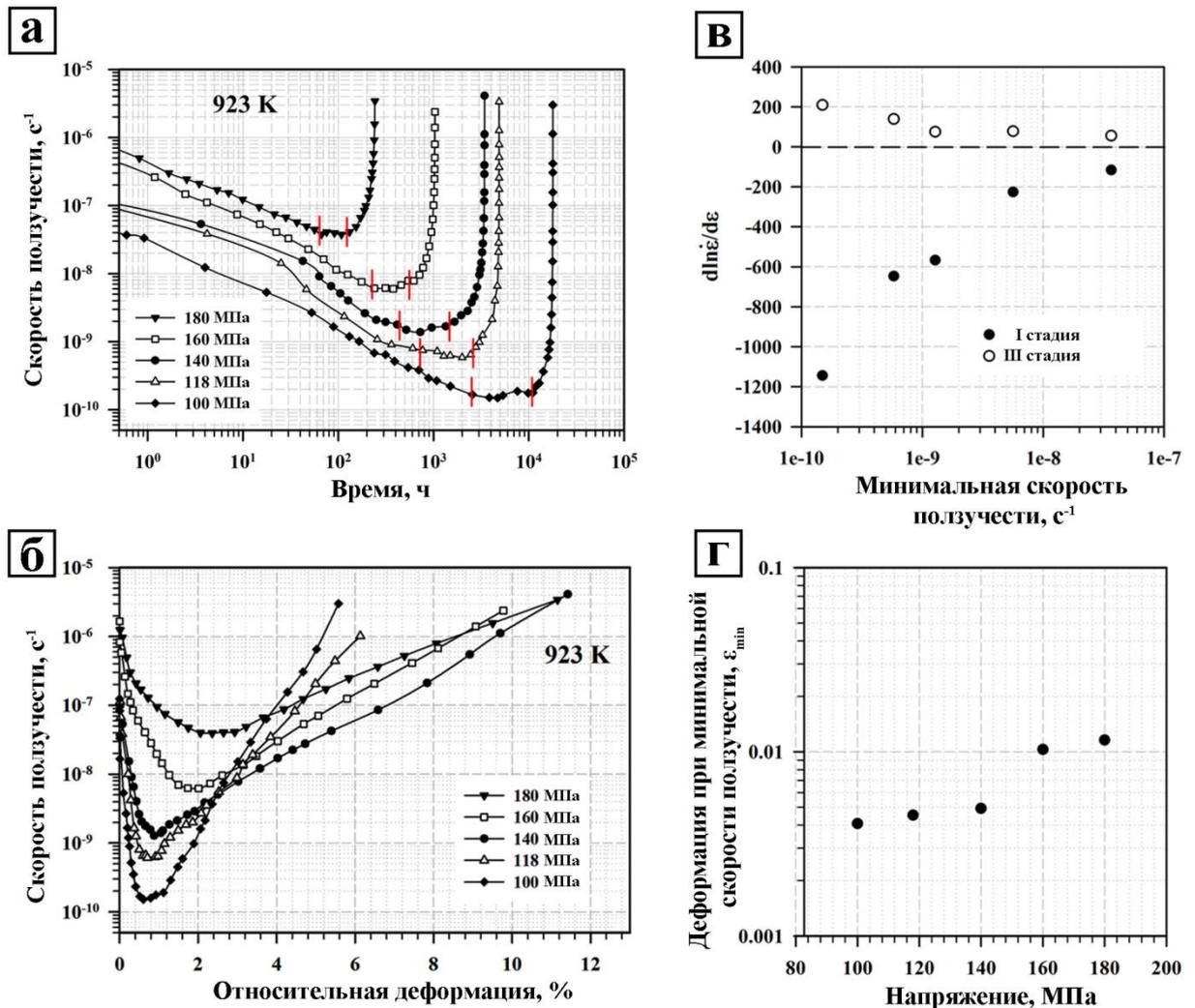


Рисунок 5.2 – Зависимости скорости ползучести от времени (а), скорости ползучести от деформации (б), влияние приложенных напряжений на параметр $d \ln \dot{\epsilon} / \epsilon$ на I и III стадии ползучести (в) и зависимость степени деформации при минимальной скорости ползучести, ϵ_{\min} , от напряжения (г)

Для стадий неустановившейся и ускоренной ползучести наблюдаются линейные зависимости логарифма скорости ползучести от степени деформации. На стадии неустановившейся ползучести параметр $d \ln \dot{\epsilon} / \epsilon$ изменяется от -150, до -1100 что типично

для кратковременной и длительной ползучести высокохромистых сталей соответственно [41,80]. Интересно, что в отличие от других аналогичных сталей типа P92 и P93 [41,50,97,98], в условиях длительной ползучести, исследуемая сталь характеризуется монотонным изменением скорости ползучести на стадии ускоренной ползучести. Переход от кратковременной ползучести к длительной сопровождается увеличением параметра $d \ln \dot{\varepsilon} / \varepsilon$ на стадии ускоренной ползучести с ~ 50 до ~ 100 , что является типичным для рассматриваемых сталей [41]. Степень деформации соответствующая минимальной скорости ползучести, ε_{\min} , так же изменяется при изменении режима ползучести (Рисунок 5.2 г). Величина ε_{\min} уменьшается в ~ 2 раза при переходе к режиму длительной ползучести.

Разница между начальной и минимальной скоростью ползучести монотонно увеличивается с увеличением приложенных напряжений. На Рисунке 5.3 показана логарифмическая зависимость начальной скорости ползучести, $\dot{\varepsilon}_{in}$, от минимальной скорости ползучести, $\dot{\varepsilon}_{\min}$. Представленная зависимость имеет следующий степенной вид:

$$\dot{\varepsilon}_{in} = C \cdot \dot{\varepsilon}_{\min}^M, \quad (5.6)$$

где $M = 0,53$ и $C = 7,1 \times 10^{-3}$ постоянные величины.

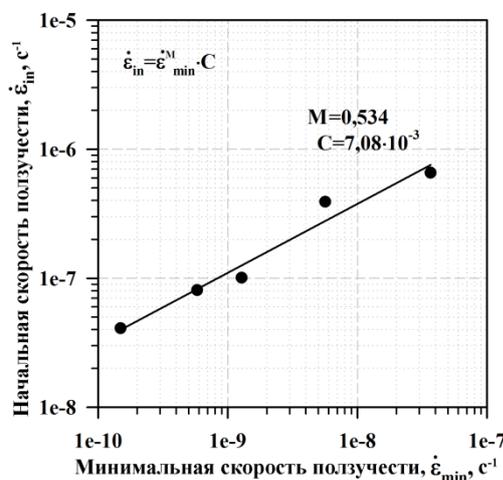


Рисунок 5.3 – Зависимость между начальной скорости ползучести, $\dot{\varepsilon}_{in}$, и минимальной скоростью ползучести, $\dot{\varepsilon}_{\min}$

Таким образом, увеличение времени до разрушения с уменьшением приложенных напряжений со 180 до 100 МПа сопровождается уменьшением $\dot{\varepsilon}_{\min}$ на два порядка, тогда как $\dot{\varepsilon}_{in}$ уменьшается приблизительно в 10 раз. Из этого можно заключить, что процессы,

развивающиеся на неустановившейся стадии ползучести, играют ключевую роль в повышенном сопротивлении ползучести исследуемой стали.

Для детального анализа процессов, происходящих на неустановившейся стадии ползучести, были построены зависимости скорости замедления деформации, r' , от времени до достижения минимальной скорости ползучести, t_m , и от минимальной скорости ползучести, $\dot{\epsilon}_{\min}$ (Рисунок 5.4 а,б). Для данных зависимостей выполняются следующие соотношения:

$$r' \cdot t_m^{1.12} = C_1, \quad (5.7)$$

и

$$r' \cdot \dot{\epsilon}_{\min}^{-0.79} = C_2, \quad (5.8)$$

где $C_1 = 2,7 \times 10^{-3}$ и $C_2 = 15,5$ это постоянные величины.

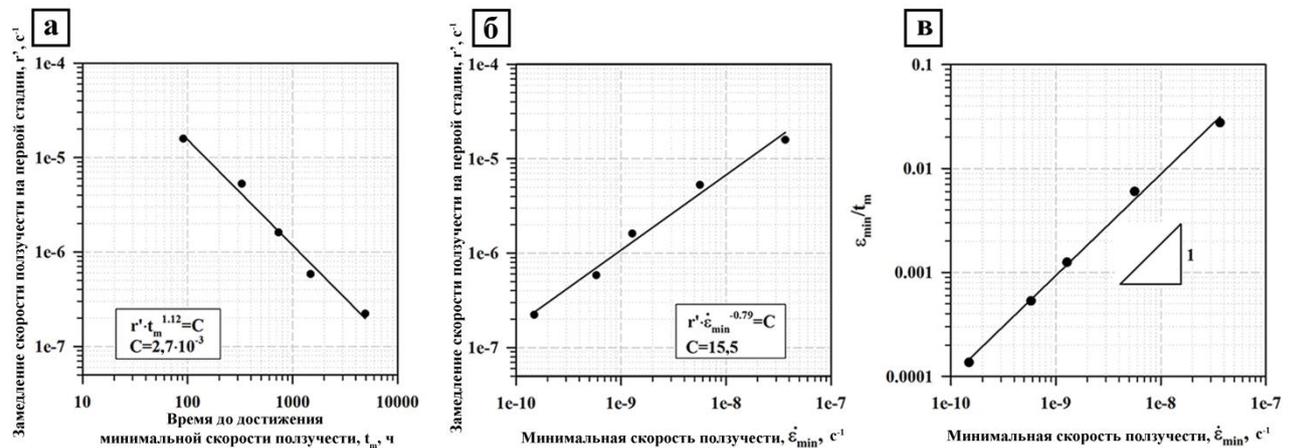


Рисунок 5.4 –Изменение скорости замедления деформации, r' , с увеличением времени до достижения минимальной скорости ползучести, t_m , (а) и увеличением минимальной скорости ползучести, $\dot{\epsilon}_{\min}$ (б), и связь между минимальной скоростью ползучести, $\dot{\epsilon}_{\min}$, и отношением ϵ_{\min}/t_m (в)

С уменьшением приложенных напряжений со 180 до 100 МПа значение t_m увеличивается на несколько порядков, тогда как степень деформации, соответствующая минимальной скорости ползучести, ϵ_{\min} , уменьшается в 2,5 раза. Это является следствием того, что уменьшение минимальной скорости ползучести с уменьшением приложенных напряжений в первую очередь связано с увеличением времени до достижения минимальной скорости ползучести, t_m . Более того, уменьшение предельной деформации на неустановившейся стадии в условиях длительной ползучести указывает на определяющую роль величины t_m на этой стадии. Зависимости скорости замедления

деформации с увеличением $\dot{\varepsilon}_{\min}$ и отношения ε_{\min}/t_m от $\dot{\varepsilon}_{\min}$, представленные на Рисунках 5.4б,в, подтверждают данное предположение. Увеличение отношения $\varepsilon_{in}/\dot{\varepsilon}_{\min}$ и задержанное наступление стадии ускоренной ползучести вызвано увеличением в t_m , что, в свою очередь, приводит к увеличению времени до разрушения. Это указывает на то, что процессы, развивающиеся в исследуемой стали на стадии неустановившейся ползучести являются диффузионно-контролируемыми и не зависят от степени деформации. Зависимость, представленная на Рисунке 5.4в, подчеркивает хорошую корреляцию между процессами, происходящими на стадиях неустановившейся и установившейся ползучести. Сопротивление ползучести увеличивается с уменьшением параметра $d \ln \dot{\varepsilon} / \varepsilon$ на неустановившейся стадии ползучести (Рисунок 5.2 в).

Известно, что на стадии ускоренной ползучести параметр $d \ln \dot{\varepsilon} / \varepsilon$ описывает динамику процессов возврата [80,99]. Степень деформации может быть выражена как зависимость от времени ползучести в следующем виде:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_T [1 - \exp(-r \cdot t)] + \dot{\varepsilon}_{\min} \cdot t + \varepsilon_3 \exp[p(t - t_r)], \quad (5.9)$$

где, ε_3 - степень деформации соответствующая началу стадии ускоренной ползучести, а p – величина ускорения ползучести, рассчитанная графически как наклон на зависимости $\ln(\Delta / \varepsilon_3)$ от $(t - t_r)$, где $\Delta = \varepsilon - \varepsilon_0 - \varepsilon_T - \dot{\varepsilon}_{\min} \times t_r$ [80,99]. Для величин p и $\dot{\varepsilon}_{\min}$ выполняется следующая степенная зависимость [99]:

$$p \cdot \dot{\varepsilon}_{\min}^{-0.85} = C_3, \quad (5.10)$$

где $C_3 = 23,4$ это постоянная величина (Рисунок 5.5 а).

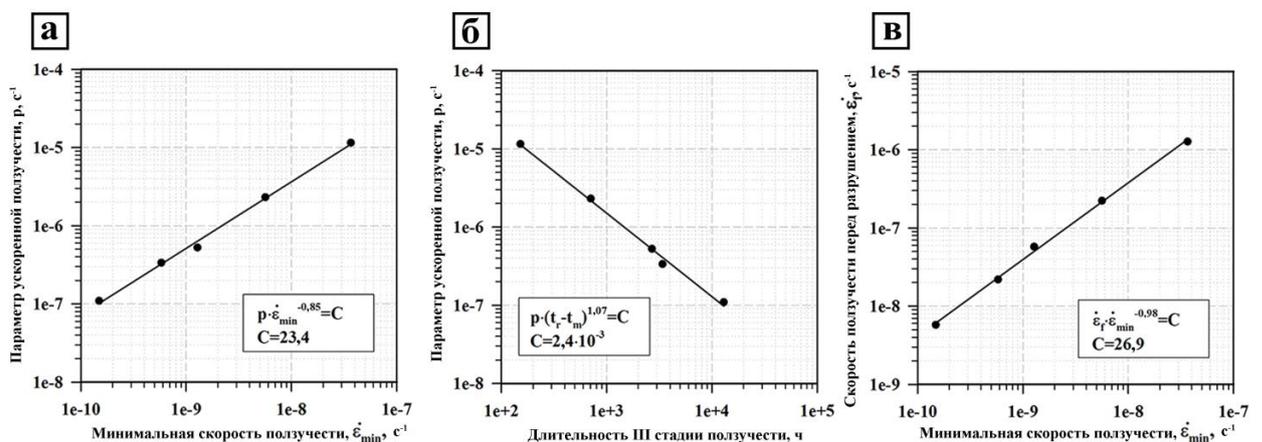


Рисунок 5.5 – Зависимость параметра ускорения ползучести на III стадии, p , от минимальной скорости ползучести, $\dot{\varepsilon}_{\min}$ (а), от длительности III стадии, $(t_r - t_i)$, (б), и зависимость скорости деформации при разрушении, $\dot{\varepsilon}_f$, от $\dot{\varepsilon}_{\min}$ (в)

Полученный вид зависимости свидетельствует о схожести механизмов деформации, контролирующих ползучесть на стадиях установившейся и ускоренной ползучести.

Зависимость между величиной p и продолжительностью стадии ускоренной ползучести, $(t_r - t_t)$, где $t_t = t_m$ – время соответствующее началу стадии ускоренной ползучести, может быть выражена как (Рисунок 5.5 б) [99]:

$$p \cdot (t_r - t_m)^{1.07} = C_4, \quad (5.11)$$

где $C_4 = 2,4 \times 10^{-3}$ это постоянная величина. Уменьшение величины ускорения ползучести, p , сопровождается увеличением продолжительности стадии ускоренной ползучести. С момента достижения стадии ускоренной ползучести происходит монотонное увеличение скорости деформации до величины $\dot{\epsilon}_f = (p \cdot \epsilon_3 + \dot{\epsilon}_{\min})$, соответствующей скорости деформации при разрушении. Зависимость скорости деформации при разрушении, $\dot{\epsilon}_f$, от минимальной скорости ползучести, $\dot{\epsilon}_{\min}$, подчиняется отношению (Рисунок 5.5 в) [99]:

$$\dot{\epsilon}_f \cdot \dot{\epsilon}_{\min}^{-0.98} = C_5, \quad (5.12)$$

где $C_5 = 26,9$ постоянная величина. Наблюдаемые для стадии ускоренной ползучести зависимости (Рисунок 5.5) указывают на то, что, и стадия неустановившейся ползучести, и стадия ускоренной ползучести описываются кинетическими уравнениями первого порядка. Таким образом, несмотря на то, что изменение наклона на зависимости минимальной скорости ползучести от напряжений указывает на различия в протекании процесса перераспределения дислокаций при кратковременной и длительной ползучести, наблюдаемая кинетика изменения скорости ползучести на первой и третьей стадии при всех исследуемых напряжениях объясняется процессами образования и аннигиляции дислокаций.

Известно, что перелом на кривой длительной прочности в 9%Cr мартенситных сталях является феноменом стадии ускоренной ползучести и, как правило, сопровождается нарушением линейного вида зависимости в уравнении Монкмана-Гранта [34,95]:

$$t_r = (C_{MG} / \dot{\epsilon}_{\min})^\alpha, \quad (5.13)$$

где C_{MG} это постоянная Монкмана-Гранта, а α это постоянная, значение которой обычно меньше единицы [95,97]. В исследуемой стали зависимость между t_r и $\dot{\epsilon}_{\min}$ имеет линейный вид, без существенных отклонений от уравнения Монкмана-Гранта (Рисунок 5.6 а).

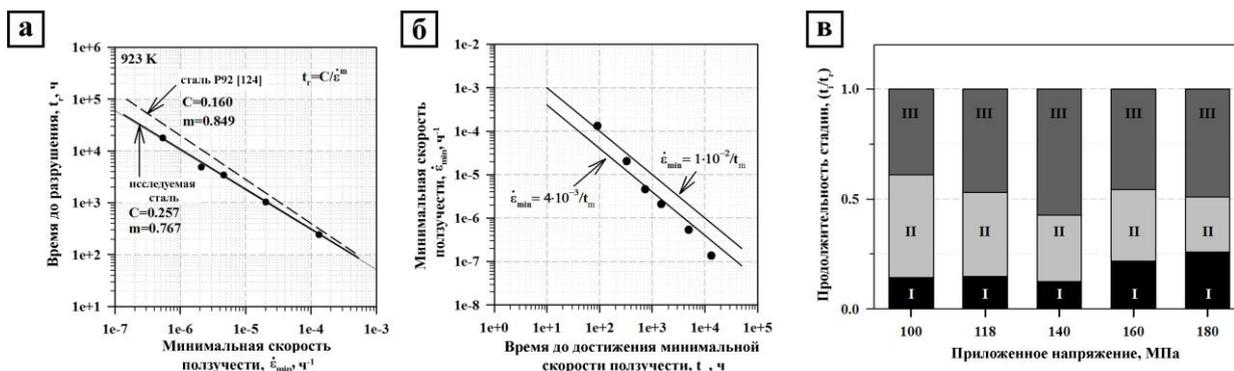


Рисунок 5.6 – Зависимость времени до разрушения от минимальной скорости ползучести (а), минимальной скорости ползучести от времени до её достижения (б);

Продолжительность стадий ползучести исследуемой стали при напряжениях 100-180 МПа (в)

Так как в исследуемой стали не наблюдается изменения механизма разрушения при переходе от краткосрочных испытаний к длительным, уменьшение удлинения до разрушения при длительной ползучести можно связать со значительным увеличением скорости деформации на стадии ускоренной ползучести. Кроме того, изменение характеристик ползучести на неустановившейся стадии и перелом на зависимости минимальной скорости ползучести от приложенных напряжений указывают на значительное различие в механизмах ползучести, развивающихся на установившейся стадии. На Рисунке 5.6б представлена зависимость между временем до достижения минимальной скорости ползучести, t_m , и $\dot{\epsilon}_{min}$. Видно, что в условиях кратковременной ползучести наблюдается более выраженная зависимость t_m от $\dot{\epsilon}_{min}$, что указывает на упрочнение стали на стадии неустановившейся ползучести, что, как следствие, приводит к достижению более низкой $\dot{\epsilon}_{min}$ и более продолжительной стадии установившейся ползучести. В условиях длительной ползучести наблюдается монотонное отклонение на прямолинейной зависимости t_m от $\dot{\epsilon}_{min}$ с уменьшением приложенных напряжений. Такое отклонение указывает на деградацию сопротивления ползучести стали, вызванную разупрочнением стали на всех трех стадиях, т.е. на стадии неустановившейся, установившейся и ускоренной ползучести.

Относительно высокое значение постоянной $C_{MG}=0,257$ означает повышенный вклад деформации, развивающейся до достижения минимальной скорости ползучести, в величину общей деформации до разрушения. Для установления длительности различных стадий на кривой скорости ползучести от времени были выделены участки кажущейся установившейся ползучести, на которых скорость ползучести не изменяется существенно

(Рисунок 5.2а). Даже при напряжении 100 МПа наступление стадии установившейся ползучести происходит уже после $3 \cdot 10^3$ ч. При краткосрочных испытаниях на ползучесть вклад ускоренной стадии ползучести в общее время до разрушения является более существенным, чем при длительных испытаниях (Рисунок 5.6в). При низких приложенных напряжениях более продолжительные стадии неустановившейся и установившейся ползучести компенсируются значительным сокращением стадии ускоренной ползучести, что в сумме приводит к сохранению линейной зависимости Монкмана-Гранта.

5.2 Твердость и фрактография.

Значительное изменение твердости исследуемой стали при отжиге при 650°C происходит только после $\sim 5 \cdot 10^3$ часов (Рисунок 5.7).

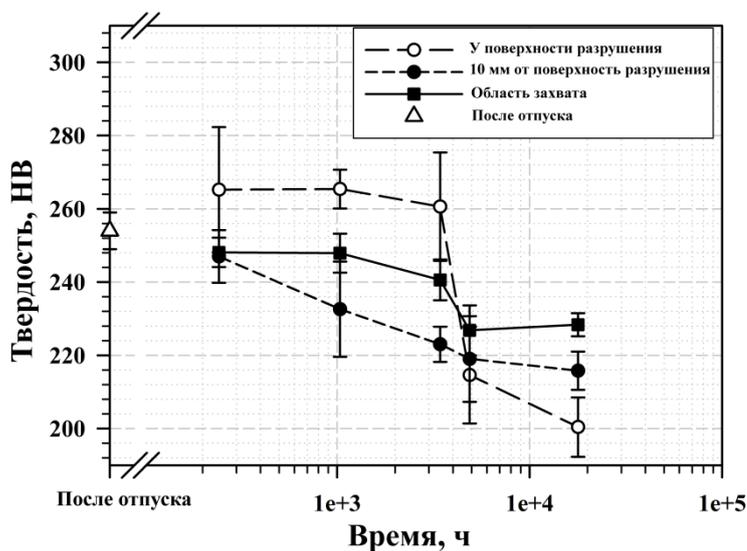


Рисунок 5.7 – Влияние ползучести и отжига на твердость стали в различных областях испытанных образцов

При этом уменьшение твердости при отжиге, продолжительность которого соответствует кратковременной и длительной ползучести составляет 5 и 10% соответственно. Ползучесть приводит к значительному снижению твердости в области равномерного удлинения образцов. Твердость стали в области равномерного удлинения после ползучести длительностью 10^3 ч приблизительно соответствует твердости после отжига длительностью $5 \cdot 10^3$ ч. При этом, изменение твердости стали в области шейки,

вблизи поверхности разрушения, имеет сложный характер. При краткосрочных испытаниях твердость в этой зоне увеличивается, а при переходе к длительным испытаниям наблюдается резкое снижение твердости до значений ниже твердости стали в области равномерного удлинения образцов. Такое изменение твердости хорошо коррелирует с переломом на кривой длительной прочности.

РЭМ изображения поверхности разрушенных образцов на ползучесть представлены на Рисунке 5.8.

