

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

На правах рукописи



Федосеева Александра Эдуардовна

ВЛИЯНИЕ ВОЛЬФРАМА НА СТРУКТУРУ И СОПРОТИВЛЕНИЕ
ПОЛЗУЧЕСТИ 9%Cr-3%Co СТАЛЕЙ

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

Кайбышев Р.О.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Эволюция хромистых сталей мартенситного класса	9
1.2 Принципы легирования жаропрочных сталей мартенситного класса и термическая обработка сталей	13
1.3 Ползучесть, особенности ползучести при низких напряжениях /длительных испытаниях и высоких напряжениях/краткосрочных испытаниях	19
1.4 Влияние химического состава на микроструктуру мартенситных сталей.....	26
1.5 Взаимодействие вторых фаз с дислокациями и с границами.....	29
1.5.1 Взаимодействие частиц с дислокациями. Механизм перерезания. Механизм Орована	29
1.5.2 Взаимодействие частиц с границами. Сила Зинера.....	31
1.6 Перспективы развития жаропрочных сталей	35
Постановка задач исследования	36
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	39
2.1 Материал исследования.....	39
2.2 Методика термической обработки	39
2.3 Методика дилатометрии.....	40
2.4 Методики определения механических свойств.....	40
2.4.1 Методика испытания на длительную прочность	40
2.4.2 Метод определения твердости	41
2.4.3 Методика определения ударной вязкости	41
2.4.4 Методика испытания на растяжение	42
2.5 Методы исследования структуры	42
2.5.1 Метод математического моделирования с помощью программы Thermo-Calc	42
2.5.2 Металлографический анализ.....	43
2.5.3 Электронно-микроскопический анализ.....	44
2.5.4 Методика идентификации фаз	46
ГЛАВА 3 ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ИЗУЧАЕМЫХ СТАЛЯХ ПРИ ОТПУСКЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 300 – 800°С ..	48
3.1 Результаты исследования	48
3.1.1 Микроструктура исследуемых сталей после нормализации при T=1050°С	48
3.1.2 Влияние вольфрама на положение точек фазовых переходов	50
3.1.3 Исследование фазового состава исследуемых сталей методом термодинамического моделирования.....	51
3.1.4 Изменение механических свойств сталей в процессе отпуска.....	55
3.1.5 Фрактографическое исследование сталей после отпуска при различных температурах 300-800°С после испытания на ударную вязкость.....	60
3.1.6 Микроструктура сталей после отпуска при различных температурах 300-800°С	63

3.2 Обсуждение результатов.....	73
3.2.1 Карбидные превращения.....	73
3.2.2 Стадии отпуска.....	74
3.2.3 Сегрегации атомов вольфрама.....	75
3.2.4 Связь между структурой и механическими свойствами.....	76
3.3 Краткие выводы по Главе 3.....	78

ГЛАВА 4 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СТАЛЕЙ ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ 79

4.1 Результаты исследований.....	79
4.1.1 Механические свойства при ползучести.....	79
4.1.2 Структурные изменения исследуемых сталей при ползучести.....	84
4.1.2.1 Термический возврат исследуемых сталей.....	85
4.1.2.2 Кратковременные испытания на ползучесть.....	90
4.1.2.3 Длительные испытания на ползучесть.....	94
4.2 Обсуждение результатов.....	98
4.2.1 Влияние вольфрама на эволюцию частиц вторых фаз в процессе ползучести.....	98
4.2.2 Влияние вольфрама на структурные изменения сталей после ползучести и после длительного отжига.....	110
4.2.3 Расчет сил Орована от карбонитридов МХ.....	112
4.2.4 Расчет сдерживающих сил Зинера от частиц вторых фаз.....	116
4.2.5 Причины снижения влияния вольфрама при переходе от краткосрочных испытаний к длительным.....	121
4.3 Краткие выводы по Главе 4.....	126

ГЛАВА 5 ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ПРИ НАПРЯЖЕНИИ 140 МПА..... 128

5.1 Результаты исследования.....	128
5.1.1 Разупрочнение изучаемых сталей при ползучести.....	128
5.1.2 Микроструктурные изменения в сталях.....	130
5.2 Обсуждение результатов.....	138
5.2.1 Динамический возврат и полигонизация при ползучести.....	138
5.2.2 Влияние вольфрама на разупрочнение сталей в процессе ползучести.....	148
5.3 Краткие выводы по Главе 5.....	150

ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... 152

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... 154

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основной тенденцией в развитии современной теплоэнергетической отрасли является увеличение эффективности сжигания угольного топлива и сокращение тепловых и вредных выбросов в окружающую среду. Чтобы разрешить поставленные задачи, в ряде стран в Европе, Японии и США были введены в действие около 20 блоков с суперсверхкритическими параметрами пара (температура пара 650°C, давление 35 МПа, эффективность 48–50%), работающих на угольном топливе. При этом реализуются не только экономия топлива и уменьшение транспортных расходов, но и улучшение экологических характеристик оборудования из-за уменьшения вредных выбросов и углекислого газа CO₂. Согласно концепции РАО «ЕЭС России», техническое перевооружение, расширение и новое строительство угольных ТЭС в России также должно осуществляться с применением энергоблоков с суперсверхкритическими параметрами пара, отвечающих современным требованиям по экономичности, маневренности, ресурсу и экологическим параметрам.

В связи с этим возникла необходимость комплексной разработки новых конструкционных материалов и подготовки к переходу на суперсверхкритические параметры угольных блоков. При этом основной проблемой является создание и освоение в металлургическом и машиностроительном производстве новых материалов, обладающих необходимым уровнем технологических и служебных свойств. Эта проблема может быть решена при использовании наноструктурированных жаропрочных сталей нового поколения мартенситного класса, сохраняющих жаропрочные и коррозионные свойства при экстремальных условиях воздействия высокотемпературной рабочей среды. Эти стали имеют не только высокое сопротивление ползучести, но и относительно низкую стоимость, что обеспечивает высокую эффективность их использования.

В настоящее время в РФ началась реализация ряда крупных научно-исследовательских проектов по разработке и освоению сталей мартенситного класса. Машиностроительные и металлургические предприятия РФ начинают осваивать производство этих сталей и деталей из них. Главная проблема при разработке сталей нового поколения заключается в обеспечении длительной прочности при достаточном уровне жаростойкости, вязкости разрушения, сопротивлении малоцикловой усталости и технологичности изготовления. В связи с этим актуальными являются исследования, направленные на разработку составов модифицированных сталей с использованием новых принципов легирования, изучение структуры и механических свойств новых сталей.

Повышение рабочей температуры этих сталей ограничивается падением длительной прочности при переходе от кратковременной к длительной ползучести. Кроме того, этот переход затрудняет прогнозирование допустимых напряжений для 9%Cr сталей по результатам кратковременных испытаний при высоких напряжениях. Полученные из анализа Ларсена-Миллера допустимые напряжения оказываются большими, чем экспериментальные величины. Причины перехода остаются в значительной степени не ясными, несмотря на то что совершенствование легирования 9%Cr сталей направлено на подавление этого перехода или на его смещение в сторону больших времен разрушения.

Одним из эффективных способов повышения сопротивления ползучести этих сталей является комплексное легирование такими элементами замещения как W, Mo, Co, которые позволяют уменьшить скорость диффузии и, следовательно, повысить рабочую температуру для данных сталей. Содержание W, Mo, Co сильно отличается в 9%Cr сталях, созданных в США (P91), Японии (P92) и ЕС (E911). Оптимизация содержания этих легирующих элементов является одной из основных задач совершенствования микроструктурного дизайна 9%Cr сталей, в связи с чем представляет интерес исследование сталей мартенситного класса, дополнительно легированных кобальтом (3%) с различным содержанием вольфрама (2 и 3%).

Целью диссертационной работы является установить влияние вольфрама на структуру и фазовые превращения при отпуске, длительном старении и ползучести и их связь с механическими свойствами двух сталей 9%Cr-3%Co-0,6%Mo с содержанием вольфрама 2% и 3%.

Задачи для достижения поставленной цели:

- 1 Установить влияние вольфрама на структуру и фазовые превращения в процессе нормализации и отпуска двух сталей в интервале температур 300-800°C.
- 2 Установить влияние температуры отпуска сталей с различным содержанием вольфрама на кратковременные свойства (предел текучести, временное сопротивление до разрушения, относительное удлинение) и ударную вязкость.
- 3 Выявить влияние вольфрама на структурные и фазовые превращения в процессе длительного старения и ползучести при температуре 650°C и различных приложенных напряжениях.
- 4 Установить природу перехода от кратковременной к длительной ползучести в сталях с различным содержанием вольфрама и определить на основе полученных результатов оптимальное содержание вольфрама в жаропрочных сталях мартенситного класса.

Научная новизна. В работе впервые:

- 1 Установлено, что увеличение содержания W с 2% до 3% приводит к образованию непрерывных пленок карбидов $M_{23}C_6$ при 525°C отпуске по границам исходных аустенитных

зерен и охрупчиванию стали. При 650°C отпуске W образует сегрегации в окрестностях этих границ, что приводит к расширению температурного интервала отпускной хрупкости до этой температуры и выделению метастабильных карбидов M_6C и термодинамически стабильных частиц фаз Лавеса по этим границам после отпуска при 750°C.

2 Установлено, что увеличение содержания W с 2% до 3% понижает ударную вязкость стали со структурой низкоотпущенного мартенсита и уменьшает величину KCV после 525°C отпуска в 4 раза. Необратимая отпускная хрупкость связана с переходом от внутризеренного к межзеренному разрушению по зернограницным пленкам карбидов $M_{23}C_6$. Показано, что образование сегрегаций W в окрестностях границ исходных аустенитных зерен и реек в стали совместно с пленками карбида $M_{23}C_6$ способствует расширению температурного интервала отпускной хрупкости вплоть до 650°C. Увеличение содержания W не оказывает влияния на величину ударной вязкости стали после отпуска при 750°C.

3 Установлено, что основными структурными изменениями в процессе ползучести при 650°C являются выделение вольфрама из феррита в виде частиц фазы Лавеса; коагуляция зернограницных карбидов $M_{23}C_6$ и фаз Лавеса, сопровождающаяся трансформацией реечной структуры троостомартенсита в субзеренную структуру; трансформация наноразмерных карбонитридов V(C,N) в крупные частицы Z-фазы внутри ферритной матрицы. Увеличение содержания вольфрама в стали замедляет эти процессы за счет понижения скорости диффузии и сохранения ориентационных соотношений карбидов $M_{23}C_6$ и фаз Лавеса с ферритной матрицей в течение длительного времени. Перелом на кривой зависимости приложенного напряжения от времени до разрушения коррелирует с обеднением твердого раствора W до величины его равновесного содержания при температуре испытания и не имеет отношения к образованию частиц Z-фазы.

4 Установлена критическая величина сдерживающих миграцию границ сил Зинера, обусловленных частицами вторых фаз, равная 0,12 МПа, меньше которой начинается трансформация реечной структуры троостомартенсита в субзеренную структуру. Показано, что коагуляция зернограницных частиц карбидов $M_{23}C_6$ и фаз Лавеса приводит к уменьшению сдерживающей силы Зинера на стадиях установившейся и ускоренной ползучести. Увеличение содержания вольфрама с 2% до 3% приводит к выделению большого количества частиц фазы Лавеса по границам реек, что обеспечивает высокие значения сдерживающей силы Зинера как при кратковременной, так и длительной ползучести.

Практическая ценность. Установлено, что оптимальное содержание W в 9%Cr-3Co-0,6Mo стали, предназначенной для эксплуатации со сроком службы 2×10^5 часов, может превышать равновесное содержание W в феррите при температуре эксплуатации. Увеличение до 3% содержания W повышает длительную прочность стали при кратковременных испытаниях

($\leq 2 \times 10^3$ ч) и не влияет на длительную прочность при длительной ползучести. Охрупчивание 9%Cr мартенситных сталей при 525°C отпуске обусловлено образованием непрерывных цепочек из частиц вторых фаз по границам исходных аустенитных зерен, что приводит к межзеренному хрупкому разрушению. Увеличение содержания вольфрама в стали с 2% до 3% расширяет температурный интервал необратимой отпускной хрупкости. На основе полученных результатов был получен 1 патент на изобретение «Жаропрочная сталь мартенситного класса и способ ее получения».

Анализ двух мартенситных сталей с различным содержанием вольфрама (2 и 3 вес.%) был проведен с использованием теоретических и экспериментальных методов исследования структуры и механических свойств. В диссертационной работе были использованы следующие методы исследования: метод математического моделирования фазового состава стали и укрупнения частиц вторых фаз, просвечивающая и растровая электронная микроскопии, Оже-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, оптическая металлография, дилатометрия, механические испытания на твердость, ударную вязкость, растяжение при комнатной и повышенной температурах, на длительную прочность при 650°C в интервале приложенных напряжений 220-100 МПа с шагом 20 МПа.

На защиту выносятся:

1 Влияние вольфрама на структурные изменения и последовательность фазовых превращений при отпуске высокохромистых мартенситных сталей в температурном интервале от 20°C до 800°C.

2 Влияние вольфрама на механические свойства 9%Cr стали с 2% и 3% вольфрама при различных температурах отпуска и на интервал необратимой отпускной хрупкости.

3 Влияние вольфрама на механические свойства при испытаниях на длительную прочность при 650°C.

4 Влияние вольфрама на эволюцию микроструктурных изменений в процессе ползучести при 650°C и приложенном напряжении 140 МПа.

5 Влияние вольфрама на закономерности структурных изменений, а также выделение, коагуляцию и трансформацию частиц вторых фаз в процессе длительного старения и ползучести при 650°C и их связь с переходом от кратковременной к длительной ползучести.

Результаты диссертационной работы были апробированы на следующих конференциях:

- 1) IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". Москва. 23 - 26 октября 2012 г.
- 2) XIII Уральская школа-семинар металлургов, Екатеринбург. 12-16 ноября 2012 г.

- 3) Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ", Москва. 3-5 июня 2013 г.
- 4) Международная конференция «Создание высокоэффективных инновационных производств на предприятиях Уральской горно-металлургической компании», Екатеринбург. 01-07 сентября 2013 г.
- 5) X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 22-25 октября 2013г.
- 6) V Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 26-29 ноября 2013 г.
- 7) Internat. Conf. on Processing and Manufacturing of Advanced Materials. Las Vegas, USA. 2-6 Dec. 2013.
- 8) 3rd International ECCS conference. Rome, Italy. 5-7 May 2014.
- 9) 13th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures. Toulouse, France. 31 May - 4 June 2015.
- 10) 11-я Международная научно-техническая конференция, посвященная 100 -летию со дня рождения чл.-корр. РАН В.С. Смирнова (1915-1973), ректора Ленинградского политехнического института (1956-1973). Санкт-Петербург. 23-27 июня 2015.
- 11) 17th International Conference on the Strength of Materials (ICSMA-17), (Brno, Czech Republic 2015)
- 12) 7th International Conference on Creep, Fatigue and Creep-Fatigue Interaction. Kalpakam, India. 19-22 Jan. 2016.
- 13) XV International conference on intergranular and interphase boundaries in materials (iib-2016) (iib-2016), Moscow, Russia. 23–27 May 2016.
- 14) Internat. Conf. on Processing and Manufacturing of Advanced Materials. Graz, Austria. 29 May - 3 June 2016.
- 15) VIII Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (Тамбов, 2016).
- 16) 6th International Conference on Recrystallization and Grain Growth (Pittsburg, USA, 2016).

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д. ф.-м. наук Кайбышеву Р.О. за внесенный идейный вклад в работу, а также к. ф.-м. наук Дудовой Н.Р., д. ф.-м. наук Белякову А. Н. и к. техн. наук Дудко В.А. за практическое содействие в работе.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Эволюция хромистых сталей мартенситного класса

Жаропрочные стали, используемые в тепловых электростанциях, преимущественно для элементов котлов и паропроводов, – обычно низкоуглеродистые (~0.1 вес% С) стали. Такие стали легируются в различных количествах Cr, Mo и V. Высокий уровень хрома (от 5 до 13%) используется в наиболее агрессивных условиях [1]. В структуре этих сталей могут присутствовать следующие составляющие: мартенсит, δ -феррит, карбиды (Me_{23}C_6 , Me_7C_3 , MeC) и интерметаллиды, в основном, фазы Лавеса Fe_2Mo , Fe_2W , $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{W})$ [2]. Хромистые стали этой группы обладают хорошими технологическими свойствами: высокой прочностью, пластичностью, ударной вязкостью. По сравнению с низколегированными сталями хромистые стали мартенситного класса являются более теплоустойчивыми и жаростойкими.

Указанные стали применяют для различных деталей энергетического машиностроения (лопатки, трубы, крепежные детали, детали турбин и др.), в основном работающих длительное время в относительно суровых условиях, давление выше 20 МПа [1] при температурах 600—650°C [2], где деформация ползучести – единственный фактор, ограничивающий время эксплуатации.

Рассмотрим пути развития хромистых сталей мартенситного класса с позиции российского производства и зарубежного опыта.

Традиционные котельные и трубные материалы, позволяющие работать при эксплуатационных параметрах отечественной энергетики ($T=545^\circ\text{C}$; $P=24,5$ МПа), были разработаны в 1950-60 гг. Разработанные в Советском Союзе высокохромистые стали были легированы молибденом и ванадием, и, по сути, являлись аналогом немецкой стали X20. Стали были рекомендованы и приняты рядом трубостроительных заводов в качестве материала для лопаток и деталей регулирующих клапанов с рабочей температурой от 540 до 565°C. Предел длительной прочности стали 15X11МФ на металле промышленных заготовок при температуре 550°C, экстраполированный на 100 000 ч с учётом параметрической зависимости Ларсена-Миллера, составил 147–167 Н/мм² [3].

В 1960-70 года были разработаны и частично освоены новые стали с повышенной жаропрочностью для пароперегревательных и паропроводных труб, роторов, лопаток паровых турбин и крепежей. Это хромистые жаропрочные стали марок 15X11МФ, 15X12ВНМФ (ЭИ802), 13X12Н2В2МФ (ЭИ961), 14X12В2МФ (ЭИ756), 18X12ВМБФР (ЭИ993) [4-6]. Трубные элементы из стали ЭИ756 успешно отработали эксплуатационный ресурс до 200 000 часов на ряде тепловых энергоблоков высокого давления [7]. Однако, в отечественном

энергомашиностроении перечисленные стали не нашли широкого применения из-за трудностей в металлургическом переделе данного класса и получении однородных и высоких показателей вязкости и пластичности металла.

В 1990-е годы для пароперегревателей и паропроводов ТЭС в ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» была разработана хромистая сталь марки 10X9MФБ с повышенной жаропрочностью и технологичностью в металлургическом производстве. Применение стали марки 10X9MФБ позволяет в настоящее время решить проблему эксплуатации трубных элементов и котельного оборудования в составе блоков высоких параметров при температуре до 600°C [8-11].

Сравнение характеристик стали 10X9MФБ с традиционно применяющимися для изготовления пароперегревателей и паропроводов перлитными сталями марок 12X1MФ и 15X1M1Ф показывает возможность увеличения ресурса и существенного снижения (на 25-30%) металлоемкости трубных элементов котлов и паропроводов, работающих при традиционных температурах 540-565°C за счет уменьшения толщины стенок трубных элементов. Уровень применения сталей 12X1MФ и 15X1M1Ф для паропроводов ограничивается температурой 575°C.

Тем не менее, несмотря на высокие жаропрочные и технологические свойства, сталь 10X9MФБ до сих пор не востребована в отечественном энергомашиностроении [12]. В таблице 1 приведены расчетные значения длительной прочности за 10⁵ часов в интервале температур 550–650°C новых сталей в сопоставлении с ранее разработанными (ЭИ756, 10X9MФБ) и применяемыми в настоящее время (12X1MФ, 15X1M1Ф).

Таблица 1

Пределы длительной прочности за 10⁵ часов при 550-650°C хромистых сталей [2]

Марка стали	Предел длительной прочности (Н/мм ²) за 10 ⁵ ч при температуре, °C								
	550	570	580	600	610	620	630	640	650
	Предел длительной прочности, Н/мм² за 10⁵ часов								
10X9MФБ ¹	140	120	110	92	–	–	–	–	–
12X1B2MФ ¹ (ЭИ756)	157	–	–	90	–	–	–	–	30
15X1M1Ф ¹	124	101	–	–	–	–	–	–	–
12X1MФ ¹	90	76	–	55	–	–	–	–	–
10X9B2MФБР ²	190	–	155	135	120	110	98	90	78
12X10M1B10BP ³	170	–	120	102	92	80	73	–	–

¹ Источник информации – ТУ 14-3P-55-2001

² Предварительная оценка по результатам испытания металла лабораторных плавок и металла опытных труб длительностью до 6000 часов.

³ Предварительная оценка по результатам испытаний металла лабораторных плавок длительностью до 4000 часов

За рубежом первые Cr–Mo стали были использованы в традиционном теплоэнергетическом применении в 1920 гг. Стали 2¼ Cr-1Mo (Fe-2,25Cr-1Mo-0,3Si-0,45Mn-0,12C), названные ASTM как Grade 22⁴, были введены в 1940 г. и широко используются до сих пор. Параллельно со сталью Grade 22, был разработан состав 9 Cr-1Mo (T9), Fe-9,0 Cr-1Mo-0,6Si-0,45Mn-0,12C, с повышенным содержанием хрома, что способствовало повышению коррозионной и окислительной стойкости при высокотемпературных рабочих условиях. Все стали, кроме нулевого поколения, содержат преимущественно 9–12%Cr [13].

В связи с увеличением рабочих температуры и давления пара в традиционных твердоугольных теплоэнергетических системах потребовалось развитие нескольких поколений сталей с повышенной прочностью при высоких температурах. Эволюция химического состава сталей, которая начинается с T22 и T9 (0 поколение) на базе 100 000 часов (длительная прочность при 600°C составляет 40 МПа) позволила поднять рабочую температуру и давление пара [14-16]. Три поколения сталей были введены, начиная с введения сталей T22 и T9, и четвертое поколение сталей находится в стадии развития (таблица 2) [13].

Таблица 2

Эволюция ферритных/мартенситных сталей для теплоэнергетической промышленности за рубежом

Поколение	Годы развития	Модификация стали	Длительная прочность на базе 10 ⁵ ч при 600°C, МПа	Марки сталей	Максимально используемая температура, °C
0	1940-60		40	T22, T9	520-538
1	1960-70	Добавление Mo, Nb, V к простым Cr - Mo сталям	60	HCM9M, HT9, HT91	565
2	1970-85	Оптимизация C, Nb, V, N	100	HCM12, T91, HCM2S	593
3	1985-95	Частичная замена Mo на W и добавление Cu, N, B	140	NF616, E911, HCM12A	620
4	будущее	Увеличение W и добавление Co	180	NF12, SAVE12	650

⁴ *Grade 22 и другие коммерческие стали приведены в обозначениях согласно стандарту ASTM (напр., сталь Grade 9 – это сталь 9Cr-1Mo и сталь Grade 91 – это модифицированная сталь 9Cr-1Mo). Стали в дальнейшем названные как T22 или T91 для труб, P22 и 91 для трубопроводов, F22 и F91 для поковок и т.п.

Первое поколение сталей характеризовалось повышенным содержанием хрома, а также добавлением ванадия и ниобия к составу Т22 и Т9 для образования карбидов, что дало дополнительное дисперсионное упрочнение. Эти стали были введены в 1960 гг. для температур до 565°C. К основным представителям сталей первого поколения относятся 2¼Cr-1MoV, HT9 (Fe-12.0Cr-1.0Mo-0.25V-0.5Ni-0.5W-0.6Mn-0.4Si-0.2C), HT91 (Fe-12.0Cr-1.0Mo-0.25V-0.5Ni-0.6Mn-0.4Si-0.2C), и EM12 (Fe-9.5Cr-2.0Mo-0.30V-0.40Nb-1.1Mn-0.4Si-0.10C). В 1970-е годы использование сталей первого поколения позволило увеличить длительную прочность при температуре 600°C на базе 10⁵ часов до 60 МПа [13].

Второе поколение сталей развивалось в 1970-85 гг. Основные изменения, отличающие стали второго поколения, – это оптимизация углерода, ванадия и ниобия. На основе оптимизации этих трех элементов рабочая температура достигла 593°C. Новые стали включали модифицированную 9Cr-1Mo, названную как Т91 (Fe-9.0Cr-1.0Mo-0.02V-0.08Nb-0.05N-0.40Mn-0.40Si-0.10C), и HCM12 (Fe-12.0Cr-1.0Mo-1.0W-0.25V-0.05Nb-0.55Mn-0.30Si-0.03N-0.10C). Особенность последней стали заключалась в том, что в отличие от модифицированной стали Т91 она имела двойную структуру (отпущенный мартенсит и δ-феррит). Стали второго поколения имеют предел длительной прочности при 600°C на базе 10⁵ ч 100 МПа. Из этих сталей наиболее интенсивно в теплоэнергетической промышленности используется сталь Т91 [13].

Использование стали Т91/Р91 вместо Т22 при создании блоков повышенной эффективности позволило увеличить КПД до 42%, экономический эффект составил ~10%. Были проведены расчеты экономических показателей применения хромистой стали Р91 для паропроводной системы блока вместо Р22 (2,25Cr-1Mo) при создании блоков мощностью 800 МВт (параметры острого пара 550°C/28,5 МПа, промперегрева 583°C/6,7 МПа). В расчете на 1 блок экономия по весу металла для паропровода острого пара составила 76 тонн, для паропровода промперегрева — 97 тонн, т.е. 173 тонны на 1 блок, без учета дополнительной экономии металла за счет облегчения опорно-подвесной системы и снижения затрат на сварку более тонкостенных труб [17].

Третье поколение сталей развивалось на базе предыдущих поколений преимущественно заменой некоторого количества молибдена на вольфрам, при этом также было оптимизировано содержание азота и бора. Это стали – сталь NF616 (Fe-9.0Cr-1.8W-0.5Mo-0.20V-0.05Nb-0.45Mn-0.06Si-0.06N-0.004B-0.07C), названная Grade 92; сталь E911 (Fe-9.0Cr-1.0Mo-1.0W-0.20V-0.08Nb-0.40Mn-0.40Si-0.07N-0.11C); сталь ТВ12 (Fe-12.0Cr-0.5Mo-1.8W-1.0Ni-0.20V-0.05Nb-0.50Mn-0.10Ni-0.06Si-0.06N-0.004B-0.10C); сталь HCM12A (Fe-12.0Cr-0.5Mo-2.0W-1.0Cu-0.25V-0.05Nb-0.30Ni-0.60Mn-0.10Si-0.06N-0.003B-0.10C), названная Grade 122. Эти стали были

разработаны и введены в действие в 1990 гг для рабочей температуры 620°C и имеют предел длительной прочности при 600°C на базе 10^5 часов 100 МПа [13].

Следующее поколение сталей в настоящее время только разрабатывается в стремлении сместить рабочие температуры к 650°C. Исследование и развитие жаропрочных сталей и сплавов для высокоэффективных энергоблоков, работающих на ССКП пара при 650°C и выше, продвигаются в Европе, в США и Японии [18-21]. Начиная с 1997 г, Национальный Институт Наук о Материалах (NIMS, Япония) проводит исследование и развитие улучшенных ферритных сталей для применения в элементах энергоблока большого диаметра и в толстых частях энергоблока, например, в главной паровой трубе [20-22]. К ним относятся стали SAVE12 (Fe-11.0Cr-3.0W-3.0Co-0.20V-0.07Nb-0.30Mn-0.30Si-0.04N-0.07Ta-0.04Nd-0.10C) и NF12 (Fe-11.0Cr-2.6W-2.5Co-0.2Mo-0.2V-0.07Nb-0.50Mn-0.20Si-0.06N-0.004B-0.08C). Это четвертое поколение сталей преимущественно отличается от предыдущих поколений сталей добавлением 3% кобальта. Эти стали демонстрируют предел длительной прочности при 600°C на базе 10^5 часов 180 МПа.

Таким образом, можно сделать вывод, что на сегодняшний день созданы все необходимые материалы для уровня температур 600°C. Для параметров пара давление $P=30$ МПа и температуры $T=630-650$ °C требуются улучшенные жаропрочные стали с содержанием хрома 9-12%.

1.2 Принципы легирования жаропрочных сталей мартенситного класса и термическая обработка сталей

Увеличение жаропрочности 9-12% хромистых сталей достигается путем комплексного легирования за счет всех основных видов упрочнения. Особое значение для достижения высокого сопротивления ползучести имеет комбинация упрочнений от дислокаций и от частиц [23-25].

а) Мартенситное упрочнение. Необходимый уровень прочности при ползучести этих сталей в значительной степени определяется упрочнением вследствие фазового наклепа при мартенситном превращении и последующем дисперсионном твердении при отпуске или в процессе ползучести [2].

При изучении мартенсита железа [26,27] были обнаружены сегрегации углерода в тонких пленках остаточного аустенита, расположенных между мартенситными рейками. Эта диффузия углерода от мартенситной матрицы к тонким пленкам остаточного аустенита предлагает

дополнительную моду перераспределения углерода (по сравнению с сегрегациями на дислокациях, двойниковых границах, или других дефектах) в процессе закалки [1].

Дислокации образуются при формировании мартенсита в процессе охлаждения на воздухе из аустенитной области. Вместе с образованием двойников деформации и скольжением дислокаций происходят неизменные сдвиговые процессы в решетке, помогающие компенсировать высокие внутренние напряжения, вызванные мартенситным превращением [28,29]. Также дислокации возникают в родительской фазе в процессе мартенситного превращения из-за возникающих мартенситных сдвигов [30]. Ферритная микроструктура, которая формируется в мартенситной стали в процессе отпуска, частично наследует высокую плотность дислокаций, вызванную зарождением и ростом мартенсита [31].

В структуре присутствуют два типа дислокационных объединений: 1) – дислокации, которые образуют субзеренную структуру с субзеренными границами, состоящими из дислокационных стенок, образующие малоугловые границы субзерен, и 2) - свободные дислокации внутри субзерен. При повышенных температурах дислокационная структура не является абсолютно стабильной [32].

б) Твердорастворное упрочнение.

Твердорастворное упрочнение сталей достигается за счет увеличения содержания W и/или Mo. Значительное влияние этих элементов может быть достигнуто только тогда, когда эти элементы растворены в твердом растворе, вследствие чего не стоит увеличивать содержание W и/или Mo до предела растворимости, который зависит от химического состава и температуры [1]. Высокое содержание элементов W и/или Mo ведет к выделению частиц, обогащенных W и/или Mo (т.е. M_6C , Fe_2W), и, в этом случае, твердорастворное упрочнение снижается [33]. Переход этих элементов из твердого раствора в частицы вторых фаз в процессе эксплуатации приводит к ускорению ползучести [34].

Содержание Mo в низколегированных сталях Cr–Mo должно быть около 0,5%, а в модифицированной хромистой стали около 1%. Молибденовый эквивалент ($Mo_{э\text{кв}} = [Mo] + 0.5[W]$) в ферритных сталях должен быть такой же низкий, сколько содержит Mo сталь без W [35].

в) Дисперсионное твердение.

Химический состав стали предопределяет количество, фазовый состав и структуру образующихся вторых фаз [36]. Так, введение сильных карбидообразующих элементов, а также углерода, азота и бора приводит к образованию карбидных, нитридных и карбонитридных фаз высокой стабильности. Уход вольфрама и молибдена из твердого раствора приводит к выделению упрочняющих интерметаллидных фаз, в основном, фаз Лавеса.

Дисперсионное упрочнение зависит от расстояния между частицами вторых фаз [35] и вычисляется по формуле (1.1).

$$\alpha = \frac{1}{2} (N_v * d_{mean})^{-\frac{1}{2}} - d_{mean} \sqrt{\frac{2}{3}} \quad (1.1)$$

Где α – среднее расстояние между частицами (нм);

N_v – число частиц в единицу объема (–);

d_{mean} – средний диаметр частицы (нм).

Если расстояние между частицами уменьшается, то напряжение течения при комнатной температуре и прочность при ползучести при повышенных температурах увеличиваются, в то время как скорость ползучести при высоких температурах снижается [35]. Напротив, укрупнение вторых фаз увеличивает средний размер частиц, уменьшается число частиц на единицу объема, в то время как объемная доля остается постоянной. Среднее межчастичное расстояние увеличивается, и сопротивление ползучести уменьшается [35].

Рассмотрим более подробно фазы, выделяющиеся в модифицированных хромистых сталях мартенситного класса в процессе термообработки и в процессе ползучести при повышенных температурах.

Цементит Fe_3C является основной структурной составляющей стали, образующейся при низком отпуске мартенсита. Цементит имеет сложную ромбическую решетку, элементарная ячейка которой содержит 96 атомов. Для структуры цементита характерна плотная упаковка атомов железа с расположенными в междоузлиях атомами углерода, по этому признаку структура может быть охарактеризована как близкая к структуре аустенита. Поэтому между Fe_3C и γ -железом имеется хорошее ориентационное и структурное соответствие [2]. Выделение цементита из мартенсита или нижнего бейнита может произойти при условии, что скорость диффузии железа и растворенных атомов замещения несущественно мала по сравнению со скоростью выделения [1].

Введение ванадия (0,2–0,4%) и ниобия (0,1–0,5%) обеспечивает формирование нанодисперсных карбидов MX , которые могут противостоять коагуляции в течение длительного времени при высоких температурах [34]. Нанодисперсные карбонитриды MX выделяются в процессе термообработки, которая состоит из закалки и средне/высокотемпературного отпуска. Карбиды (нитриды или карбонитриды) MC (MN или $M(C,N)$) имеют кристаллическую г.ц.к. решетку типа NaCl. Карбонитриды MX внутри реек/зерен служат препятствиями против движения дислокаций в процессе деформационной ползучести и задерживают перестройку дислокаций и образование равноосных субзерен, что обеспечивает высокую прочность при

ползучести [37] за счет стабилизации речной мартенситной микроструктуры в процессе деформации.

Карбонитриды MX классифицируются согласно морфологии и химическому составу на следующие типы: кубические или сферические, обогащенные Nb; пластинчатые или вытянутые, обогащенные V; и так называемые «крылья» – комплекс частиц, образованные вторичным зарождением V-обогащенных вытянутых эллипсоидов или пластинок, растущих после зарождения на сторонах Nb-обогащенных сферических ядер. Средний химический состав ядра и крыльев подобен 1 типу частиц и 2 типу частиц, соответственно [38]. По литературным данным средний размер карбонитридов MX составляет от 20 до 40 нм [39, 40].

В процессе ползучести в модифицированных хромистых сталях может образовываться Z -фаза ($CrVN$) с орторомбической решеткой [41]. В сталях этого типа Z -фаза преимущественно располагается по границам исходных аустенитных зерен (ИАЗ) и/или по границам пакетов. В стали P91 модифицированная Z -фаза образуется после очень длительных испытаний на ползучесть, например, после 34 141 час при $600^{\circ}C$ под напряжением 100 МПа [42]. Также модифицированная Z -фаза обнаруживается в зоне термического влияния сварного соединения [43,44]. Модифицированная Z -фаза – комплексный нитрид $(Cr,Fe)(Nb,V)N$ с химическим составом 50 ат% (Cr+Fe) и 50 ат% (Nb+V) [45].

Выделение Z -фазы в процессе ползучести вызывает снижение длительной прочности, поскольку эта фаза замещает собой существующие мелкие M_2X и MX . Замещение карбонитридов MX на Z -фазу становится возможным, поскольку основной металлический состав Z -фазы схож с составом карбонитридов MX [45]. Это увеличивает расстояние между частицами в процессе ползучести, что может быть важной причиной преждевременной потери прочности при ползучести некоторых 11-12% Cr сталей после относительно коротких испытаний на ползучесть (<15 000 час) [46-49].

Карбид $M_{23}C_6$ образуется в высоколегированных хромистых сталях при высоком содержании хрома (выше 5–8%). Он имеет сложную г.ц.к. решетку, элементарная ячейка которой содержит 116 атомов, в том числе металла 92 атома и углерода 24. Структура карбида $M_{23}C_6$ хорошо изучена в работе [50]. Этот карбид проявляет заметную склонность к выделению по границам ИАЗ, пакетов, блоков и рек. Обычно это неравномерно расположенные прерывистые выделения округлой формы, хотя наблюдали и геометрически правильные пластины [2,51]. Карбиды $M_{23}C_6$ – обычно Cr-обогащенные карбиды, однако в сталях, содержащих большое количество Mo, формула может принять вид $Fe_{21}Mo_2C_6$. В сталях, содержащих Cr и Mo, состав может варьировать в широких пределах. Вольфрам, входящий в состав твердого раствора, образует $Cr_{21}W_2C_6$ [1]. Размер карбидов $M_{23}C_6$ обычно намного больше в окрестностях границ ИАЗ, чем внутри зерен [52,53]. Карбиды $M_{23}C_6$ укрупняются в

процессе ползучести при повышенных температурах по механизму Оствальдского созревания [54]. Мелкие карбиды $M_{23}C_6$ стабилизируют структуру троостомартенсита, препятствуя миграции границ зерен/субзерен и, следовательно, сдерживая рост зерен/субзерен/реек. Противоположно, крупные карбиды $M_{23}C_6$ способствуют неомогенному микроструктурному возврату, такому как возврат избыточных дислокаций, реек и блоков в процессе ползучести, в результате чего уменьшается сопротивление деформации ползучести [20,21].

Интерметаллидные соединения состава A_2B называют фазами Лавеса. Эти фазы обычно имеют кубическую или гексагональную структуру [2]. Существование фаз Лавеса определяется размерным фактором: соотношение атомных радиусов металлов А и В составляет 1.2. Каждый атом А окружен 12 атомами В и на несколько большем расстоянии 4 атомами А. Для фаз Лавеса характерна небольшая область гомогенности на диаграммах состояния [51]. Фазы Лавеса выделяются в интервале температур 550–600°C в основном на участках δ -феррита в процессе ползучести либо в процессе длительного отжига. Присутствие фаз Лавеса часто сопровождается охрупчиванием при комнатной температуре, но менее опасно при повышенных температурах. Во многих теплостойких и жаропрочных сплавах удается использовать фазы Лавеса для упрочнения без существенного снижения вязкости и хрупкой прочности [2]. Большинство исследований фазы Лавеса обнаружили быстрое укрупнение этой фазы при относительно коротких испытаниях на ползучесть [55-59]. Выделение частиц фазы Лавеса снижает количество молибдена и вольфрама в твердом растворе, тем самым уменьшая твердорастворное упрочнение [60, 61].

В сложнелегированных сталях с высоким содержанием W и Mo (~1%), в которых в исходном состоянии присутствовал карбид типа Mo_2C [62], появляется карбид типа Me_6C со сложной кубической решеткой. В простой тройной системе Fe-Mo-C, этот карбид может существовать в следующих композиционных вариантах: Fe_2Mo_4C или Fe_3Mo_3C , в зависимости от содержания молибдена [63]. Карбиды M_6C также могут содержать в малых количествах Cr и V. Химический состав такого карбида (вес.%): C – 2%; (W+Mo) – 55–65%; V – 2–4%; Cr – 3%; Fe – 27–38% [64]. Частицы этого карбида обычно зарождаются на уже существующих частицах, декорирующих границы зерен, и быстро растут за счет всех окружающих карбидов [1,35,63]. При замедленном охлаждении частицы второй фазы M_6C сильно коагулируют, и в результате образуются крупные карбиды, имеющие угловатую или квадратную форму [65].

г) Упрочнение поверхностно–активными элементами.

Малые добавки Zr и В существенно улучшают характеристики ползучести и вязкости разрушения. Бор, как известно, увеличивает сопротивление ползучести модифицированной хромистой стали, но механизм его влияния до сих пор не ясен. Влияние бора заключается в стабилизации мелких распределений $M_{23}C_6$ в окрестностях границ ИАЗ в процессе ползучести.

Растворенный бор снижает скорость укрупнения частиц $M_{23}C_6$ вдоль границ около ИАЗ в процессе ползучести, увеличивая упрочнение границ и субграниц в процессе длительного времени. Увеличение упрочнения границ и субграниц замедляет наступление ускоренной стадии ползучести, что снижает минимальную скорость ползучести и увеличивает время жизни. С увеличением содержания бора наступление ускоренной стадии замедляется, и переходный период продолжается в течение длительного времени [66].

Термическая обработка сталей мартенситного класса состоит из 2 стадий: закалки (выдержка с охлаждением на воздухе) и последующего отпуска (охлаждение на воздухе). Закалка, которая для теплотехнических сталей называется нормализацией, приводит к формированию реечного мартенсита. Метастабильность мартенсита при нагреве делает важным процессы, протекающие при отпуске рассматриваемых сталей [64]. Характер этих процессов определяется тремя важными особенностями строения закаленной стали: сильной пересыщенностью твердого раствора – мартенсита, повышенной плотностью в нем дефектов кристаллической решетки и присутствием во многих сталях некоторого количества остаточного аустенита. Для сплавов железа известно пять главных ориентационных соотношений решеток аустенита и мартенсита:

- 1) соотношение Бейна [67]: $(100)_\gamma \parallel (100)_\alpha$; $[010]_\gamma \parallel [111]_\alpha$;
- 2) соотношение Курдюмова – Закса [67]: $(111)_\gamma \parallel (011)_\alpha$; $[\bar{1}01]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$;
- 3) соотношение Нашиямы – Вассермана [68]: $(111)_\gamma \parallel (011)_\alpha$; $[1\bar{1}\bar{2}]_\gamma \parallel [0\bar{1}1]_\alpha$;
- 4) соотношение Гренингера-Трояно [68]: $(111)_\gamma \parallel (0\ 1\ 1)_\alpha$, $[\bar{1}2\ \bar{3}\ 17]_\gamma \parallel [\bar{7}\ 17\ \bar{1}7]_\alpha$;
- 5) соотношение Питча [67]: $(010)_\gamma \parallel (101)_\alpha$; $[101]_\gamma \parallel [\bar{1}11]_\alpha$.

Условия отпуска, такие как температура и время, оказывают влияние на плотность дислокаций и дислокационную субструктуру, а также на распределение карбидов после отпуска [69].

После традиционной термообработки полученная структура представляет собой мелкие микрзерна, которые отделены различными типами границ (границы ИАЗ, границы блоков, двойниковые границы, субзеренные границы) с выделившимися при горячей термообработке частицами $M_{23}C_6$, расположенными на границах ИАЗ и границах реек, и мелкие MX внутри реек. В структуре реечного троостомартенсита содержится высокая плотность дислокаций после аустенизации с охлаждением на воздухе и отпуска [31,64,70,71,72]. Повышенная плотность дислокаций из-за аккомодационной деформации во время мартенситной перестройки решетки делает субструктуру мартенсита похожей на субструктуру наклепанного металла. В результате при отпуске создается стимул к развитию полигонизации и рекристаллизации [51]. Полигонизационные и рекристаллизационные процессы при отпуске могут задерживаться под действием добавок легирующих элементов, во-первых, из-за замедления диффузионных

процессов переползания дислокаций, и, во-вторых, в результате закрепления дислокаций, малоугловых и высокоугловых границ трудно коагулирующими дисперсными частицами специальных карбидов [51].

Места для выделения карбидов включают дислокации, границы зерен и субграницы (которые энергетически более выгодные, обладают высоким диффузионным путем для обеспечения быстрой диффузии раствора). В большинстве случаев, первый легированный карбид, который образуется, не равновесный, что приводит к последовательности выделений, поскольку первый карбид заменяется на более стабильные карбиды. При отпуске мартенсита возможны несколько механизмов образования специальных карбидов: 1) через промежуточный карбид – легированный цементит с последующим обогащением углеродом для их роста и растворением частиц цементита; 2) путем непосредственного зарождения внутри ферритной матрицы, обычно на дислокациях. По второму механизму формируются все карбиды типа MC (VC, NbC, TiC, ZrC и другие), карбиды молибдена и вольфрама (MoC , WC , Mo_2C , W_2C), а также карбиды хрома $(Fe,Cr)_7C_3$, и $(Fe,Cr)_{23}C_6$ [1,34].

Отпуск сталей, предназначенных для длительной работы, обычно проводят при более высоких температурах (на 100–150°C выше, чем рабочая температура соответствующих деталей), чтобы обеспечить стабильность структуры и, следовательно, свойств стали на весь ресурс эксплуатации. По данным различных авторов, в 12%Cr сталях при повышении температуры отпуска имеют место следующие карбидные превращения: $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$, а в сложнoleгированных сталях образуются также специальные карбиды (Mo_2C , W_2C , NbC, VC) и карбонитриды (типа Nb(C, N)) [64].

Таким образом, для достижения высокого сопротивления ползучести при повышенных температурах необходима стабильная микроструктура, состоящая из мелкой субзеренной структуры с мелкими выделениями частиц по границам и внутри реек [31,64,70-72].

1.3 Ползучесть, особенности ползучести при низких напряжениях /длительных испытаниях и высоких напряжениях/краткосрочных испытаниях

КПД тепловых энергетических станций может быть увеличен за счет повышения рабочей температуры. Рабочая температура ограничивается из-за высокотемпературной деформации или деформации ползучести компонентов. Ползучесть – это пластическая деформация, при которой материал подвергается напряжению при высоких температурах. Ползучесть протекает преимущественно из-за скольжения и переползания дислокаций в решетке [73]. Движение дислокаций начинается с генерации подвижных дислокаций. Эти дислокации путешествуют по решетке до тех пор, пока не аннигилируют при встрече с дислокациями противоположного

знака. Механизм возврата может быть вызван аннигиляцией дислокаций, образованием диполей или возврата через переползание дислокаций. Повышение прочности при ползучести связано с наличием в структуре различных препятствий для движения дислокаций: растворенные атомы, накапливаемые вокруг дислокаций, частицы типа карбидов, нитридов и интерметаллидных фаз и неподвижные дислокации в различных конфигурациях [73]. Можно выделить два вида элементарных процесса ползучести.

В первом случае, препятствия на пути движения дислокаций имеют масштаб ядра дислокаций и преодолеваются за счет теплового возбуждения в сочетании с приложенным напряжением (ползучесть, контролируемая скольжением). В этом случае энтальпия активации зависит от приложенного напряжения.

Во втором случае, препятствия слишком велики, чтобы преодолеть их с помощью теплового возбуждения, но они могут исчезнуть при процессах возврата, контролируемых диффузией (ползучесть, контролируемая возвратом). Этот процесс является лишь косвенно термоактивируемым, поскольку термоактивируемая стадия относится к миграции вакансий, а не к движению дислокаций. Энтальпия активации не зависит от напряжения. В этом случае выполняется степенной закон ползучести [74].

Кривая скорости ползучести (рис. 1.1) содержит первичную (или неустановившуюся, переходную) стадию ползучести АВ, где скорость уменьшается со временем, вторичную (или установившуюся) стадию ползучести ВС и третичную (или ускоренную) стадию ползучести CD, где скорость ползучести возрастает со временем после достижения минимума [75]. В процессе первичной стадии ползучести скорость ползучести будет уменьшаться непрерывно из-за действия упрочнений до тех пор, пока не будет достигнута минимальная скорость ползучести. Переходная стадия ползучести – это, в основном, следствие движения и аннигиляции высокой плотности дислокаций, произведенных мартенситным превращением в течение охлаждения после нормализации. Ускоренная стадия ползучести – это следствие постепенного снижения прочности из-за возврата микроструктуры. Многие исследователи показали, что эволюция микроструктуры ферритных жаропрочных сталей и изменения в скорости ползучести выражаются через элементарные процессы, такие как рост микрозерен, изменения в плотности дислокаций, изменения в объемной доли частиц и их размерах [23,76-79].

Abe и др [69,80] показали для отпущенной 9Cr мартенситной стали, что миграция границ реек/блоков тесно связана с наступлением ускоренной стадии, и что укрупнение блоков или реек в связи с миграцией границ вместе с абсорбцией свободных дислокацией – важные процессы в ускоренной ползучести. Минимальная скорость ползучести тесно связана с

наступлением ускоренной стадии и обратно пропорциональна длительности переходной области ползучести.

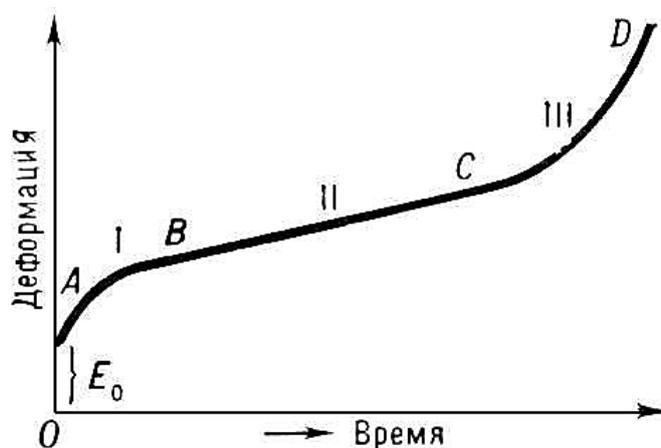


Рисунок 1.1. Первичная кривая ползучести: зависимость деформации от времени

испытания E_0 условно делят на три участка, или стадии:

- АВ – участок неустановившейся ползучести (стадия I),
- ВС – участок установившейся ползучести (стадия II),
- CD – участок ускоренной ползучести (стадия III),
- E_0 – деформация в момент приложения нагрузки (стадия IV),
- точка D – момент разрушения.

В большинстве случаев на кривой ползучести отсутствует установившаяся стадия ползучести, где скорость ползучести постоянна. Эти результаты доказывают, что в отпущенной мартенситной стали в процессе ползучести нет динамического микроструктурного равновесия, что характеризует равновесную стадию ползучести в простых металлах и сплавах. Разупрочнение происходит преимущественно из-за возврата дислокаций. Продолжающаяся ползучесть инициирует третичную, или финальную, стадию ползучести, где скорость ползучести возрастает с деформацией, пока не наступит разрушение.

Обычно время до разрушения обратно пропорционально минимальной скорости ползучести [75]. Это хорошо описывается уравнением Монкмана–Гранта [73-75]. Однако время до разрушения может быть увеличено, если сдерживать механизмы, дающие вклад в разрушение (укрупнение частиц, возврат дислокационной структуры и субструктуры) [73].

При обсуждении ползучести высокохромистых отпущенных мартенситных сталей механизмы ползучести обычно не идентифицируются, хотя подразумевается степенной закон. В большинстве литературы механизмы редко обсуждаются, но представляется, что степенной закон ползучести контролируется механизмами дислокационного переползания или

дислокационного переползания + скольжения, если не оговаривается иное. Степенной закон – ожидаемый механизм для этих сталей для большинства используемых условий испытания. Этот механизм применяется в интервале ползучести при относительно высоких напряжениях и/или низких температурах. Однако, со снижением напряжения и/или повышением температуры, вероятность диффузионной или вязкой ползучести (например, ползучесть Кобла или ползучесть Набарро–Херринга), ползучесть Харпера–Дорна, или механизма зернограничного проскальзывания становится более возможной. Безусловно, необходимо знать, при каких условиях происходит переход от степенного закона к диффузионной (вязкой) ползучести, чтобы составить карту механизмов деформации. Такая карта была бы полезна, потому что, как указал Кюс и др. [81]: «вязкую ползучесть следует учитывать, в основном, в тех случаях, когда стабильность структуры является критической».

Традиционно кривые ползучести (график приложенного напряжения от времени до разрушения в логарифмических координатах) строятся в виде прямой линии. Однако для многих материалов эта зависимость применяется только для кратковременных испытаний. Линейная экстраполяция данных от высоких напряжений и малых времен до разрушения к низким напряжениям и большим временам до разрушения не дают надежных результатов. Так, экстраполируемое время до разрушения может быть сильно завышено по сравнению с действительным значением [82-84]. Это завышение, вероятно, связано с эволюцией стали в процессе ползучести или с накоплением дефектов. Это справедливо и для класса сталей типа 9-12%Cr-Mo-W-V [85-87].

Испытания на ползучесть для стали типа Cr-Mo-W-V, проводимые при низких напряжениях в течение длительного времени, показывают, что кривые ползучести имеют сигмоидальную форму. Изменения в форме с увеличением времени (снижение напряжения) свидетельствует об изменениях в структуре, вызванные напряжением и высокой температурой (рис. 1.2).



Рисунок 1.2. Схематическая иллюстрация, взятая из статьи Kimura и др. [88] для объяснения механизма для сигмоидальной кривой

Наклон кривой «напряжение – время до разрушения» увеличивается с уменьшением напряжения как результат снижения прочности ползучести. Второй перегиб на кривой происходит при длительном времени испытания на ползучесть, где прочность ползучести снижается до постоянного значения.

Авторы [88,89] для объяснения сигмоидального поведения предположили, что каждая сталь имеет величину «неотъемлемой» прочности при ползучести. По существу, это прочность при разрушении равновесной микроструктуры при температуре ползучести. Для сталей типа Cr-Mo-W-V равновесная микроструктура представляет собой матрицу с большими субзернами, внутри которых низкая плотность дислокаций, и укрупненными частицами $M_{23}C_6$, MX и фазы Лавеса. При этом элементы твердого раствора матрицы находятся в состоянии равновесия с выделениями вторых фаз. Поскольку низкая плотность дислокаций убирает деформационное упрочнение, а крупные частицы не дают значительного дисперсионного и структурного упрочнения, то «неотъемлемая» прочность при ползучести определяется преимущественно твердорастворным упрочнением.

В доказательство существования «неотъемлемой» прочности при ползучести авторы [88,89] приводят кривую Ларсена-Миллера по данным для низколегированных сталей Cr-Mo (0.5Cr-0.5Mo, 1Cr-0.5Mo, 2.25Cr-1Mo, др.). Испытания на ползучесть для этих сталей

показывает большой разброс данных при высоких напряжениях и низких температурах, но при снижении напряжения и увеличения температуры разброс значений сильно снижается. При сравнении [89] стали 12Cr-1Mo-1W-0.3V и модифицированной стали 9Cr-1Mo было обнаружено, что при краткосрочных испытаниях сталь с 9%Cr значительно прочнее, чем сталь с 12%Cr, но у обеих сталей схожие значения прочности при длительных испытаниях. Поэтому, несмотря на существенное преимущество при краткосрочных испытаниях, вызванное различиями в химическом составе, в плотности дислокаций после твердения и распределении мелких частиц в исходной микроструктуре, при длительных испытаниях эти параметры перестают иметь доминантное влияние на прочность. Прочность твердого раствора для двух различных сталей при равновесии достигает одинаковых значений (хром не сильно упрочняет твердый раствор). Больше информации о положении границы между краткосрочными и длительными испытаниями можно найти в [90].

Выше сказанное свидетельствует о том, что если кривая ползучести сталей типа Cr-Mo-W-V имеет сигмоидальную форму, установленную Kimura и др (рис. 1.2), то конечное прочностное преимущество улучшенных сталей должно зависеть от преимущества в первых двух частях сигмоидальной кривой, но не ожидается, что в «неотъемлемой прочности» различных сталей будут эти же различия. Это следует из того, что твердорастворное упрочнение, которое определяется прочностью в последней части сигмоидальной кривой, происходит, преимущественно, от вольфрама и молибдена. Однако концентрация этих элементов снижается из-за образования фазы Лавеса до равновесной концентрации, которая значительно ниже начальной концентрации, и конечная концентрация не должна сильно отличаться у разных сталей.

Переход от первой части сигмоидальной кривой ко второй части определяется укрупнением частиц $M_{23}C_6$, MX и фазы Лавеса [91]. Следовательно, замедление укрупнения будет повышать прочностное преимущество данных сталей. Это означает, что снижение скорости укрупнения частиц $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса и повышение исходного прочностного преимущества – наилучший путь развития этих сталей. Последнее может быть достигнуто путем увеличения плотности дислокаций и снижения размера частиц MX. Однако, из-за сигмоидальной кривой ползучести, экстраполяция данных предполагаемого времени жизни структуры ($>300,000$ ч) вызывает серьезные затруднения.

Перелом на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения может повлечь за собой изменение кривой зависимости минимальной скорости ползучести от приложенного напряжения. Так авторами [92] было отмечено, что кривая зависимости минимальной скорости ползучести от приложенного напряжения, которая обычно представляет собой одну спрямленную линию, для сталей типа Cr-Mo-W-V делится на две части. Значение показателя

напряжения в области краткосрочных испытаний/высокие напряжения выше, чем в области длительных испытаний/низких напряжений. Также авторы отмечают уменьшение показателя напряжения с увеличением температуры от 20 при 550°C до 10 при 700°C. При длительных испытаниях/низких напряжениях показатель напряжения лежит в интервале 4–8. Изменение показателя напряжения при переходе от краткосрочных испытаний к длительным испытаниям не может не отразиться на энергии активации. Так, в работе авторов [93,94] уменьшение показателя напряжения от высоких значений в области высоких напряжений к низким значениям в области низких напряжений сопровождается уменьшением энергии активации.

Это ясно показывает, что механизм деформации при низких напряжениях отличается от того, который характерен для высоких напряжений, где зависимость минимальной скорости ползучести от напряжения эквивалентна зависимости текущего напряжения от скорости ползучести. Режим низких напряжений, когда показатель напряжения мал, эквивалентен упругой области ниже предела пропорциональности, с другой стороны, режим высоких напряжений соответствует пластической области выше предела пропорциональности. Зависимость времени до разрушения и минимальной скорости ползучести от больших напряжений в области высоких напряжений рассматривается как вызванная вкладом значительной пластической деформации. С другой стороны, деформация ползучести в области низких напряжений, как предполагается, контролируется диффузией, и как следствие, деградация в области низких напряжений вызвана микроструктурными изменениями, контролируемые диффузией. Это важно для улучшения стабильности микроструктуры при повышенных температурах в порядке замедления деградации и получения высокой прочности при ползучести в течение длительного времени [93].

Если обобщить выше сказанное, то все напряжения при испытании на ползучесть можно подразделить на 3 области: высокие, средние и низкие напряжения. В режиме высоких напряжений, которые выше предела упругости, прочность контролируется прочностью при растяжении и/или пределом текучести. В области средних напряжений деформация регулируется диффузионными процессами, а в области низких напряжений – прочностью матрицы, что является неотъемлемой прочностью при ползучести. Чтобы повысить прочности при средних напряжениях, необходимо увеличивать стабильность матрицы. С другой стороны, повышение стабильности матрицы не используется для увеличения прочности при ползучести в области низких напряжений, и необходимо применять другие подходы для увеличения времени жизни в области низких напряжений.

1.4 Влияние химического состава на микроструктуру мартенситных сталей

Усложнение состава сталей благодаря введению дополнительных легирующих элементов в оптимальных количествах, т. е. проведение комплексного легирования, позволяет повысить их жаропрочные свойства.

В сплавах железо-углерод классификацию легирующих элементов можно проводить по степени сродства легирующих элементов к углероду по сравнению со сродством к нему железа. По этому признаку различают карбидообразующие и некарбидообразующие легирующие элементы. Карбидообразующие легирующие элементы (V, Nb, Cr, Mo, W), а также железо могут образовывать в стали карбиды. Некарбидообразующие элементы (Si, Co, Ni, Al) карбидов в стали не образуют. Склонность к карбидообразованию у легирующих элементов тем сильнее, чем менее достроена *d*-оболочка у металлического атома [2].

Далее рассмотрим влияние каждого элемента более подробно:

а) Влияние углерода и азота.

Углерод и азот – сильные аустенитные стабилизаторы с большой растворимостью в аустените. Они имеют малую растворимость в феррите, из-за чего происходит образование карбидов, нитридов и карбонитридов [13]. Важное значение имеет определение правильного соотношения углерода к азоту, поскольку это влияет на вид выделяющихся фаз, их объемную долю и размеры [62,95]. Так, например, в [39] было показано, что увеличение содержания азота в стали P92 с 0,5 до 0,6 масс.% снижает скорость укрупнения частиц MX в течение отжига при 600°C и 650°C.

б) Влияние хрома.

