

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л г у »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**«ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ, КРАТКОВРЕМЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ И ПОВЕДЕНИЯ ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ ПЕРСПЕКТИВНОЙ
МАРТЕНСИТНОЙ 10%CR СТАЛИ С ДОБАВЛЕНИЕМ 0,2%RE»**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки
22.04.01. Материаловедение и технологии материалов
очной формы обучения,
группы 07001639
Никитина Ивана Сергеевича

Научный руководитель
к. ф-м. н., Дудова Н.Р.

БЕЛГОРОД 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ	
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
1.1 Высокохромистые стали мартенситного класса.....	5
1.2 Влияние легирующих элементов на структуру и свойства мартенситных сталей	6
1.3 Характерная структура мартенситных сталей и фазовый состав	9
1.4 Общие понятия ползучести. Особенности поведения мартенситных сталей в процессе ползучести	16
1.5 Постановка задач исследования	24
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛ, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ	26
2.1 Материал исследования.....	26
2.2 Методика проведения испытания на растяжение.....	27
2.3 Методика проведения испытания на ударную вязкость.....	28
2.4 Методика проведение испытания на твердость по Бринеллю	29
2.5 Методика проведения испытания на длительную прочность и ползучесть	30
2.6 Методы подготовки образцов для микроструктурных исследований	30
2.7 Методики исследования микроструктуры и фазового состава.....	31
2.8 Методика математического моделирования фазового состава.....	36
2.9 Техника безопасности при работе с кислотами и щелочами	36
2.10 Техника безопасности при работе с электроприборами.....	38
2.11 Техника безопасности при работе с установкой рентгеноструктурного анализа	39
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	43
3.1 Критические точки фазовых превращений	43
3.2 Влияние температуры нормализации на структуру стали 10Cr-3Co- 3W-0,2Re	44

3.3 Кратковременные механические свойства после отпуска при 750-800°C.....	48
3.4 Фрактография после испытаний на ударную вязкость.....	53
3.5 Влияние температуры отпуска на структуру стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re.....	55
3.6 Оптимальный режим термической обработки.....	62
3.7 Механические свойства стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re при растяжении.....	63
3.8 Поведение при ползучести.....	65
3.9 Анализ деформационного поведения на различных стадиях ползучести и выявление локализации деформации по методикам К. Лаха и Ф. Абе.....	70
3.10 Оценка длительной прочности и предела достижения минимальной скорости.....	73
3.11 Оценка влияние выбранной системы легирования на прочностные характеристики и поведение при ползучести.....	75
3.12 Микроструктурные изменения при длительном отжиге.....	80
3.13 Микроструктурные изменения в процессе ползучести.....	87
3.14 Влияние рения на растворимость вольфрама.....	100
3.15 Анализ экономической целесообразности проведения работ.....	102
ВЫВОДЫ:	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	107

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной теплотехнической промышленности направлено на увеличение доли сжигаемого твердого топлива и на сокращение вредных выбросов в атмосферу. Этого можно достичь за счет использования новых энергоблоков, работающих при суперсверхкритических параметрах пара ($T=600-620^{\circ}\text{C}$, $P=25-34$ МПа) [1]. Переход на такие параметры пара с традиционных ($T=545^{\circ}\text{C}$ и $P=24$ МПа) позволит поднять КПД угольных энергоблоков с 35% до 44%. Это стало возможным при разработке новых жаропрочных сталей мартенситного класса с 9-12%Cr [1].

В современных конструкциях котлов они применяются как материал для изготовления элементов высокотемпературных котлов перегрева пара, коллекторов, главных паропроводов, паровых турбин. Эти стали соединяются с классическими теплотехническими сталями типа P22/23/24 композитными швами, что позволяет большую по весу часть котлов выполнять из перлитных или бейнитных сталей, что имеет большое экономическое значение. В то же время стали мартенситного класса отличаются от перлитных повышенной жаростойкостью в атмосфере пара или топочных газов [2].

В настоящее время в РФ идет 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 [1]. Главная проблема при разработке сталей нового поколения заключается в обеспечении длительной прочности при достаточных жаростойкости, вязкости разрушения, сопротивлении малоциклового усталости и технологичности изготовления.

В связи с этим представляют интерес исследования, связанные с разработкой новых составов сталей с использованием новых принципов легирования, изучением структуры и механических свойств сталей.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Высокохромистые стали мартенситного класса

В зависимости от содержания хрома высокохромистые стали на основе α -железа подразделяют на три группы: 1) с содержанием 5-10%Cr (мартенситные); 2) с содержанием 10-13%Cr (мартенситно-ферритные); 3) с содержанием Cr выше 13% (ферритные). Наиболее высокую жаропрочность имеют стали, содержащие 10-13%Cr, а самую низкую – стали, содержащие свыше 13% Cr, которые применяются в основном как жаростойкие.

Жаропрочность в сталях обеспечивается несколькими причинами: деформационным упрочнением за счет образования большого количества дислокаций при мартенситном превращении; твердорастворным упрочнением мартенсита и дисперсионным упрочнением вторичными фазами, выделяющимися в процессе отпуска и ползучести. Выделение карбидов, нитридов, карбонитридов и фазы Лавеса служат препятствиями для скольжения дислокаций в матрице, что не позволяет развиваться процессам полигонизации и рекристаллизации в процессе ползучести.

Необходимый уровень прочности и теплоустойчивости этих сталей в значительной степени определяется упрочнением вследствие фазового наклепа при мартенситном превращении и последующем дисперсионном твердении при отпуске или дальнейшей эксплуатации.

Они также более жаростойки в продуктах сгорания жидкого и твердого топлива, чем высоколегированные аустенитные стали. Хромистые стали этой группы обладают хорошими технологическими свойствами: высокой прочностью, пластичностью, ударной вязкостью [3].

1.2 Влияние легирующих элементов на структуру и свойства мартенситных сталей

а) Углерод и азот;

Сталь 10Cr-3Co-3W-0,2Re содержит 0,11% углерода и 0,002% азота. Эти элементы являются сильными аустенит-стабилизирующими элементами и имеют хорошую растворимость в γ -Fe, при этом они имеют малую растворимость в феррите, что приводит к образованию карбидов, нитридов и карбонитридов [4].

б) Хром;

Хром является феррит-стабилизирующим элементом, его добавляют в стали для увеличения сопротивления окислению и коррозии, также он обеспечивает твердорастворное упрочнение стали. Хром сильно увеличивает сопротивление ползучести при кратковременных испытаниях, при этом, увеличение содержания хрома $> 12\%$ значительно снижает ударную вязкость стали. Хром, взаимодействуя с углеродом, образует карбиды. Обогащенные хромом карбиды обычно образуются в сталях с содержанием хрома 2-12% в виде M_7C_3 и $M_{23}C_6$.

При этом, M_7C_3 образуются в сталях с низким содержанием хрома (меньше 7%), хотя $M_{23}C_6$ также могут образовываться в этих сталях после длительной выдержки при повышенных температурах. Также хром может реагировать с азотом с образованием нитридов M_2N (Cr_2N) [4,5].

в) Вольфрам и молибден;

Два данных элемента являются взаимозаменяемыми. Молибден и вольфрам являются феррит-стабилизирующими элементами, но в отличие от других феррит-стабилизирующих элементов, их количество должно быть ограничено, чтобы избежать образование δ -феррита. В отпущенном состоянии W и Mo распределены между твердым раствором, а также входят в состав карбидов $M_{23}C_6$ и фазу Лавеса $Fe_2(W,Mo)$. Эти элементы обеспечивают

высокое твердорастворное упрочнение за счет замедления скорости всех диффузионно-контролируемых процессов [1, 4, 6].

Наличие вольфрама значительно замедляет выделение фазы Лавеса при ползучести и коагуляцию карбидов $M_{23}C_6$. Последнее обусловлено замещением вольфрамом части атомов хрома в карбиде $M_{23}C_6$ [1].

В сталях с содержанием хрома 9-12% W и Mo не образуют карбидов и нитридов, хотя в сталях с низким содержанием хрома может образовываться M_2C (Mo_2C , W_2C).

Содержание молибденового эквивалента $Mo+0.5W$ (в вес%) больше 1% приводит к выделению фазы Лавеса, которая обедняет твердый раствор этими элементами, что приводит к снижению твердорастворного упрочнения.

Молибден, находясь в α -растворе на основе железа, повышает силы межатомной связи, что увеличивает сопротивление ползучести [7, 8].

г) *Ванадий и ниобий;*

Ванадий и ниобий, взаимодействуя с углеродом и/или азотом, образуют карбиды, нитриды и карбонитриды. В сталях с содержанием хрома 9-12% они формируют карбонитриды MX , где «M» обозначает V или Nb, а «X» – C, N или комбинация этих элементов. Чаще всего частицы MX , обогащенные ванадием, также являются обогащенными азотом. Карбиды ниобия являются довольно стабильными, и для его полного растворения необходима температура выше температуры аустенизации. Однако, карбиды ниобия, нерастворенные при температуре нормализации, ограничивают рост зерен во время аустенизации, в результате чего размер исходных аустенитных зерен уменьшается по сравнению со сталью, не содержащей ниобий.

д) *Бор и фосфор;*

Бор является поверхностно активным элементом с низкой растворимостью в феррите, поэтому часто используется для повышения

прокаливаемости стали. Во многие стали с 9-12% Cr добавляют около 0,005-0,01% В.

Бор можно обнаружить в виде сегрегаций на границах зерен, что уменьшает скорость коагуляции карбидов $M_{23}C_6$, таким образом, стабилизируя микроструктуру [1,4]. Также данные сегрегации припятствуют зернограничному проскальзыванию [1].

Бор осаждается в виде сегрегаций во время охлаждения после аустенизации, затем в течение первых нескольких минут отпуска входит в состав карбидов $M_{23}C_6$. Бор замедляет укрупнение частиц во время ползучести и отжига [8].

Одновременно количество бора в карбидах типа $M_{23}C_6$, выделившихся по бывшим аустенитным зернам, оказывается в два раза больше, чем в этих же карбидах, расположенных в центре зерна. Таким образом, введение бора подавляет коагуляцию карбидов $M_{23}C_6$, располагающихся именно по межзеренным границам [1].

Фосфор может осаждаться на поверхности $M_{23}C_6$, и в малом количестве найден в фазе Лавеса. Одновременно, отметим, что фосфор является вредной примесью, и его содержание в стали должно быть как можно меньшим.

е) Кобальт, никель и марганец;

Все эти элементы являются аустенит-стабилизирующими элементами, добавление которых препятствует образованию δ - феррита.

Никель способствует формированию M_6C , таким образом, дестабилизируя $M_{23}C_6$, который стабилизируют субграницы. Марганец является более слабым аустенит-стабилизирующим элементом, чем никель, он так же способствует укрупнению карбидов. Однако, снижение количества никеля в составе значительно снижает ударную вязкость стали. Кобальт имеет преимущество над никелем и марганцем – он не снижает точку A_{c1} , в тоже время легирование кобальтом приводит к снижению температур начала M_n и конца M_k мартенситного превращения.

ж) Медь;

Медь является аустенит-стабилизирующим элементом. Медь остается в твердом растворе во время нормализации или закалки, но выделяется в виде соединений во время отпуска или отжига.

Соединения меди упрочняют сталь и играют важную роль в зарождении других фаз во время термического старения или ползучести.

Последние исследования стали P122 показали, что медь способствует образованию более узкого размерного распределения фазы Лавеса, что способствует повышению сопротивления ползучести [4].

1.3 Характерная структура мартенситных сталей и фазовый состав

При термической обработке сталей с 9%Cr формируется троостомартенситная структура: плотность дислокаций в этих сталях в отпущенном состоянии $> 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Эти стали эксплуатируются с неравновесной структурой, повышенная энергия которой обусловлена повышенной плотностью дислокаций.

В процессе среднего отпуска из мартенсита происходит выделение части углерода в виде карбидов и карбонитридов.

Типичная микроструктура сталей мартенситного класса представлена на рис. 1.1.

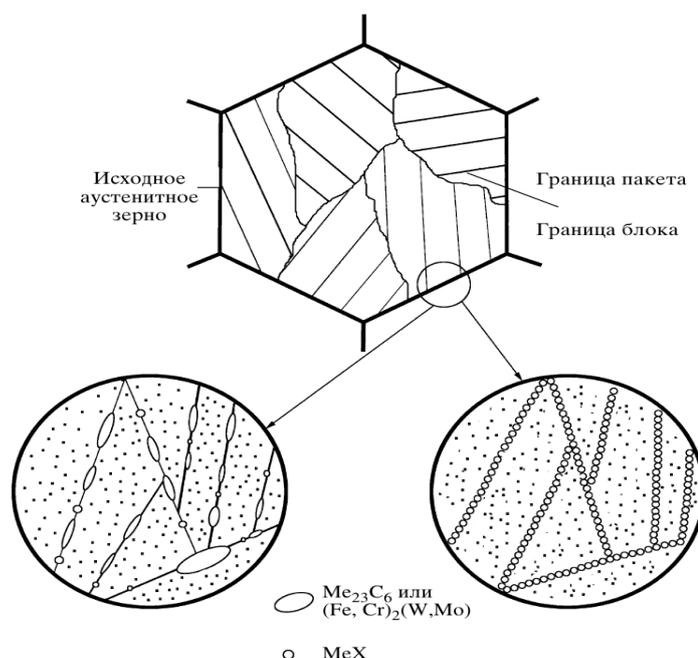


Рис. 1.1 Типичная микроструктура мартенситных сталей

Структура представляет собой пакетный мартенсит. Границы исходных аустенитных зерен, границы пакетов, блоков и реек декорированы частицами карбида $M_{23}C_6$ и фазой Лавеса. В объеме реек находятся частицы карбонитридов MX [1, 5, 6, 9].

Основной структурной составляющей данного класса сталей является мартенсит.

Мартенсит является упорядоченным пересыщенным твердым раствором внедрения углерода в α -железе.

Атомы углерода занимают октаэдрические поры вдоль оси $[001]$ в решетке α -железа (мартенсите) и сильно её искажают. Мартенсит имеет тетрагональную решетку (рис. 1.2 а), в которой один период c больше другого – a . При увеличении содержания углерода высота тетрагональной призмы c увеличивается, а размеры ее основания уменьшаются (рис. 1.2б).

Следовательно, чем больше в мартенсите углерода, тем больше отношение c/a , т.е. больше тетрагональность решетки. Отношение $c/a=1+0,046[C]$, где $[C]$ - концентрация углерода в аустените, % (по массе) [10].

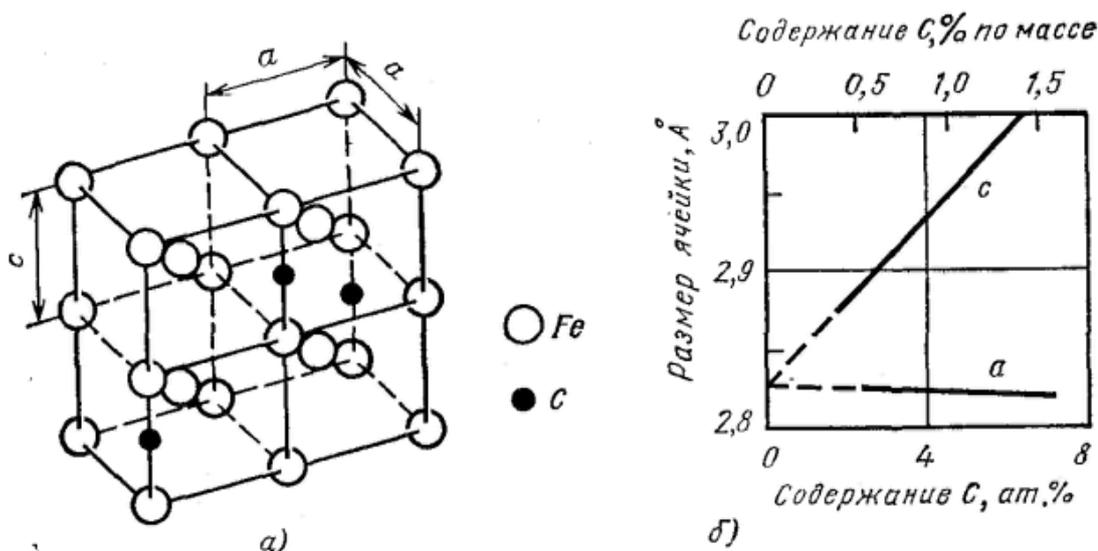


Рис. 1.2 Кристаллическая структура мартенсита: а – кристаллическая решетка; б – периоды решетки мартенсита в зависимости от содержания углерода

Характерной особенностью мартенсита является его высокая твердость и прочность. Твердость мартенсита возрастает с увеличением в нем содержания углерода.

Высокая твердость мартенсита объясняется влиянием внедренных атомов углерода в решетку α - фазы, созданием микро- и субмикроскопической неоднородности строения с равномерным её распределением по объему, т. е. большим числом нарушений кристаллического строения. Каждый кристалл мартенсита состоит из большого числа блоков, размер которых значительно меньше, чем в исходном аустените. Дробление блоков происходит вследствие больших микронапряжений, возникающих в результате объемных изменений при $\gamma \rightarrow \alpha$ - превращениях и соответственно пластической деформации, создающей фазовый наклеп. Поверхности раздела кристаллов мартенсита, и особенно границы блоков, представляют собой труднопреодолимые препятствия для движения дислокаций. Все это и определяет высокую твердость стали, имеющей мартенситную структуру. Хрупкость мартенсита связана с образованием атмосфер из атомов углерода на дефектах строения [10].

В мартенсите присутствует небольшое количество остаточного аустенита.

В закаленной стали после отпуска либо ползучести могут образовываться следующие фазы:

а) Карбид Cr_{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. В сталях карбид Cr_{23}C_6 в чистом виде не встречается, а часть атомов металла в нем будет замещаться элементами, входящими в состав стали (Fe, Mo, W).

В зависимости от характера легирования атомы металла могут содержать два или несколько элементов. Так в высокохромистых сталях содержание железа в карбиде может повышаться до 35%, т.е. часть атомов хрома замещается железом. В общем виде такой карбид в сталях принято обозначать формулой M_{23}C_6 [3]. Железо широко замещает в этом карбиде хром, но так как размер атомов железа несколько меньше размера атомов хрома, то начиная с определенного момента (после замещения ~30%Cr) эти узлы становятся слишком просторными, и для устойчивости решетки необходимо присутствие крупных атомов W (или Mo). Атомы W(Mo) занимают также определенные позиции в решетке карбида M_{23}C_6 , поэтому их максимальное число в элементарной ячейке составляет 8 из 92 атомов металла. Дальнейшее увеличение при старении стали количества вольфрама и молибдена в выделяющейся фазе сверх этого предела приводит к переходу M_{23}C_6 к M_6C как к следующему карбиду, способному вместить относительно большое количество Mo и W [3].

Карбид M_{23}C_6 выделяется в процессе среднего отпуска стали. Размер карбида M_{23}C_6 в 9%Cr сталях после отпуска составляет около 100 нм на большегловых границах и 50 – 70 нм на малоугловых [6].

Увеличение размера карбида в процессе ползучести связывают с Освольдовским созреванием [1, 11].

б) Фаза Лавеса. Интерметаллические соединения состава A_2B называют фазами Лавеса. Эти фазы обычно имеют кубическую или гексагональную структуру. Они могут образовываться компонентами, расположенными в любом месте периодической системы.

Исследование большого числа фаз Лавеса показало, что основным фактором, определяющим их образование, является соотношение атомных размеров компонентов. Несмотря на главную роль размерного фактора при образовании фаз Лавеса, важное значение в их стабильности играет электронная концентрация, которая определяет, какая из возможных структур образуется, а так же каковы размеры их областей гомогенности, хотя последние, как правило, незначительны.

Присутствие фаз Лавеса часто сопровождается охрупчиванием при комнатной температуре, но менее опасно при повышенных температурах.

Во многих теплостойких и жаропрочных сталях удается использовать фазы Лавеса для упрочнения без существенного снижения вязкости и хрупкой прочностью [3].

В мартенситных сталях фаза Лавеса включает в себя следующие элементы: Fe, Cr, Mo, W, так же может включать в свой состав Si и P [12].

В 9%Cr сталях фазы Лавеса не выделяются при отпуске вплоть до 770°C. Однако они интенсивно выделяются при ползучести [1].

в) MX карбонитриды. Монокарбиды, мононитриды типа MC(MN) имеют кристаллическую Г.Ц.К. решетку типа NaCl. Эта решетка представляет собой две Г.Ц.К. подрешетки: металлическую и неметаллическую, как бы вставленные одна в другую со смещением на половину параметра (рис. 1.3а, б). Атомы углерода и/или азота заполняют октаэдрические поры (рис. 1.3б). Характерной особенностью таких структур является то, что не все октаэдрические поры заполнены атомами внедрения, некоторые из них остаются вакантными (рис. 1.3в).

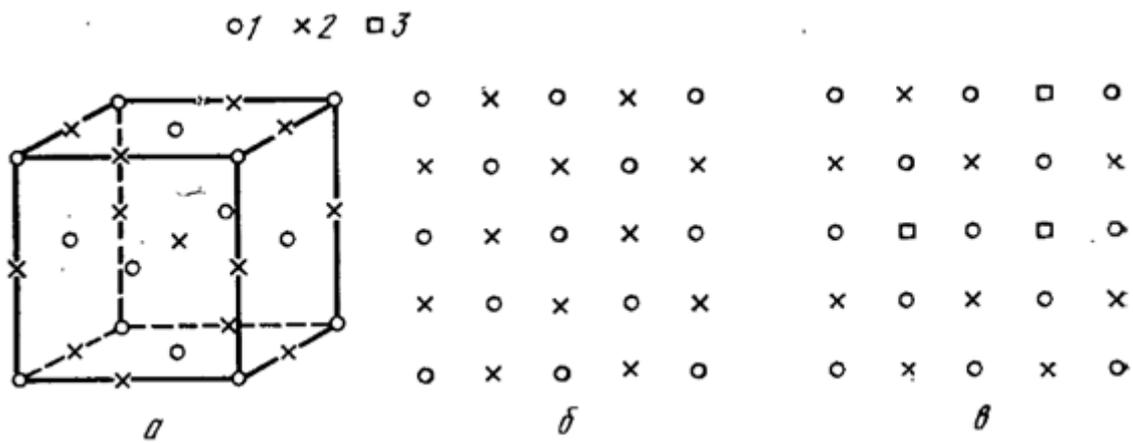


Рис. 1.3 Кристаллическая структура карбидов и нитридов: а- решетка типа NaCl, б- расположение атомов в плоскости $\{100\}$ MX_x при $x=1$; в- расположение атомов в плоскости $\{100\}$ MX_x при $x<1$. 1- М; 2- C(N); 3- вакансии

Вследствие этого фазы MX не имеют строгого стехиометрического состава и формулы в общем виде будут иметь вид MX_x , где $x \leq 1$. Такие фазы имеют область гомогенности, т.е. их кристаллическая решетка и тип фазы сохраняются в определенной области концентраций, отличающейся от стехиометрического состава.

Так как все монокарбиды и мононитриды образуют друг с другом неограниченные твердые растворы, и в сталях обычно обнаруживается формирование комплексных карбонитридных фаз. Взаимная растворимость фаз внедрения определяется, так же как и для металлов, правилом Юм-Розери, т.е. должен соблюдаться изоморфизм кристаллических решеток; параметры их должны различаться не более чем на 15%; в случае близости размеров атомов и одинаковой кристаллической решетки одновременно выполняются условия близости типа связи и электронной структуры фаз внедрения [3].

Карбонитриды в мартенситных сталях чаще всего имеют бинарное разделение на карбонитриды $V(C,N)$ и $Nb(C,N)$. Карбонитриды $Nb(C,N)$ не растворяются при температуре аустенизации, за счет чего обеспечивают наследственную мелкозернистость. Карбонитриды $V(C,N)$ выделяются в процессе отпуска стали [5, 6, 13]. Размер карбонитридов после отпуска

составляет около 5 – 20 нм [6]. Карбонитриды МХ предотвращают миграцию большеугловых границ, как общего, так и специального типа при ползучести. Эти карбонитриды практически не коагулируют в процессе деформации [1].

В процессе ползучести частицы карбонитридов укрупняются по механизму Освольдовского созревания [1, 11].

г) Z – фаза. Является комплексным нитридом Cr(V,Nb)N [6, 14], формирующимся в 9 – 12%Cr сталях в процессе длительной эксплуатации при температурах 600 – 700°C. Z – фаза имеет тетрагональную решетку с параметрами $a = 0,286\text{нм}$ и $c = 0,739\text{нм}$. Кристаллическая структура Z – фазы представлена на рис. 1.4.

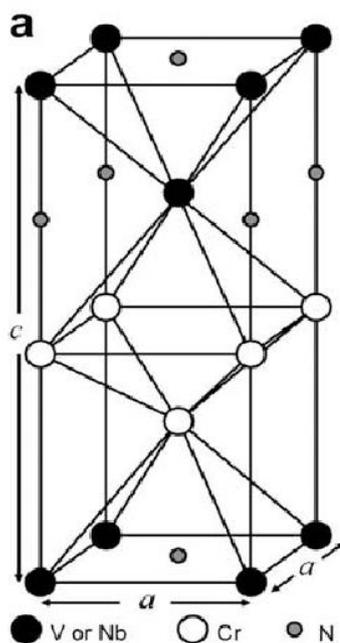


Рис. 1.4 Кристаллическая структура Z – фазы

Z – фаза образуется из карбонитридов обогащенных ванадием V(C,N) за счет диффузионных процессов, в результате которых из твердого раствора карбонитриды обогащаются хромом [14]. Высокое содержание в сталях Cr, V, Nb и N повышает вероятность образования данного типа частиц в мартенситных сталях [6].

Частицы Z – фазы имеют довольно крупный размер, в результате чего не вносят вклад в упрочнение, а за счет того, что они образуются из

карбонитридов их объемная доля уменьшается. В результате формирования Z – фазы происходит снижение характеристик ползучести стали[14].

1.4 Общие понятия ползучести. Особенности поведения мартенситных сталей в процессе ползучести

Ползучесть – явление непрерывной деформации под действием постоянного напряжения.

В зависимости от температуры и приложенных напряжений различают несколько видов ползучести:

1) Неупругая обратимая ползучесть, связана с упругим последствием: протекает при напряжениях ниже критического напряжения сдвига. Является обратимой.

2) Логарифмическая ползучесть: зависимость деформации от времени хорошо аппроксимируется логарифмом. Происходит при напряжениях несколько выше критического напряжения сдвига и относительно низких температурах. Осуществляется за счет консервативного движения дислокаций. С течением времени затухает, исходя из модели истощения дислокаций.

3) Высокотемпературная ползучесть. Протекает при температурах $>0,4-0,6 T_{пл}$ и напряжениях выше критического напряжения сдвига.

4) Диффузионная ползучесть. Проявляется при достаточно высоких температурах $>0,8-0,9T_{пл}$. Определяющим явлением является диффузия (рис. 1.5) [15, 16].

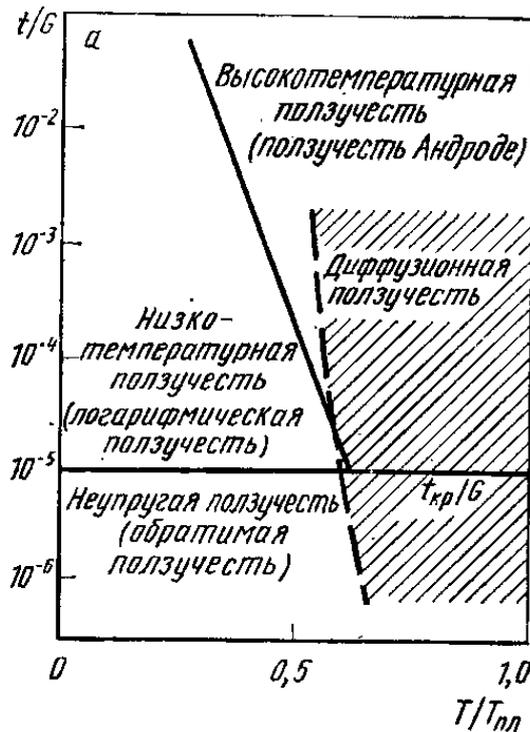


Рис. 1.5 Основные виды ползучести

Первая стадия называется неустановившейся ползучестью (1), при которой скорость ползучести непрерывно снижается. В некоторый момент скорость ползучести становится постоянной (2). Этот участок носит название стадии установившейся ползучести (напряжение линейно возрастает с течением времени. Для мартенситных сталей свойственна вырожденная установившаяся стадия, представленная минимальной скоростью ползучести. В области третичной ползучести (стадия ускоренного роста) скорость снова возрастает вплоть до разрушения образца(3) (рис. 1.6).

Скорость установившейся ползучести сильно зависит от приложенной нагрузки и температуры испытания.

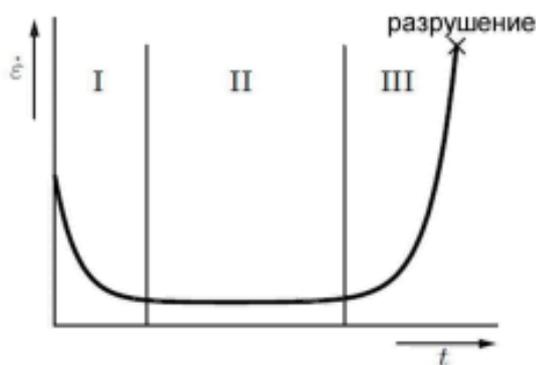


Рис. 1.6 График зависимости скорости ползучести от времени

Во время высокотемпературной ползучести протекает процесс возврата, который обеспечивается за счет поперечного скольжения и переползания дислокаций. При высокотемпературной ползучести возможны рекристаллизационные процессы.

Изменение скорости высокотемпературной ползучести на неустановившейся стадии подчиняется уравнению

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^{-n} \quad (1.1)$$

где σ – напряжение, A – константа. При этом показатель $n=3/2$ вместо 1 при логарифмической ползучести.