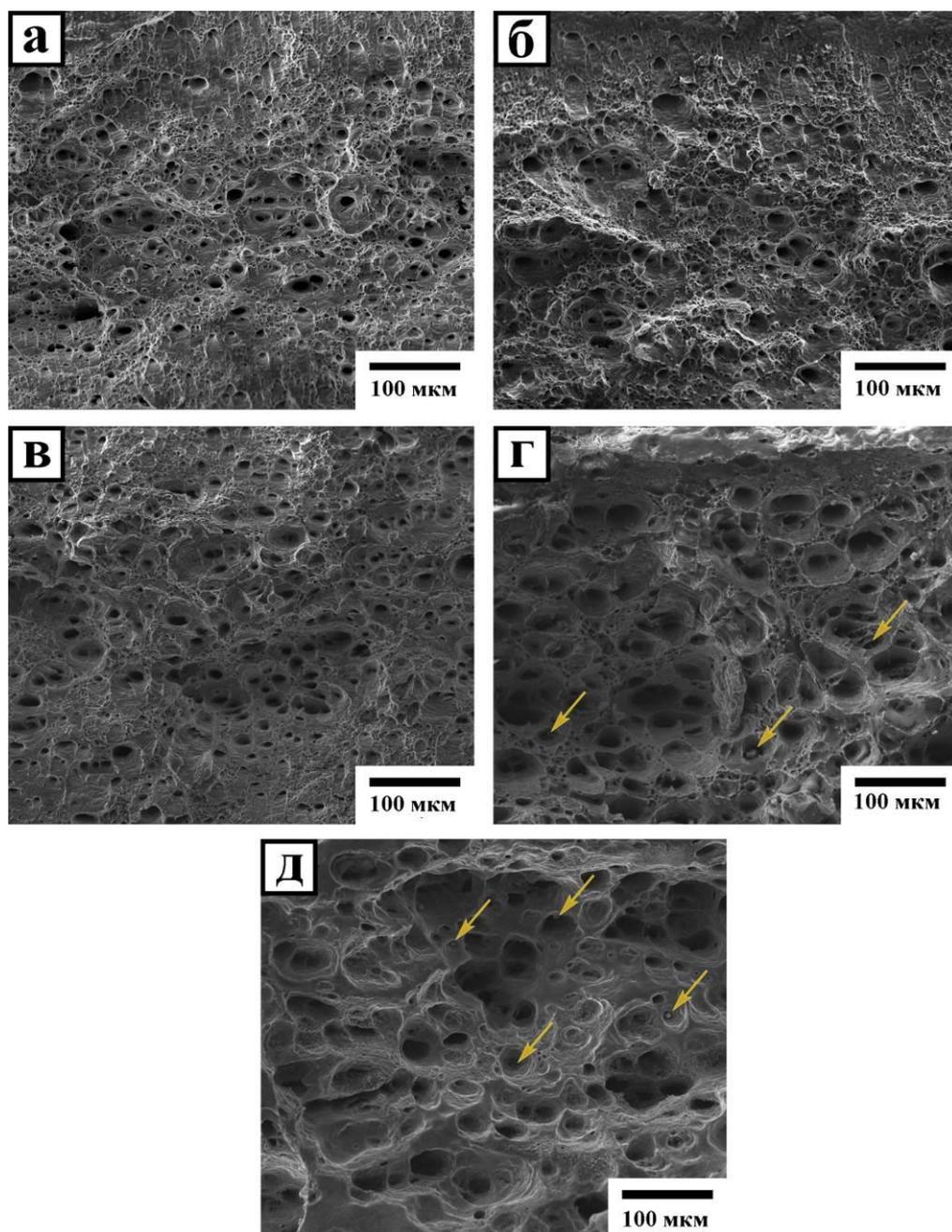


Рисунок 5.8 – РЭМ изображения поверхности разрушения образцов на ползучесть испытанных при 650°C и напряжениях 180 МПа, 243 ч (а); 160 МПа, 1035 ч (б); 140 МПа, 3430 ч (в); 118 МПа, 4883 ч (г); 100 МПа, 17 863 ч, (д). Стрелками обозначены частицы, расположенные на дне отдельных ямок

Ямочный рельеф, преобладающий на всех исследуемых образцах, указывает на вязкий механизм разрушения. Большое количество ямок с размером менее 10 мкм, образованных при разрушении при кратковременных испытаниях, указывает на формирование большого количества пор перед разрушением. На дне крупных ямок при разрушении после длительной ползучести были обнаружены частицы (указаны стрелками на Рисунке 5.8), что свидетельствует о преимущественном процессе порообразования на частицах, а протяженные гребни отрыва на поверхности разрушения сформированы под воздействием значительной пластической деформации материала непосредственно перед разрушением. Таким образом, можно заключить, что образование крупных частиц при длительной ползучести приводит к преждевременному разрушению стали, и параметр d в уравнении 5.1 зависит от параметра m .

5.3 Изменения в исходной реечной структуре при кратковременной и длительной ползучести

Речная структура не претерпевает существенных изменений в процессе длительного отжига. За 4 883 ч. отжига средний поперечный размер рек увеличился в 1,5 раза, а плотность дислокаций уменьшилась в 2 раза до $1,2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ (таблица 5.2, Рисунок 5.9).

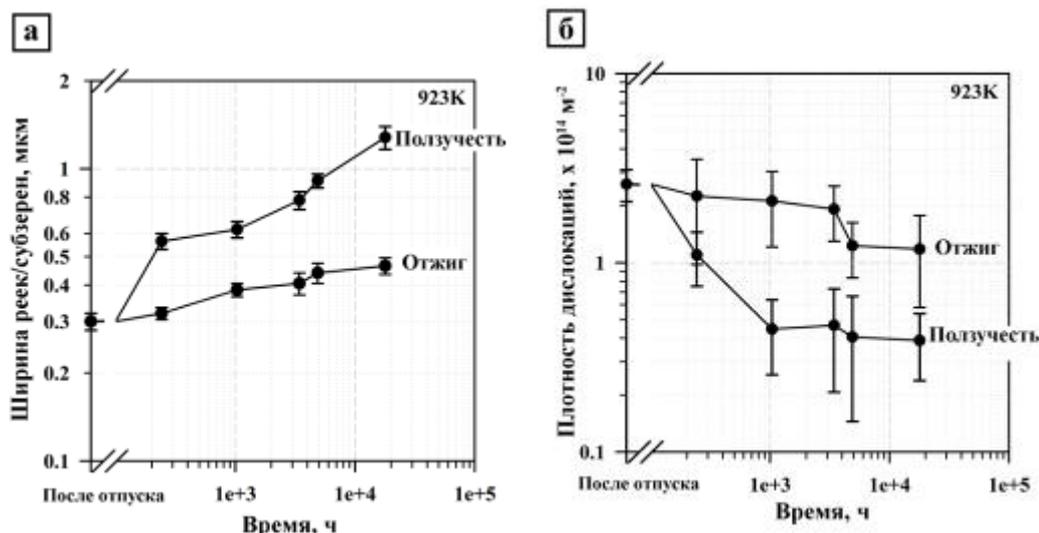


Рисунок 5.9 – Средний ширина рек/размер субзерен (а) и плотность дислокаций (б) в исследуемой стали после отжига и ползучести

Более длительный отжиг продолжительностью 17 863 ч. не оказывает значительного влияния на плотность дислокаций и ширину рек. Относительно крупные частицы фазы Лавеса, расположенные преимущественно по различным границам реечной

структуры, наблюдаются в структуре уже после отжига длительностью 243 ч. Данные частицы хорошо различимы на РЭМ изображениях, сформированных пучками электронов рассеянных на большие углы (Рисунок 5.10). Частицы фазы Лавеса имеют сложную форму и часто располагаются в непосредственной близости от частиц карбида $M_{23}C_6$, что указывает на преимущественное зарождение на межфазной границе $M_{23}C_6$ /феррит [13,80]. Практически непрерывные цепочки частиц фазы Лавеса и $M_{23}C_6$ декорируют границы ИАЗ и пакетов, тогда как на речечных границах и границах блоков данные частицы расположены более редко. Дальнейший отжиг продолжительностью 17 863 ч приводит к увеличению размера частиц фазы Лавеса приблизительно в 3 раза, до 458 нм, в то время как размер частиц $M_{23}C_6$ увеличился в 2 раза (Рис. 5.10, табл. 5.2).

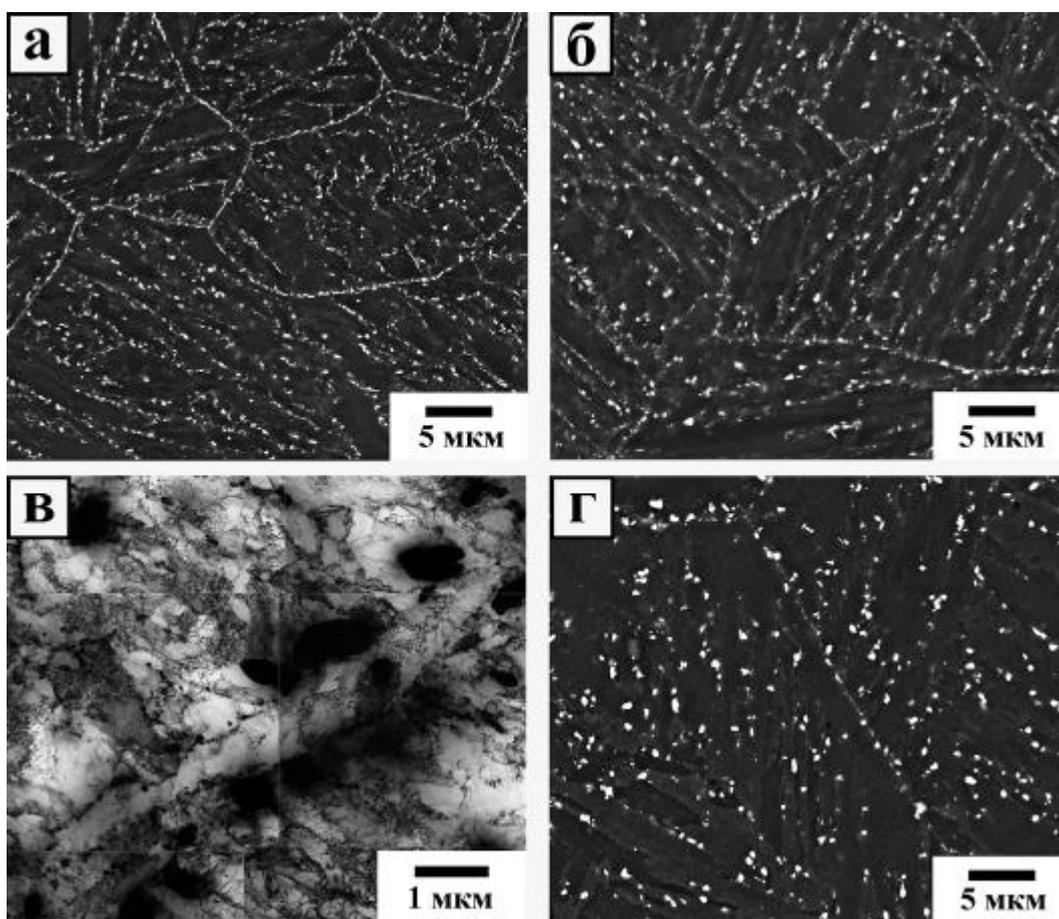


Рисунок 5.10 – Темнопольные РЭМ (а,б,в) и ПЭМ (г) изображения, показывающие речечную структуру с границами, декорированными частицами $(Fe,Cr)_2(W,Mo)$ (относительно крупные и светлые частицы) и $M_{23}C_6$ (небольшие частицы серого цвета) после отжига длительностью 243 ч (а); 3 430 ч (б); 17 863 ч (в,г)

Рост частиц фазы Лавеса сопровождается растворением отдельных частиц этой фазы, расположенных на малоугловых границах блоков и рек (Рисунок 5.10). После

отжига длительностью 17 863 ч реечные границы становятся практически свободными от частиц фазы Лавеса, тогда как часть частиц $M_{23}C_6$ остаются на реечных границах. В отличие от частиц фазы Лавеса и $M_{23}C_6$, частицы карбонитридов МХ демонстрируют высокую стойкость к укрупнению при отжиге (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Параметры микроструктуры и размеры частиц вторых фаз в исследуемой стали после отжига и ползучести при температуре 650°C

Пластическая деформация в области шейки образцов приводит к значительным изменениям в исходной реечной структуре троостита отпуска. Полученные

	Отпуск при 750°C	180 МПа, 243 ч		140 МПа, 3 430 ч		100 МПа, 17 863 ч		
		Область захвата образца	3 мм от пов-ти разрушения	Область захвата образца	3 мм от пов-ти разрушения	Область захвата образца	10 мм от пов-ти разрушения	3 мм от пов-ти разрушения
Размер рек/субзерен, нм	300±20	320±15	565±35	405±35	780±55	465±30	510±45	1280±115
Плотность дислокаций, $\times 10^{14} \text{ м}^{-2}$	2,60±0,50	2,25±1,27	1,10±0,35	1,92±0,62	0,47±0,26	1,18±0,60	0,40±0,16	0,38±0,15
Средний размер частиц $M_{23}C_6$, нм	66±3	74±3	76±4	81±3	107±4	113±3	142±9	154±11
Средний размер частиц $Fe_2(W,Mo)$, нм	-	161±19	165±12	256±18	283±18	458±40	525±25	550±51
Средний размер частиц МХ, нм	35±5	35±8	35±7	38±7	40±8	50±7	52±10	54±7

микроструктуры образцов на различном удалении от поверхности разрушения после испытаний на ползучесть показаны на Рисунке 5.11. Основные параметры реечной структуры и размеры частиц вторых фаз представлены в таблице 5.2.

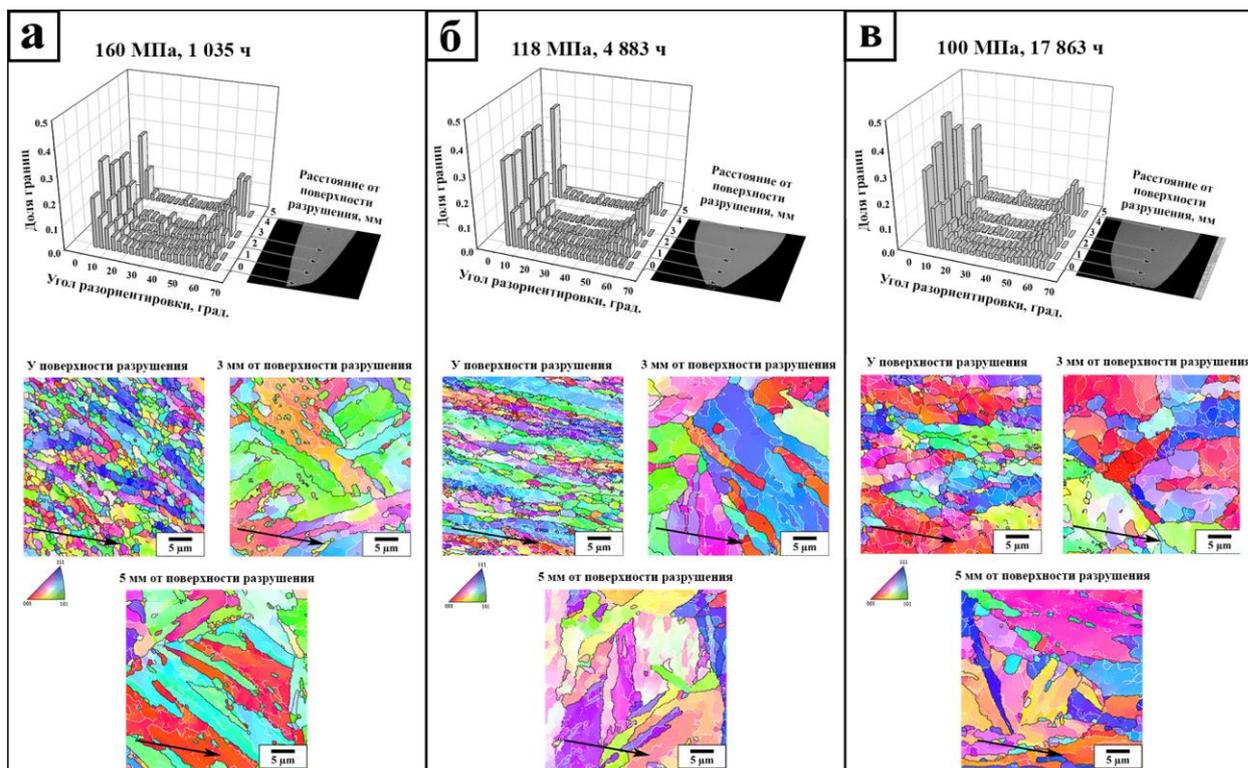


Рисунок 5.11 – Микроструктуры исследуемой стали после ползучести при напряжениях 160 МПа (а), 118 МПа (б) и 100 МПа (в), сформированные на различном расстоянии от поверхности разрушения. Стрелками указано направление растяжения при испытаниях

Важной особенностью исследуемой стали является сохранение речной структуры в областях равномерного удлинения образцов на ползучесть при всех приложенных напряжениях. Тем не менее, высокотемпературная деформация интенсифицирует процессы снижения плотности дислокаций и увеличения ширины реек. При длительной ползучести, слияние речных границ внутри блоков приводит к возникновению протяженных кристаллов ограниченных частицами вторых фаз (Рисунок 5.12).

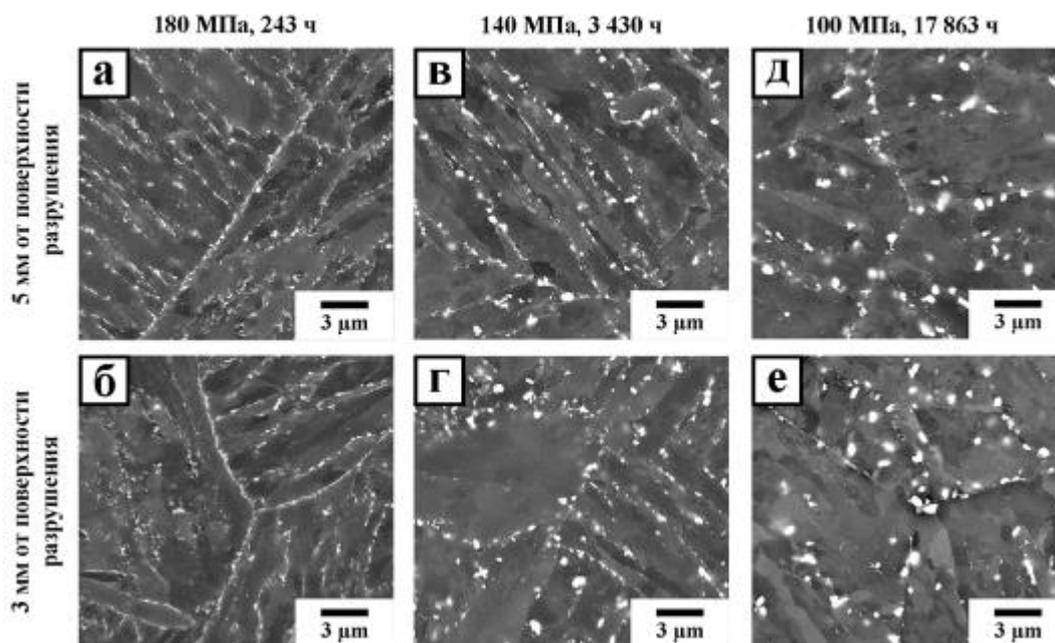


Рисунок 5.12 – Темнопольные РЭМ изображения, показывающие частицы $(\text{Fe,Cr})_2(\text{W,Mo})$ и M_{23}C_6 в образцах после испытаний на ползучесть при напряжениях 180 МПа (а,б), 140 МПа (в,г), и 100 МПа (д,е) в областях равномерного удлинения, на расстоянии >5 мм от поверхности разрушения (а,в,д) и в области шейки, на расстоянии 3 мм от поверхности разрушения (б,г,е)

Такое изменение структуры обуславливает образование более крупных, равноосных субзерен в области шейки образцов (Рисунок 5.12). Исследование структуры стали в непосредственной близости от поверхности разрушения позволило установить, что её формирование происходит в условиях непрерывной динамической рекристаллизации. Уменьшение приложенных напряжений приводит к увеличению среднего размера зерен в рекристаллизованной структуре. Так же следует отметить, что развитие рекристаллизации сопровождается уменьшением доли $\Sigma 3$ границ с углом разориентировки 60.4° (Рисунок 5.11).

Наиболее существенные микроструктурные различия в исследуемой стали в условиях кратковременной и длительной ползучести заключаются в изменении размеров и распределения зернограничных частиц вторых фаз (Рисунок 5.11-5.13).

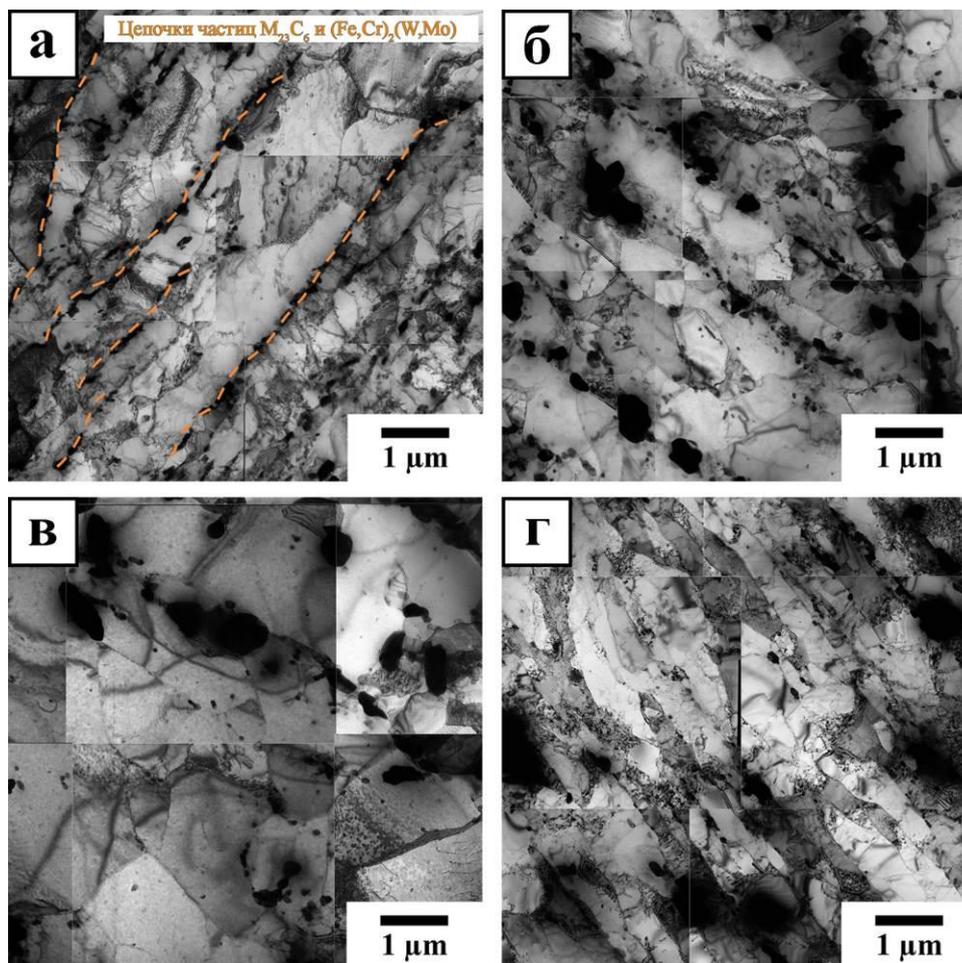


Рисунок 5.13 – ПЭМ изображения микроструктуры в области шейки образцов после ползучести при напряжениях 180 МПа (а), 140 МПа (б), 100 МПа (в) и в области равномерного удлинения при напряжении 100МПа (г)

При кратковременной ползучести на большинстве границ реек и блоков сохраняется значительная часть частиц фазы Лавеса и $M_{23}C_6$. Однако с увеличением времени ползучести происходит преимущественный рост частиц на границах пакетов и ИАЗ, приводящий к уменьшению плотности частиц на границах реек и блоков (Рисунок 5.12; 5.13). На изображениях микроструктуры стали в области шейки после длительной ползучести хорошо просматривается почти полное отсутствие частиц вторых фаз на субзеренных границах (Рисунок 5.13в). В то же время, на РЭМ и ПЭМ изображениях микроструктуры после длительной ползучести при напряжении 100 МПа по границам ИАЗ наблюдаются крупные частицы фазы Лавеса и $M_{23}C_6$, имеющие сложную форму (Рисунок 5.12; 5.13). Таким образом, изменение сопротивления ползучести стали при переходе от кратковременного режима ползучести к длительному хорошо коррелирует с изменением в распределении зернограницных частиц в структуре. Следствием такого изменения так же является увеличение доли малоугловых границ с углами

разориентировки от 2 до 5° в рабочей части образцов после длительной ползучести (Рисунок 5.11).