Хром – феррит-стабилизирующий элемент, который обычно добавляют в сталь для оксидного и коррозионного сопротивления. Хотя хром дает малое твердорастворное упрочнение при добавлении к железу [96]. Хром реагирует с углеродом, формируя карбиды. Карбиды, богатые хромом, обычно встречаемые в 2–12% Cr сталях, – это M_7C_3 и $M_{23}C_6$. Последний карбид обычно доминирует в сталях с 9–12% Cr; он формируется в течение отпуска и остается таким после выдержки при высоких температурах [13]. M_7C_3 формируется в более низкохромистой стали (с 7% Cr), хотя $M_{23}C_6$ может также сформироваться в этих сталях после выдержки при высоких температурах [97]. В сталях, содержащих азот, может формироваться обогащенный хромом M_2X (Cr_2N) [13].

в) Влияние вольфрама и молибдена.

Молибден и вольфрам – ферритные стабилизаторы и зависят от других ферритных (Cr, V, Si, Nb) и аустенитных стабилизаторов (C, N, Ni, Co, и Cu). В стали их количество должно быть ограниченным, чтобы избежать образования δ -феррита. В условиях отпуска, Mo и W

распределены между твердым раствором и частицами $M_{23}C_6$ и MX . Эти два элемента обеспечивают сравнительно высокое твердорастворное упрочнение стали. Вольфрам диффундирует медленнее, чем молибден, что замедляет возврат и процессы выделения частиц фазы Лавеса [98–101]. Эти элементы обычно не образуют карбиды или нитриды в 9–12% Cr стали, хотя в низкохромистых сталях образуется M_2C (Mo_2C или W_2C) (например, Mo_2C в 2,25Cr–1Mo) [97]. В работах [102,103] отмечается, что стали, содержащие более 1,5%W, работают на 20–25°C выше, чем модифицированная сталь типа 9Cr–1Mo. Также вольфрам добавляется и к высокохромистым сталям. Авторами [104] были исследованы стали с разным содержанием вольфрама и молибдена. Обе стали имели схожие значения молибденового эквивалента $Mo_{эkv} = Mo + 0.5W$ [13]. Было обнаружено, что длительная прочность при ползучести при 600°C на базе 1 000 часов увеличивается с добавлением W со скоростью 35 МПа/1%W. Авторы объяснили такое влияние вольфрама двумя факторами: (1) – добавление W увеличивает долю Nb в нитриде VN, в результате чего происходит увеличение постоянной решетки нитрида VN. Соответственно, увеличение прочности при ползучести происходит благодаря когерентным напряжениям, возникающим вокруг нитрида VN. (2) – Добавление вольфрама вызывает выделение пластин фазы Лавеса вдоль границ субзерен, что повышает прочность через сдерживание роста субзерен в процессе ползучести (другими словами, вносит вклад в дисперсионное упрочнение). Таким образом, в [104] был сделан вывод, что длительная прочность при ползучести увеличивается линейно от содержания вольфрама, но не зависит от молибденового эквивалента.

К основному недостатку ранних исследований влияния вольфрама и молибдена можно отнести то, что исследования проводились на базе 1 000 часов, однако согласно сигмоидальному виду кривой напряжение – время до разрушения (рис. 1.2), нельзя экстраполировать данные со столь краткосрочных испытаний на более длительные сроки. А потому представляет интерес исследовать влияние вольфрама на механические свойства и структуру сталей мартенситного класса типа Cr–Mo–W–V на базе 10 000 часов и экстраполировать эти значения на базу 100 000 часов.

г) Влияние ванадия и ниобия.

Ванадий и ниобий в сталях с 9–12% Cr образуют MX , где M – V или Nb, X – углерод, азот, или их комбинация. В результате образуются карбиды (MC), нитриды (MN), или карбонитриды $M[(C,N)]$ [11]. Карбиды ванадия тормозят движение дислокаций. Дисперсионное упрочнение от карбидов ванадия тем больше, чем меньше расстояние между ними и больше их удельный объем [2]. Некоторые работы указывают, что частицы MX , обогащенные ванадием, также обогащены и азотом [105]. Карбиды ниобия чрезвычайно стабильные, и необходим нагрев до высоких температур (выше нормальной температуры аустенизации) для их полного

растворения. Тем не менее, нерастворенные карбиды ниобия ограничивают рост зерна во время аустенизации, что приводит к более мелкому размеру исходного аустенитного зерна, чем в стали без ниобия [13].

В работе [95] было установлено, что в области низких напряжений карбонитриды МХ не играют важной роли в сопротивлении ползучести сталей.

д) Влияние бора.

Бор является поверхностно-активным элементом с низкой растворимостью в феррите, и часто используется для увеличения прокаливаемости. В большинство 9–12%Cr сталей добавляют около 0,005–0,01% В. Было обнаружено, что бор сегрегирует в карбидах $M_{23}C_6$ и уменьшает скорость его коагуляции, что способствует стабилизации микроструктуры [106–111]. Бор заполняет вакансии и снижает зернограничную диффузию, что приводит к подавлению зернограничного проскальзывания [109–111].

Исследования сталей P122 и P92 обнаружили, что бор сегрегирует на границах аустенитных зерен при охлаждении после аустенизации, а в течение первых нескольких минут отпуска входит в состав $M_{23}C_6$ [109–111].

е) Влияние никеля, марганца и кобальта.

Никель, марганец и кобальт – аустенитные стабилизаторы. Основная причина добавления их в 12% Cr стали – это гарантированное 100% образование аустенита (без δ -феррита) при аустенизации, и, соответственно, гарантированный 100% мартенсит после охлаждения [107, 112-118].

Никель и кобальт увеличивают прочность ферритной/мартенситной стали [113,116,119]. Хотя никель часто используется для предотвращения образования δ -феррита, есть сведения о том, что он ускоряет коагуляцию частиц, что приводит к уменьшению долговременного сопротивления ползучести [113,119-121]. Никель способствует образованию M_6C [113,119]. Таким образом, не образуется $M_{23}C_6$, который стабилизирует субзеренную структуру.

Исследователи [122] установили для стали 12CrMoV с содержанием Ni в интервале 0,3–1,2%, что увеличение содержания никеля приводит к ускорению деградации структуры с более быстрым укрупнением частиц $M_{23}C_6$, растворением МХ, выделением крупных M_6C и фазы Лавеса. Марганец – более слабый аустенитный стабилизатор, чем никель, хотя и он оказывает аналогичное влияние на коагуляцию карбидов [13].

В некоторых исследованиях показано, что кобальт является более слабым аустенитным стабилизатором, чем никель для предотвращения образования δ -феррита в 12% Cr стали (2 вес.% Со по сравнению с 1% Ni) [116], в то время как в другом исследовании [121] было обнаружено меньшее отличие между ними. Кобальт участвует в твердорастворном упрочнении [123]. Тем не менее, в более ранних работах указывалось, что кобальт слабо влиял на

твердорастворное упрочнение в двойных сплавах Fe–Co [114,124]. Никель и марганец имеют более значительное твердорастворное упрочнение в железе, чем кобальт [96]. Кобальт может быть также сгруппирован с Ni и Mn, как сдерживающий укрупнение частиц, как считают некоторые исследователи [124,125]. Кобальт имеет одно преимущество перед никелем и марганцем – он не понижает температуру A_1 [115].

С добавлением кобальта, регион $\gamma+MX$ значительно расширяется и в низкие и в высокие температуры. Карбонитриды MX становятся более стабильными, и линия сольвуса поднимается вверх, карбиды M_6C возникают более стабильными, $M_{23}C_6$ – менее стабильными, температура A_1 снижается незначительно, фаза Лавеса показывает сложное возникновение около температуры A_1 [95]. Кобальт не образует карбидов, но, повышая энергию межатомных сил связи, затрудняет коагуляцию карбидов и увеличивает их дисперсность [126].

1.5 Взаимодействие вторых фаз с дислокациями и с границами

1.5.1 Взаимодействие частиц с дислокациями. Механизм перерезания. Механизм Орована

Для стабилизации мартенситной структуры стали основную роль играют дисперсные частицы вторых фаз, выделенные по границам зерен и реек (например, карбиды $M_{23}C_6$), а также равномерно распределенные в объеме материала (например, MX).

Для когерентных частиц с размером R , прочность контролируется дислокационным перерезанием частиц, как это было рассмотрено для Al–Sc и Al–Li сплавов [127]. Для механизма перерезания, прирост прочности происходит за счет 3 вкладов: упрочнение из-за несоответствия модулей упругости, когерентное упрочнение, упорядоченное упрочнение [127].

Первое, упрочнение из-за модульного несоответствия, возникающее по причине различий в модуле сдвига частиц и матричной фазы, дается уравнением 1.2:

$$\Delta\sigma_{ms} = M \cdot 0.0055(\Delta G)^{3/2} \left(\frac{\varphi}{\Gamma}\right)^{1/2} b \left(\frac{R}{b}\right)^{3m/2-1} \quad (1.2)$$

где $M=3.06$ – средний ориентационный фактор Тейлора, ΔG – разность в модулях сдвига между частицами и матрицей, $\Gamma = \frac{1}{2}G_{Al}b^2$ – линейное натяжение дислокаций в матрице, $b = 0.286$ нм – значение вестора Бюргерса, m – константа.

Второе, упрочнение за счет когерентных напряжений, возникает через взаимодействия полей упругих напряжений частиц и дислокаций, и дается уравнением 1.3:

$$\Delta\sigma_{cs} = M\chi (\epsilon G_{Al})^{3/2} \left(\frac{\langle R \rangle \varphi b}{\Gamma} \right)^{1/2} \quad (1.3)$$

где $\chi = 2.6$, σ – параметр несоответствия, приближенно равный $2/3\delta$, $\delta = 1.3\%$ – решеточный параметр несоответствия, оцененный из параметров решетки, которые зависят от химического состава сплава.

Третье, упорядоченное упрочнение – из-за образования антифазной границы, которая возникает, когда матричные дислокации перерезают упорядоченные частицы (уравнение 1.4).

$$\Delta\sigma_{os} = M \cdot 0.81 \frac{\gamma_{APB}}{2b} \left(\frac{3\pi\varphi}{8} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

где $\gamma_{APB} = 0.5 \text{ Дж/м}^2$ – среднее значение антифазной границы для плоскости (111), взятое из нескольких ранее доложенных значений.

Модель антифазной границы применима к материалам с частицами, имеющими упорядоченную структуру, подобную $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$, и эта модель предсказывает сопротивление движению дислокаций путем образования антифазной границы, которая появляется в результате перерезания этих частиц. Формула расчета напряжения антифазной границы (1.5):

$$\sigma_{APB} = (3.1) \frac{\gamma^{3/2}}{b^2} \left(\frac{rf}{G} \right)^{1/2} \quad (1.5)$$

где γ – энергия, затрачиваемая на образование АФГ, 0.5 Дж/моль ; b – вектор Бюргера, м; r – радиус перерезаемых частиц, f – объемная доля частиц и G – модуль сдвига матрицы при температуре 650°C , $6.02 \times 10^{10} \text{ Па}$ [128].

Поскольку упорядоченное упрочнение действует поочередно с когерентным и упрочнением из-за модульного несоответствия, то прирост прочности сплава из-за перерезания частиц складывается из максимальных значений $\Delta\sigma_{ms} + \Delta\sigma_{cs}$ и $\Delta\sigma_{os}$ [127].

При увеличении размеров частиц, упрочнение от частиц начинает контролироваться другим механизмом, механизмом Орована, который дается уравнением 1.6 и 1.7:

$$Orowan = \frac{0.84Gb}{\lambda - d} \quad (1.6)$$

$$\lambda = 0.5d \left(\frac{\pi}{6F_v} \right)^{1/2} \quad (1.7)$$

где b – вектор Бюргера, м, G – модуль сдвига, F_v – объемная доля МХ при температуре 650°C, d – средний размер частиц, м, λ – расстояние между частицами (от центра до центра частиц), м [128].

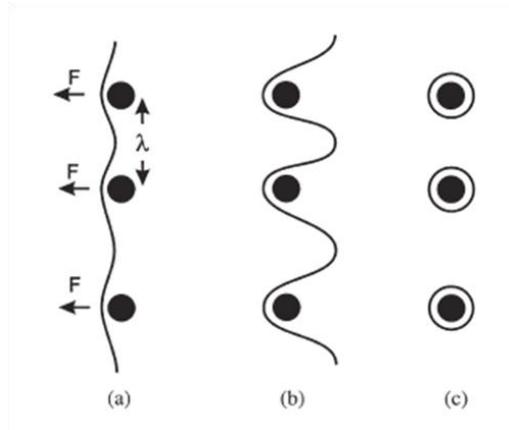


Рисунок 1.3. Механизм Орована [129].

Механизм Орована предсказывает движение дислокаций, изгибающихся вокруг частиц (рис. 1.3). При минимальном размере частиц, перерезание частиц – энергетически более выгодно, чем изгибание дислокаций вокруг частиц. С увеличением размера частиц, перерезание становится более затруднительным, что приводит к упрочнению из-за частиц. При некотором критическом размере частиц, становится легче для дислокаций изгибаться вокруг частиц, чем перерезать их. Для данной объемной доли частиц, изгибание вокруг частиц становится легче с увеличением размера частиц, приводящее к снижению упрочнения. Тем не менее, обнаружен определенный размер частиц для оптимального упрочнения при переходе от механизма перерезания к механизму изгибания [128].

1.5.2 Взаимодействие частиц с границами. Сила Зинера.

Рассмотрим взаимодействие границы с частицами вторых фаз, выделенных по границам и равномерно распределенных по объему материала. Рассмотрим формулы для расчета сдерживающих сил от частиц вторых фаз, если они, в первом случае, распределены равномерно в объеме материала, и, во втором случае, выделены по границам зерен.

Рассмотрим взаимодействие границы с определенной энергией γ со сферической частицей радиусом r , которая имеет некогерентную границу.

Если граница встречается с частицей под углом β , как показано на рис. 1.4, то сдерживающая сила на границу будет равна [129]:

$$F = 2\pi r\gamma \cos \beta \sin \beta \quad (1.8)$$

Максимальный сдерживающий эффект (F_S) будет при $\beta=45^\circ$ [33]:

$$F_S = \pi r\gamma \quad (1.9)$$

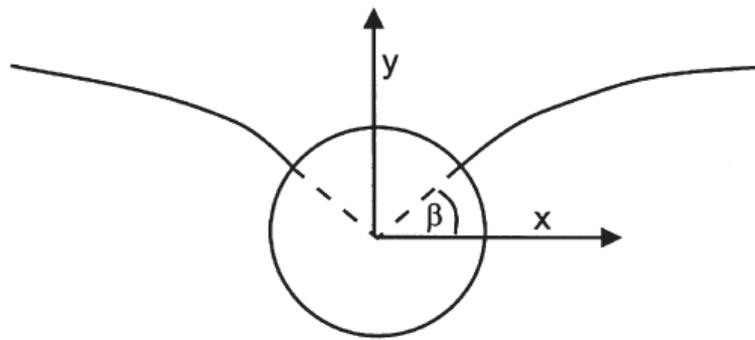


Рисунок 1.4. Взаимодействие границы зерна и сферической частицы [129]

Необходимо отметить, что, когда граница пересекает частицу, частица эффективно удаляет область границы, равной области пересечения, и таким образом энергия системы понижается, и поэтому границы стремятся к частицам.

Уравнение 1.9 предсказывает, что сдерживающая сила от частицы, должна быть пропорциональна поверхностной энергии зерна (γ). Поэтому ожидается, что торможение низкоугловых границ и границ с низкой энергии Σ будет меньше, чем 'случайных' высокоугловых границ [129].

Зная торможение, вызванное одной частицей, мы можем вычислить сдерживающую силу, действующую на границу из-за множества частиц. Это сложная проблема, которая еще полностью не решена.

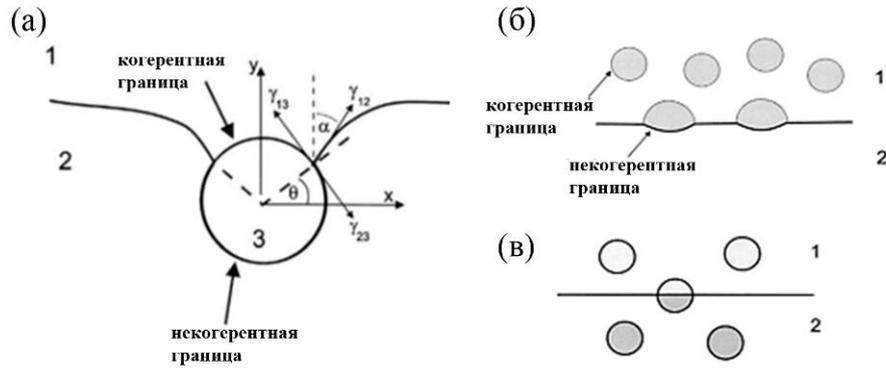


Рисунок 1.5. Взаимодействие между когерентной частицей и высокоугловой границей зерна. (а) граница обходит частицу; (б) граница останавливается на частицах; (в) граница перерезает частицу [129]

Торможение от случайно распределенных частиц

Для объемной доли F_V беспорядочно распределенных сферических частиц радиуса r , число частиц, приходящихся на единичный объем (N_V):

$$N_V = \frac{3F_V}{4\pi r^3} \quad (1.10)$$

Если граница плоская, то частицы в пределах расстояния r по обе стороны от границы пересекут ее. Поэтому число частиц, пересекающих область единицы границы, равно

$$N_s = 2rN_V = \frac{3F_V}{2\pi r^2} \quad (1.11)$$

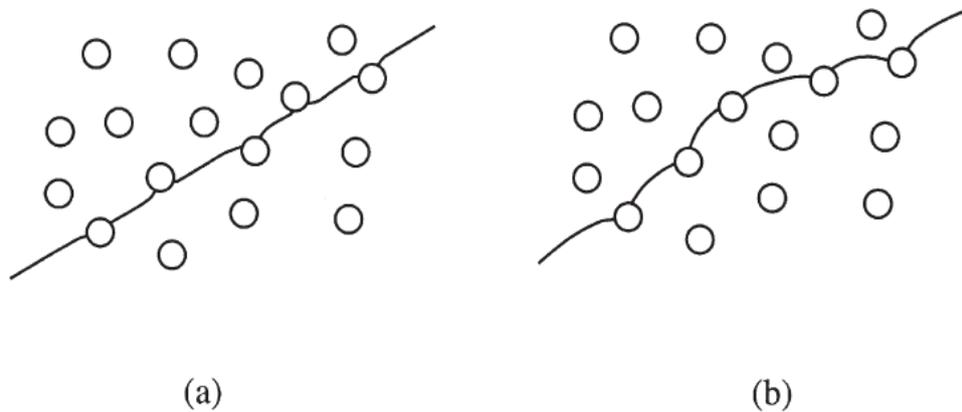


Рисунок 1.6. Взаимодействие частиц с (а) жесткой плоской границей; (б) гибкой границей.

Сдерживающая сила, вызванная частицами, на единицу области границы, равна

$$P_z = N_s F_s \quad (1.12)$$

И, следовательно, из уравнений 1.9 и 1.11:

$$P_z = \frac{3F_v \gamma}{2r} \quad (1.13)$$

Этот тип отношений был впервые предложен Зинером (Смит, 1948).

Ясно, что это вычисление не строгое, потому что, если граница будет жесткой, то одни частицы будут отталкивать границу в одном направлении, а другие будут притягивать в другом, как показано на рисунке 1.6а, и фактическая сдерживающая сила будет равна нулю. (Это обычная проблема, с которой сталкиваются при вычислении взаимодействия дислокации с множеством растворенных атомов). Поэтому граница должна локально отойти от линейной конфигурации, как показано в рисунке 1.6б, чтобы произошло торможение.

Торможение от неслучайно распределенных частиц

Во многих сплавах частицы не могут быть распределены случайно. Особенно значим случай, когда частицы собраны в линейные группы, как показано на рис. 1.7. Этот тип структуры часто встречается в продуктах проката, таких как стали, обедненные алюминием, в большинстве коммерческих алюминиевых сплавов и продуктах, сделанных порошковой металлургией.

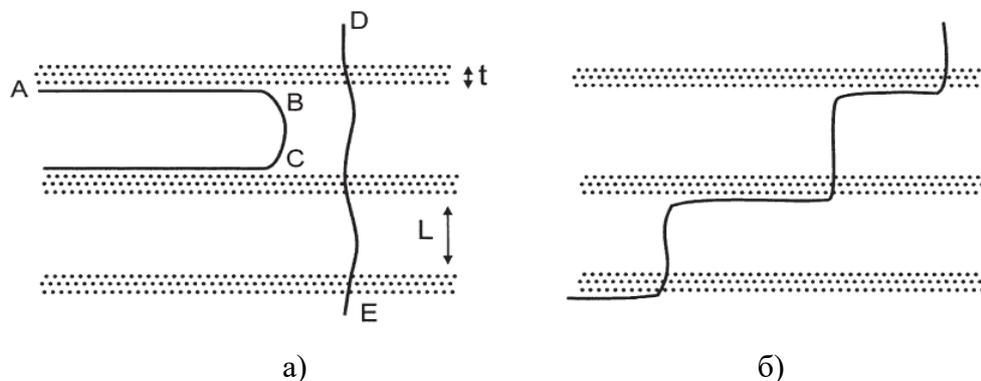


Рисунок 1.7. Взаимодействие границ с плоскими группами частиц. (а) влияние ориентации границы на торможение; (б) прохождение границы сквозь плоские группы частиц

Предположим, что сферические частицы радиуса r объединены в группы толщиной t , которые располагаются на расстоянии L отдельно друг от друга. Граница АВ, лежащая параллельно плоским группам, испытывает торможение:

$$P_{pz} = \frac{P_z L}{t} \quad (1.14)$$

где P_z – сдерживающая сила от частиц, распределенных равномерно (уравнение 1.12).

Торможение границы, лежащей перпендикулярно к группам, сильно зависит от формы границы. Например, кривая граничного сегмента ВС на рис. 1.7а не испытывает торможения. Однако, если граница длинная, например, сегмент DE, и если движущая сила однородно распределена, то средняя сдерживающая сила – P_z . Или в случае, если сдерживающая сила значительно больше в направлении нормали к группам, то эта анизотропия будет отражена в форме зерен или субзерен. В работе [130] показано, что граница, как ожидается, распространяется в ступенчатой манере, как показано на рис. 1.7б.

Другая важная ситуация, в которой может произойти неслучайное распределение частицы, – когда частицы второй фазы выделяются на ранее существующих мало- или высокоугловых границах [131]. В этом случае все или большинство частиц лежат на границах, тогда сдерживающая сила (P_x) [129]:

$$P_x = F_S N_A = \frac{\gamma D F_v}{4r^2} \quad (1.15)$$

1.6 Перспективы развития жаропрочных сталей

В настоящее время мартенситные стали, содержащие 9-12% Cr, рассматриваются как перспективные жаропрочные материалы для тепловых угольных электростанций. Сопротивление ползучести этих материалов при повышенных температурах обеспечивается структурой, сформировавшейся в результате нормализации и отпуска [64].

Наиболее распространенной сталью, применяемой при изготовлении лопаток турбин и энергоблоков, является сталь P92, разработанная японской компанией NipponSteel. Рабочая температура данной стали может достигать 620°C.

Сталь P92 представляет сплав 9%Cr–1,8%W с малым добавлением Mo, V, Nb, B и N (таблица 3) [121].

Химический состав (масс. %) стали P92

Массовая доля элементов, %													
C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	V	Nb	B	N	Al	S	P
0,097	0,17	0,54	8,75	0,21	0,51	1,6	0,23	0,07	0,003	0,04	0,013	0,004	0,007

После закалки при температуре $T=1070^{\circ}\text{C}$ и отпуска при $T=775^{\circ}\text{C}$ сталь P92 имеет структуру троостомартенсита с выделенными карбидами, нитридами и карбонитридами. Ширина мартенситных реек в стали P92 составляет 0,42 мкм. Карбиды M_{23}C_6 выделяются на границах бывших аустенитных зерен, границах субзерен и внутри мартенситных реек (средний размер $d=89$ нм). На механические свойства стали P92 существенное влияние оказывают мелкие частицы $\text{M}(\text{C},\text{N})$: сфероидальные обогащенные ниобием карбонитриды и пластинчатые обогащенные ванадием нитриды ($d=16$ нм) [132].

Механические свойства стали P92 следующие: предел прочности = 690 МПа [132], предел текучести = 520 МПа [132], твердость = 220 НВ [133], ударная вязкость = 175 Дж/см²[132], предел длительной прочности = 72 МПа [132].

Эффективность упрочнения твёрдого раствора дисперсными частицами вторичных фаз прямо пропорциональна объёмной доле этих частиц и обратно пропорциональна расстоянию между частицами, при условии равномерного распределения в объёме материала. Следовательно, оптимальную длительную прочность жаропрочных сталей можно получить только при дисперсном распределении очень мелких и термически стабильных частиц выделений, являющихся эффективными барьерами на пути движения дислокаций, в сочетании с достаточным твёрдорастворным упрочнением. Максимальное упрочнение дисперсионно твердеющих сплавов наблюдается при расстоянии между дисперсными частицами порядка 100 нм и их размерах от 5 до 20 нм [34].

Основной вопрос, который решается при разработке новых композиций теплотехнических сталей мартенситного класса – это обеспечение стабильности дислокационной структуры отпущенного мартенсита (троостомартенсита) при ползучести.

Краткие выводы по Главе 1

Анализ литературы по разработке новых хромистых жаропрочных сталей показывает, что с применением традиционных принципов легирования такими элементами, как молибден, вольфрам, ванадий и ниобий, обеспечивающих твёрдорастворное упрочнение и достаточно устойчивое карбидное упрочнение карбидами типа M_{23}C_6 , достигнут уровень жаропрочности до

600°C. Для параметров пара давление $P=30$ МПа, температура $T=630-650^\circ\text{C}$ требуются улучшенные жаропрочные стали с содержанием хрома 9–12%.

Соппротивление ползучести сталей нового поколения достигается за счет формирования неравновесной и стабильной при высоких температурах под действием напряжений структуры. Для стабилизации мартенситной структуры стали основную роль играют дисперсные частицы вторых фаз, выделенные по границам зерен и рек (например, карбиды $M_{23}C_6$), а также равномерно распределенные в объеме материала (например, MX). Используется также дополнительное упрочнение твердого раствора элементами, понижающими скорость диффузионных процессов, такими как вольфрам, молибден и кобальт.

Из выше сказанного можно выделить, что повышение жаропрочности сталей добивается несколькими путями.

1) Изменение химического состава сталей, что и делается в течение нескольких последних десятилетий на базе хорошо известной стали X20 (CrMoV12-1) [134]:

- баланс содержания C, V, Nb и/или Ta и N для получения стабильных частиц MX;
- увеличение содержания Mo и W для твердорастворного упрочнения и дисперсионного упрочнения за счет $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса [135];
- добавление Co, Cu, Mn для подавления дельта-феррита [136];
- добавление Cu для зарождения частиц фаз Лавеса на медных частицах;
- сплавы с B для стабилизации $M_{23}C_6$.

2) Оптимизация термомеханической обработки сталей для получения термически стабильной структуры путем обеспечения более равномерного распределения частиц по объему материала, повышая их дисперсность [69].

Одним из самых эффективных способов повысить длительную прочность жаропрочных мартенситных сталей в процессе ползучести является увеличение содержания вольфрама и молибдена, однако, вольфрам эффективнее упрочняет твердый раствор, чем молибден, в связи с чем представляет интерес исследование сталей мартенситного класса, дополнительно легированных кобальтом (3%) с различным содержанием вольфрама (2 и 3%).

Целью диссертационной работы является установить влияние вольфрама на структуру и фазовые превращения при отпуске, длительном старении и ползучести и их связь с механическими свойствами двух сталей 9%Cr-3%Co-0,6%Mo с содержанием вольфрама 2% и 3%.

Для достижения цели исследования последовательно решались следующие задачи:

- 1 Установить влияние вольфрама на структуру и фазовые превращения в процессе нормализации и отпуска двух сталей в интервале температур 300-800°C.

2 Установить влияние температуры отпуска сталей с различным содержанием вольфрама на кратковременные свойства (предел текучести, временное сопротивление до разрушения, относительное удлинение) и ударную вязкость.

3 Выявить влияние вольфрама на структурные и фазовые превращения в процессе длительного старения и ползучести при температуре 650°C и различных приложенных напряжениях.

4 Установить природу перехода от кратковременной к длительной ползучести в сталях с различным содержанием вольфрама и определить на основе полученных результатов оптимальное содержание вольфрама в жаропрочных сталях мартенситного класса.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При выполнении данной работы использовались как теоретические методы исследования (численное термодинамическое моделирование в среде программы Thermo-Calc, оценка сдерживающих сил от частиц вторых фаз), так и экспериментальные, включая исследования структуры и фазового состава (такие как электронная микроскопия фольг и реплик, количественная металлография) и исследование механических свойств путем проведения стандартных механических испытаний, а также испытаний на ползучесть и длительную прочность при температуре 650°C.

2.1 Материал исследования

В качестве материала исследования использовали экспериментальные стали 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, полученные на основе хромистой стали P92 (ASTM A335) (10X9B2MФБР). Химический состав сталей для сравнения представлен в таблице 4. Видно, что стали отличаются, главным образом, содержанием вольфрама. От стали P92 экспериментальные плавки отличаются содержанием 3% Со.

Таблица 4

Химический состав стали P92 и исследуемых сталей

Марка	Элементы														
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Co	W	Mo	V	Nb	B	N	Al	P	S
10X9K3B2MФБР (2W)	0,1	0,08	0,2	0,2	9,4	3,0	2,0	0,5	0,2	0,05	0,005	0,05	0,01	0,002	0,01
10X9K3B3MФБР (3W)							3,0								
P92 (10X9B2MФБР)	0,1	0,17	0,54	0,21	8,75	-	1,6	0,51	0,23	0,07	0,003	0,04	0,013	0,007	0,004

Выплавка лабораторных плавок производилась в высокочастотной индукционной печи в ОАО «ЦНИИТМАШ». В качестве шихты были использованы чистые шихтовые материалы, что позволило получить низкий уровень серы, фосфора и цветных металлов в полученных материалах. Слитки после обдирки были перекованы на заготовки в виде прутков квадратного сечения 20 мм методом свободнойковки в интервале температур от 1150°C до 900°C.

2.2 Методика термической обработки

Термическая обработка стали P92, на основе которой выполнены экспериментальные

стали, стала ориентиром при экспериментальном подборе температурно-временных режимов термической обработки для сталей [69]. В связи с этим условия термической обработки для обеих сталей совпадают.

Горячекованные прутки квадратного сечения со стороной квадрата 20 мм, изготовленные из экспериментальных сталей, были подвергнуты стандартной термической обработке, состоящей из закалки и отпуска. Термическая обработка производилась с использованием печи электросопротивления с термоконтроллером фирмы NaberthermGmbH (Германия). Температура нагрева под закалку составляла 1050°C, охлаждение проводилось на воздухе. Время выдержки в печи отсчитывалось с момента установления в печи необходимой температуры, после помещения образца. Время выдержки заготовки при температуре нагрева под закалку определялось из расчета нагрева 1 мм минимального сечения заготовки за 1 минуту [67]. Время выдержки составило 0.5 часа. Отпуск производился после закалки при 1050°C, согласно методике, при температурах 300°C, 450°C, 525°C, 650°C и 750°C. Время выдержки при температуре отпуска составляло 3 часа, охлаждение проводилось на воздухе.

2.3 Методика дилатометрии

Для определения изменения длины образцов в данной работе использовался дилатометр DIL 402 C (фирмы «Netzsch», Германия). Длина образцов составляла 25 мм, диаметр 6 мм. Предварительная термическая обработка – закалка на воздухе после выдержки при температуре 1050°C в течение 0,5 часа. Измерения проводили при нагреве до 1050°C со скоростью 5 °C/мин и охлаждении до 35°C со скоростью 5 °C/мин.

2.4 Методики определения механических свойств

2.4.1 Методика испытания на длительную прочность

Испытания на длительную прочность проводили до разрушения при температуре 650°C и номинальных напряжениях 140, 160, 180, 200 и 220 МПа с использованием машины рычажного типа ATS2330 на плоских образцах с базой 25 мм и сечением 7×3 мм, изготовленных согласно стандарту ASTM E139–00. Испытания на длительную прочность при температуре 650°C и номинальных напряжениях 100 и 120 МПа проводили до разрушения на базе ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» на гладких круглых образцах диаметром 10 мм и длиной рабочей части 100 мм по стандартной методике.

Дополнительно проводили испытания на ползучесть стали 10Х9К3В2МФБР до степеней деформации 1; 4; 5,5 и 12% и стали 10Х9К3В2МФБР до степеней деформации 1; 3; 5,75 и 12% при температуре 650°С и напряжении 140 МПа для оценки эволюции структуры.

2.4.2 Метод определения твердости

Для определения твердости использовался цифровой твердомер по Бринеллю модель Wolpert 3000BLD. В качестве образцов использовались плоскопараллельные образцы размерами 10x15x15 мм со шлифованной рабочей поверхностью. Согласно ГОСТ 9012–59 были выбраны нагрузка и диаметр индентора. В качестве индентора использовался шарик D=5 мм и нагрузка 750 кгс. В прибор заносились данные о диаметре отпечатка, измеренного на оптическом микроскопе. Расчет значения твердости производился прибором автоматически (по формуле 2.1).

$$HB = \frac{P}{\frac{\pi D}{2} (D - \sqrt{D^2 - d^2})}, \quad (2.1)$$

2.4.3 Методика определения ударной вязкости

Ударную вязкость KCV определяли на стандартных образцах сечением 10×10 мм и длиной 55 мм с использованием маятникового копра «InstronIMP460».

При испытании использовалось по два образца на каждую температуру для более точного определения ударной вязкости стали. Испытание проводили на образцах с V-образным вырезом 2 мм. Образец устанавливали на опорах копра надрезом в сторону, противоположную удару ножа маятника, который поднимали на определенную высоту [137].

На разрушение образца затрачивается работа:

$$A = P(H - h) \quad (2.2)$$

где P – вес маятника, H – высота подъема маятника до удара, h – высота подъема маятника после удара.

Характеристикой вязкости является удельная работа разрушения:

$$\alpha_n = \frac{A}{F_0} \quad (2.3)$$

где F_0 - площадь поперечного сечения в месте надреза [137].

2.4.4 Методика испытания на растяжение

Механические испытания на растяжение проводили на плоских образцах с длиной рабочей части 27 мм и поперечным сечением 7 мм×3 мм с помощью универсальной испытательной машины «Instron 5882» при температурах 20-800°С согласно стандартам ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 9651-84. Скорость деформирования 2 мм/мин, скорость деформации составляла 10^{-3} с^{-1} .

Каждый образец перед испытанием маркировали, измеряли и размечали. Маркировку наносили вне пределов рабочей длины образца. Измерения проводили не менее чем в трех местах – в средней части и на границе рабочей длины. Для определения относительного удлинения δ и равномерного относительного удлинения δ_r по рабочей длине образца нанесли риски. Расстояние между метками до и после испытания замеряли на инструментальном микроскопе.

2.5 Методы исследования структуры

2.5.1 Метод математического моделирования с помощью программы Thermo-Calc

Влияние температуры на фазовый состав стали изучалось с помощью компьютерной программы Thermo-Calc (версия 5, база данных TCFe6 и TCFe7).

В основе программы Thermo-Calc заложена модель классической термодинамики, которая имеет дело с системами, находящимися в состоянии равновесия, то есть в состоянии стабильном относительно внутренних флуктуаций и числа параметров, таких как температура и состав. Эти параметры, которые определяют свойства в состоянии равновесия, называются переменными состояния. Термодинамика предусматривает численную зависимость между переменными состояния, что позволяет производить расчет любых термодинамических параметров в состоянии равновесия [138].

В данной работе при расчете использовались базы данных TCFe6 и TCFe7. Данные входящие в состав баз TCFe6 и TCFe7 содержат данные двойных и некоторых тройных систем 20 элементов. База данных пригодна для исследования различных сталей с минимальным

содержанием железа 50 (вес.)%. Отличительной особенностью 7 версии TCFE от более ранних версий баз данных этой серии является то, что в этом релизе Thermo-Calc Software удалось добавить больше уточненной информации об образовании карбонитридов на основе V, Nb и Ti, применяемых в высокопрочных низколегированных сталях.

Фазовый состав сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР исследовался в интервале температур 300 – 1200°C. Задавался следующий состав сталей (вес.%): Fe-0.1C-9.4Cr-0.5Mo-2.0(3.0)W-3.0Co-0.2V-0.05Nb-0.05N-0.005B. Во избежание возможного замещения более стабильными фазами менее стабильных, самостоятельно выбирались возможные фазы: FCC A1, BCC A2, CEMENTITE, M23C6, M7C3, M6C, Laves phase_C14, BN_HP4.

2.5.2 Металлографический анализ

Количественный и качественный анализ микроструктуры изучаемых сталей проводили на оптическом микроскопе Olympus GX71 с программами для количественного анализа изображения.

Для оптической металлографии исследуемую поверхность образцов механически шлифовали на шлифовальной бумаге SiC с зернистостью до 1000 и полировали алмазной суспензией с размером абразивных частиц ~ 3 мкм. Микроструктуру выявляли химическим травлением в растворе следующего состава: HF – 1%, HNO₃ – 2%, H₂O – 97%.

Размеры структурных элементов оценивали методом случайных секущих. Средний размер частиц (d) определяли в соответствии с ГОСТ 21.073.3–75 по формуле 2.4:

$$\bar{d}_i = \frac{l}{m}, \quad (2.4)$$

где l – длина секущей, мкм; m – число точек пересечения секущей с границами зерен.

Удельный объем структурных составляющих (частиц карбидных, нитридных фаз, фазы Лавеса) рассчитывали по формуле 2.5:

$$\Sigma V = \frac{L}{\Sigma L} \times 100 \%, \quad (2.5)$$

где ΣL – общая длина секущей, мкм; L – длина секущей, проходящей через данную структурную составляющую, мкм; ΣV – удельный объем некоторой структурной составляющей.

По полученной статистике размеров частиц в программе Sigma-Plot 11.0 строились гистограммы распределения с разбиением на неодинаковые сегменты. Для построения гистограммы бралось не менее 300 значений.

Абсолютная статистическая ошибка ε при данном объеме выборки, составляющем X измерений, определяется по формуле 2.6

$$\varepsilon = |a - \bar{a}|, \quad (2.6)$$

где a - истинная средняя величина определяемого параметра,

\bar{a} - средняя арифметическая выборки.

Поскольку a неизвестна, ε можно определить по формуле 2.7

$$\varepsilon = t \cdot \sigma(a), \quad (2.7)$$

где t - нормированное отклонение при доверительной вероятности $P=0,5$ составляет 0,6745,

$\sigma(a)$ - среднее квадратическое отклонение средней арифметической выборки.

$$\sigma(t) = K \sqrt{\frac{a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_n^2}{n} - a_0^2}, \quad (2.8)$$

где a_0 - среднее арифметическое всех выборочных средних,

K - поправочный коэффициент, зависящий от объема выборки, т.е. от числа выполненных независимых измерений [139-141].

2.5.3 Электронно-микроскопический анализ

Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL-2100 (ПЭМ) при ускоряющем напряжении 200 кВ и растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D (РЭМ).

Количественная оценка структуры с помощью ПЭМ позволяет определить размер субзерен и плотность дислокаций из микрофотографий с тонких фольг [142,143] и размер частиц индивидуальных фаз из микрофотографий с экстрагированных реплик [144,145].

Для выявления тонкой структуры сплава готовили фольги из массивных образцов.

Заготовкой для получения фольг служила пластина толщиной 0,3–0,5 мм, вырезанная на отрезном станке для фольг Accutom-5. После механической шлифовки пластины до толщины 0,1–0,2 мм из него вырезался диск диаметром 3 мм, и на нем проводилось окончательное электрохимическое утонение фольг в 10%-м растворе хлорной кислоты в уксусной под напряжением 23 В с использованием специальной установки Struers TENUPOL-5. Готовые фольги промывали в дистиллированной воде и тщательно просушивали.

Для определения типа частиц вторых фаз использовался метод углеродных реплик. Для получения реплик образец подвергался механической полировке, чтобы частицы были на поверхности. Далее поверхность протравливалась в стандартном растворе следующего состава: 97% H₂O, 2% HNO₃, 1% HF. Затем испарением наносилась углеродная пленка при помощи универсального вакуумного поста фирмы «Quorum Q 150R». Поверхность образца бороздками размечалась на квадраты стороной ~2 мм и травление продолжалось в травителе составом 10% HCl в этаноле при напряжении 2 В, в течение 1 мин, чтобы удалить, не растворяя частицы, матрицу на некоторую глубину, достаточную чтобы частицы обнажились. Затем травленный образец опускался в воду под углом 45°, квадратики пленки вместе с прикрепленными частицами всплывали к поверхности жидкости, где их вылавливали на специальную медную сетку.

Плотность решеточных дислокаций оценивали по формуле 2.9:

$$\rho = \frac{N}{2F}, \quad (2.9)$$

где N – число выходов дислокаций на поверхность, площадь которой равна F .

Фазовый анализ остаточного аустенита был проведен методом рентгеноструктурного анализа (РСА), используя дифрактометр Rigaku Ultima IV, оснащенный источником излучения Cu K α и полупроводниковым детектором. Образцы были просканированы в интервале 40–65° с шагом 2°.

В обратно-рассеянных электронах (Z-контраст) методом РЭМ определяли плотность частиц, расположенных по границам зерен и внутри реек. При этом фазы Лавеса, обогащенные вольфрамом и молибденом, в Z-контрасте выглядят как белые частицы, а карбиды M₂₃C₆, обогащенные хромом, – как серые частицы на сером фоне матрицы.

Авторами работы [33] с помощью программного обеспечения Thermo-Calc была вычислена разница в контрастах для фазы Лавеса, карбидов M₂₃C₆ и ферритной матрицы для стали P92. Так, контраст между карбидами M₂₃C₆ /ферритная матрица составляет 7 единиц, а

контраст между фазой Лавеса/ферритная матрица – 33 единицы. Также был посчитан контраст между фазой Лавеса/карбида $M_{23}C_6$, равный 29 единицам.

Оже-спектроскопия проводилась на поверхности свежих изломов с использованием электронного оже-спектрометра РНІ-680 фирмы «Physical Electronics» с ускоряющим напряжением 10 кВ, диаметром первичного пучка 0,4 мкм и глубоким вакуумом 10^{-9} Па. Цилиндрические образцы диаметром 3,5 мм и длиной 20 мм с V-образным вырезом были изготовлены из заготовок, отпущенных при 525°C для обеих сталей и 650°C для стали с 3%W. Образцы предварительно выдерживались в жидком азоте в течение 30 мин, после чего были разрушены на воздухе. Поверхность образца была протравлена в камере оже-спектрометра, используя аргоновый ионный пучок с мощностью 800 эВ. Все спектры были представлены в дифференциальном виде $dN(E)/dE$. Около 10 точек площадью 1×1 мкм² было проанализировано для каждого образца. Углеродные и кислородные пики в спектрах не учитывались из-за присутствия остаточной атмосферы в камере оже-спектрометра.

Большинство исследований структуры и механических свойств были проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Белгородского государственного национального исследовательского университета. Оже-спектроскопия проводилась на оборудовании центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ МИСиС.

2.5.4 Методика идентификации фаз

Важным является разделение всех частиц на конкретные фазы. Это позволяет определить упрочняющий эффект отдельно для каждой фазы. В более ранних работах частицы были подсчитаны без разделения на фазы, либо разделение на фазы основывалось только на размерах частиц [146, 147]. Такие операции вызывают ошибку в определении упрочняющих эффектов. С помощью методик РЭМ и ПЭМ, стало возможно разделение различных типов частиц. Это способствует оценке стабильности частиц и их вклада в прочность при ползучести.

Идентификация фазового состава различных частиц в стали проводилась с помощью локального химического анализа и метода микродифракции электронов. Локальный химический состав частиц определяли методом энергодисперсионного анализа характеристического излучения электронов с помощью приставки INCA на просвечивающем электронном микроскопе JEOL–2100.

Метод экстракционной реплики использовался для возможности экстрагировать частицы из окружающей матрицы и таким образом избавиться от фона, связанного с рассеянием в ней. Напыление углеродной пленки на образец производилось при помощи универсального

вакуумного поста фирмы «Quorum Q 150R».

Более подробный метод идентификации различных фаз в [148].

По дифракционным картинам, полученным с частиц, определяли межплоскостное расстояние для двух пар симметричных рефлексов, расположенных вблизи центрального рефлекса по формуле 2.10:

$$d_i = \frac{R}{r_i}, \quad (2.10)$$

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

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 2.11 и 2.12:

– для кубической решетки

$$\cos\phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)]^{1/2}}, \quad (2.11)$$

где h, k, l – индексы Миллера.

К такому типу решетки относятся V(C, N), Nb(C, N), $M_{23}C_6$ и другие.

Для гексагональной решетки:

$$\cos\phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1) + \frac{3a^2l_1l_2}{4c^2}}{\left[\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3a^2l_1^2}{4c^2}\right) + \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3a^2l_2^2}{4c^2}\right)\right]^{1/2}} \quad (2.12)$$

К такому типу решетки относится фаза Лавеса.

ГЛАВА 3 ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТАЛЯХ ПРИ ОТПУСКЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 300 – 800°С

3.1 Результаты исследования

3.1.1 Микроструктура исследуемых сталей после нормализации при $T=1050^{\circ}\text{C}$

Термическая обработка сталей подобного класса состоит из нормализации и отпуска. Нормализация проводится при температуре выше линии A_3 . При этом в стали присутствуют MX карбонитриды, нерастворимые при этих температурах. Эти карбонитриды играют роль препятствий, сдерживающих рост исходных аустенитных зерен (ИАЗ). Чем выше температура нормализации, тем большее количество частиц карбонитридов растворится, следовательно, больший размер ИАЗ будет получен. Получение ИАЗ размером около 15-20 мкм достигается при нагреве до 1050°C при содержании MX карбонитридов примерно 0,15-0,17 моль%.

Тонкая структура мартенсита закалки обеих сталей, представленная на рис. 3.1, характеризуется следующими параметрами: размер исходных аустенитных зерен (ИАЗ) 15 и 20 мкм, ширина мартенситных реек 0,33 и 0,38 мкм, плотность дислокаций внутри реек достаточно высокая $\rho=4,8 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ и $6,7 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ для стали 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, соответственно. Увеличение содержания вольфрама приводит к повышению плотности свободных дислокаций.

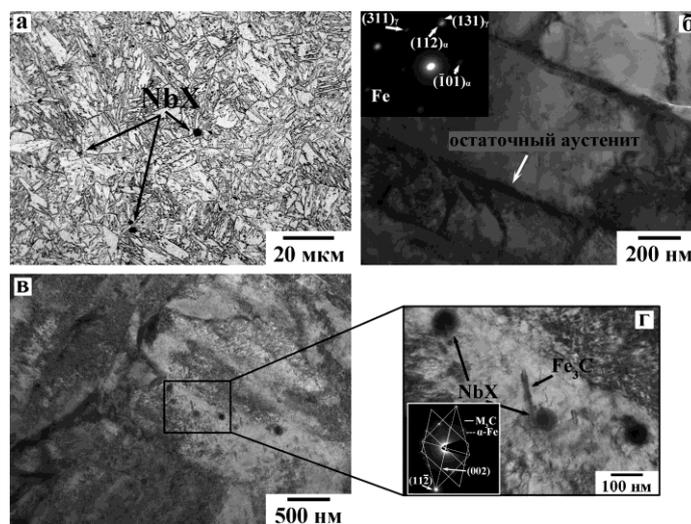


Рисунок 3.1. Тонкая микроструктура сталей после нормализации с $T=1050^{\circ}\text{C}$: а) оптика стали 10X9K3B3MФБР, б) ПЭМ стали 10X9K3B2MФБР, в) и г)– ПЭМ стали 10X9K3B3MФБР с характерными частицами вторых фаз

Идентификация частиц вторых фаз методом ПЭМ реплик показала, что в обеих сталях, независимо от содержания вольфрама, после нормализации выделяются четыре типа частиц вторых фаз (рис. 3.1). Первый тип – мелкие частицы карбонитридов NbX круглой формы с размером около 40 нм (рис. 3.1в и г). Соотношение Nb к V в частицах находится в диапазоне от 14 до 20 (рис. 3.2а). Второй тип частиц – обогащенные железом и хромом вытянутые частицы легированного цементита $(Fe,Cr)_3C$ со средним размером 127×14 нм и 91×17 нм для стали с 2 и 3% вольфрама, соответственно. Частицы цементита выделяются на поверхности ниобиевых частиц или гомогенно в матрице при самоотпуске [149] (Рис. 3.1в и г). Первые два типа частиц расположены в матрице равномерно (рис. 3.1в). Увеличение содержания вольфрама в стали от 2 до 3% ведет к появлению вольфрама в частицах карбонитридов NbX и цементита $(Fe,Cr)_3C$, а также к снижению размеров этих частиц. Третий и четвертый тип частиц – крупные MX карбонитриды с соотношением Nb к V $\sim 1,5$, и крупные карбиды $M_{23}(C,B)_6$, которые выделяются в процессе охлаждения при литье. Объемная доля двух последних типов частиц незначительна.

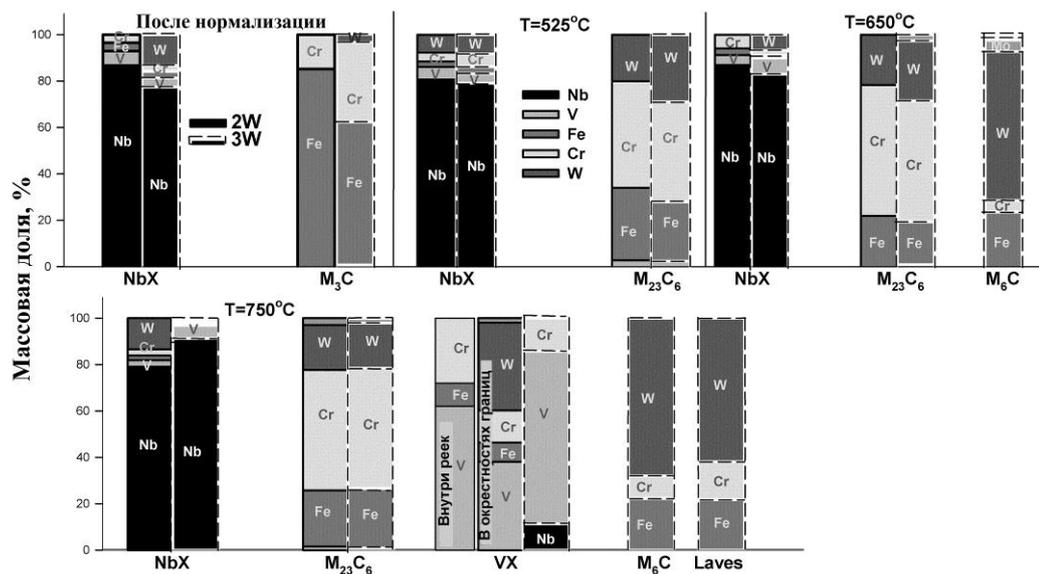


Рисунок 3.2. Химический состав частиц вторых фаз в вес. %: а) – после нормализации при температуре 1050°C, и отпуска при б) T=525°C, в) T=650°C, г) T=750°C

В структуре мартенсита закалки обеих сталей присутствует остаточный аустенит в виде тонких прослоек, расположенных по большеугловым границам (БУГ) и по границам мартенситных реек (рис. 3.1б). Было проведено определение ориентационных соотношений между аустенитом и мартенситом методом микродифракции электронов. Из литературных данных известно пять ориентационных соотношений между мартенситом и аустенитом [67, 68]. Следует отметить, что все эти ориентационные соотношения могут быть описаны с помощью близких значений углов поворота θ и осей направлений $\langle uvw \rangle$ [68].

Измеренные нами углы поворота между выбранными участками мартенсита и аустенита для стали 10X9K3B2MФБР полностью не совпадают ни с одним из прогнозируемых соотношений. Отклонение от прогнозируемых соотношений составляет 5-7°, хотя ориентация аустенитной прослойки на рис. 3.1б довольно близка к соотношению Курдюмова – Закса (таблица 5).

Таблица 5

Ориентационные соотношения между аустенитом и мартенситом в стали 10X9K3B2MФБР после нормализации

	Соотношение Курдюмова – Закса	Соотношение, полученное экспериментально
Угол поворота, θ	42,9°	37,9°
Оси направлений, $\langle uvw \rangle$	$\langle 0,178; -0,78; 0,968 \rangle$	$\langle -0,159; 0,979; 0,123 \rangle$

3.1.2 Влияние вольфрама на положение точек фазовых переходов

Рис. 3.3 показывает положение основных точек фазовых переходов для сталей 10X9K3B2MФБР (сплошная линия) и 10X9K3B3MФБР (пунктирная линия), полученных с помощью метода дилатометрии при нагреве (а,б) и охлаждении (в,г).

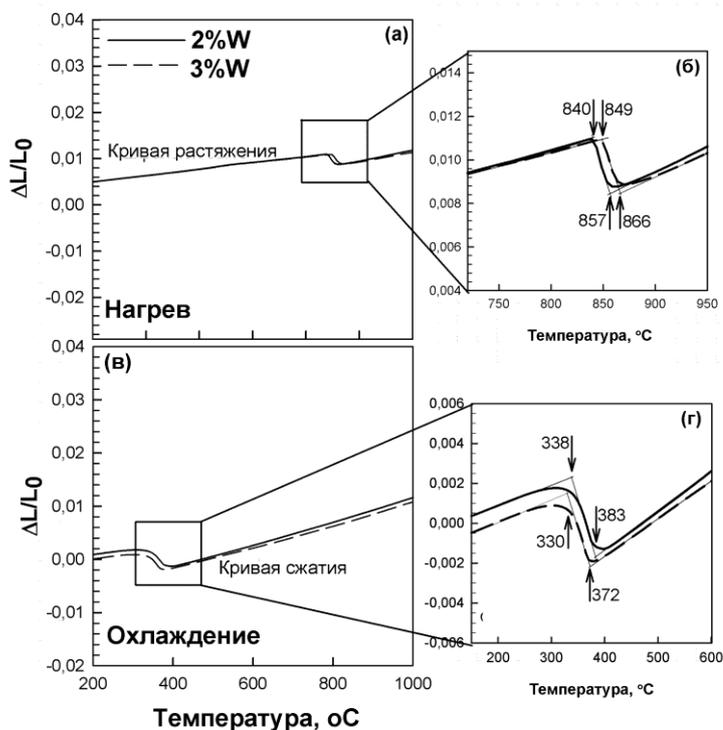


Рисунок 3.3. Фазовые превращения в исследуемых сталях методом дилатометрии при нагреве (а,б) и охлаждении (в,г)

Испытания проводились при нагреве и охлаждении образцов. Из рис. 3.3 видно, что при нагреве добавление 1% вольфрама ведет к смещению превращения феррит – аустенит в область более высоких температур с 840 – 857°С до 849 – 866°С для сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, соответственно, тем самым расширяя ферритную область. Это было вполне предсказуемо, поскольку вольфрам является ферритным стабилизатором. При охлаждении методом дилатометрии было обнаружено различие в положении точек начала и конца мартенситного превращения для сталей с разным содержанием вольфрама. Так, увеличение содержания вольфрама в стали смещает наступление мартенситного превращения в область более низких температур.

3.1.3 Исследование фазового состава исследуемых сталей методом термодинамического моделирования

Вольфрам – феррит-стабилизирующий элемент, такой как Cr [150,151]. Значение Cr-эквивалента (Cr_{eq}) обычно используется для того, чтобы проверить способность высокохромистой стали к образованию δ -феррита [150]:

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

Величина Cr_{eq} для двух изучаемых сталей и для P11 стали, дополнительно легированной 3%Co [152], представлена в таблице 6. δ -феррит не возникает, если $Cr_{eq} \leq 10$; таким образом, исследуемые стали не склонны к образованию δ -феррита.

Таблица 6

Значение Cr эквивалента для изучаемых сталей и P911+3%Co в вес.%

	9Cr2W	9Cr3W	P911+3%Co
Cr_{eq}	4.38	5.60	4.27

Расчет в программе Thermo-Calc (база данных TCFE7 и TCFE6, версия 5.0) позволил построить фазовую диаграмму (рис. 3.4) от содержания вольфрама в стали.

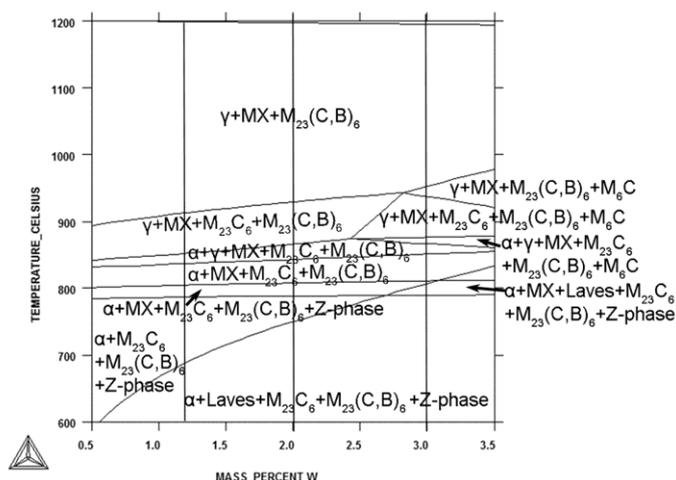


Рисунок 3.4. Фазовая диаграмма для состава 9Cr-3Co-xW-0.2V-0.05Nb-0.1C-0.05N-0.005B от содержания вольфрама

Аустенизация при 1050°C не обеспечивает полностью аустенитную структуру, поскольку карбиды $M_{23}(C,B)_6$ и карбонитриды MX не растворяются вплоть до 1200°C. Температуры A_1 и A_3 , вычисленные в программе Thermo-Calc, совпадают и близки к 860°C. Разница между температурами A_1 и A_3 появляется только для стали с 3% вольфрама: точки A_1 и A_3 составляют 863°C и 868°C, соответственно.

Температурная зависимость мольной доли карбидов $M_{23}C_6$, карбонитридов MX (программа Thermo-Calc не делит карбонитриды MX на обогащенные ниобием и ванадием) и фазы Лавеса представлена на рис. 3.5. Увеличение содержания вольфрама ведет к повышению мольной доли фазы Лавеса и температуры, при которой происходит полное растворение частиц этой фазы.

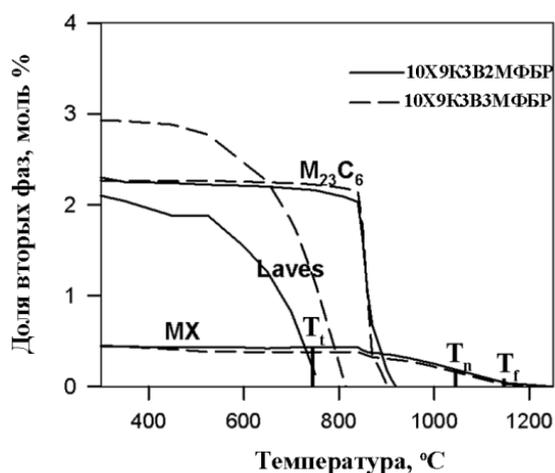


Рисунок 3.5. Изменение мольной доли частиц вторых фаз (карбиды $M_{23}C_6$, фаза Лавеса и карбонитриды MX) в интервале температур 300 – 1250°C

Из рис. 3.5 видно, что изменения содержания карбидов $M_{23}C_6$, фазы Лавеса и карбонитридов MX для обеих сталей схожи. Увеличение содержания вольфрама ведет к повышению содержания карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса и снижению содержания карбонитридов MX.

Содержание карбидов $M_{23}C_6$ вплоть до температур 800 – 820°C остается неизменным (2,16 и 2,22 моль% для сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, соответственно). После указанных температур происходит резкое снижение содержания карбидов вплоть до их полного растворения при температурах 910 – 920°C. Количество вольфрама в стали не влияет на температуру начала растворения карбидов, хотя немного уменьшает температуру их полного растворения при увеличении содержания вольфрама.