Уменьшение n при переходе от логарифмической к неустановившейся высокотемпературной ползучести можно понять с позиции модели истощения. Если процессы возврата успевают проходить более полно, то часть дислокаций после первой активации может стать способной к повторному перемещению, что вызовет дополнительную деформацию и прирост $\dot{\epsilon}$.

При неустановившейся ползучести источники дислокаций могут работать вследствие уменьшения запирающего напряжения из-за непрерывного ухода дислокаций из скоплений путем поперечного скольжения и переползания.

В результате возврата при высокотемпературной ползучести в металле формируется полигональная структура.

Хорошо известный факт, что кристаллы упрочняются при деформировании и разупрочняются при высокотемпературном старении [15, 16]. Это можно описать через внутреннее напряжение: внутреннее напряжение растет с деформацией и убывает с увеличением времени старения [16].

При малом времени выдержки, когда не успевает происходить переползание в достаточной степени, возврат идет в основном за счет поперечного скольжения. В этом случае ползучесть оказывается неустановившейся: скорость ее все время уменьшается из-за прогрессирующего, хотя и замедленного деформационного упрочнения. Затем наступает момент, начиная с которого число переползающих краевых дислокаций становится достаточным для полного возврата. С этого момента наблюдается стадия установившейся ползучести.

Важно отметить, что если краевые участки дислокаций переползают, а поперечное скольжение винтовых дислокаций затруднено, то изломы, которые будут соединять краевые и винтовые участки дислокаций, оказываются способны двигаться консервативно вдоль винтовых участков, тем самым вынуждая их перемещаться без поперечного скольжения. Таким образом, процессом лимитирующим скорость ползучести является переползание. Если же поперечное скольжение винтовых участков происходит легко, то ступеньки на краевых участках не могут двигаться консервативно и переползание так же является процессом определяющим скорость.

Поперечное скольжение и переползание действуют как параллельно протекающие процессы [16].

Установившаяся стадия рассматривается как равновесное состояние, подготовленное неустановившейся ползучестью.

Стадия установившейся ползучести начинается с того момента, когда число переползающих краевых дислокаций становится достаточным для полного возврата (равенства образующихся и исчезающих дислокаций) [15].

При установившейся ползучести внутреннее напряжение остается постоянным. Таким образом для того, чтобы ползучесть развивалась с заданной скоростью необходимо чтобы приложенное напряжение равнялось внутреннему [16].

Скорость установившейся ползучести с повышением температуры испытания быстро растет вследствие ускоренного диффузионного процесса переползания. При постоянном напряжении

$$\dot{\epsilon}_{п. уст.} = K_0 \exp(-Q/kT) \quad (1.2)$$

где K_0 – постоянная, определяемая уровнем напряжений; Q – энергия активации ползучести, также зависящая от уровня напряжения.

Величина Q для металлов близка к энергии активации самодиффузии, что служит основным доказательством контроля скорости установившейся ползучести процессом переползания дислокаций. Зависимость скорости установившейся ползучести описывается уравнением (степенной закон) [15]:

$$\dot{\epsilon}_{п. уст.} = A\sigma^n \quad (1.3)$$

где коэффициент n при разных температурах и напряжениях меняется от 1 до ~ 4 [15].

Ползучесть, подчиняющаяся степенному закону, контролируется возвратом и только косвенно активируется температурой – через процесс, который управляет возвратом, и главную роль в котором играет диффузия [16].

Разрушению предшествует третья стадия ползучести, при которой $\dot{\epsilon}$ непрерывно возрастает. Рост скорости ползучести, частично, может быть обусловлен ростом напряжений из-за сужения поперечного сечения образца.

Главной причиной ускорения ползучести на третьей стадии считается образование и постепенное развитие пор и трещин по границам зерен.

Кривая ползучести мартенситных сталей характеризуется длинной переходной стадией в течение $10^3 - 10^4$ ч ($\epsilon \sim 3-5\%$) (рис. 1.7)

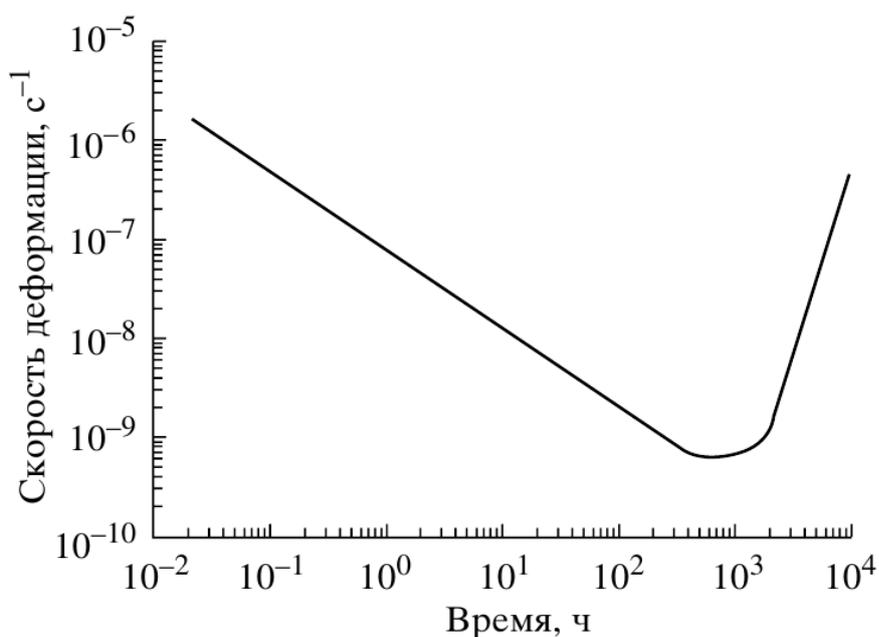


Рис. 1.7 Типичная кривая ползучести для мартенситных сталей [1]

Стоит отметить, что механизмы деформации во время ползучести при низких напряжениях отличаются от ползучести при высоких напряжениях, где зависимость напряжения от минимальной скорости нагрузки эквивалентна зависимости скорости деформации от напряжения течения [17].

Определение длительной прочности при определенной температуре и различных напряжениях эксплуатации свыше 10^4 часов является важной проблемой при анализе поведения мартенситных сталей при ползучести.

Существует несколько способов оценки длительной прочности мартенситных сталей, одним из них является метод Orr – Sherby – Dorn. Метод включает в себя построение кривых длительной прочности с

помощью линейной экстраполяции $\log t_r - 1/T$, где t_r время до разрушения и T температура испытания, из которого мы ищем энергию активации Q (рис. 1.8 а). Другими словами, кривая $\log t_r - \log \sigma$, построенная по данным измеренным при одной температуре T_1 является кривой, сдвинутой на более длительный срок эксплуатации в соответствии с энергией активации Q (рис. 1.8 б). Линейная экстраполяция основывается на предположении, что энергия активации не меняется в процессе ползучести при кратковременных и долговременных испытаниях.

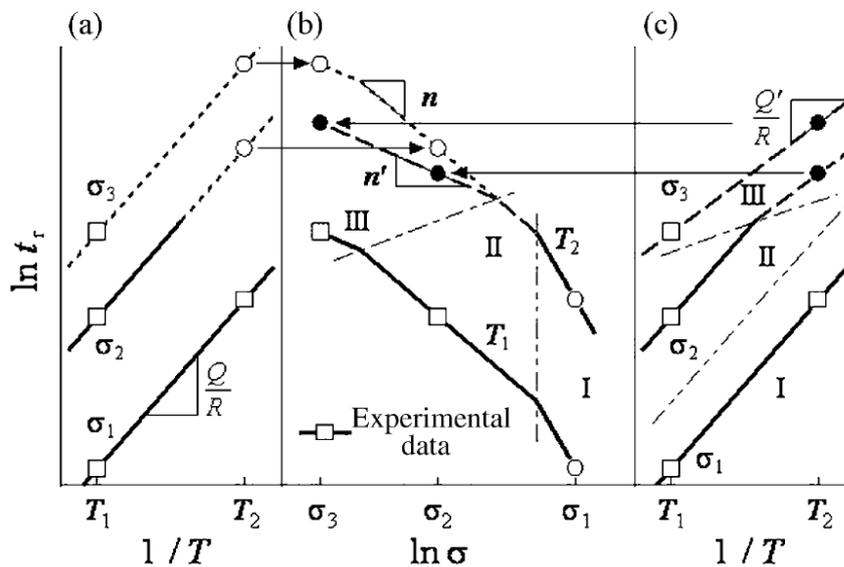


Рис. 1.8 Графики зависимости а – $\log t_r - 1/T$, б – $\log t_r - \log \sigma$, с – для определения длительной прочности методом Orr–Sherby–Dorn, с – кривая, показывающая уменьшение энергии активации при долговременных испытаниях [18]

Иногда энергию активации для длительной прочности может уменьшаться при долговременных испытаниях (рис. 1.8 с).

Примечательной особенностью мартенситных 9%Cr сталей является возможность наличия трех перегибов на кривых зависимости напряжения от времени до разрушения (рис. 1.9).

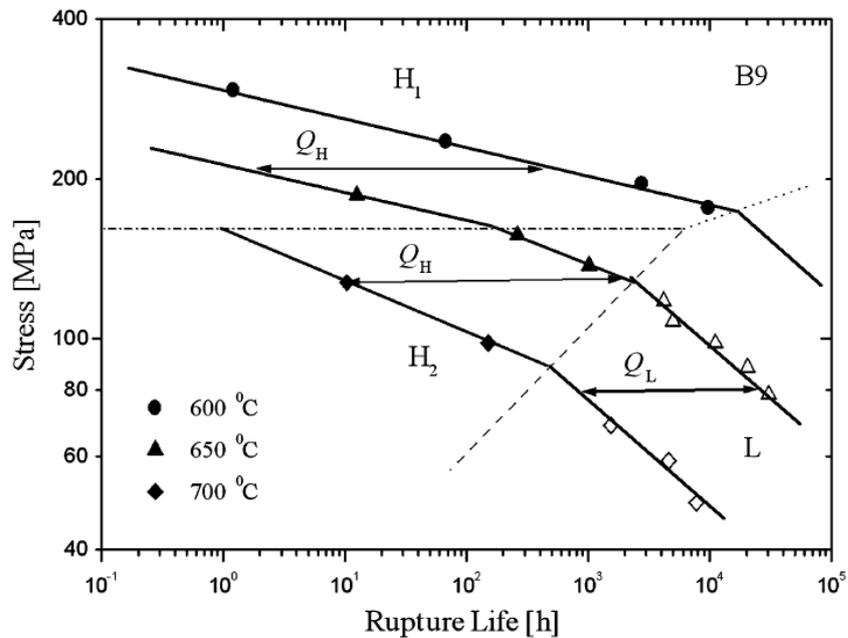


Рис. 1.9 Зависимость напряжения (Stress) от времени до разрушения (Rupture life) для 9%Cr стали при температурах 600-700°C [18]

Два из этих участков H₁ H₂ имеют одинаковую энергию активации Q_H ~ 700 – 800 кДж/моль, в то время, как участок L имеет энергию активации Q_L ~ 400 – 450 кДж/моль.

С учетом всего вышеизложенного описание поведения 9%Cr сталей в процессе кратковременных испытаний на длительную прочность дает завышенные результаты, что является важной проблемой при изучении сталей мартенситного класса [18].

1.5 Постановка задач исследования

На сегодняшний день актуальна проблема загрязнения окружающей среды, которая в значительной мере связана с выбросами в атмосферу тепловых электростанций, в связи с чем промышленность нацелена на повышение температуры и давления водяного пара, что требует применения материалов способных работать в таких условиях. Наиболее подходящим материалом для данного применения являются высокохромистые мартенситные стали с новой схемой соотношения элементов внедрения [40,41]. При этом перспективным для улучшения свойств данных сталей является дополнительное легирование рением [43-45], которое значительно повысило сопротивление ползучести мартенситных сталей с высоким содержанием бора и стандартным количеством азота.

Целью работы являлось исследование поведения при ползучести при 650°C и микроструктурных изменений, предшествующих разрушению при ползучести, в перспективной жаропрочной стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re, а также определение влияния рения на растворимость вольфрама в твердом растворе.

Задачи для достижения поставленной цели:

- 1) определение оптимальной температуры нормализации стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re на основе дилатометрического анализа и исследования микроструктуры после нормализации от температур 1100°C, 1070°C, 1050°C и послековки при 1150°C;
- 2) определение оптимальной температуры отпуска стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re на основе исследования микроструктуры и механических свойств стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re (предел текучести, предел прочности, ударная вязкость и твердость) после отпуска при температурах 750, 770 и 800°C;
- 3) исследование поведения при ползучести стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re при температуре 650°C и различных приложенных напряжениях в интервале 200-100 МПа;

4) исследование влияние длительного отжига при 650°C на микроструктуру стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re;

5) исследование влияния приложенного напряжения в интервале 160-200 МПа и степени локализации деформации при ползучести при 650°C на микроструктуру стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re;

6) определение влияния длительности отжига при 650°C и времени до разрушения при ползучести при 650°C на содержания вольфрама в твердом растворе стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re, а также сравнительный анализ полученных данных с литературными данными для мартенситных сталей другого химического состава.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛ, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

2.1 Материал исследования

Материалом в данной исследовательской работе являлась мартенситная сталь 10Cr-3Co-3W-0,2Re. Химический состав исследуемой стали и стали прототипа представлен в таблице 2.1. Сталью прототипом является модифицированная сталь TOS110, далее Mod. TOS110 [9, 29].

Таблица 2.1

Химический состав изучаемой стали (масс.%)

Сталь	Fe	C	Mn	Ni	Si	Cr	Co	Mo	W	V	Nb	B	N	Cu	Re
Исследуемая	осн.	0,11	0,14	0,03	0,03	9,85	3,20	0,13	2,89	0,23	0,07	0,008	0,002	0,22	0,17
Прототип	осн.	0,10	0,06	0,17	0,10	10,00	3,00	0,70	2,00	0,20	0,05	0,008	0,003	0,01	—

Схема режимов термической обработки стали представлена на рис. 2.1. Слиток стали прямоугольного сечения размером 150 мм × 150 мм × 50 мм был подвергнут гомогенизации при температуре 1150°C в течение 16 часов, после чего была проведена двукратная осадка при температуре 1150°C с охлаждением на воздухе.

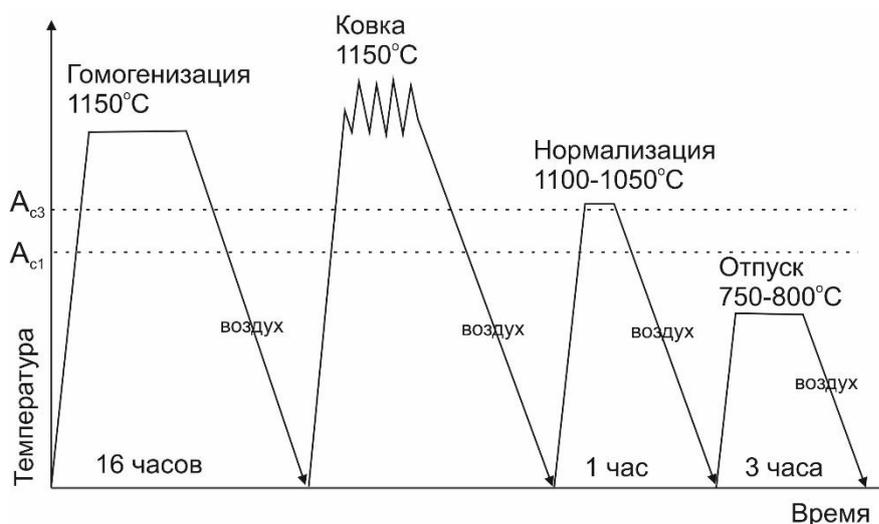


Рис. 2.1 Схема режимов термической обработки исследуемой стали

Нормализация заключалась в нагреве до температур 1100°C, 1070°C и 1050°C с выдержкой при этой температуре в течение часа и охлаждении на воздухе.

Отпуск проводился при температурах 750°C, 770°C и 800°C. Время выдержки при температуре составляло 3 часа. Охлаждение производилось на воздухе.

2.2 Методика проведения испытания на растяжение

Испытание на одноосное растяжение - это наиболее распространенный вид испытаний для оценки механических свойств металлов и сплавов. При проведении этого испытания, образец материала растягивают вдоль продольной оси с помощью растягивающего приспособления испытательной машины. Испытание проводят с постоянной скоростью растяжения образца 10^{-3} с^{-1} , а нагрузку измеряют с помощью датчика нагрузки. Одновременно с этим измеряют удлинение, соответствующее прилагаемой нагрузке. Напряжение и соответствующая ему деформация могут быть рассчитаны по формулам. Для напряжения:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (2.1)$$

где σ – напряжение, F – нагрузка и S_0 – площадь поперечного сечения до испытания.

Для удлинения:

$$\delta = \frac{(l_k - l_0)}{l_0} \times 100\% \quad (2.2)$$

где δ – удлинение, l_k – длина рабочей части образца после разрушения, l_0 – длина рабочей части образца до испытания.

По этим данным можно построить кривую напряжение — деформация, а по этой кривой можно определить ряд свойств – модуль Юнга, предел пропорциональности, временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение.

Методы испытания на растяжения стандартизированы. Имеются отдельные стандарты на испытания при комнатной температуре (ГОСТ 1497—61), при повышенных — до 1473 К (ГОСТ 9651—61) и пониженных — от 273 до 173 К (ГОСТ 11150—65) температурах.

2.3 Методика проведения испытания на ударную вязкость

Ударную вязкость KCV определяли на стандартных образцах Шарпи размером 10 мм × 10 мм × 55 мм с V-образным вырезом 2 мм с использованием маятникового копра «InstronIMP460».

При испытании использовалось по четыре образца на каждую температуру отпуска для более точного определения ударной вязкости стали. Образец устанавливали на опорах копра надрезом в сторону, противоположную удару ножа маятника, который поднимали на определенную высоту.

На разрушение образца затрачивается работа:

$$A = P(H - h) \quad (2.3)$$

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

Характеристикой вязкости является удельная работа разрушения:

$$a_n = \frac{A}{F_0} \quad (2.4)$$

где a_n – удельная работа разрушения и F_0 - площадь поперечного сечения в месте надреза .

2.4 Методика проведение испытания на твердость по Бринеллю

Для определения твердости использовался цифровой твердомер по Бринеллю модель Wolpert 3000BLD. В качестве образцов использовались плоскопараллельные образцы размерами 10 мм x10 мм x10 мм со шлифованной рабочей поверхностью на наждачной бумаге зернистость 500. 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 в двух направлениях на оптическом микроскопе. Расчет значения твердости производился прибором автоматически (по формуле 2.5):

$$HB = \frac{P}{\frac{\pi D}{2}(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (2.5)$$

где HB – твердость по Бринеллю, P – прикладываемая нагрузка, π – константа равная 3,14, D – диаметр индентора и d – средний диаметр отпечатка.

2.5 Методика проведения испытания на длительную прочность и ползучесть

Стандартные испытания на длительную прочность и ползучесть при растяжении (ГОСТ 3248-60) проводят с целью определения предела длительной прочности и предела ползучести. Предел длительной прочности – наибольшее условное растягивающее напряжение, при котором происходит разрушение образца за определенное время. Предел ползучести – наибольшее условное растягивающее напряжение, при котором скорость или деформация ползучести за определенное время достигает заданной величины. В случае высокотемпературной ползучести имеется в виду скорость деформации на установившейся стадии.

Испытания на длительную прочность проводили до разрушения при температуре 650°C и номинальных напряжениях 200-100 МПа с использованием машины рычажного типа АТС2330 на плоских образцах шириной 6 мм и толщиной 3 мм и длиной рабочей части 25 мм, изготовленных согласно стандарту ASTM139–00 по стандартной методике.

2.6 Методы подготовки образцов для микроструктурных исследований

2.6.1 Методика изготовления фольг

Вырезанные из образцов тонкие пластины утонялись на установке механического шлифования-полирования «LaboPol-5» фирмы «Struers» с использованием наждачной бумаги 320 до толщины 80-100 мкм, после чего из них выбивались диски диаметром 3 мм. Диски подвергались струйной полировке на установке «TenuPol-5» фирмы «Struers» с использованием электролита состава 10% хлорной кислоты в уксусной, при напряжении 25 В

и температуре 20°C, после чего образцы промывались в дистиллированной воде и высушивались на фильтровальной бумаге.

2.6.2 Методика изготовления реплик

На протравленную поверхность образца с помощью вакуумного поста «QuorumQ 150R» напылялась тонкая углеродная пленка. В качестве травителя использовали раствор 97%Н₂О, 2%ННО₃, 1%НF, образец выдерживали в травителе в течение 120 сек.

Образцы с нанесенной на них пленкой выдерживались под напряжением 30 В в электролите состава 10% НСl в этиловом спирте в течение 3 с (до отделения пленки от образца). Образец опускался под углом ≈45° в емкость с дистиллированной водой таким образом, чтобы углеродистая пленка оказалась на поверхности воды. После чего пленка помещалась на медную сеточку диаметром 3 мм и просушивалась на фильтровальной бумаге.

2.7 Методики исследования микроструктуры и фазового состава

2.7.1 Методика металлографических исследований

Количественный и качественный анализ структуры стали проводили на оптическом микроскопе Olympus GX71.

Для оптической металлографии исследуемую поверхность образцов механически шлифовали и полировали с абразивом из карбида кремния различной зернистости. Микроструктуру выявляли химическим травлением в растворе следующего состава: 97%Н₂О, 2%ННО₃, 1%НF

Удельный объем структурных составляющих (количество δ-феррита) рассчитывали по формуле:

$$\sum V = \frac{L}{\sum L} \times 100\% \quad (2.6)$$

где $\sum V$ – удельный объем некоторой структурной составляющей, L – длина секущей, проходящей через данную структурную составляющую, $\sum L$ – общая длина секущей.

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

$$\varepsilon = |a - \bar{a}|, \quad (2.7)$$

где ε – абсолютная статистическая ошибка, a – истинная средняя величина определяемого параметра, \bar{a} – средняя арифметическая выборки.

Поскольку a неизвестна, ε можно определить по формуле:

$$\varepsilon = t\sigma(a), \quad (2.8)$$

где t – нормированное отклонение при доверительной вероятности $P=0,5$ составляет 0,6745, $\sigma(a)$ – среднее квадратическое отклонение средней арифметической выборки.

$$\sigma(a) = K \sqrt{\frac{a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_n^2}{n} - a_0^2} \quad (2.9)$$

где a_0 – среднее арифметическое всех выборочных средних, K – поправочный коэффициент, зависящий от объема выборки, т.е. от числа выполненных независимых измерений.

2.7.2 Методика электронно-микроскопического анализа

Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM JEOL–2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ и на растровом сканирующем микроскопе Quanta «600».

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

$$\bar{d}_l = \frac{l}{m}, \quad (2.10)$$

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

Плотность решеточных дислокаций оценивали по формуле:

$$\rho = \frac{N}{2F}, \quad (2.11)$$

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

2.7.3 Методика идентификации фаз

Идентификация фазового состава различных частиц в стали проводилась с помощью локального химического анализа и метода микродифракции электронов.

По дифракционным картинам, полученным с частиц, определяли межплоскостное расстояние d_i для двух пар симметричных рефлексов, расположенных вблизи центрального рефлекса по формуле 2.12:

$$d_i = \frac{R}{r_i} \quad (2.12)$$

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

Возможный тип частиц определяли по межплоскостным расстояниям d_i с помощью базы данных PDF (powder diffraction files), содержащей сведения о различных соединениях, а также по химическому составу частицы, полученному с помощью приставки INCA на просвечивающем электронном микроскопе JEOL–2100.

Угол φ между кристаллографическими плоскостями $(h_1k_1l_1)$ с межплоскостным расстоянием d_1 и $(h_2k_2l_2)$ с межплоскостным расстоянием d_2 определяли по дифракционной картине и сравнивали с рассчитанным по формулам 2.13 и 2.14:

Для кубической решетки:

$$\cos\varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)]^{1/2}} \quad (2.13)$$

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:

$$\cos\varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1) + \frac{3a^2l_1l_2}{4c^2}}{\left[\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3a^2l_1^2}{4c^2}\right) + \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3a^2l_2^2}{4c^2}\right)\right]^{1/2}} \quad (2.14)$$

где h, k, l – индексы Миллера, a и c – параметры решетки определенной фазы.

К такому типу решетки относится фаза Лавеса.

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 «QuorumQ 150R».

2.7.4 Методика получения осадков и рентгеноструктурного анализа

Для получения анодированных осадков частицы вторичных фаз из образцов изучаемой стали были изолированы электролитически. Состав электролита: 250 г KCl + 50 мл HCl + 30 г лимонной кислоты на 1 л дистиллированной воды. Условия выделения: плотность тока 10 А/см², время приблизительно 2 часа (пока раствор не окрасился в густой черный цвет). После чего раствор центрифугировали и промывали до полного выпадения частиц в осадок на дне колб, затем осадок высушивался под действием ультрафиолетовой лампы до полного высыхания.

Фазовый анализ анодированных осадков 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 15-120° с шагом 0,2°.

2.7.5 Методика дилатометрических исследований

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 обработка 10%Cr стали с Re состояла в гомогенизационном отжиге при температуре 1150°С в

течение 16 часов, охлаждении на воздухе, с последующей двукратной горячей ковкой при температуре 1150°C. Непосредственно перед дилатометрией проводилась нормализация на воздухе после выдержки при температуре 1050°C в течение 1 часа. Дилатометрические измерения проводили при нагреве до 1050°C со скоростью 10°C/мин и охлаждении до 35°C со скоростью 10°C/мин.

2.8 Методика математического моделирования фазового состава

Моделирование фазового состава стали производилось с использованием программы Thermo-Calc (версия 5, база данных TCFE7). Во избежание возможного замещения более стабильными фазами менее стабильных, самостоятельно выбирались возможные фазы: FCC A1, BCC A2, CEMENTITE, M23C6, M7C3, M6C, Laves phase_C14, VN_HP4. При моделировании задавался химический состав стали без рения.

2.9 Техника безопасности при работе с кислотами и щелочами

1. Работа с концентрированными кислотами и щелочами проводится только в вытяжном шкафу и с использованием защитных средств (перчаток, очков). При работе с дымящей азотной кислотой с удельной плотностью 1,51 - 1,52 г/см³. см, а также с олеумом следует надевать также резиновый фартук.

2. Используемые для работы концентрированные азотная, серная, соляная кислоты должны храниться в вытяжном шкафу в стеклянной посуде емкостью не более 2 дм³. В местах хранения кислот недопустимо нахождение легковоспламеняющихся веществ.

3. Разбавленные растворы кислот (за исключением плавиковой) также хранят в стеклянной посуде, а щелочей - в полиэтиленовой таре.

4. Работа с плавиковой кислотой требует особой осторожности и проводится обязательно в вытяжном шкафу. Хранить плавиковую кислоту необходимо в полиэтиленовой таре.

5. Переносить бутылки с кислотами разрешается вдвоем и только в корзинах, промежутки в которых заполнены стружкой или соломой. Более мелкие емкости с концентрированными кислотами и щелочами следует переносить в таре, предохраняющей от ожогов (специальные ящики с ручкой).

6. Концентрированные кислоты, щелочи и другие едкие жидкости следует переливать при помощи специальных сифонов с грушей или других нагнетательных средств.

7. Для приготовления растворов серной, азотной и других кислот их необходимо приливать в воду тонкой струей при непрерывном помешивании. Для этого используют термостойкую посуду, так как процесс растворения сопровождается сильным разогревом.

8. Приливать воду в кислоты запрещается!

9. В случае попадания кислоты на кожу пораженное место следует немедленно промыть в течение 10 - 15 минут быстротекучей струей воды, а затем нейтрализовать 2 - 5% раствором карбоната натрия.

10. Пролитую кислоту следует засыпать песком. После уборки песка место, где была разлита кислота, посыпают известью или содой, а затем промывают водой.

11. Пролитые концентрированные растворы едкого натра, едкого калия и аммиака можно засыпать как песком, так и древесными опилками, а после их удаления обработать место слабым раствором уксусной кислоты.

12. Использованную химическую посуду и приборы, содержащие кислоты, щелочи и другие едкие вещества, перед сдачей на мойку необходимо освободить от остатков и обязательно ополоснуть водопроводной водой.

2.10 Техника безопасности при работе с электроприборами

При обращении с электроприборами нужно строго выполнять правила безопасности (нарушение этих правил может стать причиной несчастных случаев):

13. Ни в коем случае нельзя касаться оголенных проводов, по которым идет электрический ток.

14. Нельзя проверять наличие электрического тока в приборах или проводах пальцами. Для предотвращения повреждения изоляции проводов и возникновения короткого замыкания (вспышек пламени) нельзя заземлять провода дверями, оконными рамами, закреплять провода на гвоздях. Нужно следить за тем, чтобы электрические провода не соприкасались с батареями отопления, трубами водопровода, с телефонными и радиотрансляционными проводами.

15. Нельзя позволять детям играть у розеток, втыкать в них шпильки, булавки, дергать провода, так как это может привести к поражению током.

16. Нельзя вешать одежду и другие вещи на выключатели, ролики и провода, так как провода могут оборваться. Коснувшись один другого, они вызовут пожар.

17. Опасно включать и выключать электрические лампочки, а также бытовые приборы мокрыми руками. Заменять перегоревшие лампочки нужно при отключенном выключателе.

18. Категорически запрещается пользоваться бытовыми электроприборами, по корпусу которых проходит ток (прибор «кусается»). Штепсельную вилку при включении и выключении приборов нужно брать за пластмассовую колодку, а не за провод.

19. Приборы, в которых кипятят воду, готовят пищу (электрочайники, кастрюли), нельзя включать в сеть пустыми. Их нужно наполнить водой не меньше чем на одну треть. Когда наливают воду в чайник или кастрюлю, они должны быть обязательно выключены.

20. Нужно следить также и за тем, чтобы шнуры, снятые с приборов, не оставались присоединенными к штепсельной розетке, потому что при случайном прикосновении к ним возможно поражение током.

21. Включать и выключать любой электробытовой прибор нужно одной рукой, желательно правой, не касаясь при этом водопроводных, газовых и отопительных труб.