Локализация деформации существенно ускоряет кинетику укрупнения частиц вторых фаз, в особенности частиц $M_{23}C_6$. Рассчитанное значение экспоненты роста данных частиц в условиях ползучести и длительного отжига составило $N = 6,1$ и $N = 10,5$ соответственно (Рисунок 5.14).

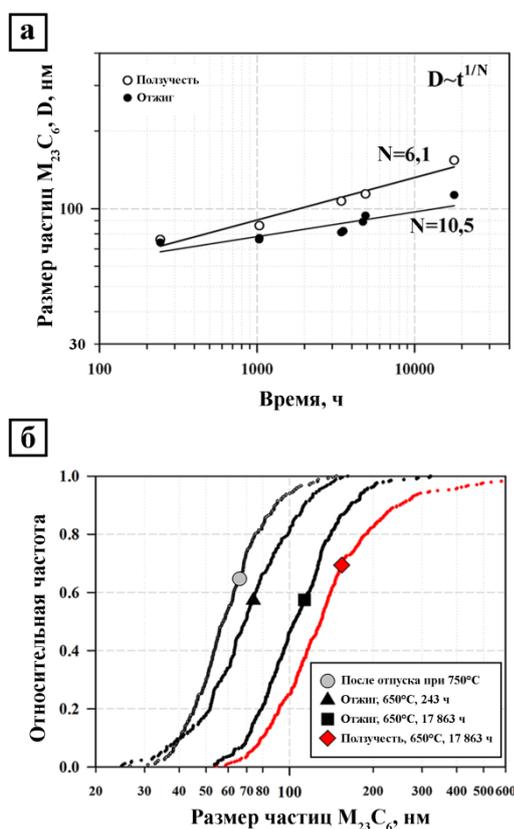


Рисунок 5.14 – Влияние отжига и ползучести на средний размер частиц $M_{23}C_6$ (а) и их распределение по размерам (б)

Более того, по зависимости распределения частиц по размерам видно, что деформация приводит к увеличению разброса в размерах данных частиц. Достаточно большое количество частиц размером от 300 до 600 нм присутствует в структуре стали после ползучести длительностью 17 863 ч, тогда как после отжига с такой же продолжительностью практически все частицы $M_{23}C_6$ имеют размер менее 300 нм. При этом следует отметить что, из-за неполного выделения данных частиц после отпуска, на начальной стадии отжига и ползучести рост частиц происходит с увеличением их объемной доли до равновесной, что сопровождается диффузией хрома из пересыщенного твердого раствора.

Исследование картин дифракции, полученных с зернограницных частиц $M_{23}C_6$ на тонких фольгах, полученных из образцов на ползучесть, позволило установить, что между данными частицами и ферритной матрицей сохраняются следующие ориентационные соотношения (Рисунок 5.15):

$(110)_\alpha \parallel (111)_{Cr_{23}C_6} [1\bar{1}\bar{1}]_\alpha \parallel [01\bar{1}]_{Cr_{23}C_6}$ или ОС Курдюмова-Закса;

$(110)_\alpha \parallel (111)_{Cr_{23}C_6} [00\bar{1}]_\alpha \parallel [01\bar{1}]_{Cr_{23}C_6}$ или ОС Нишиямы-Вассермана;

$(001)_\alpha \parallel (001)_{Cr_{23}C_6} [110]_\alpha \parallel [100]_{Cr_{23}C_6}$ или ОС Бейна.

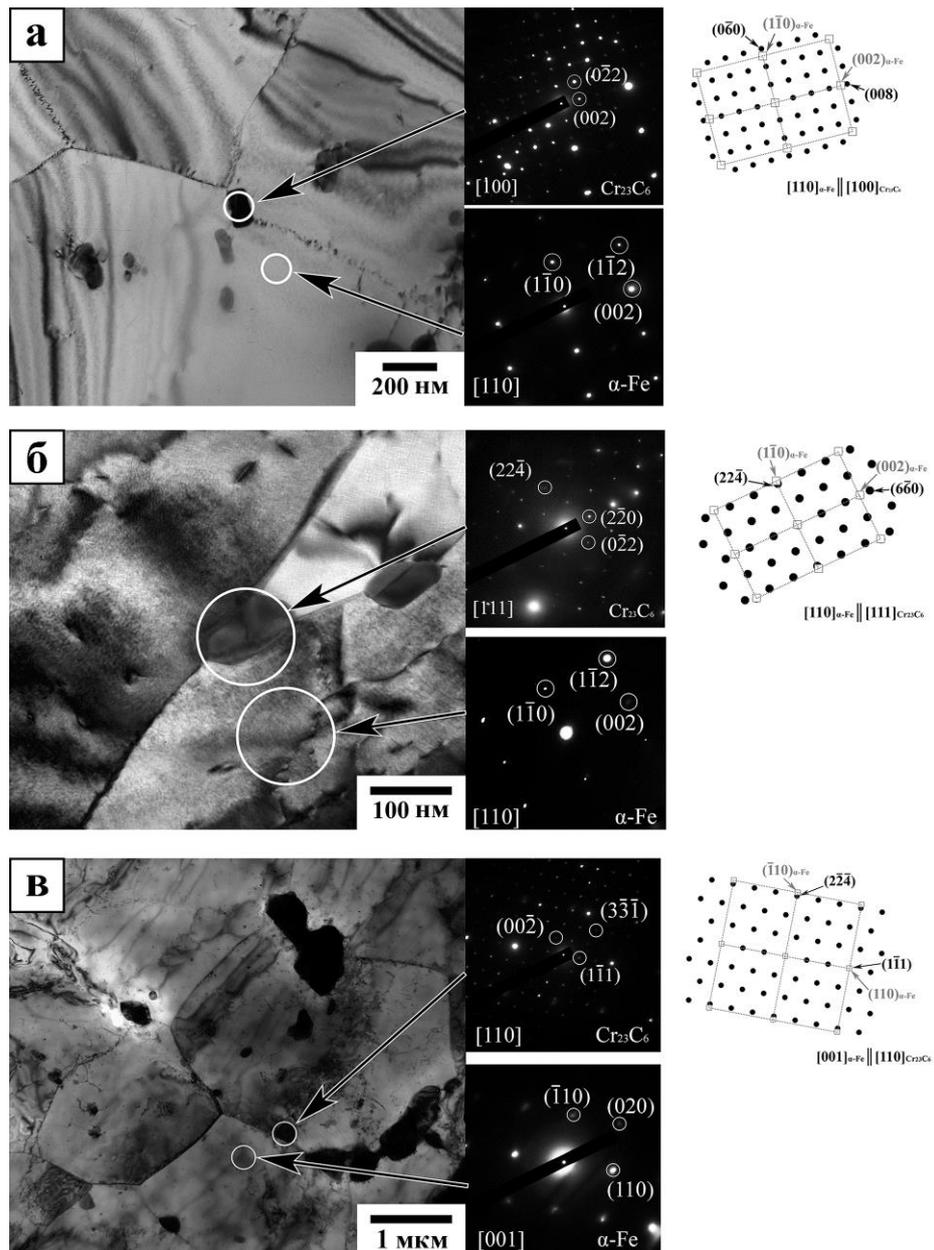


Рисунок 5.15 – Кристаллографические ориентационные соотношения между частицами $M_{23}C_6$ и ферритной матрицей в исследуемой стали после ползучести при 140 МПа, 3430 ч (а); после отжига длительностью 17 863 ч (б); после ползучести при 100 МПа, 17 863 ч (в)

Указанные ориентационные соотношения были выявлены как в области равномерного удлинения образцов, так и в области шейки.

Формирование частиц фазы Лавеса на межфазной поверхности $M_{23}C_6$ /феррит приводит к образованию протяженных цепочек из зернограницных частиц в условиях кратковременной ползучести. Частицы фазы Лавеса содержат Fe, Cr, W и Mo, при этом отношение W/Mo в данных частицах составляет $\sim 2,5$, что близко к отношению этих элементов в химическом составе стали. Рост частиц фазы Лавеса приводит к образованию отдельных крупных частиц, как на границах речной структуры, так и по объему ферритной матрицы. Рост частиц фазы Лавеса происходит в 2 стадии (Рисунок 5.16).

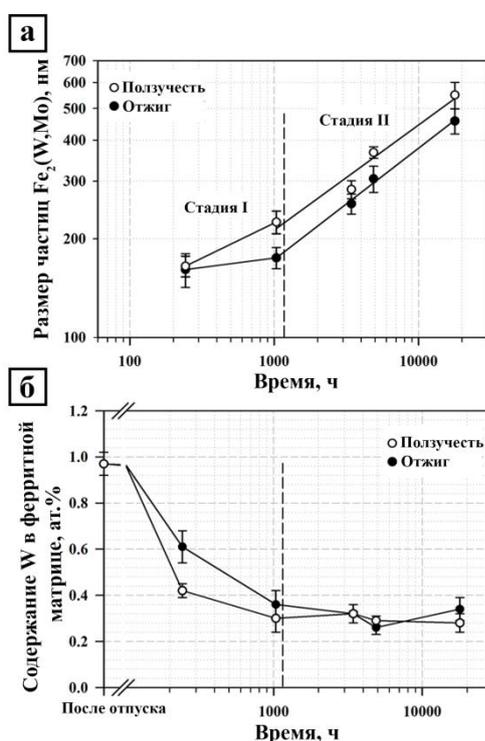


Рисунок 5.16 – Изменение размеров частиц $(Fe,Cr)_2(W,Mo)$ в исследуемой стали при ползучести и отжиге (а) и изменение содержание W в ферритной матрице при ползучести и отжиге (б)

На первой стадии рост частиц сопровождается постоянным увеличением их объемной доли и уменьшением перенасыщения твердого раствора. Деформация значительно увеличивает скорость роста частиц на этой стадии, что приводит к увеличению их среднего размера до ~ 200 мкм после ползучести при напряжении 160 МПа. Вторую стадию роста можно отнести к Оствальдовскому созреванию, протекающему при сохранении объемной доли частиц, движущей силой которого

является уменьшение площади поверхности раздела фаз [100]. Интересно, что деформация не приводит к существенному увеличению кинетики роста частиц фазы Лавеса на второй стадии, а разница в размерах данных частиц после длительной ползучести и отжига, в первую очередь, связана с более интенсивным укрупнением частиц при ползучести на первой стадии.

Длительная ползучесть сопровождается двухфазным разделением карбонитридов МХ на частицы, обогащенные Nb и V (Рисунок 5.17).

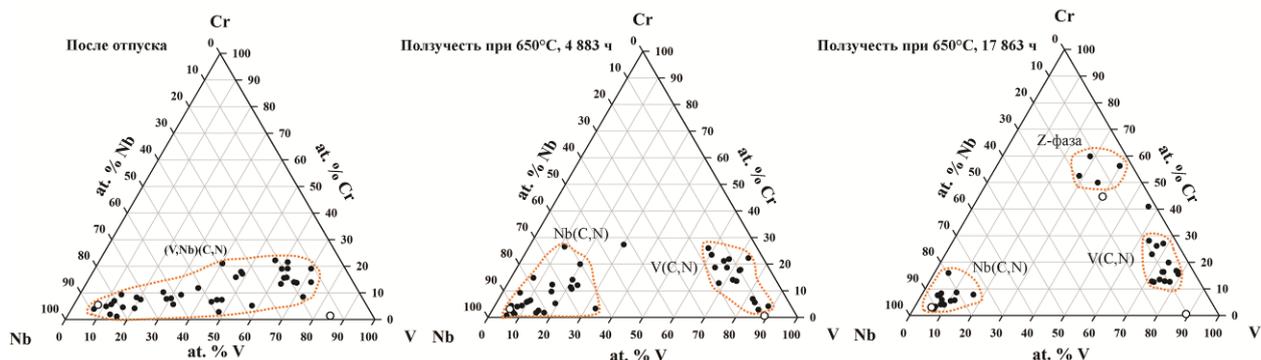


Рисунок 5.17 – Изменение в химическом составе частиц карбонитридов (V,Nb)(C,N) с увеличением времени ползучести. Незакрашенными символами обозначены равновесные химические составы частиц Nb(C,N); V(C,N) и Z-фазы

В отличие от аналогичных сталей со стандартным содержанием азота [50,101,102], выраженное двухфазное разделение данных частиц по химическому составу происходит только после $\sim 10^3$ ч ползучести при 650°C. Частицы карбонитридов МХ обладают высокой стойкостью к коагуляции, как при отжиге, так и при ползучести. Средний размер частиц после ползучести и отжига длительностью 17 863 ч существенно не отличается и составляет 50 и 54 нм соответственно. Тем не менее, следует отметить, что длительная ползучесть так же приводит к трансформации частиц МХ в частицы комплексного нитрида Z-фазы (Рис 5.18).

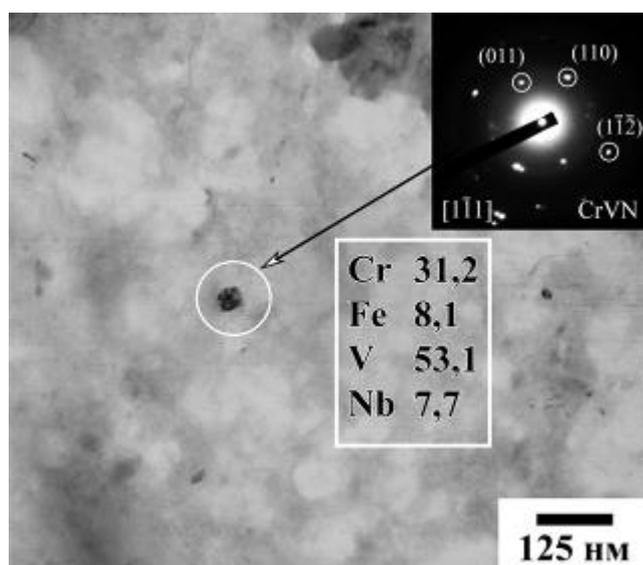


Рисунок 5.18 – Частица Z-фазы в исследуемой стали после ползучести длительностью 17 863 ч при 650°C. Химический состав указан в ат.%

Однако средний размер частиц Z-фазы после ползучести в течение 17 863 ч составил 70 нм. Из-за близости размера частиц карбонитридов MX и Z-фазы, а так же из-за очень небольшого количества частиц Z-фазы можно сделать вывод, что трансформация MX→Z-фаза не является причиной возникновения перелома на кривой длительной прочности исследуемой стали.

5.4 Укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ в процессе ползучести

Как отмечено ранее, повышенная жаропрочность рассматриваемой стали по сравнению со сталью типа P92 дополнительно легированной 3%Co обусловлена меньшим размером частиц карбида $M_{23}C_6$ (Рис. 5.19) [102-106], что, в сочетании с выделением частиц фазы Лавеса по границам рек, обеспечивает низкую скорость ползучести на установившейся стадии ползучести [103]. Растворение частиц $M_{23}C_6$, расположенных по речным границам с увеличением времени ползучести наблюдается во всех 9-12%Cr сталях [39,103-108]. При этом только те стали, в которых при ползучести сохраняется достаточно большое количество частиц карбида $M_{23}C_6$ по границам рек, демонстрируют сверхвысокую долговременную прочность [103,107].

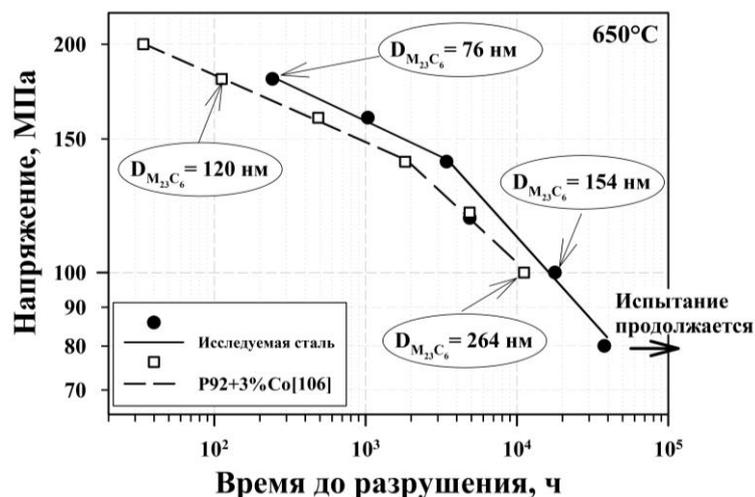


Рисунок 5.19 – Кривые длительной прочности для рассматриваемой стали и стали P92+3%Co при 650°C

В исследуемой стали с повышенным содержанием бора выделение частиц $M_{23}C_6$ завершается в процессе отпуска. Приближение удельного объема этих карбидов к термодинамически равновесному происходит в дальнейшем, при температуре ползучести. Было установлено, что увеличение объемной доли частиц при ползучести происходит за счет увеличения размеров карбидов $M_{23}C_6$, без значительного увеличения их количества.

Без вызванных деформацией изменений в распределении частиц вторых фаз высокохромистые стали сохраняют речную структуру неизменной в течение длительного времени [103-108]. Однако воздействие деформации при ползучести приводит к значительному увеличению кинетики роста частиц вторых фаз, в особенности частиц $M_{23}C_6$. При этом в настоящее время механизм вызванной деформацией ускоренной коагуляции карбидов $M_{23}C_6$ достоверно не установлен.

Существуют две возможные причины ускорения коагуляции карбидов $M_{23}C_6$ за счет деформации при ползучести. Во-первых, деформация может приводить к увеличению межфазной энергии в связи с потерей когерентности межфазных границ карбидов $M_{23}C_6$ [109,110], что обуславливает увеличение их скорости коагуляции при ползучести.

Во-вторых, причиной ускоренного укрупнения частиц при ползучести может служить дополнительный диффузионный поток вдоль линий дислокаций, которые задерживаются на частицах $M_{23}C_6$ и различных межкристаллитных границах при скольжении и/или переползании [103-108]. Дислокации ускоряют коагуляцию по двум причинам. Во-первых, если дислокация соединяет межфазную поверхность с границей или другой частицей то образуется дополнительный диффузионный поток легирующих элементов от растворяемой частицы к растущей, поскольку энергия активации трубочной

диффузии значительно меньше, чем объемной (Рис. 5.20). Во-вторых, движущиеся дислокации взаимодействуют с растворенными атомами легирующих элементов путем упругого взаимодействия, что приводит к формированию атмосфер атомов вдоль ядра дислокации. При этом легирующие элементы, сегрегировавшие на ядре дислокации, переносятся трубочной диффузией к частице, на которой затормозилась дислокация [111].

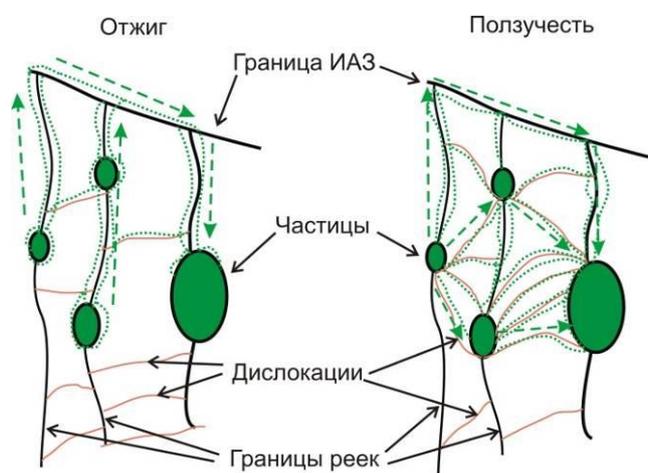


Рисунок 5.20 – Схематическое изображение, иллюстрирующее возникновение дополнительного диффузионного притока к частицам $M_{23}C_6$ при изменении конфигурации дислокаций под воздействием деформации при ползучести

Укрупнение дисперсных частиц на поздней стадии диффузионного распада, происходящее при сохранении объемной доли частиц, происходит путем диффузионного переноса вещества от частиц с меньшим размерам к более крупным, и известно как «созревание оствальдского типа», последовательная теория которого впервые была построена в работах [112,113]. Кинетика укрупнения частиц в каждом частном случае зависит от преобладающего механизма массопереноса, который является контролирующим, что подробно представлено в работах [112-117]. Преимущественное расположение частиц $M_{23}C_6$ по межкристаллитным границам позволяет предположить, что контролирующим механизмом массопереноса будет зернограничная диффузия. Для точного определения контролирующего механизма массопереноса экспериментальные данные были построены как $r^n - r_0^n$ от времени отжига, где $n=3, 4, 5$ соответствуют контролирующему массопереносу путем объемной, зернограничной и трубочной диффузии соответственно (Рис. 5.21).

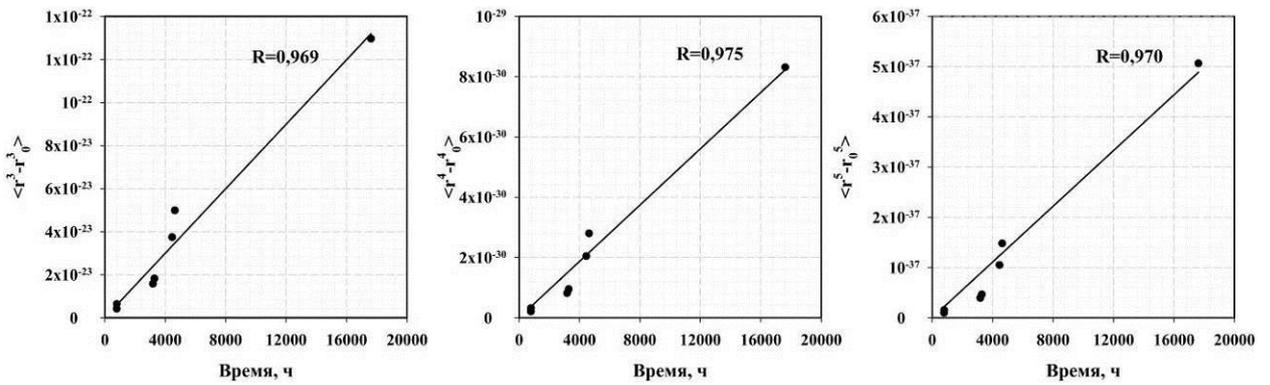


Рисунок 5.21 – Экспериментальные данные кинетики укрупнения частиц $M_{23}C_6$ построенные для $n=3,4,5$ соответствующие объемной, зернограничной и трубочной диффузии соответственно

Наилучшее совпадение экспериментальных данных наблюдается для зависимости $r^4 - r_0^4$, что подтверждает зернограничный механизм укрупнения частиц $M_{23}C_6$. В случае, когда зернограничная диффузия является контролирующей, изменение среднего радиуса частиц в зависимости от времени описывается как [114]:

$$\langle r \rangle^4 - \langle r_0 \rangle^4 = K_{gb} t, \quad (5.14)$$

$$K_{gb} = \frac{8\gamma c_e D_{gb} \omega \Omega^2 \langle u(\varphi) \rangle^4}{3GRT v(\varphi)}, \quad (5.15)$$

где γ - межфазная энергия, c_e - равновесная концентрация элемента в матрице, D_{gb} коэффициент зернограничной диффузии с шириной ω , Ω это мольный объем фазы, $u(\varphi)$ и $v(\varphi)$ - параметры, зависящие от объемной доли частиц φ (таблица 5.2). Зависимость, полученная с использованием данного уравнения, хорошо описывает наблюдаемые изменения в размере частиц в процессе отжига (Рис. 5.22).