Наиболее значимое влияние оказывает добавление 1% вольфрама на выделение фазы Лавеса. Доля фазы Лавеса в стали с 3%W в 1,5-2 раза выше, чем в стали с 2% W. Полное растворение фазы Лавеса в стали 10X9K3B2MФБР происходит при $T=760^\circ\text{C}$, в то время как для стали 10X9K3B3MФБР этот процесс смещается в сторону более высоких температур. Необходимо отметить, что в интервале температур от 700°C и ниже фаза Лавеса в стали 10X9K3B3MФБР является преимущественной второй фазой.

Как было сказано выше, увеличение содержания вольфрама ведет к снижению содержания карбонитридов МХ. Однако на характере кривых это не отражается. Содержание карбонитридов МХ в обеих сталях не изменяется до температур отпуска 800–830°C (0,43 и 0,38 моль% для сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, соответственно). После этого начинается плавное снижение содержания карбонитридов вплоть до их полного растворения. Несмотря на отличия в содержании карбонитридов МХ, температура их полного растворения для обеих сталей практически одинаковая (приблизительно 1200°C).

На рис. 3.6а и б показаны изменения в химическом составе карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов МХ, соответственно, для стали 10X9K3B2MФБР, а на рис. 3.6в и г показаны изменения в химическом составе карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов МХ, соответственно, для стали 10X9K3B3MФБР.

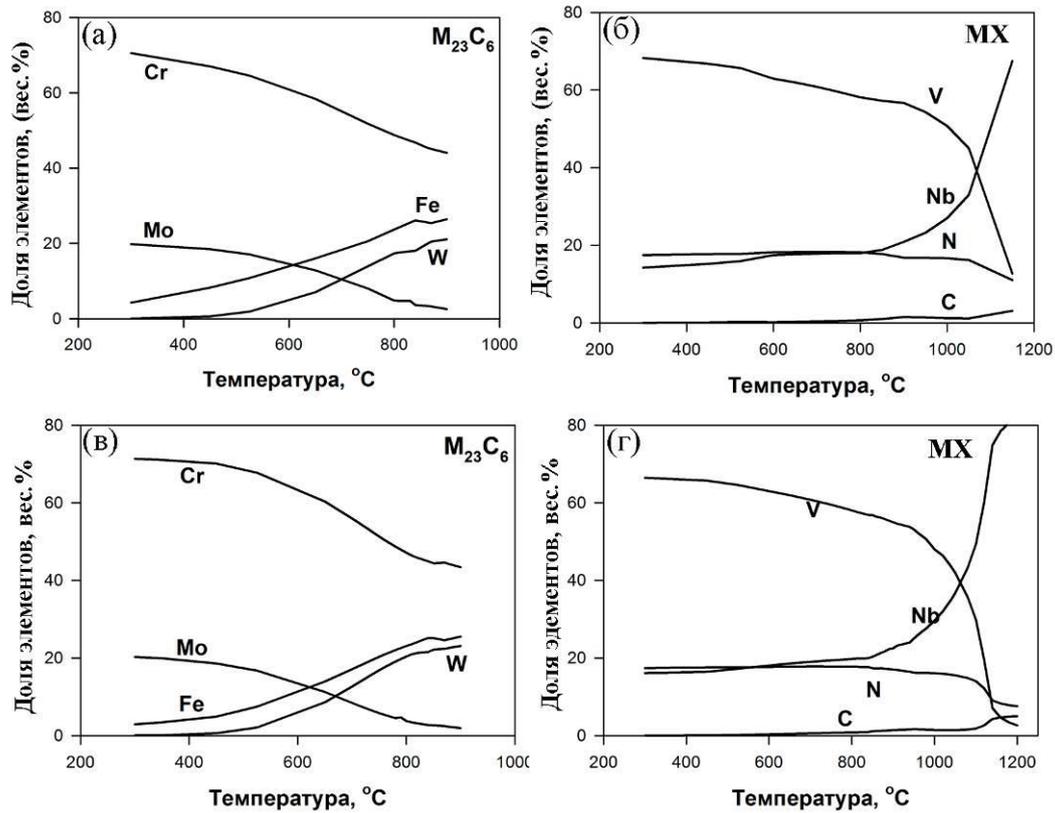


Рисунок 3.6. Изменение химического состава частиц вторых фаз ($M_{23}C_6$ и MX) в интервале температур 200 – 1250°C: а) и б) – в стали 10X9K3B2MФБР; в) и г) – в стали 10X9K3B3MФБР

Необходимо отметить, что принципиальные различия в изменениях химического состава карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов MX для различных сталей отсутствуют. На рис. 3.6а и в видно, что для обеих сталей в химическом составе карбидов $M_{23}C_6$ с увеличением температуры отпуска содержание хрома и молибдена снижается, а содержание железа и вольфрама возрастает.

Содержание ванадия в карбонитридах MX (рис. 3.6б и г) плавно уменьшается с 80 масс.% до 60 масс.% с увеличением температуры до 950°C, после чего резко снижается. Содержание ниобия повышается с 20% до 70-80%. При температуре 1050°C равновесным типом карбонитридов MX будет тот, в котором содержание ванадия и ниобия в химическом составе приблизительно одинаково. Содержание углерода и азота остается приблизительно постоянным до температур 1050–1100°C, после чего углерод резко увеличивается, а азот снижается. Можно отметить, что при температуре нормализации ($T=1050^\circ\text{C}$) в стали 10X9K3B2MФБР соотношение $V/Nb = 1,36$, а в стали 10X9K3B3MФБР соотношение $V/Nb = 1,14$, а при температуре отпуска 750°C – 3,30 и 3,07, соответственно.

Таким образом, по изменению химического состава карбонитридов МХ с температурой, который предлагает программа Thermo-Calc, можно выделить 3 группы карбонитридов (рис. 3.5): (1) – Nb₈₀V₄Cr₃ при высоких температурах 1100-1200°C, что соответствует температурному интервалуковки, (2) – Nb₄₅V₃₃Cr₄ при температуре 1050°C, что соответствует температуре нормализации, (3) – V₅₉Nb₁₈N₁₈, при температурах ниже 900°C, в который попадает температура отпуска 750°C. Отметим, что экспериментальные результаты полностью совпадают с вычисленными значениями в программе Thermo-Calc. Из чего можно сделать вывод, что крупные карбонитриды NbX выделяются в процессе кристаллизации, мелкие карбонитриды NbX – в процессе нормализации. При температуре отпуска 750°C имеет место выделение VX, однако, при более низких температурах данного карбонитрида обнаружено не было. При этом карбонитриды МХ, обогащенные ниобием, также присутствуют в структуре без растворения при температуре 750°C и ниже (рис. 3.2).

Карбиды M₂₃C₆, несмотря на предсказание программы Thermo-Calc, являются стабильной фазой только при температурах выше 525°C. До этих температур промежуточной фазой является цементит Fe₃C. В принципе, все изменения химического состава частиц, предсказанные программой Thermo-Calc, находят отражение в эксперименте. Содержание хрома и молибдена снижается, а содержание железа растет при переходе от температуры 650°C к 750°C (рис. 3.2). При T=750°C содержание вольфрама в частицах M₂₃C₆ достигает равновесного значения в обеих сталях.

3.1.4 Изменение механических свойств сталей в процессе отпуска

Для получения статических механических свойств, а также выявления их зависимости от температуры отпуска был проведен ряд испытаний на растяжение: (1) нормализованные образцы, термически обработанные при различных температурах отпуска (от 300°C до 800°C), испытывались при температуре отпуска; (2) нормализованные образцы, обработанные при различных температурах отпуска (от 300°C до 800°C), испытывались при комнатной температуре. Полученные инженерные кривые после первых двух серий испытаний представлены на рис. 3.7.

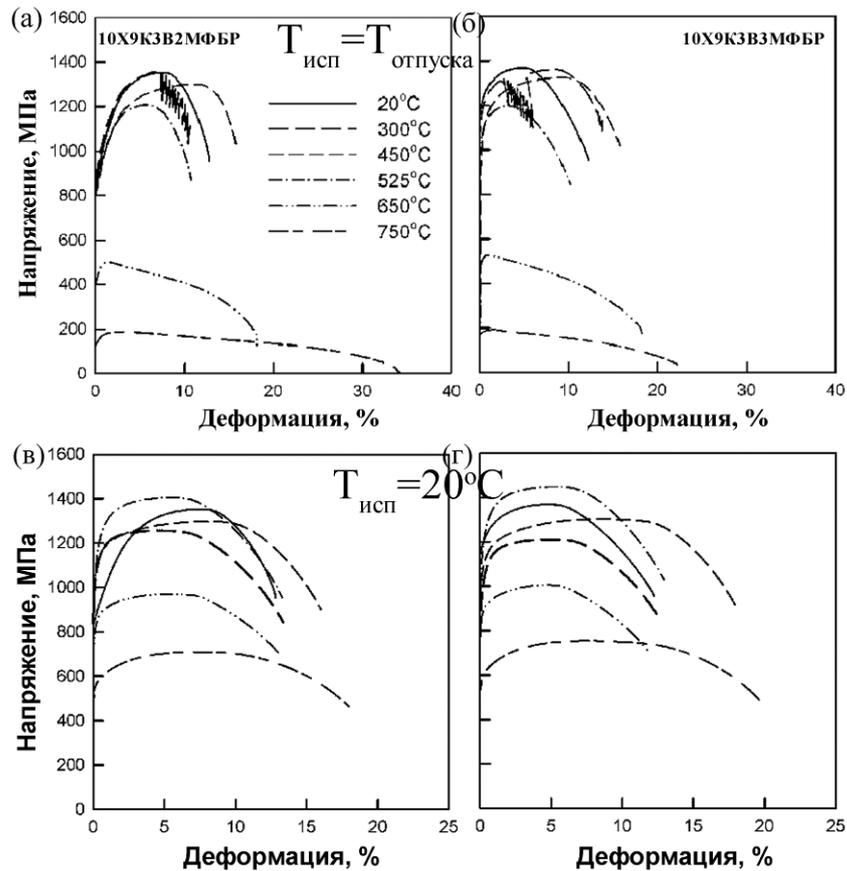


Рисунок 3.7. Инженерные кривые для стали 10X9K3B2MФБР (а, в) и 10X9K3B3MФБР (б, г). Температура испытания соответствует температуре отпуска (а, б). Испытания проведены при комнатной температуре (в, г)

Обе стали демонстрируют два различных типа механического поведения до и после 600°C (рис. 3.7а,б). В температурном интервале $20\text{-}525^{\circ}\text{C}$ вначале наблюдается хорошо выраженное деформационное упрочнение. Протяженность стадии деформационного упрочнения стремится уменьшиться от 10 до 5% с увеличением температуры (Рис. 3.7а). Затем достигается установившаяся стадия с последующим разупрочнением вплоть до разрушения. При температуре 300°C , наблюдается «зубчатость» на кривой (рис. 3.7а,б), что связано с гетерогенной локализацией пластической деформации внутри объема материала, называемая эффектом Портевена-Ле Шателье [135,153].

При температурах $T \geq 650^{\circ}\text{C}$, максимальная нагрузка достигается после кратковременной стадии деформационного упрочнения. Затем, напряжения падают вплоть до разрушения образца. Скорость деформационного разупрочнения снижается с увеличением температуры. Относительное удлинение достигает 18% вследствие низкого деформационного разупрочнения и увеличивается с дальнейшим уменьшением скорости деформационного разупрочнения, вплоть до 57% при $T=800^{\circ}\text{C}$. Относительное сужение не зависит от температуры вплоть до

525°C, однако сильно увеличивается до 80% и 96% после повышения температуры до 650°C и 750°C, соответственно. Вольфрам не оказывает значительного влияния на форму инженерных кривых при растяжении при всех температурах, за исключением $T=300^\circ\text{C}$ (рис. 3.7а,б). На рис. 8 приведены изменения механических свойств сталей 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР при испытаниях на растяжение.

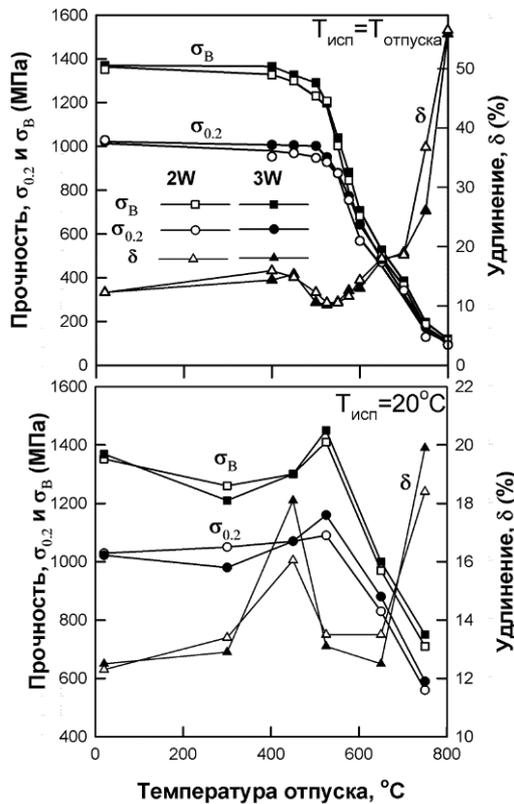


Рисунок 3.8. Изменение механических свойств изучаемых сталей при испытании на растяжение при (а) температуре испытаний, совпадающей с температурой отпуска образца и (б) при комнатной температуре

Однако, при $T=750^\circ\text{C}$ увеличение содержания вольфрама с 2 до 3% ведет к повышению предела текучести на +33% и падению пластичности на -37%, в то время как разница в значениях временного сопротивления сохраняется в пределах 4%.

Точка перегиба временного сопротивления для стали 10Х9К3В3МФБР лежит при более высоких температурах (~530°C), чем для стали с 2% вольфрама (~500°C). Положение точки перегиба характеризует температуру начала возврата [154-156], что, в свою очередь, указывает на жаропрочность стали: чем выше температура начала возврата, тем выше сопротивление ползучести материала. Данное утверждение согласуется с результатами испытаний на ползучесть и длительную прочность.

В температурном интервале 400-525°C предел текучести и временное сопротивление остаются практически неизменными (рис. 3.8а и табл. 7). При $T>525^\circ\text{C}$, значения временного сопротивления и предела текучести сильно снижаются с увеличением температуры. Было обнаружено, что значения временного сопротивления и предела текучести стали 10Х9К3В3МФБР на 2-5% выше, чем для стали 10Х9К3В2МФБР. Пластичность изучаемых сталей практически одинакова при низких температурах отпуска, однако, при $T\geq 650^\circ\text{C}$ сталь 10Х9К3В2МФБР демонстрирует более высокую пластичность. Более того, повышение содержания вольфрама в стали не оказывает значительного эффекта на статические свойства при растяжении до температур 650°C.

Значения механических характеристик исследуемых сталей после испытания на растяжение.

Температура испытания совпадает с температурой отпуска

$T_{\text{исп}}=T_{\text{отпуска}}$	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %
Нормализация с 1050°C в течение 0,5 ч				
10X9K3B2MФБР	1028	1352	12,3	49
10X9K3B3MФБР	1022	1369	12,5	56
Отпуск при 300°C				
10X9K3B2MФБР	1070	1361	9,6	48,5
10X9K3B3MФБР	1027	1320	6,2	44
Отпуск при 450°C				
10X9K3B2MФБР	969	1300	14,8	45
10X9K3B3MФБР	1004	1326	15,6	47
Отпуск при 525°C				
10X9K3B2MФБР	928	1208	10,5	48
10X9K3B3MФБР	951	1198	10,4	51
Отпуск при 650°C				
10X9K3B2MФБР	470	500	21,7	81
10X9K3B3MФБР	493	526	18,0	79
Отпуск при 750°C				
10X9K3B2MФБР	129	188	36,7	97
10X9K3B3MФБР	172	196	26,5	95

Форма инженерных кривых $\sigma - \epsilon$ и механические свойства двух сталей при комнатной температуре приблизительно одинаковы (рис. 3.7в и г, 3.8б и табл. 8). После короткой стадии деформационного упрочнения наблюдается установившаяся стадия, и образуется шейка, после чего напряжения падают. Известно, что вязкость материала – это его способность абсорбировать энергию в процессе пластической деформации, и может быть оценена как полная площадь под кривой $\sigma - \epsilon$. Эти площади слабо зависят от температуры отпуска (рис. 3.7в и г) для обеих сталей, которые ведут себя как вязкие материалы, способные выдерживать нагрузку выше предела текучести без разрушения [157]. Относительное сужение составляет более 49% при всех условиях и стремится увеличиться с увеличением температуры отпуска (табл. 8).

Значения механических характеристик исследуемых сталей после испытания на растяжение, твердости и ударной вязкости при комнатной температуре

$T_{\text{исп}} = 20^{\circ}\text{C}$	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	Удлинение, %	Сужение, %	Твердость, НВ	Ударная вязкость, Дж/см ²	Доля вязкого разрушения, %
Нормализация с 1050 ^o C в течение 0,5 ч							
10X9K3B2	1028	1352	12.3	49	400	77	16
10X9K3B3	1022	1369	12.5	56	410	32	16
Отпуск при 300 ^o C							
10X9K3B2	1050	1260	13.4	60	400	114	20
10X9K3B3	980	1210	12.9	67	406	30	20
Отпуск при 450 ^o C							
10X9K3B2	1070	1300	16.1	55	418	75	20
10X9K3B3	1070	1300	13	60	427	22	11
Отпуск при 525 ^o C							
10X9K3B2	1090	1410	13.5	52	430	24	0
10X9K3B3	1160	1450	13.1	62	436	5.5	0
Отпуск при 650 ^o C							
10X9K3B2	830	970	13.5	63	305	206	100
10X9K3B3	880	1000	12.5	65	315	28	10
Отпуск при 750 ^o C							
10X9K3B2	560	710	18.4	73	221	255	100
10X9K3B3	590	750	19.9	71	233	228	100

Исследуемые стали 10X9K3B2МФБР и 10X9K3B3МФБР ведут себя как классические дисперсионно-упрочняемые стали – проявляют как первичную, так и вторичную твердость (табл. 8). Из табл. 8 видно, что в интервале температур от 20^oC до 525^oC происходит увеличение твердости от 400 до 440НВ для обеих сталей, причем пик кривой приходится на температуру 525^oC. После температуры 525^oC наблюдается резкое снижение твердости до 200 НВ при температуре 800^oC. Погрешность измерения не превышает 10% от абсолютного значения.

На рис. 3.9 приведены кривые ударной вязкости исследуемых сталей в зависимости от температуры отпуска образцов. Испытания на ударную вязкость проводились при комнатной температуре.

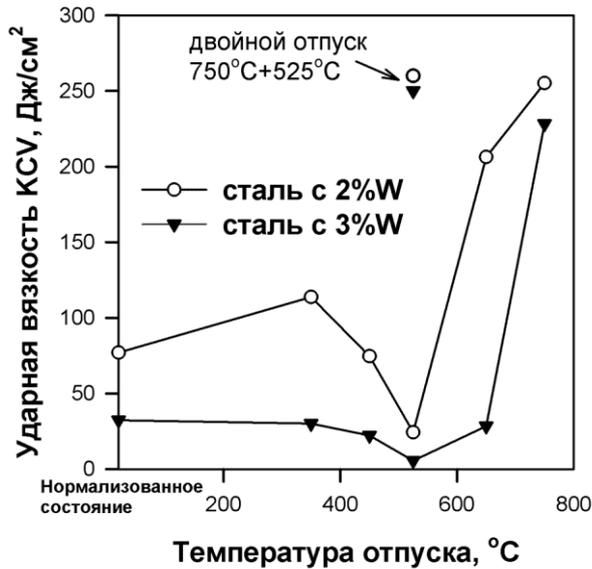


Рисунок 3.9. Изменение ударной вязкости исследуемых сталей с увеличением температуры отпуска

случае стали 10X9K3B3MФБР, затем резкое снижение ударной вязкости обеих сталей с минимумом при температуре 525°C. Отметим, что двойной отпуск по схеме 750°C (3 часа) + 525°C (3 часа) позволяет устранить отпускную хрупкость при 525°C в обеих сталях, что позволяет предположить, что отпускная хрупкость при 525°C вызвана повторным мартенситным превращением остаточного аустенита, а не образованием атмосфер вредных элементов типа P, Sn, Sm и др. по границам ИАЗ и рек.

Основными требованиями по механическим свойствам, предъявляемыми к котельным сталям, являются требования по свариваемости (твердость < 220НВ) и ударной вязкости (более 60 Дж/см²) [154]. На основании этого оптимальной температурой отпуска для обеих сталей является температура 750°C, при которой экспериментальные стали приобретают твердость = 220 НВ для каждой стали в сочетании с ударной вязкостью КСВ = 220 и 255 Дж/см² для стали 10X9K3B3MФБР и 10X9K3B2MФБР, соответственно.

3.1.5 Фрактографическое исследование сталей после отпуска при различных температурах 300-800°C после испытания на ударную вязкость

Фрактографические исследования образцов, испытанных на ударную вязкость, показали, что область низкотемпературного отпущенного мартенсита по сравнению с низколегированными сталями расширяется до 450°C, причем наблюдается хрупкое внутризеренное разрушение (рис. 3.10а и б). У высокохромистых сталей со структурой

Из рис. 3.9 видно, что характер изменения ударной вязкости от температуры схож для обеих сталей, за исключением точки при 650°C, где разница в величине ударной вязкости достигает +700% для стали с 2% вольфрама. В принципе, кривая ударной вязкости для стали 10X9K3B3MФБР лежит несколько ниже, чем для стали 10X9K3B2MФБР.

Из графика видно, что в интервале температур от 20°C до 350°C наблюдается незначительное повышение ударной вязкости, в случае стали 10X9K3B2MФБР, либо не происходит никаких изменений, в

низкоотпущенного мартенсита ударная вязкость выше, чем у низколегированных с такой же структурой, несмотря на то что низколегированные стали разрушаются по механизму вязкого внутризеренного разрушения [149,158-161]. Причем, если в стали 10X9K3B2MФБР на поверхностях разрушения виден квазискол (рис. 3.10а), то в стали с 3%W наблюдаются фасетки скола (рис. 3.10б).

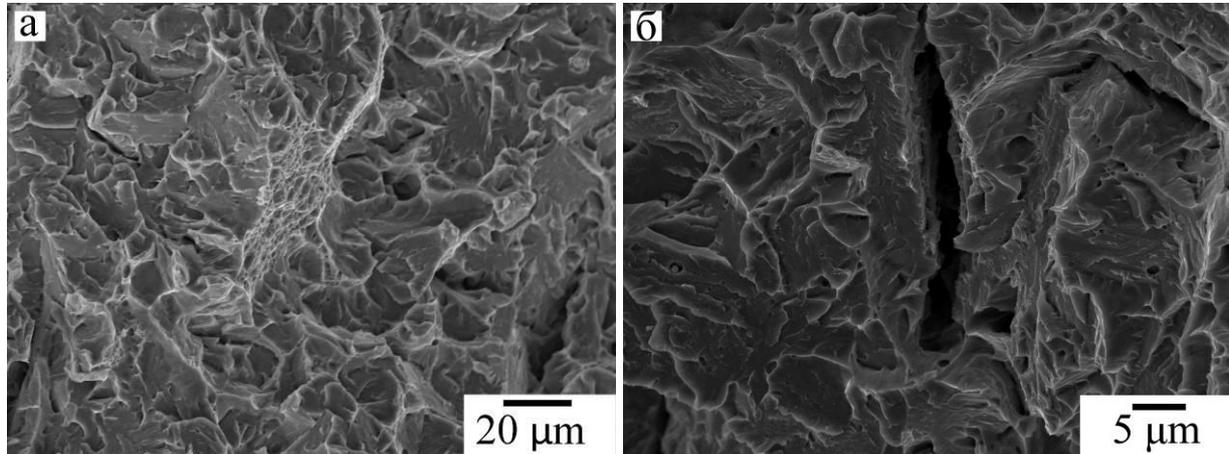


Рисунок 3.10. Фрактография образцов стали 10X9K3B2MФБР (а) и 10X9K3B3MФБР (б) после испытания на ударную вязкость после отпуска при 20°C (а) и при T=450°C (б)

При 525°C в обеих сталях развивается межзеренное хрупкое разрушение по границам ИАЗ. Однако если в стали с 2%W оно инициирует распространение трещины внутри зерен троостомартенситной матрицы (рис. 3.11а), как в низколегированных сталях [158,159,161], то в стали с 3%W оно является основным механизмом разрушения (рис. 3.11б). Это объясняет 4-х кратное различие в ударной вязкости двух сталей.

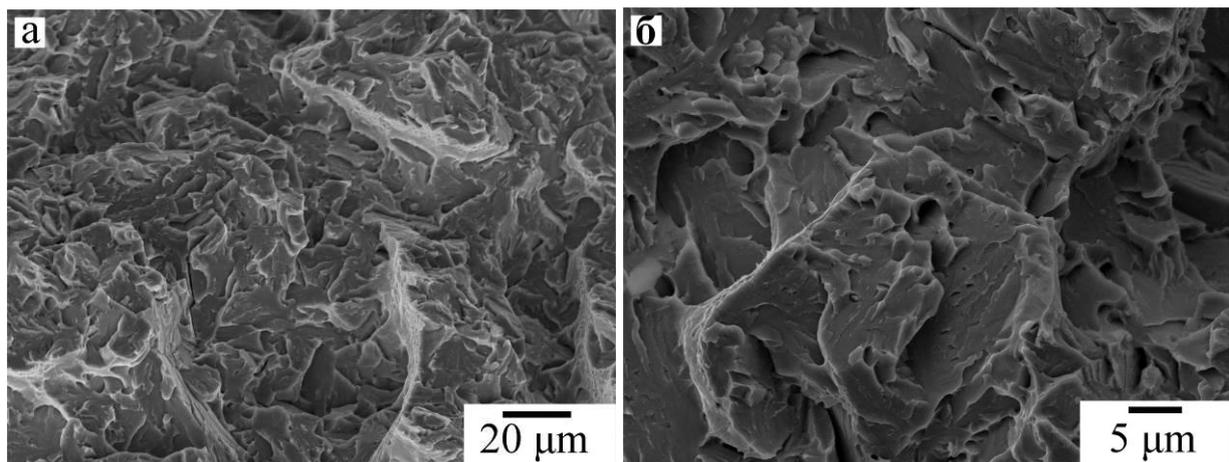


Рисунок 3.11. Фрактография образцов стали 10X9K3B2MФБР (а) и 10X9K3B3MФБР (б) после испытания на ударную вязкость после отпуска при T=525°C

Чашечный вязкий излом занимает большую часть поверхности разрушения в стали с 2%W после отпуска при 650°C (рис. 3.12а), а в стали с 3%W после отпуска при 750°C (рис. 3.13б).

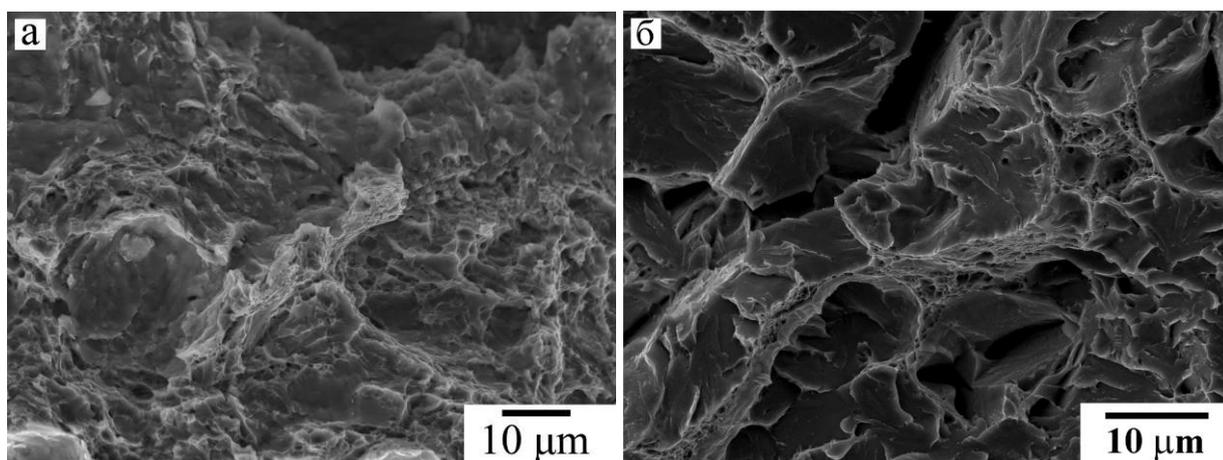


Рисунок 3.12. Фрактография образцов стали 10X9K3B2MФБР (а) и 10X9K3B3MФБР (б) после испытания на ударную вязкость после отпуска при $T=650^{\circ}\text{C}$

На фрактограмме стали 10X9K3B2MФБР при $T=650^{\circ}\text{C}$ излом имеет полностью вязкий характер. По всей поверхности наблюдаются мелкие неглубокие ямки с частицами на дне. В то время как излом стали 10X9K3B3MФБР содержит участки, характерные как для вязкого разрушения, осуществляемого путем слияния микропор, так и для хрупкого разрушения – крупные трещины по границам ИАЗ. Очевидно, что механизм хрупкого межзеренного разрушения является доминирующим в этой стали при температуре отпуска 650°C . При температуре 750°C обе стали имеют удовлетворительные величины ударной вязкости (220 – 255 Дж/см²). На рис. 3.10 приведена фрактография разрушенных образцов стали 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР после испытания на ударную вязкость после отпуска при $T=750^{\circ}\text{C}$.

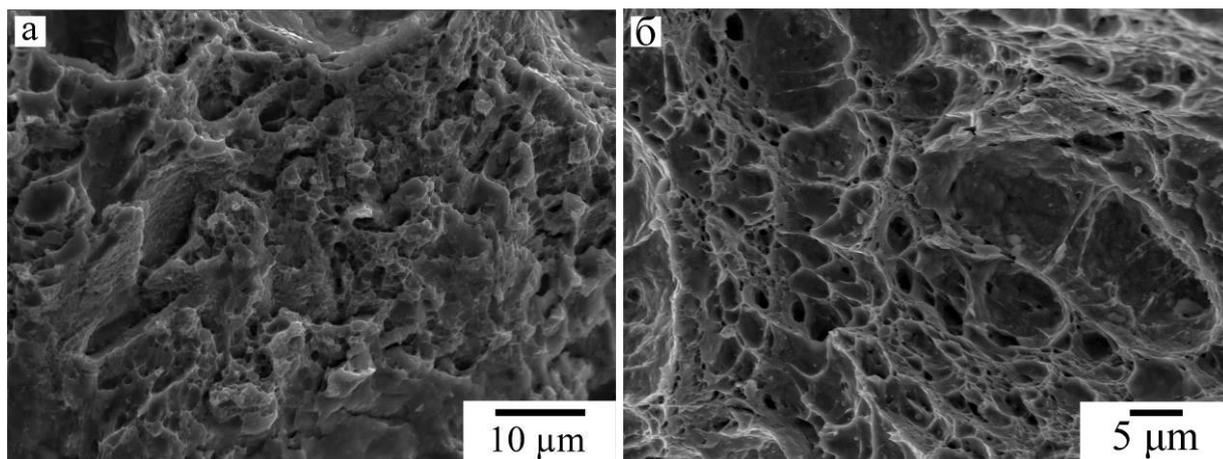


Рисунок 3.13. Фрактография образцов стали 10X9K3B2MФБР (а) и 10X9K3B3MФБР (б) после испытания на ударную вязкость после отпуска при $T=750^{\circ}\text{C}$

После отпуска при $T=750^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.13) излом образцов обеих исследуемых сталей полностью чашечный вязкий. Основное различие между изломами сталей заключается в размере ямок.

3.1.6 Микроструктура сталей после отпуска при различных температурах 300-800°C

а) *Температура отпуска 300°C и 450°C.* Микроструктура сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР после отпуска при температурах 300°C и 450°C представлена на рис. 3.14 и 3.15 и в табл. 9.

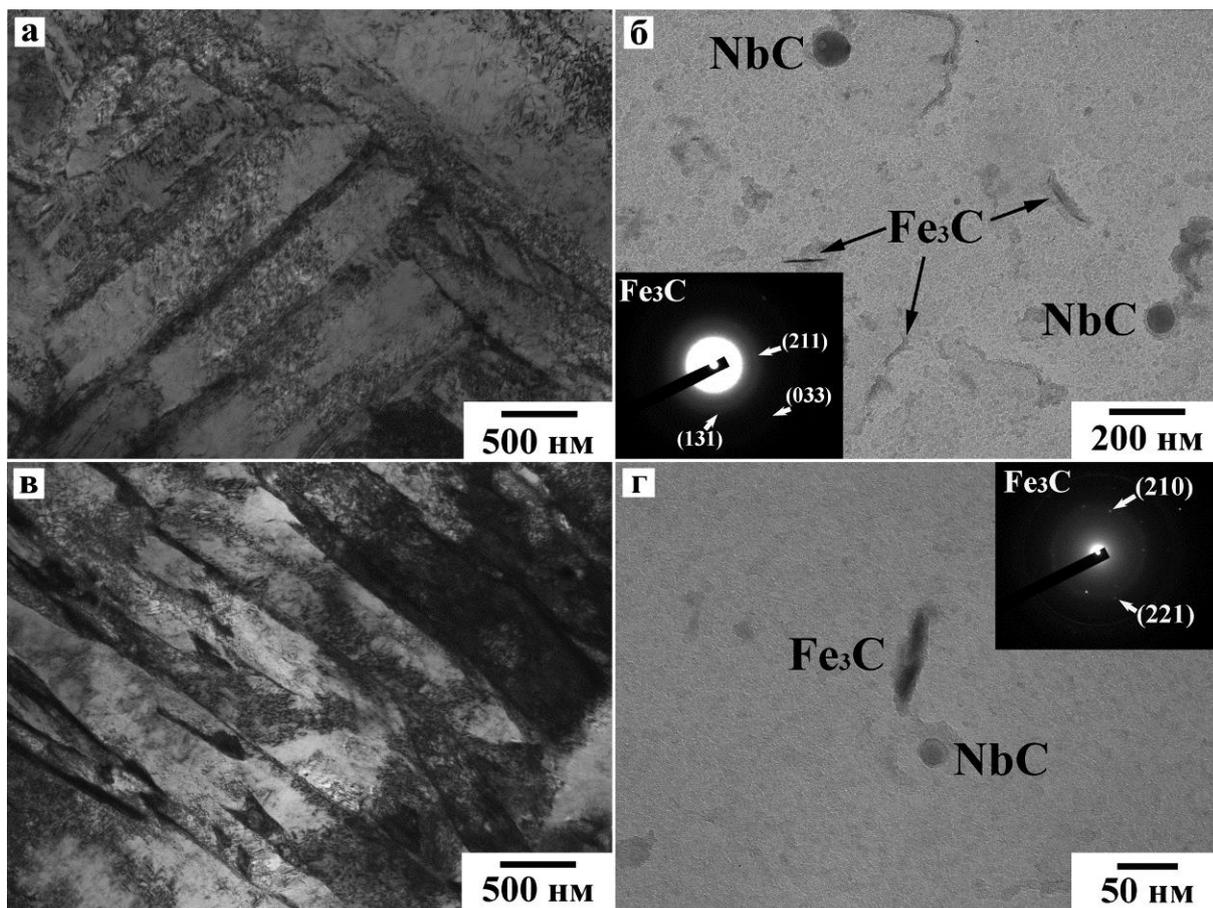


Рисунок 3.14. Микроструктура стали 10X9K3B2MФБР после нормализации при $T=1050^{\circ}\text{C}$ и отпуска при $T=300^{\circ}\text{C}$ (а, б) и $T=450^{\circ}\text{C}$ (в, г) в течение 3 часов

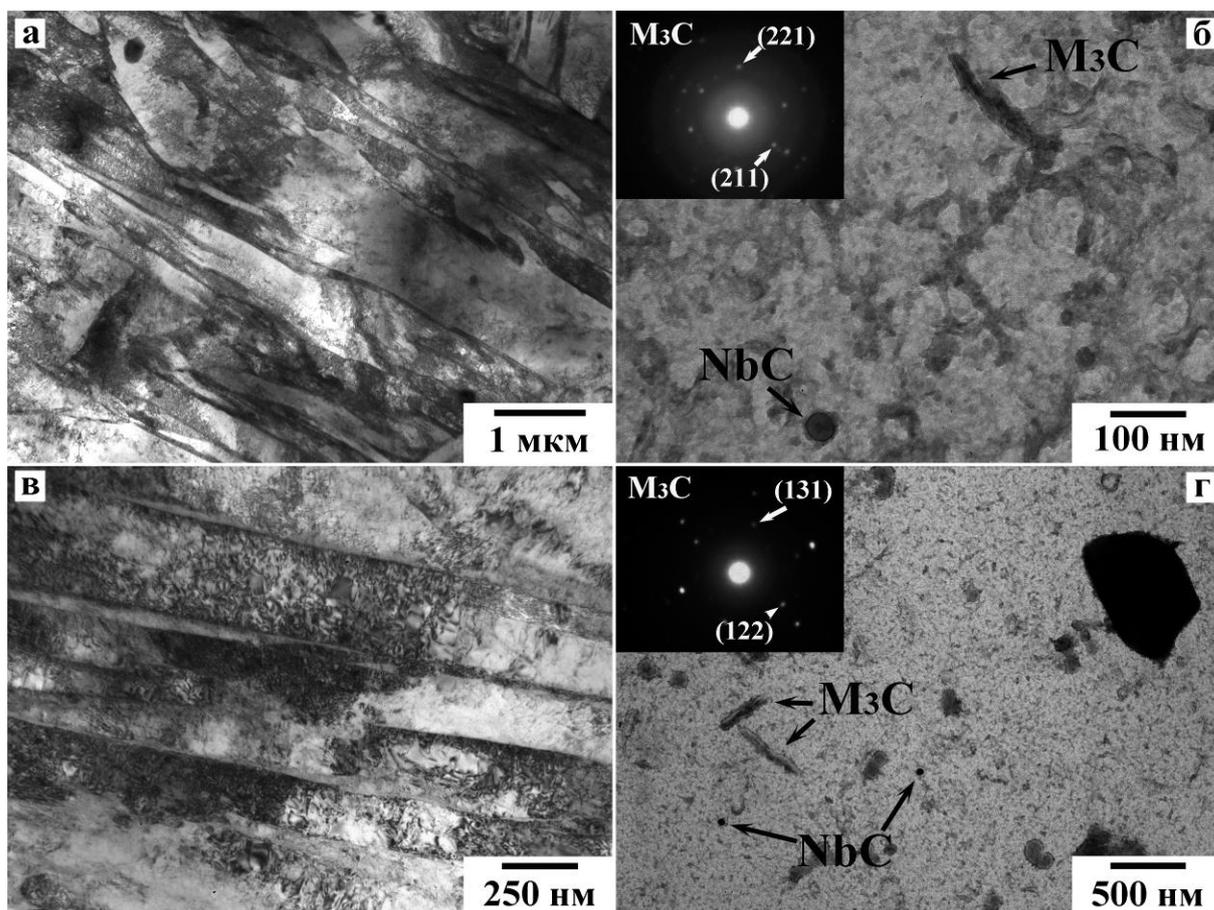


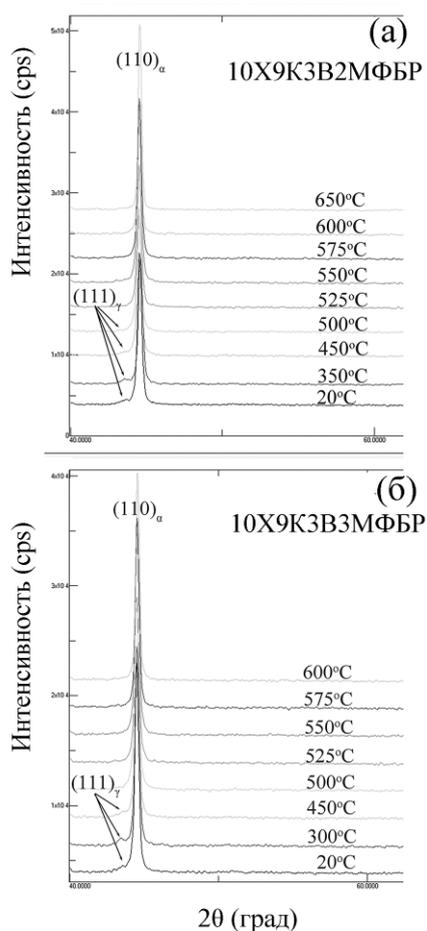
Рисунок 3.15. Микроструктура стали 10X9K3V3MФБР после нормализации при $T=1050^{\circ}\text{C}$ и отпуска при $T=300^{\circ}\text{C}$ (а, б) и $T=450^{\circ}\text{C}$ (в, г) в течение 3 часов

При указанных температурах отпуска не происходит существенных изменений в структуре мартенсита: (1) незначительно уменьшается плотность дислокаций до $\rho=3,9 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ и до $\rho=5,6 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ в стали 10X9K3V2MФБР и 10X9K3V3MФБР, соответственно; (2) не изменяется (для 10X9K3V3MФБР) или возрастает ширина реек до 0,35 мкм (для 10X9K3V2MФБР). Было обнаружено дополнительное выделение легированного цементита вытянутой формы внутри реек с ориентационным соотношением Багаряцкого [162] $(001)_{\text{C}} \parallel (11\bar{2})_{\alpha\text{-Fe}}$. Nb-обогащенные частицы карбонитридов МХ выделяются на дислокациях. Они подчиняются ориентационному соотношению $(010)_{\text{MX}} \parallel (011)_{\alpha\text{-Fe}}$, $[001]_{\text{MX}} \parallel [100]_{\alpha\text{-Fe}}$ [163]. Их размер мельче, чем частиц, выделяемых при охлаждении после нормализации. После отпуска при $T=450^{\circ}\text{C}$ остаточный аустенит присутствует в обеих сталях в очень малом количестве, его сложно обнаружить с помощью ПЭМ.

Параметры структуры сталей 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР после нормализации 1050°С и различных температур отпуска

Параметры структуры	Марка стали	Температура отпуска, °С					
		20	300	450	525	650	750
D рекк, мкм	10Х9К3В2МФБР	0.33	0.32	0.35	0.36	0.36	0.38
	10Х9К3В3МФБР	0.38	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39
Плотность дислокаций, $\times 10^{14} \text{м}^{-2}$	10Х9К3В2МФБР	4.8	4.7	3.9	2.9	2.2	2.0
	10Х9К3В3МФБР	6.7	6.3	5.6	3.9	3.0	2.6
Средний размер NbX, нм	10Х9К3В2МФБР	500 _{кр} 70 _{мелк}	40	46	60	49	40
	10Х9К3В3МФБР	237 _{кр} 50 _{мелк}	38	39	40	39	38
Средний размер Fe ₃ C, нм	10Х9К3В2МФБР	127×14	90×16	83×17	–	–	–
	10Х9К3В3МФБР	91×17	79×30	81×31	–	–	–
Средний размер M ₂₃ C ₆ , нм	10Х9К3В2МФБР	–	–	–	Пленки толщиной 50	73	90
	10Х9К3В3МФБР	–	–	–	Пленки толщиной 40	89	90
Средний размер VX, нм	10Х9К3В2МФБР	–	–	–	–	–	20
	10Х9К3В3МФБР	–	–	–	–	–	47
Средний размер M ₆ C, нм	10Х9К3В2МФБР	–	–	–	–	–	–
	10Х9К3В3МФБР	–	–	–	–	40	350
Средний размер Fe ₂ W, нм	10Х9К3В2МФБР	–	–	–	–	–	–
	10Х9К3В3МФБР	–	–	–	–	–	80

б) Температура отпуска 525°С. Остаточный аустенит полностью распадается при T=525°С с образованием карбидов по большеугловым границам и границам рекк (рис. 3.16). Карбиды обогащены Cr (~40-50%), Fe (~25-30%) и W (~20-30%) (рис. 3.2б) для обеих сталей.



Карбиды выделяются в виде пленок со средней толщиной около 50 нм. Было обнаружено, что карбидные пленки, расположенные вдоль границ ИАЗ, не имеют ориентационных соотношений с матрицей, что означает их зарождение внутри слоя остаточного аустенита (рис. 3.17). Однако, некоторые карбидные пленки, расположенные вдоль речных границ, подчиняются ориентационным соотношениям Насиамы-Вассермана [164] $(110)_{\alpha\text{-Fe}} \parallel (211)_{\text{M}_{23}\text{C}_6}$ (рис. 3.17).

Рисунок 3.16. Доля остаточного аустенита, полученная методом рентгеноструктурного анализа

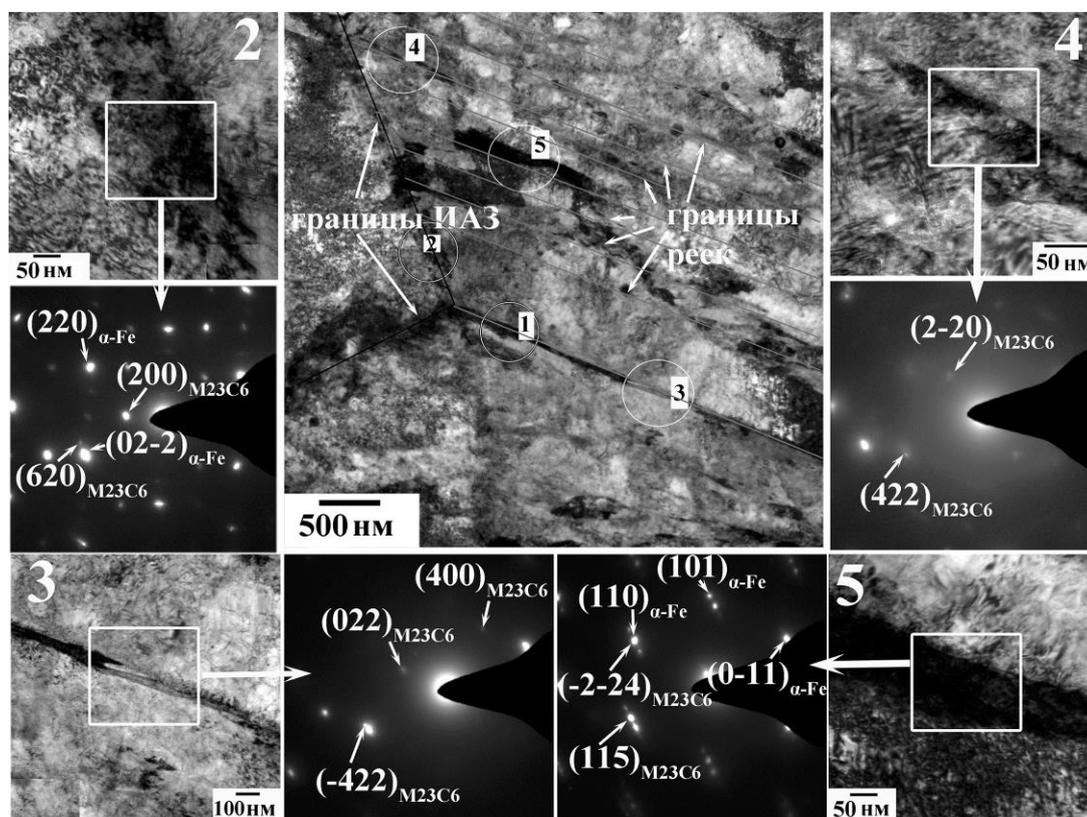


Рисунок 3.17. Микроструктура после нормализации при $T=1050^\circ\text{C}$ и отпуска при $T=525^\circ\text{C}$: сталь 10X9K3B3MФБР в течение 3 часов

Было обнаружено существенное различие в дисперсии карбидных пленок между исследуемыми сталями. В 10X9K3B3MФБР стали, пленки карбидов по границам представляют собой практически непрерывные цепочки (рис. 3.17), в то время как в стали 10X9K3B2MФБР эти пленки отделены друг от друга. Также присутствуют границы, свободные от карбидных пленок (рис. 3.18а). Частицы цементита также были обнаружены внутри мартенситных реек (рис. 3.18б) в обеих сталях. Плотность дислокаций снижается в обеих сталях (табл. 9).

Отметим, что сегрегаций фосфора по границам ИАЗ, пакетов и блоков методом Оже-спектрометрии на свежих изломах не обнаружено (рис. 3.19).

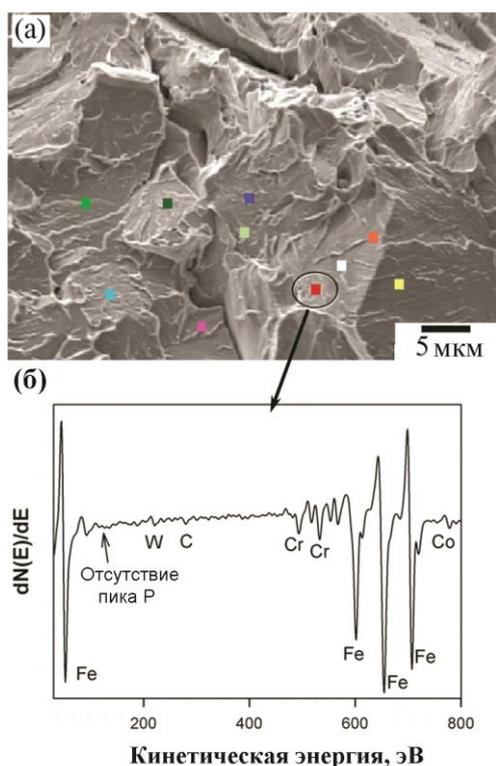


Рисунок 3.19. Типичный Оже-спектр (б) с поверхности излома (а) в стали с 2%W после 525°C отпуска

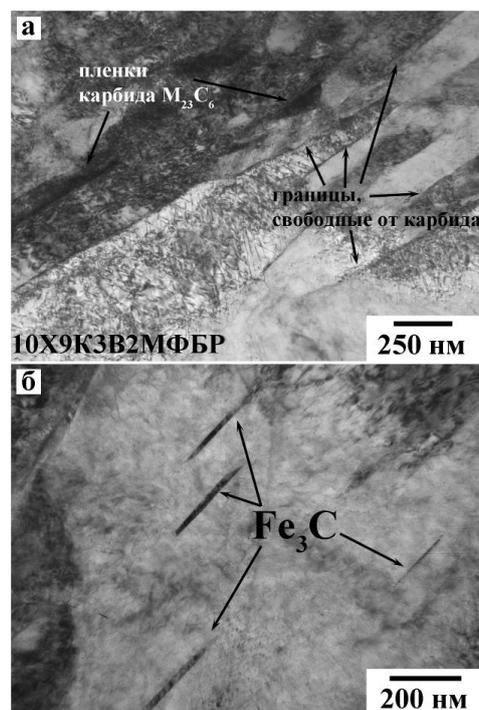


Рисунок 3.18. Микроструктура стали 10X9K3B2MФБР после нормализации при $T=1050^{\circ}\text{C}$ и отпуска при $T=525^{\circ}\text{C}$

При температуре отпуска 525°C твердость обеих сталей достигает своего максимума с одновременным резким падением ударной вязкости. В литературе [51] это связывают с повторным мартенситным превращением остаточного аустенита. В [51] указывается на повышенную стойкость остаточного аустенита в высоколегированных сталях, распад которого происходит при 500-600°C вместо 200-300°C, как у углеродистых сталей. При этом распад протекает посредством выделения специального карбида, который обедняет аустенит углеродом и повышает температуру начала мартенситного превращения такого аустенита.

Это превращение вносит дополнительное упрочнение. Можно предположить, что причиной низкого значения ударной вязкости исследуемых сталей при $T=525^{\circ}\text{C}$ является распад остаточного аустенита с выделением специального твердого карбида $M_{23}C_6$ в виде тонких прослоек по границам исходных аустенитных зерен и рек, что согласуется с результатами фрактографических исследований.

в) *Температура отпуска 650°C .* На рис. 3.19 представлена структура сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР после отпуска при $T=650^{\circ}\text{C}$.

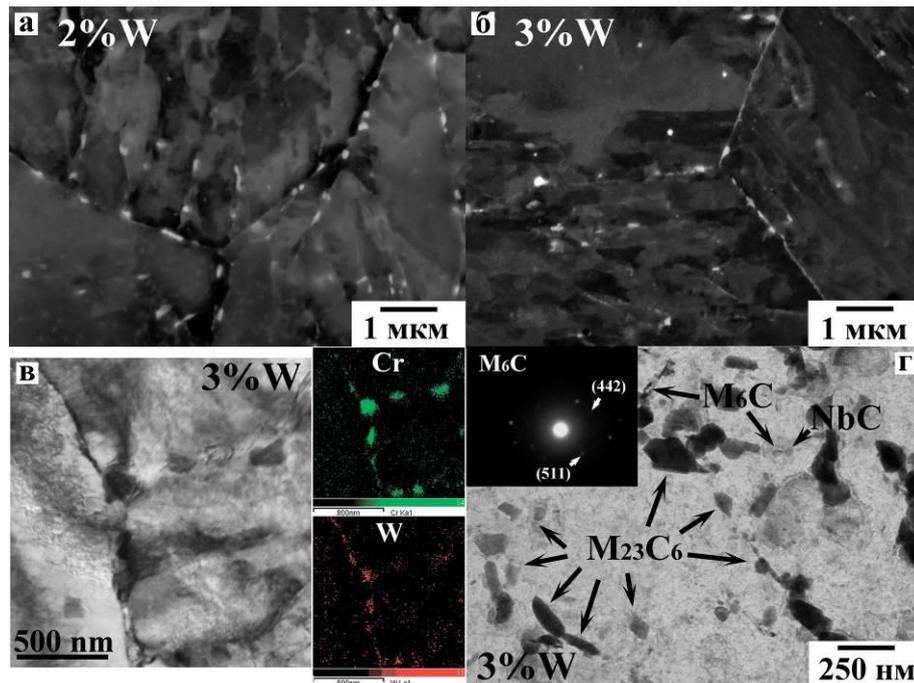


Рисунок 3.20. Микроструктура после нормализации при $T=1050^{\circ}\text{C}$ и отпуска при $T=650^{\circ}\text{C}$, полученная методами РЭМ (а,б) и ПЭМ фольг (в,г) и реплик (д,е): а,в,д – сталь 10X9K3B2MФБР; б,г,е – сталь 10X9K3B3MФБР

Для стали 10X9K3B2MФБР основным процессом, протекающим при температуре отпуска $T=650^{\circ}\text{C}$, является то, что карбидная пленка распадается на отдельные частицы $M_{23}C_6$ (содержание $\text{Cr}\sim 50\text{--}60\%$, $\text{Fe}\sim 20\%$ и $\text{W}\sim 20\text{--}26\%$) округлой формы со средним размером около 70 нм (рис. 3.20а,в,д). Напротив, в стали 10X9K3B3MФБР пленки по границам ИАЗ сохраняются (рис. 3.20б), одновременно с этим происходит образование отдельных частиц карбидов $M_{23}C_6$ по границам ИАЗ и рек (рис. 3.20в и г), сидящих вместе в виде «цепочек», что оказывает схожее с пленками воздействие на механические свойства.

В стали 10X9K3B3MФБР с помощью ПЭМ были обнаружены сегрегации таких элементов замещения, как W и Cr, между границами ИАЗ и рек и ферритной матрицей (рис. 3.20в). Накопление растворенных элементов W и Cr было обнаружено вдоль линий границ, как в частицах карбидов $M_{23}C_6$, так и на свободных от частиц участках границ, что

подтверждает существование W сегрегаций вдоль границ ИАЗ и реек. Напротив, в стали 10X9K3B2MФБР, никаких сегрегаций вдоль границ выявлено не было. Важно отметить, что сегрегаций фосфора вдоль границ ИАЗ и/или реек не было обнаружено в обеих сталях при всех условиях отпуска.

Необходимо отметить, что на рис. 3.9 величина ударной вязкости при этой температуре для стали 10X9K3B3MФБР имеет сравнительно низкое значение. В литературе упоминается, что вольфрам-содержащие фазы, как известно, снижают вязкость материала [165-168]. В связи с этим можно предположить, что снижение ударной вязкости стали 10X9K3B3MФБР при этой температуре связано с выделением дополнительной фазы – карбидов M_6C (Fe_3W_3C) с химическим составом (вес%) – 7%Cr–18%Fe–68%W. Средний размер этой фазы составляет около 40 нм, располагается фаза равномерно в объеме материала и объемная доля этой фазы крайне мала. Выделенная фаза M_6C имеет некогерентную границу, а это означает, что граница M_6C /матрица может служить местом для зарождения трещин [169]. Также необходимо отметить, что появление этой фазы не было предсказано методом компьютерного моделирования с помощью программы Thermo-Calc.

С другой стороны, из-за образования сегрегаций вольфрама вблизи границ ИАЗ и реек в стали происходит замедление процесса распада пленки $M_{23}C_6$ на отдельные частицы, поэтому пленки по границам сохраняются, а также происходит образование «цепочек» частиц, что является более вероятным объяснением низкого значения ударной вязкости при данной температуре.

з) *Температура отпуска 750°C.* Микроструктура исследуемых сталей после отпуска при температуре 750°C, полученная методами РЭМ и ПЭМ фольг и реплик, представлена на рис. 3.21. Здесь необходимо отметить коренное отличие двух сталей. Если в случае стали 10X9K3B2MФБР наблюдается не совсем типичная структура троостомартенсита, т.е. можно выделить как участки с ярко выраженной реечной структурой, так и участки с субзеренной структурой (рис. 3.21в), то в случае 10X9K3B3MФБР стали наблюдается довольно однородная структура троостомартенсита (рис. 3.21г). Ширина реек пакетного мартенсита после закалки 1050°C и отпуска 750°C составила 0,38 и 0,39 мкм для стали 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, соответственно. Плотность дислокаций внутри реек достигает $\rho = 2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ и $\rho = 2,6 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ для стали 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, соответственно (табл. 9).

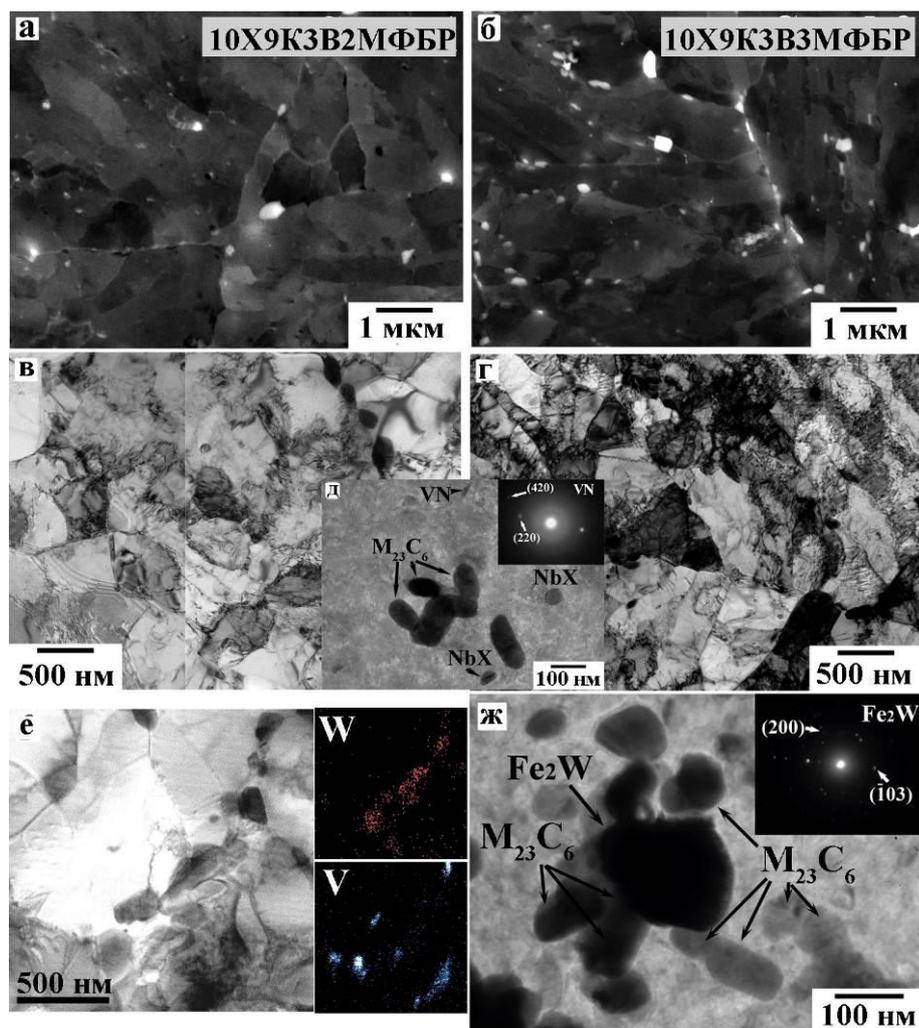


Рисунок 3.21. Микроструктура после нормализации при $T=1050^{\circ}\text{C}$ и отпуска при $T=750^{\circ}\text{C}$, полученная методами РЭМ (а,б) и ПЭМ фольг (в,г,е) и реплик (д,ж): а,в,е – сталь 10X9K3B2MФБР; б,г,д,ж – сталь 10X9K3B3MФБР

Исследование структуры методом ПЭМ и РЭМ показало, что для обеих сталей является характерным расположение по границам пакетов и блоков выделений вторичных фаз (рис. 3.21д), преимущественно, $M_{23}C_6$, со средним размером около 90 нм (содержание $\text{Cr}\sim 50\text{вес}\%$, $\text{Fe}\sim 25\%$ и $\text{W}\sim 20\%$). Внутри реек наблюдаются равномерно распределенные частицы $\text{V}(\text{C},\text{N})$ пластинчатой формы ($\text{V}\sim 55\text{--}75\%$) и $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ округлой формы. Средние размеры частиц VX составляют 20 нм для обеих сталей. Средние размеры частиц NbX составляют 40 и 38 нм для стали 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, соответственно.