22. Чтобы избежать пожара, бытовые электроприборы нужно устанавливать на специальных подставках (керамических, металлических или из асбеста) и на безопасном расстоянии от легко загорающихся предметов (занавесей, портьер, скатертей).

23. Нельзя оставлять включенные электроприборы без надзора или поручать наблюдать за ними детям. Это может привести к пожару.

2.11 Техника безопасности при работе с установкой рентгеноструктурного анализа

Учитывая физиологическую вредность мягкого рентгеновского излучения, наличие высокого напряжения и особые условия эксперимента, от персонала лаборатории и студентов, проходящих практику по рентгенофазовому анализу, категорически требуется точное выполнение нижеизложенных правил техники безопасности.

1. При работе необходимо соблюдать правила радиационной безопасности НРБ-99 и ОСП-72.87. Нормы радиационной безопасности НРБ-99 применяются для обеспечения безопасности человека во всех условиях воздействия на него ионизирующего излучения искусственного или природного происхождения.

2. Эксплуатация рентгеновских установок разрешается только при наличии санитарного паспорта на право работы с источником ионизирующего излучения в данном помещении.

3. Любое включение рентгеновских аппаратов должно фиксироваться в специальном журнале, где записывается цель включения, режим работы рентгеновской трубки, время пребывания сотрудников в лаборатории. В нерабочем состоянии все установки должны быть обесточены.

4. К месту работы и приборам посторонние лица не допускаются. На двери должен быть знак «Радиационная опасность».

5. К непосредственной работе на рентгеновских установках допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющих медицинских противопоказаний. Женщины в момент установления беременности и на период грудного вскармливания ребенка освобождаются от работы.

6. Все лица, в том числе временно привлекаемые к работе с источником ионизирующего излучения, допускаются к работе после обучения, инструктажа и проверки знаний правил безопасности работ. Проверка знаний правил безопасности проводится до начала работ и периодически, не реже одного раза в год, а инструктаж – не менее 2 раз в год. Результаты регистрируются в журнале или карточке инструктажа.

7. Включение и эксплуатация аппаратов производится согласно их техническим описаниям и инструкции по эксплуатации.

8. При работе на рентгеновских установках в лаборатории должно быть не менее двух человек, знакомых с настоящей инструкцией, один из них должен иметь квалификационную группу не ниже А.

9. При включенном аппарате запрещается отсоединять высоковольтные кабели, разбирать защитные колодки и открывать кожухи пульта управления.

10. В случае поражения высоким напряжением все установки должны быть немедленно обесточены выключением рубильников на силовом щите, и ему должна быть оказана первая медицинская помощь в соответствии с общими правилами техники безопасности в лабораториях.

11. Помещение лаборатории должно быть сухим и отапливаемым, пол в аппаратной должен быть выполнен из изолирующего материала (дерево, линолеум). Запрещается работать с установками, если на полу комнаты имеется вода.

12. Запрещается дотрагиваться до частей установки мокрыми руками.

13. При включенном высоком напряжении на трубке запрещается подставлять руки и глаза под прямой пучок!

14. Отключение высоковольтного кабеля и смена рентгеновской трубки должны производиться только при полностью отключенном аппарате.

15. Юстировочные работы следует производить при минимально возможных режимах с одновременным дозиметрическим контролем.

16. При юстировочных работах, смене образца необходимо пользоваться экраном из свинцового стекла (ТФ-5).

17. Защита от рентгеновского излучения обеспечивается специальными приспособлениями, как входящими в состав установок, так и сконструированными в лаборатории, а также путем применения специальных защитных ширм и экранов из просвинцованного материала. При закрытых шторках выходных окон рентгеновской трубки аппараты являются радиационнобезопасными для обслуживающего персонала.

18. Чтобы уменьшить возможность вредного воздействия рентгеновских лучей на организм человека, пребывание в аппаратной должно быть сведено к минимуму.

19. При непрерывной работе на рентгеновских установках продолжительность рабочего дня персонала не должна превышать 5 часов.

20. Во время работы установок в лаборатории должна быть включена приточно-вытяжная вентиляция.

21. Все работы, связанные с пробоподготовкой проводятся в специальном помещении.

22. При отсутствии в лаборатории лиц, непосредственно связанных с рентгеноструктурным анализом, дверь аппаратной должна быть запертой.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Критические точки фазовых превращений

Дилатометрические испытания проводились при нагреве и охлаждении образцов стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re (рис. 3.1). Точки фазового перехода феррит → аустенит, A_{c1} и A_{c3} , в изучаемой 10%Cr стали с Re составили 838°C и 876°C соответственно. Точки начала и конца мартенситного превращения, M_n и M_s , составили 393°C и 320°C соответственно. Для сравнения точки фазового перехода феррит → аустенит, A_{c1} и A_{c3} , стали-прототипа [9] составляют 755°C и 865°C соответственно. Мартенситное превращение протекает при температурах ниже 400°C, а именно в температурном интервале 398-348°C.

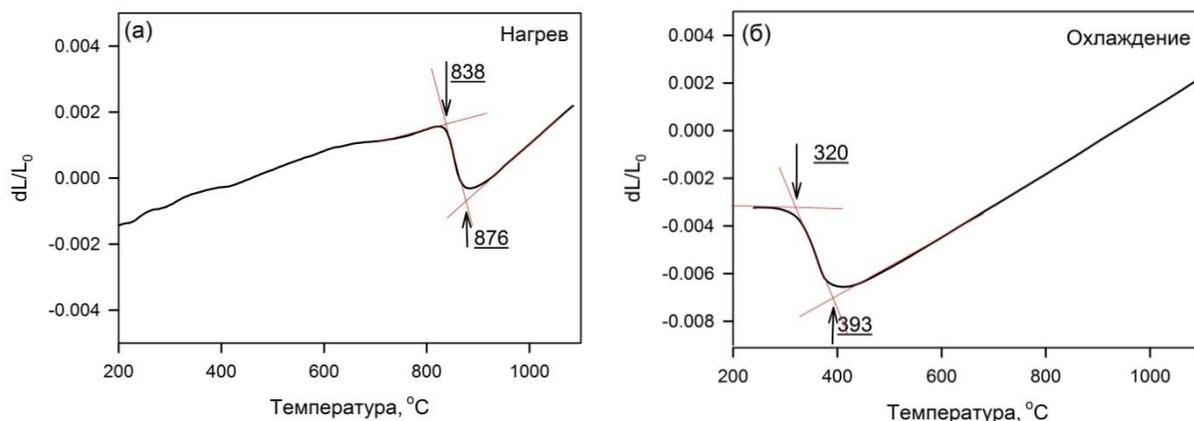


Рис. 3.1 Дилатометрические кривые нагрева (а) и охлаждения (б) стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re

При сравнении полученных результатов 10%Cr стали с Re с данными для стали-прототипа Mod. TOS110 [9], на основе которой была разработана изучаемая сталь, можно отметить, что фазовый переход феррит → аустенит смещается в сторону более высоких температур, что связано с различиями в химическом составе сталей. Сталь-прототип отличается от изучаемой стали количеством вольфрама, молибдена и отсутствием рения. Данная сталь представляет интерес для сравнения, поскольку имеет схожую схему легирования элементов внедрения с изучаемой 10% Cr сталью с Re. Так, в

изучаемой 10%Cr стали с Re было повышено содержание вольфрама с 2 до 3%, который, как известно, является феррит-стабилизирующим элементом [3], а также добавлен рений, что привело к стабилизации феррита и, соответственно, расширению ферритной области. При этом мартенситное превращение для обеих сталей протекает в приблизительно одинаковом температурном интервале: ниже 400°C.

3.2 Влияние температуры нормализации на структуру стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re

Для выбора оптимальной температуры нормализации стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re была исследована структура после нормализации от температур 1050°C, 1070°C, 1100°C и непосредственно после двукратной осадки при 1150°C. Образцы выдерживались при температуре нормализации в течение часа, затем охлаждались на воздухе.

Структура стали после нормализации с различных температур представлена на рис. 2.3. Структура состоит из исходных аустенитных зерен (ИАЗ), пространство внутри которых заполнено пакетами и блоками мартенситных пластин. Таким образом, для получения необходимой структуры можно использовать воздух в качестве закалочной среды.

Доля δ -феррита в структуре стали определяется величиной Cr эквивалента, который рассчитывается, учитывая химический состав изучаемой 10%Cr стали с Re (в вес.%):

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

Значение Cr_{eq} в изучаемой 10%Cr стали с Re составил 6,6. δ -феррит не формируется в сталях со значением Cr_{eq} менее 10. Таким образом, изучаемая 10%Cr сталь с Re не восприимчива к образованию δ -феррита в структуре при высоких температурах. Действительно, металлографический анализ не

выявил свидетельств присутствия δ -феррита в структуре стали после нормализации (рис. 3.2, таблица 3.1).

При рассмотрении структуры после нормализации было обнаружено, что увеличение температуры нормализации сопровождается ростом ИАЗ, как показано в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Структурные параметры после нормализации при различных температурах

Температура нормализации, °С	Средний размер ИАЗ, мкм	Доля δ -феррита, %
1050±2	59±10	0
1070±2	66±10	0
1100±2	117±20	0
1150±2 (осадка)	95±15	0

Из таблицы 1.3 видно, что при температурах нормализации 1050°С и 1070°С средний размер ИАЗ составляет 60-66 мкм, а при температурах нормализации 1100°С и 1150°С размеры значительно выше и составляют 117 и 95 мкм, что почти в два раза превышает размеры ИАЗ при более низких температурах. При увеличении температуры нормализации на 30°С с 1070°С до 1100°С происходит двукратное увеличение размера ИАЗ.

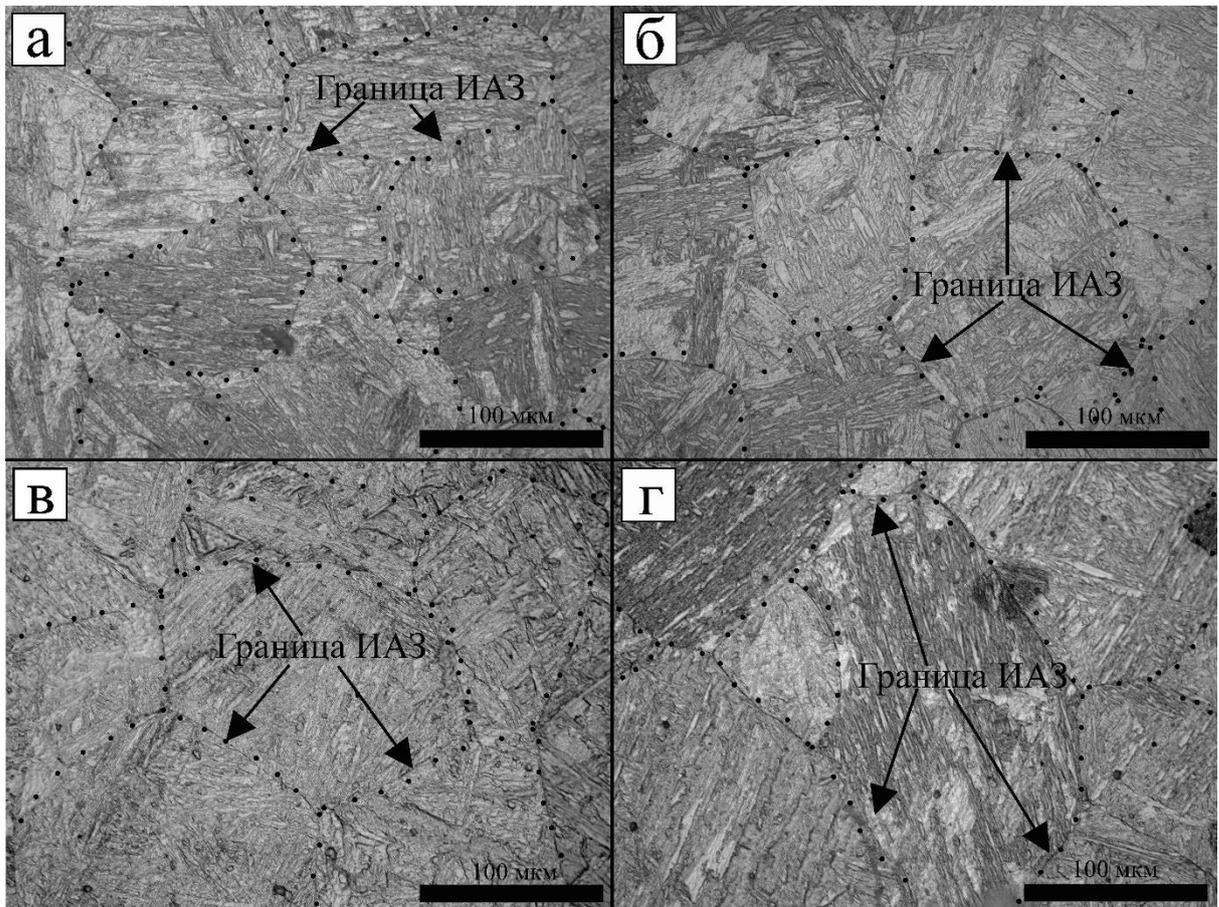


Рис. 3.2 Оптические фотографии структуры стали 10Cr-3Co-3W-0,008B-0,002N-0,2Re после нормализации с температур 1050°C (а), 1070°C (б), 1100°C (в) и осадки при 1150°C (г). Пунктирными точками обозначены границы ИАЗ

Известно, что размер ИАЗ после нормализации определяется долей частиц вторичных фаз, стабильных при высоких температурах. Чем меньше доля частиц, тем больше размер ИАЗ. Увеличение температуры нормализации привело к увеличению среднего размера ИАЗ, что связано с растворением частиц вторичных фаз (рис. 3.3). Доля карбонитридов МХ определялась с помощью программы Thermo-Calc.

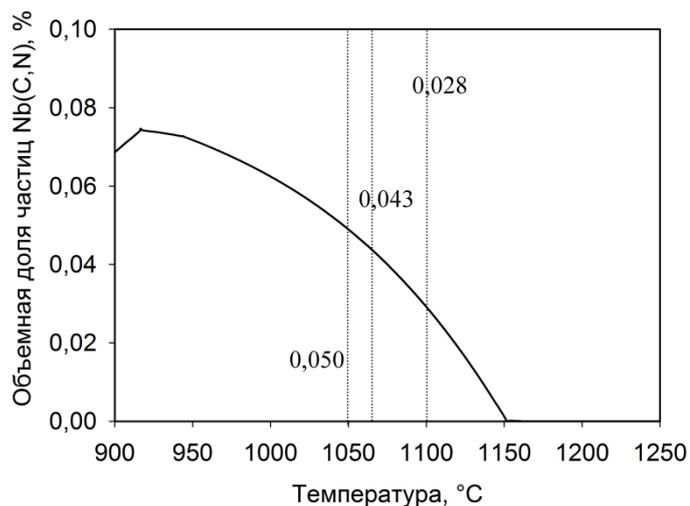


Рис. 3.3 Зависимость доли частиц Nb(C,N), предсказанной в программе Thermo-Calc, от температуры нормализации

Средний размер ИАЗ 60 и 66 мкм обеспечивается содержанием 0,05 и 0,043% карбонитридов Nb(C,N) при температурах нормализации 1050°C и 1070°C. При температурах 1100°C и 1150°C размер ИАЗ почти в 2 раза больше, чем при более низких температурах, что объясняется меньшей долей карбонитридов МХ (рис. 3.3). Отметим, что более мелкий размер ИАЗ при 1150°C связан с тем, что закалка не проводилась как самостоятельная операция и была совмещена с осадкой.

Однако, известно, в сталях со стандартным содержанием элементов С:N:В как 0,1:0,05:0,005 (в вес.%) размер ИАЗ при содержании ванадия и ниобия 0,2:0,05 составляет около 10-20 мкм при температурах нормализации 1050-1100°C [31]. При этом в изучаемой стали средний размер ИАЗ после минимальной температуры нормализации в 3-6 раз больше и составляет 59 мкм. Это объясняется меньшей объемной долей карбонитридов МХ в исследуемой стали, поскольку в стали со стандартным легированием объемная доля карбонитридов в 3 раза выше. Несмотря на то, что количество углерода и ниобия в сталях со стандартным легированием и изучаемой стали одинаково, различия в объемной доли карбонитридов МХ обусловлено содержанием азота в стали.

Для исследуемой стали оптимальной температурой нормализации была принята температура 1050°C, которая обеспечивает отсутствие δ-феррита и наименьший размер зерна, что должно обеспечивать хорошее сопротивление ударным нагрузкам.

3.3 Кратковременные механические свойства после отпуска при 750-800°C

Для выбора оптимальной температуры отпуска сталь 10Cr-3Co-3W-0,2Re после нормализации с 1050°C была отпущена при температурах 750°C, 770°C и 800°C в течение трех часов.

В результате испытаний на растяжение при комнатной температуре и 650°C образцов стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re, отпущенных при различных температурах были построены кривые деформации, которые представлены на рис. 3.4. Механические свойства при растяжении представлены в таблице 3.2.

Относительно растяжения при комнатной температуре, из рис. 3.4 видно, что вне зависимости от температуры отпуска характер кривых не изменяется, во всех состояниях хорошо различимы три стадии: стадия деформационного упрочнения, стадия кажущегося установившегося течения и последующий спад напряжения вплоть до разрушения.

Из кривых деформации хорошо видно, что повышение температуры отпуска снижает прочностные характеристики рассматриваемой стали, однако стоит заметить, что с ростом температуры наблюдается рост величины деформационного упрочнения, о чем свидетельствует увеличение отношения $\sigma_b/\sigma_{0,2}$, которое при температуре отпуска 750°C составляет 1,23, при 770°C равно 1,28 и при 800°C соответствует 1,31 (таблица 3.2).

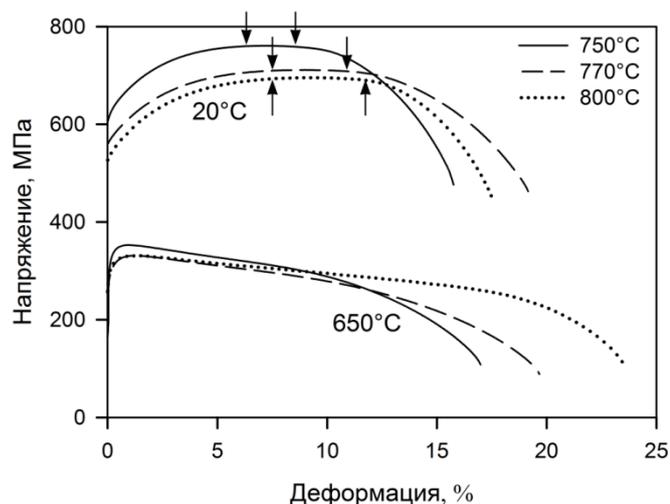


Рис. 4.3 Диаграммы растяжения при 20 и 650°C для стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re нормализованной от 1050°C и отпущенной при температурах 750°C, 770°C и 800°C в течение трех часов (стрелками обозначена стадия кажущегося установившегося течения)

При детальном рассмотрении стадии установившегося течения видно, что при температурах отпуска 770°C и 800°C данная стадия приходится на практически равные величины деформации, отличаясь только величиной напряжения течения. В тоже время после отпуска при 750°C данная стадия начинается при гораздо меньших величинах деформации и её продолжительность почти вдвое меньше.

Таблица 3.2
Кратковременные механические свойства стали 10Cr-3Co-3W,2Re, нормализованной с 1050°C и отпущенной при температурах 750°C, 770°C и 800°C в течение трех часов

Температура отпуска, °C	750		770		800	
	20	650	20	650	20	650
Модуль Юнга, МПа	217904	–	220100	–	220050	–
$\sigma_{0,2}$, МПа	618±5	334±3	558±5	300±8	530±5	315±4
σ_B , МПа	760±5	356±3	712±5	324±5	695±5	330±2
δ , %	16,0±2	17,0±2	19,0±2	21,0±3	17,5±2	22,7±1
$\delta_{равн.}$, %	7,0±1	0,9±0,5	9,0±1	1,3±0,5	9,0±1	1,2±0,1
Ψ , %	63,8±1	71,0±2	64,6±2	75,3±3	65,1±1	75,4±2
НВ	248±7	–	223±4	–	211±5	–
KCV, Дж/см ²	164±1	–	176±3	–	172±13	–

Увеличение температуры отпуска с 750°C до 800°C ведет к снижению предела текучести с 618 до 530 МПа и временного сопротивления с 760 до 695 МПа с одновременным увеличением удлинения (таблица 3.2). Стоит

отметить, что повышение температуры отпуска с 750°C до 770-800°C способствует росту удлинения на 19%, однако стоит заметить, что в интервале температур отпуска 770-800°C изменение общего удлинения незначительно, при этом почти половина деформации приходится на равномерную что видно из таблицы 3.2.

В тоже время при растяжении при 650°C морфология кривых изменяется: наблюдается слабое деформационное упрочнение на первых стадиях деформации, которое переходит в локализованную деформацию. При этом большая часть деформации относится к локализованной: при 770°C общая деформации составляет 21%, а равномерная 1,3%. С ростом температуры отпуска наблюдается увеличение пластичности стали выраженное в увеличении общего удлинения и относительного сужения (таблица 3.2).

Результаты измерения твердости отражены в таблице 3.2. Из полученных данных видно, что увеличение температуры отпуска с 750°C до 770°C сопровождается снижением твердости на 10%, а при увеличении с 750°C до 800°C снижением на 15%.

В результате проведения испытаний на ударную вязкость при комнатной температуре были построены зависимости нагрузка – смещения для образцов стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re, отпущенной при различных температурах (рис. 3.5). При проведении ударных испытаний было выявлено, что в интервале температур отпуска 750-800°C ударная вязкость составляет 165-175 Дж/см² (таблица 3.2), что сопровождалось хорошей повторяемостью данных в результате трех измерений.

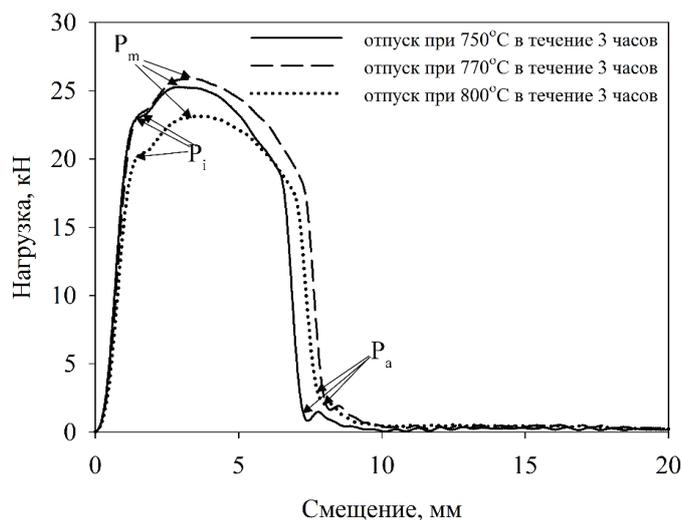


Рис. 3.5 Зависимости нагрузки от смещения при ударных испытаниях образцов Шарпи стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re при комнатной температуре.

Нагрузки, обозначенные на рисунке как P_i, P_m, P_a, означают нагрузку, необходимую для зарождения трещины и начала пластической деформации, максимальную нагрузку, и нагрузку, необходимую для образования зоны губ среза

Из рис. 3.5 видно, что наибольшую нагрузку выдержали образцы после отпуска при 770°C и 750°C: до нагрузки P_m образца, отпущенного при 750°C кривые накладываются друг на друга, после чего график для образца после отпуска при 770°C возвышается над кривой образца после отпуска при 750°C. График нагрузка – смещения для образца после отпуска при 800°C показывает более низкие напряжения, по сравнению с другими температурами.

При анализе кривых нагрузка – смещения считается, что каждая из точек перегиба графика соответствует определенной стадии разрушения образца, таким образом можно рассчитать напряжения, необходимые для начала каждой из стадий разрушения (таблица 3.3).

Критические напряжения на кривой нагрузка – смещение образца, представленные в таблице 3.3, рассчитывались с помощью уравнения:

$$\sigma = \frac{\beta SP}{2C_f(W-a)^2B}, \quad (3.2)$$

где σ – напряжение [МПа], S – рабочая длина образца Шарпи [мм], P – нагрузка [Н], W – Ширина образца [мм], B – толщина образца [мм] a – глубина выреза [мм], C_f – ограничительный фактор, зависящий от конфигурации инструментального копра, значение которого =1,36, β – константа, зависящая от критерия $b = 2$ в критерии Треска.

Таблица 3.3

Нагрузки и напряжения критических точек зависимости нагрузки от смещения при ударных испытаниях

Температура отпуска, °С	P_i , кН	P_m , кН	P_x , кН	P_a , кН	σ_i , МПа	σ_m , МПа	σ_x , МПа	σ_a , МПа
750	22,83	24,93	18,17	1,39	1047	1144	833	64
770	22,78	25,65	19,29	2,93	1045	1176	885	134
800	20,29	23,14	16,43	2,18	930	1061	753	100

Из таблицы 3.3 видно, что пластическая деформация для состояний, отпущенных при 770°С и 750°С, начинается при равных напряжениях σ_i и составляет порядка 1045 МПа, в то время как образец, отпущенный при 800°С, начинает пластически деформироваться уже под напряжением 930 МПа.

Наибольшее напряжение σ_m свойственно образцу после отпуска при 770°С и составляют 1176 МПа, а наименьшее присуще состоянию отпуска при 800°С и равно 1061 МПа. Следует отметить, что точка перегиба σ_x , после которой образец начинает разрушаться хрупко во всех состояниях, находится на различной величине напряжения: после отпуска при 750°С равна 833 МПа, при 770°С – 885 МПа, а при 800°С – 753 МПа.

Доля вязкого излома определялась по стандарту ASTM 23-5 по соотношениям сторон А и В хрупкого излома (таблица 3.4).

Таблица 3.4

Зависимость доля вязкой составляющей от температуры отпуска

Температура отпуска, °С	А, мм	В, мм	Доля вязкой составляющей, %
750	8,1	3,8	62-63
770	8,0	3,0	70
800	8,0	4,0	60

Из таблицы 3.4 видно, что доля вязкого излома составляет 60-70% и не зависит от температуры отпуска.

3.4 Фрактография после испытаний на ударную вязкость

Как известно, излом образца после ударных испытаний в большинстве случаев состоит из нескольких зон: зоны сдвига (зоны зарождения трещины и первоначальное распространение трещины), однородной вязкой зоны, зоны хрупкого разрушения, зоны губ среза и зоны долома. В каждой из зон протекают определенные процессы при разрушении, что сопровождается формированием различной морфологии поверхности, по которой можно судить о характере разрушения образца. Типичный вид поверхности представлен на рис. 3.6.

В результате испытания на ударную вязкость образцов стали 10Cr-3Co-3W0,2Re при комнатной температуре после отпуска при температурах 750°С, 770°С и 800°С морфология изломов не имеет значительных различий.

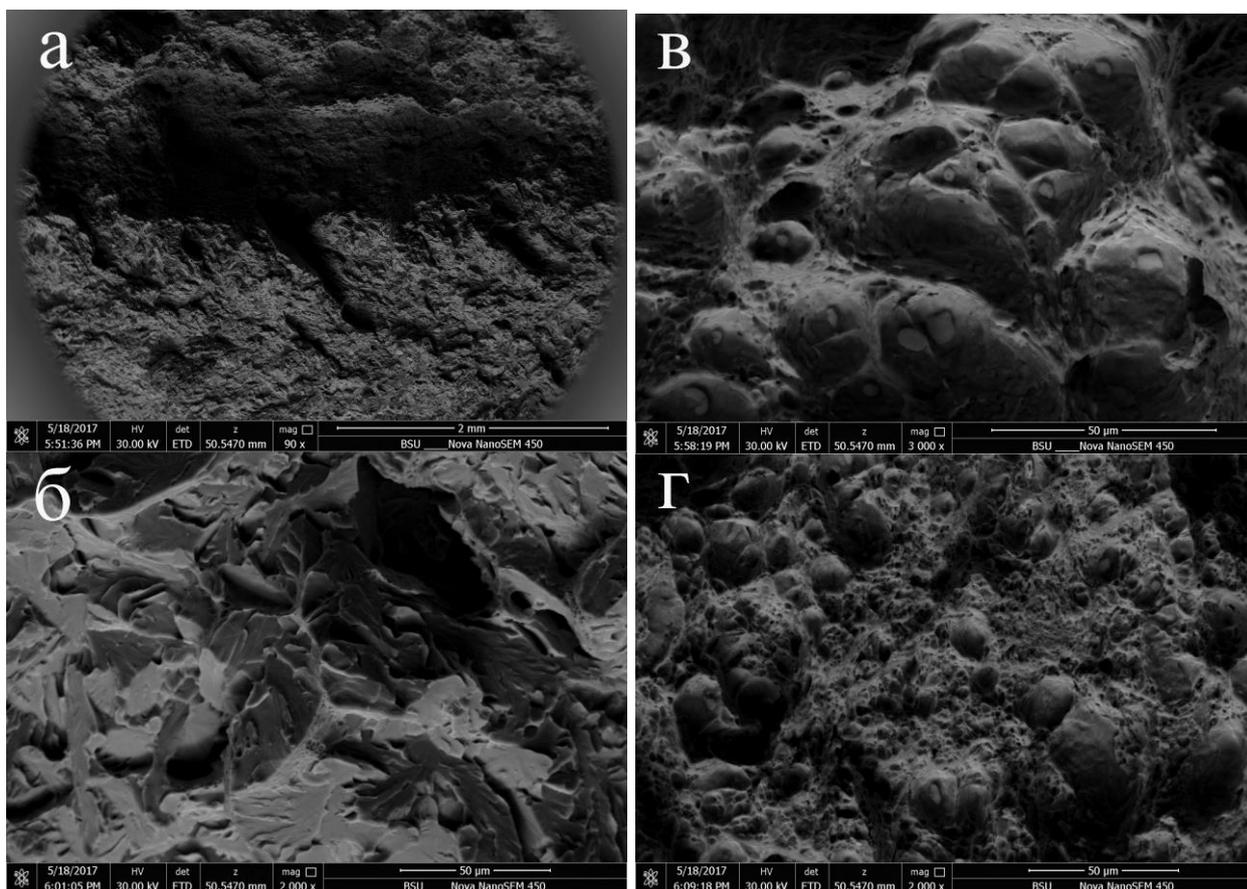


Рис. 3.6 Поверхность излома после испытания на ударную вязкость при комнатной температуре образца после отпуска при 770°C (а – однородная вязкая зона и начало зоны хрупкого разрушения, б – зона хрупкого разрушения, в – зона долома, г – зона губ среза)

На рис. 3.6, а хорошо виден переход от вязкого ямочного разрушения в однородной вязкой зоне к зоне хрупкого разрушения в центральной части образца, которая представлена фасетками квазискола (рис. 3.6(б)). Стоит отметить, что хрупкая зона квазискола занимает значительную долю поверхности излома, что нетипично в сочетании с наблюдающейся величиной ударной вязкости, которая составляет порядка 180 Дж/см^2 .