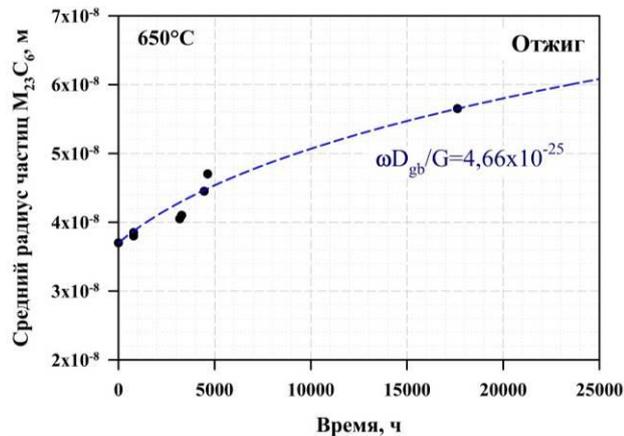


Рисунок 5.22 – Изменение среднего радиуса частиц $M_{23}C_6$ при отжиге рассматриваемой стали. Пунктирная линия – расчетная зависимость по уравнениям (5.14), (5.15)

Таблица 5.2 – Параметры, используемые в уравнениях, описывающих укрупнение частиц $M_{23}C_6$ в исследуемой стали

Параметр	Значение	Источник
Межфазная энергия, γ	0,12 Дж/м ²	[118]
Равновесная концентрация C_r в матрице, c_e	$11,79 \times 10^3$ моль/м ³	Рассчитано в ThermoCalc
Молярный объем $M_{23}C_6$, Ω	$6,53 \times 10^{-6}$ м ³ /моль	Рассчитано в ThermoCalc
$\omega D_{gb}/G$	$4,66 \times 10^{-25}$ см ² ·с ⁻¹	Подобранное значение
Объемная доля $M_{23}C_6$, φ	0,021670	Рассчитано в ThermoCalc
ν	10,0	[114]
η	0,3	[114]
u	1,02	[114]
Коэффициент трубочной диффузии, D_p	$5,0 \times 10^{-14}$ м ² ·с ⁻¹	[114]
Площадь поперечного сечения дислокационной трубки, q	$7,2 \times 10^{-19}$ м ²	[119]

Однако стандартная модель укрупнения не способна объяснить ускоренное укрупнение частиц в условиях ползучести. Как было указано ранее, ускоренное укрупнение частиц под воздействием напряжения/деформации может быть вызвано увеличением межфазной энергии при нарушении их когерентности, или возникновением дополнительных путей массопереноса.

Исследования структуры рассматриваемой стали не выявили существенных различий в ориентационных соотношениях частиц $M_{23}C_6$ с ферритной матрицей при отжиге и ползучести. Можно сделать вывод, что ползучесть не приводит к значительному изменению межфазной энергии данных частиц.

На Рисунке 5.23 представлена зависимость разницы в среднем размере частиц $M_{23}C_6$ при ползучести и отжиге в сравнении со сталью P92+3%Co.

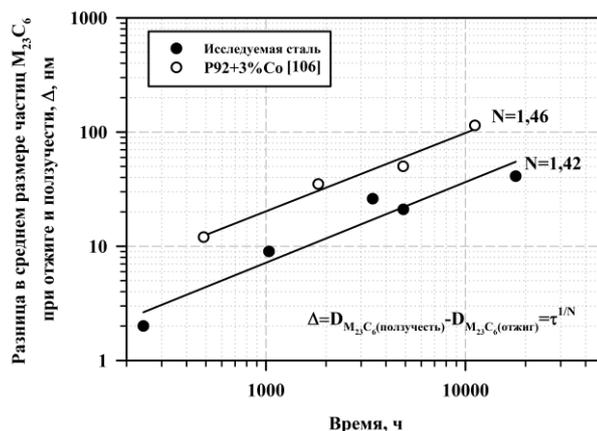


Рисунок 5.23 – Изменение разницы в среднем размере частиц $M_{23}C_6$ при ползучести и отжиге в рассматриваемой стали в сравнении со сталью P92+3%Co

Видно, что, несмотря на значительную разницу в среднем размере частиц, изменение разницы в размере частиц при ползучести происходит с приблизительно одинаковой скоростью, что указывает на то, что уменьшение межфазной энергии не оказывает значительного влияния на спровоцированное деформацией ускоренное укрупнение.

Известно, что скорость укрупнения частиц пропорциональна плотности диффузионного потока атомов направленных к частице:

$$\frac{dr}{dt} = \sum_i J_i, \quad (5.16)$$

где J_i это плотность диффузионного потока i -го механизма массопереноса. В случае объемной диффузии скорость укрупнения определяется как [112]:

$$r^2 \frac{dr}{dt} = \frac{8\gamma c_e D \Omega^2}{27RT} = K_V, \quad (5.17)$$

В соответствии с моделями укрупнения, предложенными Арделлом [114], при действии зернограничной диффузии скорость укрупнения составляет:

$$r^3 \frac{dr}{dt} = \frac{2\gamma c_e w D_{gb} \Omega^2}{3GRT} \frac{(u-1)}{\ln[(1+\eta u)/\eta u]} = K_{GB}, \quad (5.18)$$

А в случае, когда массоперенос осуществляется вдоль дислокаций:

$$r^4 \frac{dr}{dt} = N \frac{q c_e D_p \Omega^2}{2\pi RT} \eta u (u-1) = N K_P, \quad (5.19)$$

где η и u это параметры, зависящие от объемной доли частиц ϕ , N - среднее количество дислокаций находящихся в контакте с каждой частицей, q - площадь поперечного сечения дислокационной трубки.

Для объяснения разницы в кинетике укрупнения частиц предположим, что укрупнение частиц $M_{23}C_6$ в условиях ползучести происходит при одновременном действии зернограничного и дислокационного механизма массопереноса, тогда как вкладом объемной диффузии на прогнозируемые времена можно пренебречь. Такое предположение хорошо согласуется с наблюдаемой микроструктурой стали после ползучести (Рис. 5.24), в которой множество дислокаций находятся в контакте с частицами, расположенными на различных границах.

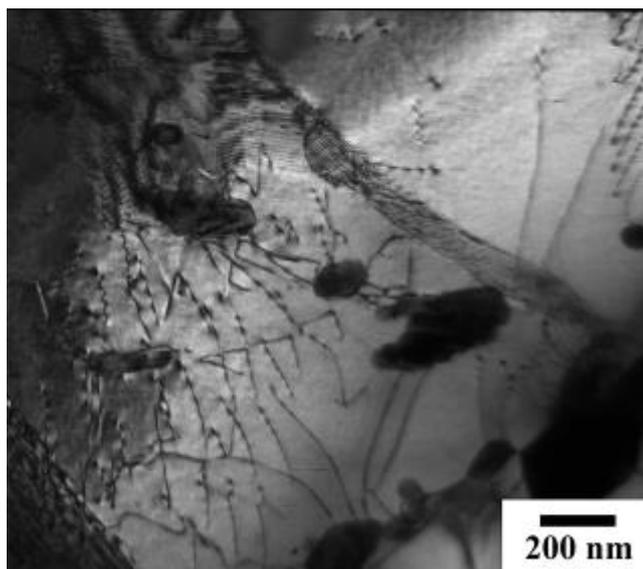


Рисунок 5.24 – Частицы карбида $M_{23}C_6$, находящиеся в контакте с множеством дислокаций после 17 863 ч ползучести при 650°C

Исходя из аддитивности скоростей укрупнения частиц можно получить следующее уравнение, объединяющее зависимости $t^{1/4}$ и $t^{1/5}$:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_{GB}}{r^3} + \frac{\bar{N}K_P}{r^4} \quad (5.20)$$

Уравнение (5.20) правильно описывает процесс укрупнения в случае массопереноса только по границам зерен ($K_P = 0$) и дислокационным трубкам ($K_{GB} = 0$). На Рисунке 5.25 приведены результаты вычисления кинетики укрупнения частиц, полученные с использованием уравнения (5.20).

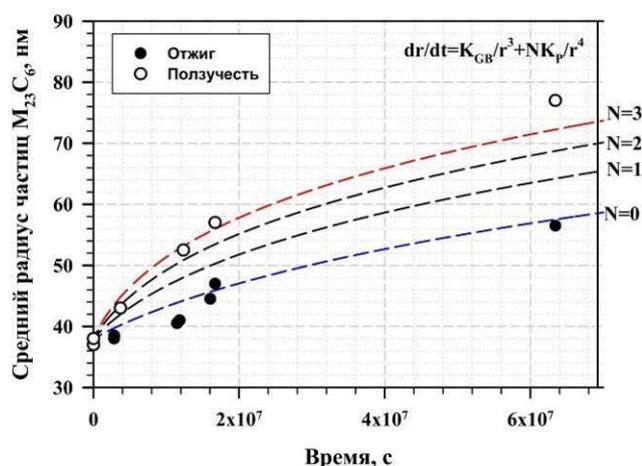


Рисунок 5.25 – Изменение среднего радиуса частиц $M_{23}C_6$ от времени отжига/ползучести при 650°C в исследуемой стали. Пунктирными линиями обозначены зависимости, полученные с использованием уравнения (5.20)

При постоянном значении межфазной энергии, дополнительный вклад диффузионного потока в среднем от трех дислокаций на каждую частицу объясняет наблюдаемую разницу в кинетике укрупнения частиц $M_{23}C_6$ при отжиге и ползучести. При этом следует учитывать, что представленная упрощенная модель укрупнения для смешанного механизма массопереноса не учитывает разброс в размерах частиц на границах различного типа в исходном состоянии, а так же изменение в химическом составе частиц с увеличением времени ползучести/отжига.

5.5 Влияние частиц вторых фаз на механизмы деформации при ползучести на различных стадиях

Характерным отличием исследуемой 9%Cr стали от схожих по химическому составу 10%Cr сталей, обладающих сверхвысокой долговременной прочностью [41,80,120], является наличие перелома на кривой зависимости напряжения от времени до разрушения. Изменение сопротивления ползучести исследуемой стали при длительных испытаниях можно связать с низкой исходной плотностью частиц $M_{23}C_6$, расположенных на реечных границах троостита отпуска. Формирование частиц фазы Лавеса на данных границах играет ключевую роль в высокой жаропрочности исследуемой стали в условиях кратковременной ползучести. Увеличение плотности зернограницных частиц на начальной стадии ползучести затрудняет скольжение дислокаций внутри реек, которое, главным образом, осуществляется вдоль направления $\langle 111 \rangle_\alpha$ [121,122].

В работе [107] показано, что основной вклад в пороговые напряжения высокохромистых сталей вносят зернограничные частицы карбида $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса. Дополнительный тормозящий эффект на последовательный процесс скольжения и переползания дислокаций оказывают частицы карбонитридов MX , распределенные гомогенно по объему материала. Можно заключить, что высокое значение n в степенном законе ползучести при краткосрочных испытаниях, а так же изменение сопротивления ползучести при переходе к длительным испытаниям связано с интенсивным образованием и последующим укрупнением частиц фазы Лавеса по реечным границам. Аналогичное поведение ползучести, связанное с образованием частиц фазы Лавеса на неустановившейся стадии было описано в работе для W -содержащей стали P91 при $T \leq 600^\circ C$ [85]. При длительной ползучести возникновение дополнительных препятствий для движения дислокаций на стадии неустановившейся ползучести приводит к достижению относительно низкой минимальной скорости ползучести, однако дальнейшая ползучесть сопровождается укрупнением частиц со снижением их плотности, что приводит к разупрочнению. Стадия укрупнения частиц фазы Лавеса по механизму Оствальдского созревания при ползучести при $650^\circ C$ наступает через $\sim 2 \cdot 10^3$ ч, что соответствует стадии установившейся ползучести при напряжении 118 МПа и окончанию стадии неустановившейся ползучести при 100 МПа (Рис. 5.2). При этом, при всех исследуемых напряжениях, реечная структура троостита отпуска сохраняется до момента наступления стадии ускоренной ползучести. В условиях низкой плотности частиц на реечных границах основными упрочняющими фазами становятся карбонитриды MX . В результате поведение ползучести исследуемой стали при длительных испытаниях является типичным для низкотемпературной ползучести, контролируемой трубочной диффузией [123]. Исходя из этого, перелом на кривой длительной прочности исследуемой стали соответствует переходу от ползучести, контролируемой скоростью преодоления дислокациями зернограничных частиц к ползучести, контролируемой низкотемпературным переползанием, а зернограничные частицы, расположенные по границам реек являются критически важными для обеспечения пороговых напряжений в сталях данного класса.

В исследуемой стали на стадии ускоренной ползучести происходит трансформация реечной структуры в равноосную субзеренную. В работе К. Маруяма и др. [124] такая трансформация была интерпретирована как возврат, вызванный деформацией при ползучести. Данная трансформация происходит только в области локализации деформации образцов, и не наблюдается в областях равномерного удлинения и головок образцов. Увеличение ширины мартенситных реек на стадии установившейся ползучести

приводит к более интенсивному увеличению скорости ползучести при трансформации в субзеренную структуру на III стадии, что так же сопровождается значительным снижением твердости стали. Увеличенная протяженность дислокационных линий в субзеренной структуре упрощает процесс перераспределения дислокаций. О. Шерби предложил следующую экспериментальную зависимость, связывающую размер субзерен, λ , и минимальную скорость ползучести, $\dot{\varepsilon}_{\min}$ [125]:

$$\dot{\varepsilon}_{\min} \approx \lambda^3, \quad (5.21)$$

При кратковременной ползучести величина λ в исследуемой стали приблизительно соответствует среднему расстоянию между частицами карбонитридов МХ (~180 нм) или ширине мартенситных реек (410 ± 60 нм), тогда как при длительной ползучести средний размер субзерен увеличивается до 910 нм при приложенном напряжении 100 МПа.

Рост реек/субзерен хорошо коррелирует с изменением величины $d \ln \dot{\varepsilon} / \varepsilon$ на стадии ускоренной ползучести (Рис 5.2г). Значительное увеличение размера реек/субзерен при длительной ползучести приводит к более интенсивному ускорению ползучести на III стадии. Следует отметить, что развитие непрерывной динамической рекристаллизации при кратковременной ползучести приводит к формированию мелкозернистой структуры с повышенной прочностью (Рис. 5.11). Однако данный процесс оказывает слабое влияние на общее сопротивление ползучести, т.к. формирование данной структуры происходит при относительно высокой скорости деформации, непосредственно перед разрушением.

Выводы по главе 5:

1. На переходной стадии ползучести в стали 10Х9К3В2НМАФБР происходит довыделение частиц карбида $M_{23}C_6$, в основном, на существующих после отпуска частицах. Деформация приводит к увеличению скорости укрупнения данных частиц, несмотря на то, что рациональные ориентационные соотношения $M_{23}C_6$ /феррит сохраняются при ползучести. Растворение частиц, располагающихся по границам реек, на стадии переходной и установившейся ползучести коррелирует с переходом от кратковременной к длительной ползучести.
2. Деформационное поведение стали на установившейся стадии характерно для дисперсионно-упрочненных материалов, а механизм деформации на установившейся стадии при длительных испытаниях типичен для ползучести, контролируемой переползанием дислокаций.

3. При кратковременной ползучести выделение частиц фаз Лавеса по границам реек на переходной стадии замедляет диффузионно-контролируемые процессы взаимодействия решеточных дислокаций с дислокационными границами реек, что приводит к значительному повышению сопротивления ползучести.
4. Деформация существенно увеличивает кинетику укрупнения карбидов $M_{23}C_6$ в стали 10X9K3B2HMAФБР. Рассчитанное значение экспоненты роста данных частиц в условиях ползучести и длительного отжига составило $N = 6,1$ и $N = 10,5$ соответственно. Влияние деформации на укрупнение частиц фаз Лавеса и карбонитридов MX незначительно.
5. При длительной ползучести, под воздействием деформации происходит образование частиц Z-фазы. При этом формирование частиц Z-фазы не оказывает значительного влияния на жаропрочность стали, т.к. после ползучести длительностью $\sim 17 \cdot 10^3$ ч. размер частиц данной фазы сопоставим с размером частиц карбонитридов MX .
6. Контролирующим механизмом массопереноса при укрупнении частиц карбида $M_{23}C_6$ при отжиге и ползучести является зернограницная диффузия, что обусловлено преимущественным выделением данных частиц по межкристаллитным границам.
7. Укрупнение частиц $M_{23}C_6$ в условиях ползучести происходит при одновременном действии зернограницного и дислокационного механизма массопереноса, что объясняет увеличение кинетики укрупнения данных частиц при дополнительном диффузионном притоке атомов вдоль линий дислокаций, приходящих в контакт с частицами и различными межкристаллитными границами при скольжении и/или переползании.

ГЛАВА 6. МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ 9%Cr СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИСАДОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ ИЗ СТАЛИ 10X9K3B2HMAФБР

6.1 Получение сварных листов стали 11X9MBФБР с использованием присадочной проволоки из стали 10X9K3B2HMAФБР

С целью определения возможности использования присадочной проволоки из стали 10X9K3B2HMAФБР с повышенным содержанием бора и пониженным содержанием азота при сварке современных мартенситных сталей, было получено сварное соединение листов из зарекомендовавшей себя в эксплуатации стали 11X9MBФБР. Химический состав стали 11X9MBФБР представлен в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Химический состав стали 11X9MBФБР, используемой в качестве материала основы (% вес.)

	Fe	C	Si	Mn	Cr	Co	Mo	W	V	Nb	B	N
11X9MBФБР	ост.	0,11	0,06	0,36	9,09	-	1,02	1,11	0,22	0,09	0,005	0,050

Величина углеродного эквивалента присадочной стали 10X9K3B2HMAФБР, используемая для оценки свариваемости составляет:

$$C_{\text{э}} = C + Mn/6 + Cr/5 + V/5 + Mo/4 + Ni/15 + Ca/15 + Cu/13 + P/2 = 2,15$$

Таким образом, используемая присадочная сталь относится к категории трудносвариваемых сталей. Исходя из этого, для проведения сварки необходимо обеспечение определенных условий, а именно использование подогрева свариваемых листов и применение низкой скорости нагрева и охлаждения при послесварочной термической обработке.

Заготовка из стали 11X9MBФБР была подвергнута термической обработке включающей аустенизацию при 1050°C в течение 1 часа и отпуску при 750°C в течение 2-х часов. Из полученного бруска стали были вырезаны четыре пластины размером 100x150 мм и толщиной 15 мм. Размер пластин подбирался в соответствии с требованиями ГОСТ 6996-66 [126] по получению сварных соединений и исходя из объема материала,

необходимого, для получения образцов для проведения механических испытаний и исследования структуры. Предварительно, на торцах полученных листов, были сформированы V-образные кромки для двусторонней сварки.

Сварка листов из 9%Сг котельной стали осуществлялась аргонно-дуговым методом с использованием подогрева свариваемых листов до температуры $\sim 250^{\circ}\text{C}$. Контроль подогрева до необходимой температуры осуществлялся с использованием термокарандаша. Сварка листов проводилась под напряжением 13-14 В, с двух сторон, со скоростью около 50 см/мин в несколько проходов с каждой стороны. В качестве присадочного материала была использована проволока поперечным диаметром 3 мм, изготовленная из исследуемой стали 10Х9К3В2НМАФБР с повышенным содержанием бора и пониженным содержанием азота (химический состав см. в таблице 3.1). Существующие литературные данные [127-129] позволяют предположить, что сварка с использованием присадочной проволоки с повышенным содержанием бора может быть использована для дополнительного легирования зоны термического влияния бором в процессе сварки, что позволяет приблизить долговременную прочность стали в зоне термического влияния к долговременной прочности основного материала.

Всего для выполнения 300 мм сварного соединения с усилением было использовано около 5000 мм присадочной проволоки. Полученные сварные соединения были медленно охлаждены в термоизоляции до температуры 100°C для обеспечения завершения мартенситного превращения и затем подвержены отпуску в печи при температуре 760°C в течение 2-х часов. Для предупреждения образования сварочных трещин скорости нагрева и охлаждения сварных соединений в печи не превышали $100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Общий вид полученного сварного соединения представлен на Рисунке 6.1.



Рисунок 6.1 – Общий вид сварного соединения стали 11X9MBFBP

Далее полученное сварное соединение было разрезано на бруски по направлению, перпендикулярному направлению сварного шва. Изображение полученного сварного шва после термической обработки в поперечном разрезе представлено на Рисунке 6.2.



Рисунок 6.2 – Сварное соединение в поперечном срезе после химического травления

Химическое травление поверхности позволяет достоверно определить протяженность различных зон сварного соединения. В самом узком сечении ширина составила 5 мм и 4 мм для зоны сплавления и зоны термического влияния соответственно.

6.2 Микроструктура и распределение частиц вторых фаз в различных зонах полученного сварного шва

Исследования структуры и фазового состава полученного сварного соединения в различных зонах проводились с использованием методов оптической и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. Для фазового анализа с образцов были сняты углеродные реплики, которые затем исследовались методом ПЭМ.

Для исследования микроструктуры сварного соединения были выделены три характерных зоны:

- 1) Зона сплавления.
- 2) Зона термического влияния (ЗТВ).
- 3) Зона основного металла.

На Рисунке 6.3 представлена оптическая металлография различных зон исследуемого сварного соединения после травления в растворе 2% HNO_3 , 1% HF , 97% H_2O .