В стали 10X9K3B2MФБР при 650°C высокая плотность карбидов $M_{23}C_6$ ($4,58\text{ мкм}^{-1}$) со средним размером 73 ± 10 нм обеспечивает высокие механические свойства, однако следует отметить, что в структуре присутствует достаточно много мелких частиц от 20 до 50 нм, а также есть очень крупные частицы до 290 нм (рис. 3.22а). С повышением температуры до 750°C плотность частиц гораздо ниже, при этом размер частиц увеличивается до 90 ± 10 нм.

Это свидетельствует о том, что основное изменение в карбидах – это укрупнение уже присутствующих частиц, о чем говорит снижение доли мелких частиц и увеличение доли крупных частиц с увеличением температуры отпуска (рис. 3.22б).

Несколько иная ситуация происходит в стали 10X9K3B3MФБР. При $T=650^{\circ}\text{C}$ плотность отдельных карбидов составляет $2,18 \text{ мкм}^{-1}$ со средним размером $89 \pm 10 \text{ нм}$. После отпуска при $T=750^{\circ}\text{C}$ плотность частиц составила $3,15 \text{ мкм}^{-1}$ со средним размером карбидов $90 \pm 10 \text{ нм}$. Основной процесс – распад пленки по ИАЗ, за счет чего повышается плотность частиц по границам. Это подтверждается тем, что распределения размеров частиц по границам после $T=650^{\circ}\text{C}$ и 750°C одинаковые (рис. 3.22в и г).

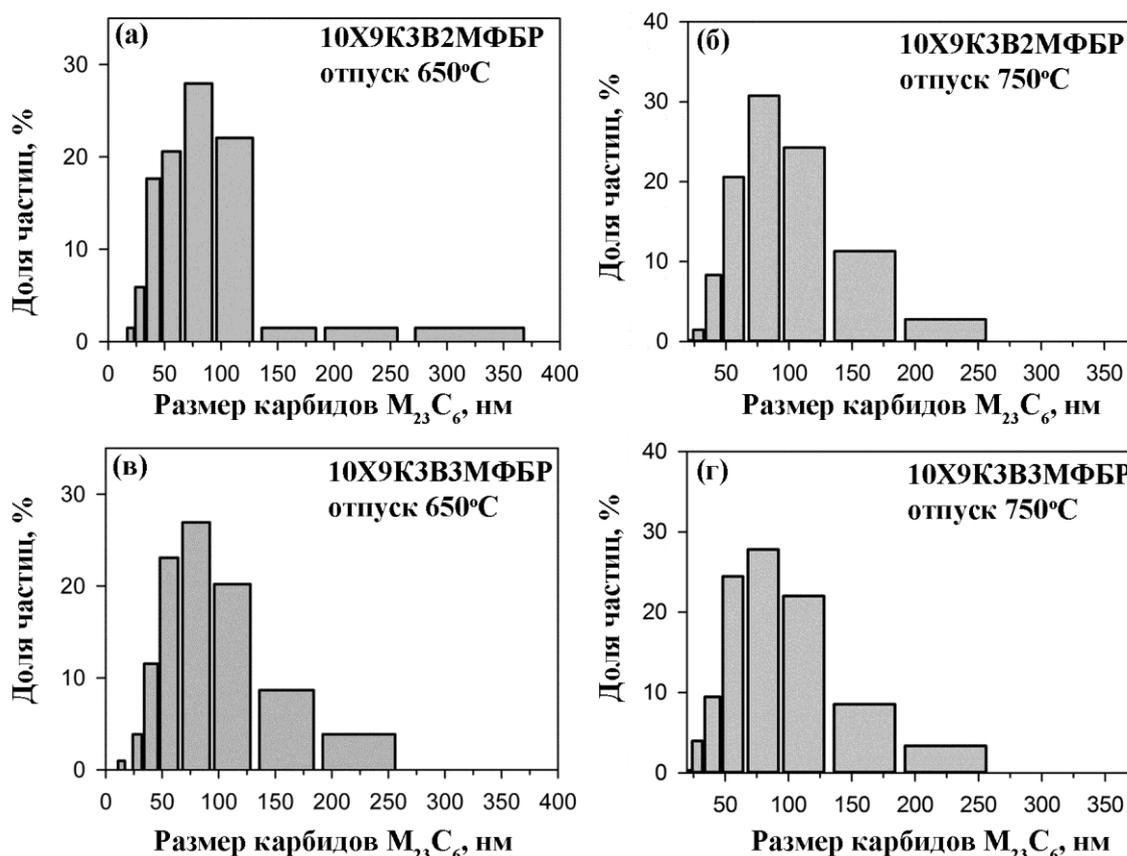


Рисунок 3.22. Распределение карбидов $M_{23}C_6$ по размерам при $T=650^{\circ}\text{C}$ и 750°C : а) и б) – в стали 10X9K3B2MФБР; в) и г) – в 10X9K3B3MФБР

В стали 10X9K3B3MФБР в окрестностях границ ИАЗ не было обнаружено сегрегаций вольфрама, в то время как происходит значительное укрупнение ранее выделившейся на границах ИАЗ фазы M_6C (Fe_3W_3C), средний размер которой достигает около 350 нм. Очевидно, что рост этой фазы происходит за счет ранее образовавшихся сегрегаций вольфрама. Объемная доля этой фазы крайне мала, видимо, поэтому столь крупная фаза не оказывает сильного негативного влияния на механические свойства.

Одновременно с укрупнением вольфрамовой фазы M_6C происходит выделение сравнительно мелкой фазы Лавеса (Fe_2W) со средним размером 90 нм. Частицы этой фазы располагаются преимущественно на границах зерен/реек. Отметим, что частицы фазы Лавеса окружены частицами карбидов $M_{23}C_6$, в то время как крупные частицы M_6C сидят обособленно от других частиц. По-видимому, с наличием этих фаз при температуре отпуска 750°C значение ударной вязкости для стали 10X9K3B3MФБР оказывается ниже. На рис. 3.23 представлена гистограмма распределения вольфрам-содержащих частиц в стали 10X9K3B3MФБР после отпуска при температуре 750°C.

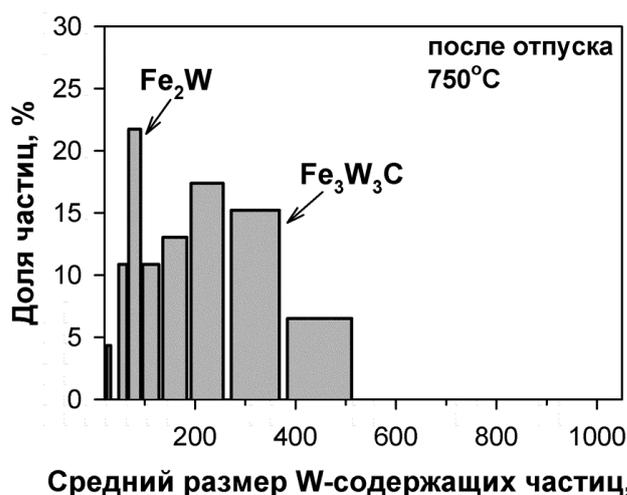


Рисунок 3.23. Распределение частиц W-содержащих фаз, образованных в процессе отпуска при температуре 750°C в стали 10X9K3B3MФБР

Из рисунка 3.23 видно, что распределение имеет два пика, которые принадлежат различным типам фаз. Первый пик соответствует размерному интервалу 50 – 90 нм, и согласно дифракционным картинам, принадлежит частицам фазы Лавеса. Второй пик соответствует интервалу 200 – 300 нм, и принадлежит карбидам M_6C .

Однако, образование сегрегаций возникает и в стали 10X9K3B2MФБР (рис. 3.20е) после отпуска при $T=750^\circ C$. Мелкие частицы карбонитридов MX, обогащенные ванадием, пластинчатой формы со средним размером около 20 нм выделяются внутри мартенситных реек в обеих сталях. В стали 10X9K3B2MФБР, были обнаружены 2 вида VX частиц: (1) в окрестностях ИАЗ и реек, обогащенные вольфрамом (рис. 3.2г), и (2) внутри мартенситных реек, без вольфрама (рис. 3.2г). Отметим, что в стали 10X9K3B3MФБР вольфрама в частицах карбонитридов MX не обнаружено.

3.2 Обсуждение результатов

Микроструктура сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, а также механические свойства при различных температурах отпуска от 300-800°C были изучены. Добавление дополнительно 1% вольфрама приводит к существенным изменениям в структуре стали при отпусках при разных температурах, что, соответственно, отражается на механических свойствах.

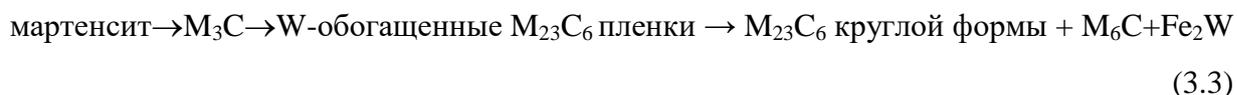
Вольфрам, как известно, является эффективным твердорастворным упрочнителем, который замедляет все диффузионно-контролируемые процессы. Вследствие снижения скорости переползания дислокаций плотность дислокаций увеличивается, а субзеренная структура не успевает сформироваться в процессе отпуска при повышенных температурах. Образование сегрегаций W по границам ИАЗ и реек приводит к замедлению процесса распада тонких карбидных пленок по границам ИАЗ и реек, что негативно отражается на ударной вязкости при T=650°C в стали с 3% вольфрама. Отметим, на прочностные свойства добавление вольфрама оказывает только положительное воздействие.

3.2.1 Карбидные превращения

Экспериментальные результаты показали, что последовательность карбидных превращений в стали 10X9K3B2MФБР может быть представлена как:

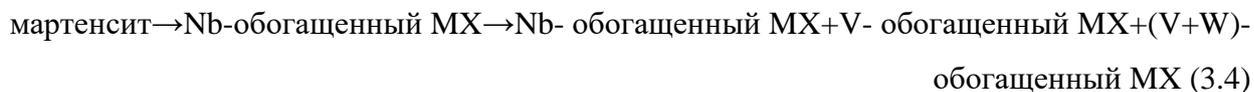


Увеличение содержания вольфрама от 2 до 3% модифицирует последовательность (3.2) следующим образом:

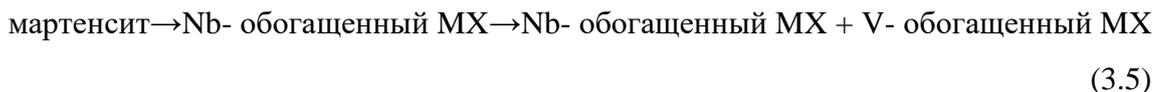


Основная часть граничных карбидов M_{23}C_6 сохраняется, в то время как небольшая доля этих частиц трансформируется в карбиды M_6C . Это достаточно нетривиальное явление, поскольку существенно отличается от тех фазовых превращений, которые были обнаружены в других сталях, содержащих Cr, W, Mo and V [149].

Дополнительно, трехфазовое разделение карбонитридов MX возникает при температуре отпуска 750°C в стали с 2% вольфрама.



В стали 10X9K3B3MФБР наблюдается только 2-фазное разделение карбонитридов:



Такие различия в последовательности карбидных превращений для изучаемых сталей объясняются образованием сегрегаций атомов вольфрама при T отпуска 650°C в стали с 3% вольфрама и при $T=750^\circ\text{C}$ в стали с 2% вольфрама. Ранее в литературе не возникало упоминаний об образовании сегрегаций вольфрама по границам структуры речного троостомартенсита.

3.2.2 Стадии отпуска

В целом, отпуск в 9% хромистых сталей можно подразделить на 4 стадии, которые отличаются от низколегированных сталей. Основные процессы, происходящие на каждой из стадий, перечислены ниже.

Первая стадия, вплоть до 450°C : выделение цементитных пластин, однородно распределенных внутри ферритной матрицы, и круглых частиц Nb-обогащенных карбонитридов МХ на решеточных свободных дислокациях.

Вторая стадия, между 450°C и 600°C : распад остаточного аустенита ведет к выделению карбида M_{23}C_6 в виде прослоек по границам ИАЗ; укрупнение цементитных пластин внутри ферритной матрицы. Увеличение содержания вольфрама от 2 до 3% значительно повышает число карбидных пленок M_{23}C_6 . Начинаются процессы возврата.

Третья стадия, между 600°C и 700°C : сфероидизация зернограничных пленок M_{23}C_6 ведет к образованию отдельных частиц карбидов M_{23}C_6 по границам ИАЗ. Сегрегации таких элементов замещения, как Cr, W, Mo по границам ИАЗ и реек в стали 10Х9К3В3МФБР. Дополнительно, сегрегации вольфрама ведут к обогащению карбидов M_{23}C_6 вольфрамом, в связи с чем некоторые из этих карбидов (малая часть) трансформируется в карбиды M_6C .

Четвертая стадия, выше 700°C : укрупнение и сфероидизация карбидов M_{23}C_6 начинается в обеих сталях. В стали с 3% вольфрама происходит резкий рост карбидов M_6C и частичный переход $\text{M}_6\text{C} \rightarrow$ фаза Лавеса путем «исчерпания» атомов вольфрама по границам ИАЗ и реек. Выделение V-обогащенных частиц на дислокациях происходит в обеих сталях. В стали с 2% вольфрама по границам ИАЗ и реек обнаружены сегрегации вольфрама, в связи с чем наблюдается двух-фазное разделение V-обогащенных частиц на обогащенные вольфрамом в окрестностях границ ИАЗ и реек и без вольфрама внутри мартенситных реек.

Таким образом, дополнительный 1% вольфрама сдерживает трансформацию структуры речного троостомартенсита в субзеренную структуру в процессе отпуска и обеспечивает повышенную плотность дислокаций за счет замедления перестройки решеточных

дислокаций путем переползания. Пониженная скорость диффузии затрудняет сфероидизацию пленочного карбида $M_{23}C_6$ и смещает температуру перехода стадии 2 → стадия 3 в сторону более высоких температур. В течение 4 стадии имеет место в сталях с 2 и 3% вольфрама трех- и двухфазовое разделение MX карбонитридов, соответственно, при температуре 750°C: мартенсит → Nb-обогащенный MX → Nb-обогащенный MX+V-обогащенный MX+(V+W)-обогащенный MX и мартенсит → Nb-обогащенный MX → Nb-обогащенный MX+V-обогащенный MX, соответственно. В принципе, двух-фазное разделение на ниобий- и ванадий-обогащенные частицы карбонитридов MX является термодинамически метастабильным в обеих сталях, однако, весьма важным для достижения высокого сопротивления ползучести [34,71,150-152,170].

3.2.3 Сегрегации атомов вольфрама

Значительные различия в дисперсии граничных частиц при отпуске на 3 и 4 стадиях между двумя сталями связаны со смещением наступления температуры, при которой сегрегации вольфрама возникают по границам (рис. 3.24).

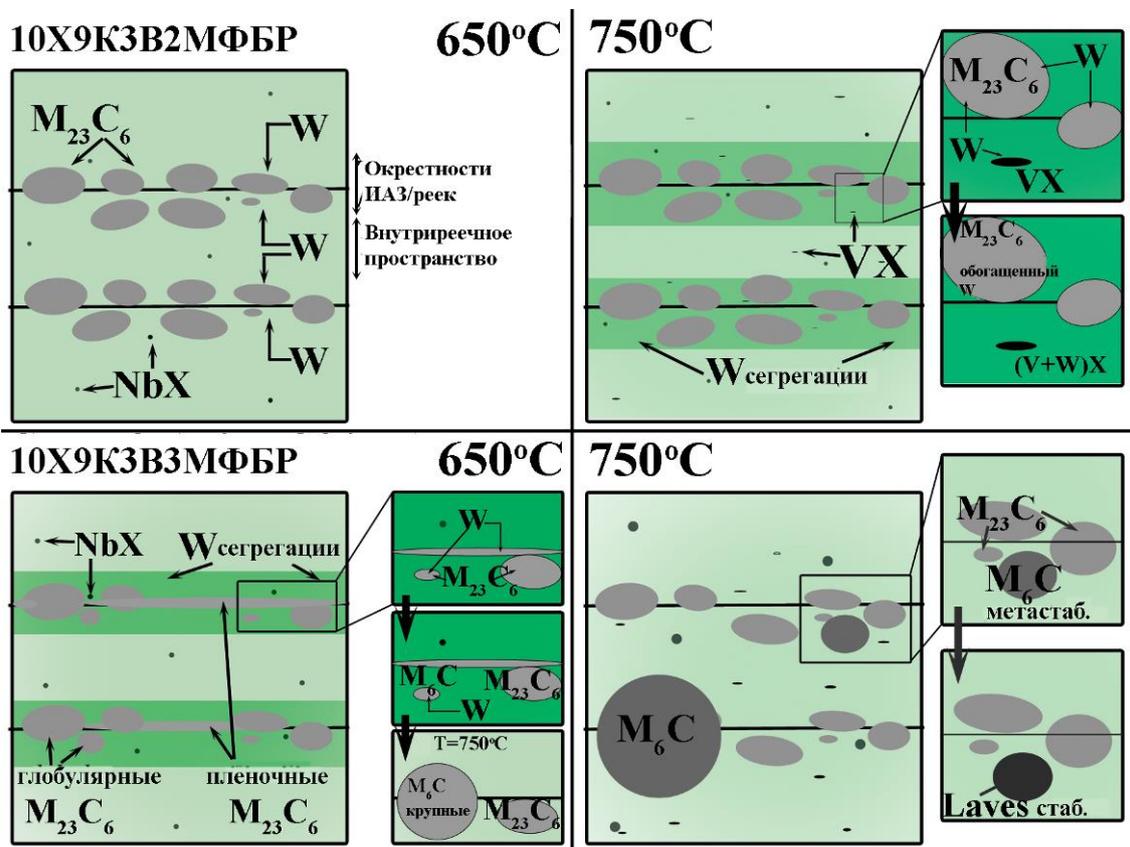


Рисунок 3.24. Образование сегрегаций вольфрама и их влияние на фазовые превращения в изучаемых сталях при $T=650^\circ\text{C}$ и 750°C

Сталь 10Х9К3В2МФБР. Повышенная мобильность растворенных атомов W и Cr вследствие повышения температуры до 525°C и выше провоцирует их поток к карбидам $M_{23}C_6$, что приводит к избыточному количеству вольфрама в карбидах $M_{23}C_6$ (около 20 вес.%) относительно термодинамически равновесного содержания (~7–9 вес. %). Известно [171-173], что если не происходит выделения частиц, прямо связанных с сегрегирующим элементом, то концентрация сегрегирующего элемента по границам постепенно возрастает до равновесного значения под действием отжига при определенной температуре. Однако, атомы вольфрама образуют атмосферы непосредственно по границам, понижая тем самым внутренние напряжения решетки, вызванные большой разницей между атомным размером железа и вольфрама [171], что ведет к неожиданно высокому уровню вольфрама по границам ИАЗ и рек при температуре отпуска 750°C. Выделение V-обогащенных карбонитридов MX в окрестностях границ ИАЗ и рек, которые обогащены вольфрамом, ведет к обогащению ванадиевых частиц этим элементом.

Сталь 10Х9К3В3МФБР. Образование сегрегаций вольфрама по границам возникает при более низких температурах отпуска, и концентрация вольфрама выше по сравнению со сталью с 2%W. Избыточное содержание вольфрама в карбиды $M_{23}C_6$ до ~30 вес.% вызывает трансформацию некоторых частиц $M_{23}C_6$ в карбиды M_6C , которые содержат более высокое содержание вольфрама (рис. 3.2г), поскольку высоко-вольфраmistый карбид $M_{23}C_6$ существовать не может [174,175]. Затем, при $T=750^\circ C$ карбиды M_6C способны к росту за счет атомов вольфрама из сегрегации в окрестностях границ ИАЗ и рек, которые окружают зернограницные частицы, вплоть до очень крупных частиц. С другой стороны, часть карбидов M_6C изолирована от W сегрегации другими частицами карбидов $M_{23}C_6$, что ведет к растворению карбидов M_6C со временем из-за их метастабильности и образованию частиц фазы Лавеса. Поскольку растворение частиц M_6C дополнительно обогащает твердый раствор вольфрамом, образование фазы Лавеса становится термодинамически более выгодным процессом. В то же время, все карбиды $M_{23}C_6$, которые не трансформировались в карбиды M_6C , сохраняются в микроструктуре.

3.2.4 Связь между структурой и механическими свойствами

Конечная термическая обработка (нормализация с $T=1050^\circ C$ и среднетемпературный отпуск при 750°C) приводит к схожим значениям твердости (около 220 НВ) и ударной вязкости (около 220-255 Дж/см²). Интересно, что структура сталей при этом имеет несколько отличий. Одно из основных – тип структуры: смесь реечной структуры с субзеренной для стали с 2% вольфрама и преимущественно только реечная структура для стали с 3%W.

Получается, что этот параметр не влияет на механические свойства сталей. Более значительными параметрами являются размер ИАЗ, ширина реек и плотность дислокаций. Эти параметры для обеих сталей приблизительно одинаковые, а плотность дислокаций даже выше в стали с 3%W. Другой важный параметр – выделившиеся вторые фазы. Распределение частиц в материале, размер частиц и объемная доля играют важную роль. Как уже отмечалось выше, эти параметры одинаковые для карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов МХ для обеих сталей. Они имеют схожие распределения по размерам, они располагаются на одинаковых участках ($M_{23}C_6$ на границах зерен/субзерени/реек и МХ – внутри реек), объемные доли этих фаз для обеих сталей одинаковые. Очевидно, что дополнительные фазы в стали с 3%W не оказывают негативного влияния на механические свойства, хотя их наличие снижает ударную вязкость стали 10Х9К3В3МФБР. Влияние карбидов M_6C на механические свойства незначительно, поскольку объемная доля этой фазы очень низкая. Однако, несмотря на низкую объемную долю, средний размер частиц этой фазы – около 300 нм, причем граница M_6C /матрица некогерентна. Вероятно, такая граница может являться источником возникновения трещин. Объемная доля фазы Лавеса также мала, несмотря на то, что программа Thermo-Calc предсказывает содержание этой фазы более 1 моль%. Видимо, в этом основная причина отсутствия влияния на механические свойства. Таким образом, влияние дополнительных фаз не катастрофично при условии их малого количества в стали.

Образование сегрегаций вольфрама по границам ИАЗ и реек оказывают существенное влияние на величину ударной вязкости сталей. Установлено, что причиной отпускной хрупкости является распад остаточного аустенита с образованием пленочного карбида $M_{23}C_6$ по границам ИАЗ и реек. Увеличение содержания вольфрама с 2% до 3% приводит к расширению температурного интервала отпускной хрупкости вплоть до 650°C из-за образования сегрегаций вольфрама по границам ИАЗ и реек, что затормаживает процесс распада тонких пленок карбидов $M_{23}C_6$ на глобулярные частицы. Однако, образование сегрегаций вольфрама происходит и в стали с 2%W при $T=750^\circ C$, но при этом ударная вязкость (рис. 3.9) остается на достаточно высоком уровне, что позволяет заключить, что само по себе образование сегрегаций вольфрама не является причиной охрупчивания высокохромистых сталей. Суперпозиция двух процессов: образование W сегрегаций по границам и сохранение карбида $M_{23}C_6$ в виде пленок привела к отпускной хрупкости при высоких температурах. Наложение сегрегаций вольфрама на глобулярные частицы $M_{23}C_6$ не сопровождается снижением ударной вязкости.

3.3 Краткие выводы по Главе 3

Влияние вольфрама на микроструктуру и механические свойства изучаемых сталей в нормализованном и отпущенном состояниях при температурах 300–800°C было изучено. Полученные результаты могут быть просуммированы как следующие:

1) Последовательности фазовых превращений (мартенсит→ M_3C → $M_{23}C_6$ пленки → $M_{23}C_6$ круглой формы) и (мартенсит→ M_3C →W-обогащенные $M_{23}C_6$ пленки → $M_{23}C_6$ круглой формы+ M_6C+Fe_2W) имеют место в сталях с 2 и 3% вольфрама, соответственно. Обогащение карбидов $M_{23}C_6$ вольфрамом связано с образованием сегрегаций вольфрама по границам ИАЗ и рек при T отпуска 650°C, что ведет к их частичной трансформации в W-обогащенные фазы M_6C+Fe_2W .

2) Причиной отпускной хрупкости изучаемых сталей является распад остаточного аустенита с образованием пленочного карбида $M_{23}C_6$ по границам ИАЗ и рек.

3) Увеличение содержания вольфрама с 2% до 3% приводит к расширению температурного интервала отпускной хрупкости вплоть до 650°C из-за образования сегрегаций вольфрама по границам ИАЗ и рек, что затормаживает процесс распада тонких пленок карбидов $M_{23}C_6$ на глобулярные частицы. Средний размер карбидов $M_{23}C_6$ составляет 90 нм в обеих сталях при отпуске 750°C.

4) Образование сегрегаций вольфрама в сталях с 2%W при T=750°C не приводит к падению ударной вязкости. Таким образом, только сегрегации вольфрама не являются охрупчивающим фактором, а являются только сопутствующим фактором при наложении на пленки карбида $M_{23}C_6$ вдоль границ ИАЗ и рек.

5) Карбонитриды VX выделяются только при T=750°C, что обеспечивает двух-фазное разделение карбонитридов MX на Nb- и V-обогащенные частицы в сталях 10X9K3B3MФБР и трех-фазное разделение карбонитридов MX на Nb-, V- (внутри рек) и (V,W)-обогащенные (в окрестностях границ) частицы в сталях 10X9K3B2MФБР.

6) После отпуска при T=750°C структура обеих сталей представляет собой структуру речного троостомартенсита с высокой плотностью дислокаций внутри мартенситных рек.

ГЛАВА 4 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СТАЛЕЙ ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ

4.1 Результаты исследований

4.1.1 Механические свойства при ползучести

Прочность при ползучести тесно связана со структурными параметрами, такими как тип выделения вторых фаз, характер их распределения, ширина реек, плотность дислокаций [76].

На рис. 4.1 представлены графики зависимости скорости деформации от времени, а также от степени деформации для стали 10Х9К3В2МФБР (а,б) и 10Х9К3В3МФБР (в,г) по результатам испытаний на длительную прочность при температуре 650°C и различных напряжениях в интервале 100–220 МПа.

Поведение ползучести сталей 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР типично для жаропрочных мартенситных сталей, содержащих дисперсные частицы вторых фаз. Обе стали содержат 3 стадии ползучести: первичную, устоявшуюся и ускоренную стадии, хотя вторичная стадия выражена не ярко. Скорость деформации уменьшается до минимума на начальных степенях деформации и затем постепенно увеличивается с увеличением степени деформации.

Необходимо отметить, что для меньших приложенных номинальных напряжений требуется больше времени для достижения минимальной скорости ползучести.

Минимальная скорость ползучести увеличивается с 10^{-10} до 10^{-6} с^{-1} , когда приложенные напряжения растут от 100 до 220 МПа. Отметим, что при снижении приложенных напряжений минимальная скорость ползучести смещается в сторону меньших степеней деформации. Таким образом, при приложенном напряжении 100 МПа минимальная скорость ползучести соответствует степени деформации, меньше 1.

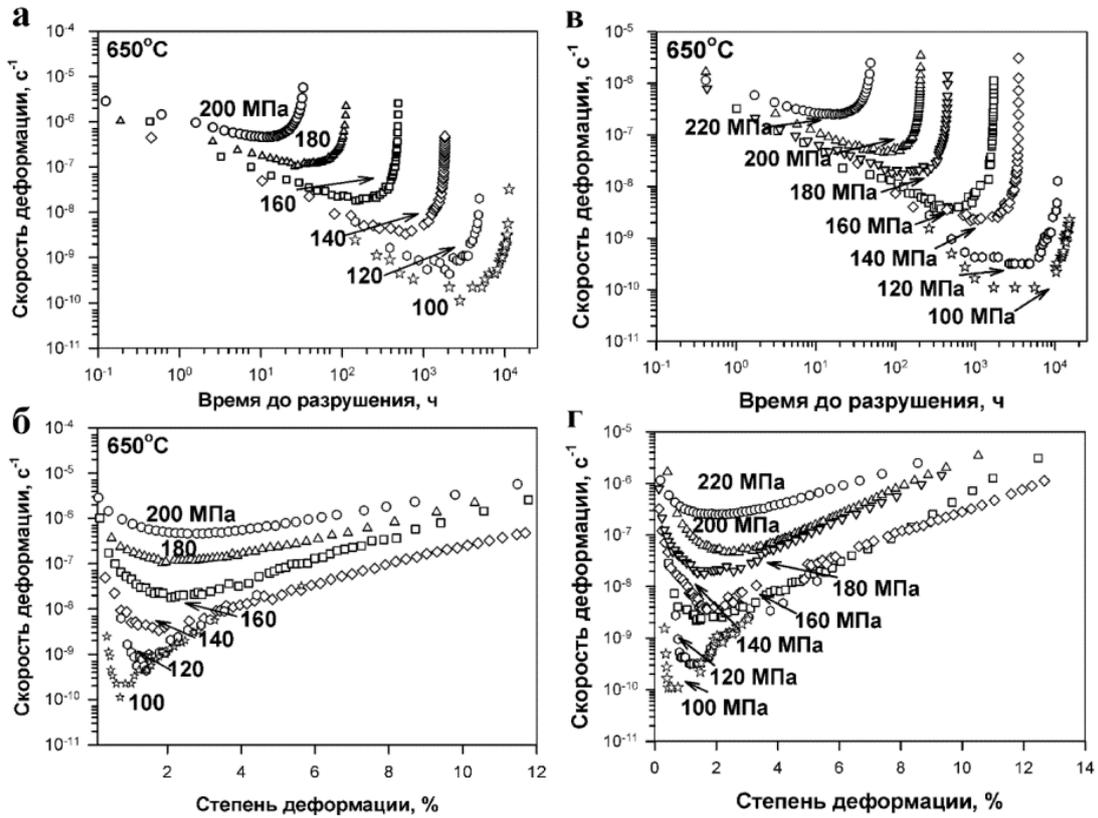


Рисунок 4.1. Зависимости скорости деформации от времени (а,в) и от степени деформации (б,г) для стали 10Х9К3В2МФБР (а,б) и 10Х9К3В3МФБР (в,г)

По кривым, изображенным на рис. 1, можно определить минимальную скорость ползучести для каждого приложенного напряжения для каждой стали. Зависимость минимальной скорости ползучести от напряжения для сталей представлена на рисунке 4.2.

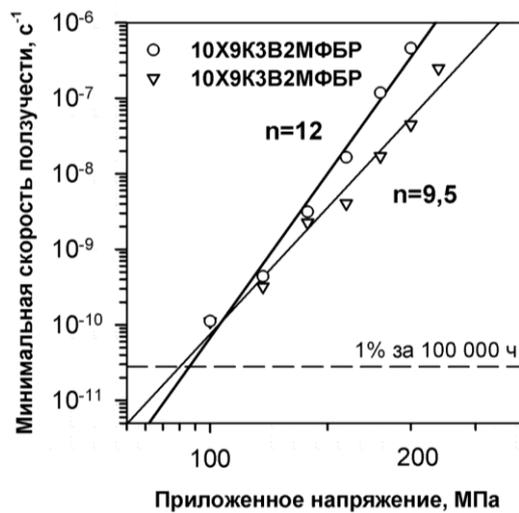


Рисунок 4.2. Зависимость минимальной скорости ползучести от приложенного напряжения для сталей

По графику минимальной скорости ползучести от приложенного напряжения

определяем показатель напряжения для каждой стали. Так для стали 10X9K3B2MФБР показатель напряжения равен 12; а для стали 10X9K3B3MФБР – 9,5. Такой высокий показатель напряжения свидетельствует о протекании холодной деформации. Необходимо отметить, что изменений в показателе напряжения при разных режимах ползучести не происходит, что свидетельствует об отсутствии изменений в механизме деформации.

Необходимо отметить, что при низких напряжениях минимальная скорость ползучести для обеих сталей оказывается приблизительно одинаковой, несмотря на то что при высоких напряжениях у стали 10X9K3B3MФБР было значительное преимущество. Также по графику зависимости минимальной скорости от приложенного напряжения можно определить предел ползучести. Так, рассчитанный подобным образом, предел ползучести для стали 10X9K3B2MФБР составил 93 МПа, а для стали 10X9K3B3MФБР – 89 МПа.

На рис. 4.3 представлена зависимость напряжения от времени до разрушения. Для сравнения приведены данные для стали Р92, на основе которой выполнены исследуемые экспериментальные стали 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР [132,133].

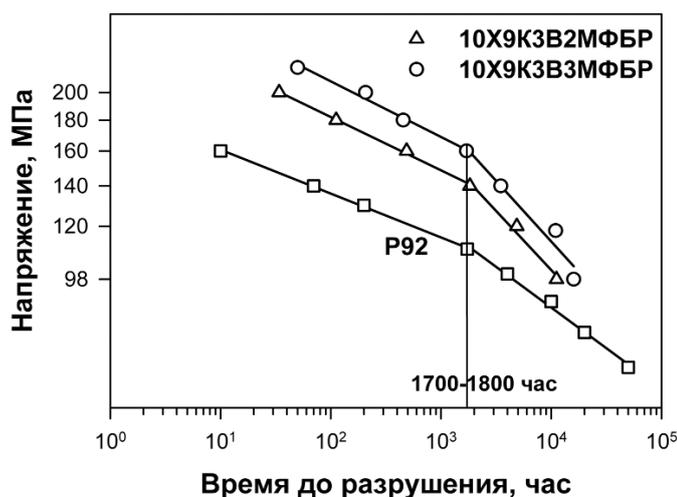


Рисунок 4.3. Зависимость напряжения от времени до разрушения для исследуемых сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР. Для сравнения приведены данные для стали Р92 [132,133]

Из рис. 4.3 видно, что на всех трех кривых зависимости напряжения от времени до разрушения наблюдаются точки перелома, соответствующие 1700-1800 часам. Следовательно, подобные кривые можно разбить на 2 участка: первый участок соответствует краткосрочным испытаниям/высоким напряжениям и второй участок – долгосрочным испытаниям/низким напряжениям. Следует отметить, что между сталями 10X9K3B3MФБР, 10X9K3B2MФБР и Р92 существенная разница во времени при одинаковых напряжениях характерна только для высоких напряжений, в то время как при низких напряжениях разница

уже не столь существенна. Например, при напряжении 160 МПа (это напряжение относится к краткосрочным испытаниям на ползучесть), время до разрушения для стали 10Х9К3В3МФБР составляет 1703 часа, для стали 10Х9К3В2МФБР – 487 часов, а для Р92 – около 10 часов. А при напряжении 100 МПа (это напряжение из области длительных испытаний на ползучесть), время до разрушения для стали 10Х9К3В3МФБР составляет 15 998 часов, для стали 10Х9К3В2МФБР – 11 151 час, а для стали Р92 – около 3 000 часов. Таким образом, добавление 1% вольфрама способствует увеличению времени до разрушения при краткосрочных испытаниях в 3,5 раза, а при длительных испытаниях – в 1,4 раза.

Расчеты на длительную прочность являются важной составной частью в проектировании различных конструкций многих отраслей современного машиностроения. При расчете изделий, предназначенных для длительной службы, необходимо знать предел длительной прочности (напряжение, вызывающее разрушение за заданное время при данной температуре) на большой базе – например, 10^5 часов (свыше 10 лет) и более. Из-за весьма высокой трудоемкости и продолжительности экспериментов на такой базе особое значение имеет метод экстраполяции опытных данных, полученных при кратковременных испытаниях, на большую длительность в соответствии с заданным ресурсом. Так для оценки длительной прочности и предела ползучести сталей 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР использовалась эмпирическая зависимость между напряжением и временем до разрушения (уравнение Ларсена–Миллера):

$$P = T(\lg \tau + 36)10^{-3} \quad (4.1)$$

где T – температура испытания в К, τ – время до разрушения. На рис. 4.4 представлены зависимости между приложенным напряжением и параметром Ларсена-Миллера. Из рис. 4.4а определяется предел длительной прочности при 650°C в течение 10^5 часов, а из рис. 4.4б – предел ползучести при 650°C , когда относительное удлинение $\delta = 1\%$ достигается за 10^5 часов.

Предел ползучести характеризует напряжение, под действием которого материал может длительное время работать, не подвергаясь значительной деформации, для обеих сталей составляет $\sigma_{1/10^5}^{650} = 81$ МПа.

Предел длительной прочности характеризует сопротивление материала разрушению при длительном воздействии температуры и напряжения и для стали 10Х9К3В2МФБР составляет $\sigma_{10^5}^{650} = 85$ МПа при температуре 650°C , а для стали 10Х9К3В3МФБР – $\sigma_{10^5}^{650} = 86$ МПа.

Предел длительной прочности стали Р92 $\sigma_{10^5}^{650} = 72$ МПа [132], что почти на 20% меньше, чем для сталей 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР.

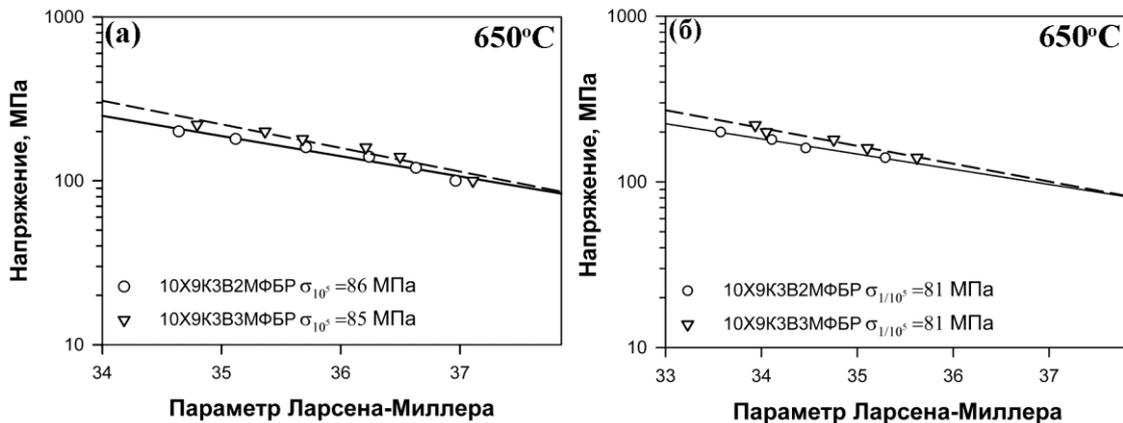


Рисунок 4.4. Зависимость напряжения от параметра Ларсена–Миллера при температуре 650°C для определения предела длительной прочности (а) и предела ползучести (б)

Из рис. 4.4 видно, что предел длительной прочности и предел ползучести сталей 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР одинаковы. Необходимо отметить, что полученные другим способом (рис. 4.2) значения предела ползучести по графику зависимости минимальной скорости ползучести от приложенного напряжения приводит к завышению величины предела ползучести на 15% по сравнению с данными, полученными с использованием параметра Ларсена-Миллера.

Можно проследить за влиянием вольфрама на механические свойства жаропрочных сталей мартенситного класса при разных режимах ползучести. Для этого мы построили зависимость предела длительной прочности (полагая, что и предел ползучести ведет себя аналогично) от содержания вольфрама на базе 1 000 час, 10 000 час и 100 000 часов (рис. 4.5).

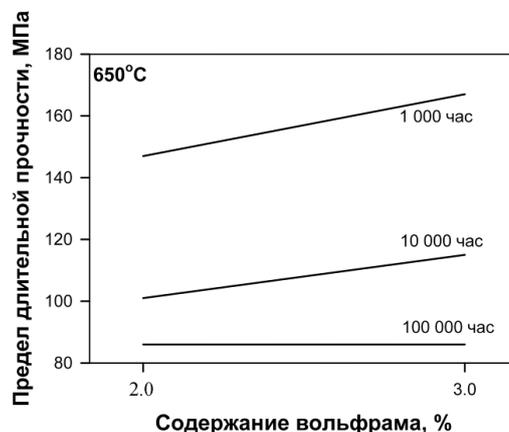


Рисунок 4.5. Зависимость предела длительной прочности от содержания вольфрама при разных временных режимах ползучести

Из рис. 4.5 видно, что существенный прирост длительной прочности наблюдается для стали с увеличенным содержанием вольфрама 10X9K3B3MФБР при кратковременных испытаниях на ползучесть. Так, на базе 1 000 часов прирост длительной прочности составил около 15%. С увеличением времени проведения испытаний разница в пределе длительной прочности уменьшается, вплоть до того, что на базе 100 000 часов предел длительной прочности для обеих сталей практически одинаков.

Таким образом, можно заключить, что влияние вольфрама значительно при краткосрочных испытаниях и с увеличением времени проведения испытаний (т.е. с понижением приложенных напряжений) влияние вольфрама на механические свойства при ползучести снижается, вплоть до его полного исчезновения. Для объяснения такого поведения необходимо исследование микроструктуры сталей после испытаний на ползучесть.

4.1.2 Структурные изменения исследуемых сталей при ползучести

После испытаний на длительную прочность и длительный отжиг структура разрушенных образцов была изучена методами ПЭМ фольг и реплик и РЭМ. В процессе ползучести образец подвергается одновременно воздействию высокой температуры и деформации. Согласно литературным данным, возможны 2 типа возврата субзеренной структуры. Первый – деформационный возврат, вызванный пластической деформацией, и второй – статический (термический) возврат из-за воздействия высокой температуры. Оба этих возврата приводят к преждевременному разрушению. В связи с этим изучению подвергались два состояния: (а) захватная часть образца, где образец подвергался только высокой температуре и, соответственно, не деформировался, и (б) рабочая часть образца, или шейка, где помимо температуры на образец также имело воздействие напряжение, под действием которого шла деформация. Рассмотрение захватной части образца позволит отделить влияние термического возврата от влияния возврата, вызванного деформацией.

Необходимо отметить, что как упоминалось выше, на графике зависимости напряжения от времени до разрушения четко выделены два режима ползучести: (а) режим краткосрочной ползучести (при высоких приложенных напряжениях) и (б) режим длительной ползучести (при низких приложенных напряжениях). Структурные изменения обеих сталей при двух разных режимах ползучести были изучены.

4.1.2.1 Термический возврат исследуемых сталей

Термический возврат исследуемых сталей протекал в захватной части образцов, где отсутствовало влияние пластической деформации.

На рис. 4.6 представлено изображение микроструктуры сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР в захватах образцов.

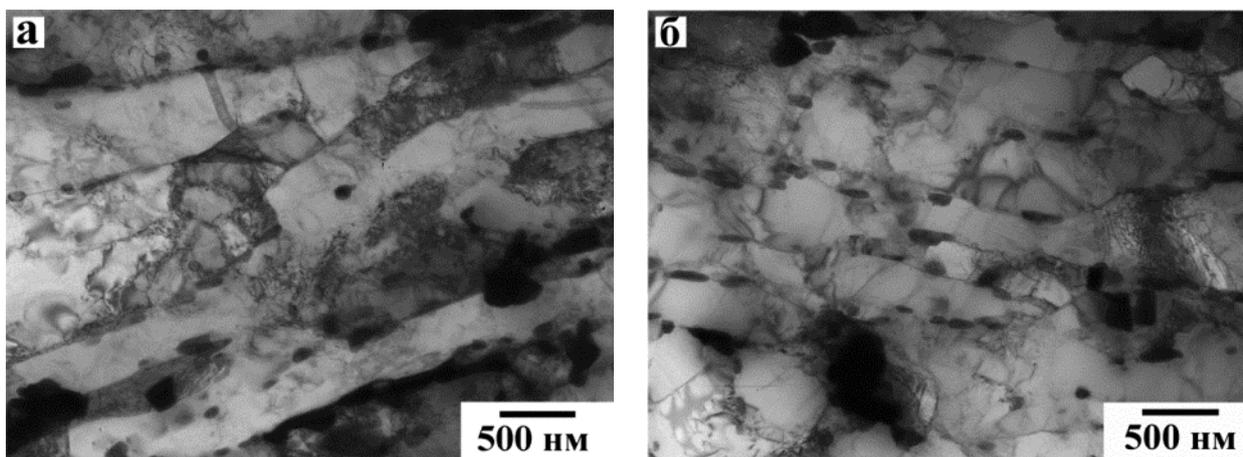


Рисунок 4.6. Микроструктура сталей 10X9K3B2MФБР (а) и 10X9K3B3MФБР (б) после длительного отжига при $T=650^{\circ}\text{C}$ в течение а– 11 151 час и б – 15 998 час

Из рис. 4.6 видно, что существенных изменений в структуре речного мартенсита при длительном старении в течение 11 000 – 16 000 ч не происходит (табл. 10).

На рис. 4.7 и в табл. 10 показано изменение ширины реек в процессе длительного старения при температуре 650°C .

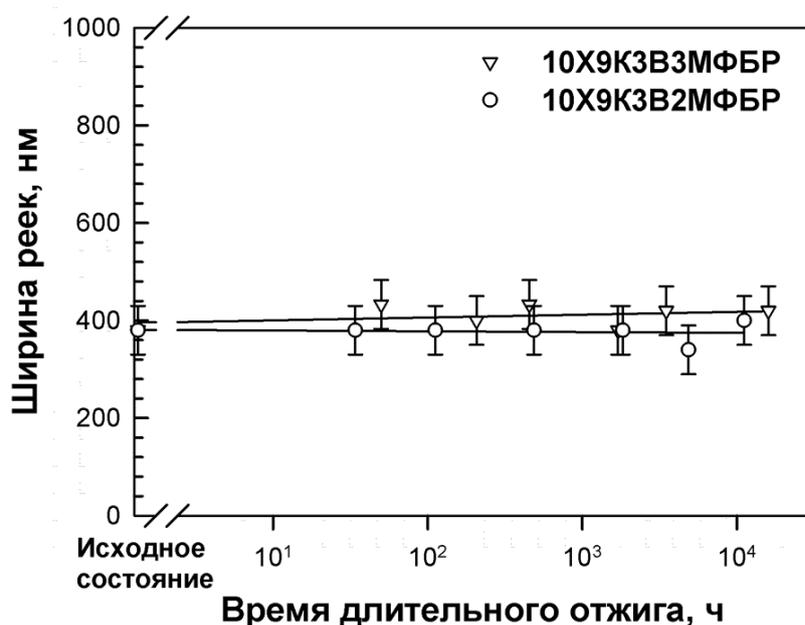


Рисунок 4.7. Изменение ширины реек в течение длительного отжига

Эволюция структурных параметров после длительного старения и ползучести при 650°C

Структурные параметры	Плавка стали	Старение/Ползучесть											
		200		180		160		140		120		100	
		захв	раб.	захв	раб.	захв	раб.	захв	раб.	захв	раб.	захв	раб.
Время до разрушения, ч	9Cr2W	34		112		487		1828		4869		11151	
	9Cr3W	207		454		1703		3489		10982		15998	
D _{ИАЗ} , μm	9Cr2W	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	9Cr3W	20	20	20	20	20	20	20	20	–	–	20	20
D _{реек} , μm	9Cr2W	0,38	0,57	0,38	0,60	0,38	0,72	0,38	0,93	0,40	*	0,40	*
	9Cr3W	0,41	0,51	0,43	0,59	0,40	0,59	0,42	0,61	–	–	0,42	0,77
D _{subgrains} , μm	9Cr2W	0,35	0,57	0,35	0,67	0,35	0,61	0,35	1,45	0,35	1,5	0,35	1,5
	9Cr3W	*	0,58	*	0,62	*	0,68	*	0,69	–	–	0,41	0,77
ρ _L , ×10 ¹⁴ м ⁻²	9Cr2W	1,8	0,7	1,8	0,5	1,8	0,4	1,8	0,2	1,1	0,1	1,0	0,04
	9Cr3W	2,0	1,0	2,0	0,8	1,7	1	1,7	1	–	–	1,0	0,05
Ср. размер M ₂₃ C ₆ , нм	9Cr2W	91	91	92	120	110	122	150	185	150	200	150	264
	9Cr3W	86	90	90	93	93	101	85	113	–	–	133	240
Ср. размер фазы Лавеса, нм	9Cr2W	85	97	100	136	200	170	200	245	200	280	200	312
	9Cr3W	95	110	105	108	110	113	113	130	–	–	230	530
Ср. размер VX, нм	9Cr2W	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	–
	9Cr3W	50	50	50	50	49	52	50	54	–	–	48	82
Ср. размер CrVN, нм	9Cr2W	*	*	*	*	*	*	*	*	–	50	*	270
	9Cr3W	*	*	*	*	*	*	*	*	–	–	*	50
Ср. размер NbX, нм	9Cr2W	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	9Cr3W	45	40	44	55	50	55	50	55	–	–	50	52

– Состояние не исследовалось

* Не было обнаружено

Рисунок 4.7 показывает, что уширение речной структуры происходит в пределах погрешности для обеих сталей. Для стали 10X9K3B3MФБР характерен более широкий размер реек, что в принципе согласуется с тем фактом, что в исходном состоянии после отпуска при T=750°C средняя ширина реек в стали 10X9K3B3MФБР была изначально выше.

Плотность дислокаций существенно не меняется в процессе ползучести. Это характерно для обеих сталей. Таким образом, дислокационная структура, а, следовательно, и речечная структура стабильны при температуре 650°C, поэтому пластическая деформация ускоряет наступление возврата структуры.

Основным изменением в захватах образцов в обеих сталях является выделение фазы Лавеса. Необходимо отметить, что несмотря на то что в стали 10X9K3B3MФБР фаза Лавеса была обнаружена уже после отпуска при $T=750^{\circ}\text{C}$, основная доля частиц этой фазы выделяется в первые 50 часов испытания на длительную прочность.

На рис. 4.8 представлены изображения частиц вторых фаз в исследуемых сталях.

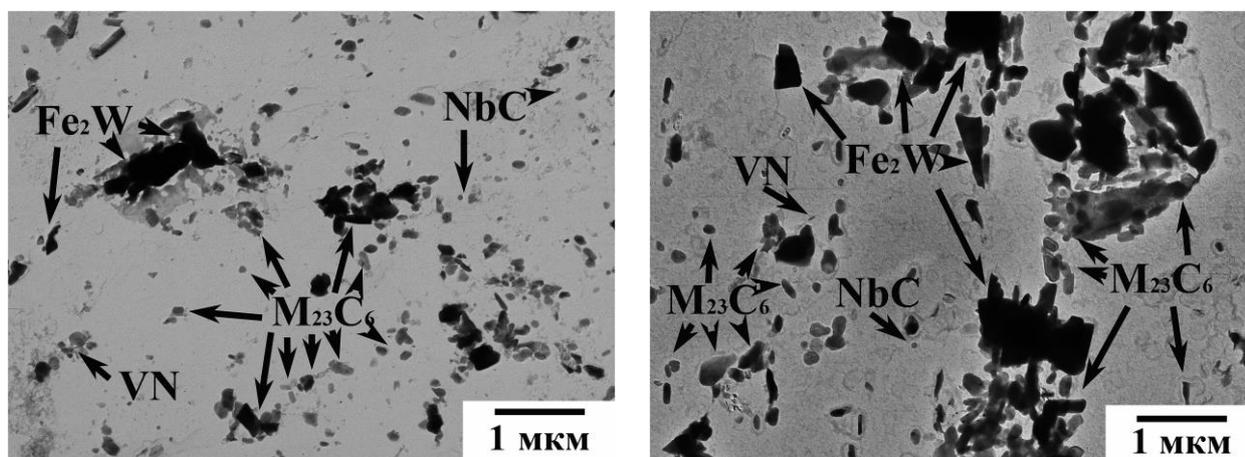


Рисунок 4.8. Изображение частиц вторых фаз в стали 10X9K3B2MФБР (а) и 10X9K3B3MФБР (б) после длительного отжига при $T=650^{\circ}\text{C}$ в течение 11 151 ч и 15 998 час, соответственно

Морфология, распределение частиц вторых фаз и места их расположения в структуре материала схожи для состояний после длительного отжига и кратковременной ползучести. Основное отличие заключается только в размерах частиц вторых фаз. При этом вольфрам не оказывает существенного влияния на эволюцию частиц в процессе длительного отжига.

Необходимо отметить, что в стали 10X9K3B3MФБР после длительного отжига в течение первых 200 часов сохраняется карбид M_6C , и только при выдержке при более длительных испытаниях, эта фаза растворяется с заменой на фазу Лавеса.

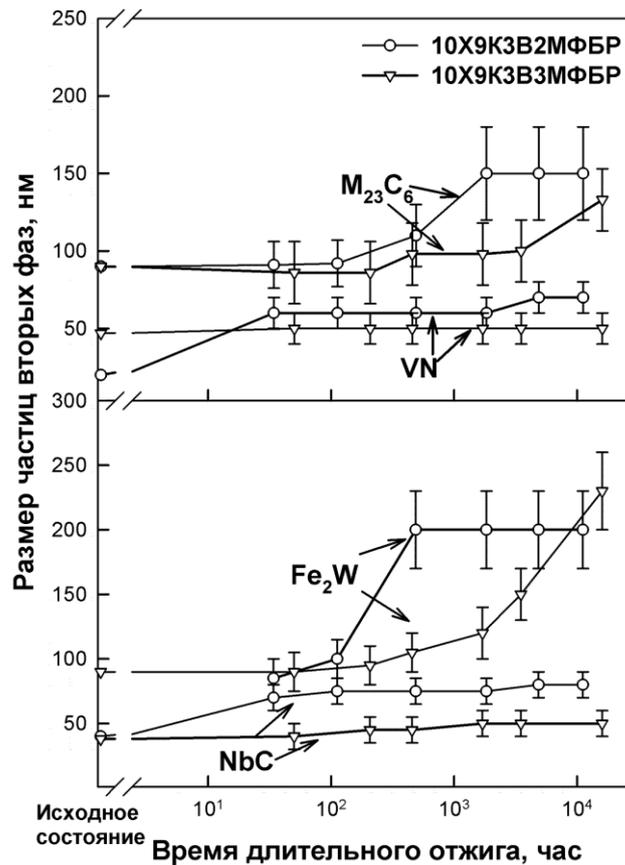


Рисунок 4.9. Изменение размеров частиц вторых фаз при длительном отжиге

Рисунок 4.9 показывает, что все частицы вторых фаз в захвате образца стали 10X9K3B2MFBP крупнее одноименных фаз в стали 10X9K3B3MFBP. Отметим, что поведение частиц вторых фаз с увеличением времени до разрушения в рабочей части образца и в захвате схоже для обеих сталей. Так, для стали 10X9K3B2MFBP поведение карбидов $M_{23}C_6$ и фаз Лавеса характеризуется резким укрупнением в течение первых 500-2 000 часов с дальнейшей стабилизацией размера. Для стали 10X9K3B3MFBP обнаружена противоположная ситуация. Вплоть до 2000-4000 ч длительного отжига частицы карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса сохраняют свой размер, а с увеличением времени испытания резко укрупняются.

Изменения содержания вольфрама и молибдена в твердом растворе (рис. 4.10) коррелирует с ростом частиц карбидов $M_{23}C_6$ в обеих сталях и фазы Лавеса в стали 10X9K3B2MFBP. Так, частицы карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса начинают укрупняться после того, как содержание вольфрама в твердом растворе достигает равновесного значения ~1,0 вес.% после 700 ч длительного отжига. Быстрое укрупнение фазы Лавеса в стали 10X9K3B3MFBP коррелирует с растворением M_6C карбидов.

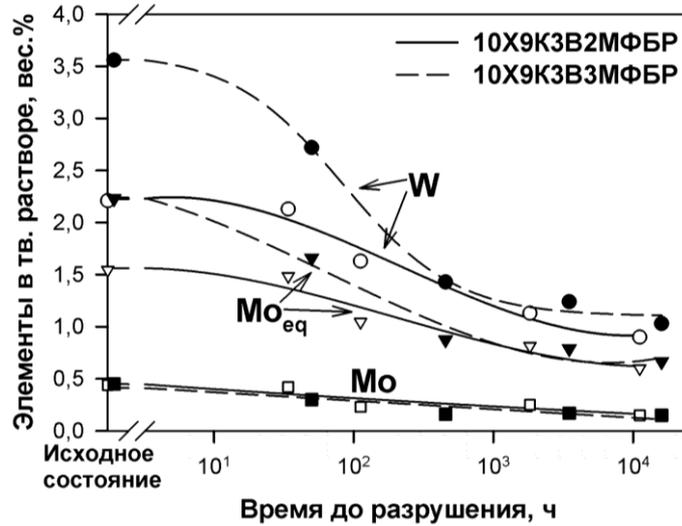


Рисунок 4.10. Изменение химического состава твердого раствора. Одинаковые значения содержания вольфрама и молибдена в твердом растворе были получены и для рабочей, и для захватной части образцов для обеих сталей

На рис. 4.11 представлено изменение среднего химического состава частиц фаз $M_{23}C_6$, фазы Лавеса и карбонитридов VX и NbX .