На рис. 3.6(в) показана морфология поверхности разрушения в зоне долома, которая представлена обратными вязкими ямками широкого диапазона размеров, на поверхности которых видны области, в которых присутствовали частицы вторых фаз, но в процессе пластического деформирования отсоединились от поверхности материала.

Рис. 3.6(г) отражает поверхность зоны губ среза, которая всегда является результатом пластической деформации, без каких либо признаков хрупкого или квазихрупкого разрушения, что также подтверждается множественными вязкими ямками широкого диапазона размеров.

3.5 Влияние температуры отпуска на структуру стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re

Микроструктура стали после отпуска при 750, 770 и 800°C представлена на рис. 3.7. Следует отметить, что в процессе отпуска не происходит изменения размеров ИАЗ по причине того, что температуры отпуска находятся ниже критической точки A_{c1} исследуемой стали. Из рис. 3.7 видно, что после отпуска при 750 и 770°C в стали наблюдается структура реечного мартенсита, в то время, как после отпуска при 800°C формируется преимущественно субзеренная структура. Большеугловые и малоугловые границы декорированы частицами карбидов, которые на основе анализа химического состава и расшифровки электронограмм были определены как карбиды $M_{23}C_6$ и W-обогащенные M_6C . Превалирующее количество частиц относится к карбиду $M_{23}C_6$. Также были обнаружены гомогенно распределенные по матрице частицы карбонитрида MX обогащенные ниобием. Параметры структуры после отпуска представлены в таблице 3.5. Из таблицы 3.5 видно, что после отпуска в стали сохраняется высокая плотность дислокаций порядка $\sim 10^{14} \text{ м}^{-2}$, которая незначительно снижается с ростом температуры отпуска. Одновременно со снижением плотности решеточных дислокаций наблюдается увеличение ширины реек, а также образование и рост субзерен. Наиболее сильно изменяется ширина реек и размер субзерен при повышении температуры от 770°C до 800°C: ширина реек увеличивается с 290 до 700 нм, а размер субзерен с 270 до 580 нм.

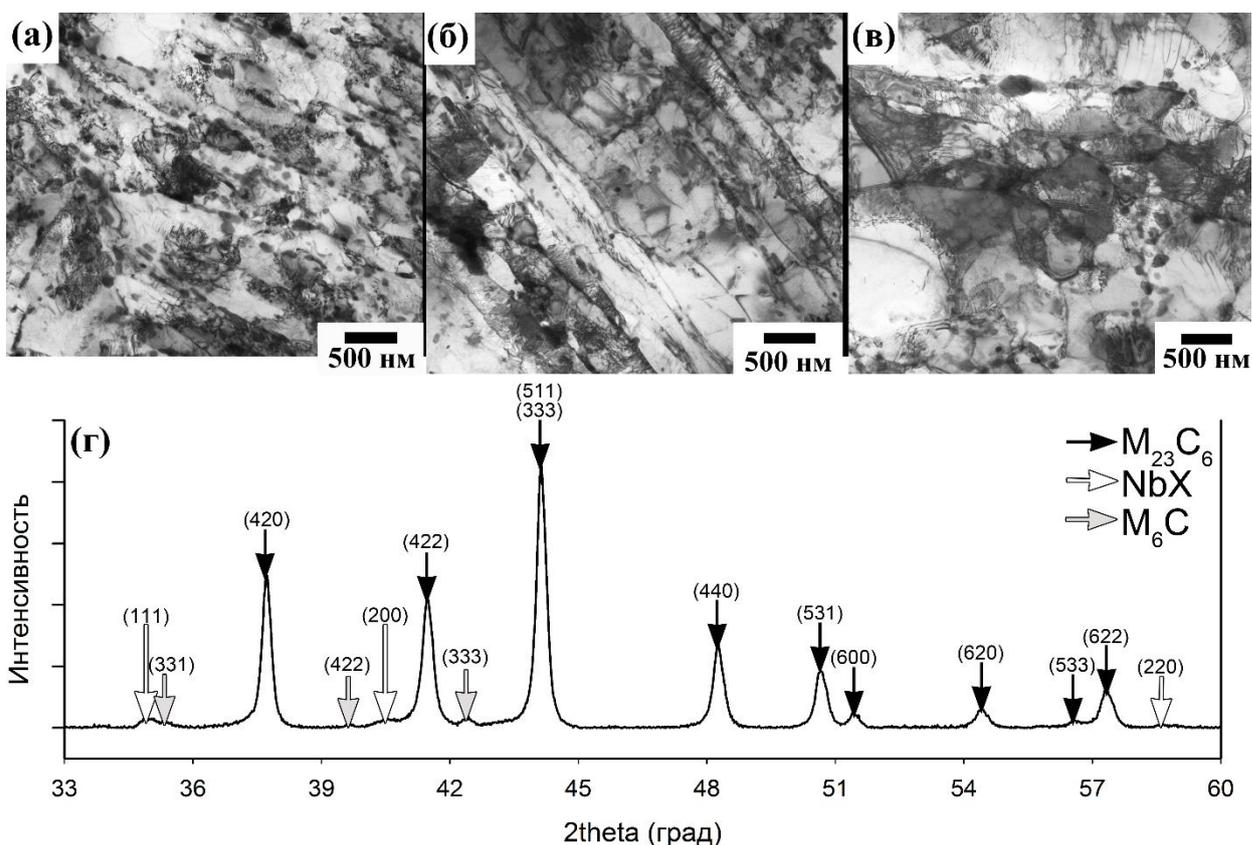


Рис. 3.7 Микроструктура стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re после отпуска при 750°C(а), 770°C(б) и 800°C(в) и рентгенограмма анодированных осадков после отпуска при 770°C (г) в течение трех часов и последующего охлаждения на воздухе

Таблица 3.5

Параметры структуры стали после отпуска при температурах 750-800°C

Температура отпуска, °C	750	770	800
$D_{\text{ИАЗ}}$, мкм	55±5	55±5	55±5
$h_{\text{реек}}$, нм	280±30	293±30	709±70
$D_{\text{субз}}$, нм	250±25	~270±30	581±58
ρ , $\times 10^{14} \text{ м}^{-2}$	2,79	1,98	1,56
Размер $M_{23}C_6$ по БУГ, нм	67±7	67±7	88±9
Размер $M_{23}C_6$ по МУГ, нм	57±6	69±7	81±8
Плотность частиц по БУГ, мкм^{-1}	14,4	13,55	~10
Плотность частиц по МУГ, мкм^{-1}	5,19	4,73	3,64
Размер W-обог. M_6C , нм	~20±2	~40±4	51±5
Размер NbX, нм	21±2	37±4	46±5

Повышение температуры отпуска от 750 до 800°C не приводит к изменению фазового состава исследуемой стали, однако наблюдается

увеличение средних размеров всех типов частиц, сопровождающееся падением их плотности по границам, что можно описать термином коагуляция. Также после термической обработки могут формироваться дислокационные сетки, одна из которых представлена на рис. 3.8.

В качестве оптимальной температуры отпуска была выбрана температура 770°C, которая была проанализирована более детально.

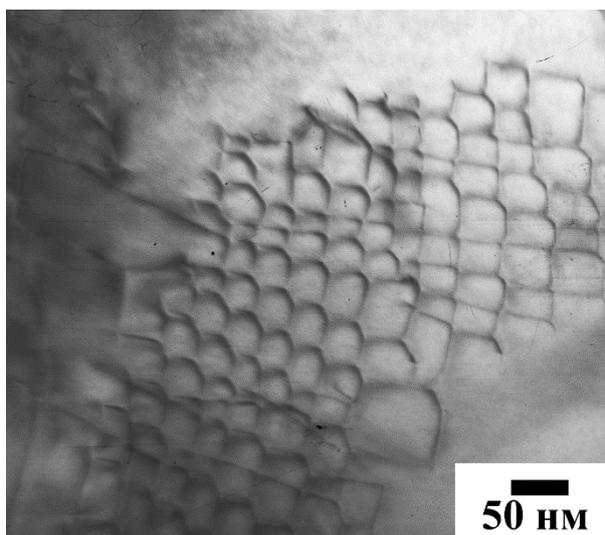


Рис. 3.8 Дислокационная сетка образовавшаяся после отпуска 10Cr-3Co-3W-0,2Re стали после отпуска при 770°C

Для оценки распределения химических элементов по структуры после отпуска при 770°C был снят локальный химический состав матрицы. Химический состав матрицы, составил (в вес.%) 79%Fe-9%Cr-3,6%Co-3,3%W-0,1%Mo-0,2%Re-0,2%V. Таким образом, видно, что содержание таких элементов замещения, как кобальт, вольфрам, молибден и рений, а также карбидообразующий элемент ванадий практически не меняется, что говорит о том, что эти элементы остаются в твердом растворе феррита. В то же время содержание хрома снижается с 9,85 до 9%, что связано с выделением фаз/фазы, содержащей хром, а также из твердого раствора полностью уходит ниобий, что связано с выделением фаз/фазы, содержащей ниобий.

Анализ реплик (рис. 3.9) и анодированных осадков (рис. 3.7(г)) показал, что в процессе термической обработки выделяются частицы карбидов $M_{23}C_6$,

обогащенные хромом (рис. 3.9(б)), частицы карбонитридов Nb(C,N), обогащенные ниобием (рис. 3.9(в)), а также очень малое количество частиц карбидов M_6C , обогащенных вольфрамом (рис. 3.9(г)).

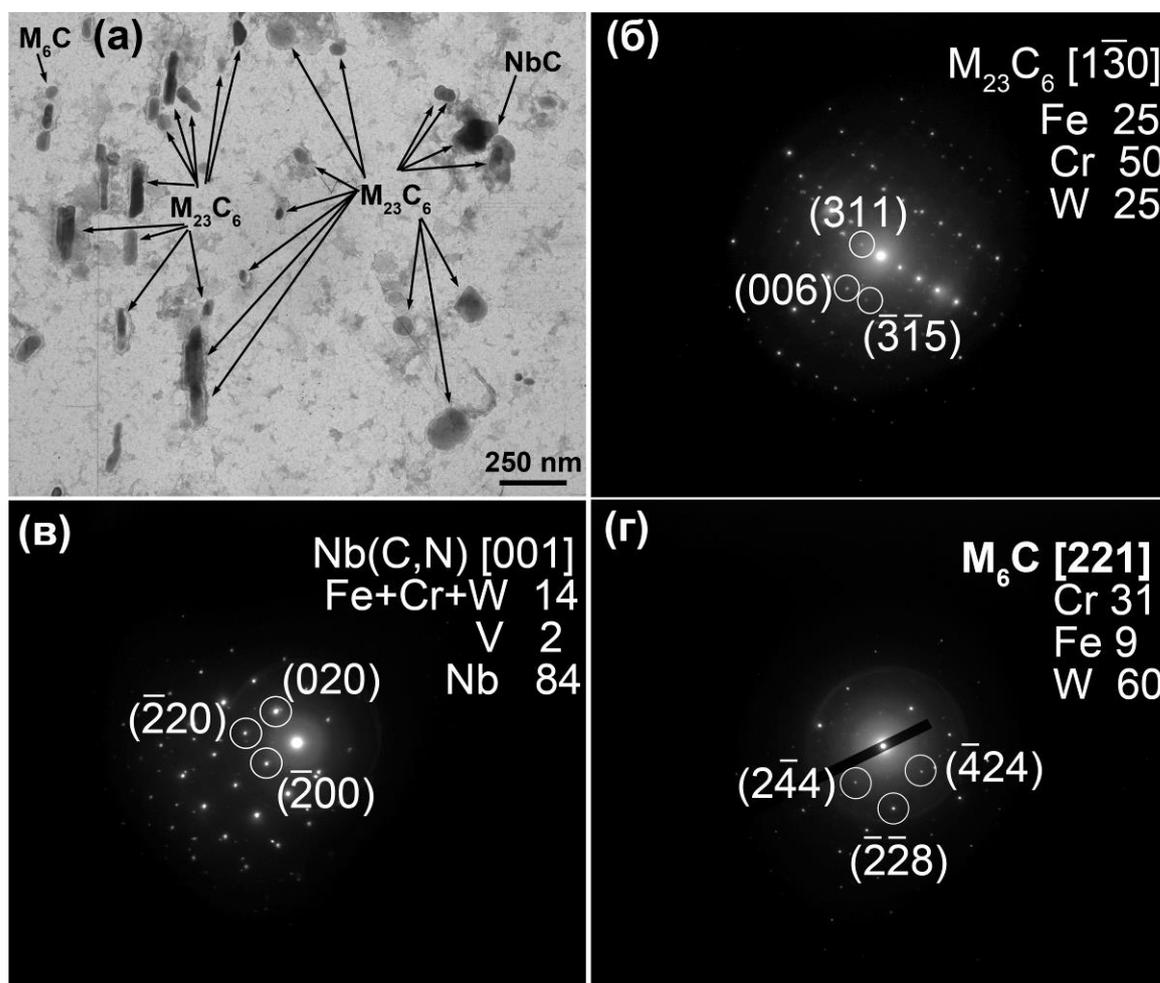


Рис. 3.9 Микроструктура после нормализации при 1050°C и отпуска при 770°C, полученная методами ПЭМ реплик (а) изучаемой 10% Cr стали с Re. Для частиц карбидов $M_{23}C_6$ (б), карбонитридов Nb(C,N) (в) и карбидов M_6C (г) приведены соответствующие дифракции с указанием химического состава в вес.%

Отметим, что результаты ПЭМ реплик и РСА анодированных осадков хорошо согласуются друг с другом. Все фазы, обнаруженные методом РСА, также были обнаружены на углеродных репликах, даже карбиды M_6C и карбонитриды Nb(C,N), которые были выявлены на репликах в очень малом количестве.

На рис. 3.10 представлены гистограммы распределения частиц $M_{23}C_6$ по большеугловым границам (а) и малоугловым границам мартенситных рек

(б) в структуре троостита отпуска в изучаемой 10% Cr стали с Re после отпуска при 770°C.

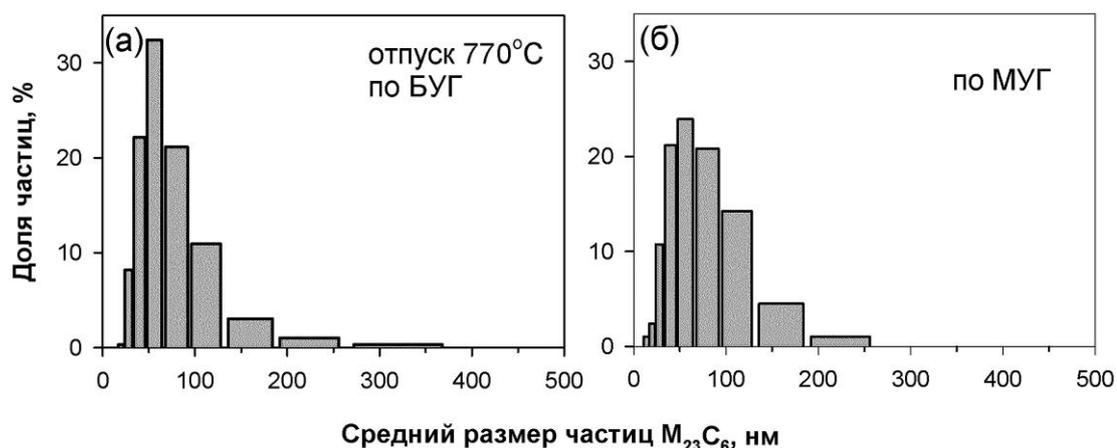


Рис. 3.10 Распределение частиц карбидов $M_{23}C_6$ по большеугловым границам (БУГ) (а) и малоугловым границам (МУГ) мартенситных реек (б) в структуре троостита отпуска в изучаемой 10% Cr стали с Re после отпуска при 770°C

Из рис. 3.10 видно, что характер распределения частиц карбидов $M_{23}C_6$ по большеугловым границам и малоугловым границам мартенситных реек схож, средний размер частиц по большеугловым границам и малоугловым границам мартенситных реек тоже приблизительно одинаков и составляет 69 и 67 нм соответственно. Плотность частиц $M_{23}C_6$ по большеугловым границам исходных аустенитных зерен, оцененная по изображениям ПЭМ (рис. 3.7(б)), составляет $13,55 \text{ мкм}^{-1}$, в то время как плотность этих же частиц по малоугловым границам мартенситных реек и субзерен почти в 3 раза ниже и составляет $4,73 \text{ мкм}^{-1}$. Отметим, что по малоугловым границам мартенситных реек выделяется большая доля мелких частиц с размером до 20 нм, которые практически отсутствуют на большеугловых границах. Напротив, на большеугловых границах присутствуют очень крупные частицы с размером более 300 нм, в то время как на малоугловых границах такие частицы отсутствуют. В целом, можно выделить, что доля частиц с размером от 50 до 70 нм на большеугловых границах ИАЗ выше, чем на малоугловых границах, и составляет 32% и 23% соответственно. В изучаемой 10% Cr стали с Re после 770°C отпуска высокая плотность карбидов $M_{23}C_6$

по большеугловым границам ИАЗ со средним размером 67 нм обеспечивает высокие кратковременные механические свойства. Избыточное содержание вольфрама в карбида $M_{23}C_6$ до ~30 вес.% вызывает трансформацию некоторых частиц $M_{23}C_6$ в карбиды M_6C , которые содержат более высокое содержание вольфрама (рис. 3.9(б, г)), поскольку высоко-вольфраmistый карбид $M_{23}C_6$ существовать не может [3]. В связи с этим на малоугловых границах мартенситных реек были обнаружены частицы карбидов M_6C круглой формы со средним размером 40 нм (рис. 3.9(а, г)). Внутри реек наблюдаются равномерно распределенные частицы $Nb(C,N)$ округлой формы. Средний размер частиц $Nb(C,N)$ составляет 37 нм (рис. 3.9 (а, в)).

После отпуска при $770^\circ C$ в изучаемой стали между карбидами $M_{23}C_6$ и ферритной матрицей обнаружены ориентационные соотношения (рис. 3.11 и 3.12).

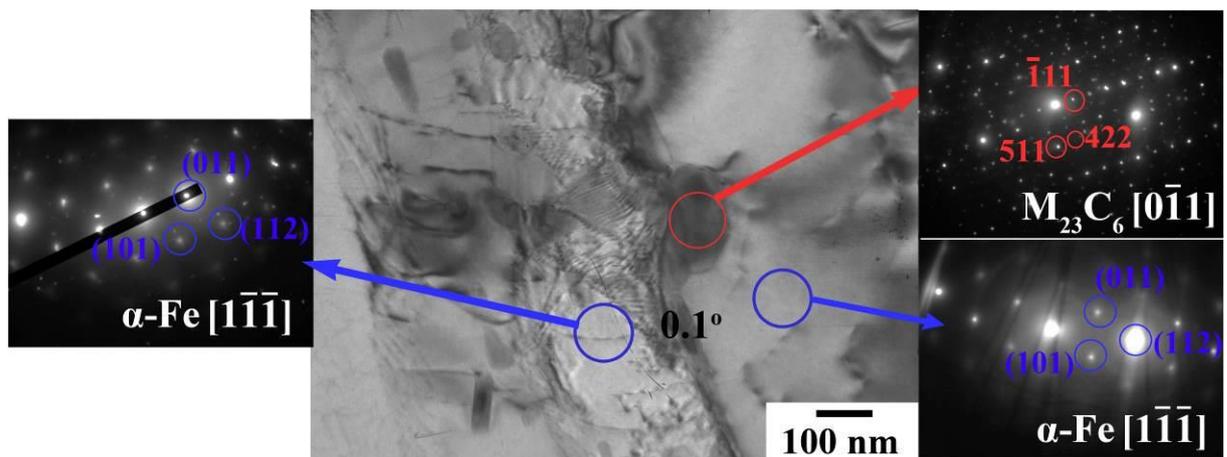


Рис. 3.11 Изображения частицы карбида $M_{23}C_6$ на малоугловой границе мартенситной рейки с соответствующими микродифракциями электронов от матрицы (α -Fe в оси зоны $[1\bar{1}\bar{1}]$) и карбида $M_{23}C_6$

Из рис. 3.11 видно, что плоскость $(011)_{\alpha-Fe}$ параллельна плоскости $(\bar{1}11)_{M_{23}C_6}$, в то время как направление $[1\bar{1}\bar{1}]_{\alpha-Fe}$ параллельно направлению $[0\bar{1}1]_{M_{23}C_6}$. Таким образом, ориентационное соотношение может быть записано как:

$$\begin{aligned} (011)_{\alpha-Fe} &\parallel (\bar{1}11)_{M_{23}C_6} \\ [1\bar{1}\bar{1}]_{\alpha-Fe} &\parallel [0\bar{1}1]_{M_{23}C_6} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Ориентационное соотношение (3.3) хорошо известно как ориентационное соотношение Курдюмова-Закса [32].

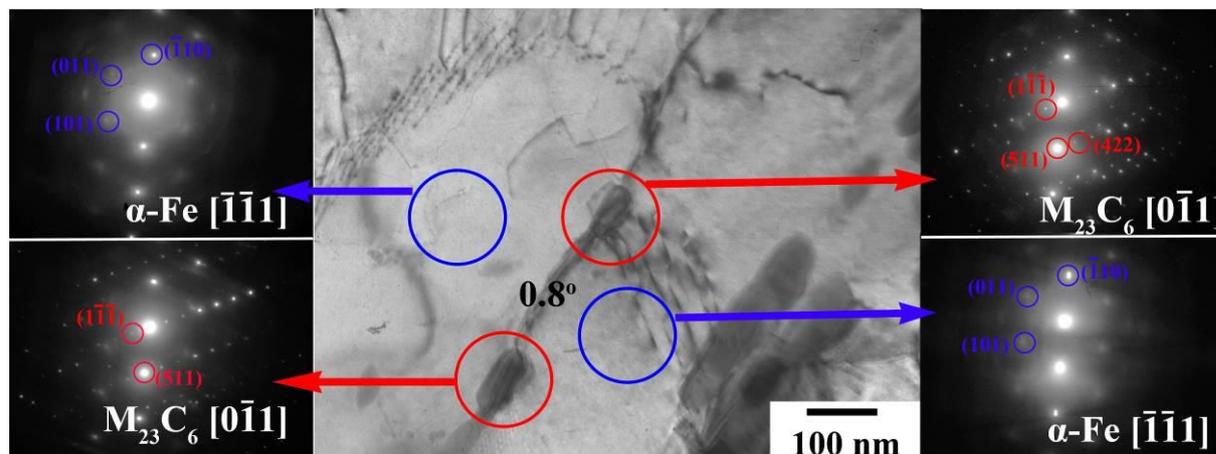


Рис. 3.12 Изображение частицы карбида $M_{23}C_6$ на малоугловой границе мартенситной рейки с соответствующими микродифракциями электронов от матрицы (α -Fe в оси зоны $[\bar{1}\bar{1}1]$) и карбида $M_{23}C_6$

Из рис. 3.12 видно, что плоскость $(1\bar{1}0)_{\alpha-Fe}$ параллельна плоскости $(511)_{M_{23}C_6}$, в то время как направление $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha-Fe}$ параллельно направлению $[0\bar{1}1]_{M_{23}C_6}$. Таким образом, ориентационное соотношение может быть записано как:

$$\begin{aligned} (1\bar{1}0)_{\alpha-Fe} &\parallel (511)_{M_{23}C_6} \\ [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha-Fe} &\parallel [0\bar{1}1]_{M_{23}C_6} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Отметим, что перечисленные ориентационные соотношения были получены только на малоугловых границах. Величина несоответствия параметров решетки, рассчитанная по формуле:

$$\delta = \frac{d_{M_{23}C_6} - d_{\alpha-Fe}}{d_{\alpha-Fe}} \quad (3.5)$$

составляет 1,13% для обоих ориентационных соотношений, что свидетельствует о том, что как минимум одна плоскость α -Fe параллельна

плоскости карбида $M_{23}C_6$. Хорошее совпадение демонстрируют плоскости $(011)_{\alpha-Fe}$ и $(\bar{1}\bar{1}1)_{M_{23}C_6}$, $(1\bar{1}0)_{\alpha-Fe}$ и $(511)_{M_{23}C_6}$.

Работы по определению величины межфазной энергии [33, 34] показали, что в сталях с пониженным содержанием азота (0,007 вес.%) и повышенным содержанием бора (0,012 вес.%) величина межфазной энергии между карбидами $M_{23}C_6$ и ферритной матрицей снижается до 0,12 Дж/м², что свидетельствует о когерентности межфазных границ карбидов и высокой способности сопротивляться укрупнению при высоких температурах в процессе длительного отжига и ползучести. Полученные ориентационные соотношения между карбидами $M_{23}C_6$ и ферритной матрицей в изучаемой 10% Cr стали с Re после термической обработки показывают, что эти частицы сильно связаны с ферритной матрицей. Карбиды $M_{23}C_6$ эффективны в сдерживании миграции малоугловых границ мартенситных реек и субзерен.

3.6 Оптимальный режим термической обработки

Основываясь на анализе структуры стали после нормализации, можно заключить, что оптимальной температурой нормализации является 1050°C, при которой не наблюдается образование δ -феррита и размер ИАЗ составляет 59 мкм.

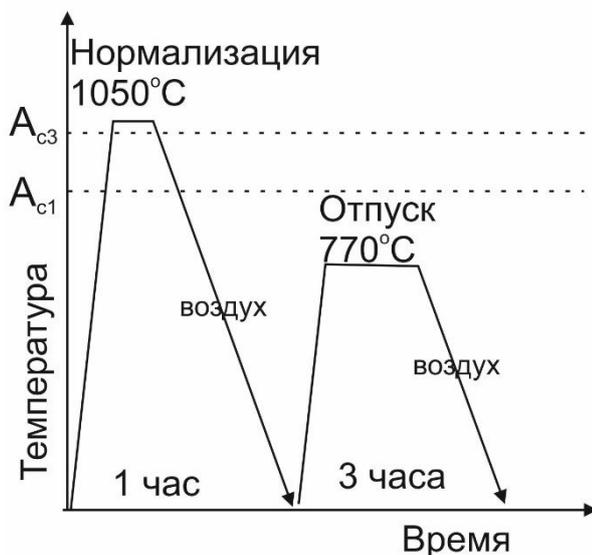


Рис. 3.13 Схема термической обработки изучаемой 10Cr-3Co-3W-0,2Re стали

Основными параметрами при выборе температуры отпуска являются, согласно ГОСТ 23870-79, твердость порядка 220 НВ, обеспечивающая удовлетворительную свариваемость стали. При этом ударная вязкость более 40 Дж/см² (в данном случае ~170 Дж/см²), обеспечивающая сопротивление ударным нагрузкам. Также одним из основных условий выбора режима отпуска является микроструктура стали: наилучшим сопротивлением ползучести обладает речная структура с большой плотностью дислокаций и мелкодисперсными частицами.

Таким образом, термическая обработка изучаемой 10%Cr стали с Re заключается в нормализации при 1050°C с выдержкой в аустенитной области 1 час и охлаждением на воздухе с последующим отпуском при 770°C, выдержка 3 часа, охлаждение на воздухе и представлена на схеме (рис. 3.13).

3.7 Механические свойства стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re при растяжении

Перед выбором максимального прикладываемого напряжения при ползучести были проведены испытания на растяжение в широком интервале температур. На рис. 3.14 изображены графики испытания на растяжение стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re в интервале температур 20–800°C со скоростью деформации $4,7 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Из рис. 3.14 видно, что увеличение температуры испытания способствует снижению всех прочностных характеристик стали. Параллельно с этим наблюдается изменение морфологии самих кривых растяжения, что вероятнее всего связано со значительным падением деформационного упрочнения с ростом температуры испытания. При растяжении при комнатной температуре наблюдается значительная разница между пределом текучести и пределом прочности, что является следствием значительного деформационного упрочнения. При увеличении температуры испытания до 400°C деформационное упрочнение все еще значительно, при

этом характер кривых уже изменяется: отсутствует продолжительная стадия кажущегося установившегося течения вблизи предела прочности, сразу после которого начинается падение напряжений, предшествующих разрушению. При испытании в температурном интервале 500–550°C деформационное упрочнение значительно снижается, а после предела прочности начинается продолжительное снижение напряжений с выпуклостью вверх.

Похожая ситуация наблюдается при испытании при температурах 650°C и выше, при которых деформационное упрочнение практически отсутствует, а после предела прочности наблюдается длительное снижение напряжений, но в данном случае после предела прочности графики имеют вогнутость.

Также при проведении испытаний на растяжение было замечено, что в интервале температур 300–500°C наблюдается значительное снижение общей пластической деформации (рис. 3.14), а при дальнейшем увеличении температуры общая деформация начинает увеличиваться с ростом температуры.