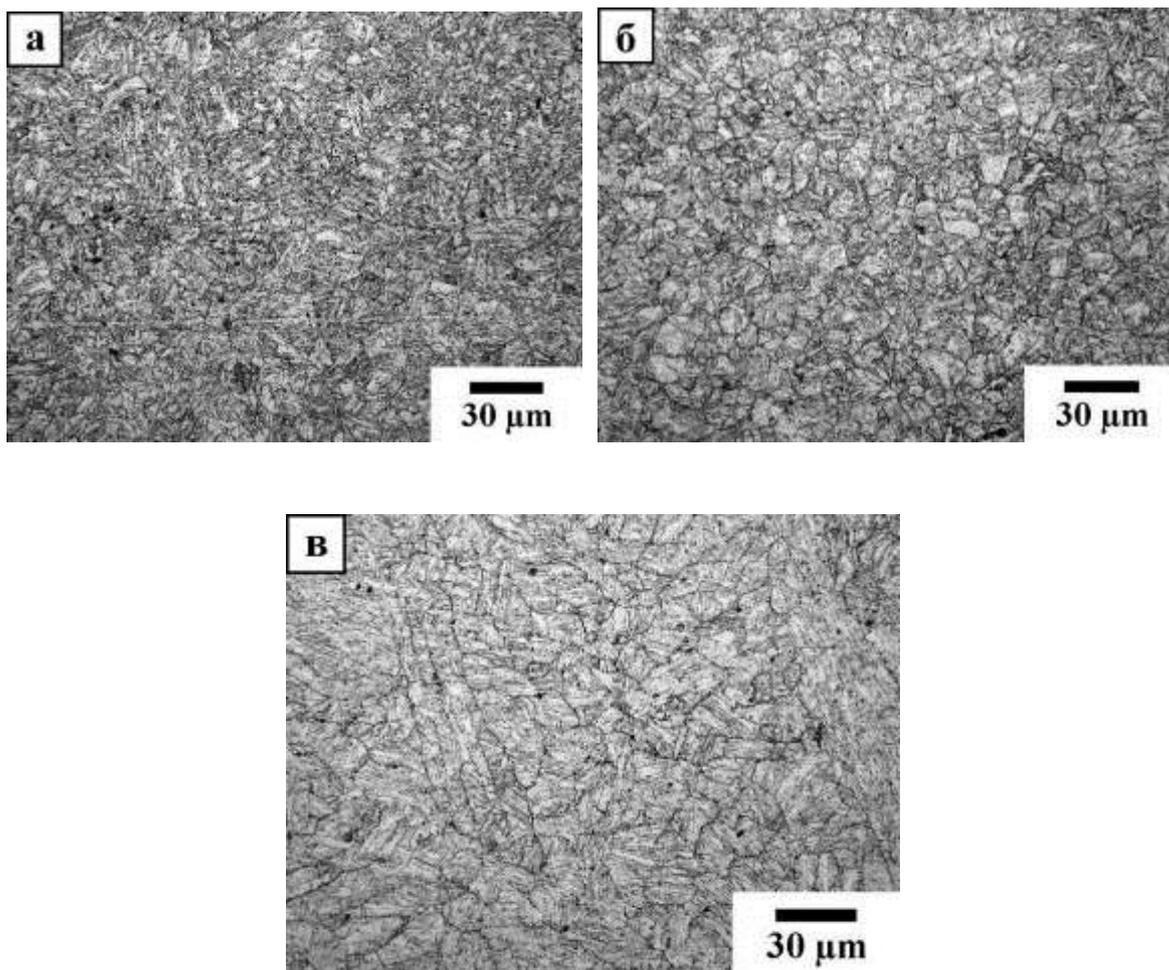


Рисунок 6.3 – Изображение структуры исследуемого сварного соединения в различных зонах, полученные с использованием оптического микроскопа: а) в зоне основного металла; б) в зоне термического влияния; в) в зоне сплавления

Во всех трех исследуемых зонах сварного соединения микроструктура полностью представлена мартенситом отпуска без содержания δ -феррита. Размер исходных аустенитных зерен в зоне основного металла, подвергнутой двойному отпуску при температуре 760°C в течение 2-х часов, составил 14 ± 6 мкм. Зона термического влияния,

расположенная в непосредственной близости к зоне сплавления характеризуется небольшим размером исходных аустенитных зерен. Средний размер ИАЗ в этой зоне составляет 8 ± 3 мкм. В зоне сплавления исследуемого сварного соединения имеются участки с вытянутыми исходными аустенитными зернами, что, вероятно, связано с процессом направленной кристаллизации сварочной ванны. Средний размер ИАЗ в этой зоне составил 15 ± 6 мкм. В целом, небольшое различие в размере ИАЗ в различных зонах говорит о высокой степени однородности структуры на макроскопическом уровне.

Изображения тонкой структуры в различных зонах исследуемого сварного соединения представлены на Рисунке 6.4.

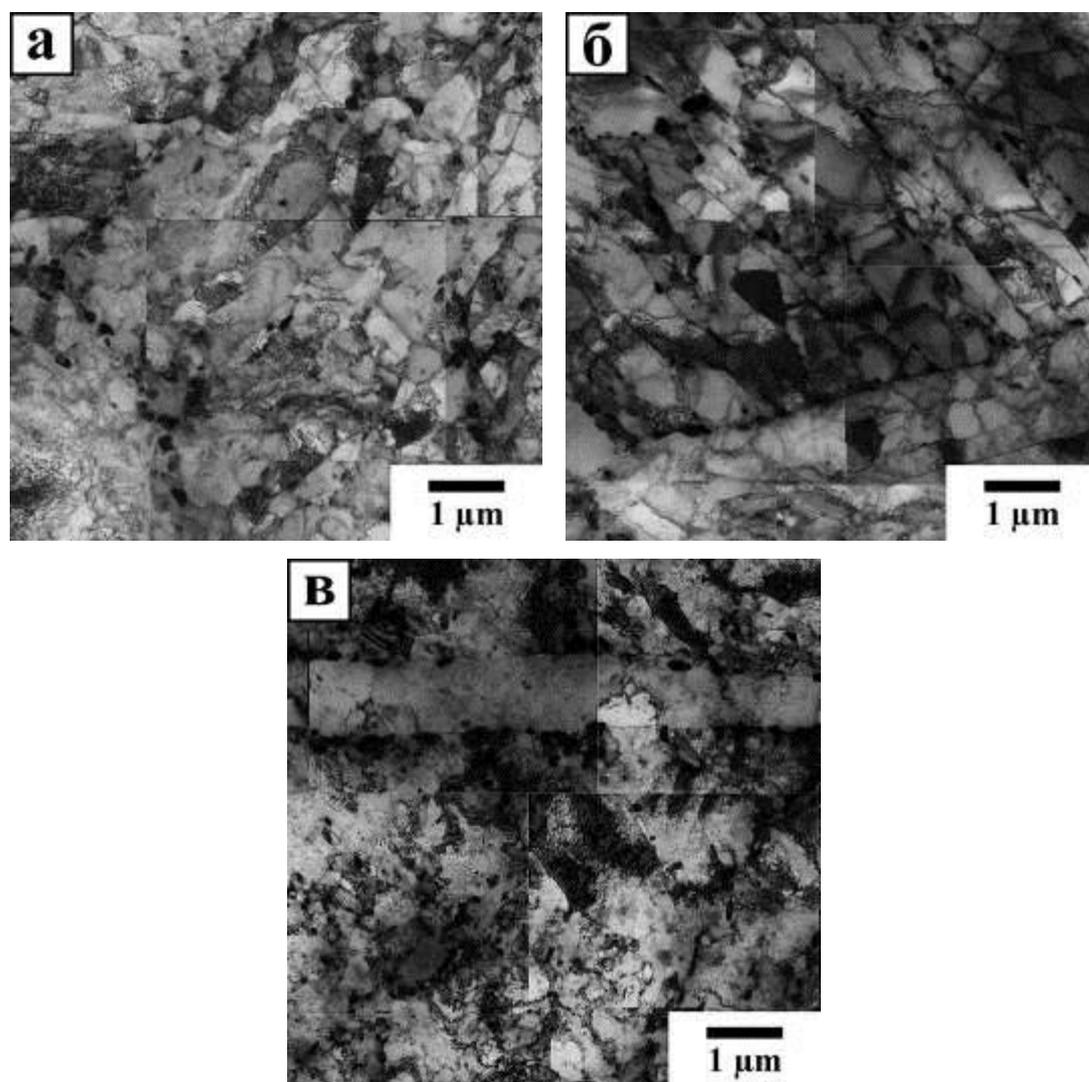


Рисунок 6.4 – ПЭМ изображения структуры исследуемого сварного соединения в различных зонах: а) в зоне основного металла; б) в зоне термического влияния; в) в зоне сплавления

Во всех исследуемых зонах была обнаружена сложная иерархическая структура, обусловленная мартенситным превращением. Такая структура состоит из исходных аустенитных зерен, разделенных на пакеты, в которых расположены блоки, включающие в себя большое количество относительно тонких мартенситных реек. Внутри мартенситные рейки характеризуются высокой плотностью дислокаций, а между собой рейки разделены малоугловыми границами. Во всех зонах частицы вторых фаз были обнаружены как на границах, так и в теле мартенситных реек. Фазовый состав частиц во всех зонах сварного соединения представлен карбидами $M_{23}C_6$ (где М – атомы Cr, Fe) и карбонитридами (Рис. 6.5).

Основные структурные параметры сварного соединения в различных зонах объединены в таблице 6.2. В зоне основного металла плотность решеточных дислокаций внутри мартенситных реек составила $0,92 \pm 0,21 \text{ м}^{-2}$, а средняя ширина мартенситных реек $407 \pm 31 \text{ нм}$.

Микроструктура стали в зоне термического влияния не имеет существенных отличий от микроструктуры в области зоны основного металла. Ширина мартенситных реек составила $466 \pm 34 \text{ нм}$, а плотность дислокаций $0,85 \pm 0,19 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. В этой зоне термическое воздействие при сварке активизирует процессы возврата и приводит к формированию хорошо различимых субзерен с округлой формой (Рис. 6.4). Средний размер карбидов $M_{23}C_6$ в данной зоне превышает их средний размер в зоне основного металла на ~25% (таблица 6.2). Увеличенный размер частиц в зоне термического влияния является причиной пониженного сопротивления ползучести в этой зоне. Именно увеличение размеров частиц карбидов, расположенных по границам, является одним из основных факторов, ограничивающих длительную прочность сталей данного класса. С другой стороны следует отметить, что средний размер карбонитридов МХ в зоне термического влияния и в зоне основного металла приблизительно одинаков и составляет $59 \pm 8 \text{ нм}$ и $55 \pm 10 \text{ нм}$ соответственно.

Таблица 6.2 – Основные параметры микроструктуры исследуемого сварного соединения в различных зонах

Исследуемая зона	Зона основного металла	Зона термического влияния	Зона сплавления
Размер ИАЗ, мкм	14±6	8±3	15±6
Плотность дислокаций, $\times 10^{14} \text{ м}^{-2}$	0,92±0,21	0,85±0,19	2,03±0,61
Ширина мартенситных реек, нм	407±31	466±34	619±68
Размер M_{23}C_6 , нм	124±15	154±15	115±18
Размер MX , нм	55±10	59±8	43±13

Характерной особенностью микроструктуры стали в зоне сплавления является повышенная плотность дислокаций внутри мартенситных реек, что указывает на наличие высоких внутренних напряжений в этой зоне. Размер частиц вторых фаз в зоне сплавления существенно меньше среднего размера частиц в зоне основного металла и в зоне термического влияния. Это объясняется комплексным легированием присадочного металла, включающим повышенное содержание бора для снижения скорости коагуляции частиц карбидов M_{23}C_6 и уменьшенное содержание азота, что влияет на образование и рост частиц карбонитридов MX . На Рисунке 6.5 представлены изображения углеродных экстракционных реплик с частицами вторых фаз в различных зонах сварного соединения.

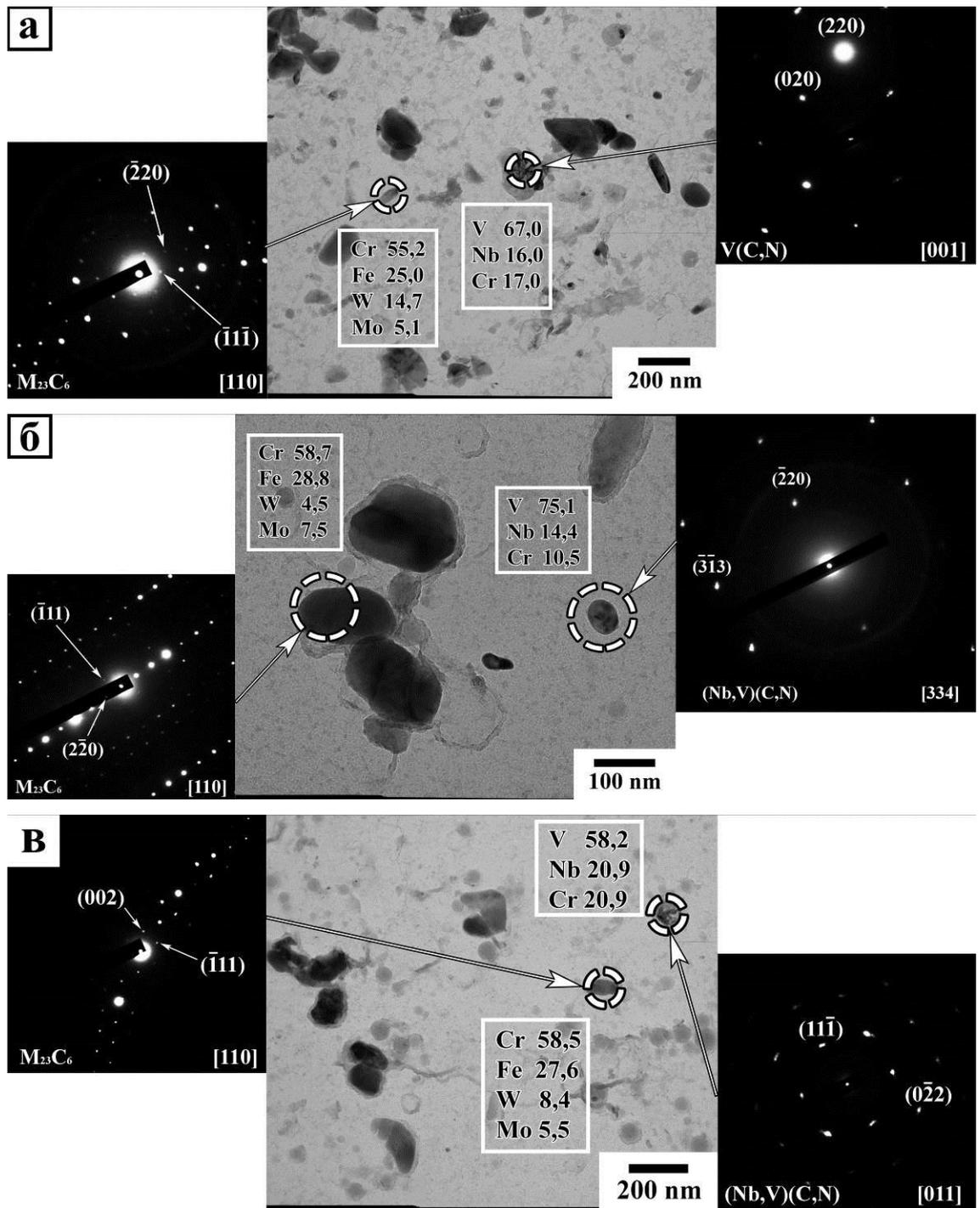


Рисунок 6.5 – Частицы вторых фаз в различных зонах сварного соединения: а) в зоне основного металла; б) в зоне термического влияния; в) в зоне сплавления. Приведенный химический состав частиц указан в весовых процентах

Во всех зонах сварного соединения частицы карбидов $M_{23}C_6$ дополнительно содержат небольшое количество молибдена и вольфрама, что характерно для частиц карбидов в сталях данного класса. Помимо этого было выявлено, что в зоне сплавления количество V и Nb в карбонитридах MX изменяется практически непрерывно, а в зонах основного металла и зоне термического влияния наблюдается разделение карбонитридов

на V(C,N) и Nb(C,N). Так же в зоне основного металла и зоне термического влияния частицы вторых фаз распределены преимущественно по границам структурных элементов, а в зоне сплавления частицы распределены относительно равномерно по объему материала (Рис. 6.5).

6.3 Механические свойства в различных зонах полученного сварного соединения

Для определения механических характеристик исследуемого сварного соединения была измерена твердость, проведены испытания на растяжение в широком интервале температур и на ударную вязкость с расположением концентратора в различных зонах сварного соединения. При определении твердости, расстояние между соседними отпечатками составляло 200 мкм. Линия измерения твердости прошла через все исследуемые зоны сварного соединения по обе стороны сварного шва. Полученное распределение твердости по сечению шва представлено на Рисунке 6.6.

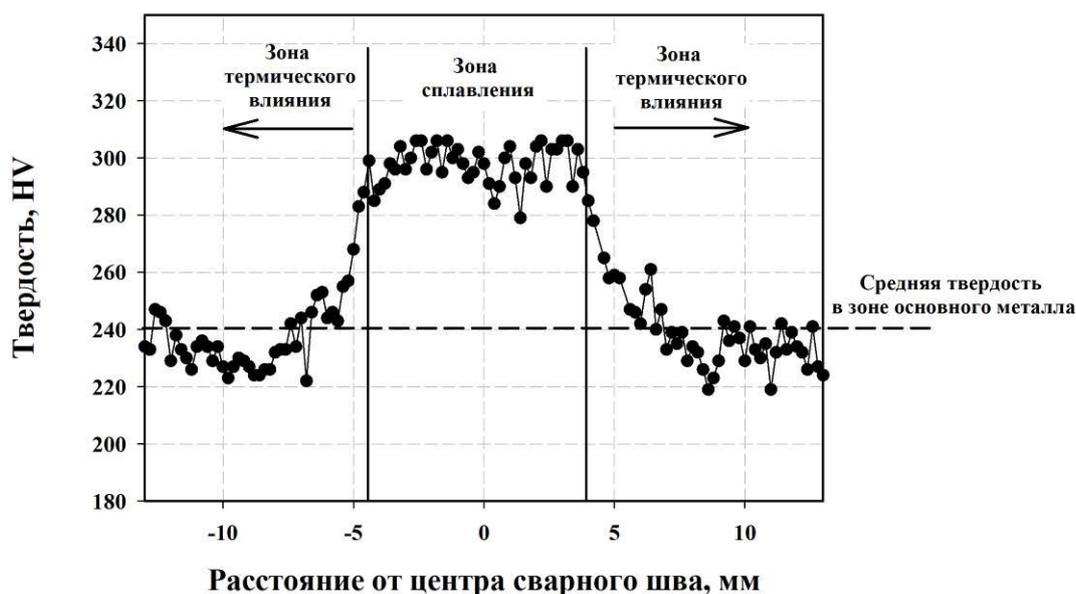


Рисунок 6.6 – Распределение твердости исследуемого сварного соединения в поперечном срезе

Твердость стали в зоне основного металла составила 242 НВ. Твердость в зоне сплавления приблизительно на 25% выше твердости в зоне основного материала и составляет ~297 НВ. По мере удаления от границы зоны сплавления твердость снижается,

и достигает наименьших значений ~ 220 HV в зоне термического влияния на расстоянии около 5 мм от линии сплавления. Далее твердость постепенно возрастает и приближается к значениям твердости свариваемой стали в зоне основного металла. При этом средняя твердость в зоне термического влияния составила 239 HV, что не существенно ниже среднего значения твердости основного металла. Снижение твердости в зоне термического влияния связано с укрупнением частиц и процессами возврата, развивающимися в этой зоне под воздействием высоких температур при сварке. Высокая твердость в зоне сплавления исследуемого сварного соединения объясняется различием в химическом составе свариваемой стали и присадочной проволоки, а так же наличием повышенных внутренних напряжений в этой зоне. Средние значения твердости в различных зонах сварного соединения представлены в таблице 6.3.

Испытания на ударную вязкость проводились при комнатной температуре, на образцах с V-образным надрезом, расположенным в 4 различных участках сварного соединения:

- 1) В зоне сплавления (Рис. 6.7 а)
- 2) По линии сплавления (Рис. 6.7 б)
- 3) В зоне термического влияния. Расстояние от линии сплавления до надреза t составило 3мм. (Рис. 6.7 в)
- 4) В зоне основного металла

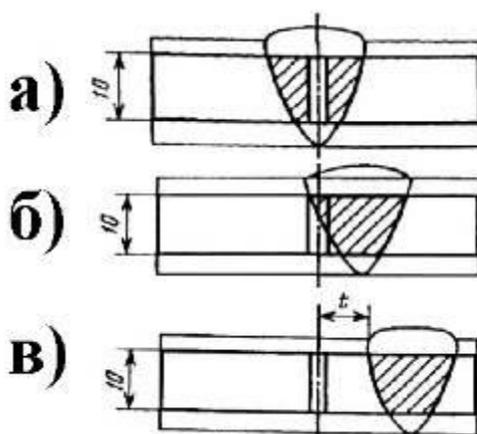


Рисунок 6.7 – Расположение концентратора напряжений в различных зонах исследуемого сварного соединения: в зоне сплавления (а); по линии сплавления (б); в зоне термического влияния (в)

Для каждой выбранной зоны было испытано по 2 образца. Все образцы были вырезаны поперек испытываемого участка сварного соединения. Полученные результаты приведены в таблице 6.3. Ударная вязкость в зоне основного металла и зоне термического влияния относительно высока ~ 220 Дж/см². Существенно меньшее значение ударной вязкости было обнаружено в зоне сплавления, где оно составило 67 Дж/см². Ударная вязкость по линии сплавления составила 154 Дж/см², что является промежуточной величиной между двумя соседними зонами.

Таблица 6.3 – Твердость и ударная вязкость в различных зонах исследуемого сварного соединения

	Основной металл	Зона термического влияния	По линии сплавления	Зона сплавления
Твердость, HV	242	239	-	297
KCV, Дж/см ²	218	216	154	67

Испытания на статическое растяжение были проведены на образцах с расположением середины сварного шва по центру рабочей части образцов. Испытания были проведены при температурах 20°C, 300°C, 500°C, 650°C (температура испытаний на длительную прочность), 700°C, 760°C (температура отпуска сварного соединения). Полученные инженерные кривые напряжение - деформация при различных температурах показаны на Рисунке 6.8. Повышение температуры приводит к изменению формы инженерных кривых. При температурах $\geq 500^\circ\text{C}$ после короткой стадии упрочнения наблюдается длительная стадия разупрочнения, которая переходит в ускоренное разрушение после образования шейки.

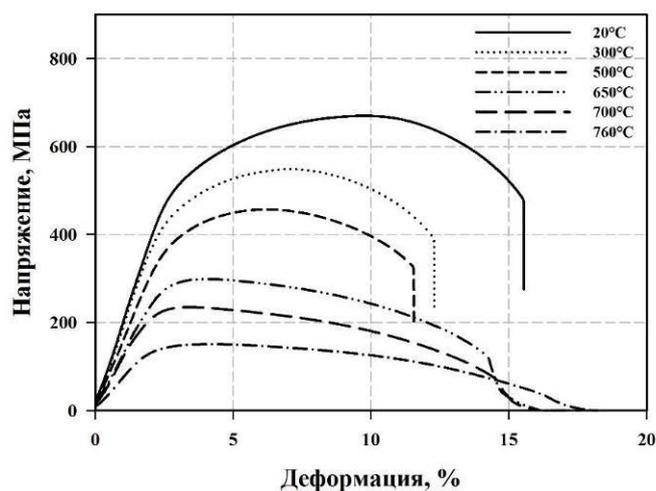


Рисунок 6.8 – Деформационные кривые, полученные при растяжении исследуемого сварного соединения после отпуска при различных температурах

Механические характеристики, определенные по результатам испытаний на статическое растяжение в широком интервале температур представлены в таблице 6.4 и на Рисунке 6.9.

Таблица 6.4 – Механические характеристики исследуемого сварного соединения, полученные по результатам испытаний на статическое растяжение в широком интервале температур

Температура испытаний, °С	20	300	500	650	700	760
$\sigma_{0,2}$, МПа	470	405	355	255	195	130
σ_B , МПа	670	550	455	300	235	150
δ , %	13	10	9	13	15	18

При комнатной температуре, предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности (σ_B) и деформация до разрушения (δ) составили 470 МПа, 670 МПа, и 13% соответственно. Увеличение температуры испытаний до 760°C привело к снижению $\sigma_{0,2}$ и σ_B до 130 МПа и 150 МПа, а деформация до разрушения увеличилась до 18%. Результаты испытаний показали что общая пластичность сварного соединения сначала снижается при

увеличении температуры испытаний до 500°C, а затем резко возрастает при дальнейшем увеличении температуры (Рис. 6.9).

