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

На правах рукописи

Мишнев Роман Владимирович

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРСПЕКТИВНОЙ ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ 10Х10К3В2МФБР

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Кайбышев Р.О.

БЕЛГОРОД – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 11
1.1 Стали для котлов и лопаток турбин 11
1.2 Термическая обработка сталей нового поколения. Закономерности формирования структуры 17
1.3 Влияние легирующих элементов на микроструктуру мартенситных сталей 21
1.4 Принципы легирования жаропрочных высокохромистых сталей мартенситного класса 22
1.5 Основные требования к теплотехническим сталям мартенситного класса 25
1.5.1 Сопротивление ползучести 26
1.5.2 Сопротивление малоцикловой усталости 28
1.5.3 Ударная вязкость 30
1.6 Постановка задач исследования 33
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 36
2.1 Материал исследования 36
2.2 Методика термической обработки 36
2.3 Методика ДСК 37
2.4 Методики определения механических свойств 37
2.4.1 Методика испытания на ползучесть 37
2.4.2 Методика определения твердости/микротвердости 37
2.4.3 Методика определения ударной вязкости 38
2.4.4 Методика испытания на растяжение 39
2.4.5 Методика испытания на малоцикловую усталость 39
2.5 Методы исследования структуры 40
2.5.1 Метод математического моделирования с помощью программы Thermo-Calc 40
2.5.2 Металлографический анализ 41
2.5.3 Электронно-микроскопический анализ 41
2.5.4 Методика идентификации фаз 42
ГЛАВА 3 ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТАЛИ 10Х10К3В2МФБР ПРИ ОТПУСКЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 300 – 800°С 44
3.1 Микроструктура стали 10Х10К3В2МФБР после нормализации при 1060°С 44
3.2 Температуры фазовых переходов стали 10Х10К3В2МФБР 45
3.3 Влияние температуры отпуска на механические свойства стали 10Х10К3В2МФБР 46

3.4 Влияние температуры отпуска на структуру и фазовый состав стали 10Х10К3В2МФБР 50
3.5 Проведение исследований при помощи программы Thermo-Calc....56
3.6 Процессы, протекающие при отпуске стали 10Х10К3В2МФБР 58
3.7 Влияние легирующих элементов на структуру и свойства стали 10Х10К3В2МФБР при отпуске 59
3.8 Краткие выводы по Главе 3....60
ГЛАВА 4 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СТАЛИ 10Х10К3В2МФБР ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ....61
4.1 Поведение стали 10Х10К3В2МФБР при ползучести 61
4.2 Изменение структуры после испытания на ползучесть при температуре 650°С и приложенных напряжениях 180-120МПа....68
4.3 Эволюция микроструктуры при кратковременной ползучести 73
4.3.1 Стабильность реечной структуры при отжиге и кратковременной ползучести 75
4.3.2 Частицы вторых фаз....78
4.4 Эволюция микроструктуры при долговременной ползучести 81
4.4.1 Микротвердость и структура стали при длительном отжиге и ползучести 82
4.4.2 Частицы вторых фаз....89
4.5 Корреляция между поведением ползучести и изменениями микроструктур 93
4.6 Твердорастворное упрочнение....98
4.7 Граничные карбиды $M_{23}C_6$ и частицы фазы Лавеса 99
4.8 Однородно распределенные карбонитриды МХ....102
4.9 Эволюция тормозящих сил в процессе ползучести 103
4.10 Причины сверхвысокого сопротивления ползучести....106
4.11 Краткие выводы по Главе 4....107
ГЛАВА 5 СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СТАЛИ 10Х10К3В2МФБР ПРИ МАЛОЦИКЛОВОЙ УСТАЛОСТИ 109
5.1 Влияние амплитуды деформации и температуры испытания на долговечность и структурные изменения стали 10Х10К3В2МФБР при МЦУ....109
5.1.1 Усталостное поведение стали 109
5.1.2 Фрактография изломов в стали 10Х10К3В2МФБР после испытаний на МЦУ....113
5.1.3 Микроструктурные изменения в стали 10Х10К3В2МФБР после испытаний на МЦУ 115
5.1.4 Построение зависимости Басквина-Мэнсона-Коффина для стали 10Х10К3В2МФБР....120