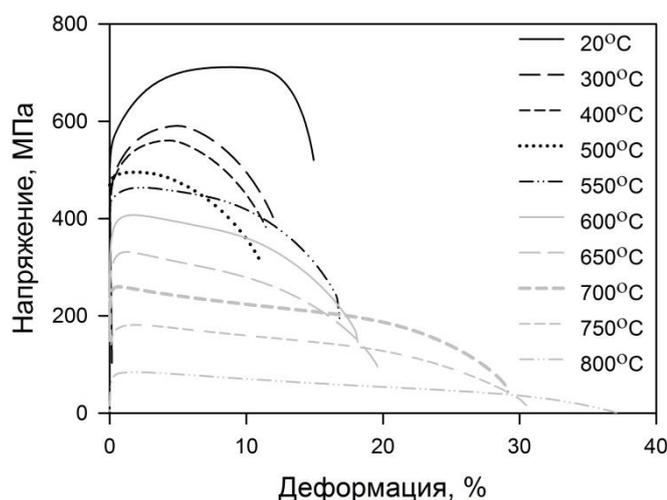


Рис. 3.14 Графики зависимости напряжение–деформация стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re после отпуска при 770°C в интервале температур 20–800°C со скоростью деформации $4,7 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

Также стоит отметить, что при растяжении при температурах выше 550°C большая часть от общей деформации приходится на область неравномерной деформации.

3.8 Поведение при ползучести

В результате испытания стали на длительную прочность при температуре 650°C и напряжениях 200-160 МПа были построены кривые длительной прочности, которые отображены на рис. 3.15. Вследствие того, что испытания на ползучесть являются очень длительными, на данный момент завершены испытания при напряжениях 200, 180 и 160 МПа (рис. 3.15(а, б, в)). В то время как испытания при напряжениях 140-100 МПа в данный момент еще не завершены, что так же отражено на рис. 3.15(в, г, д). На рис. 3.15 (а, б, в) хорошо различимы три стадии ползучести: стадия неустановившейся ползучести, на которой скорость деформации непрерывно снижается, стадия установившейся ползучести, на которой достигается минимальная скорость ползучести, и стадия ускоренной ползучести, на которой скорость деформации непрерывно возрастает, вплоть до разрушения.

В таблице 3.5 отображены параметры графиков ползучести исследуемой стали при 650°C и напряжениях 200, 180 и 160 МПа.

Стоит отметить, что большая часть времени испытания приходится на установившуюся и третичную стадии ползучести, что хорошо отображено в таблице 3.5, где время достижения минимальной скорости ползучести составляет 0,34 при 200 МПа, 0,31 при 180 МПа и 0,25 при 160 МПа долей от общего времени до разрушения.

Такое уменьшение времени достижения минимальной скорости деформации со снижением приложенного напряжения вероятнее всего связано с уменьшением общей пластической деформации при снижении напряжения, что является типичным при ползучести. Большая часть времени

испытания приходится на стадию установившейся ползучести во всех рассмотренных случаях.

Таблица 3.5

Параметры графиков ползучести стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re при температуре 650°C под напряжениями 200, 180 и 160 МПа

Напряжение, МПа	200	180	160
Время до разрушения, час	7,4	84,0	440,5
Время достижения минимальной скорости ползучести, час	2,6	26,4	110,3
Удлинение, %	28,9	27,7	18,8
Сужение, %	84	71	70
Удлинение при минимальной скорости ползучести, %	3,44	3,51	3,12
Минимальная скорость ползучести, с ⁻¹	$2,75 \times 10^{-6}$	$2,30 \times 10^{-7}$	$2,20 \times 10^{-8}$

Отображенные на рис. 3.15(в) зависимости скорости деформации в процессе ползучести от величины пластической деформации показывает снижение пластической деформации со снижением прикладываемого напряжения, что хорошо видно из таблицы 3.5: при 200 МПа деформация составляла 28,9%, при 180 МПа 27,8% и 18,8% при 160 МПа. Стоит отметить, что также со снижением приложенного напряжения снижается величина относительного сужения. Помимо уменьшения общей пластической деформации с понижением приложенного напряжения так было замечено снижение величины деформации при которой достигается минимальная скорость ползучести: при напряжениях 200 и 180 МПа деформация составляла 3,44 и 3,51%, что является одинаковыми величинами, а при напряжении 160 МПа данная деформация снижается до величины 3,12%.

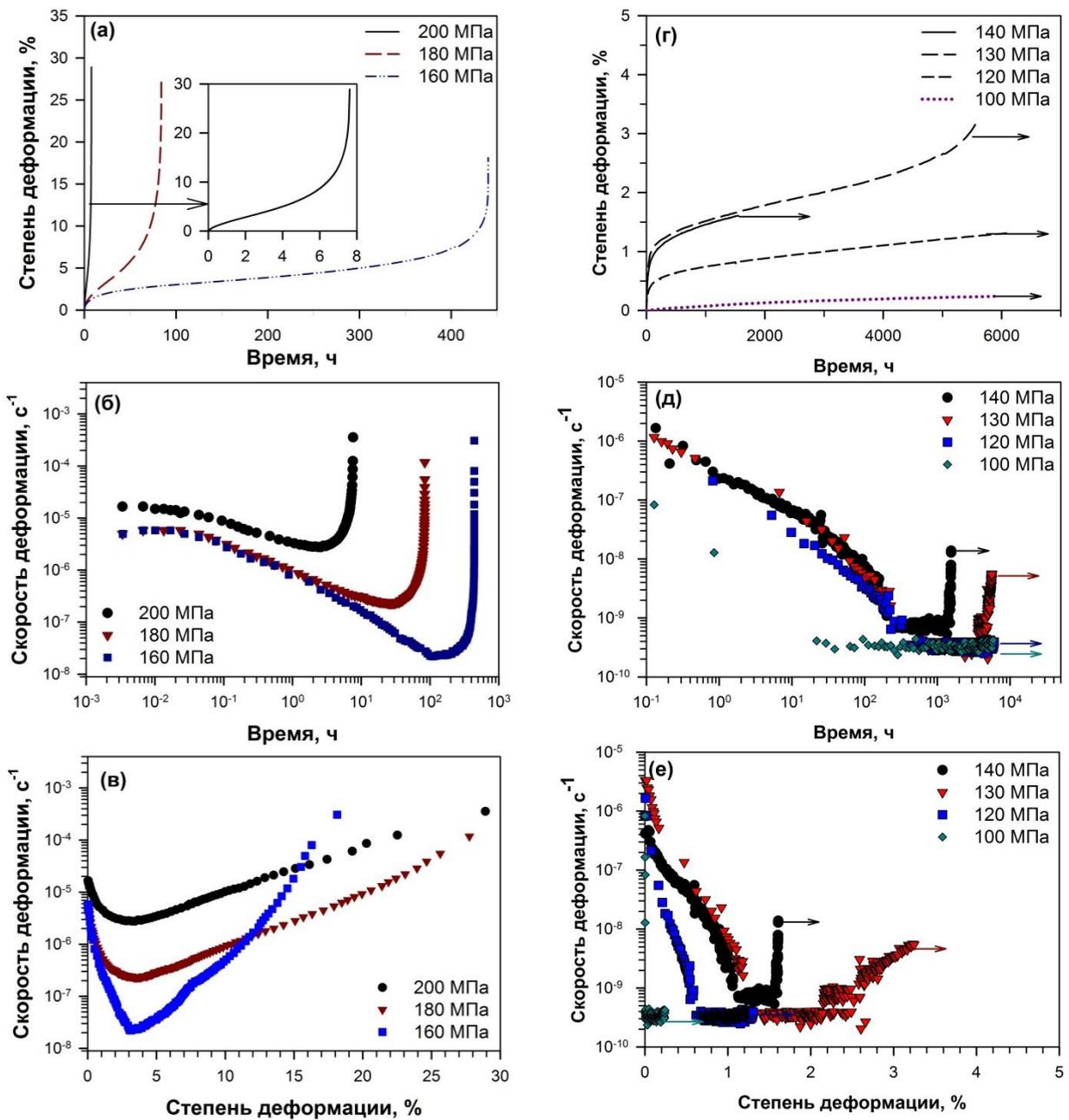


Рис. 3.15 Кривые длительной прочности для стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re при температуре 650°C и напряжениях 200-160 МПа (а) и 140-100 МПа (г), зависимость скорости деформации от времени испытания (б) и (д) и зависимость скорости деформации от степени деформации (полулогарифмические оси) (в) и (е)

По кривым, изображенным на рис. 3.15(б, в, д, е) можно определить минимальную скорость ползучести для приложенных напряжений 200, 180, 160, 140 и 130 МПа для изучаемой 10%Cr стали с Re. Зависимость минимальной скорости ползучести от напряжения для сталей представлена на рис. 3.16.

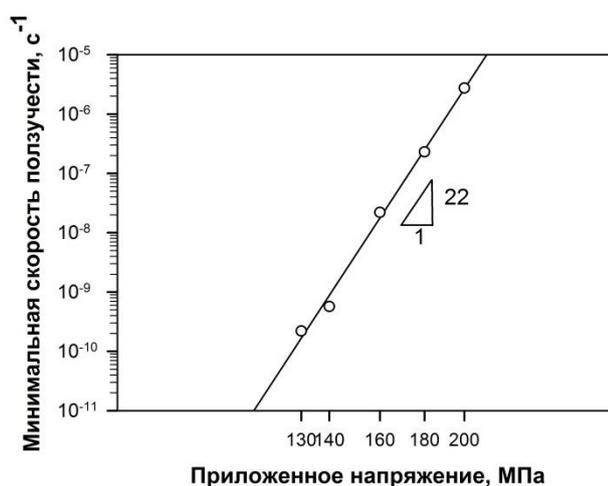


Рис. 3.16 Зависимость минимальной скорости ползучести от приложенного напряжения в изучаемой стали при испытаниях на длительную прочность при 650°C

На рис. 3.16 видно, что зависимость между минимальной скоростью ползучести и приложенными напряжениями является линейной. Экспериментальные данные подчиняются степенному закону ползучести во всем интервале приложенных напряжений в форме [16]:

$$\dot{\epsilon}_{min} = A \times \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.6)$$

где $\dot{\epsilon}_{min}$ – минимальная скорость ползучести, σ – приложенное напряжение, Q – энергия активации для пластической деформации, R – газовая постоянная, T – температура, A – константа, n – показатель степени.

По графику минимальной скорости ползучести от приложенного напряжения определяем показатель степени в уравнении (3.6) для изучаемой стали. Кривая на рис. 3.16 обеспечивает наилучшее линейное соответствие для кажущегося показателя степени в уравнении пластической деформации $n^* = 22$ с коэффициентом регрессии 0,99. Этот показатель степени $n^* = 22$ при всех приложенных напряжениях остается постоянным. Это свидетельствует о том, что установившаяся стадия изучаемой 10%Cr стали с Re контролируется одним и тем же процессом для региона ползучести с

минимальной скоростью от 10^{-6} до 10^{-10} с^{-1} , изменения в механизме деформации для данного региона ползучести отсутствуют.

На рис. 3.17 представлена зависимость приложенных напряжений от времени до разрушения для завершенных испытаний на длительную прочность.

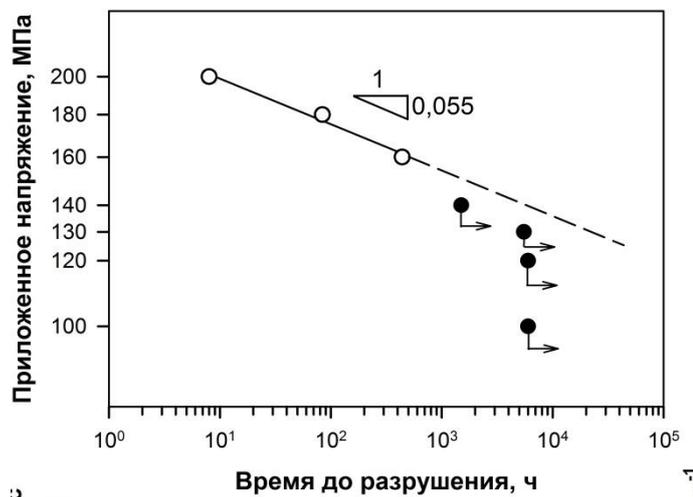


Рис. 3.17 Зависимость напряжения от времени до разрушения для изучаемой 10Cr-3Co-3W-0,2Re стали при температуре испытания 650°C . Белые символы означают завершённые испытания на длительную прочность, черные символы – незавершённые испытания на длительную прочность, которые продолжают на настоящий момент.

Проведенные на данный момент испытания изучаемой 10%Cr стали с Re относятся к области кратковременной ползучести. В данный момент на зависимости не наблюдается перегибов, свидетельствующих о снижении сопротивления ползучести.

3.9 Анализ деформационного поведения на различных стадиях ползучести и выявление локализации деформации по методикам К. Лаха и Ф. Абе

Влияние приложенного напряжения на величину деформации на первичной, установившейся и третичной стадии ползучести было оценено с использованием метода, описанного в работах К. Лаха [35, 36] и представленного на рис. 3.18.

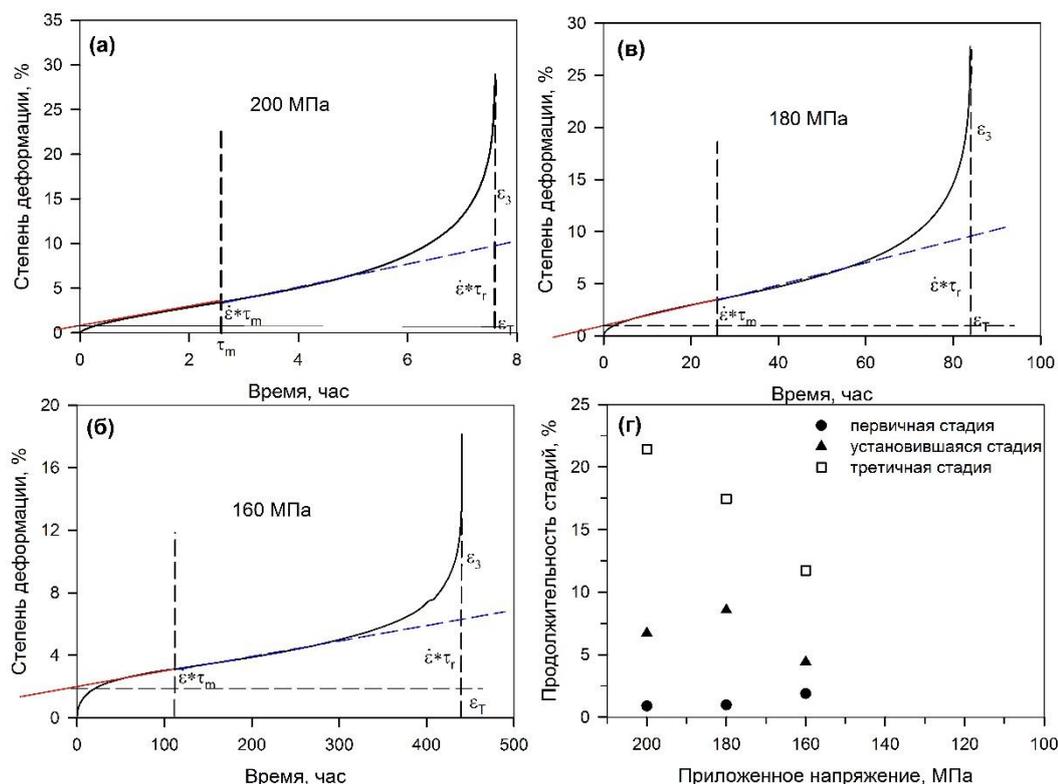


Рис. 3.18 Анализ кривых ползучести согласно методу, описанному в работах К. Лаха (а-в) и влияние приложенных напряжений на вклад в деформацию стадий ползучести (г) [35, 36]

Протяженность (продолжительность) первичной, установившейся и третичной стадий ползучести была определена из графиков: «Степень деформации (%) – время до разрушения (час)» (рис. 3.18(а-в)). На шкале ординат было отмечено время, необходимое для достижения минимальной скорости ползучести, которое условно поделило график на две части. Для определения первичной (или переходной стадии) провели касательную линию к пологой левой части кривой и продлили ее до оси абсцисс.

Пересечение оси с касательной отсекает первичную стадию ползучести ε_T и является ее конечной точкой. Для определения третичной стадии ползучести опускали перпендикуляр к оси ординат из финишной точки кривой ползучести, затем проводили касательную линию к пологой правой части кривой и продлевали ее до окончания кривой. Точка пересечения касательной с перпендикуляром к оси ординат показывает начало третичной стадии ε_3 . Степени деформации между первичной и третичной ползучестью соответствуют установившейся стадии. Конечной точкой установившейся стадии является точка, отвечающая уравнению:

$$d \ln \dot{\varepsilon} / d \varepsilon \times \tau_r, \quad (3.7)$$

где $d \ln \dot{\varepsilon} / d \varepsilon$ – минимальная скорость ползучести [ч^{-1}], а τ_r – время до разрушения [ч].

Результаты, полученные при анализе кривых «степень деформации (%) – время до разрушения (час)» представлены на рис. 3.18 (г).

Из рис. 3.18(г) видно, что снижение приложенных напряжений приводит к существенному снижению протяженности третичной стадии и практически не влияет на протяженность первичной и установившейся стадий, что свидетельствует о локализации деформации в третичной стадии ползучести.

Схожий вывод можно сделать при анализе кривых ползучести методом F. Abe [37]. Подход F. Abe сильно отличается от подхода K. Laha [35, 36], поскольку в подходе F. Abe не предполагается наличие установившейся стадии, в то время как K. Laha отводит часть кривой ползучести под установившуюся стадию. Рис. 3.19(б) демонстрирует изменения в наклоне кривых, представленных на рис. 3.19(а), в области третичной стадии ($d \ln \dot{\varepsilon} / d \varepsilon$), где $d \ln \dot{\varepsilon} / d \varepsilon$ – скорость ползучести, ε – степень деформации, соответственно, за время τ .

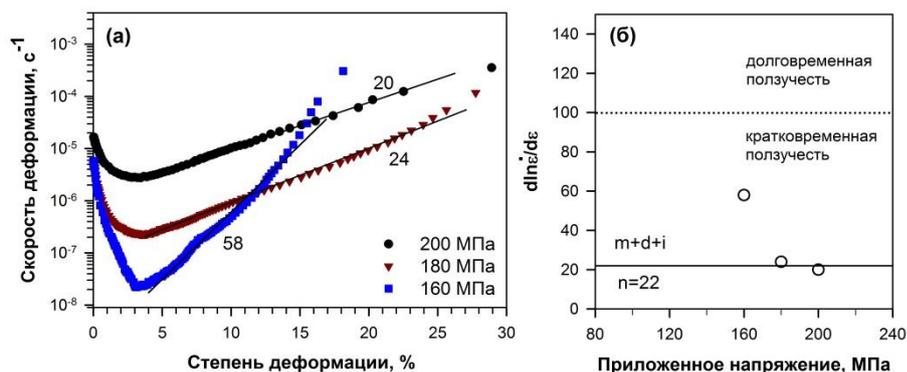


Рис. 3.19 Анализ Ф. Абе (а) и изменения в наклоне кривых согласно анализу Ф. Абе, в области третичной стадии ($d \ln \dot{\epsilon} / d \epsilon$), где $d \ln \dot{\epsilon} / d \epsilon$ - скорость ползучести, ϵ – степень деформации, соответственно, за время τ

Из рис. 3.19(б) видно, что значение $d \ln \dot{\epsilon} / d \epsilon$ увеличивается со снижением приложенного напряжения от 200 МПа до 160 МПа с 20 до 58. Отметим, что несмотря на повышение наклона кривой в области третичной стадии ($d \ln \dot{\epsilon} / d \epsilon$), представленной на рис. 3.19(а), при приложенном напряжении 160 МПа, последнее напряжение согласно данному анализу относится к области кратковременных испытаний, поскольку согласно исследованиям [37] переход от кратковременных испытаний к долговременным сопровождается резким скачком величины наклона кривой в области третичной стадии ($d \ln \dot{\epsilon} / d \epsilon$) от 50 до 130-150.

Зависимость скорости ползучести от степени деформации в области третичной стадии ползучести описывается как [37]:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp(n\epsilon) \exp(m\epsilon) \exp(d\epsilon) \exp(i\epsilon) \quad (3.8)$$

$$d \ln \dot{\epsilon} / d \epsilon = n + m + d + i \quad (3.9)$$

где n – показатель степени из уравнения (3.6), для изучаемой 10%Cr стали с $Re \ n = 22$ (рис. 3.17), m – микроструктурный параметр, d – параметр дефектов, вызванных образованием пор при ползучести, i описывает влияние локализованной деформации.

Поскольку при микроструктурном анализе не было обнаружено образование пор при ползучести в объеме материала, то параметром d можно

пренебречь, таким образом, наклон кривой будет состоять из трех составляющих: $n+m+i$. Из рис. 3.19(б) видно, наклон кривых при напряжениях 200 и 180 МПа совпадает с показателем степени из уравнения (3.6). В то время как при напряжении 160 МПа увеличение наклона кривой в третичной стадии ползучести может быть связан как с микроструктурным фактором, так и с локализацией деформацией, о которой свидетельствует анализ К. Лаха (рис. 3.18). Отметим, что при кратковременных испытаниях микроструктурный фактор, возможно, имеет незначительное влияние на третичную стадию ползучести. Для подтверждения данной теории были проведены микроструктурные исследования, приведенные в п. 3.8 и 3.9.

3.10 Оценка длительной прочности и предела достижения минимальной скорости

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 изучаемой 10%Cr стали с Re использовалась эмпирическая зависимость между напряжением и временем до разрушения (уравнение Ларсена–Миллера):

$$P = T(\lg \tau + 36)10^{-3} \quad (3.10)$$

где P – параметр Ларсена-Миллера, T – температура испытания в К, τ – время до разрушения.

На рис. 3.19 представлены зависимости между приложенным напряжением и параметром Ларсена-Миллера.

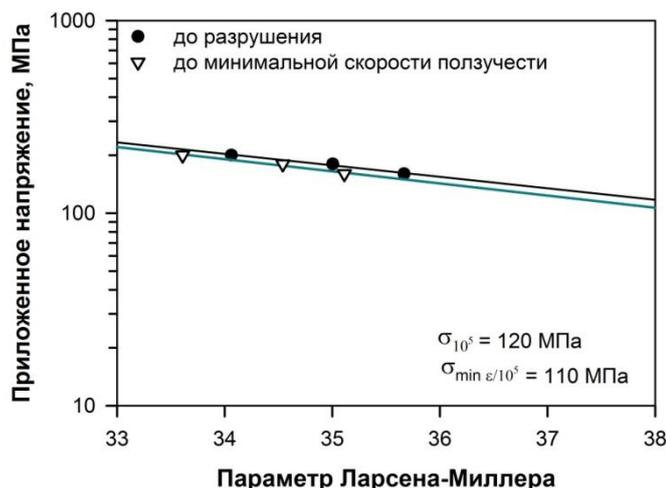


Рис. 3.19 Зависимости напряжения от параметра Ларсена–Миллера при температуре 650°C для определения предела длительной прочности и достижения минимальной скорости

Предел достижения минимальной скорости характеризует напряжение, при котором скорость деформации достигает минимальное значение, для изучаемой 10%Cr стали с Re составляет 110 МПа. Предел длительной прочности характеризует сопротивление материала разрушению при длительном воздействии температуры и напряжения для изучаемой 10%Cr стали с Re равен 120 МПа при температуре 650°C. Данные являются предварительными, требуется корректировка после завершения более долговременных испытаний.

Для сравнения предел длительной прочности стали-прототипа (10Cr-3Co-2W) [38] составляет 99 МПа, что почти на 20% меньше чем для изучаемой 10%Cr стали с Re. Предел длительной прочности стали типа 9Cr-3Co-3W [39] составляет 86 МПа, что почти на 40% меньше, чем для изучаемой 10%Cr стали с Re. Предел длительной прочности коммерческой

стали P92 составляет 72 МПа [19], что почти на 66% меньше, чем для изучаемой 10%Cr стали с Re.

3.11 Оценка влияние выбранной системы легирования на прочностные характеристики и поведение при ползучести

Было проведено сравнение прочностных свойств изучаемой 10%Cr стали с Re с прочностными свойствами других сталей, химические составы которых приведены в таблице 3.6. Режимы термических обработок приведены в таблице 3.6 к каждому химическому составу.

Таблица 3.6

Химические составы изучаемой 10%Cr стали с Re (10Cr-3Co-3W-0.2Re) и сравниваемых сталей вместе с режимами их термических обработок

	C	Cr	Co	Mo	W	V	Nb	B	N	Ni	Re	Mo _{eq}
10Cr-3Co-3W-0.2Re	0,11	9,85	3,2	0,13	3,2	0,20	0,07	0,008	0,002	0,03	0,17	1,73
Mod. TOS110 [9, 29, 40, 41]	0,10	10,00	3,0	0,70	2,0	0,20	0,05	0,008	0,003	0,17	-	1,70
9Cr-3Co-3W [39]	0,12	9,50	3,2	0,45	3,1	0,20	0,06	0,005	0,050	0,20	-	2,00
TOS203 [43-45]	0,11	10,50	1,0	0,10	2,5	0,2	0,10	0,010	0,030	0,60	0,2	1,35
P92[19, 42]	0,11	9,26	-	0,42	1,67	0,16	0,06	0,002	0,046	0,17	-	1,26
Mod. TOS110 [9, 29, 40, 41]: Нормализация с 1060°C, 0.5 ч, охлаждение на воздухе, и отпуск при 770°C, 3 ч, охлаждение на воздухе												
9Cr-3Co-3W [39]: Нормализация с 1050°C, 0.5 ч, охлаждение на воздухе, и отпуск при 750°C, 3 ч, охлаждение на воздухе												
TOS203 [43-45]: Нормализация с 1120°C, 3 ч, охлаждение в масле, и отпуск при 680°C, 5 ч, охлаждение на воздухе												
P92[19, 42]: Нормализация 1070°C, 2 ч, охлаждение на воздухе, и отпуск 780°C, 2 ч, охлаждение на воздухе												

Стали P92 и 9Cr-3Co-3W (таблица 3.6) представляют собой мартенситные стали со стандартной схемой легирования элементов внедрения: 0,1C–0,05N–0,005B, что принципиально отличает их от изучаемой стали. Помимо схемы легирования элементов внедрения, сталь P92 отличается от изучаемой стали количеством молибдена, вольфрама и отсутствием кобальта и рения. Сталь 9Cr-3Co-3W представляет интерес для сравнения, поскольку имеет схожую схему легирования элементов замещения с изучаемой 10% Cr сталью с Re: около 10%Cr–3Co–3W, а сталь P92 является коммерческой сталью, широко используемой в производстве.

Сталь Mod. TOS110 (таблица 3.6) представляет собой сталь-прототип, на основе которой была разработана изучаемая сталь с измененной схемой легирования элементов внедрения: $0,1C-0,003N-0,008B$ [9, 29, 40, 41]. Данная сталь отличается от изучаемой стали количеством вольфрама, молибдена и отсутствием рения. Представляет интерес для сравнения, поскольку имеет схожую схему легирования элементов внедрения с изучаемой 10% Cr сталью с Re.

Сталь TOS203 (таблица 3.6) представляет собой мартенситную сталь с измененной схемой легирования элементов внедрения: $0,1C-0,03N-0,01B$ [43-45]. Данная сталь отличается от изучаемой стали количеством кобальта, никеля и азота. Представляет интерес для сравнения, поскольку в своем составе также содержит рений и имеет схожую схему легирования элементов замещения с изучаемой 10% Cr сталью с Re: около $10\%Cr-3W-0,1Mo-0,2Re$.

Сравнение прочностных свойств изучаемой 10% Cr стали с Re с прочностными свойствами других сталей, химические составы которых приведены в таблица 3.6, представлены на рис. 3.20.

Предел прочности (рис. 3.20(a)) и предел текучести (рис. 3.20(б)) изучаемой 10% Cr стали с Re непрерывно снижаются с увеличением температуры испытания. Величины предела прочности изучаемой 10% Cr стали с Re при всех температурах испытания соответствуют характеристикам сталей 9Cr-3Co-3W [39] и Mod. TOS110 [9, 29, 40, 41], не содержащих рений в своем химическом составе. Величины предела текучести изучаемой 10% Cr стали с Re при всех температурах, за исключением температуры испытания $500^{\circ}C$, также соответствуют характеристикам сталей типа 9Cr-3Co-3W [39] и Mod. TOS110 [9, 29, 40, 41], не содержащих рений в своем химическом составе. Отметим, что при температуре $500^{\circ}C$ предел текучести изучаемой 10% Cr стали с Re почти на 100 МПа больше, чем для других сталей, не содержащих рений. С другой стороны, временное сопротивление стали TOS203 [43-45] при всех температурах и предел текучести только при

комнатной температуре существенно выше, чем для изучаемой 10% Cr стали с Re.

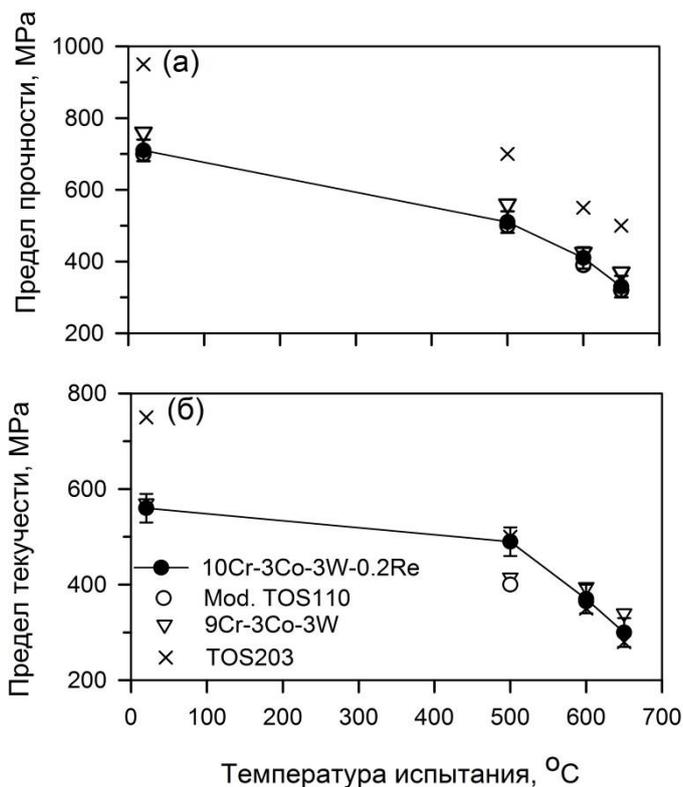


Рис. 3.20 Прочностные свойства изучаемой 10%Cr стали с Re (10Cr-3Co-3W-0.2Re) и сравниваемых сталей в зависимости от температуры испытания

Значительно более высокие значения временного сопротивления и предела текучести стали TOS203 по сравнению с другими сталями связаны с более низкой температурой отпуска (таблица 3.6) и не могут быть связаны с повышением твердо-растворного упрочнения за счет дополнительного легирования рением. Таким образом, рений в изучаемой 10% Cr стали не влияет на общее упрочнение при температурах 20, 600 и 650°C согласно рис. 3.20.