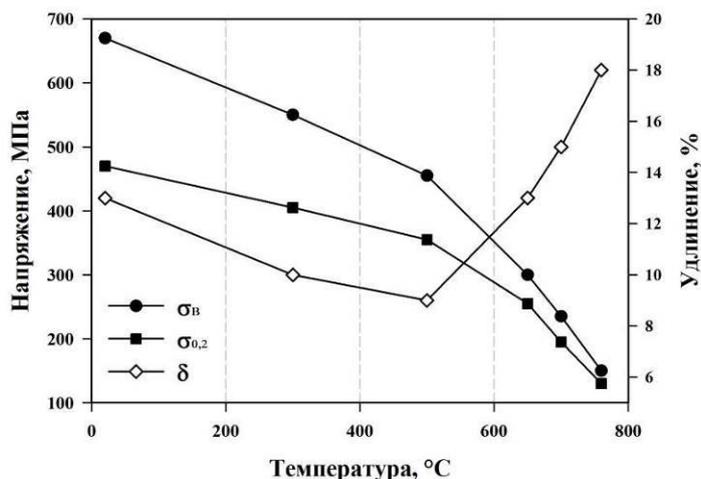


Рисунок 6.9 – Механические свойства исследуемого сварного соединения, полученные по результатам испытаний на растяжение в широком интервале температур

Ускоренное снижение прочностных характеристик сварного соединения происходит при увеличении температуры испытаний выше 700°C. Кроме того, с увеличением температуры испытаний уменьшается отношение предела прочности σ_b к пределу текучести $\sigma_{0,2}$, что отчетливо видно по изменению формы инженерных кривых напряжение – деформация на Рисунке 6.8. При комнатной температуре это отношение составило 1,43, а при температуре испытаний, соответствующей температуре отпуска (760°C) оно составило 1,15.

Во всех испытанных образцах разрушение происходило в зоне термического влияния в непосредственной близости к зоне сплавления сварного соединения, что говорит о том, что зона термического влияния является наиболее слабым участком исследуемого сварного соединения (Рис. 6.10).



Рисунок 6.10 – Внешний вид испытанного образца на растяжение из исследуемого сварного соединения после разрушения при температуре 500°C

Исследование поверхности изломов испытанных на ударную вязкость образцов (Рис. 6.11) позволило установить, что в образцах с расположением надреза в зоне основного металла и зоне термического влияния разрушение происходит по вязкому механизму. Поверхность изломов этих образцов - матовая, имеет мелкоразмерную ямочную морфологию, отчетливо различимы зоны зарождения, распространения трещины и зоны долома.

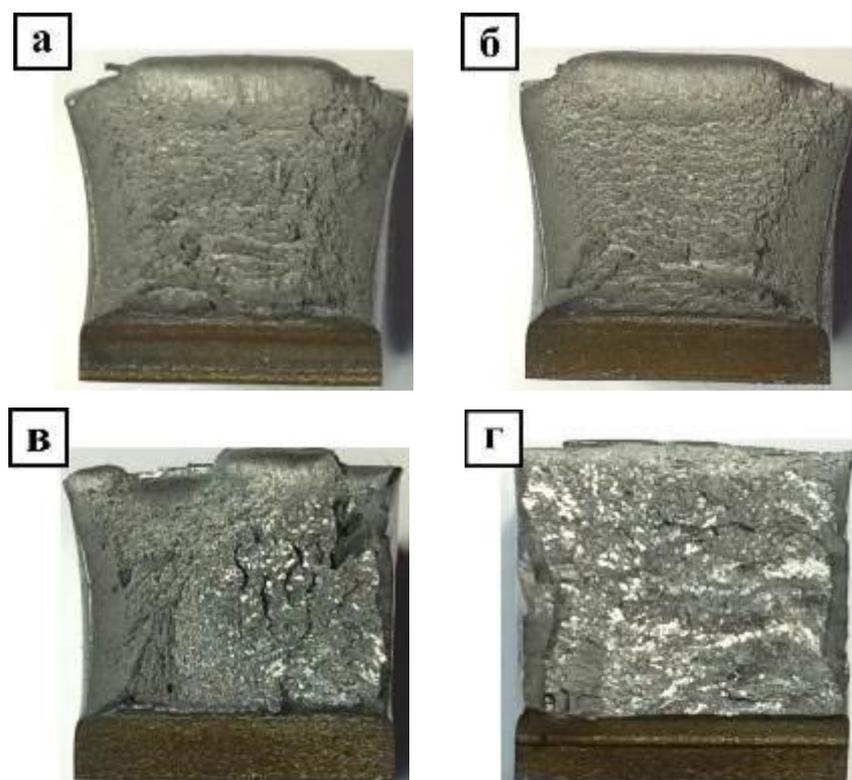


Рисунок 6.11 – Изображения изломов в различных зонах исследуемого сварного соединения: зона основного металла (а); зона термического влияния (б); по линии сплавления (в); зона сплавления (г)

Поверхность излома образца, с расположением надреза по линии сплавления, содержит две характерные зоны с рельефом, типичным для вязкого и хрупкого разрушения. Такая морфология излома объясняется распространением трещины с пересечением зоны сплавления и зоны термического влияния. Доля вязкого разрушения, посчитанная, как отношение площади с рельефом, соответствующим вязкому разрушению к площади поверхности всего излома составила 0,45. Такая доля вязкого разрушения объясняет промежуточное значение ударной вязкости для образцов с данным расположением надреза. Излом образца с надрезом в зоне сплавления имеет типичный рельеф с блестящей поверхностью, соответствующий хрупкому разрушению с небольшим количеством вязких областей.

Известно, что в зоне термического влияния изменения структуры чаще всего приводят к снижению механических свойств основного металла [130-135]. В зоне термического влияния исследуемого сварного соединения так же было обнаружено изменение свойств по сравнению с основным материалом. Именно из-за пониженной прочности стали в зоне термического влияния, происходит образование шейки и разрушение образцов в околошовной области при испытаниях на статическое растяжение

(Рис. 6.10). Однако не было выявлено существенных ухудшений механических свойств в этой зоне. Так твердость металла основы уменьшается на 24 HV до 220 HV по сравнению с металлом основы, а временное сопротивление разрушению сварного соединения при комнатной температуре составляет более 0,9 от временного сопротивления разрушения стали основы 11Х9МВФБР [136].

6.4 Сопротивление ползучести исследуемого сварного соединения при температуре 650°C

Для испытаний на долговременную прочность сварного шва 9%Cr стали использовались стандартные плоские образцы на ползучесть с длиной рабочей части 25 мм. Подготовка образцов проводилась с учетом размера сварного соединения, которое было расположено по центру рабочей части образцов. Таким образом, в рабочую часть образцов были включены зона сплавления, зона термического влияния и зона основного металла. Испытания на длительную прочность были проведены на воздухе, при температуре 650°C и приложенных напряжениях 140, 120 и 100 МПа. Полученные данные по длительной прочности приведены в виде графика на Рисунке 6.12 и в таблице 6.5.

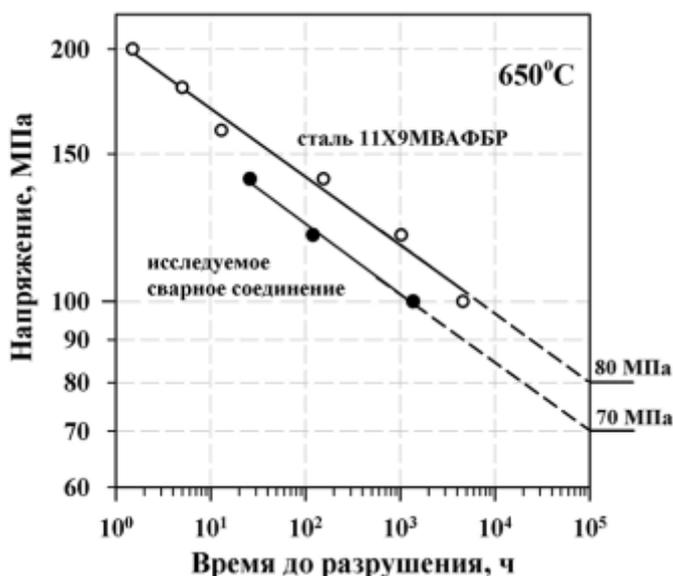


Рисунок 6.12 – Зависимость времени до разрушения от приложенных напряжений при температуре 650°C для стали 11Х9МВАФБР и исследуемого сварного соединения

Время до разрушения при температуре 650°C и приложенных напряжениях 140, 120 и 100 МПа составило 26, 120 и 1375 ч. соответственно. Из рисунка видно, что прогнозируемый предел длительной прочности полученного сварного шва на 10⁵ часов при 650°C на 10 МПа уступает жаропрочности стали 11Х9МВАФБР, являющейся металлом основы, что объясняется дополнительным разупрочнением, вызванным нагревом околошовной зоны термического влияния при сварке.

Таблица 6.5 – Результаты испытаний на ползучесть исследуемого сварного соединения при температуре 650°C

Приложенное напряжение, МПа	Время до разрушения, ч.	Относительное удлинение, %	Зона разрушения
140	26	24,0	Основной металл, зона термического влияния
120	120	18,0	Основной металл, зона термического влияния
100	1375	10,8	Основной металл, зона термического влияния

При этом на зависимости времени до разрушения от приложенных напряжений не наблюдается тенденции к снижению сопротивления ползучести при переходе к длительным испытаниям, что указывает на повышенную структурную стабильность исследуемого сварного соединения. При уменьшении приложенного напряжения со 120 до 100 МПа время до разрушения увеличивается более чем на порядок, с ~120 до 1375 часов. Внешний вид образцов после испытаний представлен на Рисунке 6.13.



Рисунок 6.13 – Внешний вид образцов на ползучесть из исследуемого сварного соединения после испытаний при температуре 650°C и напряжениях: 140 МПа (а); 120 МПа (б) и 100 МПа (в)

Следует отметить, что при всех проведенных испытаниях разрушение сварного соединения произошло в зоне термического влияния основного металла. Образование шейки, как и при испытаниях на статическое растяжение в широком интервале температур, происходит в зоне термического влияния по обе стороны от зоны сплавления. С уменьшением приложенных напряжений и увеличением длительности испытаний наблюдается тенденция к уменьшению относительного удлинения образцов из исследуемого сварного соединения. Так при напряжении 140 МПа и времени до разрушения 26 ч относительное удлинение составило 24,0 %, тогда как при напряжении 100 МПа и времени до разрушения 1375 ч оно уменьшилось практически в 2 раза и составило 10,8 %.

6.5 Изменения в структуре и фазовом составе в различных зонах сварного соединения после испытаний на длительную прочность при температуре 650°C

Для оценки стабильности структуры и выявления влияния ползучести на структурные характеристики, зоны сплавления и термического влияния в сварном соединении были детально исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии отдельно. Помимо этого было проведено исследование структуры основного металла в области захватов образцов на ползучесть для определения влияния длительного отжига на микроструктуру и характеристики частиц вторых фаз.

На рисунке 6.14 представлены ПЭМ изображения структуры исследуемого сварного соединения после ползучести при напряжениях 140, 120 и 100 МПа и температуре испытаний 650°C и отжигов продолжительностью 26, 120 и 1375 ч.

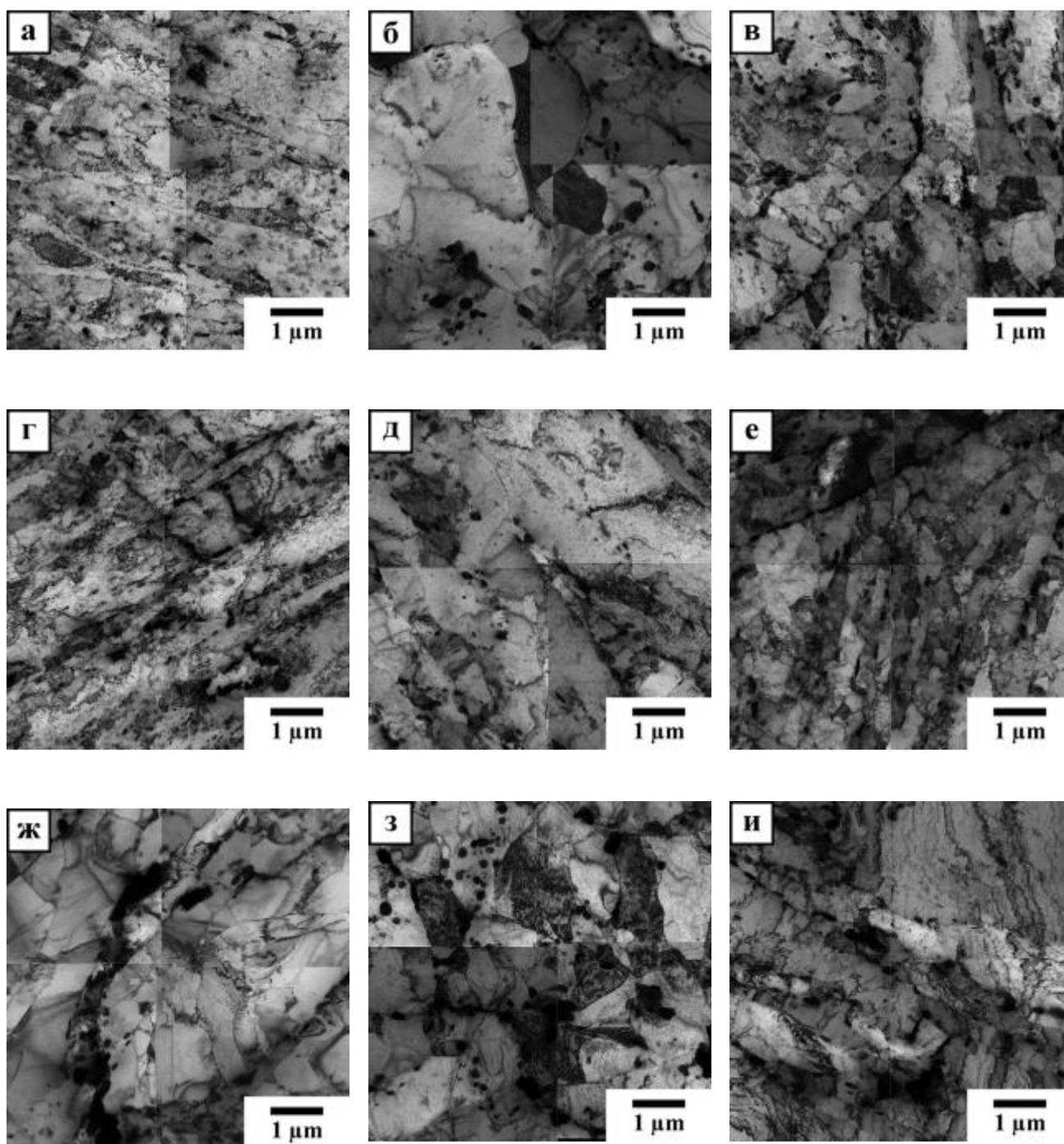


Рисунок 6.14 – Микроструктура исследуемого сварного соединения после испытаний на ползучесть (140 МПа – а, б; 120 МПа – г, д; 100 МПа – ж, з) и после длительных отжигов (26 ч. - в; 120 ч. - е; 1375 ч. - и): зона сплавления (а; г; ж); зона термического влияния (в; д; з); зона основного металла (в; е; и).

Структурные изменения в процессе отжига и ползучести, включающие изменение размера субзерен, плотности дислокаций, а также изменение размеров частиц вторых фаз представлены в таблице 6.6. Выявлено, что длительный отжиг основного металла при температуре 650°C приводит к незначительному увеличению ширины рек. После 120 ч

отжига она составила 0,63 мкм, а после отжига в течение 1375 ч - 0,69 мкм. Плотность дислокаций в процессе отжига монотонно уменьшается, после 26 ч отжига при температуре 650°C она составила $1,05 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$, а после отжига в течение 1375 ч уменьшилась до $0,80 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Таким образом, отжиг при температуре 650°C не приводит к существенным изменениям в структуре троостита отпуска.

Таблица 6.6 – Основные структурные параметры после испытаний на ползучесть при напряжениях 140, 120 и 100 МПа и температуре 650°C в различных зонах сварного соединения

	140 МПа, 26 ч.			120 МПа, 120 ч.			100 МПа, 1375 ч.		
	Захват	ЗТВ	Зона сплавления	Захват	ЗТВ	Зона сплавления	Захват	ЗТВ	Зона сплавления
Ширина реек/субзерен, мкм	0,61±0,02	0,69±0,03	0,65±0,01	0,63±0,02	0,71±0,05	0,68±0,02	0,69±0,02	0,94±0,10	0,90±0,04
Плотность дислокаций, $\times 10^{14} \text{ м}^{-2}$	1,05±0,20	0,80±0,20	2,15±0,25	0,90±0,20	0,60±0,20	1,10±0,35	0,80±0,20	0,45±0,10	0,45±0,15
Средний размер $M_{23}(C,W)_6$, нм	140±9	162±14	118±7	145±11	166±12	122±7	171±13	190±14	130±8
Средний размер МХ, нм	55±4	60±7	43±8	56±6	62±5	43±7	59±6	67±8	46±5
Средний размер Fe_2W , нм	207±9	242±11	127±5	241±9	268±13	145±9	380±14	394±18	234±9

Исследование тонкой структуры после ползучести при напряжениях 140, 120 и 100 МПа также показывает, что в процессе ползучести при 650°C, как в зоне сплавления, так и в зоне термического влияния происходит дополнительное выделение частиц вторых фаз и их укрупнение (Рис. 6.14, таблица 6.6). По границам реек и исходных аустенитных зерен наблюдаются частицы фазы Лавеса $Fe_2(W,Mo)$. Реечная структура постепенно

трансформируется в субзеренную, что особенно проявляется в зоне термического влияния. Количественный анализ структуры показал, что поперечный размер реек и субзерен при ползучести при напряжении 100 МПа увеличивается на ~30% в зоне сплавления, в то время как в зоне термического влияния средний размер субзерен увеличился в 2 раза. Во всех исследуемых зонах наблюдаются строчные выделения карбидов по бывшим границам реек.

Из рисунка 6.14 видно, что структура в зоне сплавления и зоне термического влияния существенно различается. В зоне термического влияния наблюдается формирование крупных равноосных субзерен, тогда как структура в зоне сплавления обладает большей стабильностью, фрагментация реечной структуры замедлена, и начальную стадию формирования субзерен в этой зоне можно наблюдать только после ползучести при напряжении 100 МПа длительностью 1375 ч. При исследовании фазового состава в различных зонах сварного соединения не было обнаружено частиц нитрида Z-фазы (CrNbN), что указывает на то, что, как для стали основы, так и для использованного присадочного материала 1375 ч. ползучести не достаточно для формирования частиц данной фазы.

Характерной особенностью исходной микроструктуры стали в зоне сплавления является высокая плотность дислокаций внутри мартенситных реек, что указывает на наличие повышенных внутренних напряжений в этой зоне. Однако в процессе ползучести происходит перераспределение дислокаций, сопровождающееся снижением их плотности. Так после ползучести при напряжении 100 МПа при температуре 650°C плотность дислокаций в этой зоне уменьшилась с $2,15 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ до $0,45 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$.

Обнаружено, что уже после ползучести в течение 26 часов во всех зонах исследуемого сварного соединения происходит образование достаточно крупных частиц фазы Лавеса $\text{Fe}_2(\text{W},\text{Mo})$. Выявлено, что химический состав частиц $\text{Fe}_2(\text{W},\text{Mo})$ в зоне сплавления практически не меняется в процессе ползучести, и, за исключением повышенного содержания молибдена, совпадает с расчетными значениями, полученными с использованием ThermoCalc (Рис. 6.15, таблица 3.1).

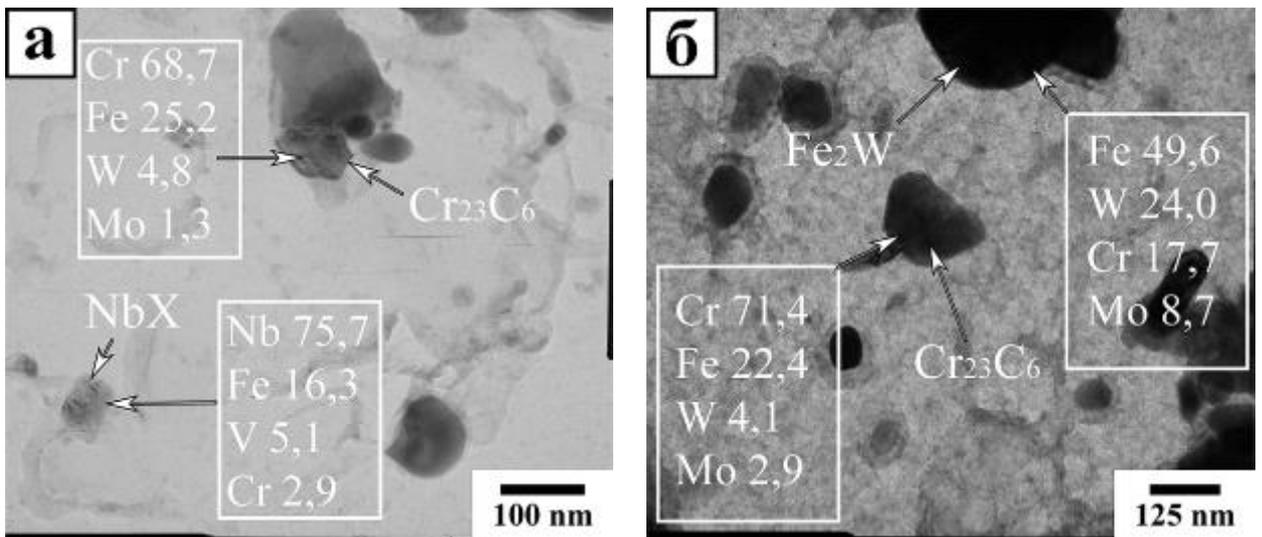


Рисунок 6.15 – ПЭМ изображение частиц вторых фаз в зоне сплавления исследуемого сварного соединения после ползучести при напряжениях 140 МПа (а) и 100 МПа (б) и температуре 650°C (углеродные реплики)

Основные изменения в химическом составе частиц карбида $M_{23}C_6$ в процессе ползучести заключаются в увеличении содержания хрома и уменьшении содержания железа (Рис. 6.16). Кроме того наблюдается увеличение отношения W/Mo с 3 до 9, при этом общее количество этих элементов остается неизменным в процессе ползучести и составляет ~20 % вес. За 1375 часов ползучести при данной температуре (650°C) химический состав этого карбида не достигает равновесного, рассчитанного с использованием ThermoCalc.

Химический состав карбидов $M_{23}C_6$ в зоне сплавления

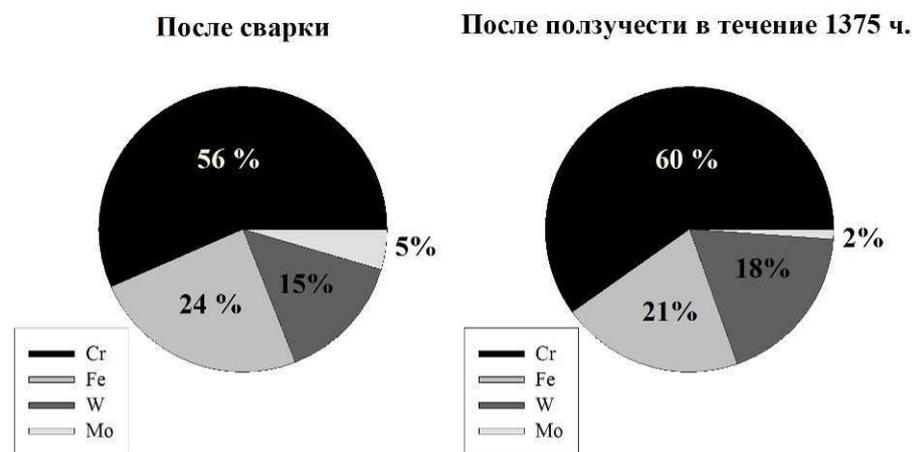


Рисунок 6.16 – Изменение в химическом составе частиц карбида $M_{23}C_6$ в зоне сплавления исследуемого сварного соединения в процессе ползучести при температуре 650°C (вес. %)

С увеличением времени ползучести происходит укрупнение частиц вторых фаз (таблица 6.6). В зоне сплавления быстро укрупняются частицы фазы $\text{Fe}_2(\text{W},\text{Mo})$, за 1375 ч средний размер частиц этой фазы увеличивается приблизительно в два раза, с 127 до 234 нм. В свариваемой стали 11Х9МВФБР частицы фазы Лавеса выделяются более интенсивно, так после ползучести при напряжении 140 МПа и длительного отжига в течение 26 часов их размер составил 207 и 242 нм соответственно. При увеличении времени ползучести с 26 до 1375 ч их размер увеличивается с 242 до 394 нм. Таким образом, скорость укрупнения частиц фазы $\text{Fe}_2(\text{W},\text{Mo})$ в зоне термического влияния приблизительно соответствует таковой в зоне сплавления.