5.1.5 Эффект динамического деформационного старения в стали 10Х10К3В2МФБР при МЦУ 123
5.1.6 Влияние температуры и амплитуды деформации на структурные изменения при МЦУ ..125
5.2 Влияние скорости деформации на долговечность и структурные изменения стали 10Х10К3В2МФБР при МЦУ 127
5.2.1 Усталостное поведение стали 127
5.2.2 Фрактография изломов после разрушения 132
5.2.3 Микроструктурные изменения в стали после испытаний при МЦУ 134
5.2.4 Анализ влияния скорости деформации на поведение и структурные изменения при МЦУ 141
5.3 Исследование эволюции структуры в процессе МЦУ 146
5.3.1 Поведение стали 10Х10К3В2МФБР на различных стадиях МЦУ 146
5.3.2 Эволюция структуры стали 10Х10К3В2МФБР при испытании на МЦУ при комнатной температуре.....148
5.3.3 Эволюция структуры стали 10Х10К3В2МФБР при испытании на МЦУ при температуре 600°С 152
5.3.3.1 Влияние амплитуды деформации на эволюцию микроструктуры при МЦУ при температуре 600°С 159
5.4 Краткие выводы по главе 5 162
ГЛАВА 6 СТАТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 10Х10К3В2МФБР ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ.....164
6.1 Статические механические свойства стали 10Х10К3В2МФБР.....164
6.2 Ударная вязкость стали 10Х10К3В2МФБР. Температура ХВП.....167
6.3 Фрактография изломов стали 10Х10К3В2МФБР после испытания на ударную вязкость....170
6.4 Влияние микроструктурного дизайна на ударную вязкость, температуру ХВП и статические свойства на растяжение стали 10Х10К3В2МФБР.....175
6.5 Краткие выводы по Главе 6.....180
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 182
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....184

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основным источником электроэнергии в России являются тепловые электростанции (ТЭС). По данным Министерства энергетики РФ в 2017 году установленная мощность ТЭС составляла примерно 162800 МВт, что соответствует 68% всей вырабатываемой энергии РФ. Эти станции работают преимущественно по циклу Ренкина паротурбинной установки, реже по смешанному парогазовому бинарному циклу. Всего на территории РФ существует порядка 400 крупных ТЭС, работающих по циклу Ренкина. Их коэффициент полезного действия (кпд) составляет примерно 35% из-за низких параметров пара: температуры на уровне 545°С и давлении 140 атмосфер. На теплоэлектростанциях Японии, КНР, США и стран Европы данный показатель может достигать 44%, что обеспечивается повышением температуры пара до 620°С и давлении до 330 атмосфер. Основным достоинством этих энергоблоков является возможность работы на угле. Парогазовые блоки имеют общий кпд от 52 до 58% при кпд газовой турбины от 36% до 41%. Данная работа посвящена изучению новой теплотехнической стали, которая может быть использована как для деталей паровых турбин, так и для контуров перегрева котлов и главных паропроводов энергоблоков, работающих по циклу Ренкина. Применение данной стали для деталей парогазовых блоков не очевидно, однако существует возможность использования разрабатываемой стали в деталях компрессора высокого давления газовой турбины. Поскольку данная сталь предназначена, в первую очередь, для вращающихся деталей паровых турбин, то критическое значение для ее практического применения наряду с высоким сопротивлением ползучести имеют характеристики сопротивления малоцикловой усталости (МЦУ) и ударной вязкости. Этим обусловлен комплексный характер исследований механических свойств стали в настоящей работе.

Повышение температуры пара до 580-600°С в новых энергоблоках стало возможным более 20 лет назад за счет замены бейнитных сталей в высоко-температурных деталях на высокохромистые (9-12%Cr) мартенситные стали нового поколения, которые демонстрируют высокую длительную прочность при этих температурах. Несмотря на то, что первая сталь этого типа – сталь Р91 была разработана более 30 лет назад, принципы микроструктурного дизайна, обеспечивающие феноменально высокую жаропрочность, остаются во многом неизвестными.

С целью дальнейшего повышения температуры эксплуатации высокохромистых сталей до 620-630°С 15 лет назад была начата работа по модификации их микроструктурного дизайна. Было установлено, что одним из наиболее перспективных подходов является использование сталей с повышенным (~0,01%) содержанием бора. В данной работе приведены данные исследований 10%Cr стали нового поколения, разработанной на базе НИУ «БелГУ» на основе

этого подхода. Применяемый принцип легирования сочетает в себе дополнительное легирование кобальтом и повышение содержания бора наряду с уменьшением содержания азота. Добавление кобальта и повышение содержания бора направлено на повышение сопротивления ползучести за счет снижения скорости диффузионных процессов в матрице и скорости укрупнения карбидов $M_{23}C_6$, в то время как уменьшение содержания азота предотвращает выделение неблагоприятных частиц BN. Таким образом, актуальность данной работы обусловлена двумя причинами. Во-первых, изучение структуры и механических свойств данной стали позволит расширить представление о микроструктурном дизайне высокохромистых сталей, внесет существенный вклад в понимание механизмов ползучести, малоцикловой усталости и хрупко-вязкого перехода. Во-вторых, изучение предлагаемой стали может стать серьезным толчком для внедрения в производство отечественных сталей нового поколения и позволит отказаться от импортной продукции, поскольку изучаемая сталь с уникальным набором свойств имеет высокий потенциал для использования в качестве материала для изготовления элементов угольных энергоблоков, рассчитанных на суперсверхкритические параметры пара. Актуальность данной работы носит как фундаментальный, так и практический характер.