Сравнение кривой зависимости минимальной скорости ползучести от приложенных напряжений в изучаемой 10%Cr стали с Re со сталью-прототипом Mod. TOS110 [40], а также сталью типа 9Cr-3Co-3W [39] представлено на рис. 3.21.

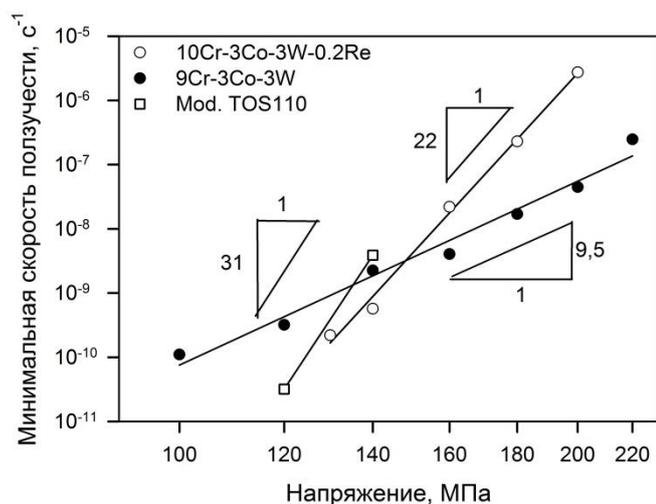


Рис. 3.21 Зависимость минимальной скорости ползучести от приложенных напряжений в изучаемой 10%Cr стали с Re при испытаниях на длительную прочность при 650°C в сравнении со сталью-прототипом Mod. TOS110 и сталью типа 9Cr-3Co-3W

Для стали типа 9Cr-3Co-3W показатель степени составляет $n = 9,5$, что значительно меньше, чем для изучаемой 10%Cr стали с Re. В то время как, для стали-прототипа (Mod. TOS110) даже в области долговременной ползучести показатель степени составляет 31. Такие высокие значения показателя степени n , вероятно, могут быть связаны с наличием высоких пороговых напряжений при температуре 650°C в интервале скоростей деформации 10^{-5} – 10^{-10} с⁻¹.

На рис. 3.22 представлены для сравнения зависимости приложенных напряжений от времени до разрушения для стали-прототипа [41], стали типа 9Cr-3Co-3W [39] и коммерческой стали P92 [42].

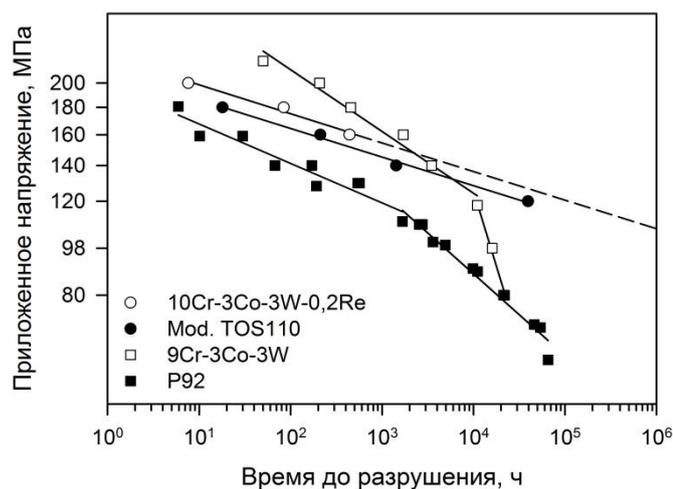


Рис. 3.22 Зависимость напряжения от времени до разрушения для изучаемой 10%Cr стали с Re в сравнении со сталью-прототипом Mod. TOS110, сталью типа 9Cr-3Co-3W, а также сталью P92

Из рис. 3.22 видно, что на кривой зависимости приложенных напряжений от времени до разрушения для изучаемой 10%Cr стали с Re не наблюдаются точек переломов. Сталь типа 9Cr-3Co-3W демонстрирует значительное преимущество при кратковременных испытаниях до 5 000 часов испытания, а именно почти 8-, 5- и 4-ехкратное преимущество во времени до разрушения при приложенном напряжении 200, 180, и 160 МПа, соответственно, по сравнению с изучаемой 10%Cr сталью с Re. Однако, присутствие перелома на кривой длительной прочности стали типа 9Cr-3Co-3W сильно снижает длительную прочность при долговременных испытаниях. С другой стороны, сталь-прототип с пониженным содержанием азота демонстрирует отсутствие перелома на кривой вплоть до 40000 ч и имеет значительный прирост длительной прочности в области долговременных испытаний [41]. Проведенные на данный момент испытания изучаемой 10%Cr стали с Re относятся к области кратковременной ползучести. Изучаемая 10%Cr сталь с Re демонстрирует повышение времени до разрушения в 4 и в 2 раза при напряжениях 180 и 160 МПа, соответственно по сравнению со сталью-прототипом (рис. 3.22). При этом, незавершенные в настоящее время испытания при напряжениях ниже 160 МПа (рис. 3.15 и 3.22) показывают, что времена до разрушения исследуемой стали при низких

напряжениях будут значительно выше, чем для стали 9Cr-3Co-3W и стали-прототипа. Таким образом, можно отметить, что рений благоприятно влияет на сопротивление ползучести при кратковременных испытаниях на длительную прочность.

3.12 Микроструктурные изменения при длительном отжиге

В процессе ползучести образцы исследуемой 10%Cr стали с Re подвергаются одновременно воздействию высокой температуры и деформации. 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 были отдельно изучены захватные части образцов на длительную прочность, где образец подвергался только воздействию высокой температуры и, соответственно, не деформировался. Сравнение структурных изменений, происходящих в захвате и в рабочей части образцов, позволит отделить влияние термического возврата от влияния возврата, вызванного деформацией.

Изображения микроструктуры изучаемой 10% Cr стали с Re после кратковременных испытаний на длительную прочность при температуре 650°C и приложенных напряжениях 200-160 МПа в области захвата, полученные методом ПЭМ и РЭМ фольг, представлены на рис. 3.23 и 3.24.

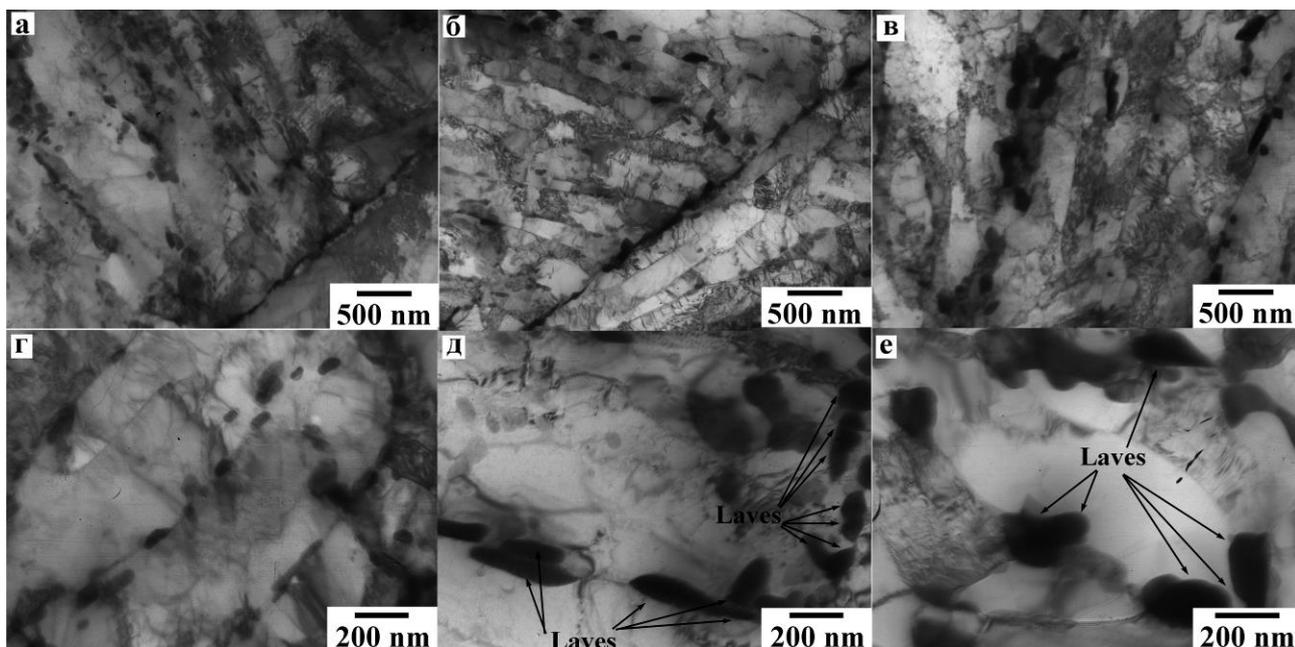


Рис. 3.23 Микроструктуры после испытания на длительную прочность при температуре 650°C и приложенных напряжениях 200 МПа, 8 час (а,г), 180 МПа, 83 час (б,д) и 160 МПа, 440 час (в,е), полученные методом ПЭМ фольг изучаемой 10% Cr стали с Re в области захвата образца

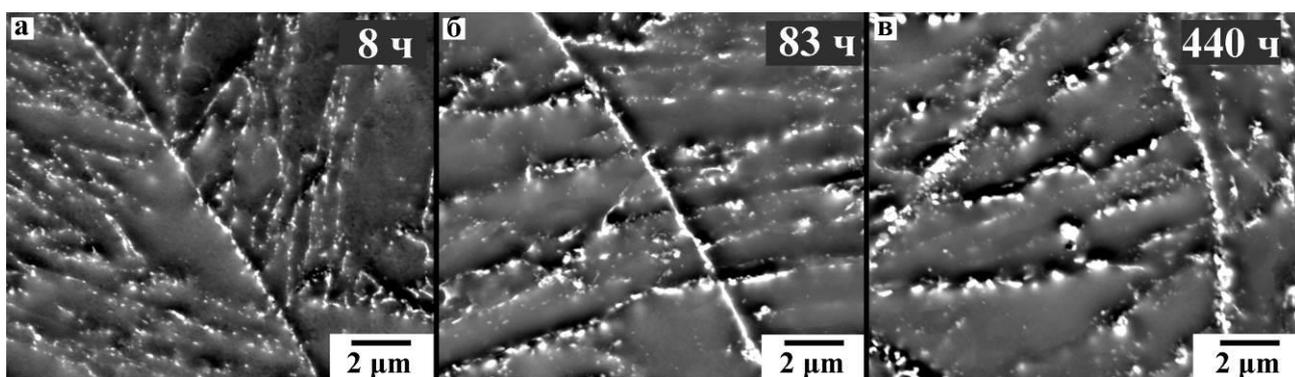


Рис. 3.24 Микроструктуры после испытания на длительную прочность при температуре 650°C и приложенных напряжениях 200 МПа, 8 час (а), 180 МПа, 83 час (б) и 160 МПа, 440 час (в), полученные методом РЭМ фольг изучаемой 10% Cr стали с Re в области захвата образца

Из рис. 3.23 и 3.23 видно, что существенных изменений в структуре реечного мартенсита при длительном отжиге в течение 440 ч не происходит (таблица 3.7), за исключением выделения фазы Лавеса.

Плотность дислокаций существенно не меняется в процессе длительного отжига в захватной части образца. Таким образом, дислокационная и реечная структуры троостита отпуска, сформированные в процессе отпуска при 770°C, стабильны при длительных выдержках при

температуре 650°C. При этом пластическая деформация значительно ускоряет наступление возврата структуры при этой температуре (таблица 3.7 и 3.8).

Таблица 3.7

Параметры микроструктуры изучаемой 10% Cr стали с Re после кратковременных испытаний на длительную прочность в области равномерного удлинения (рабочая часть) и в области захвата

Параметры ползучести	200 МПа, 8 ч		180 МПа, 83 ч		160 МПа, 440 ч	
	Захват	Рабочая часть	Захват	Рабочая часть	Захват	Рабочая часть
Сужение, %	–	14,3	–	10,6	–	7,4
$h_{\text{рек}}$, нм	338±50	500±40	225±50	680±50	348±60	573±50
$D_{\text{субз.}}$, нм	389±55	554±30	317±70	550±60	363±65	600±60
ρ , 10^{14} м^{-2}	1,39±0,1	0,71±0,1	1,53±0,1	0,73±0,1	1,37±0,1	1,03±0,1
Размер $M_{23}C_6$, нм	65±10	75±8	65±10	64±10	73±10	81±10
Размер M_6C , нм	84±10	84±8	50±5	55±5	–	–
Размер фазы Лавеса, нм	–	–	122±15	110±15	136±20	123±20
Размер Nb(C,N), нм	30±5	30±5	36±5	42±5	45±5	50±5

Частицы карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов Nb(C,N) демонстрируют высокое сопротивление укрупнению частиц в процессе длительного отжига при 650°C (таблица 3.7). В процессе ползучести существенного роста частиц также не обнаружено по сравнению с длительным отжигом (таблица 3.7 и 3.8).

Основным изменением в захватных частях образцов на длительную прочность в изучаемой 10% Cr стали с Re является выделение частиц фазы Лавеса, также как это было обнаружено в области равномерного удлинения и в области локализации деформации. Для идентификации частиц вторичных фаз были проведены дополнительные испытания на длительный отжиг в течение 110 ч, 310 ч, 440 ч, 1 000 ч и 2 000 ч. Таким образом, данные, полученные после отжига с различной длительностью, могут дать общее представление об изменении фазового состава изучаемой 10% Cr стали с Re

при температуре 650°C. Результаты РСА анодированных осадков приведены на рис. 3.25.

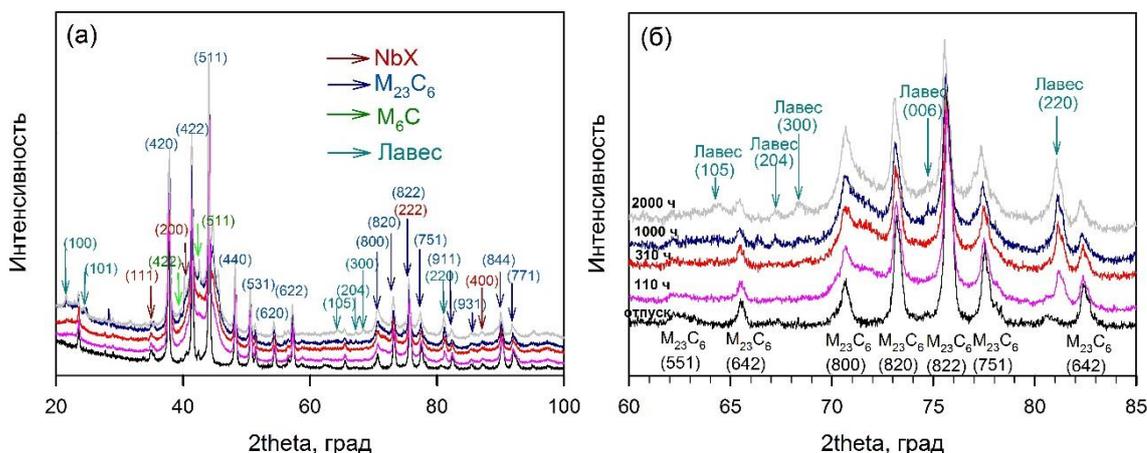


Рис. 3.25 Рентгенограммы анодированных осадков после отжига различной продолжительности: 110 ч (розовая кривая), 310 ч (красная кривая), 1 000 ч (синяя кривая), 2 000 ч (серая кривая) в сравнении с отпущенным состоянием (черная кривая), полученные методом РСА в интервале 20-100 град (а) и 60-85 град (б)

Из рис. 3.25 видно, что пики от карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов $Nb(C,N)$ сохраняются при длительном отжиге, что говорит о том, что воздействие высокой температуры в течение 2 000 час не приводит к растворению этих фаз. Напротив, пики карбидов M_6C становятся меньше и после 110 ч отжига полностью исчезают. Одновременно с растворением карбида M_6C происходит выделение фазы Лавеса после 110 ч отжига. Отметим, что увеличение времени отжига до 2 000 ч пики фазы Лавеса становятся четче и выше, что свидетельствует о постепенном довыделении частиц в течение 2 000 час, а не единовременном выделении в структуре изучаемой 10% Cr стали с Re. С результатами РСА образцов после отжига с различной продолжительностью согласуются данные, полученные методом ПЭМ реплик, а также данные математического моделирования фазового состава изучаемой 10% Cr стали с Re при температуре 650°C с использованием программы Thermo-Calc. Результаты, полученные методами ПЭМ реплик и моделирования, представлены на рис. 3.26.

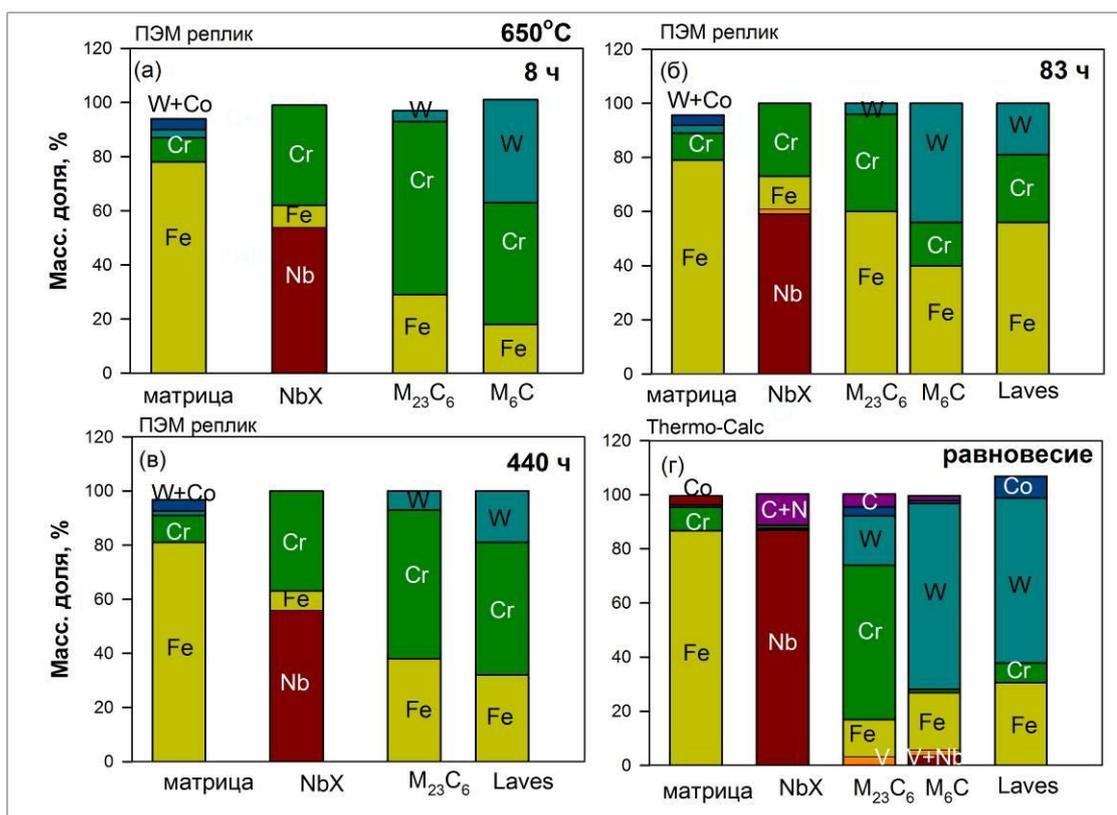


Рис. 3.26 Фазовый состав и химические составы различных фаз в изучаемой 10% Cr стали с Re при температуре 650°C, полученные методами ПЭМ реплик и моделированием в программе Thermo-Calc

На рис. 3.26 видно, в процессе длительного отжига система стремится к равновесному состоянию, смоделированному в программе Thermo-Calc, при 650°C. Так, в карбидах $M_{23}C_6$ содержание химических элементов (Cr, Fe, W) после 8 и 440 ч длительного отжига близко к равновесному составу и составу частиц карбидов $M_{23}C_6$. Напротив, после 83 ч длительного отжига содержание железа сильно повышено, а хрома занижено в карбидах $M_{23}C_6$, что косвенно свидетельствует о дополнительном выделении частиц $M_{23}C_6$ с химическим составом далеким от равновесного состава, смоделированного с использованием программы Thermo-Calc. Химические составы карбида M_6C , который растворяется, и фазы Лавеса, которая выделяется, в течение 440 ч длительного отжига далеки от равновесного состава (рис. 3.26(б-г)). Содержание железа и хрома в частицах фазы Лавеса завышено, а вольфрама занижено. Химический состав Nb-обогащенных карбонитридов в изучаемой 10%Cr стали с Re практически не меняется в процессе длительного отжига

(рис. 3.26). В целом же необходимо отметить, что эти изменения в химическом составе не приводят к потере сопротивления частиц к укрупнению. Так, гистограммы распределения частиц вторичных фаз в процессе длительного отжига представлены на рис. 3.27-3.29.

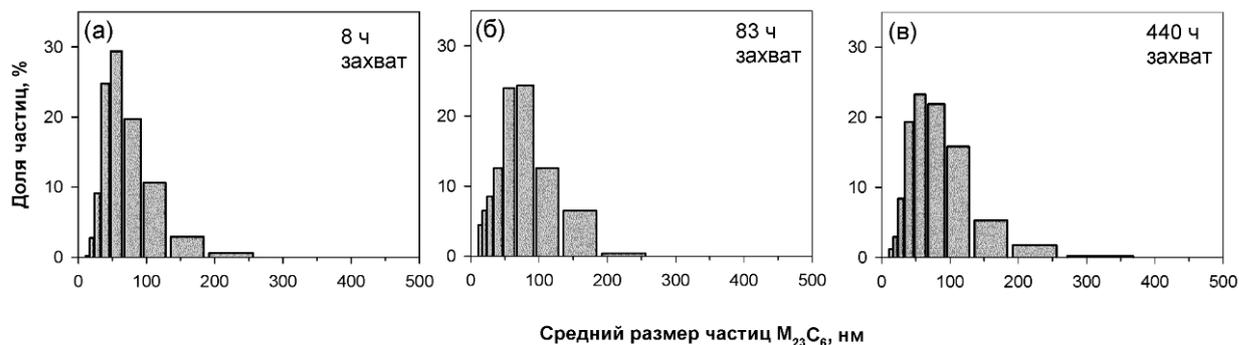


Рис. 3.27 Распределение частиц карбидов $M_{23}C_6$ по размерам испытания на длительную прочность при температуре $650^{\circ}C$ и приложенных напряжениях 200 МПа, 8 ч (а), 180 МПа, 83 ч (б) и 160 МПа, 440 ч (в) в области захвата

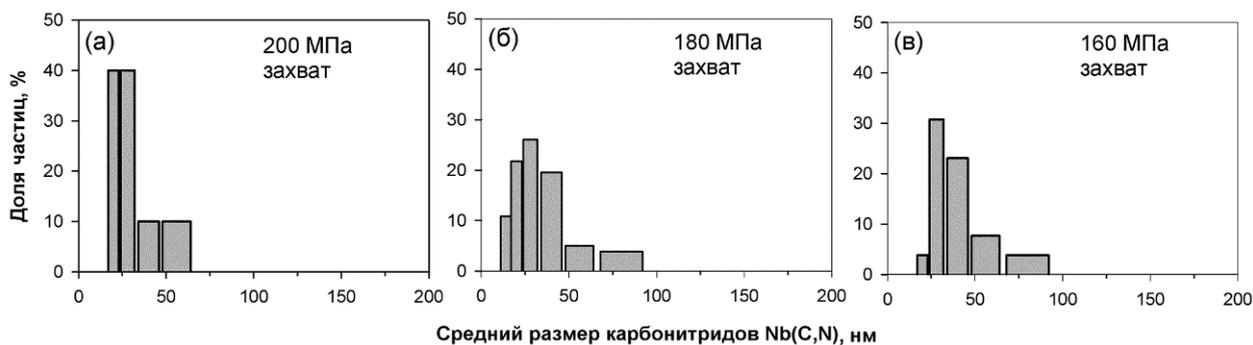


Рис. 3.28 Распределение частиц карбонитридов $Nb(C,N)$ по размерам после испытания на длительную прочность при температуре $650^{\circ}C$ и приложенных напряжениях 200 МПа, 8 ч (а), 180 МПа, 83 ч (б) и 160 МПа, 440 ч (в) в области захвата

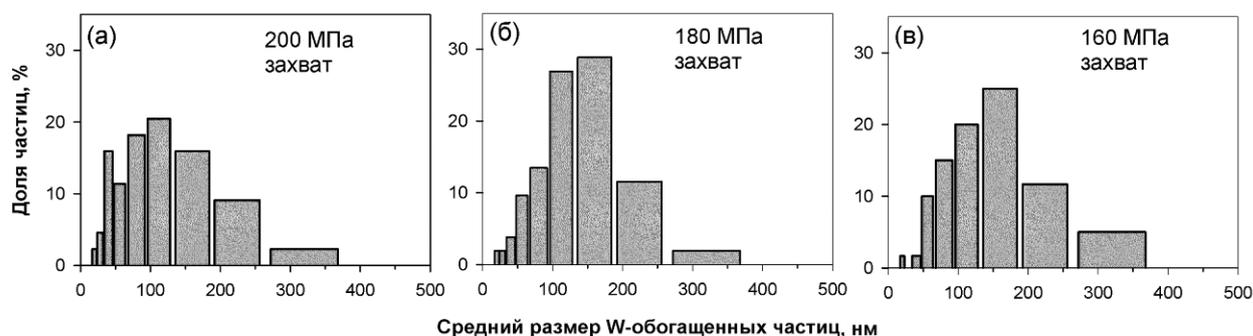


Рис. 3.29 Распределение W-обогащенных частиц по размерам после испытания на длительную прочность при температуре $650^{\circ}C$ и приложенных напряжениях 200 МПа, 8 ч (а), 180 МПа, 83 ч (б) и 160 МПа, 440 ч (в) в области захвата

Из рис. 3.10 и 3.27(а) видно, что гистограммы распределения карбидов $M_{23}C_6$ по размерам после термической обработки и после отжига в течение 8 ч незначительно отличаются друг от друга, в то время как после 83 и 440 ч (рис. 3.27(б, в)) доля мелких частиц с размером до 25 нм значительно повысилась. Для карбонитридов Nb(C,N) пик распределения смещается в область больших размеров (рис. 3.28) в течение первых 83 ч длительного отжига. Для W-обогащенных частиц согласно данным с РСА анализа (рис. 3.25, рис. 3.29(а)) соответствует распределению только карбидов M_6C , рис. 3.23(б) соответствует смешанным частицам M_6C +фаза Лавеса, и рис. 3.29(в) соответствует распределению только частиц фазы Лавеса. Распределение карбидов M_6C на рис. 3.29(а) является бимодальным с 2 пиками, соответствующими размерам около 50 нм и 125 нм. Распределение смешанных частиц M_6C +фаза Лавеса на рис. 3.29(б) и распределение частиц фазы Лавеса на рис. 3.29(в) имеет один пик, соответствующий 150 нм. Распределения на рис. 3.29(б) и 3.29(в) очень схожи, с увеличением времени отжига возрастают доли как мелких частиц с размерами до 50 нм, так и крупных частиц с размерами более 250 нм.

На основе анализа полученных данным (рис. 3.27-3.29, таблица 3.7) можно установить, что в процессе кратковременной ползучести идут процессы довыделения частиц вторичных фаз, в то время как процессы укрупнения частиц вторичных фаз не наступают, также как в области равномерного удлинения и в области локализации деформации. Таким образом, пластическая деформация не значительно влияет на процессы зарождения и роста частиц карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов Nb(C,N), а также на процесс растворения карбида M_6C и зарождения частиц фазы Лавеса. Более того, морфология, размеры частиц, распределение частиц вторых фаз и места их расположения в структуре изучаемой 10%Cr стали с Re схожи для состояний после длительного отжига и кратковременной

ползучести. При этом рений не оказывает существенного влияния на эволюцию частиц в процессе 440 ч длительного отжига.

3.13 Микроструктурные изменения в процессе ползучести

Изображения микроструктуры изучаемой 10%Cr стали с Re после кратковременных испытаний на длительную прочность при температуре 650°C и приложенном напряжении 200 МПа в области равномерного удлинения (рабочая часть) и в области локализации деформации (шейка), полученные методом ПЭМ фольг, представлены на рис. 3.30.