В зоне термического влияния было выявлено заметное укрупнение частиц специального карбида M_{23}C_6 . В этой зоне, расположенной в рабочей части образца испытанного на ползучесть до разрушения при напряжении 100 МПа и температуре 650°C, средний размер частиц этого карбида составил 190 нм, тогда как в исходном состоянии после сварки он составлял 154 нм. В противоположность частицам M_{23}C_6 и $\text{Fe}_2(\text{W},\text{Mo})$, частицы карбонитридов $(\text{Nb},\text{V})(\text{C},\text{N})$ оказались очень стабильными во всех зонах исследуемого сварного соединения (Рис 6.17). Частицы карбонитридов $(\text{Nb},\text{V})(\text{C},\text{N})$ распределены гомогенно по объему материала, как в зоне сплавления, так и в зоне термического влияния исследуемого сварного соединения. Средний размер частиц карбонитридов $(\text{Nb},\text{V})(\text{C},\text{N})$ после ползучести при напряжении 100 МПа длительностью 1375 часов в зоне сплавления составил 46 нм, а в зоне термического влияния 67 нм.

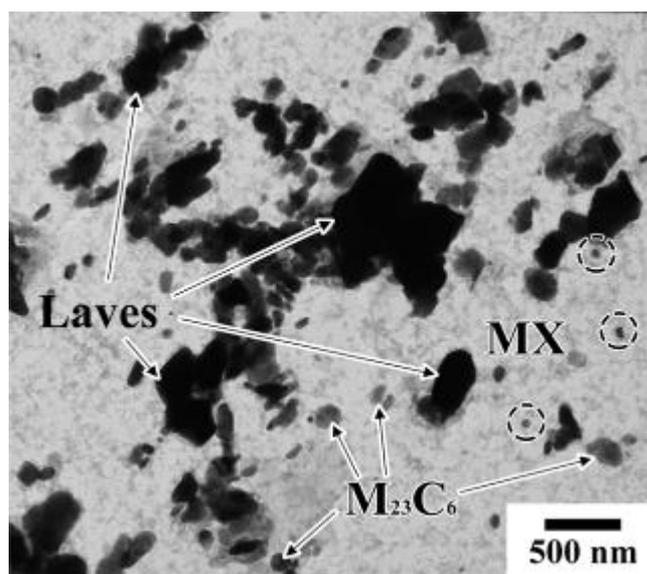


Рисунок 6.17 – ПЭМ изображение частиц вторых фаз в зоне термического влияния исследуемого сварного соединения после ползучести при напряжении 100 МПа и температуре 650°C (углеродная реплика)

Скорость укрупнения частиц в свариваемой стали в области рабочей части образцов на ползучесть значительно превышает скорость их укрупнения в области захвата, которая подвергалась только термическому воздействию, без деформации. Это указывает на то, что высокотемпературная деформация приводит к повышению скорости роста всех видов частиц вторых фаз (таблица 6.6). Особенно быстро происходит укрупнение частиц фазы Лавеса, что, как известно, сопровождается обеднением твердого раствора по вольфраму и облегчает взаимодействие решеточных дислокаций с неподвижными зернограницными дислокациями, что способствует развитию трансформации реечных границ в субзеренные [13-18,58,83,96]. Это объясняет быструю трансформацию реечной структуры свариваемой стали 11Х9МВФБР в равноосную субзеренную, наблюдающуюся в зоне термического воздействия в процессе ползучести.

Размер частиц вторых фаз в зоне сплавления существенно меньше размера частиц в зоне основного металла и в зоне термического влияния. Это объясняется повышенным содержанием вольфрама и дополнительным легированием бором, примененным в присадочной стали 10Х9К3В2НМАФБР. Так средний размер частиц карбида $M_{23}C_6$ в зоне сплавления, расположенной в рабочей части образца испытанного на ползучесть до разрушения длительностью 1375 ч составил 130 нм, тогда как после сварки он составлял 118 нм. Такая высокая стабильность карбидов характерна для 9%Сг сталей с повышенным содержанием бора [46-49]. Считается, что бор, сегрегирующий по границам исходных аустенитных зерен снижает скорость зернограницной диффузии, а так же замещая углерод в фазе $M_{23}(B,C)_6$, понижает межфазную энергию частиц, тем самым повышает устойчивость к коагуляции при долговременном старении и ползучести [45].

Для оценки влияния частиц на стабильность структуры в различных зонах сварного соединения были рассчитаны тормозящие силы, от различных типов частиц, характеризующие способность частиц сдерживать межкристаллитные границы. P_z – тормозящая сила, которую обеспечивают гомогенно распределенные частицы с размером (d) и объемной долей (F_v), действующая на границу с энергией на единицу поверхности (γ), определяются как [137]:

$$P_z = \frac{3\gamma F_v}{d} \quad (6.1)$$

Для определения величины тормозящих сил, объемная доля различных типов частиц свариваемой стали 11Х9МВФБР и присадочной стали 10Х9К3В2НМАФБР были

рассчитаны в программе ThermoCalc (таблица 6.7). Полученные результаты представлены в таблице 6.8.

Таблица 6.7 – Объемная доля частиц в свариваемой и присадочной стали, рассчитанная в программе ThermoCalc с базой данных для сталей TCFE7

	Свариваемая сталь 11Х9МВФБР	Присадочная сталь 10Х9К3В2НМАФБР
Объемная доля $M_{23}(C,V)_6$, %	2,69	2,16
Объемная доля (Nb,V)(C,N), %	0,39	0,09
Объемная доля $Fe_2(W,Mo)$, %	0,57	0,96

Анализ изменения размеров различных типов частиц с учетом их объемной доли в зависимости от длительности ползучести (таблица 3.4) показал, что в зоне термического влияния существенную тормозящую силу оказывают частицы карбонитридов (Nb,V)(C,N) и карбида $M_{23}C_6$. Установлено, что в зоне сплавления, несмотря на маленький размер ~50 нм, частицы карбонитридов (Nb,V)(C,N) оказывают сравнительно низкие тормозящие силы из-за их небольшой объемной доли в присадочной стали 10Х9К3В2НМАФБР. Эта микроструктурная особенность возникает из-за низкого содержания азота в данной стали. Особую роль в стабильности микроструктуры при ползучести в зоне сплавления играют частицы фазы $Fe_2(W,Mo)$. Из-за их большой объемной доли и относительно высокой стойкости к коагуляции в зоне сплавления тормозящие силы от частиц этой фазы превышают тормозящие силы от частиц карбонитридов (Nb,V)(C,N) даже после ползучести в течение 1375 часов. Более высокая объемная доля частиц фазы $Fe_2(W,Mo)$ в зоне сплавления объясняется повышенным содержанием вольфрама в присадочной стали 10Х9К3В2НМАФБР. Наиболее важными частицами, сдерживающими миграцию границ, как в зоне сплавления, так и в зоне термического влияния, являются частицы карбида $M_{23}C_6$. Тормозящие силы от частиц этой фазы во всех исследуемых состояниях превышают сумму тормозящих сил от частиц карбонитридов (Nb,V)(C,N) и фазы $Fe_2(W,Mo)$ (таблица 6.8).

Таблица 6.8 – Изменение тормозящих сил от различных типов частиц в различных зонах исследуемого сварного соединения после испытаний на ползучесть

	140 МПа, 26 ч.			120 МПа, 120 ч.			100 МПа, 1375 ч.		
	Захват	ЗТВ	Зона сплавления	Захват	ЗТВ	Зона сплавления	Захват	ЗТВ	Зона сплавления
Pz ($M_{23}C_6$), МПа	0,098	0,076	0,104	0,085	0,074	0,101	0,072	0,065	0,094
Pz (MX), МПа	0,032	0,030	0,010	0,032	0,029	0,010	0,030	0,027	0,009
Pz $Fe_2(W,Mo)$, МПа	0,013	0,011	0,034	0,011	0,009	0,030	0,007	0,007	0,019
Сумма Pz	0,143	0,117	0,148	0,128	0,112	0,141	0,109	0,099	0,122

В зоне термического влияния изменение размера частиц в результате укрупнения оказывает существенное влияние на тормозящие силы. При больших временах выдержки резко возрастает роль частиц фазы карбонитридов $(Nb,V)(C,N)$ в обеспечении стабильности структуры. Выделение частиц фазы Лавеса в зоне термического влияния при ползучести приводит к возникновению добавочной тормозящей силы, величина которой приблизительно в 3 раза меньше, чем величина тормозящей силы от карбонитридов $(Nb,V)(C,N)$ (таблица 3.4).

Изменения суммарной тормозящей силы, полученной сложением тормозящих сил от частиц различных типов, рассчитанной для зоны сплавления и для зоны термического влияния в отдельности представлены на Рисунке 6.18.

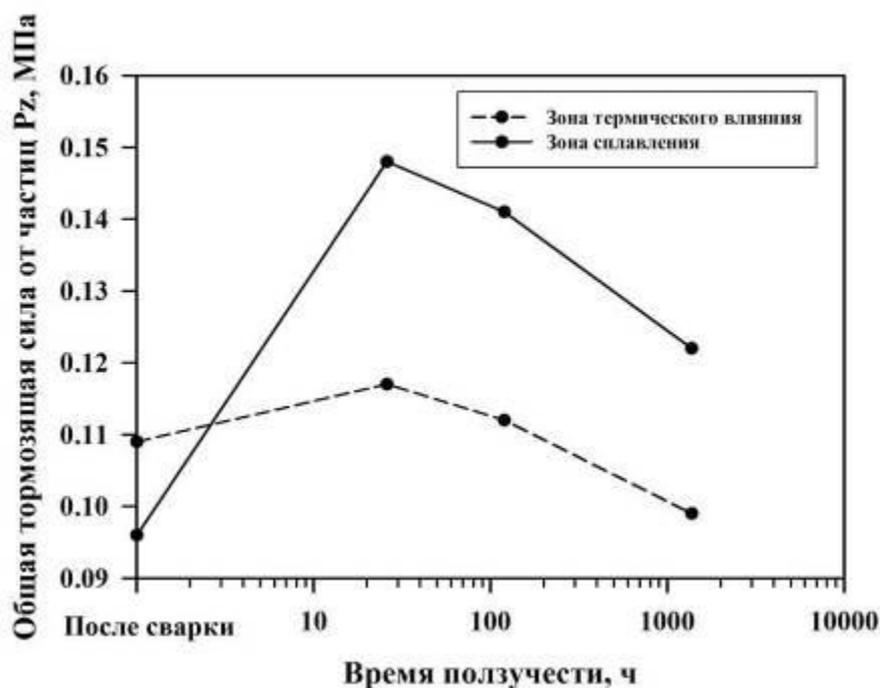


Рисунок 6.18 – Изменения суммарной тормозящей силы P_z в зоне термического влияния и в зоне сплавления исследуемого сварного соединения после испытаний на длительную прочность при температуре 650°C

Видно, что в состоянии после сварки микроструктура в зоне термического влияния обладает большей стабильностью, чем микроструктура в зоне сплавления. Это связано с большой объемной долей частиц карбонитридов $(\text{Nb}, \text{V})(\text{C}, \text{N})$. Однако выделение дисперсных частиц фазы Лавеса в процессе ползучести существенно повышает величину тормозящих сил в зоне сплавления исследуемого сварного соединения. Высокое общее значение тормозящих сил в зоне сплавления связано не только с дополнительным выделением частиц фазы Лавеса, но и с высокой стойкости к укрупнению частиц M_{23}C_6 . Соответственно, основным требованием к микроструктурному дизайну сварочной стали является обеспечение высокой устойчивости частиц карбидов M_{23}C_6 и фазы Лавеса к укрупнению.

Для общей оценки разупрочнения свариваемой стали 11X9MBФБР и присадочной стали 10X9K3B2HMAФБР была исследована твердость в различных зонах сварного соединения, результаты измерений приведены в таблице 6.9.

Таблица 6.9 – Изменение твердости в различных зонах исследуемого сварного соединения после испытаний на длительную прочность при 650°C

	Твёрдость основного металла в захвате, HV	Твёрдость в ЗТВ, HV	Твёрдость в зоне сплавления, HV
Исходное состояние после сварки	242	239	297
Ползучесть 140 МПа, 26 ч.	251	240	315
Ползучесть 120 МПа, 120 ч.	238	223	303
Ползучесть 100 МПа, 1375 ч.	221	191	263

В исходном состоянии после сварки и последующего отпуска при температуре 760°C в течение 2-х часов твердость в зоне основного металла, зоне термического влияния и в зоне сплавления составляла 242, 239 и 297 HV соответственно. После испытаний на ползучесть при напряжении 140 МПа, длительностью 26 ч, твердость свариваемого металла в области рабочей части и в области захвата остается приблизительно одинаковой, а в зоне сплавления наблюдается её увеличение до 315 HV. При переходе к более длительным испытаниям на ползучесть при напряжениях 120 и 100 МПа наблюдается снижение значений твердости во всех исследуемых зонах сварного соединения.

Результаты исследования микроструктуры позволяют предположить, что повышение твердости в зоне сплавления после краткосрочных испытаний на ползучесть вызвано дополнительным дисперсионным упрочнением от частиц фазы Лавеса. В зоне термического влияния, при ползучести, фаза $Fe_2(W,Mo)$ выделяется в виде крупных частиц, которые оказывают меньшее дисперсионное упрочнение, которое компенсируется процессами разупрочнения, что объясняет сохранение исходных значений твердости при краткосрочных испытаниях на ползучесть. Дальнейшее уменьшение твердости в зоне сплавления и в зоне термического влияния с увеличением времени ползучести связано с процессами деградации микроструктуры, а именно с укрупнением реек/субзерен, укрупнением частиц вторых фаз и постепенным снижением плотности дислокаций.

Следует отметить, что снижение твердости в зоне термического влияния при ползучести происходит более интенсивно, что является следствием более выраженного укрупнения частиц в стали 11Х9МВФБР по сравнению со сталью 10Х9К3В2НМАФБР.

Выводы по главе 6:

1. Применение аргодуговой сварки с подогревом свариваемых листов из стали 11Х9МВФБР с использованием присадочной проволоки из стали 10Х9К3В2НМАФБР с послесварочной термической обработкой позволяет получать структурно однородные сварные соединения без образования горячих и холодных трещин.
2. Микроструктура стали во всех зонах сварного соединения представлена трооститом отпуска, а фазовый состав включает частицы карбида $M_{23}C_6$ и карбонитриды $(V,Nb)(C,N)$.
3. Сварное соединение стали 11Х9МВФБР, полученное с использованием присадочной проволоки из стали 10Х9К3В2НМАФБР при комнатной температуре демонстрирует высокое значение прочностных характеристик не менее 90% от прочности стали 11Х9МВФБР.
4. Повышенное сопротивление ползучести сварного соединения в зоне сплавления объясняется высокой дисперсностью и низкой скоростью укрупнения частиц вторых фаз в металле шва.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы было установлено влияние термической обработки и ползучести на механические свойства и микроструктурные изменения в стали с пониженным содержанием азота и повышенным содержанием бора. Основные выводы по результатам работы:

1. В стали 10X9K3B2HMAФБР с 120 ppm бора и 70 ppm азота с увеличением температуры отпуска от 350 до 750°C реализуется следующая последовательность выделения карбидов железа и хрома: Мартенсит → M_3C → $M_{23}C_6$ пластинчатый → $M_{23}C_6$ глобулярный

Формирование пластинчатого карбида $M_{23}C_6$ при температуре отпуска 500°C приводит к охрупчиванию стали. Замена пластинчатого карбида $M_{23}C_6$ на глобулярный $M_{23}C_6$ при $T_{отп} \geq 650^\circ C$ и формирование частиц $(V,Nb)(C,N)$ при $T_{отп}=750^\circ C$ сопровождается изменением механизма разрушения с хрупкого на вязкий и увеличением ударной вязкости до 244 Дж/см². Частицы $(Nb,V)(C,N)$ после высокотемпературного отпуска характеризуются широким распределением Nb/V. Удельный объем карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов $M(C,N)$, выделившихся при отпуске при 750°C, длительностью 3 ч. существенно меньше термодинамически равновесных величин.

2. В процессе длительного старения и ползучести при 650°C происходит выделение частиц фазы $(Fe,Cr)_2(W,Mo)$, преимущественно по границам рек и блоков. Частицы $(Fe,Cr)_2(W,Mo)$ характеризуются относительно высокой скоростью укрупнения с экспонентой роста ~2. Влияние деформации на укрупнение данных частиц находится в пределах погрешности измерений. Выделение зернограницных частиц $(Fe,Cr)_2(W,Mo)$ упрочняет сталь на переходной стадии и приводит к снижению минимальной скорости ползучести, особенно в условиях кратковременных испытаний, тогда как рост и растворение данных частиц по границам рек и блоков при длительной ползучести приводит к изменению зависимости приложенных напряжений от времени до разрушения и уменьшению показателя n в степенном законе ползучести с 13 до 6.

3. На переходной стадии ползучести происходит довыделение частиц карбида $M_{23}C_6$, в основном, на существующих после отпуска частицах. Деформация приводит к увеличению скорости укрупнения данных частиц, несмотря на то, что рациональные ориентационные соотношения $M_{23}C_6$ /феррит сохраняются при ползучести. Растворение

частиц, располагающихся по границам реек, на стадии переходной и установившейся ползучести коррелирует с переходом от кратковременной к длительной ползучести.

4. При ползучести длительностью более $\sim 5 \cdot 10^3$ часов происходит полное двухфазное разделение частиц карбонитридов МХ на частицы обогащенные Nb и V. При длительной ползучести, под воздействием деформации происходит образование частиц Z-фазы. Частицы карбонитридов МХ характеризуются низкой склонностью к укрупнению с экспонентой роста ~ 18 , при этом деформация не оказывает значительного влияния на скорость укрупнения данных частиц.

5. Сварное соединение стали 11Х9МВФБР, полученное с использованием присадочной проволоки из стали 10Х9К3В2НМАФБР при комнатной температуре демонстрирует высокое значение прочностных характеристик на уровне 90% и выше от прочности стали 11Х9МВФБР. Повышенное сопротивление ползучести сварного соединения в зоне сплавления объясняется высокой дисперсностью и низкой скоростью укрупнения частиц вторых фаз в металле шва.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК:

1. Fedorova, I., Kostka, A., **Tkachev, E.**, Belyakov, A., & Kaibyshev, R. Tempering behavior of a low nitrogen boron-added 9% Cr steel // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Т. 662. – С. 443-455.
2. Fedoseeva, A., **Tkachev, E.**, Dudko, V., Dudova, N., & Kaibyshev, R. Effect of alloying on interfacial energy of precipitation/matrix in high-chromium martensitic steels // *Journal of Materials Science*. – 2017. – Т. 52. – №. 8. – С. 4197-4209.
3. **Tkachev, E.**, Odnobokova, M., Kipelova, A., Belyakov, A., & Kaibyshev, R. Effect of tempering on microstructure and creep properties of P911 steel // *Materials Science Forum*. – Trans Tech Publications, 2017. – Т. 879. – С. 1963-1968.
4. **Tkachev E.**, Belyakov A., Kaibyshev R. Creep behavior and microstructural evolution of a 9% Cr steel with high B and low N contents // *Materials Science and Engineering: A*. – 2018. – Т. 725. – С. 228-241.
5. **Tkachev E.**, Belyakov A. Microstructure and mechanical properties of a modified P911-type steel weld joint // *AIP Conference Proceedings*. 2018. (2051). С. 020307.
6. **Tkachev E.**, Belyakov A. Effect of tempering on microstructure and mechanical properties of a Ta-added 9% Cr steel with high B and low N contents // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2019. – Т. 525. – №. 1. – С. 012049.
7. **Tkachev E.**, Belyakov A., Kaibyshev R. Creep strength breakdown and microstructure in a 9% Cr steel with high B and low N contents // *Materials Science and Engineering: A*. – 2020. – Т. 772. – С. 138821.
8. **Ткачѳв Е. С.**, Беѳяков А. Н. Стабильность дислокационной структуры жаропрочной стали 10Х9К3В2МФБР в процессе ползучести при температуре 650° С // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. – 2016. – Т. 21. – №. 3.
9. **Ткачѳв Е. С.**, Беѳяков А. Н., Кайбышев Р.О. Роль деформации в коагуляции частиц карбида $M_{23}C_6$ в 9%Cr стали // *Физика Металлов и Металловедение* – 2020. – Т. 121. – №. 8 – С. 884-891.

Патенты:

Патент РФ № RU 2655496. Жаропрочная сталь мартенситного класса / Федосеева А. Э., Кайбышев Р. О., **Ткачѳв Е. С.**, Мишнев Р. В., Дудко В. А., Дудова Н. Р. / Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений РФ 28 мая 2018 г.

Патент РФ № RU 2688017. Способ термомеханической обработки жаропрочной стали мартенситного класса/ Кайбышев Р.О., Дудова Н. Р., Дудко В.А., Федосеева А.Э., Мишнев Р.В., **Ткачѳв Е.С.** / Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений РФ 17 мая 2019 г.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ланская К. А. Высокохромистые жаропрочные стали. – Металлургия, 1976.
2. Кайбышев Р. О., Скоробогатых В. Н., Щенкова И. А. Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства // Физика металлов и металловедение. – 2010. – Т. 109. – №. 2. – С. 200-215.
3. Abe F., Kern T.U., Viswanathan R. Creep-Resistant Steels // Creep-Resistant Steels. 2008. 1-678 p.
4. Abe F. Progress in Creep-Resistant Steels for High Efficiency Coal-Fired Power Plants // J. Press. Vessel Technol. 2016. Vol. 138, № 4. P. 040804.
5. Abe F. Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants // Science and Technology of Advanced Materials. 2008. Vol. 9, № 1.
6. Ghassemi Armaki H., Chen R., Maruyama K., и др. Premature creep failure in strength enhanced high Cr ferritic steels caused by static recovery of tempered martensite lath structures // Materials Science and Engineering A. 2010. № 24-25 (527). С. 6581–6588.
7. Maruyama K., Sawada K., Koike J. Strengthening Mechanisms of Creep Resistant Tempered Martensitic Steel // ISIJ International. 2001. № 6 (41). С. 641–653.
8. Tan L., Hoelzer D.T., Busby J.T., и др. Microstructure control for high strength 9Cr ferritic-martensitic steels // Journal of Nuclear Materials. 2012. № 1-3 (422). С. 45–50.
9. Mitsuhashi M., Yamasaki S., Miake M., и др. Creep strengthening by lath boundaries in 9Cr ferritic heat-resistant steel // Philosophical Magazine Letters. 2016. № 2 (96). С. 76–83.
10. Дудко В. А., Беляков А. Н., Кайбышев Р. О. Причины высокого сопротивления ползучести современных высокохромистых сталей мартенситного класса // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное унитарное предприятие Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр Наука, 2015. – Т. 464. – №. 1. – С. 47-47.