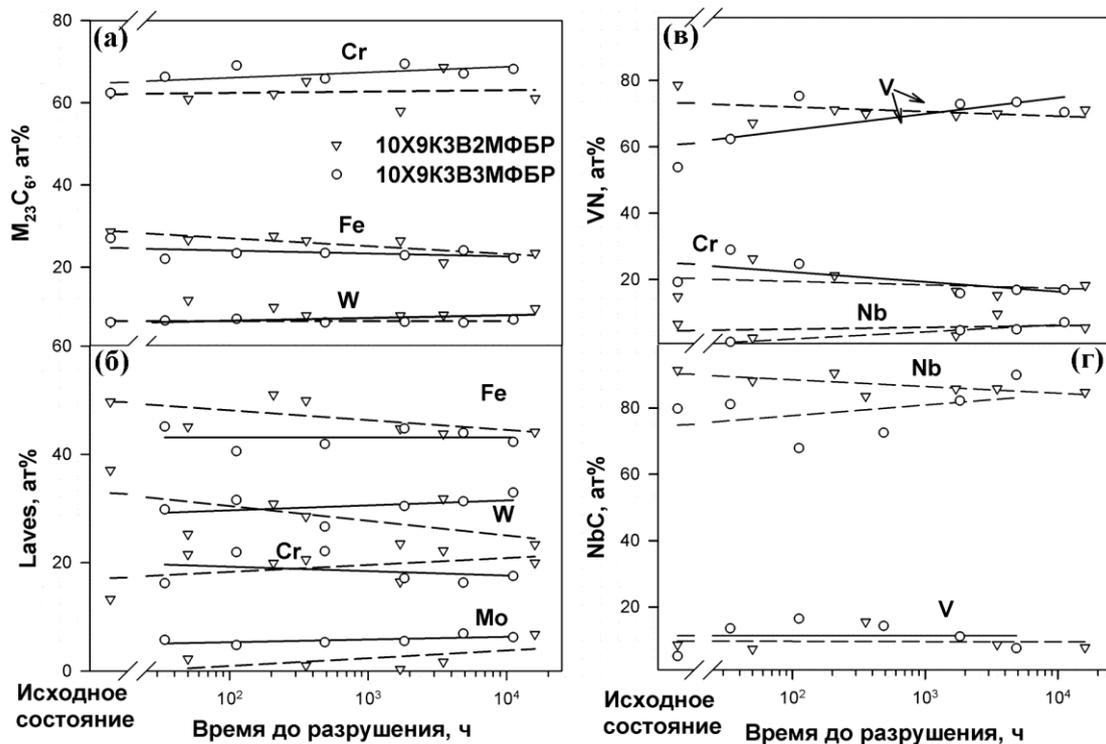


Рисунок 4.11. Изменение химического состава частиц фазы $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса (а) и карбонитридов MX (б) в течение 16 000 час при $T=650^{\circ}C$

На рис. 4.11а видно, что в карбидах $M_{23}C_6$ в течение 10-15 000 ч не происходит существенных изменений в химическом составе. Хром, железо и вольфрам, как основные элементы этой фазы, в стали 10Х9К3В2МФБР держатся на одном уровне, а именно ~ 70 ат.%Cr–20%Fe–7%W. В то время как для стали 10Х9К3В3МФБР содержание железа и вольфрама немного снижается по сравнению с исходным составом этой фазы после термической обработки при $T=750^\circ\text{C}$. Не наблюдается изменений химического состава и фазы Лавеса в течение длительного отжига для обеих сталей (рис. 4.11б). Содержание железа, вольфрама, хрома и молибдена в частицах фазы Лавеса в стали 10Х9К3В2МФБР остается постоянным в течение 10 000 ч, в то время как в стали 10Х9К3В3МФБР в частицах этой фазы содержание железа, вольфрама и хрома немного снижается, а количество молибдена возрастает.

На рис. 4.11в видно, что в ванадиевых частицах в обеих сталях, увеличивается содержание ванадия и ниобия, и снижается содержание хрома. Эти изменения в химическом составе этой фазы не могут привести к трансформации мелких МХ карбонитридов, обогащенных ванадием, в Z-фазу. Это говорит о том, что длительный отжиг стабилизирует V(C,N). Химический состав Nb-обогащенных карбонитридов в стали 10Х9К3В3МФБР практически не меняется в процессе длительного отжига, в то время как в стали 10Х9К3В2МФБР содержание ниобия возрастает с 70 до 90 ат.%, в то время как содержание ванадия немного снижается с 16 до 8 ат.% (рис. 4.11г). В целом же необходимо отметить, что эти изменения в химическом составе не приводят к потере сопротивления частиц к укрупнению.

Таким образом, отметим, что неравновесная структура троостомартенсита имеет высокое сопротивление к термическим воздействиям в течение длительного времени без существенных изменений в структуре.

4.1.2.2 Краткосрочные испытания на ползучесть

Режим краткосрочной ползучести включает в себя следующие приложенные напряжения: для стали 10Х9К3В2МФБР – от 140 МПа и выше, а для стали 10Х9К3В3МФБР – от 160 МПа и выше.

Микроструктура рабочей части образцов стали 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР после испытаний на кратковременную ползучесть при напряжении 180 МПа и температуре 650°C представлена на рис. 4.12.

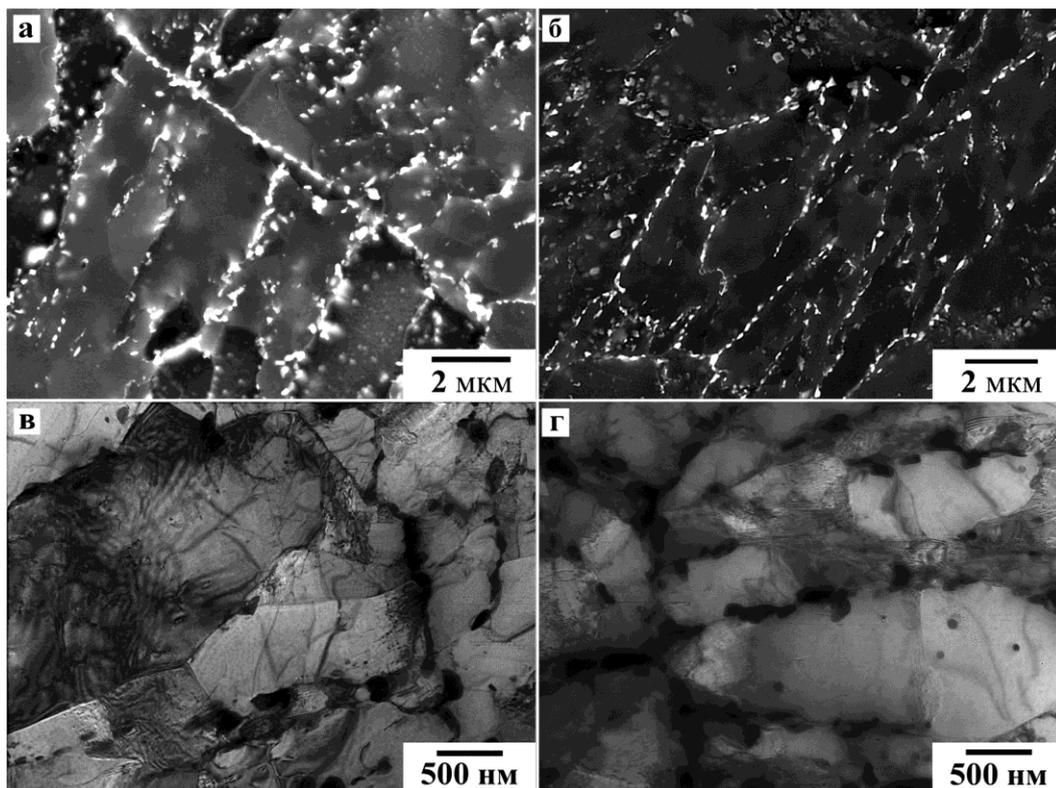


Рисунок 4.12. Микроструктура стали 10X9K3V2MФБР(*a, в*) и 10X9K3V3MФБР(*б, з*) в рабочей части образца после испытаний на ползучесть при температуре 650°C и высоких напряжениях МПа: а) 160 МПа (РЭМ), б) 200 МПа (РЭМ); в) и г) 180 МПа (ПЭМ)

На рис. 4.12 наглядно проиллюстрировано отсутствие существенных изменений, кроме выделения фазы Лавеса в течение первых 50 час испытания на длительную прочность, в структуре обеих сталей по сравнению с состоянием после отпуска и после длительного отжига. Структура троостомартенсита практически полностью сохранена вследствие отсутствия существенного роста частиц вторых фаз.

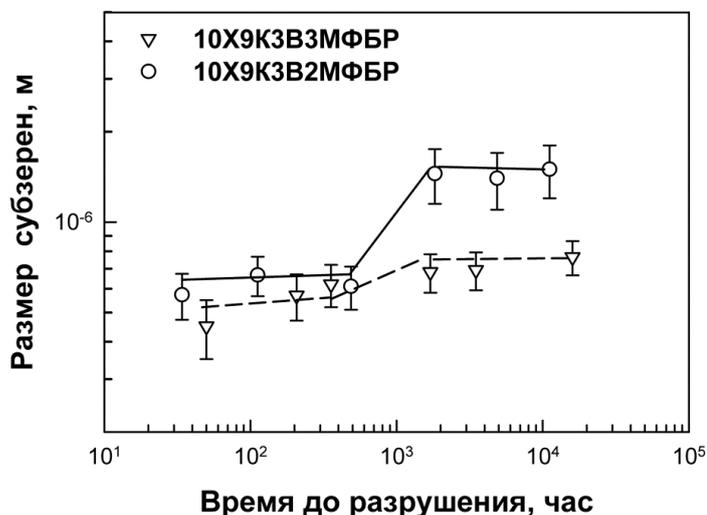


Рисунок 4.13. Зависимость размера субзерен от времени испытания на ползучесть

На рис. 4.13 можно выделить два участка, соответствующие кратковременным и длительным испытаниям. Очевидно, что в области краткосрочных испытаний существенного роста субзерен/реек не наблюдается. Это связано со стабильностью частиц вторых фаз (рис. 4.14).

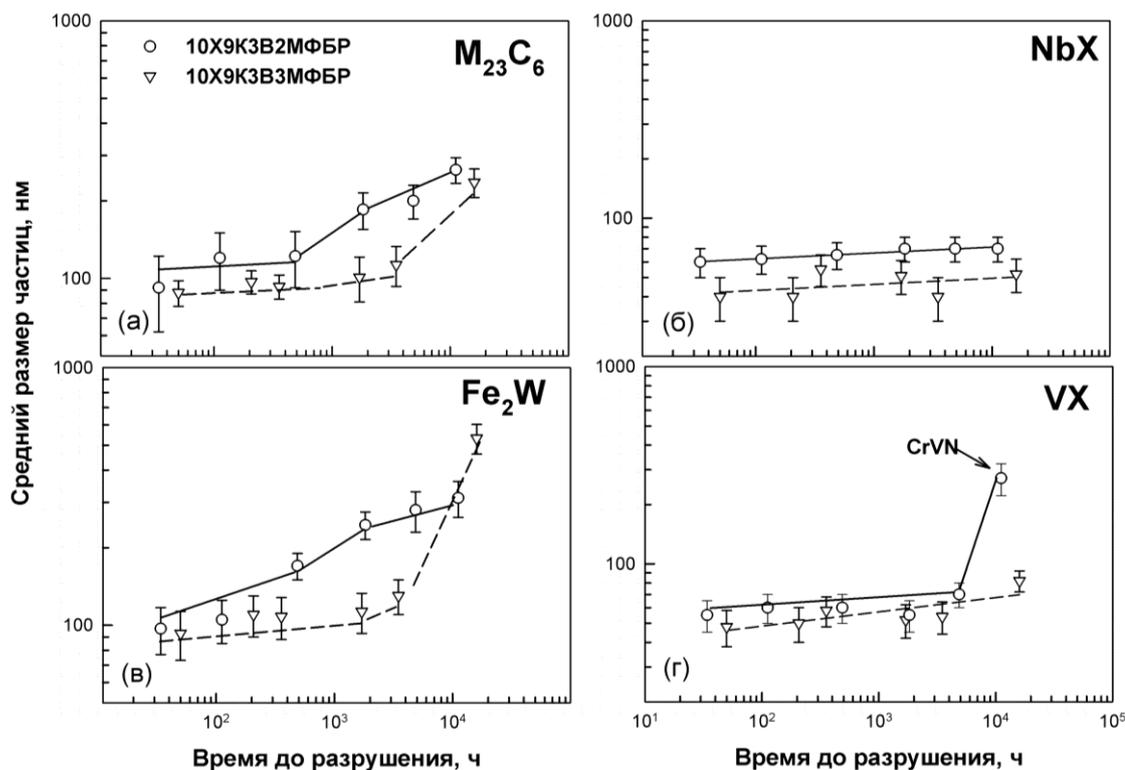


Рисунок 4.14. Зависимость размера частиц от времени испытания на ползучесть

$M_{23}C_6$ карбиды. Укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ в стали 10X9K3V2MFBP происходит быстрее, чем в стали 10X9K3V3MFBP в процессе ползучести. Средний размер этих карбидов возрастает до 200-250 нм в течение 2 000 час в стали 10X9K3V2MFBP, в то время как в стали с 3%W средний размер сохраняется в нанометровом диапазоне (менее 100 нм) вплоть до 5 000 ч испытаний. Однако, через 16 000 ч испытаний средний размер карбидов для обеих сталей приблизительно одинаков.

Фаза Лавеса. Поведение данной фазы в сталях с разным содержанием вольфрама существенно различается. В стали 10X9K3V2MFBP укрупнение фазы Лавеса происходит с высокой скоростью при краткосрочных испытаниях, после чего укрупнение замедляется. Напротив, в стали 10X9K3V3MFBP частицы фазы Лавеса при краткосрочных испытаниях сохраняют свой размер около 100 нм с последующим резким ростом среднего размера вплоть до 550 нм. Корреляция укрупнения частиц фазы Лавеса и карбидов $M_{23}C_6$ была обнаружена. Несмотря на то что в отпущенной структуре стали 10X9K3V3MFBP было

обнаружено некоторое количество частиц фазы Лавеса, преимущественное выделение этой фазы все же приходится на первые 50 час испытаний на ползучесть. При этом необходимо отметить, что довыделение частиц фазы Лавеса будет происходить и при более низких напряжениях с увеличением времени испытания. Отметим, что выделение фазы Лавеса является термически-активируемым процессом и определяется только химическим равновесием между твердым раствором и фазой Лавеса. Таким образом, фаза Лавеса достигает равновесной объемной доли только через 2 000 час испытаний (из рис. 4.10). Фаза M_6C , присутствующая после отпуска и в течение 2 000 ч длительного отжига, в структуре стали 10X9K3B3MФБР после ползучести не обнаружена, что, видимо, связано с нестабильностью данной фазы и заменой ее на фазу Лавеса, как более стабильную.

Карбонитриды NbX. В стали 10X9K3B3MФБР эти карбонитриды растут от 40 до 50 нм в течение длительных испытаний. В стали 10X9K3B2MФБР карбонитриды растут постепенно от 40 до 60 нм в процессе краткосрочной ползучести и затем до 70 нм в процессе длительной ползучести.

Карбонитриды VX. Несмотря на различия в размерах этих карбонитридов после отпуска в двух сталях скорость укрупнения приблизительно одинаковая вследствие постепенного укрупнения этих частиц с 20 до 50 нм в области краткосрочных испытаний. Средний размер частиц достигает 60 нм после длительных испытаний в обеих сталях. В стали 10X9K3B2MФБР трансформация VX карбонитридов в Z-фазу имеет место через 10 000 часов испытаний. Средний размер Z-фазы составляет 270 нм. Увеличение содержания вольфрама в стали приводит к замедлению этого превращения, через 16 000 час испытания в стали 10X9K3B3MФБР наблюдаются отдельные частицы Z-фазы при полном сохранении карбонитридов, обогащенных ванадием.

Увеличение объемной доли карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов MX, а также изменения в химическом составе вторых фаз связаны со снижением температуры от 750°C (температура отпуска) к 650°C (температура испытания на ползучесть). При этом, как видно на рис. 4.12, все частицы вторых фаз, сидящие по границам ИАЗ и рек, сохраняют свой размер в нанометровом диапазоне и не укрупняются в течение 2 000 ч испытаний на длительную прочность (рис. 4.13).

На основании этого можно предположить, что стабильность частиц вторых фаз при кратковременных испытаниях приводит к эффективному замедлению процесса возврата структуры путем сдерживания границ и к предотвращению перестройки свободных дислокаций в стенки [94].

4.1.2.3 Длительные испытания на ползучесть

Режим длительной ползучести включает в себя следующие приложенные напряжения: для стали 10Х9К3В2МФБР – ниже 140 МПа, а для стали 10Х9К3В3МФБР – ниже 160 МПа. Фактически в длительном регионе стабильность частиц либо в процессе термического отжига или пластической деформации ползучести – самый важный фактор для подавления возврата субзерен и обеспечения высокого времени жизни при ползучести [94].

Микроструктура (РЭМ и ПЭМ) рабочей части образцов сталей 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР после длительных испытаний на ползучесть при температуре 650°C и различных приложенных напряжениях представлена на рис. 4.15.

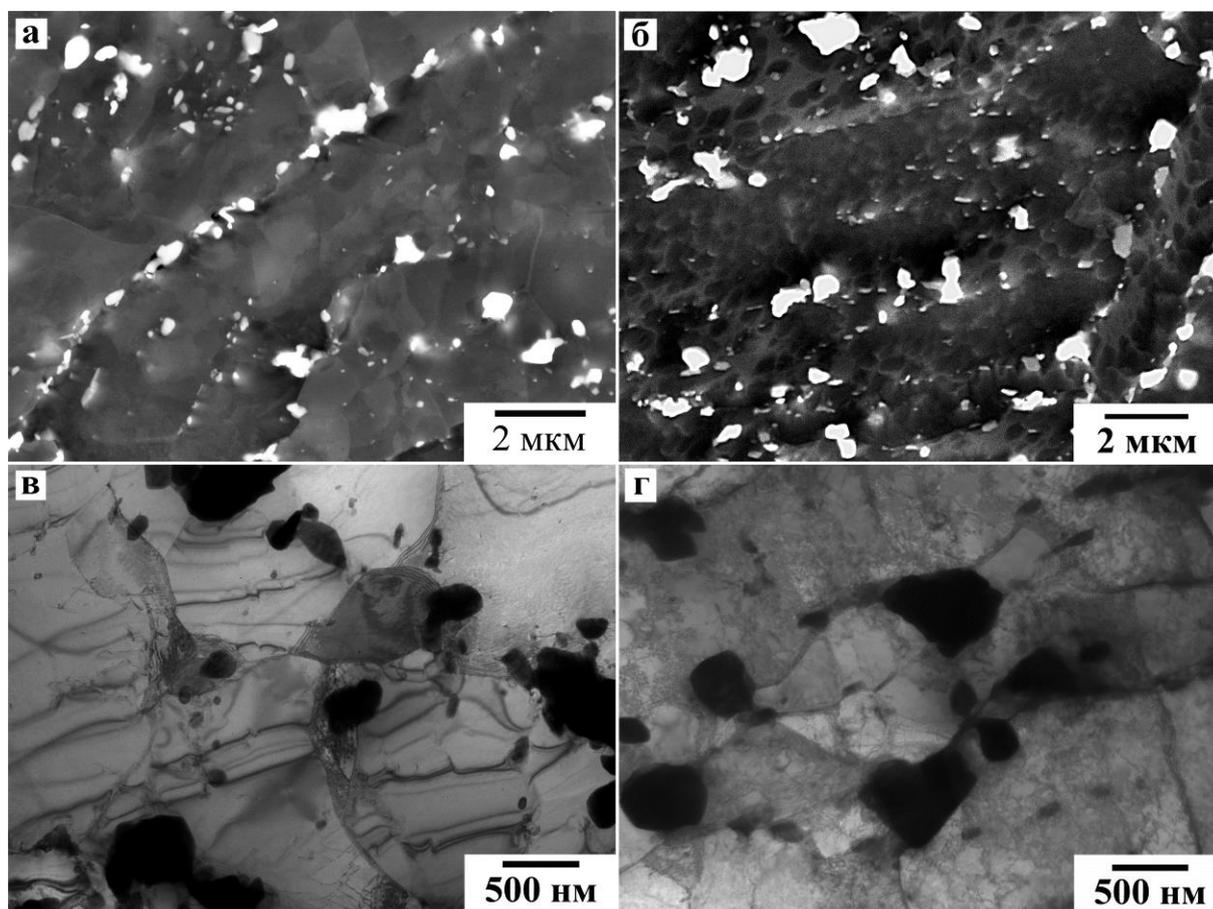


Рисунок 4.15. Микроструктуры сталей 10Х9К3В2МФБР (а, б) и 10Х9К3В3МФБР (в, г) в рабочей части образца после испытаний на длительную прочность при температуре 650°C и напряжении 100 МПа, полученные методами РЭМ (а,б) и ПЭМ (в,г)

На рис. 4.15 видно, что в рабочей части образца основным процессом структурных изменений во время длительной ползучести является трансформация малоугловых границ бывших мартенситных кристаллов в субзеренные границы и их миграция, т.е.

трансформация речной структуры в субзеренную. Основной причиной трансформации речной структуры в субзеренную является, по-видимому, коагуляция вторичных фаз, которая приводит к уменьшению силы, сдерживающей миграцию границ.

Считается [94], что высокие температуры, пластическая деформация при ползучести, время до разрушения – это три возможных параметра, которые могут влиять на стабильность сдерживающих выделений в материале при ползучести. При нормальных условиях ползучести в тепловых станциях частицы вторых фаз укрупняются в зависимости от времени [76].

На рис. 4.16 представлены частицы вторых фаз в стали 10X9K3B2MФБР и в стали 10X9K3B3MФБР после длительных испытаний на ползучесть при температуре 650°C и напряжениях 140 МПа и 160 МПа, соответственно.

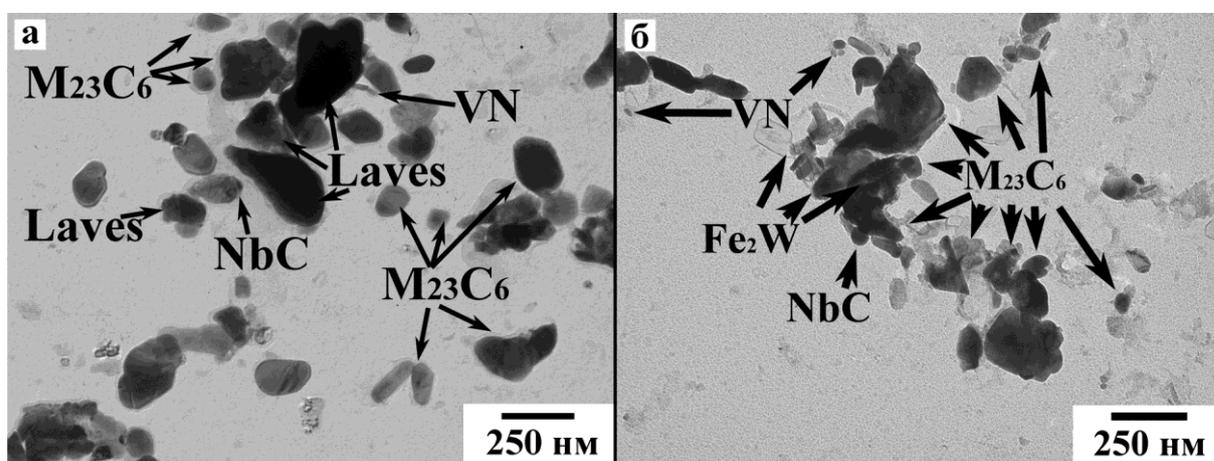


Рисунок 4.16. Изображение частиц вторых фаз в стали 10X9K3B2MФБР(*a*) и в стали 10X9K3B3MФБР(*б*) после длительной ползучести при температуре 650°C и напряжении 140 МПа и 160 МПа, соответственно

На рис. 4.16 видно, что при испытаниях на ползучесть в смешанном регионе (точка перелома от краткосрочных к длительным испытаниям) фазовый состав не меняется, то есть, по-прежнему, наблюдается 4 типа частиц вторых фаз. Это карбиды $M_{23}C_6$, карбонитриды VX и карбонитриды NbX и частицы фазы Лавеса $Fe_2(W, Mo)$. В целом, можно отметить, что частицы всех фаз в обеих сталях укрупнились, особенно это касается карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса, в то время как карбонитриды MX укрупнились в пределах ошибки. При этом размер частиц $M_{23}C_6$ карбидов и фазы Лавеса в стали 10X9K3B2MФБР более значителен, чем в стали 10X9K3B3MФБР. Авторы [94] приписывают преждевременное разрушение при ползучести к началу термического укрупнения субзерен из-за термического укрупнения частиц, особенно $M_{23}C_6$.

Однако при более низких напряжениях (<120 МПа) в стали 10Х9К3В2МФБР были обнаружены частицы Z-фазы (CrVN). Изображения частиц в стали 10Х9К3В2МФБР в процессе ползучести при температуре 650°C и напряжении 120 МПа представлены на рис. 4.17.

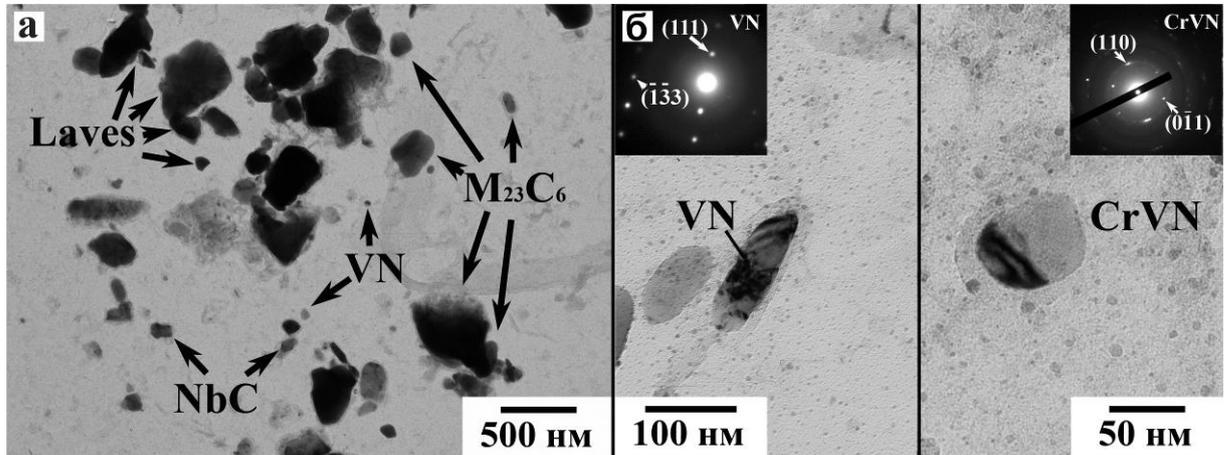


Рисунок 4.17. Изображения частиц вторых фаз в стали 10Х9К3В2МФБР в процессе ползучести при $T=650^{\circ}\text{C}$ и напряжении 120 МПа

Как известно, образование Z-фазы оказывает крайне негативное влияние на сопротивление ползучести сталей. Это связано с тем, что эта фаза, как более стабильная, замещает мелкие нитриды VN, а, следовательно, и убирает дисперсионное упрочнение от этих частиц. Как видно из рис. 4.17 было зафиксировано только самое начало трансформации ванадиевых частиц в Z-фазу. Исходный размер Z-фазы составляет около 50 нм, и располагается она на тех же участках, где и нитриды VN. Объемная доля этой фазы очень мала, ее можно оценить только приблизительно как 3 – 5% от объемной доли ванадиевых частиц. Химический состав Z-фазы: $(\text{Fe}+\text{Cr}) = 50\%$, $(\text{V}+\text{Nb}) = 50\%$.

На рис. 4.18 представлены изображения частиц вторых фаз в сталях 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР после испытания на ползучесть при температуре 650°C и под напряжением 100 МПа.

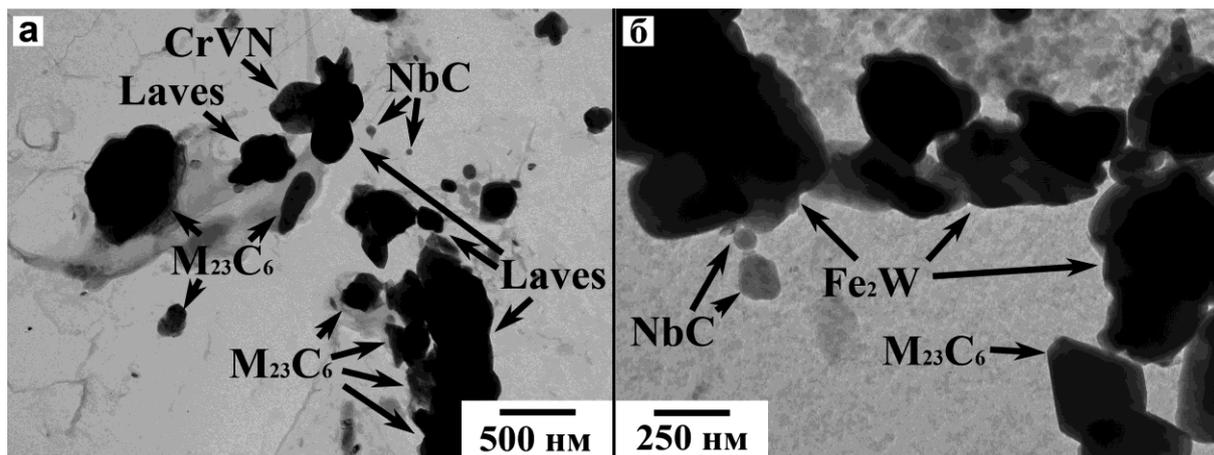


Рисунок 4.18. Изображения частиц вторых фаз в стали 10X9K3B2MФБР (а) и в стали 10X9K3B3MФБР (б) в процессе ползучести при $T=650^{\circ}\text{C}$ и напряжении 100 МПа

На рис. 4.18а видно, что в стали 10X9K3B2MФБР после испытания на длительную прочность под напряжением 100 МПа частицы нитридов VN отсутствуют, они полностью заменены на частицы Z-фазы. Необходимо отметить, что размер Z-фазы в этом состоянии составляет уже около 272 нм. За исключением карбидов NbC, значительно укрупнились и остальные частицы (рис. 4.14). Рис. 4.18б иллюстрирует значительное укрупнение частиц фазы Лавеса до 500 нм и карбидов $M_{23}C_6$ до 240 нм в стали 10X9K3B3MФБР.

Образование дополнительных фаз было обнаружено и в стали 10X9K3B3MФБР в процессе ползучести при напряжении 100 МПа. Более подробно новые фазы в стали 10X9K3B3MФБР показаны на рис. 4.19.

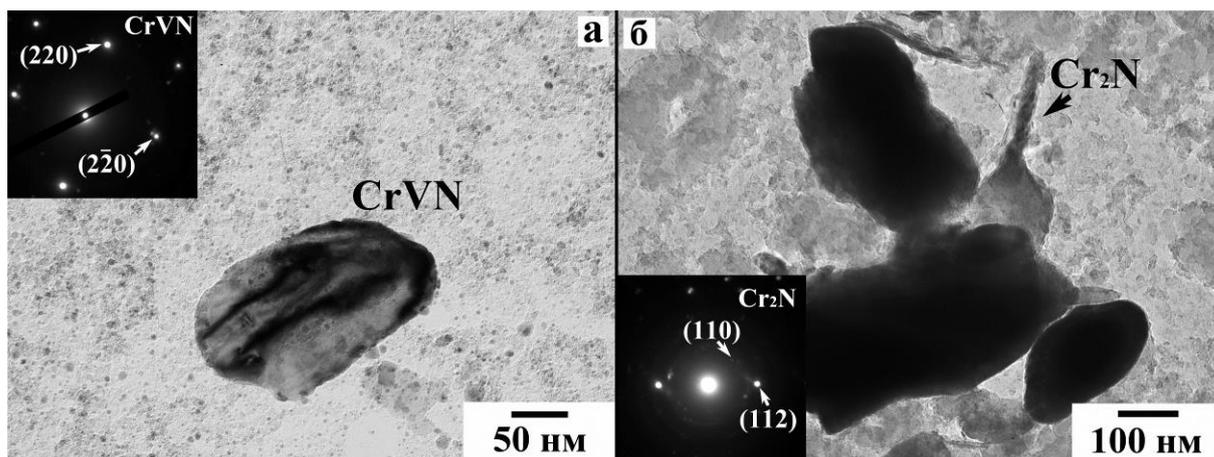


Рисунок 4.19. Изображения частиц вторых фаз в стали 10X9K3B3MФБР в процессе ползучести при $T=650^{\circ}\text{C}$ и напряжении 100 МПа

Первая из них (рис. 4.19а) – это Z-фаза, однако в отличие от стали 10X9K3B2MФБР, в этом состоянии мелкие нитриды VN сохраняются. Средний размер Z – фазы составляет около 50 нм. Вторая выделившаяся фаза (рис. 4.19б) – это нитрид Cr_2N (фаза содержит более

90% хрома) со средним размером 140 нм. Фаза располагается вблизи границ зерен/субзерен. В литературе отмечается двойное влияние нитрида Cr_2N на прочностные свойства при ползучести. С одной стороны [176] упоминается, что в сталях, содержащих 10%Cr и 0,08% N, выделяются мелкие и стабильные нитриды Cr_2N , которые не растворяются в процессе деформации при ползучести и вносят вклад в увеличение прочности при ползучести. С другой стороны [2], крупные нитриды Cr_2N вызывают охрупчивание и преждевременное разрушение.

4.2 Обсуждение результатов

4.2.1 Влияние вольфрама на эволюцию частиц вторых фаз в процессе ползучести

Когда однофазная система находится в сильно пересыщенном состоянии, из материнской фазы путем зарождения и роста или по механизму спинодального распада образуется новая фаза. Типичная структура представляет собой матрицу с частицами, поскольку энергия расходуется на образование новой фазы. Даже после полного истощения движущей силы, частицы в матрице находятся не в термодинамическом равновесии, а, значит, система может и дальше снижать полную свободную энергию за счет снижения полной межфазной площади между частицами и матрицей. Снижение межфазной площади идет за счет процесса, когда большие частицы растут за счет более мелких частиц. Этот процесс известен как «укрупнение» или механизм Оствальдского созревания [177,178].

Известно [179], что даже если средние размеры и объемные доли частиц в исходном состоянии одинаковы, различия в характере распределений по размерам могут привести к заметным изменениям кинетики выделения второй фазы из твердого раствора. Было обнаружено, что вторые фазы проходят 3 стадии эволюции при выделении. *1 стадия* – зарождение и диффузионный рост, движущая сила которого – стремление снизить объемную свободную энергию путем приближения фазового состава к равновесному. Наиболее быстро процесс протекает в случае узкого распределения частиц по размерам, поскольку вокруг мелких частиц с одинаковым размером достаточно много растворенного компонента для быстрого роста. *2 стадия* – стабилизация размера частиц, где происходит сравнение объемной свободной энергии с поверхностной свободной энергией. Здесь обратная ситуация – стабильность дисперсной системы тем выше, чем меньше разброс частиц по размерам. *3 стадия* – укрупнение, движущая сила которой стремление системы снизить поверхностную энергию через растворение мелких частиц и рост крупных частиц. В [179] отмечается, что

через некоторое время размер частиц становится близким в независимости от исходного распределения.

Третья стадия – укрупнение частиц в сталях – один из важных процессов деградации структуры, поскольку укрупнение карбидов приводит к трансформации речной структуры в субзеренную [170,180]. Предполагается, что процесс укрупнения частиц карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса подчиняется выражению для оствальского созревания. Понимание процессов укрупнения частиц, в частности влияния легирования сталей на укрупнение частиц, ведет к увеличению стабильности структуры сталей при длительных испытаниях на ползучесть. Очевидно, что величина разброса частиц по размерам зависит от легирующих элементов в твердом растворе. Очевидно, что такие элементы, как вольфрам и молибден, будут оказывать влияние на кинетику выделения и укрупнения частиц вторых фаз в зависимости от их содержания в твердом растворе.

1) *Образование зародышей*

Для определения размера критического зародыша можно использовать уравнение Гиббса-Томсона:

$$r^* = \frac{2\gamma V_m}{-\Delta G_m} \quad (4.2)$$

где γ – межфазная энергия (Дж/м²), V_m – молярный объем выделившейся фазы (м³) и ΔG_m – движущая сила для частиц.

Движущая сила и молярный объем были получены из термодинамических равновесных вычислений с помощью программы Thermo-Calc. Гораздо труднее получить значение межфазной энергии γ между частицей и матрицей. Обычно предполагается, что значение межфазной энергии лежит между 0,1-1 Дж/м² [85], и, исходя из этого, рассчитывается интервал критического размера зародыша. Однако, расчет кинетики процесса роста с помощью программы Prisma с сопоставлением экспериментальных результатов позволяет более точно определить значение межфазной энергии. На рисунке 4.20 представлены результаты вычисления программой Prisma (пунктирная линия) с экспериментальными точками. Предполагалось, что места зарождения $M_{23}C_6$ карбидов и фазы Лавеса – на границах зерен, а MX карбонитриды зарождаются на дислокациях в объеме материала.

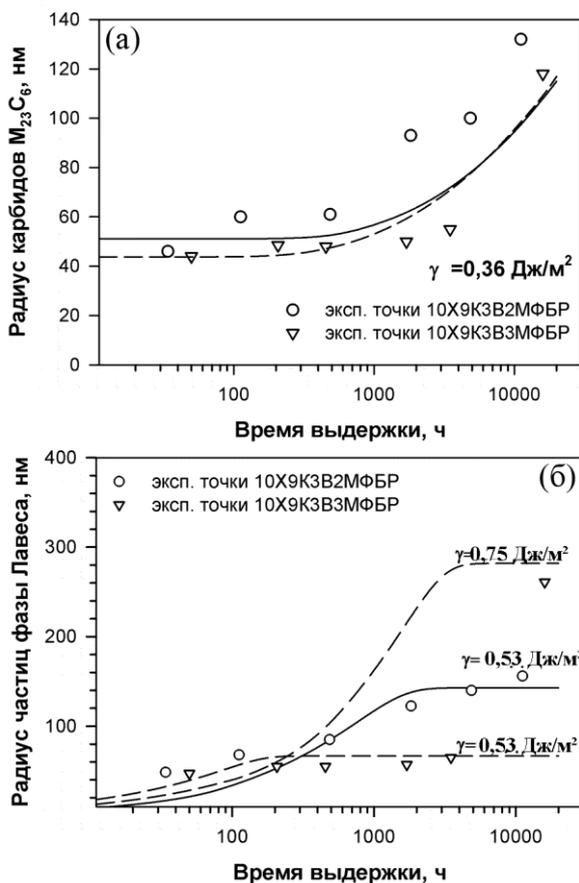


Рисунок 4.20. Радиус частиц $M_{23}C_6$ карбидов (а) и фазы Лавеса (б) в процессе ползучести.

Круглые точки и перевернутые треугольники – экспериментальные точки для сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, соответственно; сплошная и пунктирная линии – рассчитанные программой Prisma данные для сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, соответственно (хим. сост. Fe-9Cr-3Co-2(3)W-0,5Mo-0,1C)

Необходимо отметить хорошее согласие между смоделированными и экспериментальными значениями. По величине межфазных энергий можно судить о когерентности/некогерентности границ, хотя разница между значениями весьма условна [85,181,182]. Более низкие значения соответствуют когерентным границам между частицами и матрицей, в то время как более высокие значения соответствуют некогерентным границам. Движущая сила и другие релевантные данные для зарождения приведены в таблице 11.

Таблица 11

Данные о зарождении частиц при $T=650^\circ\text{C}$ и 750°C

Марка стали	Фаза	650°C (ползучесть)				750°C (отпуск)			
		γ (Дж/м ²)	V_m (м ³)	ΔG_m (Дж/моль)	r^* (м)	γ (Дж/м ²)	V_m (м ³)	ΔG_m (Дж/моль ⁻¹)	r^* (м)
2%W	$M_{23}C_6$	0.36	6.49×10^{-6}	5453	8.6×10^{-10}	0.36	6.49×10^{-6}	4280	1.1×10^{-9}
	Лавеса	0.1	7.91×10^{-6}	2254	7.0×10^{-10}	0.1	7.90×10^{-6}	127	12×10^{-9}
3%W	$M_{23}C_6$	0.36	6.50×10^{-6}	5351	8.7×10^{-10}	0.36	6.49×10^{-6}	4252.5	1.1×10^{-9}
	Лавеса	0.1	7.91×10^{-6}	3217	4.9×10^{-10}	0.1	7.90×10^{-6}	1215	1.3×10^{-9}

Карбиды $M_{23}C_6$. В более ранних работах [183,184] и в главе 3 установлено, что карбиды $M_{23}C_6$ выделяются в процессе отпуска при $T=525^{\circ}C$ в виде тонких пленок по границам исходных аустенитных зерен. При нагреве на более высокие температуры до $650^{\circ}C$ происходит распад этих пленок на отдельные частицы, хотя отмечается образование «цепочек» частиц, действующих подобно тонким пленкам. Из расчетов программы Prisma в сопоставлении с экспериментальными данными значение межфазной энергии частиц $M_{23}C_6$ составляет $0,36 \text{ Дж/м}^2$ для обеих сталей. Подставляя значение в формулу (4.2), видно, что критический размер зародыша карбида $M_{23}C_6$ увеличивается с увеличением температуры с $525^{\circ}C$ до $750^{\circ}C$, что говорит о том, что зарождение при $525^{\circ}C$ происходит гораздо легче, чем при более высоких температурах. При температуре $750^{\circ}C$ критический размер зародыша с межфазной энергией $0,36 \text{ Дж/м}^2$ составляет $1,1 \text{ нм}$. Это справедливо для обеих сталей. Отметим, что значение межфазной энергии для карбидов $M_{23}C_6$ свидетельствует о полукогерентности границы частица/матрица даже на границах зерен, что согласуется с результатами других исследований [85,182].

Фаза Лавеса. Как уже отмечалось выше, в стали 10X9K3B2MФБР фаза Лавеса выделяется в процессе ползучести, в то время как в стали 10X9K3B3MФБР отдельные частицы фазы Лавеса наблюдались уже после отпуска при $T=750^{\circ}C$. Данное наблюдение согласуется с расчетом критического размера зародышей. Расчет кинетики роста частиц в программе Prisma с экспериментальными данными показал значение межфазной энергии для фазы Лавеса равным $0,1 \text{ Дж/м}^2$ для обеих сталей. Подставляя это значение в формулу (4.2), получаем при температуре $650^{\circ}C$ критический размер зародыша $0,7$ и $0,5 \text{ нм}$ для стали 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, соответственно. При температуре $750^{\circ}C$ критический размер зародыша составляет 12 и $1,3 \text{ нм}$ для стали 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, соответственно, что объясняет образование частиц фаз Лавеса при $T=750^{\circ}C$ в стали 10X9K3B3MФБР. Критический размер зародышей частиц карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса в стали 10X9K3B3MФБР при температуре $750^{\circ}C$ приблизительно одинаков.

Однако, кривая роста частиц фазы Лавеса в стали 10X9K3B3MФБР, полученная в программе Prisma, с межфазной энергией $0,1 \text{ Дж/м}^2$ не способна описать последнюю точку при 100 МПа , что свидетельствует об изменении значения межфазной энергии этой фазы в процессе ползучести от $0,1 \text{ Дж/м}^2$ до $0,14 \text{ Дж/м}^2$.

Отметим также тот момент, что полученная нами межфазная энергия фазы Лавеса очень мала по сравнению с другими источниками [85,182]. Как было пояснено в личной переписке с разработчиками программы Prisma получаемое значение межфазной энергии относится только к зарождению фазы, в то время как для роста необходимо делать пересчет: $0,15 \text{ Дж/м}^2$ (получаемое из Prisma) $\rightarrow 0,8 \text{ Дж/м}^2$ (реальное значение). Таким образом, из

пересчета получаем значения межфазной энергии частиц фазы Лавеса при ее росте 0,53 Дж/м² для стали 10X9K3B2MФБР и 0,53→0,75 Дж/м² для стали 10X9K3B3MФБР. В последней стали происходит полный срыв когерентности у частиц фазы Лавеса с матрицей при времени испытания более 10 000 ч.

2) Диффузионный рост

После этапа зарождения частиц следует этап их диффузионного роста.

Для карбидов $M_{23}C_6$ в обеих сталях этот этап протекает в процессе отпуска при температуре 750°C и ползучести в течение 30-50 час, что явно видно из гистограмм распределений на рис. 4.21а и 4.22а.

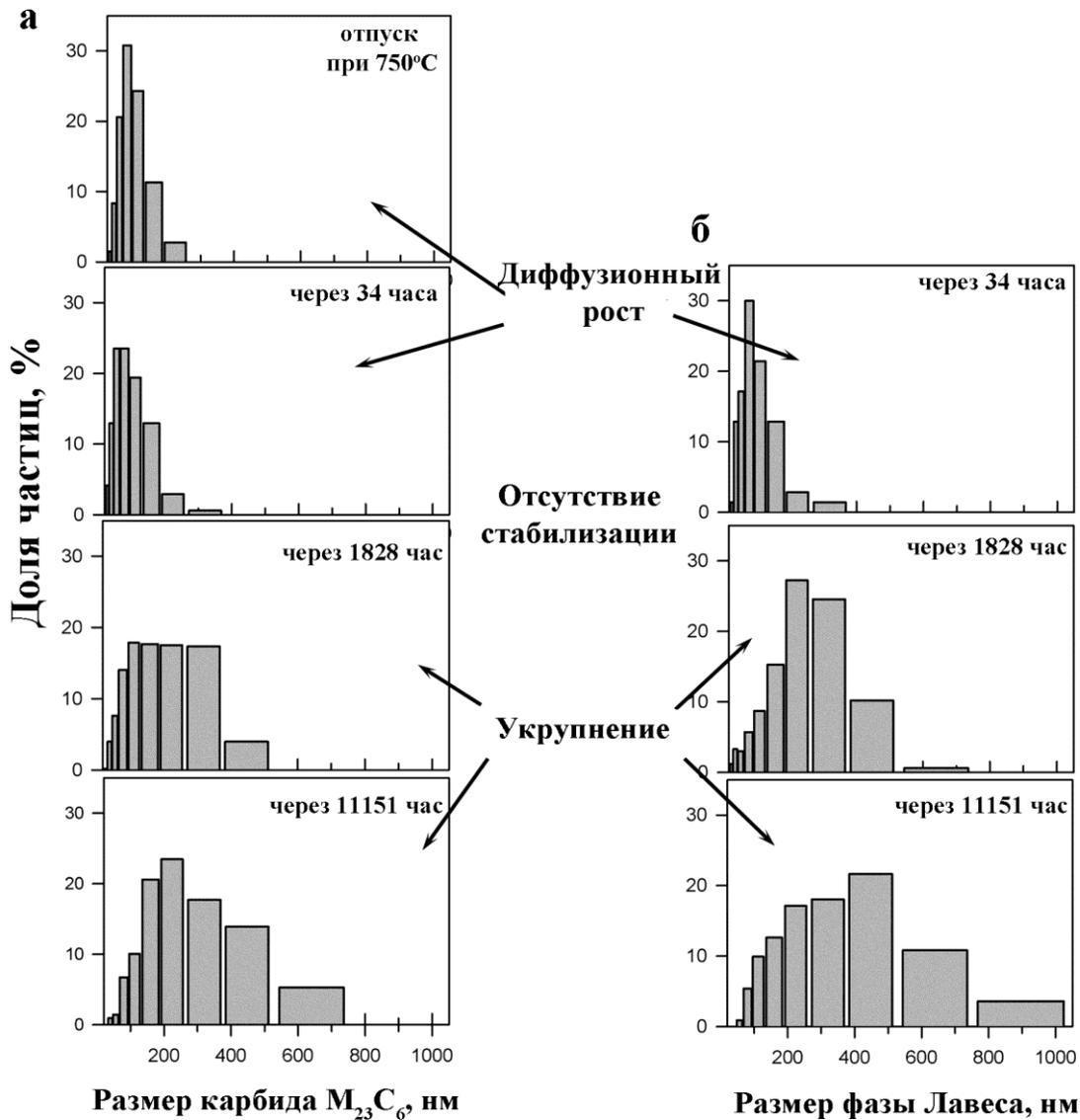


Рисунок 4.21. Распределение частиц карбидов $M_{23}C_6$ (а) и частиц фазы Лавеса (б) по размерам в стали 10X9K3B2MФБР после отпуска при $T=750^{\circ}C$ и после испытаний на длительную прочность при $T=650^{\circ}C$ и различных напряжениях

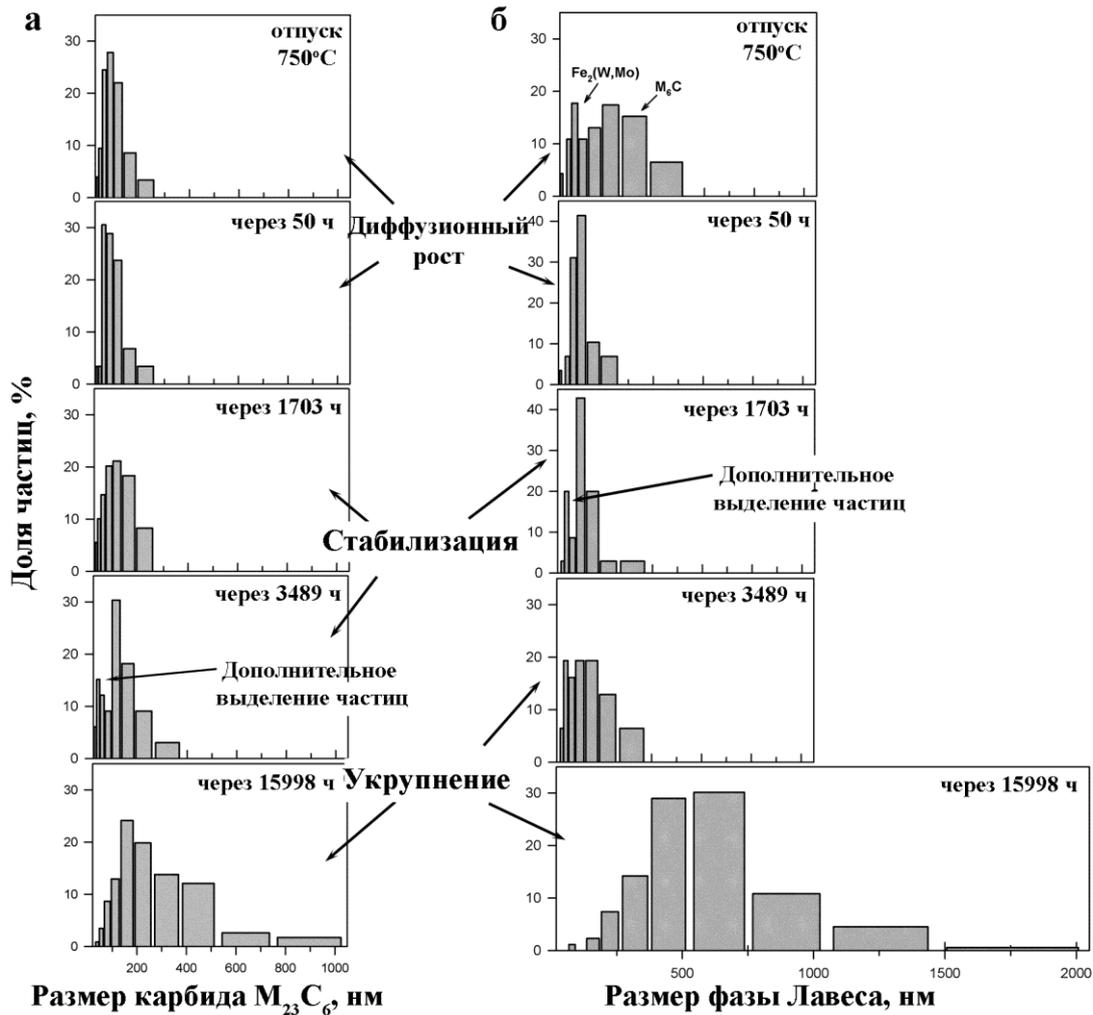


Рисунок 4.22. Распределение частиц карбидов $M_{23}C_6$ (а) и частиц фазы Лавеса (б) по размерам в стали 10X9K3B3MFBP после отпуска при $T=750^{\circ}C$ и после испытаний на длительную прочность при $T=650^{\circ}C$ и различных напряжениях

В процессе ползучести в течение 30-50 часов в обеих сталях происходит выделение большого количества мелких частиц карбидов $M_{23}C_6$, что смещает пик распределения немного левее. Очевидно, это связано со снижением температуры от $750^{\circ}C$ (температура отпуска) к $650^{\circ}C$ (температура испытания на ползучесть). Однако в стали 10X9K3B2MFBP в промежутке от 1700 до 3500 час наблюдается дополнительное выделение большого количества мелких частиц.

Фаза Лавеса в стали 10X9K3B3MFBP после отпуска при $T=750^{\circ}C$ выделяется в довольно узком размерном интервале без присутствия крупных частиц размером более 200 нм, однако объемная доля выделяющихся частиц гораздо меньше, чем предсказывает программа Thermo-Calc (1,48 вес.%). В процессе ползучести частицы фазы Лавеса также растут в течение 30-50 часов (рис. 4.20, 4.21б и 4.22б). После 50 часов испытаний на ползучесть частицы фазы Лавеса в стали 10X9K3B3MFBP выделяются в том же размерном

интервале, что и после отпуска. Повторное выделение частиц фазы Лавеса происходит через 1 700 час в связи с резким снижением количества вольфрама в твердом растворе (рис. 4.10). Вероятно, именно это изменение в структуре и ведет к дополнительному выделению частиц карбидов $M_{23}C_6$. Отметим, что в стали 10X9K3B2MФБР после 30 часов испытания на ползучесть разброс частиц по размерам не сильно велик, хотя присутствуют крупные частицы размером до 400 нм, которые не наблюдаются в стали 10X9K3B3MФБР. Видимо это обстоятельство и определяет дальнейшие различия в поведении частиц.

3) Стабилизация

После этапа диффузионного роста поведение частиц карбидов $M_{23}C_6$ и фаз Лавеса в исследуемых сталях существенно различается. На рис. 4.11 видно, что в стали 10X9K3B3MФБР вплоть до 2 000 часов содержание вольфрама в твердом растворе выше, чем в стали 10X9K3B2MФБР, после чего количество вольфрама в обеих сталях снижается до одинакового значения. Поскольку вольфрам снижает скорость всех диффузионно-контролируемых процессов, в том числе и скорости диффузии хрома, то укрупнение вторых фаз в стали 10X9K3B3MФБР в течение первых 4 000 час затруднено, в связи с чем возникает стабилизация частиц.

Фаза Лавеса. В стали 10X9K3B3MФБР в промежутке от 50 до 500 часов не происходит существенных изменений в распределении частиц по размерам, в то время как в интервале от 500 до 2 000 час испытаний на ползучесть выделение большого числа мелких частиц фазы Лавеса было обнаружено. Выделение мелких частиц создает бимодальное распределение частиц по размерам. Одновременно это сопровождается резким снижением количества вольфрама в твердом растворе. Необходимо отметить, что бимодальное распределение сохраняется в течение 4 000 часов до тех пор, пока доля крупных частиц не достигает 10%. Известно, что с появлением бимодального распределения стабилизация частиц по размерам прекращается, и начинается быстрый рост частиц из-за создания движущей силы к укрупнению [179]. Средний размер частиц в течение 4 000 час остается неизменным. С увеличением времени испытаний происходит смещение пика в сторону больших размеров и через 16 000 час испытаний наблюдается одномодальное распределение с наличием очень крупных частиц (до 2 μ m). Очевидно, что высокое содержание вольфрама в твердом растворе приводит к изначально узкому распределению карбидов и фаз Лавеса в стали 10X9K3B3MФБР. Это, в свою очередь, обеспечивает стабилизацию частиц в течение длительного времени, отодвигая процесс коагуляции.

В стали 10X9K3B2MФБР с увеличением времени испытания происходит постепенный сдвиг пика распределения вправо в область больших размеров согласно теории Лифшица-

Слезова-Вагнера [177,185]. Поскольку после стадии диффузионного роста в стали присутствуют как очень мелкие, так и крупные частицы, то такая разница в размерах создает движущую силу для укрупнения частиц. Из этого следует, что стабилизации фазы Лавеса в стали 10X9K3B2MФБР не происходит.

Карбиды $M_{23}C_6$. В стали 10X9K3B3MФБР в течение последующих 4 000 часов испытаний на ползучесть идет укрупнение мелких частиц без смещения пика в сторону больших размеров (рис. 4.22а), тем самым сохраняя средний размер неизменным. В то же время необходимо отметить отсутствие крупных частиц (более 300 нм) в этом временном интервале. Интересно, что в промежутке от 1 700 до 4 000 ч происходит выделение большого количества мелких частиц $M_{23}C_6$, что связано с выделением дополнительного количества мелкой фазы Лавеса и обеднением твердого раствора вольфрамом и молибденом. Это ведет к образованию бимодального распределения, как и в случае с фазой Лавеса.

Иная ситуация складывается в стали 10X9K3B2MФБР. На момент окончания диффузионного роста частиц в структуре стали присутствуют очень мелкие (меньше 20 нм) и очень крупные (больше 350 нм) частицы, что создает движущую силу для роста частиц. Необходимо отметить, что в стали 10X9K3B2MФБР не происходит стабилизации частиц карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса, сразу после стадии диффузионного роста наступает стадия укрупнения. Очевидно, это связано с тем, что содержание вольфрама в стали 10X9K3B2MФБР уже через 500 час приходит к равновесному значению (рис. 4.11).

4) Укрупнение

Укрупнение частиц в сталях – один из важных процессов деградации структуры, поскольку укрупнение карбидов приводит к трансформации реечной структуры в субзеренную [170,186]. Предполагается, что процесс укрупнения частиц карбидов $M_{23}C_6$ [185] и фазы Лавеса подчиняется выражению для оствальдского созревания [177]:

$$d^3 - d_0^3 = K_d(t - t_0) \quad (4.3)$$

где d_0 и d – средние диаметры частиц за время t_0 и t , соответственно, K_d – постоянная скорости укрупнения, коэффициент $n=3$ зависит от механизма укрупнения. Для карбидов $M_{23}C_6$ и фаз Лавеса принято считать [187], что механизм их укрупнения – объемная диффузия.

Результаты оценки укрупнения карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса в области краткосрочных испытаний и длительных испытаний на ползучесть, а также после длительного отжига приведены в таблице 12.

Постоянные скорости укрупнения K_d карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса

Постоянные скорости укрупнения K_d ($m^3 c^{-1}$)	10X9K3B2MФБР		10X9K3B3MФБР	
	$M_{23}C_6$	Laves	$M_{23}C_6$	Laves
Краткосрочные испытания при высоких напряжениях	78×10^{-29}	228×10^{-29}	Стадия стабилизации	Стадия стабилизации
Длительные испытания при низких напряжениях	35×10^{-29}	43×10^{-29}	23×10^{-29}	287×10^{-29}
Без разделения по напряжениям	29×10^{-29}	74×10^{-29}	26×10^{-29}	290×10^{-29}
Длительный отжиг	40×10^{-29}	114×10^{-29}	1×10^{-29}	12×10^{-29}

Карбиды $M_{23}C_6$ укрупняются сразу после этапа диффузионного роста в стали 10X9K3B2MФБР. Из рис. 4.14 и 4.20а видно, что процесс укрупнения карбидов в этой стали идет неравномерно, поэтому оценивать среднюю скорость укрупнения некорректно. Укрупнение карбидов замедляется при переходе от краткосрочных испытаний к длительным испытаниям (рис. 4.14, 4.20а и таблица 12). В стали 10X9K3B3MФБР в области краткосрочных испытаний карбиды находились в стадии стабилизации. Скорости укрупнения частиц для обеих сталей в области длительных испытаний близки. В [76,90] отмечается, что укрупнение карбидов коррелирует с изменениями в химическом составе. В обеих сталях укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ сопровождается повышением уровня хрома в карбидах и снижением содержания железа, содержание вольфрама остается неизменным. Интересно отметить, что в стали 10X9K3B2MФБР значительное укрупнение частиц в течение 2 000 час сопровождается резким снижением железа в частицах карбидов (рис. 4.23а), затем значение содержания железа выходит на постоянный уровень (около 20 ат.%). Через 10 000 часов испытаний химические составы частиц в обеих сталях приблизительно одинаковы (рис. 4.23а). В работе [186] было отмечено, что карбиды $M_{23}C_6$ растут в течение 50 000 часов до установления химического равновесия. Низкая скорость диффузии Cr и W (Mo) в α -Fe объясняет, почему так долго устанавливается химическое равновесие [188].