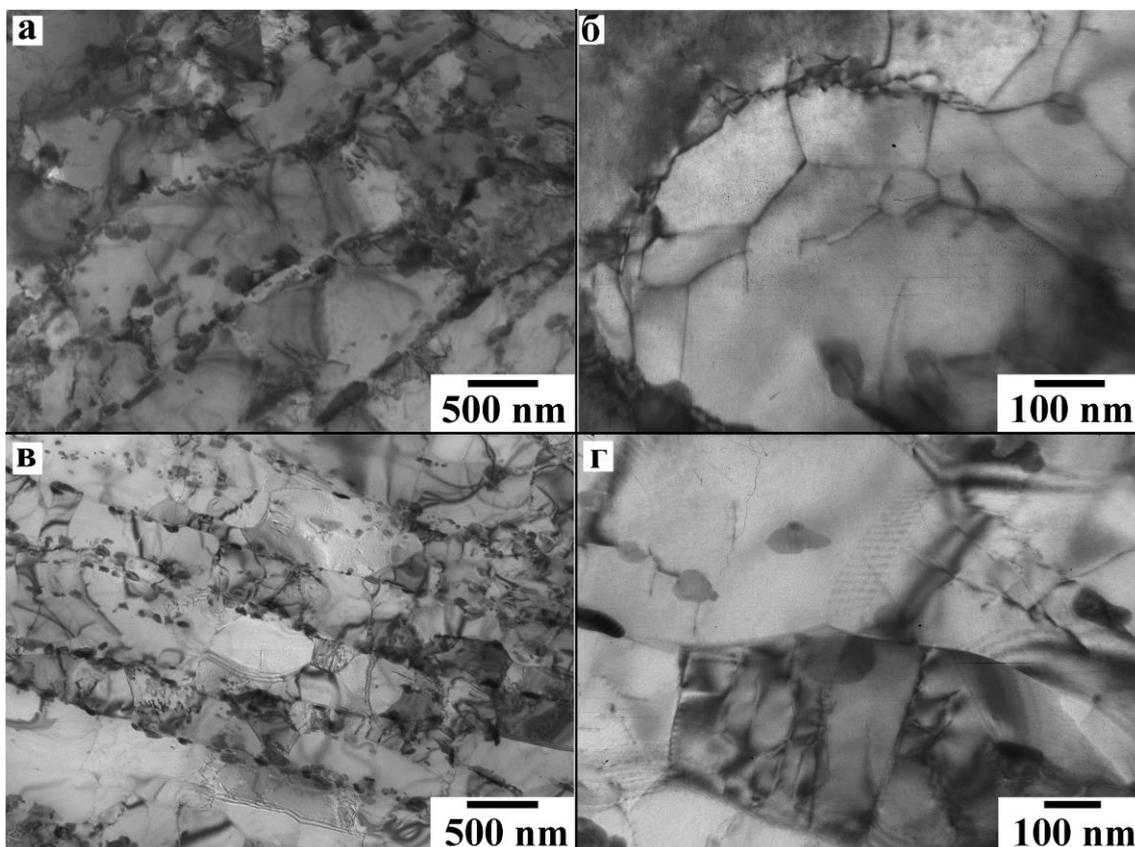


Рис. 3.30 Микроструктура после испытания на длительную прочность при температуре 650°C и приложенном напряжении 200 МПа, полученная методами ПЭМ фольг изучаемой 10% Cr стали с Re в области равномерного удлинения (а, б) и в области локализации деформации (в, г)

Структура, представленная на рис. 3.30, не сильно отличается от структуры перед испытанием после термической обработки, представленной на рис. 3.7(б). Отметим, что как видно из рис. 3.30(б, г) в структуре идет

образование малоугловых границ, состоящих из дислокаций, начинают образовываться субзерна внутри реечного пространства, при этом в области равномерного удлинения поперечный размер рек и субзерен несколько выше, чем в области локализации деформации.

Параметры структуры и величины относительного сужения изучаемой 10%Cr стали с Re после кратковременных испытаний на длительную прочность при температуре 650°C и приложенных напряжениях 200, 180 и 160 МПа в области равномерного удлинения (рабочая часть) и в области локализации деформации (шейке) просуммированы в таблице 3.8.

Таблица 3.8

Параметры структуры изучаемой 10% Cr стали с Re после кратковременных испытаний на длительную прочность в области равномерного удлинения (рабочая часть) и в области локализации деформации (шейке)

Параметры ползучести	200 МПа, 8 ч		180 МПа, 83 ч		160 МПа, 440 ч	
	Рабочая часть	Шейка	Рабочая часть	Шейка	Рабочая часть	Шейка
Сужение, %	14,3	60,0	10,6	50,4	7,4	19,0
$h_{\text{рек}}$, нм	500±50	355±40	500±50	430±50	573±60	450±50
$D_{\text{субз.}}$, нм	554±55	302±30	550±70	450±60	600±65	583±60
ρ , 10^{14} м^{-2}	0,71±0,1	1,55±0,1	0,73±0,1	1,24±0,1	1,03±0,1	1,06±0,1
Размер $M_{23}C_6$, нм	75±10	75±8	64±10	74±10	81±10	84±10
Размер M_6C , нм	84±10	80±8	50±5	55±5	–	–
Размер фазы Лавеса, нм	–	–	110±15	112±15	123±20	139±20
Размер Nb(C,N), нм	30±5	30±5	42±5	40±5	50±5	50±5

На рис. 3.31 представлены изображения частиц вторичных фаз после испытаний на длительную прочность при температуре 650°C и приложенном напряжении 200 МПа в области равномерного удлинения (рабочая часть), полученные методом ПЭМ реплик. Анализ ПЭМ реплик выявил, что после испытаний на длительную прочность при температуре 650°C и приложенном напряжении 200 МПа в области равномерного удлинения (рабочая часть) и в области локализации деформации (шейке) в структуре присутствуют

карбиды $M_{23}C_6$ со средним химическим составом 54%Cr-41%Fe-5%W (в вес.%), средний размер частиц этой фазы составляет около 75 нм в обеих областях испытанного образца, карбонитриды Nb(C,N) со средним химическим составом 57%Nb-36%Cr-7%Fe, средний размер частиц этой фазы составляет около 30 нм в обеих областях испытанного образца, карбиды M_6C со средним химическим составом 40%Cr-32%Fe-28%W (в вес.%), средний размер частиц этой фазы составляет около 80 нм в обеих областях испытанного образца. Дополнительно при расшифровке микродифракций электронов от карбидов M_6C были обнаружены рефлексы, которые не соответствовали рефлексам решетки карбида M_6C и были расшифрованы как фаза Лавеса ($Fe_2(W,Mo)$) (рис. 3.31(д, з)). Кроме того, микродифракции электронов на рис. 3.31(д, з) содержали в себе нетипичные элементы для карбида M_6C , а именно полосы, характерные для решеток с дефектом упаковки, напр., гексагональной решетки фазы Лавеса ($Fe_2(W,Mo)$). В целом, появление таких полос на микродифракциях электронов свидетельствует о присутствии фазы Лавеса в 9-12%Cr сталях мартенситного класса.

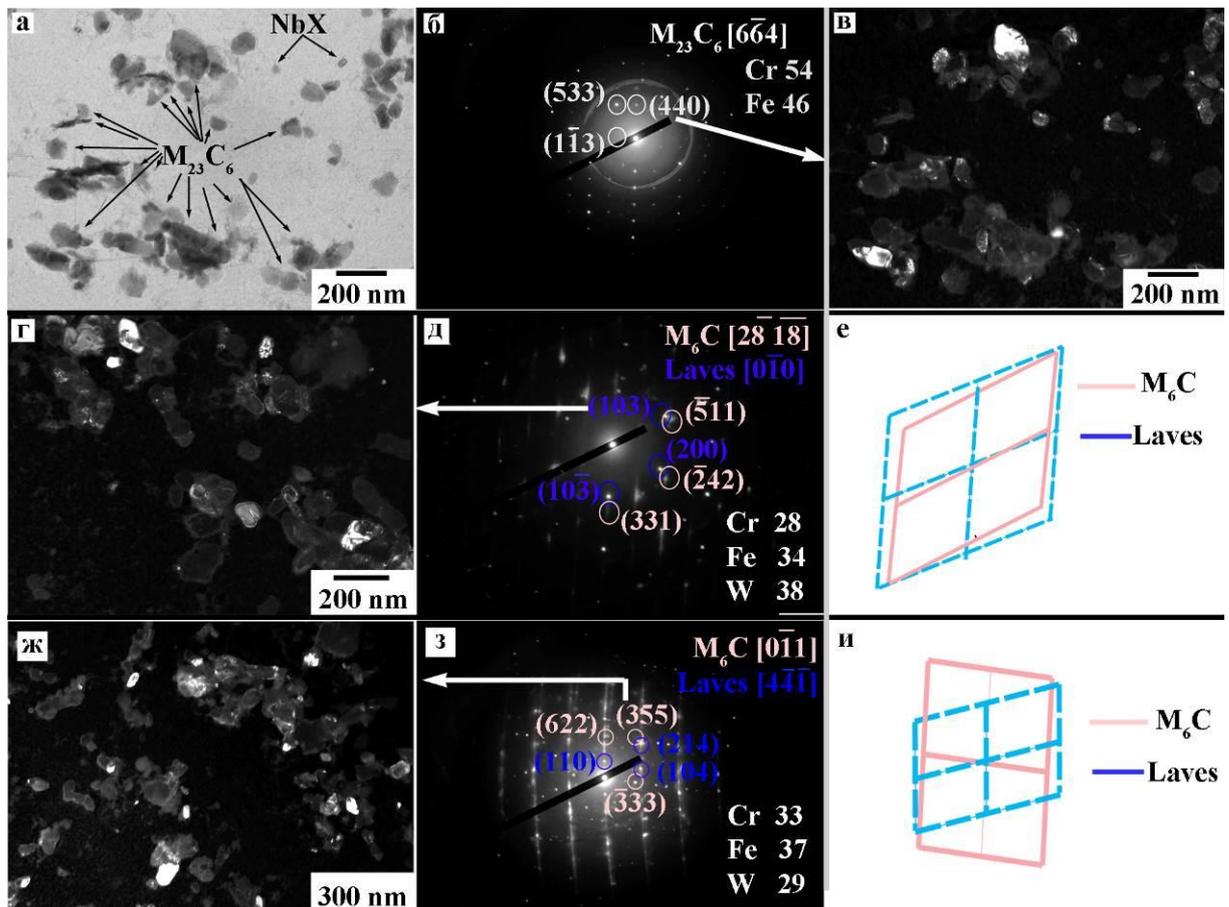


Рис. 3.31 Изображения частиц вторичных фаз в светлом (а) и темном поле (в, г, ж) после испытаний на длительную прочность при температуре 650°C и приложенном напряжении 200 МПа в области равномерного удлинения, полученные методами ПЭМ реплик, (б, д, з) электронограммы частиц вторых фаз, (е, и) – схематическое изображение наложения решеток карбида M_6C и фазы Лавеса. Химический состав частиц приведен в вес.%

Частицы фазы Лавеса ($Fe_2(W,Mo)$) обычно располагаются, на границах зерен/реек в окружении частиц карбидов $M_{23}C_6$ [17, 20]. В работе [31] обсуждалось, что при отпуске карбиды M_6C способны к росту за счет атомов вольфрама из сегрегации в окрестностях границ ИАЗ и реек, которые окружают зернограничные 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. Результаты, полученные в

данной работе, согласуются с данными работы [31]. Поскольку после отпуска все карбиды M_6C были изолированы от W сегрегации другими частицами карбидов $M_{23}C_6$, то очень крупных частиц (до 500 нм) этой фазы в изучаемой 10%Cr стали с Re после отпуска и кратковременной ползучести обнаружено не было. С другой стороны, карбиды M_6C метастабильны и должны раствориться с образованием частиц фазы Лавеса, что и наблюдается в настоящем исследовании.

Отметим, что, вероятней всего, механизм зарождения фазы Лавеса заключается в образовании зародыша частицы фазы Лавеса на поверхности карбида M_6C , используя ее в качестве готовой подложки, при этом зародыш фазы Лавеса имеет определенные ориентационные соотношения с карбидом M_6C . Из рис. 3.31(д) видно, что плоскость $(103)_{\text{Лавес}}$ параллельна плоскости $(511)_{M_6C}$, в то время как направление $[1\bar{1}\bar{1}]$ $[0\bar{1}0]_{\text{Лавес}}$ параллельно направлению $[2\bar{8}\bar{1}\bar{8}]_{M_6C}$. Таким образом, ориентационное соотношение может быть записано как:

$$\begin{aligned} (103)_{\text{Лавес}} &\parallel (511)_{M_6C} \\ [0\bar{1}0]_{\text{Лавес}} &\parallel [2\bar{8}\bar{1}\bar{8}]_{M_6C} \\ [0\bar{1}0]_{\alpha\text{-Fe}} &\parallel [2\bar{8}\bar{1}\bar{8}]_{M_6C} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Из рис. 3.31(з) видно, что плоскость $(110)_{\text{Лавес}}$ параллельна плоскости $(622)_{M_6C}$ и плоскость $(214)_{\text{Лавес}}$ параллельна плоскости $(355)_{M_6C}$ и в то время как направление $[1\bar{1}\bar{1}]$ $[4\bar{4}\bar{1}]_{\text{Лавес}}$ параллельно направлению $[0\bar{1}1]_{M_6C}$. Таким образом, ориентационное соотношение может быть записано как:

$$\begin{aligned} (110)_{\text{Лавес}} &\parallel (622)_{M_6C} \\ (214)_{\text{Лавес}} &\parallel (355)_{M_6C} \\ [4\bar{4}\bar{1}]_{\text{Лавес}} &\parallel [0\bar{1}1]_{M_6C} \\ [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha\text{-Fe}} &\parallel [0\bar{1}1]_{M_6C} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Величина несоответствия параметров решетки, рассчитанная по формуле (3.5) составляет около 2% для обоих ориентационных соотношений, что свидетельствует о том, что как минимум одна плоскость фазы Лавеса параллельна плоскости карбида M_6C . Хорошее совпадение демонстрируют плоскости $(103)_{\text{Лавес}}$ и $(511)_{M_6C}$, $(110)_{\text{Лавес}}$ и $(622)_{M_6C}$, $(214)_{\text{Лавес}}$ и $(355)_{M_6C}$. Рост частиц фазы Лавеса приведет к потере ориентационных соотношений и стремительному растворению метастабильной частицы карбида M_6C с одновременным ростом стабильной фазы Лавеса.

Изображения микроструктуры изучаемой 10% Cr стали с Re после кратковременных испытаний на длительную прочность при температуре 650°C и приложенном напряжении 180 МПа и 160 МПа в области равномерного удлинения (рабочая часть) и в области локализации деформации (шейке), представлены на рис. 3.32 и 3.33 соответственно.

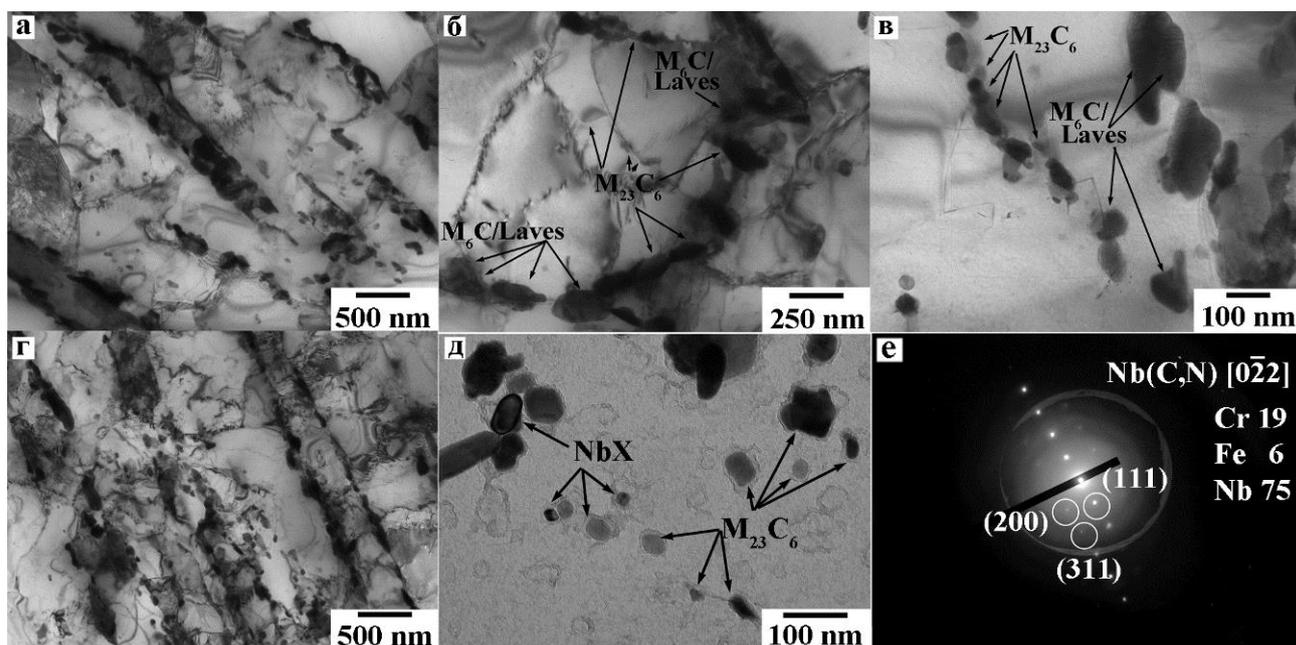


Рис. 3.32 Микроструктура после испытания на длительную прочность при температуре 650°C и приложенном напряжении 180 МПа, полученная методами ПЭМ фольг (а-г) и реплик (е) изучаемой 10%Cr стали с Re в области равномерного удлинения (а, б, в) и в области локализации деформации (г, д, е)

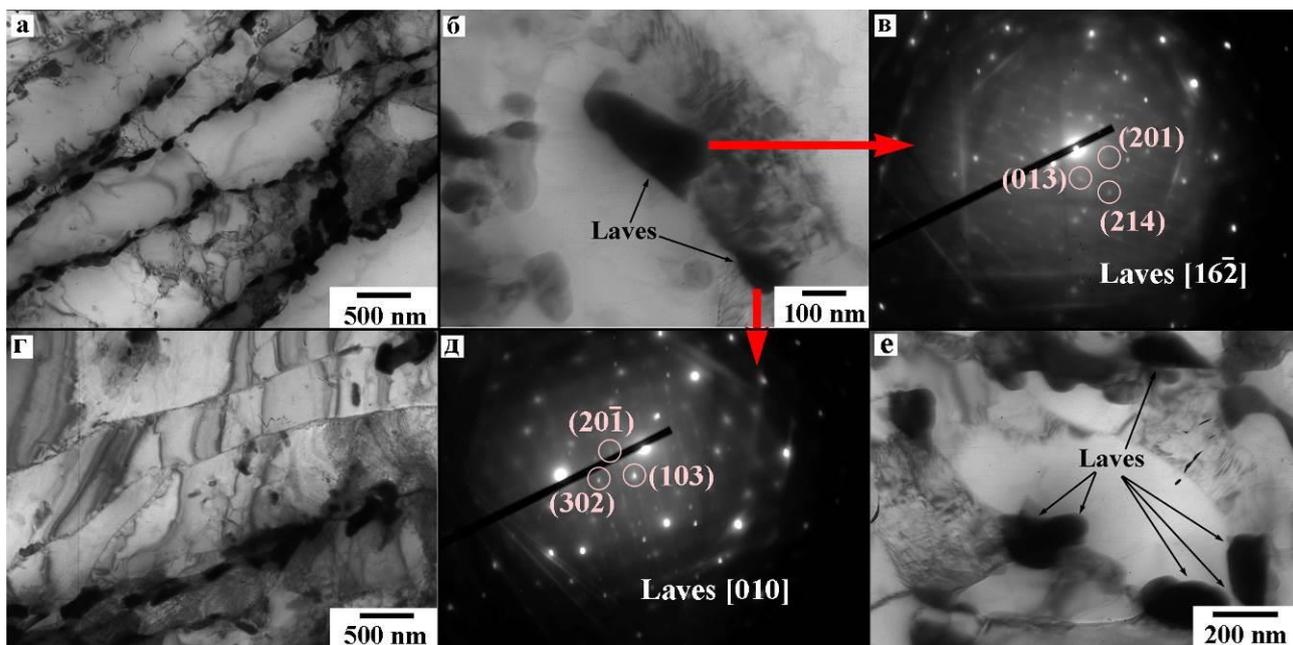


Рис. 3.33 Микроструктура после испытания на длительную прочность при температуре 650°C и приложенном напряжении 160 МПа, полученная методами ПЭМ фольг изучаемой 10%Cr стали с Re в области равномерного удлинения (а, б, в, д) и в области локализации деформации (г, е)

На рис. 3.32 и 3.33 видно, что после испытаний на длительную прочность при температуре 650°C и приложенных напряжениях 180 и 160 МПа в области равномерного удлинения (рабочая часть) и в области локализации деформации (шейке) структура троостита отпуска не претерпевает существенных изменений, кроме интенсивного выделения частиц фазы Лавеса после испытания на длительную прочность при напряжении 160 МПа (рис. 3.32). Средний поперечный размер реек увеличивается с 500 до 573 нм и 355 до 450 нм с уменьшением приложенных напряжений в области равномерного удлинения и в области локализации деформации соответственно (таблица 3.8). Средний размер субзерен увеличивается с 554 до 600 нм и 302 до 583 нм с уменьшением приложенных напряжений в области равномерного удлинения и в области локализации деформации соответственно (таблица 3.8).

В структуре после испытаний на длительную прочность при температуре 650°C и приложенных напряжениях 180 МПа наблюдаются как отдельные частицы фазы Лавеса со средним размером около 110 нм в обеих

областях испытанного образца, так и смешанные частицы фазы Лавеса + карбид M_6C со средним размером 50 нм в обеих областях испытанного образца. Химический состав отдельных частиц фазы Лавеса представляет собой 45%Cr-35%Fe-20%W (в вес.%), в то время как смешанные частицы фазы Лавеса + карбид M_6C состоят из 30%Cr-36%Fe-34%W (в вес.%). После испытания на длительную прочность при напряжении 160 МПа карбидов M_6C обнаружено не было, все частицы, обогащенные вольфрамом, были расшифрованы как фаза Лавеса (рис. 3.33). Все эти частицы имели схожий химический состав 49%Cr-32%Fe-19%W (в вес.%). Отметим, что объемная доля этих частиц при напряжении 160 МПа значительно увеличилась по сравнению с состояниями после испытаний на длительную прочность при более высоких напряжениях (рис. 3.34).

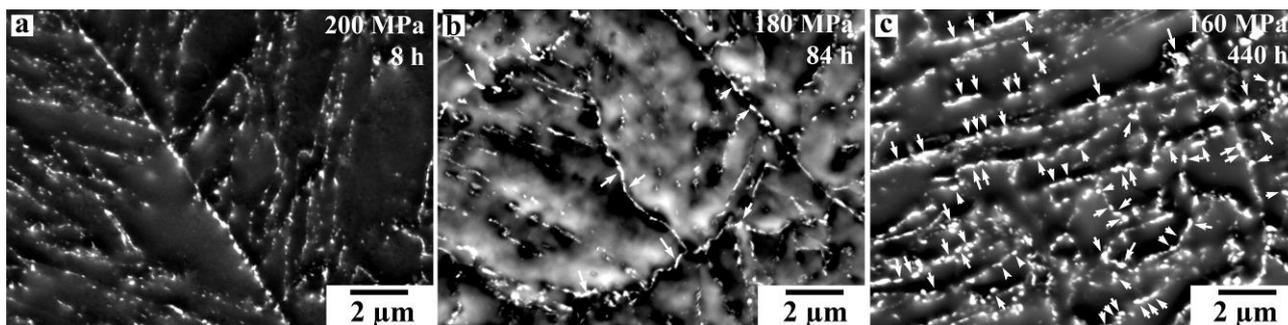


Рис. 3.34 Микроструктуры изучаемой 10% Cr стали с Re после испытания на длительную прочность при 650°C и приложенных напряжениях 200 МПа (а), 180 МПа (б) и 160 МПа (в), полученные методом РЭМ фольг в области равномерного удлинения. Белыми стрелками на изображениях показаны частицы фазы Лавеса

Гистограммы распределения частиц, обогащенных W (карбиды M_6C и фаза Лавеса), по размерам в зависимости от приложенного напряжения в области равномерного удлинения (рабочая часть) приведены на рис. 3.35.

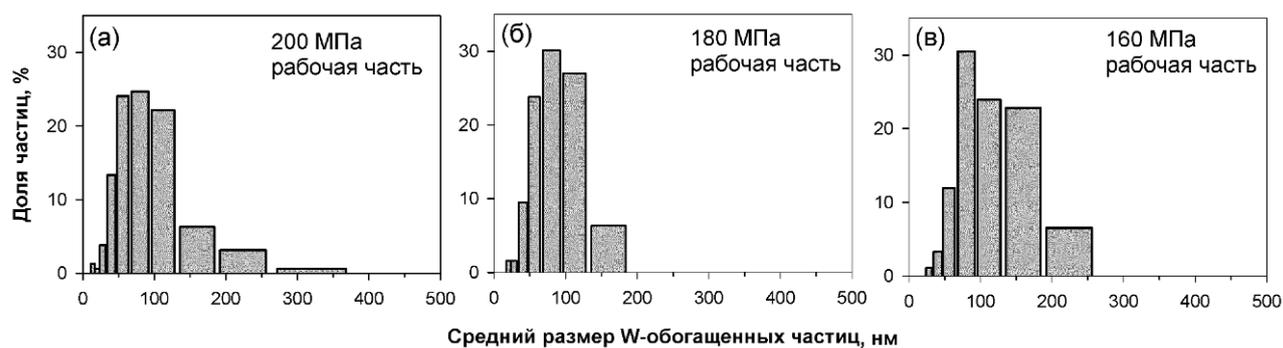


Рис. 3.35 Распределение частиц, обогащенных W, по размерам в структуре изучаемой 10% Cr стали с Re после испытания на длительную прочность при температуре 650°C и приложенных напряжениях 200 МПа (а), 180 МПа (б) и 160 МПа (в) в области равномерного удлинения

Согласно данным, полученным методом ПЭМ реплик, можно сказать, что на рис. 3.35(а, б) приведены распределения смешанных частиц фазы Лавеса + карбид M_6C , в то время как на рис. 3.35 (в) приведено распределение только частиц фазы Лавеса. Из рис. 3.35 видно, что с уменьшением приложенного напряжения происходит наложение двух процессов: растворение карбидов M_6C и рост фазы Лавеса. Отметим, что процесс растворения карбидов M_6C начинается с крупных частиц с размером свыше 170 нм (рис. 3.35 (а, б)). Распределение частиц фазы Лавеса по размерам (рис. 3.35 (в)) характеризуется достаточно широким разбросом частиц по размерам. В структуре изучаемой 10% Cr стали с Re присутствуют как мелкие частицы фазы Лавеса с размерами до 50 нм, так и достаточно крупные частицы с размерами более 200 нм.

После испытаний на длительную прочность при температуре 650°C и напряжении 160 МПа средний размер карбидов $M_{23}C_6$ со средним химическим составом 55%Cr-38%Fe-7%W (в вес.%) составляет около 80 нм в обеих областях испытанного образца, а средний размер карбонитридов Nb(C,N) со средним химическим составом 56%Nb-37%Cr-7%Fe составляет около 50 нм в обеих областях испытанного образца. Гистограммы распределения частиц карбидов $M_{23}C_6$ по размерам в зависимости от приложенного напряжения в области равномерного удлинения (рабочая

часть) и в области локализации деформации (шейка) приведены на рис. 3.36. Гистограммы распределения частиц карбонитридов Nb(C,N) по размерам в зависимости от приложенного напряжения в области равномерного удлинения (рабочая часть) приведены на рис. 3.37.

Из рис. 3.36 видно, что локализация деформации несущественно влияет на распределение частиц $M_{23}C_6$ по размерам, в связи с чем далее приведены распределения частиц только в рабочей части образца. Уменьшение приложенных напряжений от 200 до 160 МПа не смещает основной пик распределения в сторону больших размеров. Напротив, при приложенных напряжениях 180 МПа (рис. 3.36(б)) и 160 МПа (рис. 3.36(в)) наблюдается выделение большого количества мелких частиц с размером до 50 нм, хотя доля относительно крупных частиц с размерами от 170 до 260 нм повысилась при напряжении 160 МПа. Таким образом, можно предположить, что при кратковременной ползучести происходит дополнительное выделение мелких частиц карбидов $M_{23}C_6$ с размером до 50 нм.