11. Kostka A., Tak K.G., Hellmig R.J., и др. On the contribution of carbides and micrograin boundaries to the creep strength of tempered martensite ferritic steels // *Acta Materialia*. 2007. № 2 (55). С. 539–550.
12. Payton E.J., Aghajani A., Otto F., и др. On the nature of internal interfaces in a tempered martensite ferritic steel and their evolution during long-term creep // *Scripta Materialia*. 2012. № 12 (66). С. 1045–1048.
13. Isik M.I., Kostka A., Eggeler G. On the nucleation of Laves phase particles during high-temperature exposure and creep of tempered martensite ferritic steels // *Acta Materialia*. 2014. (81). С. 230–240.
14. Li Q. Precipitation of Fe₂W laves phase and modeling of its direct influence on the strength of a 12Cr-2W steel // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2006. № 1 (37). С. 89–97.
15. Klein S., Nabiran N., Weber S., и др. Influence of formation and coarsening of the laves phase on the mechanical properties of heat-resistant ferritic steels // *Steel Research International*. 2014. № 5 (85). С. 851–862.
16. Prat O., Garcia J., Rojas D., и др. The role of Laves phase on microstructure evolution and creep strength of novel 9%Cr heat resistant steels // *Intermetallics*. 2013. (32). С. 362–372.
17. Booker G.R. Contribution of Tungsten to Microstructure Stabilization and Improvement of Creep Resistance in Simple 9Cr-W Steels // *Key Engineering Materials*. 2009. (171-174). С. 395–402.
18. Abe F., Araki H., Noda T. The effect of tungsten on dislocation recovery and precipitation behavior of low-activation martensitic 9Cr steels // *Metallurgical Transactions A*. 1991. № 10 (22). С. 2225–2235.
19. Lee B.J. On the stability of Cr carbides // *Calphad*. 1992. № 2 (16). С. 121–149.
20. Yamada K., Igarashi M., Muneki S., и др. Effect of Co Addition on Microstructure in High Cr Ferritic Steels // *ISIJ International*. 2008. № 9 (43). С. 1438–1443.
21. Lu Q., Xu W., Zwaag S. van der The Computational Design of W and Co-Containing Creep-Resistant Steels with Barely Coarsening Laves Phase and M₂₃C₆ as the Strengthening Precipitates // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2014. № 13 (45). С. 6067–6074.

22. Gustafson Å., Ågren J. Possible Effect of Co on Coarsening of $M_{23}C_6$ Carbide and Orowan Stress in a 9% Cr Steel. // *ISIJ International*. 2008. № 4 (41). С. 356–360.
23. Ukai S., Ohtsuka S. Nano-mesoscopic Structure Control in 9Cr-ODS Ferritic-martensitic Steels // *Materia Japan*. 2011. № 9 (44). С. 749–756.
24. Scattergood R.O., Bacon D.J. The Orowan mechanism in anisotropic crystals // *Philosophical Magazine*. 1975. № 1 (31). С. 179–198.
25. Глезер А.М. и др. Основы пластической деформации наноструктурных материалов // Москва:ФИЗМАТЛИТ, 2016, 304 с.
26. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // *Успехи физических наук*. - 209, -Т. 179, №4. –С. 337.
27. Malik L., Lund J.A. A study of strengthening mechanisms in tempered martensite from a medium carbon steel // *Metallurgical Transactions*. 1972. № 6 (3). С. 1403–1406.
28. Pešička J., Kužel R., Dronhofer A., и др. The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels // *Acta Materialia*. 2003. № 16 (51). С. 4847–4862.
29. Gustafson Å., Ågren J. Possible Effect of Co on Coarsening of $M_{23}C_6$ Carbide and Orowan Stress in a 9% Cr Steel. // *ISIJ International*. 2008. № 4 (41). С. 356–360.
30. Гарофало Ф. Законы ползучести и длительной прочности металлов и сплавов //М.: Металлургия. – 1968.
31. Yadav S.D., Sonderegger B., Stracey M., и др. Modelling the creep behaviour of tempered martensitic steel based on a hybrid approach // *Materials Science and Engineering A*. 2016. (662). С. 330–341.
32. Choudhary B.K., Isaac Samuel E. Creep behaviour of modified 9Cr-1Mo ferritic steel // *Journal of Nuclear Materials*. 2011. № 1 (412). С. 82–89.
33. Agamennone R., Blum W., Gupta C., и др. Evolution of microstructure and deformation resistance in creep of tempered martensitic 9-12%Cr-2%W-5%Co steels // *Acta Materialia*. 2006. № 11 (54). С. 3003–3014.

34. Xiao B., Xu L., Zhao L., и др. Deformation-mechanism-based creep model and damage mechanism of G115 steel over a wide stress range // *Materials Science and Engineering A*. 2019. (743). С. 280–293.
35. Sherby O.D., Burke P.M. Mechanical behavior of crystalline solids at elevated temperature // *Progress in Materials Science*. 2003. (13). С. 323–390.
36. Sawada K., Taneike M., Kimura K., и др. In situ observation of recovery of lath structure in 9% chromium creep resistant steel // *Materials Science and Technology*. 2003. № 6 (19). С. 739–742.
37. Abe F., Nakazawa S., Araki H., и др. The role of microstructural instability on creep behavior of a martensitic 9Cr-2W steel // *Metallurgical Transactions A*. 1992. № 2 (23). С. 469–477.
38. Sawada K., Maruyama K., Hasegawa Y., и др. Creep Life Assessment of High Chromium Ferritic Steels by Recovery of Martensitic Lath Structure // *Key Engineering Materials*. 2009. (171-174). С. 109–114.
39. Ashby The interaction of crystal boundaries with second phase particles // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1969. № 413 (245). С. 420.
40. Arzt E. Creep of dispersion strengthened materials. A critical assessment // *Res mechanica*. 1990. Т. 31. № 4. 399–453 с.
41. Mishnev R., Dudova N., Kaibyshev R. On the origin of the superior long-term creep resistance of a 10% Cr steel // *Materials Science and Engineering A*. 2018. (713). С. 161–173.
42. Manohar P.A., Ferry M., Chandra T. Five Decades of the Zener Equation. // *ISIJ International*. 2008. № 9 (38). С. 913–924.
43. Nes E., Ryum N., Hunderi O. On the Zener drag // *Acta Metallurgica*. 1985. № 1 (33). С. 11–22.
44. Zarandi F., Yue S. Effect of boron on the hot ductility of the Nb-microalloyed steel in austenite region // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2006. № 7 (37). С. 2316–2320.
45. Sahara R., Matsunaga T., Hongo H., и др. Theoretical Investigation of Stabilizing Mechanism by Boron in Body-Centered Cubic Iron Through (Fe,Cr)₂₃(C,B)₆Precipitates //

Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2016. № 5 (47). С. 2487–2497.

46. Abe F., Tabuchi M., Kondo M., и др. Suppression of Type IV fracture and improvement of creep strength of 9Cr steel welded joints by boron addition // International Journal of Pressure Vessels and Piping. 2007. № 1-2 (84). С. 44–52.

47. Abe F. Effect of boron on microstructure and creep strength of advanced ferritic power plant steels 2011. 94–99 с.

48. Abe F., Tabuchi M., Tsukamoto S. Mechanisms for boron effect on microstructure and creep strength of ferritic power plant steels // Energy Materials. 2012. № 4 (4). С. 166–174.

49. Li L., MacLachlan R., Jepson M.A.E., и др. Microstructural evolution of boron nitride particles in advanced 9Cr power plant steels // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2013. № 7 (44). С. 3411–3418.

50. Fedoseeva A., Dudova N., Kaibyshev R. Creep strength breakdown and microstructure evolution in a 3%Co modified P92 steel // Materials Science and Engineering A. 2016. (654). С. 1–12.

51. Strang A., Vodarek V. Z phase formation in martensitic 12CrMoVNb steel // Materials Science and Technology. 1996. № 7 (12). С. 552–556.

52. Cipolla L., Danielsen H.K., Venditti D., и др. Conversion of MX nitrides to Z-phase in a martensitic 12% Cr steel // Acta Materialia. 2010. № 2 (58). С. 669–679.

53. Sawada K., Suzuki K., Kushima H., и др. Effect of tempering temperature on Z-phase formation and creep strength in 9Cr-1Mo-V-Nb-N steel // Materials Science and Engineering A. 2008. № 1-2 (480). С. 558–563.

54. Danielsen H.K., Hald J. Influence of Z-phase on Long-term Creep Stability of Martensitic 9 to 12% Cr Steels // VGB powertech. 2009. (89). С. 68–73.

55. Kocer C., Abe T., Soon A. The Z-phase in 9-12% Cr ferritic steels: A phase stability analysis // Materials Science and Engineering A. 2009. № 1-2 (505). С. 1–5.

56. Sawada K., Kushima H., Tabuchi M., и др. Microstructural degradation of Gr.91 steel during creep under low stress // Materials Science and Engineering A. 2011. № 16-17 (528). С. 5511–5518.

57. Danielsen H.K., Hald J. Behaviour of Z phase in 9–12%Cr steels // *Energy Materials*. 2006. № 1 (1). С. 49–57.
58. Di Gianfrancesco, A., Cipolla, L., Cirilli, F., Cumino, G. Microstructural stability and creep data assessment of Tenaris Grades 91 and 911 // *Proceedings of 1 th International Conference Super-High Strength Steels*. 2005. С. 2-4.
59. Sawada K., Taneike M., Kimura K., и др. Effect of Nitrogen Content on Microstructural Aspects and Creep Behavior in Extremely Low Carbon 9Cr Heat-resistant Steel // *ISIJ International*. 2008. № 7 (44). С. 1243–1249.
60. *Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю. ГОСТ 9012-59*. Москва: Издательство стандартов, 1984. 39 с.
61. *Металлы. Методы испытаний на растяжение. ГОСТ 1497-84*. Москва: Издательство стандартов, 1986. 22 с.
62. *Металлы. Методы испытаний на растяжение при повышенных температурах. ГОСТ 9651-84*. Москва: Издательство стандартов, 1986. 22 с.
63. *Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах. ГОСТ 9454-78*. Москва: Издательство стандартов, 1994. 11 с.
64. *Металлы. Метод испытания на ползучесть. ГОСТ 3248-81*. Москва: Издательство стандартов, 1982. 11 с.
65. *Металлы. Метод испытания на длительную прочность. ГОСТ 10145-81*. Москва: Издательство стандартов, 1982. 13 с.
66. Fedorova I., Kostka A., Tkachev E., и др. Tempering behavior of a low nitrogen boron-added 9%Cr steel // *Materials Science and Engineering A*. 2016. (662). С. 443–455.
67. Салтыков А. И. *Стереометрическая металлография (стереология металлических материалов)*. – 1976.
68. Mayr P., Palmer T.A., Elmer J.W., и др. Formation of delta ferrite in 9 Wt Pct Cr steel investigated by in-situ x-ray diffraction using synchrotron radiation // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2010. № 10 (41). С. 2462–2465.

69. Knežević V., Balun J., Sauthoff G., и др. Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650 °C with supporting thermodynamic modelling // *Materials Science and Engineering A*. 2008. № 1-2 (477). С. 334–343.
70. Dudova N., Kaibyshev R. On the Precipitation Sequence in a 10%Cr Steel under Tempering // *ISIJ International*. 2011. № 5 (51). С. 826–831.
71. Kipelova A.Y., Belyakov A.N., Skorobogatykh V.N., и др. Tempering-induced structural changes in steel 10Kh9K3V1M1FBR and their effect on the mechanical properties 2010. 100–110 с.
72. Bhadeshia H., Honeycombe R. *Steels: microstructure and properties*. – Butterworth-Heinemann, 2017.
73. Krauss G. Deformation and fracture in martensitic carbon steels tempered at low temperatures // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2001. Т. 32. № 4. 861–877 с.
74. Fedoseeva A., Dudova N., Kaibyshev R. Effect of Tungsten on a Dispersion of M(C,N) Carbonitrides in 9 % Cr Steels Under Creep Conditions // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2016. № 2 (69). С. 211–215.
75. Kimura, K., Sawada, K., Kushima, H., Kubo, K. Effect of stress on the creep deformation of ASME Grade P92/T92 steels // *International Journal of Materials Research*. – 2008. – Т. 99. – №. 4. – С. 395-401.
76. Sauzay M. Modelling of the evolution of micro-grain misorientations during creep of tempered martensite ferritic steels // *Materials Science and Engineering A*. 2009. № C (510-511). С. 74–80.
77. Ткачев Е. С., Беляков А. Н. Стабильность дислокационной структуры жаропрочной стали 10Х9К3В2МФБР в процессе ползучести при температуре 650° с // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. – 2016. – Т. 21. – №. 3.
78. Никитин И. С., Федосеева А. Э. Закономерности изменений структуры высокохромистой мартенситной стали при ползучести при 600° С // *VII Международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов"*. – 2017. – С. 258-259.

79. Abe F. Coarsening behavior of lath and its effect on creep rates in tempered martensitic 9Cr–W steels // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Т. 387. – С. 565–569.
80. Mishnev R., Dudova N., Fedoseeva A., и др. Microstructural aspects of superior creep resistance of a 10%Cr martensitic steel // *Materials Science and Engineering A*. 2016. (678). С. 178–189.
81. Isik M.I., Kostka A., Yardley V.A., и др. The nucleation of Mo-rich Laves phase particles adjacent to M₂₃C₆ micrograin boundary carbides in 12% Cr tempered martensite ferritic steels // *Acta Materialia*. 2015. (90). С. 94–104.
82. Fedoseeva A., Dudova N., Glatzel U., и др. Effect of W on tempering behaviour of a 3 %Co modified P92 steel // *Journal of Materials Science*. 2016. № 20 (51). С. 9424–9439.
83. Zhang X.Z., Wu X.J., Liu R., и др. Influence of Laves phase on creep strength of modified 9Cr-1Mo steel // *Materials Science and Engineering A*. 2017. (706). С. 279–286.
84. Maddi L., Deshmukh G.S., Ballal A.R., и др. Effect of Laves phase on the creep rupture properties of P92 steel // *Materials Science and Engineering A*. 2016. (668). С. 215–223.
85. Abe F. Effect of fine precipitation and subsequent coarsening of Fe₂W laves phase on the creep deformation behavior of tempered martensitic 9Cr-W steels // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2005. № 2 (36 A). С. 321–332.
86. Fedorova I., Belyakov A., Kozlov P., и др. Laves-phase precipitates in a low-carbon 9% Cr martensitic steel during aging and creep at 923K // *Materials Science and Engineering A*. 2014. (615). С. 153–163.
87. Wang H., Yan W., Zwaag S. van, и др. On the 650 °C thermostability of 9–12Cr heat resistant steels containing different precipitates // *Acta Materialia*. 2017. (134). С. 143–154.
88. Пуарье Ж. П. Высокотемпературная пластичность кристаллических тел // *Металлургия*. – 1982. – Т. 272. – С. 4.
89. Godec M., Balantič D.A.S. Coarsening behaviour of M₂₃C₆ carbides in creep-resistant steel exposed to high temperatures // *Scientific Reports*. 2016. (6). С. 1–7.
90. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. – 2009.

91. Shen Y.Z., Ji B., Zhou X.L., и др. M₅C₂ carbides in a high-chromium ferritic/martensitic steel // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2014. № 7 (45). С. 2950–2962.
92. Dudko V., Belyakov A., Kaibyshev R. Origin of Threshold Stresses in a P92-type Steel // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2016. № 2 (69). С. 223–227.
93. Abe F. Coarsening behavior of lath and its effect on creep rates in tempered martensitic 9Cr-W steels // *Materials Science and Engineering A*. 2004. № 1-2 SPEC. ISS. (387-389). С. 565–569.
94. Kassner M.E., Pérez-Prado M.T. Five-power-law creep in single phase metals and alloys // *Prog. Mater. Sci.* 2000. Т. 45. № 1. С. 1–102.
95. Abe F. Creep Behavior, Deformation Mechanisms, and Creep Life of Mod.9Cr-1Mo Steel // *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 2015. Т. 46. № 12. С. 5610–5625.
96. Vanaja J., Laha K., Mathew M.D. Effect of tungsten on primary creep deformation and minimum creep rate of reduced activation ferritic-martensitic steel // *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 2014. Т. 45. № 11. С. 5076–5084.
97. Xiao B. и др. Transient creep behavior of a novel tempered martensite ferritic steel G115 // *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Т. 716. С. 284–295.
98. Liu Y. и др. Precipitation Behavior in the Heat-Affected Zone of Boron-Added 9Cr-3W-3Co Steel During Post-Weld Heat Treatment and Creep Deformation // *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 2015.
99. Vanaja J., Laha K. Assessment of Tungsten Content on Tertiary Creep Deformation Behavior of Reduced Activation Ferritic–Martensitic Steel // *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 2015. Т. 46. № 10. С. 4669–4679.
100. Voorhees P.W. The theory of Ostwald ripening // *J. Stat. Phys.* 1985. Т. 38. № 1-2. С. 231–252.
101. Fedoseeva A. и др. Strain-induced Z-phase formation in a 9% Cr-3% Co martensitic steel during creep at elevated temperature // *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Т. 724. С. 29–36.
102. H. Semba and F. Abe. Alloy design and creep strength of advanced 9%Cr USC boiler steels containing high concentration of boron // *Energy Mater.* 2006. Т. 1. № 4. С. 238–244.

103. Tkachev E., Belyakov A., Kaibyshev R. Creep strength breakdown and microstructure in a 9%Cr steel with high B and low N contents // Mater. Sci. Eng. A. 2020. T. 772. C. 138821.
104. Tkachev E., Belyakov A., Kaibyshev R. Creep behavior and microstructural evolution of a 9%Cr steel with high B and low N contents // Mater. Sci. Eng. A. 2018. T. 725. C. 228–241.
105. Fedoseeva A.E., Dudova N.R., Kaibyshev R.O. Effect of stresses on the structural changes in high-chromium steel upon creep // Phys. Met. Metallogr. 2017. T. 118. № 6. C. 591–600.
106. Fedoseeva A., Dudova N., Kaibyshev R. Creep strength breakdown and microstructure evolution in a 3%Co modified P92 steel // Mater. Sci. Eng. A. 2016. T. 654. C. 1–12.
107. Dudova N., Mishnev R., Kaibyshev R. Creep behavior of a 10%Cr heat-resistant martensitic steel with low nitrogen and high boron contents at 650 °C // Mater. Sci. Eng. A. 2019. T. 766. C. 138353.
108. Borisova Y.I. и др. Microstructural changes in cast martensitic steel after creep at 620°C // Phys. Met. Metallogr. 2017. T. 118. № 10.
109. Kipelova A., Belyakov A., Kaibyshev R. The crystallography of M₂₃C₆carbides in a martensitic 9% Cr steel after tempering, aging and creep // Philos. Mag. 2013. T. 93. № 18. C. 2259–2268.
110. Deschamps A., Livet F., Bréchet Y. Influence of predeformation on ageing in an Al-Zn-Mg alloy-I. Microstructure evolution and mechanical properties // Acta Mater. 1998. T. 47. № 1. C. 281–292.
111. Nakajima T. и др. Strain Enhanced Growth of Precipitates during Creep of T91 // Mater. Trans. 2003. T. 44. № 9. C. 1802–1808.
112. Лифшиц И. М., Слезов В. В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // ЖЭТФ, 1958. Т. 35. № 2. С. 479.
113. Лифшиц И. М., Слезов В. В. К теории коалесценции твердых растворов //ФТТ, 1959. Т. 1. С. 1401-1410.
114. Ardell A. J. On the coarsening of grain boundary precipitates //Acta Metal. 1972. Т. 20. № 4. С. 601-609.
115. Венгреневич, Р. Д., Москалюк, А. В., Ярема, С. В. Оствальдовское созревание в условиях смешанного типа диффузии // ФТТ. 2007. Т. 49 № 1. С. 13-18.

116. Кондратьев, В. В., Устюгов, Ю. М. Кинетика распада пересыщенных твердых растворов при различных механизмах массопереноса. I. Стадия коалесценции // ФММ. 1993. Т. 76. № 5. С. 40-50.
117. Устюгов, Ю. М. Распад пересыщенных твердых растворов на стадии коалесценции в условиях перехода от дислокационно-контролируемой к объемной диффузии // ФММ. 2007. Т. 104. № 5. С. 471-478.
118. Fedoseeva A. и др. Effect of alloying on interfacial energy of precipitation/matrix in high-chromium martensitic steels // J. Mater. Sci. 2017. Т. 52. № 8. С. 4197–4209.
119. Mehrer H., Lübbehusen M. Self-Diffusion along Dislocations and in the Lattice of alpha-Iron // Defect Diffus. Forum. 1990. Т. 66-69. С. 591–604.
120. Kaibyshev R. и др. Effect of Ni and Mn on the Creep Behaviour of 9 and 10 %Cr Steels with Low N and High B // Trans. Indian Inst. Met. 2016. Т. 69. № 2. С. 203–210.
121. Inoue J., Sadeghi A., Koseki T. Slip band formation at free surface of lath martensite in low carbon steel // Acta Mater. 2019. Т. 165. С. 129–141.
122. Na H. и др. Crystallographic and microstructural studies of lath martensitic steel during tensile deformation // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. , 2014. С. 5029–5043.
123. Porter D.A., Easterling K.E., Sherif M.Y. Phase transformations in metals and alloys, third edition. , 2009. 521 с.
124. Ghassemi-Armaki H. и др. Contribution of recovery mechanisms of microstructure during long-term creep of Gr.91 steels // J. Nucl. Mater. 2013. Т. 433. № 1-3. С. 23–29.
125. Sherby O.D., Klundt R.H., Miller A.K. Flow stress, subgrain size, and subgrain stability at elevated temperature // Metall. Trans. A. 1977. Т. 8. № 6. С. 843–850.
126. Сварные соединения. Методы определения механических свойств. ГОСТ 6996-66. Москва: Издательство стандартов, 2005. 44 с.
127. Kitani Y. и др. Improvement of HAZ toughness for high heat input welding by using boron diffusion from weld metal // Weld. World. 2007. Т. 51. № 1-2.
128. Oh D., Olson D., Frost R. The influence of boron and titanium on low-carbon steel weld metal // Weld. J. 1990. Т. 69. № 4.

129. Modassir Akhtar и др. Evolution of Microstructure during Welding Simulation of Boron Modified P91 Steel // *Phys. Met. Metallogr.* 2019. Т. 120. № 7.
130. Mohandas T., Madhusudan Reddy G., Satish Kumar B. Heat-affected zone softening in high-strength low-alloy steels // *J. Mater. Process. Technol.* 1999. Т. 88. № 1.
131. Кудрявцев А. С. и др. Анализ причин ускоренного разрушения при ползучести сварных соединений жаропрочной коррозионно-стойкой 12%-ной хромистой стали // *Физика металлов и металловедение.* – 2016. – Т. 117. – №. 6. – С. 623-623.
132. Saini N., Pandey C., Mahapatra M.M. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Dissimilar Welded Joint of P911 and P92 Steel for Subsequent PWHT and N&T Treatment // *Trans. Indian Inst. Met.* 2017. С. 1–14.
133. Spigarelli S., Quadrini E. Analysis of the creep behaviour of modified P91 (9Cr-1Mo-NbV) welds // *Mater. Des.* 2002. Т. 23. № 6.
134. Скоробогатых В. Н., Щенкова И. А., Туголуков Е. А. Длительная прочность и структурные особенности сварных соединений хромистых сталей // *Теплоэнергетика.* – 2010. – №. 1. – С. 9-14.
135. Vuherer T. и др. Microstructural investigation of the heat-affected zone of simulated welded joint of P91 steel // *Metalurgija.* 2013. Т. 52. № 3. С. 317–320.
136. Однобокова М. В. и др. Механическое поведение и хрупко-вязкий переход в высокохромистой мартенситной стали. – 2016.
137. Nes E., Ryum N., Hunderi O. On the Zener drag // *Acta Metall.* 1985. Т. 33. № 1. С. 11–22.