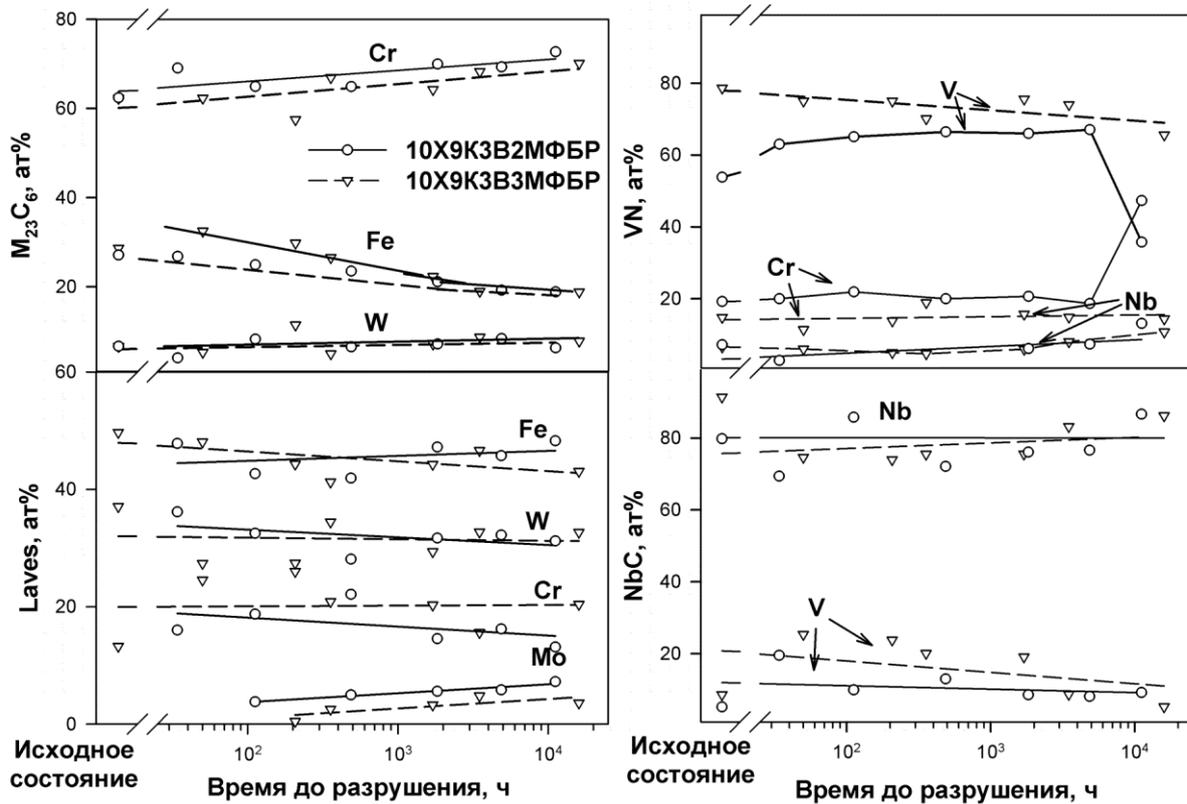


Рисунок 4.23. Изменение химического состава частиц карбидов $M_{23}C_6$ (а) и фазы Лавеса (б) в процессе ползучести

При сравнении скорости укрупнения частиц вторых фаз в рабочей части образца и в захвате образца для обеих сталей было обнаружено, что скорость укрупнения частиц карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса при кратковременных испытаниях на ползучесть в стали 10X9K3B2MFBP в рабочей части в 2 раза больше, чем в захвате. В стали 10X9K3B3MFBP укрупнения карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса ни в рабочей части, ни в захвате не наблюдается. Таким образом, пластическая деформация не существенно ускоряет укрупнение этих фаз при высоких напряжениях.

Напротив, при длительных испытаниях скорость укрупнения частиц вторых фаз в захвате образцов намного меньше, чем в рабочей части для обеих сталей. Это говорит о том, что пластическая деформация значительно влияет на укрупнение частиц только при длительных испытаниях на ползучесть. С увеличением времени испытания вклад деформационного возврата на укрупнение частиц возрастает, в то время как вклад статического возврата остается постоянной величиной. Деформация вызывает накопление дислокаций вокруг частиц и границ мартенситных реек, в результате чего возможно добавление трубочной диффузии через дислокации, что, как полагается, является одной из важных причин ускорения укрупнения частиц [189].

Фаза Лавеса. Укрупнение частиц фазы Лавеса в стали 10X9K3B2MФБР также носит неравномерный характер, как и карбидов $M_{23}C_6$. Начальное быстрое укрупнение наблюдается в области краткосрочных испытаний, в то время как при длительных испытаниях скорость укрупнения замедляется с выходом на постоянное значение. Замедление укрупнения свидетельствует о том, что дальнейшее разупрочнение стали не будет связано с укрупнением частиц. Укрупнение фазы Лавеса в стали 10X9K3B3MФБР сопровождается изменением значения межфазной энергии от $0,53 \text{ Дж/м}^2$ до $0,75 \text{ Дж/м}^2$, при этом частицы фазы Лавеса резко коагулируют от 150 нм до 500 нм.

Существенных изменений в химическом составе частиц в обеих сталях не происходит (рис. 4.23б). Это свидетельствует о том, что частицы фазы Лавеса выделяются, изначально имея равновесный химический состав. Из несущественных изменений стоит отметить, что в обеих сталях незначительно повышается содержание молибдена, что коррелирует со снижением количества молибдена в твердом растворе (рис. 4.10). Необходимо отметить, что уменьшение количества вольфрама в твердом растворе не коррелирует с изменениями в химических составах карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса, где содержание вольфрама остается постоянным на протяжении всех испытаний на ползучесть.

5) *Характеристика карбонитридов MX*

Отметим, что в твердом растворе после испытаний на длительную прочность не было зафиксировано ниобия или ванадия, что говорит о том, что все количество $0,05\text{Nb}+0,2\text{V}$ связывается в карбиды, нитриды или карбонитриды.

NbX карбонитриды стабильны в процессе ползучести в течение 16 000 час. Размер частиц, распределение по размерам, химический состав не меняются с увеличением времени испытания, что говорит о высокой устойчивости данных карбонитридов против укрупнения при высокой температуре в процессе ползучести.

VX карбонитриды также стабильны против укрупнения при ползучести, однако, необходимо заметить, что карбонитрид MX не является стабильной фазой при $T=650^\circ\text{C}$. Согласно термодинамике, существование нестабильных фаз в сплаве не отвечает минимальному значению энергии Гиббса [190] и, следовательно, должны раствориться. Расчеты программы Thermo-Calc показывают, что равновесной фазой в сталях 1 и 2 является Z-фаза, состав которой равен $50\%(\text{Cr}+\text{Fe})-50\%(\text{V}+\text{Nb})$. В обеих сталях наблюдается процесс трансформации мелких ванадиевых частиц в Z-фазу, однако, кинетика процессов различна. В стали 10X9K3B2MФБР трансформация мелких ванадиевых частиц в Z-фазу начинается через 5 000 часов испытаний на ползучесть. Были обнаружены как отдельные частицы Z-фазы, так и совокупность частиц VN и Z-фазы. Средний размер обнаруженных частиц Z-фазы

составляет 50 нм. Необходимо отметить, что это только начало трансформации, поскольку количество обнаруженных частиц Z-фазы гораздо меньше, чем частиц VN нитридов. Полностью трансформация ванадиевых частиц заканчивается через последующие 6 000 часов, размер частиц Z-фазы достигает 270 нм. Вероятно, равновесная структура стали 10X9K3B2MФБР достигается именно в результате этой трансформации. Крупные частицы Z-фазы не участвуют в дисперсионном упрочнении, и, следовательно, внутри субзерен препятствия для перестройки дислокаций с субзеренные границы отсутствуют.

В стали 10X9K3B3MФБР также происходит выделение нескольких частиц Z-фазы, только процесс трансформации начинается через 16 000 час испытаний. Поскольку частицы VN карбонитридов присутствуют в межреечном пространстве, это замедляет перестройку дислокаций, и размер субзерна остается далек от равновесного значения.

Отметим, что трансформация мелких частиц VN в крупную Z-фазу не является причиной перелома на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения (рис. 4.3) в обеих сталях, поскольку образование частиц Z-фазы было зафиксировано гораздо позже, чем наступление перелома.

Длительный отжиг приводит к стабилизации этих частиц без трансформации в Z-фазу, в то время как пластическая деформация способствует замещению менее стабильной фазы на более стабильную. Очевидно, что пластическая деформация – причина трансформации фазы VN в Z-фазу.

Отдельно следует упомянуть про карбид M_6C , который наблюдается в стали 10X9K3B3MФБР в процессе длительного отжига в течение первых 1 700 час, после чего трансформируется в стабильную фазу Лавеса. В рабочей части образца стали 10X9K3B3MФБР при всех состояниях эта фаза замечена не была. Это еще раз доказывает с одной стороны то, что пластическая деформация ускоряет процесс фазовых превращений, то есть выступает в качестве катализатора этого процесса, но с другой стороны, не является причиной трансформации, по крайней мере, для этой фазы.

Таким образом, мы имеем 2 фазы (VN и M_6C), которые трансформируются в процессе ползучести (как VN) или в процессе длительного отжига (как M_6C) в другие фазы. Общие черты – превращение происходит через определенный промежуток времени – после перехода к длительным испытаниям. Однако, пластическая деформация оказывает различное влияние на процесс трансформации. Как отмечалось ранее, для трансформации ванадиевых частиц в Z-фазу, пластическая деформация выступает как причина этого превращения, поскольку в отсутствие таковой ванадиевые частицы стабильны (и в размерах, и в химическом составе) и способны оставаться такими достаточно долгое время. В то время как для карбидов M_6C , пластическая деформация выступает в качестве ускорителя процесса

трансформации (как катализатор), но не является причиной, поскольку трансформация происходит в процессе длительного отжига без приложения дополнительных напряжений (т.е. без влияния пластической деформации). Вследствие того, что трансформация карбида M_6C происходит в процессе длительного отжига, эта фаза не является ни термически стабильной, ни термодинамически равновесной. Напротив, карбонитриды VN – термически стабильная фаза, но термодинамически неравновесная. Несмотря на то что NbX также неравновесная фаза и, согласно расчету программы Thermo-Calc, должна раствориться с заменой на более стабильную фазу, этого не наблюдается в течение 16 000 час испытаний. Возможно, растворение этой фазы произойдет при более низких напряжениях, что приведет к дополнительному снижению прочности из-за дестабилизации дислокационной структуры.

4.2.2 Влияние вольфрама на структурные изменения сталей после ползучести и после длительного отжига

Из рис. 4.6 и 4.7 видно, что выдержка образцов обеих сталей при высокой температуре в захватной части образцов (без деформации) не приводит к возврату структуры, о чем свидетельствует сохранение отпущенной реечной структуры с высокой плотностью дислокаций. Одновременно с этим деформационный возврат и полигонизация не развиваются при высокой температуре и высоких напряжениях, что позволяет сохранить отпущенную реечную структуру, хотя плотность дислокаций снижается почти в 1,5 раза. Это, очевидно, связано со стабильностью частиц вторых фаз, расположенных по границам реек и ИАЗ. Потеря стабильности частиц приводит к дестабилизации структуры, вследствие чего образуются крупные субзерна. Из рис. 4.10 видно, что увеличение вольфрама в стали до 3 вес.% обеспечивает стабильность частиц до тех пор, пока его количество в твердом растворе не снизится до 1 вес.%.

С увеличением степени деформации, размер субзерен и расстояние между дислокациями, достигая равновесных значений, в зависимости от приложенных напряжений, описываются [85] как:

$$D_{\infty} = 10 \frac{Gb}{\sigma} \quad (4.4)$$

$$\rho_{f,\infty}^{-0.5} = 3.9 \frac{Gb}{\sigma} \quad (4.5)$$

где D_{∞} – размер зерна, G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, σ – приложенное напряжение, $\rho_{f,\infty}$ – плотность свободных дислокаций.

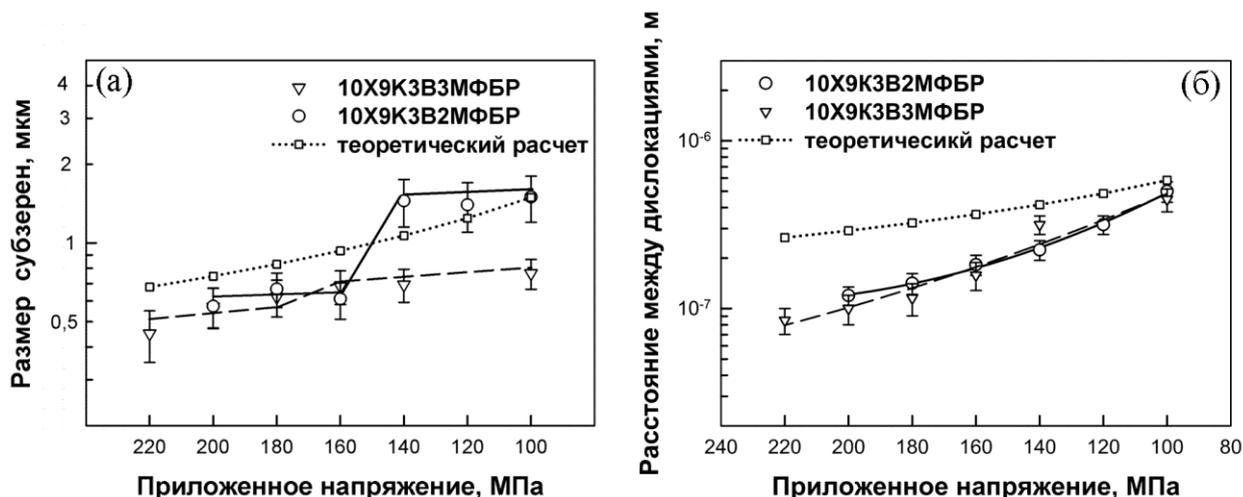


Рисунок 4.24. Зависимость размера субзерен (а) и расстояния между дислокациями от приложенных напряжений (б) в изучаемых сталях в процессе ползучести

На рис. 4.24а представлен график зависимости размера субзерен обеих сталей от приложенных напряжений, пунктирная линия на графике 4.24а соответствует равному значению размера субзерна при каждом напряжении, вычисленного с помощью формулы 4.4. Необходимо отметить, что изначально при термической обработке сформированная структура является неравновесной, повышенная внутренняя энергия которой обусловлена повышенной плотностью дислокаций [34]. Из графика 4.24а видно, что при испытаниях на ползучесть при высоких напряжениях (ориентировочно до 160 МПа) субзерна в обеих сталях не достигают равновесного значения. В то время как при низких напряжениях (ниже 140 МПа) в стали 10X9K3B3MFBP субзерна, по-прежнему, мельче равновесных, однако в стали 10X9K3B2MFBP субзерна с учетом погрешности достигают равновесных значений.

Одновременно процесс динамической полигонизации приводит к уменьшению плотности решеточных дислокаций. По-видимому, захват неподвижных дислокаций мигрирующими малоугловыми границами и вхождение в них мобильных решеточных дислокаций является основным процессом, обеспечивающим уменьшение плотности дислокаций при ползучести, что вносит свой вклад в разупрочнение стали.

Пунктирная линия на рис. 4.24б соответствует равному значению расстояния между дислокациями, вычисленного по формуле 4.5. Из графика видно, что существенных различий в расстоянии между дислокациями в сталях 10X9K3B2MFBP и 10X9K3B3MFBP нет, хотя изначально разница в плотности дислокаций для этих сталей составляла 30 %. Однако, расстояние между дислокациями в обеих сталях существенно ниже равновесного

значения, и только при напряжении 100 МПа расстояние между дислокациями приближается к равновесному.

Таким образом, из рис. 4.24 можно сделать несколько интересных выводов. Во-первых, субзеренная структура стали 10Х9К3В3МФБР при всех напряжениях остается неравновесной, и, судя по виду кривой размера зерна от напряжения для стали 10Х9К3В3МФБР, для более низких напряжений структура останется неравновесной. В противоположность субзеренная структура стали 10Х9К3В2МФБР остается неравновесной только при напряжениях, соответствующих краткосрочным испытаниям. При длительных испытаниях субзерна достигают равновесных значений, и субзеренная структура становится равновесной. Во-вторых, дислокационная структура для обеих сталей вплоть до напряжений ниже 100 МПа остается неравновесной. Причем повышенное содержание вольфрама в стали 10Х9К3В3МФБР не оказывает влияния на расстояние между дислокациями.

Таким образом, можно выявить влияние вольфрама на субзеренную и дислокационную структуру в процессе ползучести. Повышенное содержание вольфрама замедляет переползание дислокаций, что замедляет развитие субзеренной структуры, что, в свою очередь, оказывает влияние на сопротивление ползучести. Это одна из причин более высокого предела длительной прочности стали 10Х9К3В3МФБР на базе 1 000 ч.

С другой стороны, значительное влияние на дислокационную структуру вольфрам оказывает только в процессе термической обработки, но в процессе ползучести разницы в междислокационном расстоянии в сталях 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР не обнаружено. При напряжении 100 МПа дислокационная структура обеих сталей, независимо от содержания вольфрама, находится в состоянии равновесия, т.е. в структуре отсутствует повышенная энергия, связанная с избыточным количеством свободных дислокаций, а это означает снижение пороговых напряжений, связанных с дислокационной структурой.

Таким образом, в процессе длительной ползучести, независимо от содержания вольфрама, в сталях происходит полигонизация структуры, в отличие от краткосрочных испытаний и длительного отжига.

4.2.3 Расчет сил Орована от карбонитридов МХ

С точки зрения взаимодействия с дислокациями, пока частицы твердые, их кристаллографическая ориентация и химическая природа, представляются менее важными, чем такие параметры как размер частиц (который определяет расстояние, необходимое для преодоления частиц дислокациями) и число плотности частиц (которое определяет среднее расстояние между частицами и внутренние напряжения от частиц).

Если отсутствие такого механизма упрочнения, как разрезание частиц дислокациями, очевидно для карбидов $M_{23}C_6$ и интерметаллидной фазы Лавеса [186], то для карбонитридов МХ следовало бы установить критический размер частиц, при котором происходит смена механизма разрезания частиц к механизму Орована. Поскольку объемная доля карбонитридов МХ в сталях 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР, а также характер распределения частиц одинаковы, то расчет проводился только для одной плавки стали, а именно для 10Х9К3В2МФБР, полагая, что принципиальных отличий для стали с повышенным содержанием вольфрама не будет. Отметим, что расчет проводился без разделения карбонитридов на карбонитриды ванадия и ниобия и без учета формы частиц. Необходимо отметить, что расчеты с учетом формы частиц также были произведены, но существенных отличий в результатах обнаружено не было, за исключением только сильного усложнения расчета в связи с необходимостью учитывать расположение частиц и их ориентацию в матричной решетке. Мы полагаем, что отсутствие отличий в расчете с учетом формы частиц и без учета связано с невысокой объемной долей этих частиц.

Модель разрезания частиц дислокациями с образованием антифазной границы применима к материалам с частицами, имеющими упорядоченную структуру, подобную $Al_3(Sc,Zr)$, и эта модель предсказывает сопротивление движению дислокаций путем образования антифазной границы, которая появляется в результате перерезания этих частиц. Формула расчета напряжения антифазной границы (АФГ):

$$\sigma_{APB} = (3.1) \frac{\gamma^{3/2}}{b^2} \left(\frac{rf}{G} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

где γ – энергия, затрачиваемая на образование АФГ, 0,5 Дж/моль; b – вектор Бюргерса, $2,48 \times 10^{-10}$ м; r – радиус перерезаемых частиц, м; f – объемная доля частиц МХ при температуре 650°C и G – модуль сдвига матрицы при температуре 650°C, $6,02 \times 10^{10}$ Па [128].

При увеличении размеров частиц, упрочнение от частиц начинает контролироваться другим механизмом, механизмом Орована, который дается уравнением 4.7:

$$\sigma_{Orowan} = \frac{0,84Gb}{\lambda - d} \quad (4.7)$$

$$\lambda = 0,5d \left(\frac{\pi}{6F_v} \right)^{1/2} \quad (4.8)$$

где b – вектор Бюргера, м; G – модуль сдвига, Па; F_v – объемная доля частиц МХ при температуре 750°C; d – средний размер частиц (диаметр для круглых частиц, для вытянутых частиц коэффициент формы =2), м; λ – расстояние между частицами (от центра до центра частиц), м [128].

На рис. 4.25 представлены результаты расчета. Также на рисунке приведено распределение карбонитридов в стали 10Х9К3В2МФБР по размерам после отпуска при $T=750^\circ\text{C}$ (объемная доля карбонитридов при $T=650^\circ\text{C}$ и 750°C одинакова и составляет 0,28 вес.%).

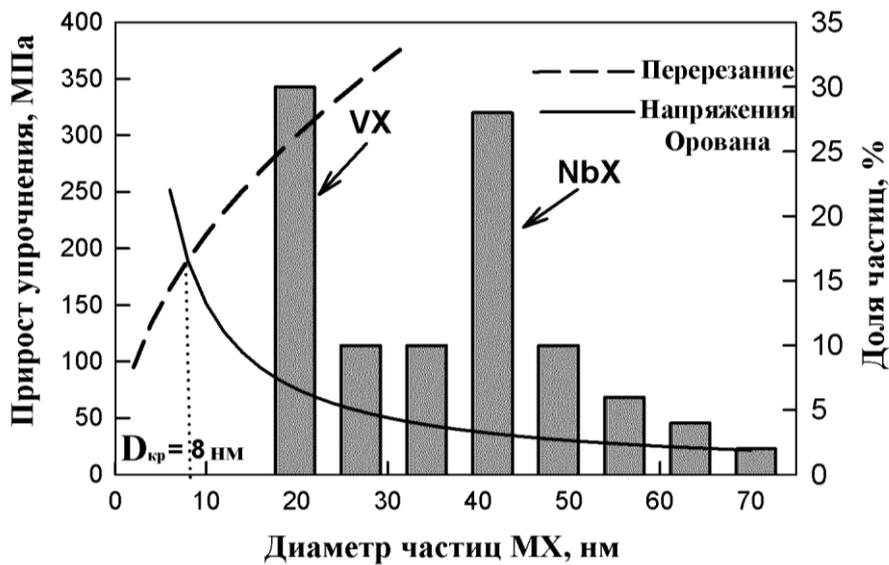


Рисунок 4.25. Баланс сил без учета формы частиц (считая частицы сферической формы).

Критический размер МХ при смене механизма упрочнения от перерезания к обратным напряжениям Орована составил 8,5 нм

Критический размер частиц при смене механизмов составляет около 8-9 нм. Из рис. 4.25 видно, что кривые для механизма перерезания и механизма Орована пересекаются задолго до начала размерного распределения карбонитридов. Это означает, что нет частиц, которые бы перерезались дислокациями, и тем самым вносили бы вклад в упрочнение материала путем создания а) дополнительных когерентных напряжений, возникающих через взаимодействие полей упругих напряжений частиц и дислокаций, б) из-за несоответствия модулей сдвига частиц и матричной фазы и/или в) из-за образования антифазной границы. Этот же расчет подтверждается и экспериментальными данными. Так, ни в стали 10Х9К3В2МФБР, ни в 10Х9К3В3МФБР не было обнаружено частиц карбонитридов, перерезанных дислокациями, методом ПЭМ.

Таким образом, мы установили, что частицы карбонитридов МХ упрочняют материал по механизму Орована. Проследим за изменениями обратных напряжений Орована от карбонитридов МХ в процессе ползучести (рис. 4.26).

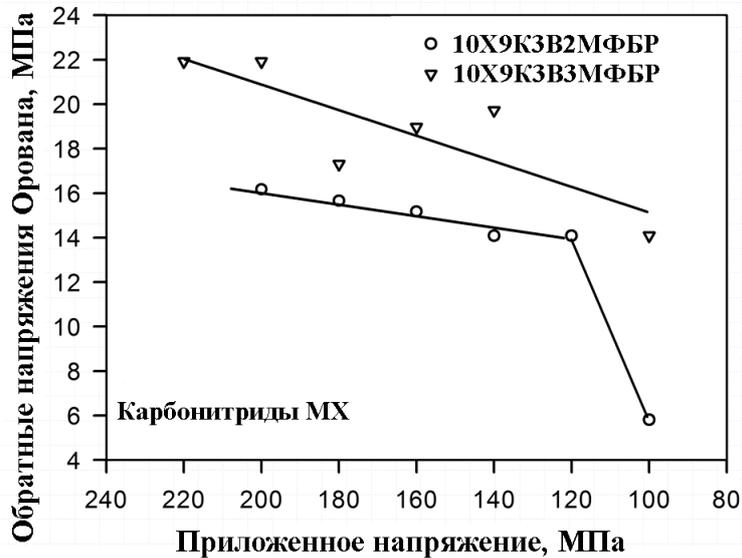


Рисунок 4.26. Изменение сил Орована от частиц МХ в процессе ползучести для сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР

Из рис. 4.26 видно, что добавление 1% вольфрама, безусловно, влияет на обратные напряжения Орована от карбонитридов МХ в разных сталях. Так, уровень обратных напряжений Орована от карбонитридов МХ в стали 10X9K3B3MФБР немного выше, чем в стали 10X9K3B2MФБР, причем скорость снижения Ороvanовских сил в изучаемых сталях приблизительно одинаковая, вплоть до трансформации мелких ванадиевых частиц VN в крупную Z-фазу. Необходимо отметить, что процесс трансформации убирает упрочнение от этого вида частиц практически полностью. В стали 10X9K3B3MФБР не наблюдается такого резкого снижения упрочнения, поскольку трансформация мелких карбонитридов МХ при 100 МПа в стали 10X9K3B3MФБР только начинается, что, безусловно, снижает вклад карбонитридов МХ в сопротивление ползучести, но незначительно. Полученные результаты согласуются с данными [191], что мелкие карбонитриды МХ способствуют значительному дисперсионному упрочнению в субзернах.

Если скорость ползучести отпущенной мартенситной стали устанавливается простым степенным законом типа:

$$\dot{\varepsilon} = \beta \cdot (\sigma - \sigma_b)^n \quad (4.9)$$

где β – постоянная, а n – показатель напряжения ($\gg 1$), и если представленные частицы просто приводят к обратному напряжению σ_b , которые нейтрализуют приложенные напряжения σ , то эта оценка сил Орована позволяет получить связь, как размер частиц соотносится с сопротивлением ползучести. Но нужно иметь в виду, что *данный анализ ограничен*, поскольку скорость ползучести в отпущенных мартенситных сталях достигается не просто изгибанием отдельных дислокаций между изолированными частицами.

4.2.4 Расчет сдерживающих сил Зинера от частиц вторых фаз

Одновременно с созданием обратных напряжений Орована выделения вторых фаз выполняют еще одну очень важную функцию. Тесно располагаясь по границам зерен/субзерен/реек, частицы вторых фаз стабилизируют их, оказывая сдерживающую силу Зинера [129]. Таким образом, стабилизируя границы зерен/субзерен/реек и решеточные дислокации, частицы вторых фаз повышают сопротивление ползучести. Если частицы вторых фаз равномерно распределены по объему матрицы, то сдерживающая сила Зинера описывается соотношением (1.13):

$$P_z = \frac{3\gamma F_v}{d},$$

где γ – удельная поверхностная энергия (0,153 Дж/м²), F_v – удельный объем частиц (определенный с помощью Thermo-Calc), d – средний размер частиц, м.

Если частицы вторых фаз расположены неслучайным образом, например, находятся по границам зерен/субзерен/реек, то сдерживающая сила будет зависеть и от размеров зерен/субзерен/реек и описывается уравнением (1.15):

$$P_B = \frac{\gamma F_{vB} D}{d^2},$$

где D – толщина субзерен/реек, мкм, F_{vB} – объемная доля частиц, расположенных по границам. Для расчета значений F_{vB} было сделано предположение, что границы образуют трехмерную кубическую сетку с размером D , а число частиц N_s , приходящихся на единицу площади границы, равно

$$N_s = \frac{2D \cdot \beta}{D^2} = \frac{2\beta}{D} \quad (4.10),$$

где β - плотность частиц на границе зерна.

С другой стороны число частиц, пересекающих единицу площади границы равно [129]:

$$N_s = \frac{6F_{vB}}{\pi d^2} \quad (4.11)$$

Приравнивая уравнения (4.10) и (4.11), получаем

$$F_{vB} = \frac{\pi d^2 \beta}{3D} \quad (4.12)$$

Предполагая, что после среднетемпературного отпуска все частицы карбидов $M_{23}C_6$ в обеих сталях расположены по границам реек и субзерен, а все частицы фазы Лавеса расположены по границам реек и субзерен после испытания на ползучесть при самом большом напряжении 200 МПа (для стали 10Х9К3В2МФБР) и 220 МПа (для стали 10Х9К3В3МФБР), т.е. $F_{vM_{23}C_6} = F_{vB_{M_{23}C_6}}$ и $F_{vLaves} = F_{vB_{Laves}}$, то получаем, что соотношение плотностей частиц этих фаз можно выразить через их удельную долю и размер $d_{M_{23}C_6}$ and d_{Laves}

$$\frac{\beta_{Laves}}{\beta_{M_{23}C_6}} = \frac{F_{vB_{Laves}} d_{M_{23}C_6}^2}{F_{vB_{M_{23}C_6}} d_{Laves}^2} \quad (4.13)$$

Общая плотность частиц β показана на рис. 4.27 и равна сумме плотностей частиц карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса, т.е. $\beta = \beta_{M_{23}C_6} + \beta_{Laves}$. Чтобы отделить плотность карбидов $M_{23}C_6$ от частиц фазы Лавеса $\beta_{i(M_{23}C_6)}$ от $\beta_{i(Laves)}$ после испытаний на длительную прочность при различных приложенных напряжениях, были использованы следующие соотношения (4.14):

$$\beta_{i(M_{23}C_6)} = \frac{1}{\frac{\beta_{Laves}}{\beta_{M_{23}C_6}} + 1} \quad \beta_{i(Laves)} = \frac{1}{\frac{1}{\frac{\beta_{Laves}}{\beta_{M_{23}C_6}}} + 1} \quad (4.14)$$

Необходимо отметить, что добавление 1% вольфрама влияет как на размер частиц, что обсуждалось выше, так и на объемную долю частиц. В таблице 11 сведены объемные доли

частиц различных фаз в сталях 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР при температуре 650°C, полученных методом математического моделирования с помощью программы Thermo-Calc.

Таблица 13

Объемные доли частиц вторых фаз при температуре 650°C

Объемная доля фазы, %	10Х9К3В2МФБР	10Х9К3В3МФБР
Карбиды $M_{23}C_6$	1,958	1,966
Карбонитриды МХ	0,246	0,299
Фаза Лавеса	1,315	2,394

Из таблицы 11 можно выделить, что в сталях 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР содержится приблизительно одинаковое количество карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов МХ, однако содержание фазы Лавеса в стали 10Х9К3В3МФБР почти в 2 раза больше, чем в стали 10Х9К3В2МФБР. Поэтому если в стали 10Х9К3В2МФБР доминирующим выделением являются карбиды $M_{23}C_6$, которых почти в 1,5 раза больше, чем фазы Лавеса, и почти в 8 раз больше, чем карбонитридов МХ, то в стали 10Х9К3В3МФБР доминирующей второй фазой является фаза Лавеса.

На рис. 4.27 представлено изменение плотности частиц по границам в стали 10Х9К3В2МФБР (а) и в стали 10Х9К3В3МФБР (б).

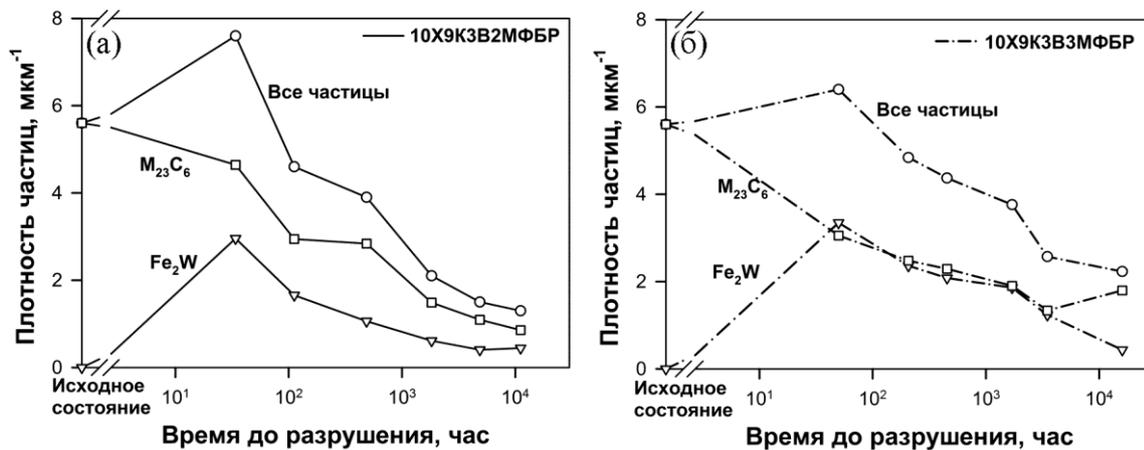


Рисунок 4.27. Изменение плотности частиц на единицу длины границы в стали 10Х9К3В2МФБР (а) и в стали 10Х9К3В3МФБР (б) в процессе ползучести в рабочей части образцов

Из рис. 4.27 видно, что с увеличением времени испытания в обеих сталях число частиц на границах снижается. После среднетемпературного отпуска при $T=750^\circ\text{C}$ в обеих сталях на границах сидит одинаковое количество частиц. Отметим, что плотность всех частиц в стали 10Х9К3В3МФБР снижается более плавно, чем в стали 10Х9К3В2МФБР, и после длительных

испытаний количество частиц на границах в стали 10X9K3B3MФБР больше, чем в стали 10X9K3B2MФБР. В стали 10X9K3B3MФБР плотность частиц фазы Лавеса и карбидов $M_{23}C_6$ практически одинаковая, что связано с высокой объемной долей частиц фазы Лавеса в этой стали.

Таким образом, объемная доля частиц $M_{23}C_6$ или фазы Лавеса, расположенных по границам ИАЗ/реек/субзерен снижается по сравнению с исходным состоянием по формуле (4.12), используя следующее соотношение:

$$\frac{F_v \beta_i}{F_v \beta_0} = \frac{D_0}{D_i} * \frac{\beta_i}{\beta_0} * \frac{d_i^2}{d_0^2} \quad (4.15)$$

Подставляя (4.15) в (1.15), конечная формула расчета сдерживающей силы Зинера от частиц по границам зерен/субзерен/реек представляет:

$$P_b = \frac{\gamma F_v \beta_0 D_0}{d_0^2} * \frac{\beta_i}{\beta_0} \quad (4.16)$$

где D_0 , d_0 и β_0 – размер субзерна, размер частиц и плотность частиц $M_{23}C_6$ или фазы Лавеса по границам ИАЗ/реек/субзерен в исходном состоянии, β_i – плотность частиц $M_{23}C_6$ или фазы Лавеса по границам ИАЗ/реек/субзерен после испытаний на длительную прочность при различных напряжениях. В качестве исходного состояния принималось состояние после самого высокого приложенного напряжения, т.е. 200 и 220 МПа для сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, соответственно.

Несмотря на то, что выделение частиц фазы Лавеса в стали 10X9K3B3MФБР происходит еще в процессе отпуска при $T=750^\circ\text{C}$, это не учитывается в данном расчете. Это связано с тем, что невозможно точно оценить долю частиц фазы Лавеса после отпуска при $T=750^\circ\text{C}$ из-за недостаточности статистических данных (в материале после отпуска фазы Лавеса экспериментально было обнаружено только около 10 частиц), а данные, полученные с помощью программы Thermo-Calc, сильно завышены и не соответствуют реальной картине.

В исследованном материале сдерживающие силы от карбонитридов МХ, равномерно распределенные по объему матрицы, описываются уравнением (1.13), а сдерживающие силы от карбидов $M_{23}C_6$ и фаз Лавеса, преимущественно расположенных по границам пакетов, блоков и реек, рассчитывались по формуле (4.16).

На рис. 4.28 представлено изменение сдерживающих сил от частиц вторых фаз в сталях 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР.

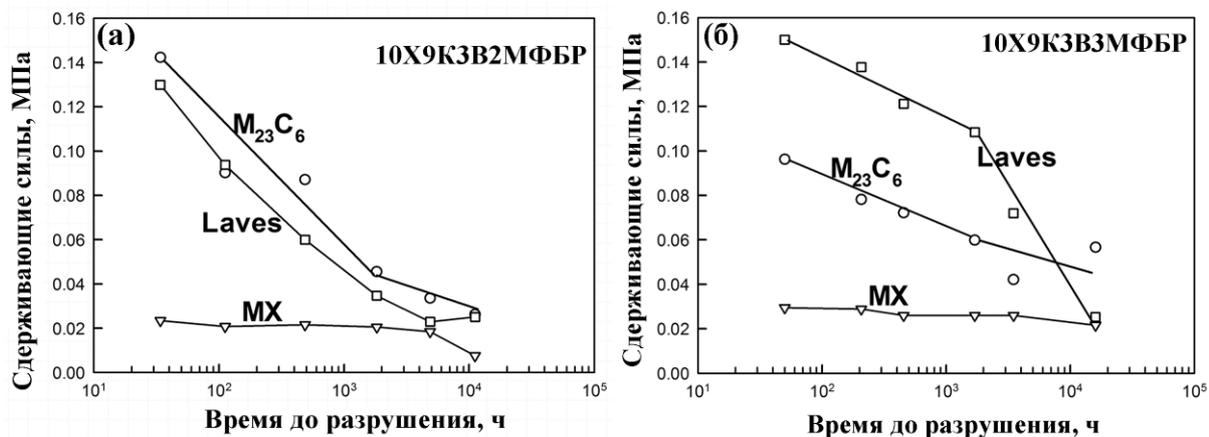


Рисунок 4.28. Сдерживающие силы Зинера от частиц вторых фаз $M_{23}C_6$, фазы Лавеса и карбонитридов MX для сталей 10X9K3B2MФБР (а) и 10X9K3B3MФБР (б) в процессе ползучести

Из рис. 4.28а видно, что наибольший вклад в сдерживающие миграцию границ зерен/субзерен/реек силы в стали 10X9K3B2MФБР принадлежит карбидам $M_{23}C_6$. С увеличением времени испытаний сдерживающая сила карбидов $M_{23}C_6$ снижается. При длительных испытаниях на ползучесть сдерживающая сила карбидов $M_{23}C_6$ падает почти до уровня сдерживающих сил от карбонитридов MX. Было установлено [192], что критическая величина общих Зинеровских сил, при которой происходит трансформация реечной структуры троостомартенсита в субзеренную, составляет 0,12 МПа. Соответственно, в стали 10X9K3B2MФБР трансформация реечной структуры происходит через ~5 000 ч (120 МПа), когда значение общих Зинеровских сил становится ниже 0,09 МПа. Полная трансформация реечной структуры троостомартенсита в субзеренную происходит при снижении сдерживающих сил от всех частиц ниже 0,05 МПа.

Иная ситуация наблюдается на рис. 4.28б, где показано изменение сдерживающих сил от частиц вторых фаз в стали 10X9K3B3MФБР. Здесь вклад от частиц фазы Лавеса более значителен, чем от карбидов $M_{23}C_6$. С увеличением времени испытания сдерживающие силы от частиц фазы Лавеса и карбидов также постепенно снижаются. При переходе от краткосрочных испытаний к длительным испытаниям на ползучесть, сдерживающая сила от частиц фазы Лавеса резко снижается до уровня карбонитридов MX, что связано с укрупнением этих частиц и, следовательно, снижением плотности по границам. Таким образом, частицы фазы Лавеса дают временный вклад в дисперсионное упрочнение. Напротив, сдерживающая сила от карбидов $M_{23}C_6$, хоть и снижается, но не так резко,

поэтому при длительных испытаниях (>15 000 часов) большой вклад дают карбиды $M_{23}C_6$. Снижение сдерживающих сил Зинера от фазы Лавеса ведет только к частичной трансформации реечной структуры троостомартенсита в субзеренную, как в стали 10X9K3B2MФБР, поскольку укрупнившиеся карбиды $M_{23}C_6$ способны обеспечить высокий уровень сил Зинера (более 0,05 МПа) при низких напряжениях.

Изначально карбонитриды МХ не дают большого вклада в сдерживающие силы, что связано с 2 факторами: 1) объемная доля этих частиц гораздо меньше в обеих сталях, чем двух других выделений; 2) МХ располагаются внутри границ реек/субзерен/зерен, поэтому сдерживание границ от этих частиц происходит косвенно путем сдерживания дислокаций, чтобы те не перестраивались в малоугловые границы, либо не встраивались в уже существующие.

Таким образом, можно сделать вывод, что добавление 1% вольфрама кардинально меняет поведение частиц вторых фаз, особенно фаз Лавеса и карбидов $M_{23}C_6$. Необходимо отметить, что с увеличением содержания вольфрама в стали, увеличивается количество частиц фазы Лавеса, однако, следует учитывать, что вклад этой фазы в сдерживающую силу Зинера носит кратковременный характер.

4.2.5 Причины снижения влияния вольфрама при переходе от кратковременных к длительным испытаниям

Как видно из рис. 4.5, влияние вольфрама на механические свойства проявляется только при высоких напряжениях, в то время как при снижении напряжений эффект вольфрама снижается вплоть до его полного исчезновения через 100 000 час (по параметру Ларсена-Миллера). Исходя из полученных результатов, было установлено, что более высокий уровень прочности стали с повышенным содержанием вольфрама при краткосрочных испытаниях на ползучесть связан с нижеуказанными типами упрочнений.

а) Деформационное и субструктурное упрочнения. Несмотря на то, что плотность свободных дислокаций немного снижается за счет их перестройки в стенки дислокаций, увеличивая расстояние между ними (рис. 4.24), плотность дислокаций в стали 10X9K3B3MФБР остается выше, чем в стали с 2% вольфрама. При этом реечная структура в стали 10X9K3B3MФБР не претерпевает серьезных изменений при краткосрочных испытаниях и субзеренная структура не формируется (рис. 4.12 и 4.13). Отметим, что в стали 10X9K3B2MФБР уже после отпуска структура смешанная, содержащая элементы как реечной, так и субзеренной структуры. Сохранение реечной структуры в стали 10X9K3B3MФБР в течение первых 4 000 час испытаний на ползучесть связано со

стабилизацией частиц вторых фаз. Частицы карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса сохраняют свой размер в нанометровом диапазоне, эффективно сдерживая границы реек от миграции, до тех пор, пока содержание вольфрама в твердом растворе не достигнет 1% (рис. 10). Снижение вольфрама до этого уровня вызывает дополнительное выделение большого количества мелких частиц фазы Лавеса и карбидов $M_{23}C_6$, вследствие чего образуется движущая сила для укрупнения этих фаз, что ведет к частичной трансформации реечной структуры троостомартенсита в субзеренную структуру. От формирования полной субзеренной структуры сдерживают карбиды $M_{23}C_6$, которые после 16 000 ч способны обеспечить высокий уровень сдерживающих сил.

б) *Твердорастворное упрочнение.* Очевидно, что в стали 10X9K3B3MФБР, содержание вольфрама выше при краткосрочных испытаниях, чем в стали 10X9K3B2MФБР (рис. 4.10).

в) *Дисперсионное упрочнение.* Величина дисперсионного упрочнения в стали 10X9K3B3MФБР возрастает за счет выделения большего количества частиц фазы Лавеса при условии равенства двух других фаз в обеих сталях. Можно полагать, что выделение относительно мелких частиц фазы Лавеса в течение 2 000 ч ползучести компенсирует незначительное укрупнение карбидов $M_{23}C_6$. Это отражается на сдерживающих миграцию границ силах от карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса. При краткосрочных испытаниях суммарная сдерживающая миграцию границ сила в стали 10X9K3B3MФБР почти в 2 раза превышает аналогичные силы в стали 10X9K3B2MФБР. Одновременно с выделением фазы Лавеса происходит обеднение твердого раствора элементами, повышающими его прочность (вольфрам и молибден) [9,11,17,18,21], что видно на рис. 4.10. Необходимо отметить, что мелкие карбонитриды MX в обеих сталях стабильны, они сохраняют свой размер, не укрупняются в течение кратковременных испытаний. Уровень обратных напряжений Орована от карбонитридов MX в стали 10X9K3B3MФБР выше, чем в стали 10X9K3B2MФБР.

Снижение длительной прочности при низких напряжениях связано с укрупнением частиц вторых фаз и преобразованием структуры в субзеренную с крупным размером субзерна (до 1,5 μm) и низкой плотностью дислокаций $4,6 \times 10^{13} m^{-2}$. Оба этих фактора убирают деформационное упрочнение и дисперсионное упрочнение от укрупнившихся карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса. С другой стороны, упрочнение от карбонитридов MX сохраняется до тех пор, пока эта фаза не перейдет в более стабильную Z-фазу.

С увеличением времени испытания до 16 000 ч (снижением напряжения до 100 МПа) сталь 10X9K3B3MФБР, по-прежнему, имеет преимущество по прочности при ползучести

перед сталью 10X9K3B2MФБР, однако разница не столь велика, что, видимо, связано с тем, что:

а) плотность дислокаций достигает равновесных значений в обеих сталях.

б) сумма сдерживающих сил Зинера от частиц фазы Лавеса и карбонитридов МХ для обеих сталей одинаковая. Однако, сдерживающая сила от карбидов $M_{23}C_6$ в стали 10X9K3B3MФБР в 2 раза больше, чем в стали 10X9K3B2MФБР.

в) сила Орована от карбонитридов МХ в стали 10X9K3B3MФБР существенно выше, чем в стали 10X9K3B2MФБР, что связано с трансформацией ванадиевых частиц МХ в крупную Z-фазу в стали с 2%W, которая не участвует в дисперсионном упрочнении.

г) содержание вольфрама в твердом растворе обеих сталей становится приблизительно одинаковым.

Таким образом, сталь с повышенным содержанием вольфрама имеет преимущество перед сталью 10X9K3B2MФБР за счет стабилизации частиц вторых фаз при испытаниях на длительную прочность, вызванное высоким содержанием вольфрама в твердом растворе. Снижение содержания вольфрама в твердом растворе вызывает дестабилизацию частиц, что приводит к образованию субзеренной структуры.

4.2.6 Возможные причины перелома на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения

Для 10-11%Сг сталей считается, что характерный перелом на кривой зависимости приложенного напряжения от времени до разрушения связан с трансформацией мелких ванадиевых карбонитридов МХ в крупные частицы Z-фазы [25,33,41,47,48,55]. Образование крупных частиц Z-фазы приводит к увеличению расстояния между частицами, что позволяет дислокациям легче преодолевать препятствия при ползучести, что приводит к существенному разупрочнению стали. При этом отметим, что причина перелома на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения будет иметь единую природу для различных 9%Сг сталей, поскольку это явление проявляется через определенный промежуток времени (~2000 ч) для изучаемых сталей и стали Р92.

Анализ экспериментальных данных показал, что перелом на кривой зависимости приложенного напряжения от времени до разрушения в изучаемых сталях не связан с трансформацией VХ в Z-фазу, поскольку начало этой трансформации наблюдается при более высоких временах испытания, чем время, при котором возникает перелом.

Другие исследователи связывают перелом на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения с переходом от внутрзеренного разрушения к межзеренному.

Чтобы проверить данное утверждение были исследованы образцы стали 10X9K3B2MФБР после испытаний на длительную прочность при 160 МПа и 120 МПа. Изображения изломов этих образцов представлены на рисунке 4.29. Для обоих изломов характерны многочисленные чашеподобные углубления (ямочный микрорельеф), свойственные внутризеренному разрушению. Приложенное напряжение влияет на распределение размеров ямок.

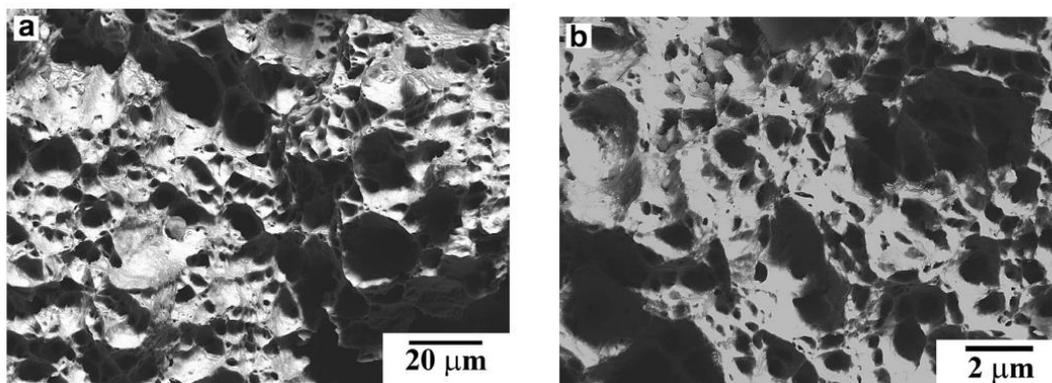


Рисунок 4.29. РЭМ изображения поверхности излома образцов стали 10X9K3B2MФБР, испытанного на длительную прочность при $T=650^{\circ}\text{C}$ и приложенном напряжении (а) 160 МПа и (б) 120 МПа

В изломе образца, испытанного при 160 МПа, наблюдаются мелкие ямки, которые свидетельствуют об активации нескольких мест зарождения пор; соседние микропоры объединяются перед тем, как начать расти (рис. 4.29а). В изломе образца, испытанного при 120 МПа, наблюдалось несколько мест зарождения ямок, в которых микропоры растут до больших размеров перед их объединением; это вызывает микрорельеф с различными размерами ямок (рис. 4.29б). Крупные ямки обычно зарождаются на частицах, расположенных на дне этих ямок (рис. 4.29б). Более того, крупные частицы вторых фаз, расположенные по границам ИАЗ и пакетов, служат местами зарождения микропор, что вызывает декогезию материала. Также были обнаружены следы серпантинного скольжения, что свидетельствует о том, что сталь перед разрушением подвергалась значительной пластической деформации. Переход от кратковременной к длительной ползучести облегчает зарождение пор на зернограницных частицах, что снижает пластичность материала. Однако, свидетельств межзеренного разрушения на изломе образца, испытанного при 120 МПа, не обнаружено, т.е. механизм разрушения при ползучести в регионе кратковременных и длительных испытаний совпадает (внутризеренное разрушение). Следовательно, перелом на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения в изучаемых сталях не соотносится с изменением механизма разрушения сталей при ползучести.

Аналогично, перелом на кривой не связан с коагуляцией карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса, а также с формированием полигонизованной субзеренной структуры, поскольку в стали с 3%W эти процессы протекают при более низких напряжениях, чем наблюдаемый перелом на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения. Несомненно, что растворение V-обогащенных частиц MX, коагуляция карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса и трансформация реечной структуры в субзеренную снижают сопротивление ползучести 9%Cr сталей. Однако, в этих двух сталях деградация длительной прочности имеет другую природу.

Было обнаружено, что перелом на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения коррелирует с падением твердости в захватной части образцов (рис. 4.30), что свидетельствует о значительном термическом возврате через 2000 ч длительного старения. Отметим, что термический возврат не приводит к образованию субзеренной структуры или уширению толщины реек (рис. 4.7). Значительный термический возврат вызван снижением избыточного содержания вольфрама в твердом растворе. Снижение содержания вольфрама приводит к росту частиц вторых фаз в стали с 2%W (рис. 4.7), в то время как в стали с 3%W коагуляции частиц не происходит. В связи с этим, перелом на кривой не связан с коагуляцией карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса. Таким образом, перелом на кривой зависимости приложенного напряжения от времени до разрушения обусловлен обеднением твердого раствора вольфрамом до величины его равновесного содержания при температуре испытания.

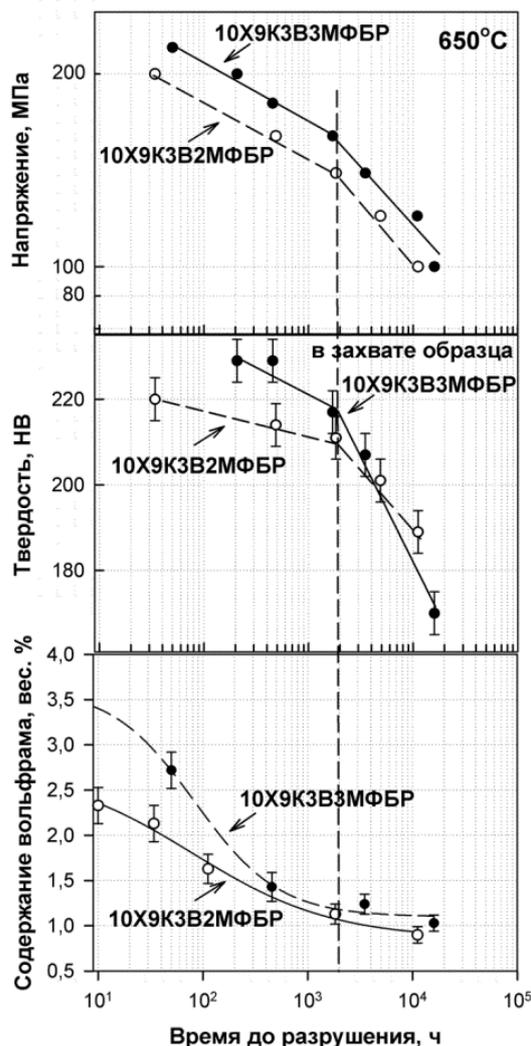


Рисунок 4.30. Связь перелома на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения с наступлением термического возврата и обеднения твердого раствора избыточным вольфрамом

4.3 Краткие выводы по Главе 4

Микроструктура изучаемых сталей с различным содержанием вольфрама (2 и 3%) после испытаний на длительную прочность при $T=650^{\circ}\text{C}$ под различными напряжениями 220 – 100 МПа с шагом 20 МПа была исследована. Основные результаты могут быть представлены как:

1. Сталь с 3% вольфрама демонстрирует +15% увеличения предела длительной прочности при $T=650^{\circ}\text{C}$ на базе 1 000 ч и 10 000 ч за счет стабилизации частиц M_{23}C_6 карбидов и фазы Лавеса. Повышение содержания вольфрама в стали от 2 до 3% также отодвигает трансформацию VХ карбонитридов в Z-фазу.

2. Увеличение содержания вольфрама на 1% стабилизирует размер M_{23}C_6 карбидов и частиц фазы Лавеса до тех пор, пока величина молибденового эквивалента в твердом растворе не снижается до 1 вес%. Стабилизация размера карбидов M_{23}C_6 и частиц фазы Лавеса вызвана повышенным содержанием вольфрама в твердом растворе, вследствие чего частицы карбидов M_{23}C_6 и фазы Лавеса выделяются в узком размерном распределении.

3. Была обнаружена тесная связь между поведением карбидов M_{23}C_6 и частиц фазы Лавеса. Дополнительное выделение мелких частиц фазы Лавеса после 500 с испытаний ведет к дополнительному выделению мелких частиц карбидов M_{23}C_6 после 2 000 ч испытаний вследствие обеднения твердого раствора вольфрамом. Укрупнение карбидов M_{23}C_6 и частиц фазы Лавеса снижает сдерживающие силы ниже критического значения 0,12 МПа, что провоцирует трансформацию реечной структуры троостомартенсита в субзеренную структуру.

4. Увеличение содержания вольфрама в стали ведет к увеличению количества фазы Лавеса. При длительных испытаниях на ползучесть, содержание вольфрама в твердом растворе снижается, что ведет к дополнительному выделению большого количества мелких частиц фазы Лавеса, что создает движущую силу для укрупнения этой фазы. Значительное укрупнение фазы Лавеса снижает вклад этой фазы в сдерживающие миграцию границ силы.

5. Обратные напряжения Орована от МХ карбонитридов резко снижаются при трансформации карбонитридов МХ, обогащенных ванадием, в Z-фазу.

6. Перелом на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения возникает вследствие обеднения твердого раствора вольфрамом до его равновесного содержания.

7. Предсказанный предел длительной прочности по параметру Ларсена-Миллера составляет 85 МПа на базе 10^5 ч для обеих сталей. Это значение не зависит от содержания вольфрама в стали из-за выделения избыточного вольфрама из твердого раствора вплоть до

равновесного значения в виде фазы Лавеса. Равновесное содержание вольфрама в твердом растворе для обеих сталей одинаково и составляет $\sim 0,8$ вес%.

ГЛАВА 5 ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ПРИ НАПРЯЖЕНИИ 140 МПА

Особый интерес вызывает место перелома на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения (рис. 4.3). Поэтому дополнительно в данной работе проводилось исследование эволюции микроструктуры изучаемых сталей при напряжении $\sigma=140$ МПа в процессе ползучести при 650°C . Степени деформации 1; 4; 5,5 и 12% и 1; 3; 5,75 и 12% для сталей 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР, соответственно, соответствуют стадиям переходной, установившейся, ускоренной ползучести и разрушению, соответственно.

5.1 Результаты исследования

5.1.1 Разупрочнение изучаемых сталей при ползучести

На рис. 5.1 представлены кривые скорости ползучести от степени деформации для сталей 10Х9К3В2МФБР (а) и 10Х9К3В3МФБР (б), полученные после испытания на длительную прочность при $T=650^\circ\text{C}$ под исходным приложенным напряжением 140 МПа.

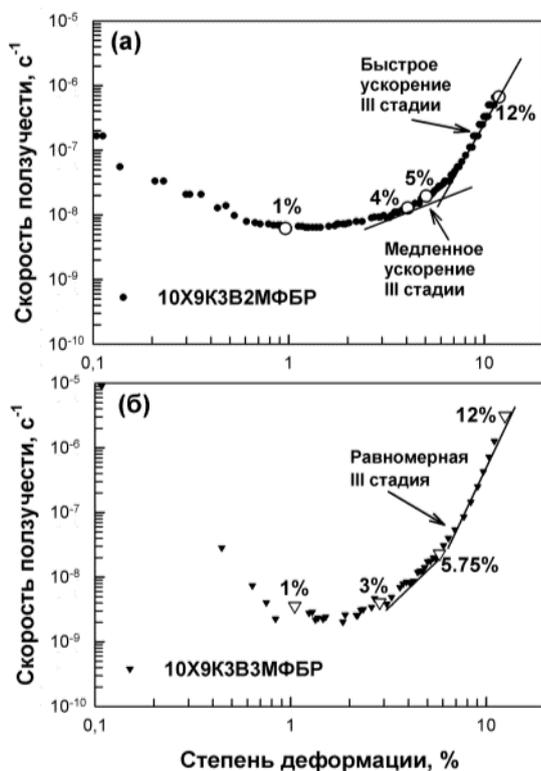


Рисунок 5.1 Скорость ползучести от степени деформации (650°C , 140 МПа) для сталей 10Х9К3В2МФБР (а) и 10Х9К3В3МФБР (б)

Для обеих сталей минимальная скорость ползучести 10^{-9} s^{-1} достигается при степени деформации ~ 2 -3% за $\sim 1\,000$ час. Время до разрушения составило 1 828 и 3 489 ч для сталей с 2%W и 3% W, соответственно. Отметим, что существенные различия в сталях наблюдаются на третичной стадии ползучести. Для стали 10Х9К3В2МФБР можно выделить 2 зоны на третичной стадии: зону медленного ускорения и зону быстрого ускорения (рис. 5.1а), в то время как третичная зона ползучести в стали 10Х9К3В3МФБР имеет только одну хорошо выраженную зону равномерного ускорения (рис. 5.1б).