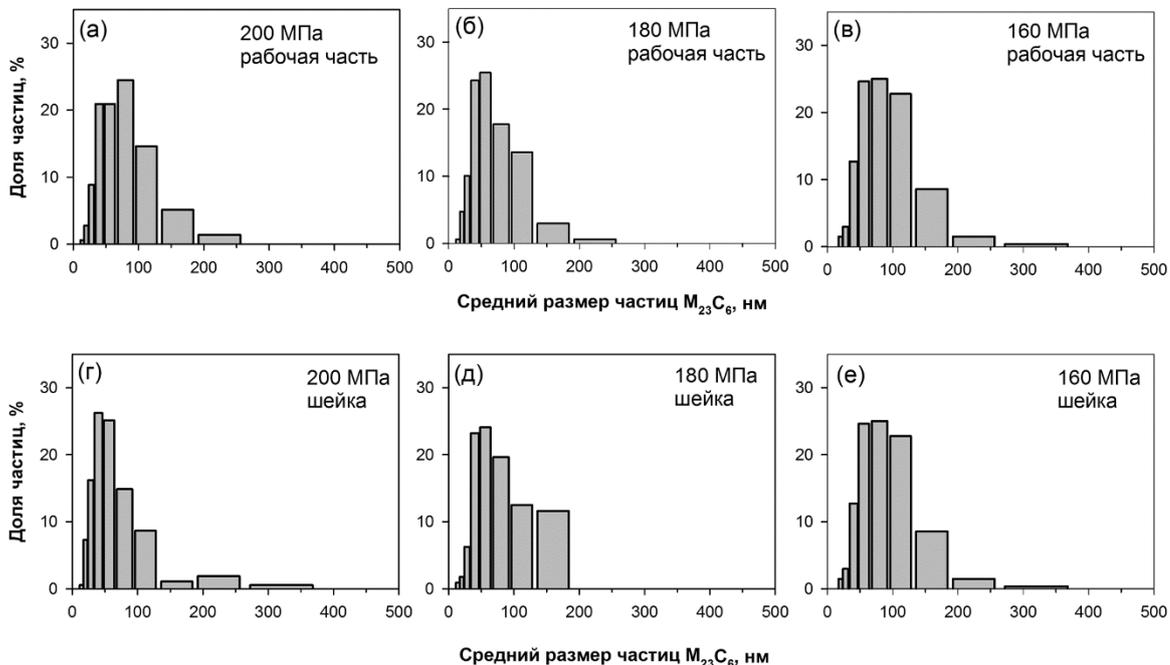


Рис. 3.36 Распределение частиц карбидов $M_{23}C_6$ по размерам в структуре изучаемой 10%Cr стали с Re после испытания на длительную прочность при температуре 650°C и приложенных напряжениях 200 МПа (а, г), 180 МПа (б, д) и 160 МПа (в, е) в области равномерного удлинения (а-в) и в области локализации деформации (г-е)

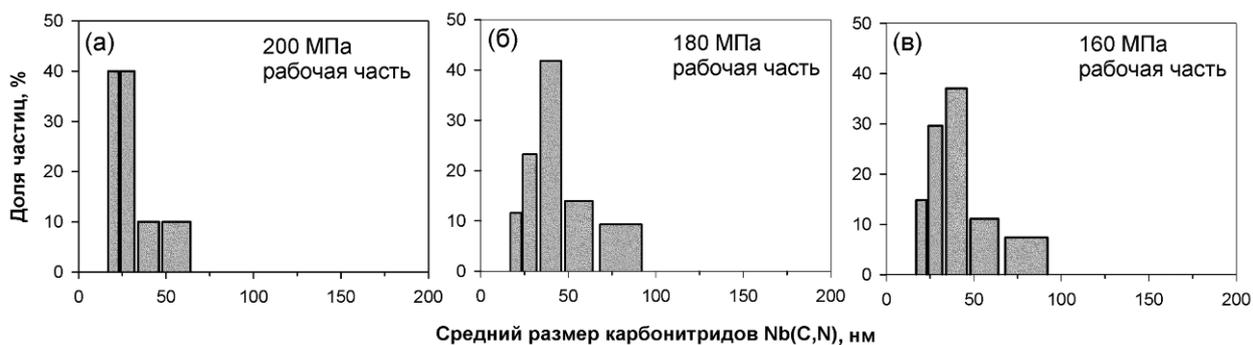


Рис. 3.37 Распределение частиц карбонитридов Nb(C,N) по размерам в структуре изучаемой 10%Cr стали с Re после испытания на длительную прочность при температуре 650°C и приложенных напряжениях 200 МПа (а), 180 МПа (б) и 160 МПа (в) в области равномерного удлинения

Из рис. 3.37 видно, что при снижении приложенного напряжения с 200 МПа до 180 МПа наблюдается смещение основного пика распределения карбонитридов Nb(C,N) по размерам в сторону больших размеров, увеличивая средний размер частиц с 30 до 40 нм. При этом дальнейшее понижение приложенного напряжения до 160 МПа не приводит к существенным изменениям в распределении частиц по размерам. Дополнительное выделение частиц карбонитридов Nb(C,N) при кратковременной ползучести наблюдается при приложенных напряжениях 180 МПа (рис. 3.37(б)) и 160 МПа (рис. 3.37(в)), в то время как признаков укрупнения при снижении напряжения не наблюдается.

С результатами ПЭМ реплик после кратковременных испытаний на длительную прочность частично согласуются данные математического моделирования фазового состава изучаемой 10%Cr стали с Re при температуре 650°C, полученные с использованием программы Thermo-Calc. Результаты ПЭМ реплик и моделирования представлены на рис. 3.38.

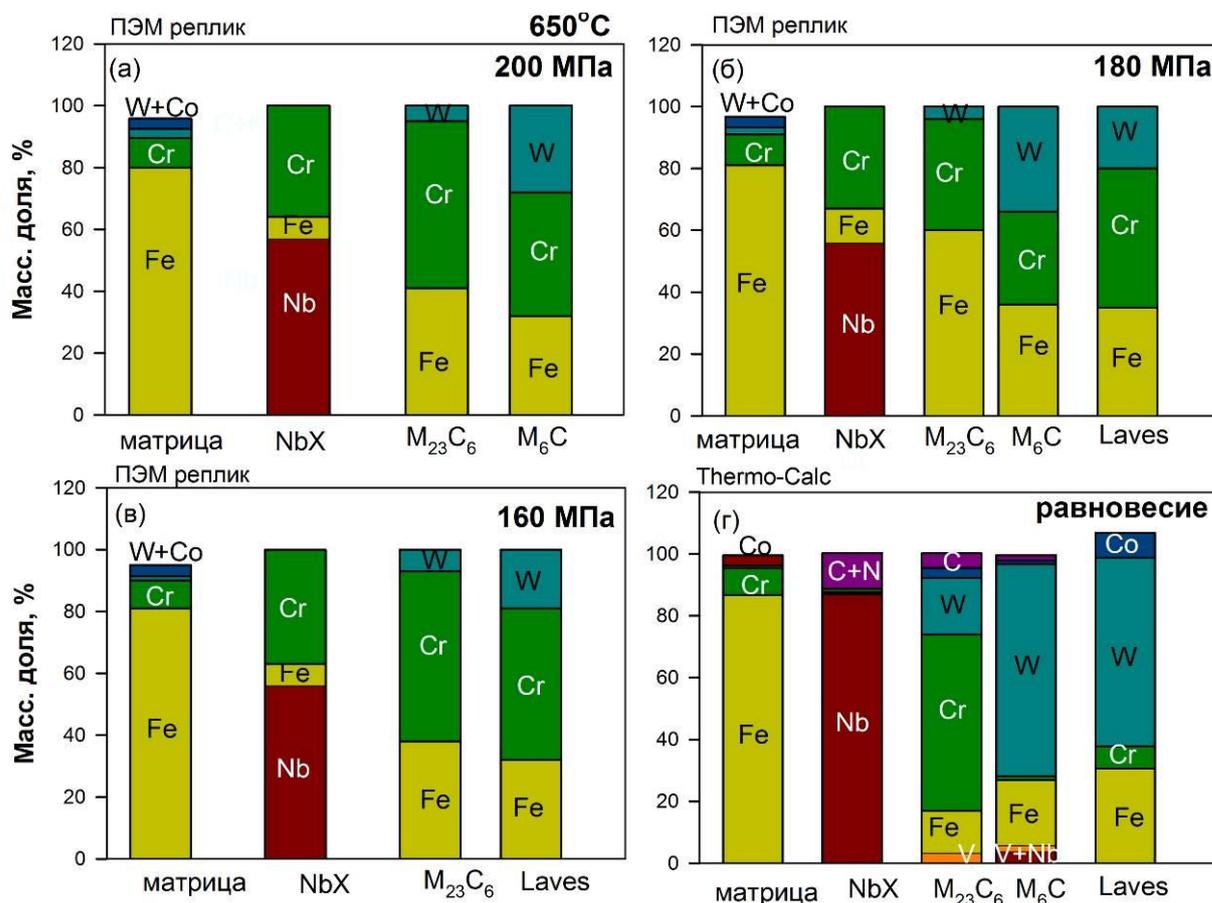


Рис. 3.38 Фазовый состав изучаемой 10% Cr стали с Re и химические составы различных фаз в изучаемой 10% Cr стали с Re при температуре 650°C, полученные методами ПЭМ реплик (а-в) и моделированием в программе Thermo-Calc (г)

Из рис. 3.38 видно, что фазовый состав изучаемой 10% Cr стали с Re хорошо описывается моделированием в программе Thermo-Calc. При этом равновесные объемные доли вторичных фаз составляют: 2,01% M₂₃C₆, 0,067% NbX и 1,85% фазы Лавеса при температуре 650°C. Содержание фазы Лавеса в изучаемой 10% Cr стали с Re почти в два раза выше, чем в стали-прототипе [30]. Однако, химические составы фаз далеки от равновесных при кратковременных испытаниях на длительную прочность. Так, содержание вольфрама и хрома в твердом растворе изучаемой 10% Cr стали с Re значительно выше, чем в равновесном состоянии, при всех приложенных напряжениях. Содержание ниобия в карбонитридах Nb(C,N) значительно ниже, чем предсказывает программа Thermo-Calc, в частицах содержится хром и железо, которые отсутствуют в равновесном составе NbX.

Содержание железа завышено, а содержание хрома и вольфрама в карбидах $M_{23}C_6$ занижено по сравнению с равновесным химическим составом, полученным моделированием в программе Thermo-Calc. Содержание вольфрама в карбидах M_6C и частицах фазы Лавеса значительно ниже, чем в равновесных химических составах. Таким образом, химические составы всех фаз в изучаемой 10%Cr стали с Re не являются равновесными при кратковременных испытаниях на длительную прочность и сильно отличаются от смоделированных химических составов, полученных в программе Thermo-Calc. Согласно полученным данным (рис. 3.36-3.38, таблица 3.8) можно установить, что в процессе кратковременной ползучести идут процессы довыделения частиц вторичных фаз, в то время как процессы укрупнения частиц вторичных фаз не наступают.

Структура стали-прототипа Mod. TOS110 [38] также претерпевает некоторые изменения после кратковременных испытаний на длительную прочность при температуре $650^{\circ}C$ и приложенных напряжениях 180 и 160 МПа. Так, в структуре стали-прототипа также наблюдаются процессы роста мартенситных реек и образования субзерен во внутриверечном пространстве, при этом средние поперечные размеры мартенситных реек составляют 700 и 660 нм при приложенных напряжениях 180 и 160 МПа, соответственно, что на 40% и 15% больше, чем средний поперечный размер мартенситных реек в структуре изучаемой 10%Cr стали с Re при аналогичных условиях ползучести. При этом, изменение плотности дислокаций в изучаемой 10%Cr стали с Re и стали-прототипе одинаково при аналогичных условиях ползучести. Анализ частиц вторичных фаз в стали-прототипе показал, что при приложенном напряжении 160 МПа карбиды $M_{23}C_6$ и карбонитриды Nb(C,N) увеличиваются в размерах до 80 нм и 45 нм соответственно, как и в изучаемой 10%Cr стали с Re. Однако, частицы фазы Лавеса, которые также выделяются в стали-прототипе в процессе кратковременной ползучести, в изучаемой 10% Cr стали с Re на 18% и 26% мельче при приложенных напряжениях 180 и 160 МПа, соответственно, чем в

стали-прототипе, что связано с более высокой объемной долей этих частиц в структуре изучаемой стали. Сочетание высокой объемной доли частиц и мелкого размера должны обеспечивать высокую стабильность структуры, и, соответственно, высокое сопротивление ползучести стали. Таким образом, анализ структурных изменений в процессе кратковременной ползучести выявил, что структура изучаемой 10%Cr стали с Re демонстрирует большую стабильность в процессе кратковременной ползучести, чем структура стали-прототипа, что благоприятно отражается на длительной прочности.

3.14 Влияние рения на растворимость вольфрама

На рис. 3.39 (а) отображено изменение содержания вольфрама в зависимости от времени отжига для рассматриваемой стали, стали-прототипа, 9Cr-3Co-3W стали и TOS203. Исследуемая сталь и 9Cr-3Co-3W в исходном состоянии содержат одинаковое количество вольфрама (порядка 3%), но отличаются содержанием хрома и наличием рения в исследуемой стали в количестве 0,2%. Из графика видно, что зависимость обеднения твердого раствора вольфрамом аналогичны для обеих сталей, на которой можно выделить три характерных участка: до 100 часов отжига, на котором содержание вольфрама в матрице снижается незначительно; от 100 до 1 000 часов, на котором происходит резкое снижение содержания вольфрама до равновесного значения (~1 %), после которого растворимость вольфрама не изменяется с течением времени. При этом зависимость содержания вольфрама от времени отжига можно математически описать выражением:

$$f(W) \sim 2.17 \exp(0.0033\tau), \quad (3.13)$$

где $f(W)$ – количество вольфрама в твердом растворе [вес. %] и τ – время отжига [ч].

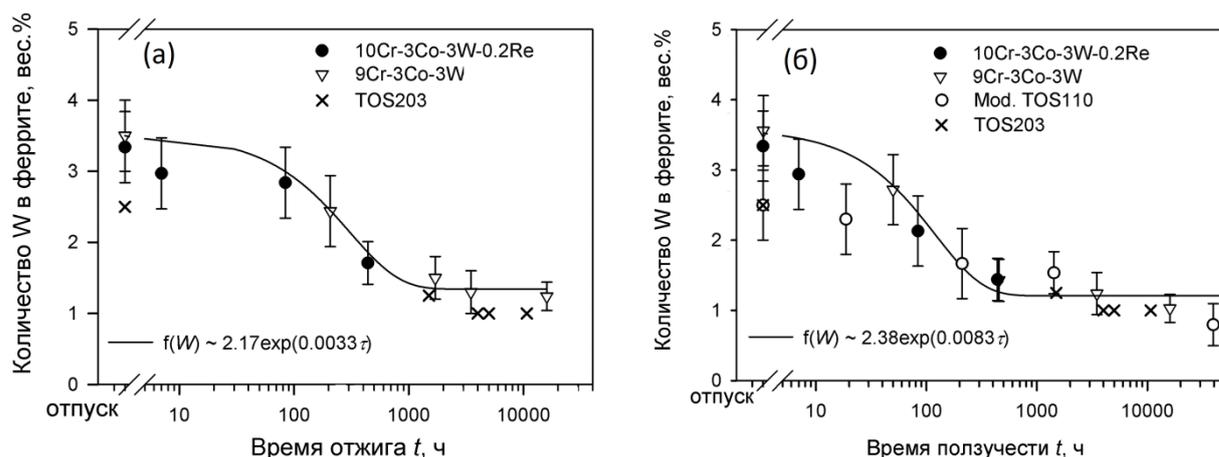


Рис. 3.39 Изменение содержания вольфрама в зависимости от времени отжига при 650°C (а) и времени до разрушения при испытаниях на длительную прочность при 650°C (б) [39, 40, 43]

В процессе ползучести, как и при отжиге происходит обеднение твердого раствора вольфрамом. На рис. 3.39 (б) отображено изменение содержания вольфрама в матрице в зависимости от времени до разрушения для исследуемой стали, стали прототипа Mod. TOS110 и стали 9Cr-3Co-3W. Сталь прототип и сталь TOS203 отличаются от исследуемой стали более низким содержанием вольфрама (2,4%). По характеру кривая зависимости содержания вольфрама для других сталей аналогична зависимости для исследуемой стали. Стоит отметить, что, несмотря на схожий вид кривых при отжиге и ползучести, в процессе ползучести содержание вольфрама в феррите падает более интенсивно, что вероятнее всего связано с добавочной трубочной диффузией при ползучести. Зависимость содержания вольфрама от времени до разрушения при длительной прочности можно описать выражением:

$$f(W) \sim 2.38 \exp(0.0083\tau), \quad (3.14)$$

где $f(W)$ – количество вольфрама в твердом растворе [вес.%) и τ – время до разрушения [ч].

При сравнении исследуемой стали с другими мартенситными сталями было обнаружено, что закономерности снижения содержания вольфрама в ферритной матрице аналогичны для данных химических композиций, что свидетельствует об отсутствии влияния рения на растворимость вольфрама в твердом растворе при рассматриваемой температуре, как предполагалось ранее. Однако стоит отметить, что рений благоприятно влияет на сопротивление ползучести рассматриваемой стали, однако механизм упрочнения на данный момент еще не определен.

3.15 Анализ экономической целесообразности проведения работ

Экспериментальная жаропрочная сталь мартенситного класса нового поколения 10Cr-3Co-3W-0,2Re, созданная на основе стали Mod. TOS110 планируется к использованию как материал для изготовления энергоблоков нового поколения, а именно для элементов котлов и паропроводов, работающих на суперсверхкритических параметрах (ССКП) пара (температура пара 600 – 630°C, давление 35 МПа). Переход на угольные энергоблоки нового поколения с ССКП пара позволит поднять КПД энергоблоков с 35% до 50%.

При использовании энергоблоков, работающих на ССКП пара, реализуется экономия топлива (сокращение потребляемого угля достигает 133 млн. тонн в год), уменьшаются транспортные расходы, улучшаются экологические характеристики из-за уменьшения вредных выбросов и углекислого газа CO₂ в окружающую среду.

Все выше приведенные эффекты связаны с повышением температуры и давления пара внутри энергоблока, что влечет за собой более эффективное сгорание угольного топлива и меньшее количество выделяемых побочных продуктов. Здесь необходимо отметить, что рабочая температура экспериментальной стали достигает 659°C, в то время как рабочая температура коммерческой стали P92 на 59°C ниже.

Также проведенные исследования показали, что экспериментальная сталь по предварительным расчетам превосходит по уровню длительной прочности коммерческую сталь на 66%.

Оценим экономию использования угольного топлива при изготовлении энергоблока из исследованной стали. Так, энергоблоки, работающие при сверхкритических параметрах пара, потребляют 443 млн. тонн угля в год, а энергоблоки, работающие при ССКП пара, – 310 млн. тонн угля в год. Стоимость угля составляет около 10000 руб./тонна. Следовательно, экономия составляет 133 млн. тонн (30%) угля в год или 1 330 000 млн. руб. в год.

ВЫВОДЫ:

1. Установлено, что увеличение температуры нормализации от 1050 до 1150°C стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re приводит к увеличению среднего размера исходного аустенитного зерна от 59 до 95 мкм. Температуры фазового перехода феррит → аустенит, A_{c1} и A_{c3} , составляют 838°C и 876°C соответственно. Оптимальная температура нормализации стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re определена как 1050°C.

2. Определена оптимальная температура отпуска стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re, составляющая 770°C, 3 ч которая обеспечивает достижение следующих кратковременных механических свойств: твердость 220 НВ, ударная вязкость 170 Дж/см², предел текучести и предел прочности при 650°C - 300 МПа и 324 МПа соответственно. В процессе отпуска при 770°C в стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re формируется структура троостита отпуска со средней шириной реек 290 нм, высокой плотностью дислокаций $2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. По границам исходных аустенитных зерен и реек выделены карбиды $M_{23}C_6$ и M_6C со средним размером 67 нм и 40 нм соответственно. Установлено, что ориентационное соотношение между карбидами $M_{23}C_6$ и ферритной матрицей соответствует ориентационному соотношению Курдюмова-Закса. Карбонитриды Nb(C,N) со средним размером 37 нм гомогенно распределены по матрице.

3. Установлено, что сталь 10Cr-3Co-3W-0,2Re при температуре 650°C демонстрирует высокое сопротивление ползучести при кратковременных испытаниях. Так, время до разрушения стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re при напряжениях 180 и 160 МПа составляет 84 и 440 ч, что в 2-4 раза больше, чем стали-прототипа без рения. При 100-140 МПа испытания продолжаются с явным преимуществом по времени по сравнению со сталью-прототипом (время испытания при 140 МПа в настоящий момент составляет 3600 ч, в то время как сталь-прототип разрушилась после 1425 ч).

4. Предел длительной прочности для изучаемой стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re, спрогнозированный на основе кратковременных испытаний, составляет 120 МПа, что почти на 20% больше чем для стали-прототипа, на 40% больше, чем для 9Cr-3Co-3W стали, и почти на 66% больше, чем для коммерческой стали P92.

5. Установлена линейная зависимость между минимальной скоростью ползучести и приложенным напряжением в интервале 200-130 МПа. Высокий кажущийся показатель степени $n^*=22$ в степенном законе пластической деформации свидетельствует о наличии высоких пороговых напряжений.

6. Обнаружено, что отжиг стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re при 650°C в течение 440 ч не приводит к заметному изменению речной структуры: ширина рек увеличивается до 350 нм, плотность дислокаций снижается до $1.4 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$, размер субзерен увеличивается до 360 нм, средние размеры частиц карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов Nb(C,N) не изменяются и равны 70 и 45 нм. Происходит растворение метастабильных карбидов M_6C и выделение мелкодисперсной фазы Лавеса со средним размером 136 нм.

7. Выявлено, что в процессе кратковременной ползучести при 650°C и приложенных напряжениях 200-160 МПа в стали 10Cr-3Co-3W-0,2Re сохраняется речная структура. Уменьшение приложенного напряжения от 200 до 160 МПа приводит к незначительному увеличению ширины рек от 500 до 570 нм, размеров карбидов $M_{23}C_6$ от 75 до 80 нм, карбонитридов Nb(C,N) от 30 до 50 нм и фазы Лавеса от 110 нм при 180 МПа до 130 нм при 160 МПа. Изменение величины локализации деформации не оказывает влияние на размер частиц.

8. Установлено, что частицы стабильной фазы Лавеса выделяются на уже существующих в структуре частицах метастабильной фазы M_6C , используя их как готовую поверхность для зарождения, при этом частицы фазы Лавеса имеют определенные ориентационные соотношения с частицами карбида M_6C . Потеря ориентационных соотношений между этими

фазами, по-видимому, ведет к интенсивному растворению карбидов M_6C и росту частиц фазы Лавеса после 83 ч кратковременной ползучести. При этом двукратное увеличение размера частиц M_6C до 80 нм после испытания при 200 МПа, вероятнее всего, связано с образованием прослойки фазы Лавеса на поверхности частиц карбида M_6C .

9. Показано, что наличие рения в стали не оказывает влияние на растворимость вольфрама в ферритной матрице, т.е. не замедляет процесс обеднения ферритной матрицы вольфрамом при отжиге и ползучести при температуре $650^{\circ}C$ в течение 440 ч по сравнению с другими 9-10%Cr сталями, не содержащими рений. Уход вольфрама из твердого раствора ускоряется пластической деформацией в процессе кратковременной ползучести.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кайбышев Р.О., Скоробогатых В.Н., Щенкова И.А. Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства. – Физика металлов и материаловедение., т. 108, №5, с. 1-15 (2009).
2. Арзамасов Б. Н., Брострем В. А., Буше Н. А. и др.; Конструкционные материалы – М.: Машиностроение, 1990, – 688 с.
3. Гольдштейн. М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали, – М.: Металлургия, 1985, – 408 с.
4. Klueh, R. L. Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors. *International Materials Reviews*, v. 50, No 5, pp. 287-310 (2005).
5. Knežević, V., Balun, J., Sauthoff, G., Inden, G., & Schneider, A. Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650 C with supporting thermodynamic modelling. *Materials Science and Engineering: A*, v. 477, No. 1-2, pp. 334-343 (2008).
6. Fujio A. Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra- supercritical power plants. – *Science and technology advanced materials*, v. 9, No. 1, pp. 1-15 (2007).
7. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов 4-е изд. – М.: Металлургия, 1986, 479 с.
8. Yan, W., Wang, W., Shan, Y. Y., Yang, K. Microstructural stability of 9-12%Cr, ferrite/martensite steels. – *Frontiers of Materials Science*, v. 7, No. 1, pp. 1-27 (2013).
9. Dudova N., Kaibyshev R. On the precipitation sequence in 10%Cr steel under tempering. – *JSIJ International*. v. 51, No. 5, pp. 826-831 (2011).
10. Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1993, 446 с.
11. Kim S. G. Large-scale three-dimensional simulation of Oswald ripening. – *Acta Materialia*, v. 55, No. 19, pp. 6513-6525 (2007).

12. Dimmler, G., Weinert, P., Kozeschnik, E., Cerjak, H. Quantification of the Laves phase in advanced 9–12% Cr steels using a standard SEM. – *Materials characterization*, v. 51, No. 5, pp. 341-352. (2003).
13. Jayaram, R., Klueh, R. L. Microstructural characterization of 5 to 9 pct Cr-2 pct W-V-Ta martensitic steels. – *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29, No. 6, pp. 1551-1558 (1998).
14. Cipolla, L., Danielsen, H. K., Venditti, D., Di Nunzio, P. E., Hald, J., & Somers, M. A. Conversion of MX nitrides to Z-phase in a martensitic 12% Cr steel. – *Acta materialia*, v. 58, No 2, pp. 669-679 (2010).
15. Золоторевский С. В. Механические испытания и свойства металлов. – М.: Металлургия. 1974, - 303 с.
16. Пуарье Р. Ж.-П. Ползучесть кристаллов. Механизмы деформации металлов, керамики и минералов при высоких температурах: Пер. с англ. – М.: Мир. 1988, - 287 с.
17. Kimura, K., Toda, Y., Kushima, H., Sawada, K. Creep strength of high chromium steel with ferrite matrix. – *International journal of pressure vessels and piping*, v. 87, No 6, pp. 282-288 (2010).
18. Armaki, H. G., Maruyama, K., Yoshizawa, M., Igarashi, M. Prevention of the overestimation of long-term creep rupture life by multiregion analysis in strength enhanced high Cr ferritic steels. – *Materials Science and Engineering: A*, v. 490, No 1-2, pp. 66-71. (2008).
19. T92/P92 Book, Vallourec and Mannesmann tubes, 1998, - 68 p.
20. Дудко, В. А., Беляков, А. Н., Скоробогатых, В. Н., Щенкова, И. А., & Кайбышев, Р. О. Структурные изменения в жаропрочной стали 10Х9В2МФБР в процессе ползучести при 650° С. – *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 3, с. 26-32. (2010).
21. Panait, C. G., Bendick, W., Fuchsmann, A., Gourgues-Lorenzon, A. F., Besson, J. Study of the microstructure of the Grade 91 steel after more than 100,000 h of creep exposure at 600 C. – *International journal of pressure vessels and piping*, v. 87, No. 6, pp. 326-335 (2010).

22. Junhua, K., Lin, Z., Bin, G., Pinghe, L., Aihua, W., Changsheng, X. Influence of Mo content on microstructure and mechanical properties of high strength pipeline steel. – *Materials & design*, v. 25, No. 8, pp. 723-728 (2004).
23. Yao, J. H., Elder, K. R., Guo, H., Grant, M. Theory and simulation of Ostwald ripening. – *Physical review B*, v. 47, No. 21, pp. 14110-14125 (1993).
24. Dudova, N., Plotnikova, A., Molodov, D., Belyakov, A., Kaibyshev, R. Structural changes of tempered martensitic 9% Cr–2% W–3% Co steel during creep at 650 C. – *Materials Science and Engineering: A*, v. 534, pp. 632-639 (2012).
25. Humphreys, F. J., Hatherly, M. Recrystallization and related annealing phenomena. – Elsevier, 2012, - 605 p.
26. Федосеева, А. Э., Козлов, П. А., Дудко, В. А., Скоробогатых, В. Н., Щенкова, И. А., Кайбышев, Р. О. Микроструктурные изменения в стали 10X9B2MФБР при ползучести в течение 40000 часов при 600° C. *Физика металлов и металловедение*, Т. 116, № 10, с. 1102-1102 (2015).
27. Горелик, С. С., Добаткин, С. В., & Капуткина, Л. М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: МИСиС, 2005, - 432 с.
28. Yan, W., Wang, W., Shan, Y. Y., Yang, K. Microstructural stability of 9-12%Cr, ferrite/martensite steels. – *Frontiers of Materials Science*, v. 7, No. 1, pp. 1-27 (2013).
29. Mishnev, R., Dudova, N., Kaibyshev, R. On the origin of the superior long-term creep resistance of a 10% Cr steel. – *Materials Science and Engineering: A*, v. 713, pp. 161-173 (2018).
30. Fedoseeva, A., Dudova, N., Kaibyshev, R. Creep strength breakdown and microstructure evolution in a 3% Co modified P92 steel. – *Materials Science and Engineering: A*, v. 654, pp. 1-12 (2016).
31. Fedoseeva A., Dudova N., Glatzel U., Kaibyshev R. Effect of W on tempering behaviour of a 3%Co modified P92 steel, – *J. Mater. Sci.*, Springer, v. 51, No. 20, pp. 9424-9439 (2016).

32. Новиков И. И., Розин К. М. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. – М.: Металлургия, 1990, - 336 с.
33. Fedoseeva, A., Tkachev, E., Dudko, V., Dudova, N., Kaibyshev, R. Effect of alloying on interfacial energy of precipitation/matrix in high-chromium martensitic steels. – *Journal of Materials Science*, v. 52, No. 8, pp. 4197-4209 (2017).
34. Hald J., Korcakova L. Precipitate stability in creep resistant ferritic steels-experimental investigations and modeling, – *ISIJ Int*, v. 43 No. 3, pp. 420-427 (2003).
35. Vanaja J., Laha K., Mathew M. D. Effect of tungsten on primary creep deformation and minimum creep rate of reduced activation ferritic-martensitic steel, – *Metallurgical and materials transaction A*, v. 45, No. 11, pp. 5076-5084 (2014).
36. Vanaja J., Laha K. Assessment of tungsten content on tertiary creep deformation behavior of reduced activation ferritic-martensitic steel, – *Metallurgical and materials transaction A*, v. 46, No. 10, pp. 4669-4679 (2015).
37. Abe F. Creep behavior, deformation mechanisms, and creep life of Mod.9Cr-1Mo steel, – *Metallurgical and materials transaction A*, v. 46, No. 12, pp. 5610-5625 (2015).
38. Кайбышев Р. О., Дудова Н. Р., Патент РФ № RU 2 447 184, ЖАРОПРОЧНАЯ СТАЛЬ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА, 10.04.2012.
39. Fedoseeva A., Dudova N., Kaibyshev R., Belyakov A. Effect of tungsten on creep behavior of 9%Cr–3%Co martensitic steels, – *Metals*, v. 573, No. 7, pp. 1-15 (2017).
40. Mishnev R., Dudova N., Fedoseeva A., Kaibyshev R. Microstructural aspects of superior creep resistance of a 10%Cr martensitic steel, – *Materials Science & Engineering A*, Elsevier, No. 678, pp. 178-189 (2016).
41. Дудова Н. Р., Мишнев Р. В., Кайбышев Р. О. Причины сверхвысокого сопротивления ползучести современных мартенситных сталей, – *Доклады Академии Наук*, т. 474, №5, с. 589-592 (2017).

42. Kimura K., Sawada K., Kushima H., Kubo K. Effect of stress on the creep deformation of ASME Grade P92/T92 steels, – International Journal of materials research, v. 99, No. 4, pp. 395-401 (2008).
43. Viswanathan R., Nutting J. Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation. Conference Proceedings, 1998.
44. Viswanathan R., Bakker W. Materials for ultrasupercritical coal power plants–turbine materials: part II, – JMEPEG. ASM International, v. 10, No. 1, pp. 96-101 (2001).
45. Ishi R., Tsuda Y., Yamada M. High strength 12%Cr heat resisting steel for high temperature steam turbine blade, – Steel forgings: second volume., pp. 317-329 (1997).