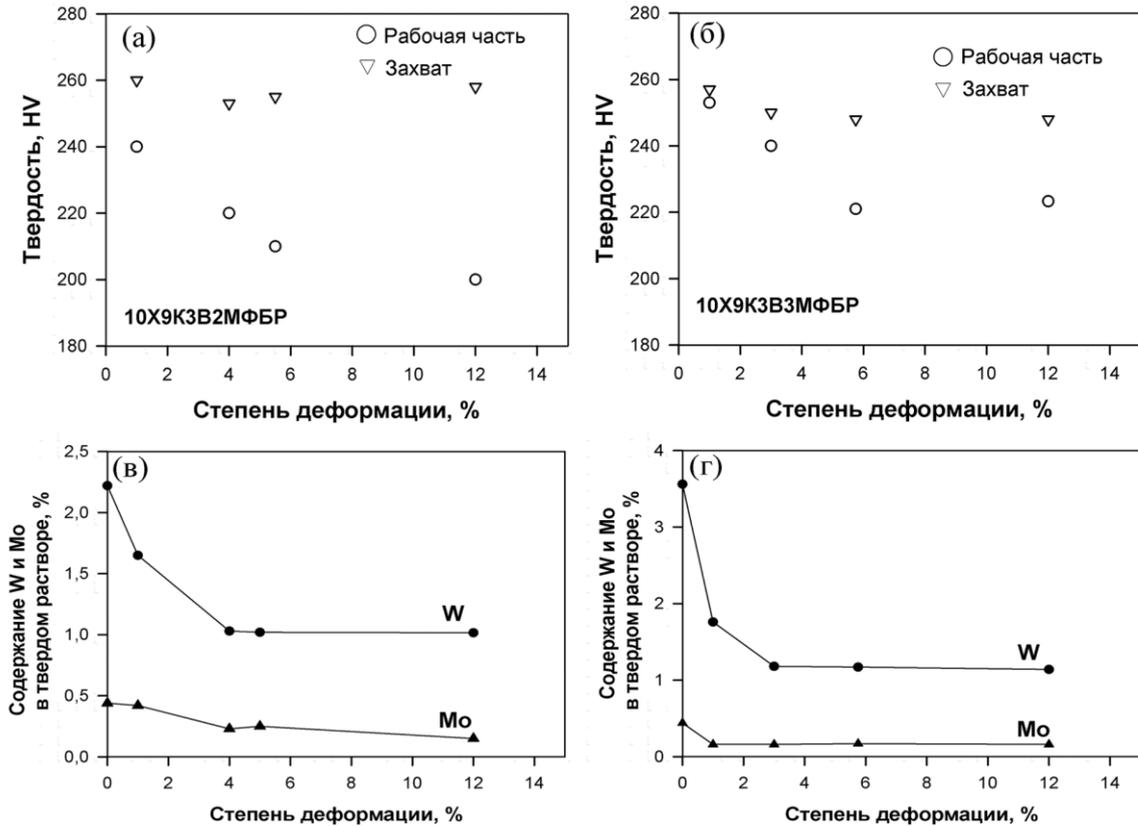


Рисунок 5.2. Твердость как функция степени деформации (а,в), и содержание вольфрама и молибдена в твердом растворе как функция от времени испытания (или степени деформации) (в,г), полученное с помощью ПЭМ фольг для сталей 10X9K3B2MФБР (а,в) и 10X9K3B3MФБР (б,г)

Рисунок 5.2 показывает разупрочнение сталей с различным содержанием вольфрама со степенью деформации. Для стали 10X9K3B3MФБР происходит снижение твердости по Виккерсу от 260 HV до 218 HV и от 255 HV до 240 HV в рабочей части образца и в захвате образцов с увеличением степени деформации, соответственно, что коррелирует с переходом от первичной стадии к третичной, в то время как в процессе третичной стадии сталь не разупрочняется вплоть до разрушения образца.

Напротив, разупрочнение стали 10X9K3B2MФБР происходит вплоть до ее разрушения. Снижение твердости по Виккерсу наблюдается от 260 HV до 200 HV и от 260 HV до 255 HV в рабочей части образца и в захвате образцов, соответственно, с увеличением степени деформации. Отметим, что в захватной части образца твердость практически не меняется с увеличением времени выдержки при высокой температуре (рис. 5.2а).

Снижение твердости на первых двух стадиях для обеих сталей коррелирует с уходом вольфрама из твердого раствора (рис. 5.2б и г). Однако, снижение твердости на третичной

стадии ползучести в стали 10X9K3B2MФБР не может быть связано с выше указанным фактором, поскольку содержание вольфрама сохраняется на одном уровне $\sim 1,2$ вес.%, а твердость снижается на 15 единиц HV.

5.1.2 Микроструктурные изменения в сталях

Тонкая структура сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, а также изображения частиц вторых фаз на неустановившейся стадии ползучести (после степени деформации 1%) представлены на рис. 5.3.

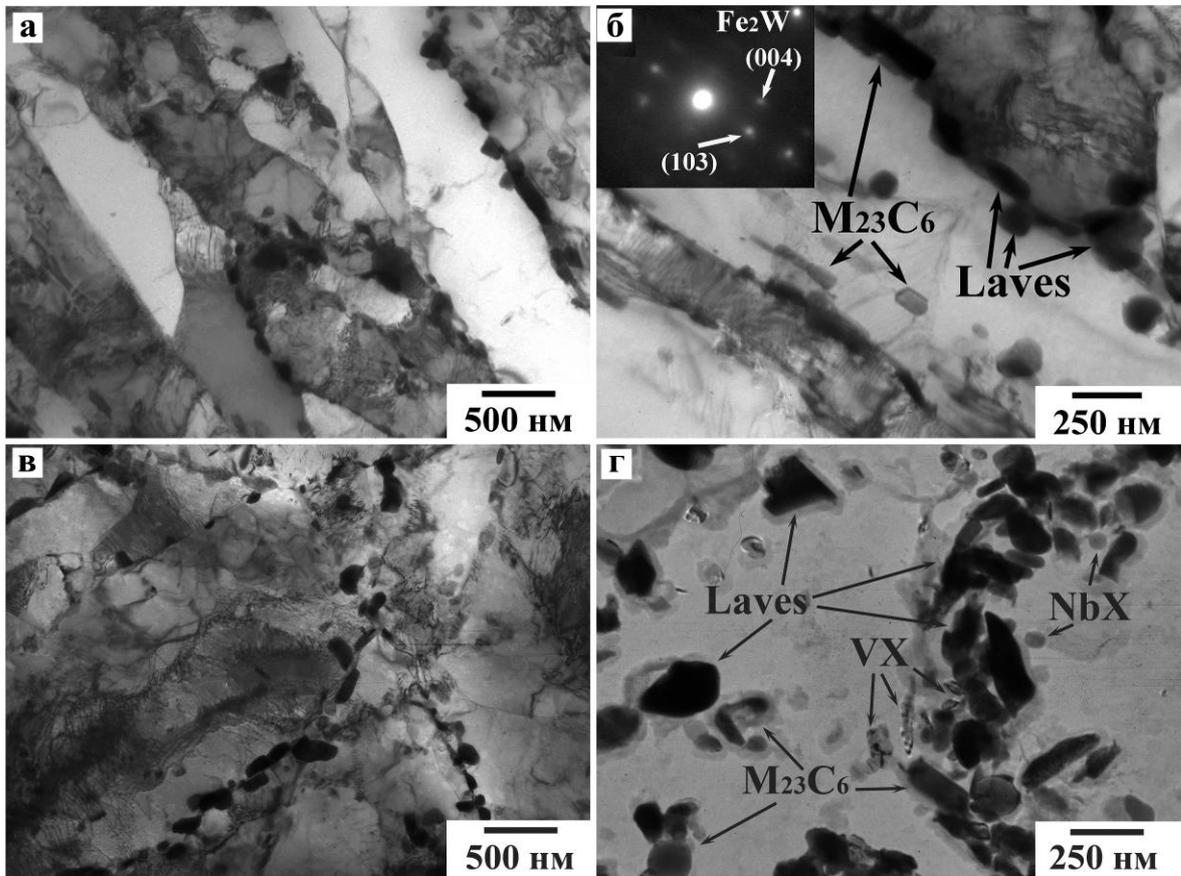


Рисунок 5.3. Микроструктура сталей 10X9K3B2MФБР (а,б) и 10X9K3B3MФБР (в,г) после степени деформации 1% в процессе ползучести при $T = 650^{\circ}\text{C}$ и напряжении 140 МПа

Основным процессом, происходящим в обеих сталях при степени деформации 1%, является выделение частиц фазы Лавеса (Fe_2W) в обеих сталях, что, с одной стороны, упрочняет сталь в соответствии с дисперсионным упрочнением, а с другой стороны, разупрочняет из-за ухода вольфрама из твердого раствора, как было показано на рис. 5.2(б и г). В выше описанных результатах уже упоминалось, что основная доля частиц фазы Лавеса выделяется в течение 35-50 часов испытания на длительную прочность при $T=650^{\circ}\text{C}$. Частицы

фазы Лавеса преимущественно выделяются на границах блоков, пакетов и рек в обеих сталях, их средний размер составил 200 и 130 нм для стали 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, соответственно (табл. 12). При этом объемная доля частиц этой фазы, вычисленная в программе Thermo-Calc, составляющая 1,32% и 2,39% для стали 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР, соответственно, достигается только после достижения равновесного содержания вольфрама в твердом растворе. Также наблюдалось незначительное укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ в стали 10X9K3B2MФБР и карбонитридов Nb(C,N), что привело к увеличению ширины рек в обеих сталях. Напротив, карбонитриды V(C,N) заметно увеличились в размерах с 20 нм (в отпущенном состоянии) до 50 нм в обеих сталях. Важно отметить, что в обеих сталях уже после неустановившейся стадии начинается формирование мелких субзерен внутри рек (табл. 13).

Тонкая структура сталей 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР после установившейся стадии ползучести (степени деформации 3 и 4%, соответственно) представлена на рис. 5.4.

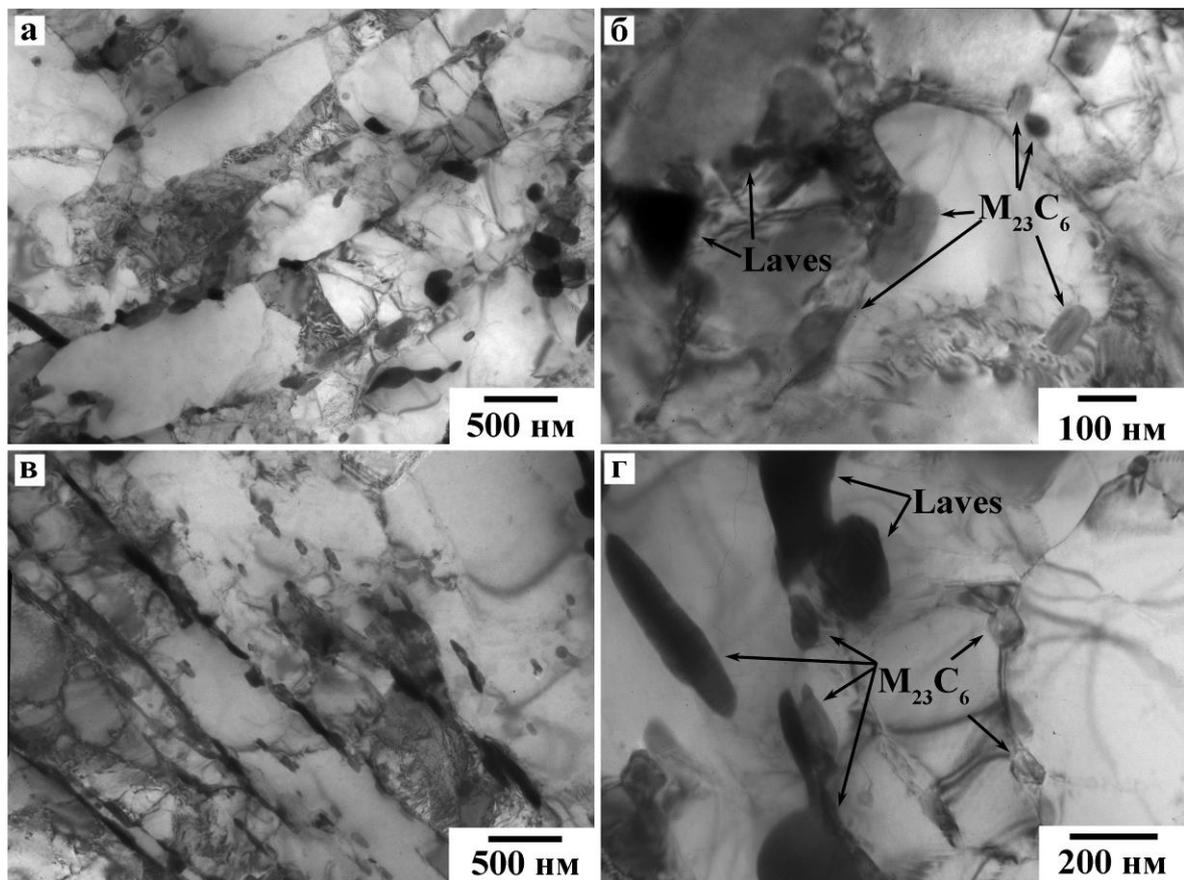


Рисунок 5.4. Микроструктура сталей 10X9K3B2MФБР (а,б) и 10X9K3B3MФБР (в,г): карбиды $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса на границах зерен и субзерен после стадии установившейся ползучести при испытании на длительную прочность при температуре 650°C и напряжении 140 МПа

Отметим, что процессы, протекающие в процессе первичной и вторичной стадий ползучести, схожи в обеих изучаемых сталях (рис. 5.3 и 5.4). Незначительное укрупнение

карбидов $M_{23}C_6$ приводит к незначительному росту субзерен и ширины реек. Основное различие после установившейся стадии между двумя сталями заключается в размерах частиц фазы Лавеса: в стали 10Х9К3В3МФБР частицы фазы Лавеса сохраняют относительно мелкий размер ~130 нм (табл.13).

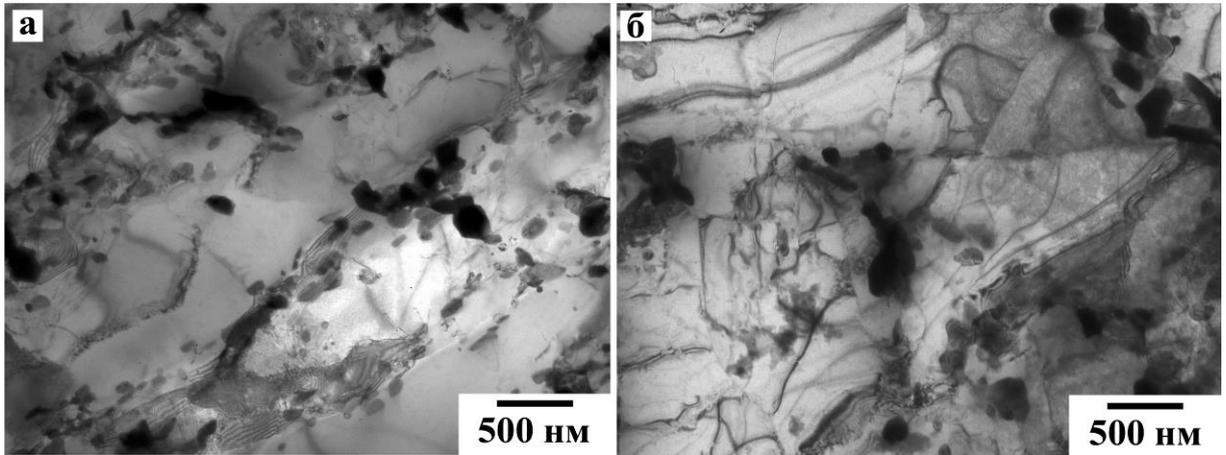


Рисунок 5.5. Микроструктура стали 10Х9К3В2МФБР (а) и 10Х9К3В3МФБР (б) в процессе третичной ползучести при испытании на длительную прочность при температуре 650°C и напряжении 140 МПа

В процессе третичной ползучести структурные изменения в сталях с различным содержанием вольфрама существенно различны: отсутствие изменений в структуре стали 10Х9К3В3МФБР и значительный рост частиц $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса, а также рост субзерен в стали 10Х9К3В2МФБР. В стали с 2 % W происходит полная трансформация реечной структуры в субзеренную, что сопровождается укрупнением карбидов $M_{23}C_6$ до 150 нм и частиц фазы Лавеса до 250 нм.

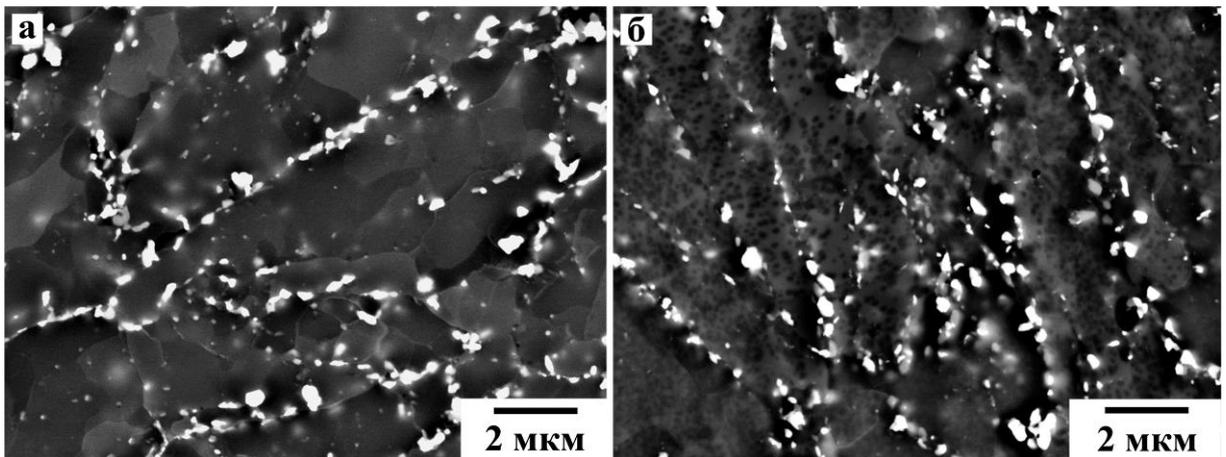


Рисунок 5.6. Микроструктура сталей 10Х9К3В2МФБР (а) и 10Х9К3В3МФБР (б) после разрушения после испытания на длительную прочность при температуре 650°C и напряжении 140 МПа

С другой стороны, в стали 10X9K3B3MФБР происходит только частичная трансформация речной структуры в субзеренную при сохранении преимущественно речной структуры, при этом размер субзерен и ширина рек практически совпадают (табл. 13).

Изменения размеров частиц и параметров структуры в процессе ползучести представлены на рис. 5.7. Погрешности в измерении размеров зерен/субзерен/рек не превышает 10% от абсолютных величин.

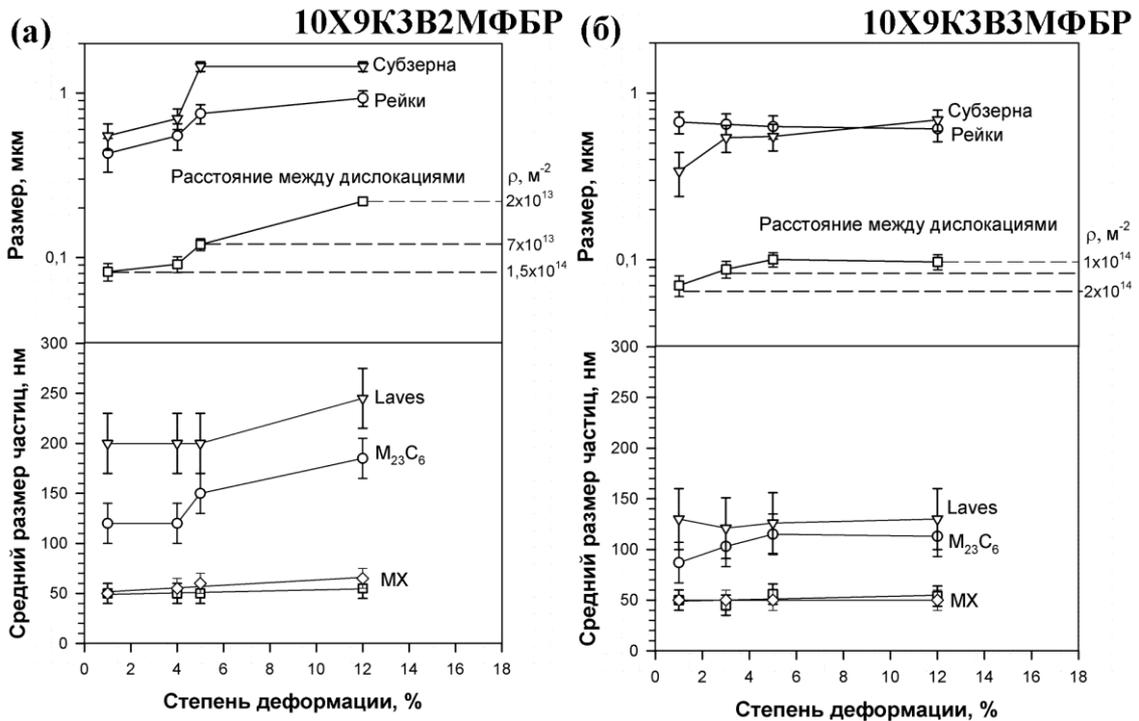


Рисунок 5.7. Изменения размеров частиц и параметров структуры в процессе ползучести в сталях 10X9K3B2MФБР (а) и 10X9K3B3MФБР (б)

Из рис. 5.7 видно, что увеличение содержания вольфрама от 2 до 3% в стали приводит к формированию субзерен более мелкого размера и сохранению высокой плотности дислокаций в третичной стадии. Так, в стали 10X9K3B3MФБР размер рек и субзерен после установившейся стадии и вплоть до разрушения практически одинаков, плотность дислокаций после разрушения снижается в 2 раза по сравнению с отпущенным состоянием, причем в процессе ускоренной ползучести плотность дислокаций не меняется и составляет $\sim 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Напротив, в стали 10X9K3B2MФБР падение плотности дислокаций происходит в процессе третичной стадии ползучести до 10^{13} м^{-2} , что сопровождается значительным ростом субзерен до 1,5 мкм.

Фаза Лавеса. Непрерывное выделение частиц фазы Лавеса обнаружено на всех стадиях ползучести в обеих сталях, что сопровождается уходом вольфрама из твердого раствора (рис.5.2б и г). В стали 10X9K3B2MФБР рост частиц фазы Лавеса наблюдается только в

третичной стадии ползучести от 200 до 250 нм (рис. 5.7), в то время как в стали с повышенным содержанием вольфрама средний размер частиц этой фазы не меняется в процессе ползучести при 140 МПа (650°C) и остается в интервале 120-130 нм на протяжении 3489 час.

Для объяснения различий в поведении частиц фазы Лавеса в сталях с различным содержанием вольфрама были построены гистограммы распределения частиц по размерам (рис. 5.8 и 5.9).

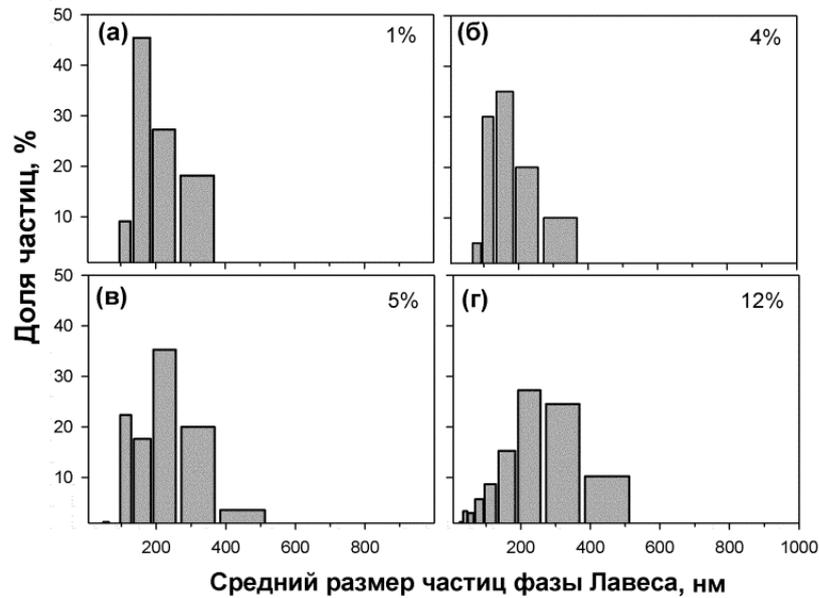


Рисунок. 5.8. Распределение частиц фазы Лавеса по размерам в стали 10X9K3B2MФБР (а) после неустановившейся стадии, (б) после установившейся стадии, (в) после третичной стадии ползучести и (г) после разрушения

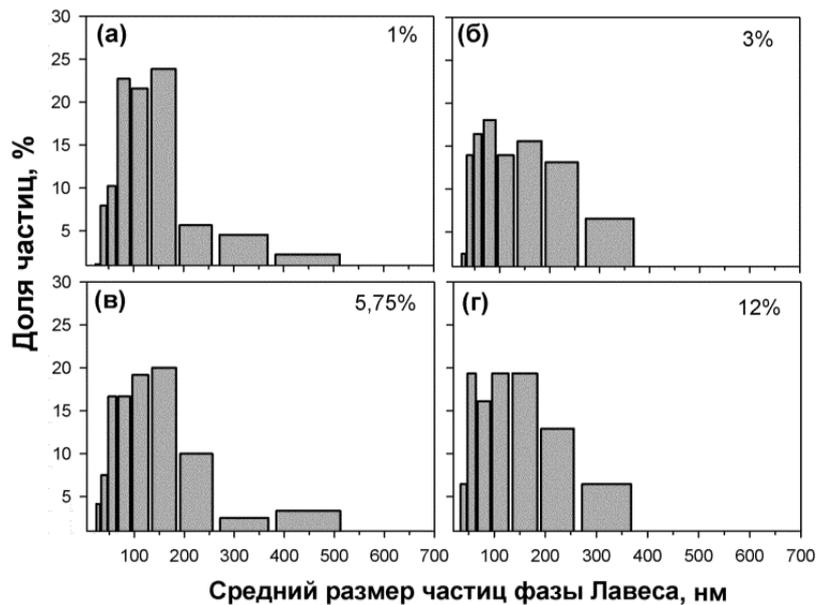


Рисунок. 5.9. Распределение частиц фазы Лавеса по размерам в стали 10X9K3B3MФБР (а) после неустановившейся стадии, (б) после установившейся стадии, (в) после третичной стадии ползучести и (г) после разрушения

В стали 10X9K3B2MФБР было обнаружено одномодальное распределение частиц по размерам с долей мелких частиц от 100 до 150 нм – 10%, от 150 до 200 нм – 45% и крупных частиц свыше 200 нм – 45%. С увеличением степени деформации вплоть до разрушения наблюдается постепенное смещение пика в сторону больших размеров, что согласуется с теорией выделения частиц из твердого раствора Лифшица-Слезова-Вагнера [177,185]. Отметим, что выделение мелких частиц наблюдается только на первых двух стадиях, что согласуется со снижением содержания вольфрама в твердом растворе на рис. 5.2б. Отсутствие дополнительного выделения мелких частиц и укрупнение только существующих привело к увеличению среднего размера частиц фазы Лавеса от 200 нм до 250 нм в процессе третичной ползучести (рис. 5.7).

В стали 10X9K3B3MФБР доля мелких частиц с размером до 100 нм после неустановившейся стадии достигает 42%, увеличивается после установившейся стадии до 50% и затем снижается до 40% при разрушении. Уже после 1% деформации происходит размытие основного пика на гистограмме распределения частиц по размерам (рис. 5.9), только выделение большого количества мелких частиц приводит к стабилизации среднего размера, компенсируя образования крупных частиц более 500 нм (менее 5% от общего числа частиц). Отметим, что частицы размером от 50-70 нм в процессе третичной ползучести получают путем укрупнения ранее выделившихся частиц размером до 50 нм. То есть дополнительного выделения частиц на третичной стадии ползучести уже не происходит, что коррелирует с кривой содержания вольфрама в твердом растворе (рис. 5.2г). При разрушении было обнаружено бимодальное распределение частиц по размерам: первый пик в интервале 50-70 нм и второй пик в интервале 120-170 нм. Мелкие частицы фазы Лавеса компенсируют рост крупных частиц, сохраняя средний размер ~120-130 нм на протяжении всего испытания.

Снижение неравновесного содержания вольфрама в твердом растворе изучаемых сталей из-за выделения частиц фазы Лавеса ведет к укрупнению карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов МХ (рис. 5.2 и 5.7).

Карбиды $M_{23}C_6$. Укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ происходит в обеих сталях. В стали 10X9K3B2MФБР укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ происходит в 2 этапа: при переходе от установившейся стадии к третичной ползучести от 120 до 150 нм, соответственно, и затем в процессе третичной ползучести средний размер карбидов достигает 185 нм. В стали 10X9K3B3MФБР укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ наблюдается при переходе от установившейся стадии к третичной стадии от 100 до 115 нм, соответственно, после чего наступает стадия стабилизации частиц по размерам вплоть до разрушения образца. Отметим, что размер

карбидов $M_{23}C_6$ в стали 10X9K3B2MФБР уже после стадии первичной ползучести имеет более крупный размер (120 нм) по сравнению с отпущенным состоянием (90 нм), в то время как в стали 10X9K3B3MФБР средний размер частиц карбидов $M_{23}C_6$ в отпущенном состоянии и после первичной ползучести имеют схожие величины (~90 нм). С другой стороны, в стали 10X9K3B3MФБР после 1% деформации были зафиксированы очень крупные частицы карбидов $M_{23}C_6$ с размером более 200 нм.

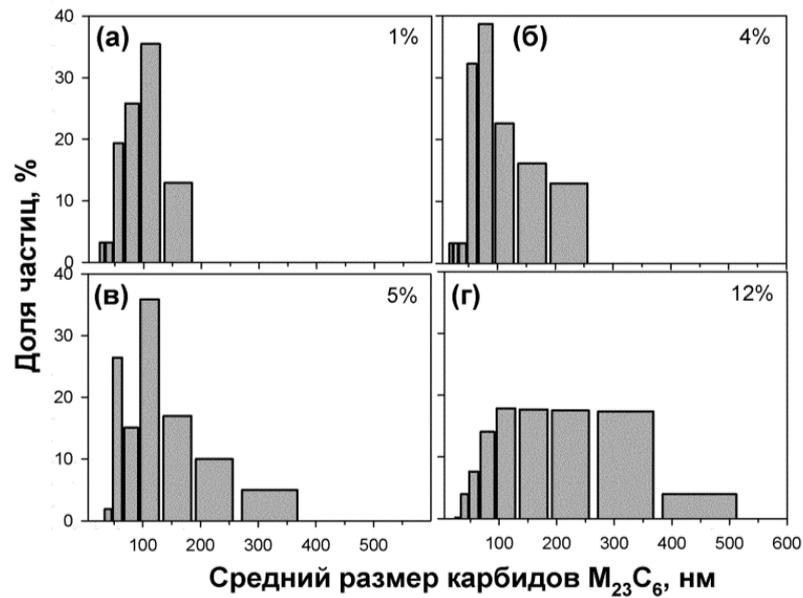


Рисунок. 5.10. Распределение карбидов $M_{23}C_6$ по размерам в стали 10X9K3B2MФБР (а) после неустановившейся стадии, (б) после установившейся стадии, (в) после третичной стадии ползучести и (г) после разрушения

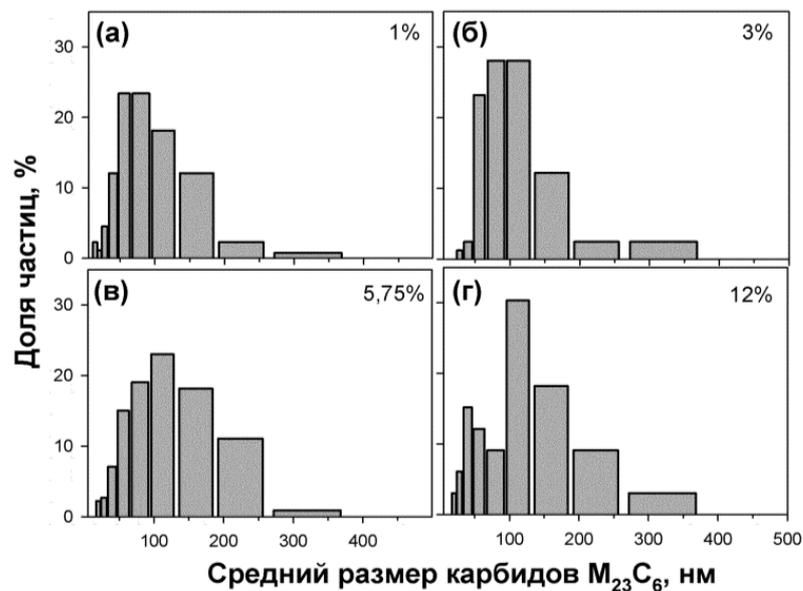


Рисунок. 5.11. Распределение карбидов $M_{23}C_6$ по размерам в стали 10X9K3B3MФБР (а) после неустановившейся стадии, (б) после установившейся стадии, (в) после третичной стадии ползучести и (г) после разрушения

Из рисунка 5.10 видно, что в стали 10X9K3B2MФБР по сравнению с отпущенным состоянием (рис. 3.21в) пик распределения по размерам смещается от 60-90 нм до 100-130 нм, соответственно. Уход вольфрама из твердого раствора (рис. 5.2б) приводит к выделению мелких частиц $M_{23}C_6$, которые, с одной стороны, частично компенсируют крупные частицы, а с другой стороны, создают движущую силу к укрупнению по механизму Оствальдского созревания. После стадии установившейся ползучести было обнаружено выделение ~70% мелких частиц от общего числа с размером 20-70 нм, а также укрупнение ранее выделенных частиц. После третичной стадии, имеет место выделение дополнительных 30% мелких частиц размером 50-70 нм, после чего основной пик размывается, доли частиц от 100 нм до 370 нм одинаковы. Отметим, что выделение новых частиц прекращается в процессе третичной ползучести. По аналогии с механизмом укрупнения, описанном в разделе 4.2.1, происходит увеличение среднего размера частиц $M_{23}C_6$ с 120 нм до 185 нм.

В стали 10X9K3B3MФБР (рис. 5.11) по сравнению с отпущенным состоянием имеет место выделение мелких частиц до 50 нм после первичной стадии, что компенсирует образование крупных частиц с размером более 300 нм, что обеспечивает одинаковый средний размер (~90 нм) частиц $M_{23}C_6$ после отпуска при 750°C и после 1% деформации. С увеличением степени деформации до 5,75% эволюция частиц сочетает в себе два процесса: выделение новых мелких частиц размером менее 30 нм и укрупнение ранее выделившихся частиц со смещением общего пика с 50-100 нм до 100-150 нм. Из рис. 5.7 и 5.11(б и г) видно, что преобладающим процессом после установившейся и в процессе третичной стадии является укрупнение уже существующих частиц, в связи с чем средний размер частиц увеличивается с 87 нм до 115 нм. С увеличением степени деформации более 6% и до разрушения обнаружено дополнительное выделение большого количества мелких карбидов $M_{23}C_6$ с размером менее 50 нм (~20% от общего числа частиц), причем те частицы, которые присутствовали в структуре ранее (рис. 5.9в), укрупнились от 80 -до 350 нм, что вызывает образование бимодального распределения частиц $M_{23}C_6$ с пиками в интервале 30-70 нм и 100-120 нм.

Укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ сопровождается ростом субзерен (рис. 5.7) в обеих сталях.

Карбонитриды МХ. В обеих сталях значительный рост V-обогащенных и Nb-обогащенных частиц наблюдается только после установившейся стадии ползучести. V-обогащенные частицы укрупняются от 20 нм (отпущенное состояние) до 50 нм в обеих сталях; Nb-обогащенные частицы укрупняются с 40 нм (отпущенное состояние) до 55 нм в стали 10X9K3B2MФБР и сохраняют свой размер (40 нм) в стали 10X9K3B3MФБР. Отметим, что дальнейшего увеличения роста карбонитридов МХ в процессе ползучести при 140 МПа в обеих

сталей (рис. 5.7) не наблюдается, что свидетельствует о высоком сопротивлении к укрупнению частиц карбонитридов МХ в процессе ползучести.

В таблицах 12 и 13 представлены эволюции структурных параметров в процессе испытания на ползучесть при 650°C под приложенным напряжением 140 МПа в сталях 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР, соответственно.

Таблица 14

Эволюция структурных параметров в стали 10Х9К3В2МФБР в процессе испытания на ползучесть при T=650°C и напряжении 140 МПа

Степень деформации, %	0	1	4	5,5	12
Время, ч	0	108	1165	1482	1828
D реек, мкм	0,38	0,43	0,54	0,75	0,93
D субзерен, мкм	0,50	0,55	0,70	1,45	1,45
Плотность дислокаций, м ⁻²	2×10 ¹⁴	1,5×10 ¹⁴	1,2×10 ¹⁴	0,7×10 ¹⁴	0,2×10 ¹⁴
Средний размер M ₂₃ C ₆ , нм	90	120	120	150	185
Средний размер VX, нм	20	50	50	50	55
Средний размер NbX, нм	40	55	55	60	65
Средний размер фаз Лавеса, нм	-	200	200	200	245

Таблица 15

Эволюция структурных параметров в стали 10Х9К3В3МФБР в процессе испытания на ползучесть при T=650°C и напряжении 140 МПа

Степень деформации, %	0	1	3	5,75	12
Время, ч	0	217	1876	2202	3489
D реек, мкм	0,38	0,67	0,65	0,63	0,61
D субзерен, мкм	-	0,34	0,54	0,55	0,69
Плотность дислокаций, м ⁻²	2×10 ¹⁴	2×10 ¹⁴	1,3×10 ¹⁴	1×10 ¹⁴	1×10 ¹⁴
Средний размер M ₂₃ C ₆ , нм	90	87	103	115	113
Средний размер VX, нм	20	50	45	56	54
Средний размер NbX, нм	40	40	40	40	40
Средний размер фаз Лавеса, нм	90	130	121	126	130

5.2 Обсуждение результатов

5.2.1 Динамический возврат и полигонизация при ползучести

В условиях ползучести реечная структура троостомартенсита подвергается высоким температурам и пластической деформации, что вызывает динамический возврат и полигонизацию структуры. Динамический возврат и полигонизация существенно снижают

прочность мартенситных сталей при ползучести вследствие эволюции хорошо развитой субзеренной структуры, которая замещает речную структуру троостомартенсита.

Как проиллюстрировано на рис. 5.12, динамический возврат не простое одиночное микроструктурное изменение, а череда событий. В процессе динамического возврата запасенная энергия материала снижается за счет движения дислокаций. Существует два преимущественных процесса: аннигиляция дислокаций противоположного знака и перестройка в низкоэнергетические конфигурации. Оба процесса достигаются за счет скольжения, переползания и поперечного скольжения дислокаций [129].

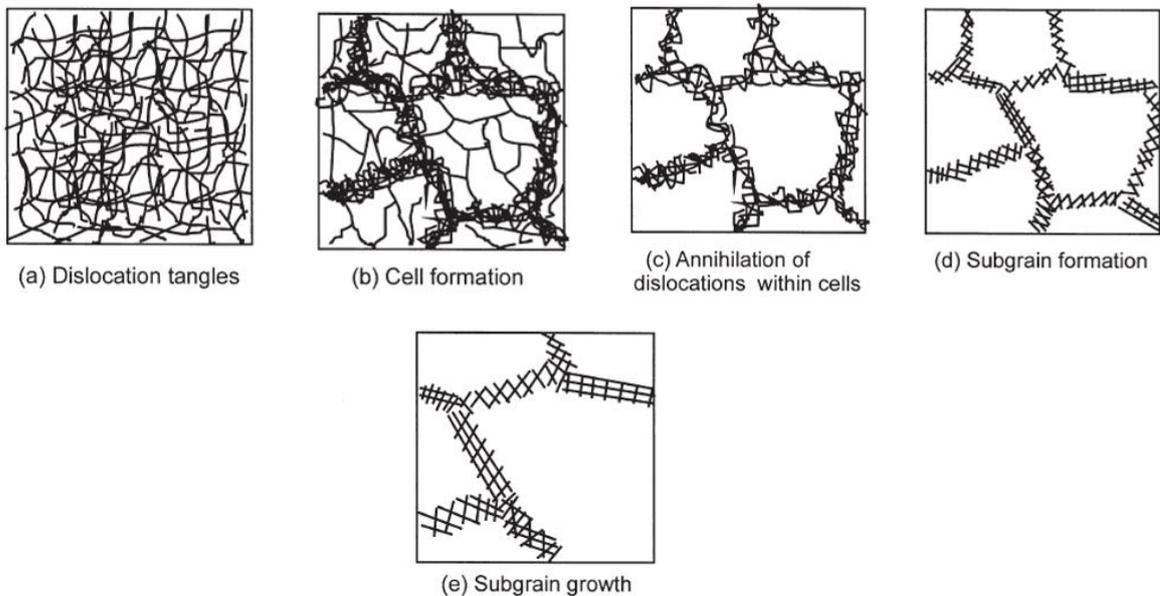


Рисунок 5.12. Схематическое развитие процесса возврата в сильнодеформированном материале: (а) дислокационные сплетения, (б) образование ячеек, (в) аннигиляция дислокаций внутри ячеек, (г) образование субзерен, (д) рост субзерен [129]

Как известно, такие элементы замещения как вольфрам, молибден, кобальт могут замедлить процесс возврата и полигонизации из-за замедления скорости диффузионно-контролируемых процессов. Однако, в отличие от кобальта, вольфрам и молибден имеют ограниченную растворимость в твердом растворе и, как следствие, выделяются в форме частиц фазы Лавеса. Таким образом, позитивное влияние вольфрама и молибдена кратковременно, пока избыток вольфрама и молибдена находятся в твердом растворе (рис. 5.2б и г).

Развитие динамического возврата и полигонизации в сталях типа Р92 в процессе ползучести определяется балансом между движущими и сдерживающими силами. Движущими силами динамического возврата и полигонизации являются снижение плотности дислокаций и плотности мало-угловых границ [129]. Перестройка дислокаций в дислокационных границах пакетов троостомартенсита уменьшает до почти полного исчезновения их дальнедействующие

поля упругих напряжений. Подвижность дислокационных субграниц существенно увеличивается [133]. Миграция малоугловых границ приводит к образованию субструктуры горячей деформации.

Итак, движущая сила $P_{\text{дисл}}$ для полигонизации от разницы в плотности дислокаций между соседними рейками/субзернами описывается уравнением:

$$P_{\text{дисл}} = 0,5Gb^2\Delta\rho \quad (5.1)$$

где G – модуль сдвига при 650°C, b – вектор Бюргера, $\Delta\rho$ – разница в плотности дислокаций между соседними зёрнами, обычно принимается как $(\rho_1 - \rho_0)$, где ρ_0 и ρ_1 – текущая и исходная плотность дислокаций.

Движущая сила $P_{2\text{МВГ}}$ возникает вследствие неоднородности плотности малоугловых границ в материале за счет трансформации реечных границ, имеющих дальнедействующие поля упругих напряжений, в субзеренные границы, которые не имеют дальнедействующих полей упругих напряжений, или они минимальны [129,193].

$$P_{2\text{МВГ}} = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2\gamma}{\alpha D} \quad (5.2)$$

где r – радиус кривизны субзерен (мкм), который пропорционален размеру субзерна/зерна D через коэффициент пропорциональности α , γ – поверхностная энергия (Дж/м²).

Зинеровские силы являются основными сдерживающими силами. Сдерживающие силы возникают от дисперсии карбидов $M_{23}C_6$, расположенных по границам ИАЗ/реек/субзерен, МХ карбонитридов, равномерно расположенных по объему матрицы, и частиц фазы Лавеса, которые выделяются в процессе ползучести. Расчет сдерживающих миграцию границ ИАЗ/реек/субзерен сил Зинера, аналогичный расчету, проведенному в разделе 4.2.4, в процессе ползучести при $T=650^\circ\text{C}$ под приложенным напряжением 140 МПа показывает вклад частиц вторых фаз на каждой стадии ползучести для сталей 10Х9К3В2МФБР и 10Х9К3В3МФБР. Методика расчета аналогична ранее описанным вычислениям в главах 1 и 4 (формулы 1.13, 1.15 и 4.10-4.16).

Отметим, что после отпуска при 750°C плотности частиц по границам ИАЗ/реек/субзерен в обеих изучаемых сталях приблизительно одинаковы и составляют $\sim 5,6 \text{ мкм}^{-1}$, несмотря на то что в стали 10Х9К3В3МФБР наблюдается выделение двух дополнительных фаз после отпуска (см. главу 3): фазы Лавеса и карбидов M_6C .

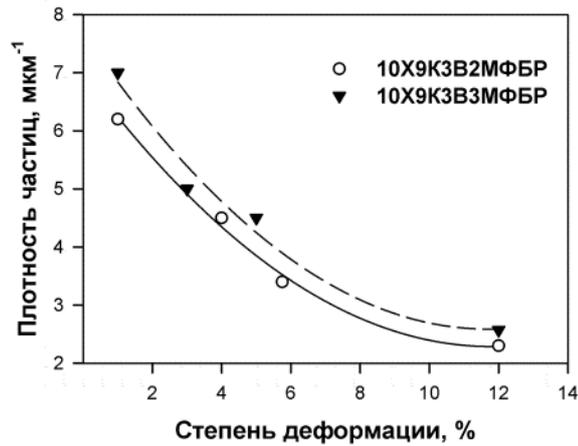


Рисунок 5.13. Изменение плотности частиц на единицу длины границ в сталях 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР с увеличением степени деформации в процессе ползучести при 650°C под приложенным напряжением 140 МПа

Суммарная плотность частиц карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса, расположенных по границам ИАЗ/реек/субзерен, в обеих сталях снижается с увеличением степени деформации. Отметим, что плотность частиц по границам в стали 10X9K3B3MФБР на протяжении всего испытания на длительную прочность немного выше, чем в стали с 2%W. Снижение плотности частиц связано с их укрупнением; и даже выделение новых мелких частиц (рис. 5.8-5.11) не компенсирует укрупнения уже существующих.

В соответствии со снижением плотности частиц по границам, сдерживающие силы от частиц, расположенных по границам, снижаются. Изменения сдерживающих сил Зинера в обеих сталях представлены в таблицах 14 и 15 и на рис. 5.14. Погрешность не превышает 10% от абсолютной величины.

Таблица 16

Сдерживающие силы от частиц, расположенных по границам ИАЗ/реек/субзерен и равномерно распределенных по объему матрицы в стали 10X9K3B2MФБР

Степень деформации, %	Сдерживающие силы, МПа			ΣР, МПа
	$M_{23}C_6$	<i>Laves</i>	<i>MX</i>	
1%	0,11	0,04	0,02	0,15
4%	0,08	0,025	0,02	0,14
5%	0,05	0,028	0,02	0,075
12%	0,04	0,02	0,02	0,06

Сдерживающие силы от частиц, расположенных по границам ИАЗ/реек/субзерен P_b и равномерно распределенных по объему матрицы P_z в стали 10Х9К3В3МФБР

Степень деформации, %	Сдерживающие силы, P_b и P_z , МПа			$\Sigma P_{\text{горьм}}$, МПа
	$M_{23}C_6$	Laves	MX	
1%	0,13	0,09	0,03	0,22
3%	0,08	0,08	0,03	0,16
5,75%	0,07	0,09	0,03	0,16
12%	0,04	0,04	0,03	0,08

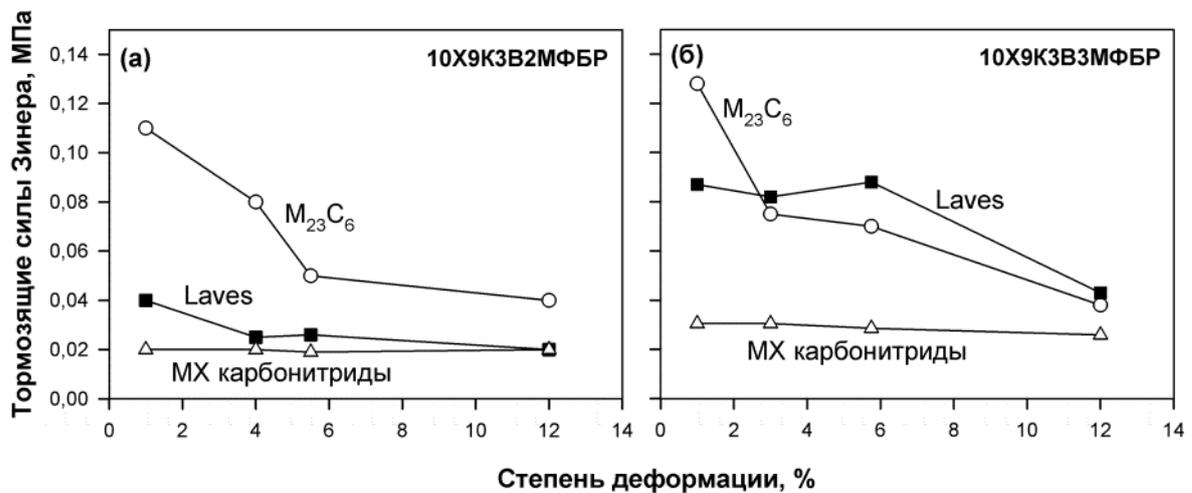


Рисунок 5.14. Снижение сдерживающих сил Зинера от частиц вторых фаз в процессе ползучести при напряжении 140 МПа (650°С) в сталях 10Х9К3В2МФБР (а) и 10Х9К3В3МФБР (б)

Отметим, что изменения сдерживающих сил в сталях с разным содержанием вольфрама существенно отличаются друг от друга.

В стали 10Х9К3В2МФБР сдерживающие силы от карбидов $M_{23}C_6$ самые высокие на всех стадиях ползучести. При увеличении степени деформации сдерживающая сила карбидов $M_{23}C_6$ постепенно уменьшается, что связано с отрывом границ зерен/реек от частиц вторых фаз и с увеличением размеров карбидов $M_{23}C_6$ в процессе ползучести. Укрупнение карбидов на третичной стадии связано с достижением вольфрама равновесного значения в твердом растворе (рис. 5.2б). Сдерживающие силы от частиц фазы Лавеса плавно уменьшаются на первой стадии ползучести и сохраняют свой уровень постоянным на протяжении последующих стадий ползучести. Относительно быстрое укрупнение частиц вторых фаз на границах во время стадии ускоренного разрушения приводит к уменьшению полной сдерживающей силы. Отметим, что величина полной (суммарной) сдерживающей силы в стадии третичной ползучести и после разрушения приблизительно равны и составляют 0,09 МПа.

Обратная ситуация наблюдается в стали 10X9K3B3MФБР. Сдерживающие силы от карбидов $M_{23}C_6$ самые высокие только в процессе первичной стадии. Укрупнение карбидов с 90 нм до 100 нм приводит к снижению сдерживающей силы от них. Начиная с вторичной стадии и вплоть до разрушения, сдерживающая сила от частиц фазы Лавеса сопоставима или превосходит сдерживающие силы от карбидов $M_{23}C_6$. Это связано с высокой объемной долей частиц фазы Лавеса, которая выделяется после установившейся стадии, а также со стабилизацией среднего размера частиц фазы Лавеса за счет непрерывного выделения большого количества мелких частиц (рис.5.9) до 100 нм на первых 2-ух стадиях ползучести без существенного роста крупных частиц. Полная сдерживающая сила от всех частиц снижается с 0,19 МПа после установившейся и третичной стадии до 0,11 МПа при разрушении образца.

Сдерживающие силы от карбонитридов MX в обеих сталях в процессе ползучести практически не изменяются, что связано с высоким сопротивлением к укрупнению этих частиц в процессе ползучести. Отметим, что повышение вольфрама в стали с 2 до 3% приводит к увеличению сдерживающих сил Зинера от равномерно распределенных по объему матрицы частиц за счет меньшего размера карбонитридов MX в стали 10X9K3B3MФБР.

Оценка сил, сдерживающих миграцию границ во время деформации, показала, что значительный вклад в стабильность мартенситной структуры вносят частицы, выделенные по границам зерен и реек, которые подавляют их миграцию и развитие полигонизации. Мелкие частицы вторых фаз, «густо» расположенные по границам, препятствуют перестройке дислокационных границ реечной структуры троостомартенсита в субзеренные. С другой стороны, частицы VX и NbX , расположенные внутри реек/субзерен, не могут предотвратить такую трансформацию, однако, они способны препятствовать переползанию и «перестройке» свободных дислокаций в устойчивые конфигурации. Также важно отметить, что частицы фазы Лавеса также могут вносить существенный вклад в сдерживающие силы, если частицы мелкие и их объемная доля высокая.

Оценим максимальный размер субзерен $D_{\text{де-торм}}$, исходя из баланса движущих и сдерживающих миграцию границ сил. Как было показано ранее, потеря сопротивляемости ползучести сталей этого типа связана с развитием в них динамической полигонизации, а не динамической рекристаллизации [193]. Как было описано в разделах 4.2.1 и 4.2.4, величина сдерживающих сил Зинера от частиц, расположенных по границам ИАЗ/реек/субзерен и внутри ферритной матрицы, влияет на протекание процессов возврата и полигонизации в сталях. Так, ранее было обнаружено (раздел 4.2.4), что при снижении сдерживающих сил Зинера до критической величины и ниже ($\sim 0,12$ МПа) идет развитие процессов полигонизации с полной

трансформацией реечной структуры троостомартенсита в хорошо развитую отожженную субзеренную структуру.

$$P_{1дискл} + P_{2МУГ} = P_{bM23C6} + P_{bLaves} + P_{zMK} \quad (5.3)$$

$$\frac{2\gamma}{\alpha D} = \sum P_{\text{торм}} - 0.5Gb^2\Delta\rho \quad (5.4)$$

где $\sum P_{\text{торм}}$ – суммарная сдерживающая сила от всех частиц.

$$D_{\text{дв-торм}} = \frac{2\gamma}{\alpha(\sum P_{\text{торм}} - 0.5Gb^2\Delta\rho)} \quad (5.5)$$

где $\alpha=4$ [194]. При этом $\Delta\rho$ будем считать как разницу плотности дислокаций между текущим состоянием и предыдущим. Например, при неустановившейся стадии $\Delta\rho = \rho_i - \rho_0$, где ρ_i и ρ_0 – это плотность дислокаций при неустановившейся стадии и в отпущенном состоянии, соответственно; при установившейся стадии $\Delta\rho = \rho_{ii} - \rho_i$, где ρ_{ii} и ρ_i – это плотность дислокаций при установившейся стадии и неустановившейся стадии, соответственно, и т.д.

Размер субзерен, рассчитанный по формуле 5.5, сильно превышает экспериментально измеренные размеры субзерен в стали 10X9K3B2MФБР в третичной стадии и после разрушения и в стали 10X9K3B3MФБР на установившейся стадии (табл. 16), что связано с оценкой движущей силы от разницы в плотности дислокаций между соседними рейками/субзернами, рассчитанной по формуле 5.1.

Таблица 18

Рассчитанные и экспериментальные значения размера субзерна в изучаемых сталях в процессе ползучести (650°C, 140 МПа)

Стадия ползучести	10X9K3B2MФБР		10X9K3B3MФБР	
	$D_{\text{дв-торм}}$, мкм (по ф-ле 5.5)	$D_{\text{субзерен}}$, мкм (эксперимент. значение)	$D_{\text{дв-торм}}$, мкм (по ф-ле 5.5)	$D_{\text{субзерен}}$, мкм (эксперимент. значение)
Первичная	0,96	0,55	0,34	0,34
Вторичная	0,96	0,70	1,28	0,54
Третичная	15,3	1,45	0,55	0,55
Разрушение	7,6	1,45	0,70	0,69

С другой стороны, если не учитывать движущую силу от разности плотности дислокаций, то формула 5.5 примет следующий вид:

$$D_{\text{дв-торм}} = \frac{2\gamma}{\alpha \Sigma_i \rho_i} \quad (5.6)$$

Из уравнения 5.6 видно, что сдерживающие силы определяют максимальный размер субзерна $D_{\text{дв-торм}}$, который может быть достигнут при динамической полигонизации в процессе ползучести при $T=650^\circ\text{C}$. Чем выше уровень сдерживающих сил, тем мельче субзеренная структура будет формироваться. Полученные рассчитанные размеры субзерен в изучаемых сталях в сравнении с экспериментальными результатами представлены в таблице 17. Таким образом, для предотвращения развития динамической полигонизации следует повышать устойчивость к укрупнению частиц, расположенных по границам субзерен и рек.

Таблица 19

Рассчитанные и экспериментальные значения размера субзерна в изучаемых сталях в процессе ползучести (650°C , 140 МПа)

Стадия ползучести	10X9K3B2MФБР		10X9K3B3MФБР	
	$D_{\text{дв-торм}}$, мкм (по ф-ле 5.6)	$D_{\text{субзерен}}$, мкм (эксперимент. значение)	$D_{\text{дв-торм}}$, мкм (по ф-ле 5.6)	$D_{\text{субзерен}}$, мкм (эксперимент. значение)
Первичная	0,45	0,55	0,31	0,34
Вторичная	0,59	0,70	0,40	0,54
Третичная	0,80	1,45	0,40	0,55
Разрушение	0,96	1,45	0,70	0,69

Из табл. 17 видно, что в стали 10X9K3B2MФБР экспериментальный размер субзерен сопоставим с равновесным размером $D_{\text{дв-торм}}$, обусловленным балансом между движущими и сдерживающими силами, в процессе первичной и вторичной ползучести, что свидетельствует о равновесии между движущими силами от неоднородности распределения плотности малоугловых границ и сдерживающими силами от частиц вторых фаз. Однако, рассчитанный по формуле 5.6 размер субзерен в третичной стадии и после разрушения существенно ниже экспериментального размера. Это позволяет предположить, что на первых двух стадиях движущей силы от разности плотности дислокаций в соседних зернах не возникает. Снижение плотности дислокаций в 1,5-2 раза, скорее всего, осуществляется за счет взаимной аннигиляции дислокаций противоположных знаков, что является процессом равномерным по всему объему

материала, из-за чего разница в плотности дислокаций в соседних зернах $\Delta\rho=0$. Однако, в третичной стадии пренебрегать движущей силой от разности плотности дислокаций в соседних зернах не корректно, хотя из табл. 16 видно, что при учете полной движущей силы от плотности дислокаций размер субзерна $D_{\text{дв-торм}}$ намного превышает экспериментально измеренные значения. Поэтому предположим, что в процессе третичной ползучести четвертая часть дислокаций взаимно аннигилирует равномерно по объему материала, а оставшаяся часть участвует в создании движущей силы P_I . Таким образом, движущая сила от плотности дислокаций в стали 10X9K3B2MФБР представлена в табл. 18.

Таблица 20

Рассчитанные и экспериментальные значения размера субзерна в изучаемых сталях в процессе ползучести (650°C, 140 МПа)

Стадия ползучести	10X9K3B2MФБР			10X9K3B3MФБР		
	$P_{I\text{дисл}}$, МПа	$D_{\text{дв-торм}}$, мкм с учетом част. $P_{I\text{дисл}}$	$D_{\text{субзерен}}$, мкм эксперимент. значение)	$P_{I\text{дисл}}$, МПа	$D_{\text{дв-торм}}$, мкм (с учетом част. $P_{I\text{дисл}}$)	$D_{\text{субзерен}}$, мкм эксперимент. значение)
Первичная	0	0,55	0,55	0	0,31	0,34
Вторичная	0	0,70	0,70	0,045	0,53	0,54
Третичная	0,045	1,70	1,45	0,045	0,53	0,55
Разрушение	0,045	1,70	1,45	0	0,70	0,69

Из табл. 18 видно, что экспериментальный размер субзерен в стали 10X9K3B2MФБР сопоставим с рассчитанным $D_{\text{дв-торм}}$ размером, предполагая, что на первых двух стадиях движущая сила от дислокаций в соседних зернах отсутствует в связи с равномерной аннигиляцией дислокаций противоположных знаков, а в процессе третичной ползучести только часть дислокаций участвует в создании движущей силы из-за разницы в плотности дислокаций в соседних зернах.

В стали 10X9K3B3MФБР на первичной стадии ползучести экспериментальный размер субзерен сопоставим с рассчитанными значениями $D_{\text{дв-торм}}$ по формуле 5.6, в то время как на установившейся и ускоренной стадиях ползучести экспериментальный размер превышает рассчитанные значения $D_{\text{дв-торм}}$ по формуле 5.6 (табл. 17). Аналогично выше сказанным предположениям была рассчитана движущая сила от разницы в плотности дислокаций в соседних зернах (табл. 18). Из табл. 18 видно, что экспериментальный размер субзерен в стали 10X9K3B3MФБР сопоставим с рассчитанным $D_{\text{дв-торм}}$ размером, предполагая, что на первой стадии ползучести движущая сила от дислокаций в соседних зернах отсутствует в связи с равномерной аннигиляцией дислокаций противоположных знаков, а в процессе установившейся и третичной стадий ползучести только часть дислокаций участвует в создании

движущей силы из-за разницы в плотности дислокаций в соседних зернах. Отметим, что экспериментальный размер субзерен после разрушения сопоставим с рассчитанным размером субзерна $D_{\text{дв-торм}}$ по форм. 5.5 и 5.6, поскольку движущая сила от плотности дислокаций $=0$, после третичной стадии ползучести и после разрушения плотность дислокаций совпадает (табл. 13).

Более мелкий размер субзерен в стали 10X9K3B3MФБР по сравнению со сталью с 2%W обуславливается высокими сдерживающими силами. Высокая объемная доля частиц фазы Лавеса в сочетании с мелким размером, дает значительный вклад в сдерживающие миграцию границ силы Зинера и позволяет сдерживать трансформацию реечных границ в субзеренные даже при значительном снижении сдерживающих сил от карбидов $M_{23}C_6$. Однако, даже после разрушения стали 10X9K3B3MФБР уровень суммарных сдерживающих сил от частиц вторых фаз достаточно высок $\sim 0,11$ МПа.

Одновременно, равновесный размер субзерна D_{∞} зависит от величины приложенного напряжения и определяется по формуле 4.4 (раздел 4.2.2).

$$D_{\infty} = \frac{Gb}{\sigma}$$

где D_{∞} – размер зерна, G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, σ – приложенное напряжение.

Таблица 21

Рассчитанные и экспериментальные значения размера реек/субзерна в изучаемых сталях в процессе ползучести (650°C, 140 МПа)

Стадия ползучести	10X9K3B2MФБР			10X9K3B3MФБР		
	$D_{\text{дв-торм}}$, МКМ (с учетом част. $P_{\text{дисл}}$)	D_{∞} , МКМ (по ф-ле 4.4)	$D_{\text{субзерен}}$, МКМ (эксперимент. значение)	$D_{\text{дв-торм}}$, МКМ (с учетом част. $P_{\text{дисл}}$)	D_{∞} , МКМ (по ф-ле 4.4)	$D_{\text{субзерен}}$, МКМ (эксперимент. значение)
Первичная	0,55	1,1	0,55	0,31	1,1	0,34
Вторичная	0,70		0,70	0,53		0,54
Третичная	1,70		1,45	0,53		0,55
Разрушение	1,70		1,45	0,70		0,69

Из таблицы 19 видно, что экспериментальный размер субзерен в стали 10X9K3B2MФБР на третичной стадии и после разрушения достигает максимального равновесного значения D_{∞} , обусловленного пластической деформацией. При этом максимальное равновесное значение D_{∞} , обусловленного пластической деформацией, совпадает с равновесным значением $D_{\text{дв-торм}}$,

обусловленным балансом между движущими и сдерживающими силами. С другой стороны, в структуре стали 10X9K3B2MФБР после разрушения присутствуют элементы речной структуры, что говорит о том что несмотря на формирование равновесной субзеренной структуры, повышенная энергия присутствует в структуре стали. Рост субзерен до равновесного значения D_{∞} обусловлен снижением полной сдерживающей силы от частиц вторых фаз ниже критического значения (0,08 МПа) [192] (табл. 14), что, как было описано в разделе 4.2.4, приводит к трансформации речной структуры в субзеренную.

С другой стороны, экспериментальные размеры субзерен и реек даже после разрушения стали 10X9K3B3MФБР через 3489 ч остаются ниже, чем равновесное значение субзерен D_{∞} , 1,1 мкм, обусловленное пластической деформацией. Максимальное равновесное значение D_{∞} , обусловленного пластической деформацией, в 2 раза превышает равновесное значение $D_{\text{дв-торм}}$, обусловленным балансом между движущими и сдерживающими силами, что свидетельствует о том, что сдерживающие силы от частиц, расположенных по границам структурных элементов, определяют размер субзерен, пока превышают или сопоставимы с критическим значением сдерживающих сил от частиц ~0,12 МПа. Смесь речной структуры троостомартенсита и субзеренной структуры обладает повышенной внутренней энергией из-за присутствия полей упругих напряжений от речных неупорядоченных дислокационных границ. Это позволяет сделать вывод, что образование 100% субзеренной структуры приводит к разупрочнению стали, но не является основной причиной разрушения 9%Сг мартенситных сталей при приложенных напряжениях ниже предела текучести.

Таким образом, увеличение содержания вольфрама в стали с 2 до 3% приводит замедлению развития процессов динамической полигонизации в процессе ползучести из-за сохранения уровня суммарных сдерживающих сил, сопоставимым с критическим значением.

5.2.2 Влияние вольфрама на разупрочнение сталей в процессе ползучести

Увеличение содержания вольфрама с 2 до 3% повышает сопротивление ползучести стали при $T=650^{\circ}\text{C}$ под напряжением 140 МПа вследствие замедления трансформации речной структуры троостомартенсита в субзеренную полигонизованную структуру. В стали 10X9K3B2MФБР все три причины разупрочнения, представленные на рис. 5.15, присутствуют, в то время как в стали 10X9K3B3MФБР разупрочнения стали из-за образования 100% субзеренной структуры не возникает, что ведет к увеличению времени до разрушения с 1828 ч до 3489 ч. Однако, повышенная прочность стали 10X9K3B3MФБР обусловлена не только высоким твердорастворным упрочнением за счет высокого содержания $\Sigma(W+Mo)$ в твердом

растворе, но и за счет незначительного укрупнения частиц карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса в третичной стадии ползучести. Как известно, существует корреляция между укрупнением карбидов $M_{23}C_6$ и ростом субзерен. При исследовании отпущенных 9Cr мартенситных сталей в работах [69, 80] было показано, что миграция границ реек/блоков тесно связана с наступлением ускоренной стадии, и что укрупнение блоков или реек в связи с миграцией границ вместе с абсорбцией свободных дислокацией – важные процессы в ускоренной ползучести. Укрупнение микроструктуры ведет к снижению сопротивления ползучести, вызывая увеличение скорости ползучести в третичной стадии, что ограничивает время жизни стали в условиях ползучести.

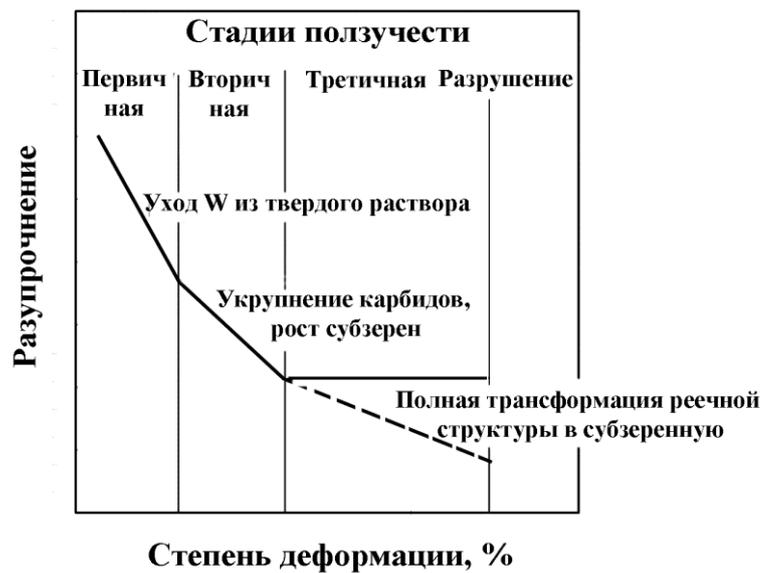


Рисунок 5.15. Схематическое описание, показывающее различные структурные изменения, которые приводят к разупрочнению изучаемых сталей.

Выделение частиц фазы Лавеса сопровождается уходом вольфрама из твердого раствора на первичной стадии ползучести в обеих сталях, что приводит к незначительному разупрочнению изучаемых сталей на 10 единиц твердости HV. Отметим, что упрочнение стали из-за дисперсионного твердения за счет выделения мелких частиц фазы Лавеса по границам ИАЗ и реек не перекрывает разупрочнения твердого раствора.

Увеличение скорости диффузионно-контролируемых процессов ведет к укрупнению карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов MX, что снижает сдерживающие силы от этих частиц (рис. 5.14). Отметим, что в обеих сталях даже незначительные укрупнения карбидов $M_{23}C_6$ приводят к увеличению размеров субзерен. В целом, на первых двух стадиях ползучести поведение сталей одинаково из-за того, что структурные изменения, происходящие в изучаемых сталях,

идентичны: формируются субзерна, что сопровождается снижением плотности дислокаций, частицы вторых фаз укрупняются.

Однако, структурные изменения, происходящие в процессе третичной стадии ползучести, в сталях с различным содержанием вольфрама значительно различаются. В обеих изучаемых сталях, несмотря на то что укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса имеет место при переходе от неустановившейся к третичной стадии ползучести в стали с 3% вольфрама и в процессе третичной стадии ползучести в стали с 2% вольфрама, высокое значение плотности частиц по границам сохраняется $\sim 2 \text{ мкм}^{-1}$. При этом в стали 10X9K3B2MФБР речная структура троостомартенсита полностью трансформируется в субзеренную структуру, в то время как в стали 10X9K3B3MФБР речная структура троостомартенсита только частично трансформируется в субзеренную структуру. Это коррелирует с падением твердости для стали 10X9K3B2MФБР (рис. 5.2а) и отсутствием изменений в показателе твердости для стали с 3% вольфрама (рис. 5.2в) в третичной стадии ползучести. Отсутствие изменений в показателе твердости для стали с 3% вольфрама (рис. 5.2в) свидетельствует о том, что образование субзерен в этой стали происходит в течение первых двух стадий ползучести, в процессе третичной стадии ползучести наблюдается только незначительный рост субзерен. В стали 10X9K3B3MФБР отсутствие полной трансформации речной структуры в субзеренную вызывает одну ярко выраженную зону в третичной стадии ползучести на кривой скорости деформации от степени деформации (рис. 5.1), в отличие от стали с 2% вольфрама, в которой третичная стадия ползучести условно подразделяется на две зоны: медленного и ускоренного роста скорости деформации со степенью деформации. Отметим, что частицы фазы Лавеса в стали 10X9K3B3MФБР, также как и карбиды $M_{23}C_6$, эффективно стабилизируют речную структуру троостомартенсита в течение 3 489 час испытания на длительную прочность при 650°C вследствие своего маленького размера и высокой объемной доли.

5.3 Краткие выводы по Главе 5

Эволюция микроструктуры изучаемых сталей с различным содержанием вольфрама (2 и 3%) после испытания на длительную прочность при $T=650^\circ\text{C}$ под приложенным напряжением 140 МПа была исследована. Основные результаты могут быть представлены как:

1) Увеличение содержания вольфрама с 2 до 3% в 3%Со мартенситных сталей приводит к увеличению времени до разрушения с 1828 ч до 3489 ч при испытании на длительную прочность.

2) Основными причинами разупрочнения обеих сталей в первичной стадии ползучести является уход избыточного вольфрама из твердого раствора до 1,2-1,3 вес.%, что приводит к падению твердости на 15 единиц HV.

3) Структурные изменения в обеих изучаемых сталях связаны с ростом мартенситных реек и субзерен. Средние размеры реек и субзерен снижаются с 0,93 до 0,61 мкм и с 1,45 до 0,69 мкм с увеличением содержания вольфрама от 2 до 3%, соответственно. Трансформация реечных границ в субзеренные с формированием полигонизованной субзеренной структуры является причиной разупрочнения в третичной стадии ползучести.

4) Рост реек и субзерен сопровождается укрупнением частиц карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса. В стали с 3%W укрупнение частиц карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса незначительно и составляет 113 нм и 130 нм, соответственно. Напротив, в стали с 2% вольфрама рост частиц значителен. В процессе ползучести частицы карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса достигают 185 нм и 245 нм, соответственно. Карбонитриды MX в обеих изучаемых сталях укрупняются незначительно по сравнению с отпущенным состоянием.

5) В стали с 2% вольфрама, карбиды $M_{23}C_6$ играют важную роль в стабилизации реечной структуры троостомартенсита. Сдерживающие силы, вызываемые этими частицами, приблизительно в 2 и 4 раза выше, чем от частиц фазы Лавеса и карбонитридов MX, соответственно, в процессе ползучести до 4%. Переход к третичной ползучести коррелирует с укрупнением карбидов $M_{23}C_6$ и отрывом границ реек и субзерен от «цепочек» карбидов $M_{23}C_6$, что привело к снижению сдерживающих сил от этих частиц.

6) В стали 3% вольфрама, частицы фазы Лавеса, наряду с карбидами $M_{23}C_6$, эффективно стабилизируют реечную структуру троостомартенсита в течение 3 489 час испытания на длительную прочность при 650°C вследствие своего маленького размера и высокой объемной доли. Сдерживающая сила, вызываемая частицами фазы Лавеса, сопоставимы со сдерживающими силами от карбидов $M_{23}C_6$ и в 3 раза выше, чем от карбонитридов MX.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Установлено, что увеличение содержания W в стали с 2 до 3% дополняет последовательность фазовых превращений (мартенсит→ M_3C → $M_{23}C_6$ пленки→ $M_{23}C_6$ круглой формы) выделением двух W-обогащенных фаз (M_6C +фаза Лавеса) при среднетемпературном отпуске из-за формирования сегрегаций W в окрестностях границ ИАЗ и рек. Причиной отпускной хрупкости при 525°C изучаемых сталей является распад остаточного аустенита с образованием пленочного карбида $M_{23}C_6$ по границам ИАЗ и рек. Увеличение содержания W с 2% до 3% приводит к расширению температурного интервала отпускной хрупкости вплоть до 650°C из-за образования сегрегаций W по границам, что затормаживает процесс трансформации тонких пленок карбидов $M_{23}C_6$ в глобулярные частицы.

2 Установлено, что повышение содержания W с 2% до 3 вес.% обеспечивает существенный прирост длительной прочности при кратковременной ползучести, в то время как длительная прочность при 650°C на базе 10^5 ч, полученная с использованием параметра Ларсена-Миллера, одинакова для обеих сталей и составляет 85 МПа, что на 20% выше, чем для стали Р92. Перелом на кривой зависимости «приложенное напряжение – время до разрушения» обусловлен обеднением твердого раствора вольфрамом до величины его равновесного содержания при температуре испытания и не имеет отношения к образованию частиц Z-фазы.

3 Существенный прирост длительной прочности в стали с 3%W вызван неполной полигонизацией структуры троостомартенсита, замедлением процесса формирования Z-фазы и стабилизацией размера частиц фазы Лавеса из-за повышенного содержания W в твердом растворе. Стабилизация размера частиц фазы Лавеса сохраняется до тех пор, пока величина молибденового эквивалента в твердом растворе превышает 1 вес.%. Укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса снижает сдерживающие силы ниже критического значения 0,12 МПа, что провоцирует частичную трансформацию речной структуры троостомартенсита в субзеренную структуру.

4 Основной причиной разупрочнения обеих сталей на первичной стадии ползучести является уход избыточного содержания W из твердого раствора до 1,2-1,3 вес.%. Рост рек и субзерен сопровождается укрупнением частиц карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса. Трансформация речных границ в субзеренные с формированием полигонизованной субзеренной структуры является причиной разупрочнения на третичной стадии ползучести. В стали с 3% W, частицы фазы Лавеса, наряду с карбидами $M_{23}C_6$, эффективно стабилизируют речную структуру

троостомартенсита при ползучести при 650°C вследствие своего малого размера и высокой объемной доли.

5 На основании проведенных исследований установлено, что для кобальт-содержащей стали следующего химического состава (в вес.%): С от 0,08% до 0,12%; Сг от 8,0% до 9,5%; Со от 2,5% до 3,5%; Мо от 0,3% до 0,7%; V от 0,17% до 0,30%; Nb от 0,04% до 0,06%; N от 0,03% до 0,06%; В от 0,003% до 0,01% оптимальным содержанием W является значение от 1,8% до 2,2%.

С целью обеспечения необходимого уровня служебных свойств металла паропроводных и пароперегревательных труб, на основании исследований по выбору режима термической обработки, приведенного в главе 3, в промышленном производстве рекомендован режим термической обработки, состоящий из нормализации с температуры 1050°C и последующего отпуска при температуре 750°C в течение 3 часов. Данный режим обеспечивает образование троостомартенсита в обеих сталях, что обеспечивает требуемый уровень механических свойств: твердость 220 НВ и ударную вязкость более 60 Дж/см².

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Thomson R.C. Characterization of carbides in steels using atom probe field-ion microscopy / R.C. Thomson // *Materials Characterization*. – 2000. – № 44. – pp. 219 – 233.
- 2) Гольдштейн М. И. Специальные стали / М. И. Гольдштейн, С. В. Грачев, Ю. Г. Векслер – М.: Металлургия, 1985. – с. 408.
- 3) ГОСТ 5632-72. Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. –М. ИПК Издательство стандартов, 1997. – 59 с.
- 4) Руководящие указания. «Свойства сталей и сплавов, применяемых в котлостроении».— Ленинград: ЦКТИ. – 1966. – Вып. 16. – с. 258.
- 5) ПБ10-574-03 «Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов».– Москва: ПИО ОБТ, 2003. – с. 89.
- 6) ПБ10-573-03 «Правила устройства и безопасной эксплуатации трубопроводов». – Москва: ПИО ОБТ, 2003. – с. 62.
- 7) Шешенев М.Ф. Исследование двухфазной 12% хромистой стали в процессе длительной эксплуатации / М.Ф. Шешенев, Л.В. Лагутина и др. // *Материалы конференции «Деформация и разрушение теплоустойчивых сталей».*— М.: ЦНИИчермет. – 1983.
- 8) Борисов В.П. Высокохромистые стали в котлостроении / В.П. Борисов, И.А. Щенкова и др. // *Теплоэнергетика*. – 1990.— № 2. – с. 48-52.
- 9) Зубченко А.С. Марочник сталей и сплавов / А.С. Зубченко— М.: Машиностроение, 2001. – с. 672.
- 10) Скоробогатых В.Н. Жаропрочные хромистые стали для оборудования ТЭС — опыт и перспектива применения / В.Н. Скоробогатых, И.А. Щенкова // *Энергетик*. – 2007. – № 7. – с. 13.
- 11) Скоробогатых В.Н. Перспективы использования хромистых сталей в тепловой энергетике / В.Н. Скоробогатых, И.А. Щенкова, В.П. Борисов // *Теплоэнергетика*. – 1999.—№ 5. – с. 3-10.
- 12) Скоробогатых В.Н. Разработка и освоение материалов для тепловых блоков на суперсверхкритические параметры / В.Н. Скоробогатых, И.А. Щенкова // *Энергонадзор и энергобезопасность*. – 2008. – №1. – с. 56-59.
- 13) Klueh R. L. Elevated-temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors / R. L. Klueh // *Metals and Ceramics Division*. – 2004. – pp. 1–66.

- 14) Masuyama F. Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation / F. Masuyama eds. R. Viswanathan and J. Nutting // The Institute of Materials, London. – 1999. – pp. 33–48.
- 15) Viswanathan R. Materials for ultrasupercritical coal power plants - boiler materials: Part 1 / R. Viswanathan, W. Bakker // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2001. – № 10. – pp. 81-95.
- 16) Viswanathan R. Materials for ultrasupercritical coal power plants - boiler materials: Part 2 / R. Viswanathan, W. Bakker // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2001. – № 10. – pp. 96-101.
- 17) Блюм Р. Новые марки высокотемпературных феррито/мартенситных сталей из США, Японии и Европы. / Р. Блюм и др. // Сборник докладов на международной конференции, посвященной оценке остаточного ресурса и продлению срока службы энергоблоков ТЭС, работающих на органическом топливе.— М.: ВТИ. – 1994. – с. 1-27.
- 18) Blum R. Materials development for boilers and steam turbines operating at 700C / R. Blum, RW. Vanstone // In: Proceedings of the 6th international Charles Parsons turbine conference, Dublin, Ireland. – 2003. – pp. 489 – 510.
- 19) Viswanathan R. US program on materials technology for USC power plants / R. Viswanathan, JF Henry, J. Tanzosh, G. Stanko, J. Shingledecker, B. Vitalis // In: Proceedings on the fourth international conference on advances in materials technology for fossil power plants, Hilton Head Island, South Carolina, USA. – 2004. – pp. 3-19.
- 20) Abe F. Guiding principles for development of advanced ferritic steels for 650C USC boilers / F. Abe, H. Okada, S. Wanikawa, M. Tabuchi, T. Itagaki, K. Kimura, et al. // In: Proceeding on the seventh Liege conference on materials for advanced power engineering 2002, Liege, Belgium. – 2002. – pp. 1397-1406.
- 21) Abe F. Bainitic and martensitic creep-resistant steels / F. Abe // Curr Opin Solid State Mater Sci. – №8. – 2004. – pp. 305-311.
- 22) Abe F. Improvement of creep strength by boron and nano-size nitrides for tempered-martensitic 9Cr-3W-3Co-VNb steel at 650°C / F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike, K. Sawada // In: Proceedings of the sixth international Charles Parsons turbine conference, Dublin, Ireland. – 2003. – pp. 379-396.
- 23) Straub S. Development of microstructure and strengthening in ferritic steel X20 CrMoV121 at 823K / S. Straub, M. Meier, J. Ostermann, W. Blum // VGB Kraftwerkstechnik. – 1993. –№ 73. – pp. 646 – 653.

- 24) Henes D. Microstructure and mechanical properties of metallic high-temperature materials / D. Henes, H. Mohlig, S. Straub, J. Granacher, W. Blum, C. Berger // Weinheim: Wiley – VCH. – 1999. – pp. 179 – 191.
- 25) Hald J. Long-term stability of 9- To 12% Cr steels. Current understanding and future perspectives / J. Hald // VGB PowerTech. – 2004. – 84 (12). – pp. 74-79.
- 26) Barnard S.J. Carbon distribution in a dual phase steel: An atom probe study / S.J. Barnard, G.D.W. Smith, M. Sarikaya, G. Thomas // Scripta Metall. – 1981. – №15. – pp. 387-392.
- 27) Thomson R.C. An atom probe study of carbon distribution in martensite in 2.25Cr1Mo steel / R.C. Thomson, M.K. Miller // Scripta Metall. Materi. – 1995. – № 32. – pp. 149-154.
- 28) Bhadeshia H.K.D.H. Chapter 3: Bainitic ferrite. Bainite in steels / H.K.D.H. Bhadeshia // London: The Institute of Materials. – 2001. – p. 19-25.
- 29) Otsuka K. Shape memory materials / K. Otsuka, CM. Wayman // Cambridge: Cambridge University Press. – 1998. – p. 284.
- 30) Haasen P. Physical Metallurgy / P. Haasen // Cambridge: Cambridge University Press. – 1986. – p.331.
- 31) Pesicka J. The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels / J. Pesicka, R. Kuzel, A. Dronhover, G. Eggeler // Acta Materialia. – 2003. – № 51. – pp. 4847-4862.
- 32) Agamennone R. Evolution of microstructure and deformation resistance in creep of tempered martensitic 9–12%Cr–2%W–5%Co steels / R. Agamennone, W. Blum, C. Gupta, J.K. Chakravarty // Acta Materialia. – 2006. – № 54. – pp. 3003-3014.
- 33) Korcakova L. Quantification of Laves phase particle size in 9CrW steel / L. Korcakova, J. Hald, A.J. Somers Marcel // Materials Characterization. – 2001. – № 47. – pp. 111 – 117.
- 34) Кайбышев Р. О. Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства / Р. О. Кайбышев, В. Н. Скоробогатых, И. А. Щенкова // ФММ. –2010. – Т.105, № 8. – с. 1 – 14.
- 35) Koukal Jar. Development and microstructure of advanced creep resistant ferritic steels / Jar. Koukal // International Journal of Microstructure and Materials Properties. – 2011. – Vol. 6 (1-2). – pp. 122-131.
- 36) Гудремон Э. Специальные стали / Э. Гудремон Пер. с нем. – М.: Металлургия. – 1966. – с. 1274.
- 37) Kaneko K. Characterization of carbides at different boundaries of 9Cr-steel / K. Kaneko, S. Maturama, A. Sadakata, K. Fujita, W.-J. Moon, S. Ozaki, N. Nishimura, Y. Tomokyo // Materials Science and Engineering A. – 2004. –№ 374.– pp 82-89.

- 38) Gutierrez Z. N. Evolution of precipitated phases during prolonged tempering in a 9%Cr1%MoVNb ferritic-martensitic steel: Influence on creep performance / Z. N. Gutierrez // *Materials Science and Engineering A*. – 2011. – № 528. – pp. 4019-4029.
- 39) Gustafson A. Coarsening of precipitates in an advanced creep resistant 9% chromium steel – quantitative microscopy and simulations / A. Gustafson, M. Hattestrand // *Materials Science and Engineering A*. – 2002. – № 333. – pp. 279-286.
- 40) Yin F.-Sh. Nanosized MX precipitates in ultra-low-carbon ferritic/martensitic heat-resistant steels / F.-Sh. Yin, W.-S. Jung // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2009. – vol. 40A. – pp. 302-309.
- 41) Danielsen H. A thermodynamic model of the Z-phase Cr(Nb,V)N / H. Danielsen, J. Hald // *Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry*. – 2007. – № 31. – pp. 505-514.
- 42) Kimura K. Microstructural change and degradation behavior of 9Cr-1Mo-V-Nb steel in the long-term / K. Kimura, H. Kushima, F. Abe, K. Suzuki, S. Kumai, A. Satoh // *Proceedings of the 5th International Charles Parson Conference*, Cambridge, UK. – 2000. – pp. 590-602.
- 43) Abd El-Azim M.E. Microstructural instability of a welded joint in P91 steel during creep at 600°C / M.E. Abd El-Azim, A.M. Nasreldin, G.Zies, A. Klenk // *Materials Science and Technology*. – 2005. – № 21. – pp. 779-790.
- 44) Letofsky E. The use of light and electron-microscopic investigations to characterize the creep behavior of welded joints in modern power station materials / E. Letofsky, H. Cerjak, I. Parst, P. Warbichler // *Proceedings of the 3rd Conference on Advanced in Material technology for fossil power plants*, Swansea. – 2001. – pp. 133-142.
- 45) Sawada K. Z-phase formation during creep and aging in 9-12%Cr heat resistant steel / K. Sawada // *ISIJ International*. – 2006. – Vol. 46, № 5. – pp. 769-775.
- 46) Sawada K. Effect of nitrogen content on microstructural aspects and creep behavior in extremely low carbon 9Cr heat-resistant steel / K. Sawada, M. Taneike, K. Kimura, F. Abe // *ISIJ Intl*. – 2004. – № 44. – pp. 1243-1249.
- 47) Strang A. Z-phase formation in martensitic 12CrMoVNb steel / A. Strang, V. Vodarek // *Mater Sci Technol*. – 1996. – № 12. – pp. 552-556.
- 48) Strang A. Prediction of the long-term creep rupture properties of 9-12%Cr power plant steel / A. Strang, V. Foldyna, J. Lenert, V. Vodarek, K.-H. Mayer // *In: Proceedings of the sixth international Charles Parsons turbine conference*, Dublin, Ireland. – 2003. – pp. 427-441.
- 49) Uehara T. Improvement of creep rupture strength of high strength 12Cr ferritic heat-resistant steel / T. Uehara, et al. // *Proceedings of the Conference on the “Materials for Advanced Power Engineering”*. – 2002. – pp. 1311-1320.

- 50) Тарасенко Л.В. Закономерности формирования химического состава многокомпонентного карбида $M_{23}C_6$ в жаропрочных сталях / Л. В. Тарасенко // МиТОМ. – 2000. – №1. – с. 6 – 10.
- 51) Новиков И. И. Металловедение: Учебник. В 2-ух т. Т. II. / И. И. Новиков, В. С. Золоторевский– М.: Издательский дом МИСиС. – 2009. – 528с.
- 52) Horiuchi T. Improved utilization of added B in 9Cr heat-resistant steels containing W / T. Horiuchi, M. Igarashi, F. Abe // ISIJ Intl. – 2002. – № 42. – pp. 67-71.
- 53) Abe F. High-temperature annealing for maximization of dissolved boron in creep-resistant martensitic 9Cr steel / F. Abe, T. Horiuchi, K. Sawada // Mater Sci Forum. – 2003. – № 426. – pp. 1393-1398.
- 54) Abe F. Coarsening behavior of lath and its effect on creep rates in tempered martensitic 9Cr-W steels / F. Abe // Mater Sci Eng A. – 2004. – № 387-389. – pp. 565-569.
- 55) Hald J. Creep strength and ductility of 9 to 12% chromium steels / J. Hald // Materials at high temperature. – 2004. – № 21 (1). – pp. 41-46.
- 56) Dimmler G. Quantification of Laves phase in advanced 9-12% chromium steel using a standard SEM / G. Dimmler, et al. // Materials Characterization. – 2003. – № 51. – pp. 341-352.
- 57) Hattestrand A. Evaluation of particle size distributions of precipitates in a 9% chromium steel using energy filtered transmission electron microscopy / A. Hattestrand, H.O. Andren // Micron. – 2001. – № 32. – pp. 489-498.
- 58) Kubon Z. The effect of Nb, V, N and Al on creep rupture strength of 9 – 12% Cr steel / Z. Kubon, V. Foldyna // Steel Res. – 1995. – № 9. – pp. 389-390.
- 59) Foldyna V. Evaluation of structural stability and creep resistance of 9 – 12% Cr steel / V. Foldyna, Z. Kubon, M. Filip, K.-H. Mayer, Ch. Begner // Steel Res. – 1996. – № 67. – pp. 375-378.
- 60) Panait C. Study of the microstructure of the Grade 91 steel after more than 100 000 h of creep exposure at 600°C / C. Panait, W. Bendick, A. Fuchsmann, A.-F. Gourgues-Lorenzon, J. Besson // International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2010. – № 87(6). – 326-335.
- 61) Hattestrand M. Microanalysis of two creep resistant 9-12% chromium steels / M. Hattestrand, M. Schwind, H.-O. Andren // Metall Mater Trans A. – 1998. – 250. – pp. 27 – 36.
- 62) Пигрова Г.Д. Влияние длительной эксплуатации на карбидные фазы в Cr-Mo-V сталях / Г.Д. Пигрова // МиТОМ. – 2003. – №3. – с. 6-9.
- 63) Куо К. Carbides in chromium, molybdenum and tungsten steels / К. Куо // J. Iron Steel Instit. – 1953. – № 173. – pp. 363-375.
- 64) Гуляев А. П. Металловедение. / А. П. Гуляев– М.: Metallургия, 1977. – с. 544.
- 65) Патент № 2447183. Теплостойкая подшипниковая сталь. – с. 6.

- 66) Abe F. Effect of boron on microstructure and creep strength of advanced ferritic power plant steels / F. Abe // *Procedia Engineering*. – 2011. – № 10. – pp. 94-99.
- 67) Новиков И.И. Теория термической обработки: Учебник для вузов.– 4-е изд., перераб. и доп. / И.И. Новиков – М.: Металлургия, 1986. – С. 480.
- 68) Shakhova I. Effect of large strain cold rolling and subsequent annealing on microstructure and mechanical properties of an austenitic stainless steel / I. Shakhova, V. Dudko, A. Belyakov, K. Tsuzaki, R. Kaibyshev // *Materials Science and Engineering A*. – 2012. – № 545. – pp. 176-186.
- 69) Abe F. Effect of quenching, tempering and cold rolling on creep deformation behavior of a tempered martensitic 9Cr-1W steel / F. Abe // *Metall Mater Trans A*. – 2003. – № 34A. – pp. 913-25.
- 70) Spigarelli S. Interpretation of creep behavior of a 9Cr-Mo-Nb-V-N (T91) steel using threshold stress concept / S. Spigarelli, E. Cerry, P. Bianchy, E. Evangelista // *Mater Sci Technol*. – 1999. – № 15. – pp. 1433-1440.
- 71) Kostka A. On the contribution of carbides and micrograin boundaries to the creep strength of tempered martensite ferritic steels / A. Kostka, K.-G. Tak, R.J. Hellmig, Y. Estrin, G. Eggeler // *Acta Mater*. – 2007. – № 55. – pp. 539 – 550.
- 72) Dronhofer A. On the nature of internal interfaces in tempered martensite ferritic steels / A. Dronhofer, J. Pešička, A. Dlouhy and G. Eggeler // *Materials Research and Advanced Techniques*. – 2003. – № 94 (5). – pp. 511-520.
- 73) Magnusson H. Influence of aluminum on creep strength of 9-12%Cr steels / H. Magnusson // *Mat. Sci. Eng. A*. – 2009. – № 527. – pp. 118-125.
- 74) Пуарье Ж.-П. Ползучесть кристаллов. Механизмы деформации металлов, керамики и минералов при высоких температурах: Пер. с англ. / Ж.-П. Пуарье – М.: Мир, 1988. – 287 с.
- 75) Abe F. Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides / F. Abe, M. Taneike, K. Sawada // *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. – 2007. – № 84. – pp. 3-12.
- 76) Eggeler G. The effect of long-term creep on particle coarsening in tempered martensite ferritic steels / G. Eggeler // *Acta Metall*. – №37. – 1989. – pp. 3225-3234.
- 77) Abe F. The effect of tungsten on dislocation recovery and precipitation behavior of low radioactivation martensitic 9Cr steels / F. Abe, H. Araki, T. Noda // *Metall Trans A*. – 1991. – 22A. – pp. 2225-35.

- 78) Eggeler G. Microstructural changes in a 12% chromium steel during creep / G. Eggeler, N. Nilsvang, B. Ilschner // *Steel Res.* – 1987. – № 58. – pp. 97-103.
- 79) Williams KR. Effect of microstructural instability on the creep and fracture behavior of ferritic steels / KR. Williams, B. Wilshire // *Mater Sci Eng.* – 1977. – № 28. – pp. 289-296.
- 80) Abe F. The role of microstructural instability on creep behavior of a low radioactivation martensitic 9Cr-2W steel / F. Abe, S. Nakazawa, H. Araki, T. Noda // *Metall Trans A.* – 1992. – № 23A. – pp. 469-77.
- 81) Ashby M. F. A first report on deformation-mechanism maps / M. F. Ashby // *Acta Metallurgica.* – 1972. – 20 (7). – pp. 887-897.
- 82) Abe F. Creep resistant steels /F. Abe, T.U. Kern, R. Viswanathan – Woodhead Publishing in Materials, Cambridge, England, 2008.
- 83) Bendick W. Assessment of creep rupture strength for the new martensitic 9%Cr steels E911 and T/P92 / W. Bendick, and J. Gabrel // *Proceeding of ECCC Creep Conference, London.* – 2005. – pp. 406-427.
- 84) Gaffard V. High temperature creep flow and damage properties of 9Cr1MoNbV steels: Base metal and weldment / V. Gaffard, A.-F. Gourgues-Lorenzon, J. Besson // *Nuclear Engineering and Design.* – 2005. – № 235. – pp. 2547-2562.
- 85) Hald J. Precipitate stability in creep resistant ferritic steels – experimental investigation and modeling / J. Hald, L. Korcakova // *ISIJ International.* – 2003. – № 43. – pp. 420 – 427.
- 86) Sawada K. Contribution of microstructural factors to hardness change during creep exposure in mod. 9Cr-1Mo steel / K. Sawada, et al. // *ISIJ International.* – 2005. – № 45. – pp. 1934-1939.
- 87) Cipolla L. et al. Long-term creep behavior and microstructural evolution of E911 steel / L. Cipolla, et al. // *Proceeding of ECCC Creep Conference, London.* – 2005. – pp. 288-299.
- 88) Kimura K. Inherent creep strength and long term creep strength properties of ferritic steels / K. Kimura, et al. // *Mat. Sci. Eng. A.* – 1997. – № 234-236. – pp. 1079-1082.
- 89) Kimura K. Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications / K. Kimura, H. Kushima, F. Abe, and K. Yagi // *The Institute of Materials, London.* – 1998. – pp. 185-196.
- 90) Armaki H.Gh. Premature creep failure in strength enhanced high Cr ferritic steels caused by static recovery of tempered martensite lath structures / H.Gh. Armaki, R.P. Chen, K. Maruyama, M. Igarashi // *Mat Sci Eng A.* – 2010. – № 527. – pp. 6581-6588.

- 91) Chen R.P. Long-term microstructural degradation and creep strength in Gr.91 steel / R.P. Chen, H.Gh. Armaki, K. Maruyama, M. Igarashi // *Mat Sci Eng A.* – 2011. – 528. – pp. 4390-4394.
- 92) Kimura K. Creep strength of high chromium steel with ferrite matrix / K. Kimura // *International Journal of Pressure Vessels and Piping.* –2010. – pp. 1-7.
- 93) Armaki H.Gh. Prevention of the overestimation of long-term creep rupture life by multiregion analysis in strength enhanced high Cr ferritic steels / H.Gh. Armaki, K. Maruyama, M. Yoshizawa, M. Igarashi // *Mat Sci Eng A.* – 2008. – № 490. – pp. 66-71.
- 94) Armaki H. G. Strain-induced coarsening of nanoscale precipitates in strength enhanced high Cr ferritic steels / H. G. Armaki // *Mat. Sci. Eng. A.* – 2012. – № 532. – pp. 373-380.
- 95) Igarashi M. Materials science and technology on martensitic steels for advanced USC power plants / M. Igarashi and etc. // *Proceedings of the 1international symposium on steel science.* – 2007. – pp. 2233-2236.
- 96) Leslie W. C. Comment on "The effective modulus interpretation of the strength-differential effect in ferrous alloys" / W. C. Leslie // *Met. Trans.* – 1972. – № 3. – pp. 5–17.
- 97) Nutting J. Characterization of the W 2C phase formed during the high velocity oxygen fuel spraying of a WC + 12 pct Co powder / J. Nutting // *Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation, The Institute of Materials, London.* – 1999. – pp. 12–30.
- 98) Hald J. Microstructure stability of steels P92 and P122 / J. Hald // *In Proceedings of the 3rd EPRI Conference on Advanced Materials Technology for Fossil Plants, Gomer Press, Llandysul, Ceredigion, UK.* – 2001. – pp. 115–124.
- 99) Naoi H. in *Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation* / H. Naoi, M. Ohgami, Y. Hasegawa, H. Mimura, and T. Fujita // *The Institute of Materials, London.* – 1999. – pp. 259–269.
- 100) Ishii R. in *Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation* / R. Ishii, Y. Tsuda, M. Yamada, and M. Miyazaki // *The Institute of Materials, London.* – 1999. – pp. 277–287.
- 101) Miyazaki M. in *Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation* / M. Miyazaki, M. Yamada, Y. Tsuda, and R. Ishii // *The Institute of Materials, London.* – 1999. – pp. 574–585.
- 102) Iseda A. Change in mechanical properties and evaluation of creep damage for boiler tubing / A. Iseda, H. Teranishi, K. Yoshikawa, F. Masuyama, T. Daikoku and T. Hada // *Fossil Atomic Power Generation.* – 1988. – № 39. – pp. 897.
- 103) Iseda A. Effects of nitrogen content and tempering treatment on creep rupture properties of 9Cr-1Mo-V-Nb steel with simulated HAZ heating / A. Iseda, Y. Sawaragi, K. Yoshikawa // *ISIJ International* – 1991. – № 77(4). – pp. 582-589.

- 104) Tsuchida Y. Improvement of creep rupture strength of high Cr ferritic steel by addition of W / Y. Tsuchida, K. Okamoto // *ISIJ International* – 1995. – Vol. 35, № 3. – pp. 317-323.
- 105) Foldyna V. How to improve creep rupture strength of advanced chromium steels / V. Foldyna, Z. Kubon, V. Vodárek, and J. Purmenský // *Proceedings of the 3rd EPRI Conference on Advanced Materials Technology for Fossil Plants*, Gomer Press, Llandysul, Ceredigion, UK. – 2001. – pp. 89–98.
- 106) Schwind M., in *Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications* / M. Schwind, M. Hättestrand, and H.–O. Andrén // *The Institute of Materials*, London. – 1998. – pp. 197–214.
- 107) Hättestrand M. in *Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation* / M. Hättestrand, M. Schwind, and H. – O. Andrén // *The Institute of Materials*, London. – 1999. – pp. 199–211.
- 108) Gladman T. in *Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications* / T. Gladman // *The Institute of Materials*, London. – 1998. – pp. 49–68.
- 109) Golpayegani A. in *Parsons 2003: Engineering Issues in Turbine Machinery, Power Plant and Renewables* / A. Golpayegani, M. Hättestrand, and H. –O. Andrén // *The Institute of Materials, Minerals and Mining*, London. – 2003. – pp. 347–363.
- 110) Czyska–Filemonowicz A., in *Parsons 2003: Engineering Issues in Turbine Machinery, Power Plant and Renewables* / A. Czyska–Filemonowicz, K. Bryla, K. Spiradek–Hahn, H. Firganek, A. Zielinska–Lipiec, and P. J. Ennis // *The Institute of Materials, Minerals and Mining*, London. – 2003. – pp. 365–377.
- 111) Abe F. in *Parsons 2003: Engineering Issues in Turbine Machinery, Power Plant and Renewables* / F. Abe, T. Horiuchi, and M. Taneike // *The Institute of Materials, Minerals and Mining*, London. – 2003. – pp. 379–395.
- 112) Hald J. in *Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels* / J. Hald and Z. Kuboň // *The Institute of Materials*, London. – 1997. – pp. 159–178.
- 113) Strang A. in *Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications* / A. Strang, V. Vodarek // *The Institute of Materials*, London. – 1998. – pp. 117–134.
- 114) Hayashi K. in *Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation* / K. Hayashi, T. Kojima, and Y. Minami // *The Institute of Materials*, London. – 1999. – pp. 51–64.
- 115) Pickering F. B. in *Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels* / F. B. Pickering // *The Institute of Materials*, London. – 1997. – pp. 1–30.

- 116) Barnes M. in *Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications* / M. Barnes // The Institute of Materials, London. – 1998. – pp. 339–360.
- 117) Orr J. in *Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels* / J. Orr and L. Woollard // The Institute of Materials, London. – 1997. – pp. 53–72.
- 118) Spiradek–Hahn K. Boron added 9%Cr steels for forged components in advanced power plants / K. Spiradek–Hahn, P. Nowakowski and G. Zeiler // In *Proceedings of the 3rd EPRI Conference on Advanced Materials Technology for Fossil Plant*, Gomer Press, Llandysul, Ceredigion, UK. – 2001. – pp. 165–176.
- 119) Strang A. in *Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels* / A. Strang and V. Vodárek // The Institute of Materials, London. – 1997. – pp. 31–52.
- 120) Bianchi P. in *Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications* / P. Bianchi, P. Bontempi, A. Benvenuti, and N. Ricci // The Institute of Materials, London. . – 1998. – pp. 107–116.
- 121) Hidaka K. in *Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation* / K. Hidaka, Y. Fukui, S. Nakamura, R. Kaneko, Y. Tanaka, and T. Fujita // The Institute of Materials, London. – 1999. – pp. 418–429.
- 122) Vodarek V. Effect of nickel on the precipitation processes in 12CrMoV steel during creep at 550°C / V. Vodarek, A. Strang // *Scripta Mater.* – 1998. – № 38. – pp. 101–106.
- 123) Ryu S. H. in *Parsons 2000: Advanced Materials for 21st Century Turbines and Power Plant* / S. H. Ryu, J. Yu and B. S. Ku // The Institute of Materials, London. – 2000. – pp. 472–484.
- 124) Clarke P. D. in *Parsons 2003: Engineering Issues in Turbine Machinery, Power Plant and Renewables* / P. D. Clarke, P. F. Morris, N. Cardinal, and M. J. Worrall // The Institute of Materials, Minerals and Mining, London. – 2003. – pp. 334–345.
- 125) Abe F. in *Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation* / F. Abe, M. Igarashi, N. Fujitsuna, K. Kimura, and S. Muneki // Institute of Materials, London. – 1999. – pp. 84–95.
- 126) Лахтин Ю.М. *Материаловедение* / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева – М.: Машиностроение. – 1972. – с. - 510.
- 127) Knipling Keith E. Precipitation evolution in Al-0,1Sc-0,1Zr (at%) alloys during isochronal aging / K.E. Knipling, R.A. Karneszk, C.P. Lee, D.C. Dunand, D.N. Seidman // *Acta Materialia*, – 2010. – 58.– pp. 5184–5195.
- 128) Kendig K.L. Strengthening mechanisms of an Al-Mg-Sc-Zr alloy / K.L. Kendig, D.B. Miracle // *Acta Materialia*. – 2002. – 50. – pp. 4165–4175.

- 129) Humphreys F.J. Recrystallization and related annealing phenomena, second edition / F.J. Humphreys, M. Hatherly // 2004. – p. 605.
- 130) Nes E. On the Zener drag / E. Nes, N. Ryum, O. Hunderi // Acta Metallurgica.– 1985. – 33 (1). –pp. 11-22.
- 131) Hutchinson W.B. Influence of precipitation on recrystallization and texture development in an iron – 1.2% copper alloy / W.B. Hutchinson, B.J. Duggan // Met Sci. – 1978.– 12 (8).– pp. 372-380.
- 132) Haarmann K. T92/P92 Book. / K. Haarmann, J.C. Vaillant, B. Vandenberghe, W. Bendick, A. Arbab – Vallourec and Mannesmann tubes. – 1998 – p. 62.
- 133) Дудко В. А. Структурные изменения в жаропрочной стали 10X9B2MФБР в процессе ползучести при 650°C / В.А. Дудко, А.Н. Беляков, В.Н. Скоробогатых, И.А. Щенкова, Р.О. Кайбышев // МиТОМ. – 2010. – №3. – С. 26 – 32.
- 134) Wang Y. Development of new 11%Cr heat resistant ferritic steels with enhanced creep resistance for steam power plants with operating steam temperature up to 650°C / Y. Wang // Mat. Sci. Eng. A. – 2009. – № 510-511. – pp. 180-184.
- 135) Кипелова А.Ю. Структурные изменения в стали 10X9K3B1M1ФБР при ползучести / А.Ю. Кипелова, А.Н. Беляков, В.Н. Скоробогатых, И.А. Щенкова, Р.О. Кайбышев // МиТОМ. – 2010. – №3. – С. 33 – 42.
- 136) Helis L. Effect of cobalt on the microstructure of tempered martensitic 9Cr steel for ultra-supercritical power plants / L. Helis, Y. Toda, T. Hara, H. Miyazaki, F. Abe // Materials Science and Engineering A. – 2009. – 510–511. – pp. 88–94.
- 137) Золоторевский В.С. Механические свойства металлов: Учебник для вузов. 2-е изд. / В.С. Золоторевский – М.: Металлургия. – 1983. – с. 352.
- 138) Thermo-Calc Software: Thermocalc State Variables and State Variables. –Stockholm, Sweden. – 2006.
- 139) Сизова Т.М. Статистика: Учебное пособие. / Т.М. Сизова– СПб.: СПб ГУИТМО. – 2005. – с. 80.
- 140) Ефимова М.Р. и др. Общая теория статистики: Учебник. / М.Р. Ефимова и др. – М.: Финансы и статистика. – 2002. –с. 336.
- 141) Практикум по теории статистики: Учебное пособие / под ред. Р.А. Шмойловой. – М.: Финансы и статистика. – 2001. –с. 416.
- 142) Straub S. Verformungsverhalten und Mikrostruktur warmfester martensitischer 12%-Chromstahle / S. Straub // VDI Verlag. – 1995.

- 143) Blum W. Evolution of dislocation structure in martensitic steels: The subgrain size as a sensor for creep strain and residual creep life / W. Blum, G. Gotz // *Steel Res.* – 1999. – 70. – pp. 274-278.
- 144) Knezevic V. Martensitic/ferritic super heat-resistant 650°C steels - Design and testing of model alloys / V. Knezevic, G. Sauthoff, J. Vilks, G. Inden, A. Schneider, R. Agamennone, et al. // *ISIJ Int.* – 2002. – 42. – pp. 1505-1514.
- 145) Agamennone R. In: *Materials for advanced power engineering* / R. Agamennone, W. Blum // *Proceedings of the 7th Liege conference.* – 2002. – vol. 2. – pp. 1961-1971.
- 146) Bursic J. Microstructural changes in high temperature creep of 9%Cr steel / J. Bursic, A. Orlova, K. Kucharova, V. Sklenicka // *Proceedings of the 9th International Symposium on Creep Resistant Metallic Materials.* Czech Republic: Hradec and Moravici. – 1996. – pp. 52-63.
- 147) Polcik P. On the microstructural development of the tempered martensitic Cr-steel P91 during long-term creep - a comparison of data / P. Polcik, T. Sailer, W. Blum, S. Straub, J. Bursic, A. Orlova // *Mater Sci Eng A.* – 1999. – 260. – pp. 252-259.
- 148) Эндрюс К. Электронограммы и их интерпретация / К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоун пер. с англ. М.П. Ушкова, под ред. Л.Г. Орлова. – М.: Изд-во Мир. – 1971. – с. 261.
- 149) Bhadeshia H.K.D.H. *Steels . Microstructure and Properties*, third ed. / H.K.D.H. Bhadeshia, R. Honeycombe – Butterworth-Heinemann, UK, 2006. – p. 360.
- 150) Abe F. *Creep resistant steels* / F. Abe, T.U. Kern, R. Viswanathan – Woodhead Publishing in Materials, Cambridge, England, 2008.
- 151) Abe F. Analysis of creep rates of tempered martensitic 9%Cr steel based on microstructure evolution / F. Abe // *Mater. Sci. Eng. A* – 2012 – 534 – pp. 632-639.
- 152) Kipelova A. Effect of Co on creep behavior of a P911 steel / A. Kipelova, M. Odnobokova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // *Metall. Mater. Trans A* – 2013 – 44A – pp. 577-583.
- 153) Robinson J.M Serrated flow in aluminium base alloys / J.M. Robinson // *Intern. Mater. Rev.*, 1994, vol. 39 (6), pp. 217-227.
- 154) Haarmann K. T91/P91 Book. / K. Haarmann, J.C. Vaillant, B. Vandenberghe, W. Bendick, A. Arbab – Vallourec and Mannesmann tubes. – 2002. – p. 62.
- 155) Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. / С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина – М.: МИСиС. – 2005. – с. 432.
- 156) Григорович В.К. Жаропрочность и диаграммы состояния. Электронное строение и термодинамика жаропрочных сплавов. / В.К. Григорович – М.: Металлургия. – 1969. – с. 324.
- 157) *ASM Handbook, Mechanical Testing and Evaluation*, ASM International Materials Park, OH – 2000 – vol. 8 – pp. 2215.

- 158) Устиновщиков Ю.И. Природа отпускной хрупкости сталей / Ю.И. Устиновщиков, О.А. Банных – М.: Наука, 1984. – с. 239.
- 159) Krauss G. Deformation and Fracture in Martensitic Carbon Steels Tempered at Low Temperatures / G. Krauss // Metall. Mater. Trans. A – 2001 – V. 32 – pp. 861-877.
- 160) Sarikaya M. Retained Austenite and Tempered Martensite Embrittlement in Medium Carbon Steels / M. Sarikaya, A. K. Jhingan, G. Thomas // Metall. Mater. Trans. A – 1983 – V. 14 – pp. 1121-1133.
- 161) Smirnov V. A. High-temperature Thermomechanical Treatment of Alloyed Structural and Tool Steels / V. A. Smirnov, V. I. Filatov // Met. Sci. Heat Treatment – 2015 – V. 56 – pp.470-476.
- 162) Zhou D.S. Ferrite-Cementite Crystallography in Pearlite / D.S. Zhou, G.J. Shiflet // Metall. Trans. A – 1992 – 23A – pp. 1259-1269.
- 163) Eysymontt J. On the Dark-Field Image Technique in the Identification of Very Small Particles in Thin Foils / J. Eysymontt, A. Schwedler // Kristall und Technik – 1973 – 8 (11) – pp. 1281-1286.
- 164) Kipelova A. The crystallography of $M_{23}C_6$ carbides in a martensitic 9% Cr steel after tempering, aging and creep / A. Kipelova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Phil.Mag. – 2013 – 93 – 2259-2268.
- 165) Abe F. Microstructure and toughness of Cr–W and Cr–V ferritic steels / F. Abe, H. Araki, T. Noda, J. Okada // Journal of Nuclear Materials. – 1988. – 155-157 (PART 2). – pp. 656 – 661.
- 166) Abe F. Optimum alloy compositions in reduced-activation martensitic 9Cr steels for fusion reactor / F. Abe, T. Noda, J. Okada // Journal of Nuclear Materials. – 1992. – 195. –pp. 51 – 67.
- 167) Hosoi Y. Precipitation behavior of laves phase and its effect on toughness of 9Cr-2Mo Ferritic-martensitic steel / Y. Hosoi, N. Wade, S. Kunimitsu, T. Urita // Journal of Nuclear Materials. – 1986. – 141-143 (PART 1). – pp. 461-467.
- 168) Tupholme K.W. The effect of ageing on the properties and structures of low activation martensitic 9 and 11% Cr, W, V stainless steels / K.W. Tupholme, D. Dulieu, G.J. Butterworth // Journal of Nuclear Materials. – 1991. – 179-181 (PART 1). – pp. 684-688.
- 169) Sakasegawa H. Effects of precipitation morphology on toughness of reduced activation ferritic/martensitic steels / H. Sakasegawa, T. Hirose, A. Kohyama, Y. Katoh, T. Harada, K. Asakura, T. Kimagai // Journal of Nuclear Materials. – 2002. – 307 – 311. – pp. 490 – 494.

- 170) Dudova N., Structural changes of tempered martensitic 9%Cr-2%W-3%Co steel during creep at 650°C / N. Dudova, A. Plotnikova, D. Molodov, A. Belyakov, R. Kaibyshev // *Mat. Sci. Eng. A.* – 2012. – 534. – pp. 632-639.
- 171) Sung H.J. The abnormal segregation behavior of solutes under tensile stress and its effect on carbide reactions in 2.25Cr–1.5W heat-resistant steels / H.J. Sung, N.H. Heo, Y.-U. Heo, S.-J. Kim // *Mater. Sci. Eng. A* – 2014 – 619 – pp. 146–151.
- 172) Heo N.H. Grain boundary embrittlement by Mn and eutectoid reaction in binary Fe–12Mn steel / N.H. Heo, J.W. Nam, Y.-U. Heo, S.-J. Kim // *Acta Mater.* – 2013 – 61 – pp. 4022-4034.
- 173) Kuzmina M., Grain boundary segregation engineering and austenite reversion turn embrittlement into toughness: Example of a 9 wt.% medium Mn steel / M. Kuzmina, D. Ponge, D. Raabe // *Acta Mater.* – 2015 – 86 – pp. 182–192.
- 174) Ghosh S. The role of tungsten in the coarsening behavior of $M_{23}C_6$ carbide in 9Cr–W steels at 600°C / S. Ghosh // *J Mater Sci* – 2010 – 45 – pp. 1823–1829.
- 175) Sluiter M. Phase Stability of Carbides and Nitrides in Steel / M. Sluiter // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2007 – 979 – 0979-HH14-03.
- 176) Sung H. K. Creep rupture properties of nitrogen added 10Cr ferritic/martensitic steels / H. K. Sung // *Journal of nuclear materials.* – 2004. – 329-333. – pp. 299-303.
- 177) Wagner C. Theorie der Alterung von Niederschlaegen durch Umlosen (Ostwald Reifung) / C. Wagner // *Z Elektrochem.* – 1961. – 65. – pp. 581-591.
- 178) Kim S.- G. Large scale three-dimensional simulation of Ostwald ripening / S.-G. Kim // *Acta Materialia.* – 2007. – 55. – pp. 6513-6525.
- 179) Gorbachev I. I. Simulation of Evolution of Precipitates of Two Carbonitride Phases in Nb- and Ti- Containing Steels during Isothermal Annealing / I. I. Gorbachev, V. V. Popov, A. Yu. Pasyukov // *The Physics of Metals and Metallography.* – 2013 г. – 114(9). – pp. 741–751.
- 180) Vyrostkova A. Phase evolution in P92 and E911 weld metals during ageing / A. Vyrostkova, V. Homolova, J. Pecha, M. Svoboda / *Mat Sci and Eng A.* – 2008. – 480. – pp. 289-298.
- 181) Prat O. The role of Laves phase on microstructure evolution and creep strength of novel 9%Cr heat resistant steels / O. Prat, J. Garcia, D. Rojas, G. Sauthoff, G. Inden // *Intermetallics.* – 2013. – 32. – pp. 362-372.
- 182) Prat O. Investigations on the growth kinetics of Laves phase precipitates in 12%Cr creep-resistant steels: Experimental and DICTRA calculations / O. Prat, J. Garcia, D. Rojas, C. Carrasco, G. Inden // *Acta Materialia.* – 2010. – 58. – pp. 6142–6153.

- 183) Кипелова А.Ю. Структурные изменения при отпуске в стали 10Х9К3В1М1ФБР и их влияние на механические свойства / А.Ю. Кипелова, А.Н. Беляков, В.Н. Скоробогатых, И.А. Щенкова, Р.О. Кайбышев // МиТОМ. – 2010. – №3. – С. 14-25.
- 184) Dudova N. On the Precipitation Sequence in a 10%Cr Steel under Tempering / N. Dudova, R. Kaibyshev // ISIJ International. – 2011. – Vol. 51 No 5. – pp. 826-831.
- 185) Lifshitz M. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions / M. Lifshitz, VV. Slyozov // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1961. – 19. – pp. 35 – 50.
- 186) Aghajani A. On the effect of long-term creep on the microstructure of a 12% chromium tempered martensite ferritic steel / A. Aghajani, Ch. Somsen, G. Eggeler // Acta Materialia.– 2009. – 57. – pp. 5093 – 5106.
- 187) Maruyama K. Strengthening Mechanisms of Creep Resistant Tempered Martensitic Steel / K. Maruyama, K. Sawada and J. Koike // ISIJ International – 2001 – Vol. 41 No 6 – pp. 641-653.
- 188) Carter GE. Diffusion coatings formed in molten calcium systems IV. Intrinsic diffusivities of iron and chromium and diffusivity calculations / GE. Carter // Journal of The Less-Common Metals. – 1974. – 37. – pp. 189 – 198.
- 189) Lee K. H. Effect of creep deformation on the microstructural evolution of 11CrMoVNb heat resistant steel. / K. H. Lee // Mat.Sci. Eng. A. – 2012. – 536. – pp. 92-97.
- 190) Попов В.В. Моделирование превращений карбонитридов при термической обработке сталей / В.В. Попов // Екатеринбург: УрО РАН, 2003 – 378 с.
- 191) Abe F. Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants / F. Abe // Science and Technology of Advanced Materials. – 2008. – 9 (1). – art N 013002.
- 192) Fedoseeva A. Creep strength breakdown and microstructure evolution in a 3%Co modified P92 steel / A. Fedoseeva, N. Dudova, R. Kaibyshev // Materials Science and Engineering A – 2016 – 654 – pp. 1-12.
- 193) Федосеева А. Э. Микроструктурные изменения в стали 10Х9В2МФБР при ползучести в течение 40 000 часов при 600°С / А. Э. Федосеева, П. А. Козлов, В. А. Дудко, А. Н. Беляков, В.Н. Скоробогатых, И. А. Щенкова и Р. О. Кайбышев // ФММ – 2015 – т. 116, № 10 – с. 1102-1111.
- 194) Hornbogen E. in Recrystallization of Metallic Materials, / E. Hornbogen, U. Koster, F. Haessner, eds. – Stuttgart, Germany: Verlag, 1978. – P.159–94.