Целью диссертационной работы является исследование структуры, фазового состава и механических свойств стали мартенситного класса 10Х10К3В2МФБР с повышенным содержанием бора и низким содержанием азота.

Задачи для достижения поставленной цели:

1 Определить оптимальный режим термической обработки стали 10Х10К3В2МФБР на основе изучения влияния температуры отпуска на структуру, фазовый состав и механические свойства стали.

2 Изучить поведение стали 10Х10К3В2МФБР в условиях кратковременной и долговременной ползучести, а также выявить закономерности структурных изменений и фазовых превращений в процессе ползучести и длительного отжига.

3 Установить влияние амплитуды, температуры и скорости циклической деформации на усталостную долговечность и закономерности структурных изменений в стали 10Х10К3В2МФБР при малоцикловой усталости.

4 Оценить влияние микроструктурного дизайна (микроструктуры и фазового состава) на механические свойства стали 10Х10К3В2МФБР при статическом и динамическом нагружении.

Научная новизна. В работе впервые:

1 Установлено, что в процессе отпуска в исследуемой стали замедлена трансформация пленочных карбидов $M_{23}C_6$, выделяющихся при ~500°С, в глобулярные, что является причиной низкой ударной вязкости стали после отпуска при температурах ≤750°С. Формирование карбидов глобулярной формы размером ~70 нм после отпуска при 770°С приводит к повышению ударной вязкости. Снижение содержания азота в стали приводит к тому, что карбонитриды МХ после отпуска представлены преимущественно частицами NbX.

2 Установлено, что при испытании на ползучесть при температуре 650°С и напряжении 120 МПа исследуемая сталь демонстрирует уникально высокое время до разрушения 39437 ч. Высокое сопротивление ползучести обусловлено стойкостью карбидов $M_{23}C_6$ к укрупнению благодаря низкой межфазной энергии когерентных границ и сохранению их когерентности при долговременной ползучести. Цепочки этих карбидов по границам реек сдерживают трансформацию реечной структуры в субзеренную за счет тормозящей силы Зинера. Выявлено, что дополнительное выделение карбонитридов МХ, обогащенных ванадием, на переходной и установившейся стадиях ползучести обеспечивает дополнительное дисперсионное упрочнение, что в совокупности с влиянием карбидов $M_{23}C_6$ нивелирует снижение твердорастворного упрочнения из-за выделения частиц фазы Лавеса.

3 Установлено, что при доминировании упругой деформации при испытании на малоцикловую усталость развивается единичное скольжение, и наблюдается сохранение реечной структуры, а при доминировании пластической составляющей развивается множественное скольжение, что способствует взаимодействию решеточных дислокаций с реечными границами, в результате чего происходит трансформация реечной структуры в субзеренную.

4 Выявлено, что сталь 10Х10К3В2МФБР демонстрирует эффект динамического деформационного старения при повышении температуры испытания до 650°С, который проявляется в увеличении прочностных коэффициентов уравнений Басквина-Мэнсона-Коффина и Морроу и наличии осцилляции напряжений на петлях гистерезиса. С понижением скорости деформации наблюдается усиление эффекта динамического деформационного старения. Кроме того, снижение скорости циклической деформации при температуре 650°С значительно ухудшает долговечность стали и приводит к ускорению процессов возврата.

5 Установлено, что причиной повышенной температуры хрупко-вязкого перехода стали 10Х10К3В2МФБР с повышенным содержанием бора и пониженным содержанием азота (10°С) является высокая плотность карбидов $M_{23}C_6$ по границам реек, которая при динамическом

нагружении приводит к образованию пор, облегчающих распространение магистральной трещины.

Практическая ценность.

Определен режим оптимальной термической обработки стали 10Х10К3В2МФБР с повышенным содержанием бора (0,008%) и низким содержанием азота (0,003%), обеспечивающий достижение уникально высокого предела длительной прочности 114 МПа при температуре 650°С за 10^5 ч, что на 50% превышает данный показатель для коммерческой стали Р92 со стандартным легированием азотом (0,05%N) и бором (0,003%B). Показано, что уровень основных механических свойств (твердости, ударной вязкости, механических свойств на растяжение, сопротивлении малоцикловой усталости) исследуемой стали удовлетворяет требованиям, предъявляемым к теплотехническим сталям нового поколения, предназначенным для изготовления лопаток и роторов турбин. Выявленная роль легирования и структурных факторов в достижении высокого сопротивления ползучести может быть использована для разработки химического состава и микроструктурного дизайна новых теплотехнических высокохромистых сталей. На основе полученных результатов предложен и запатентован химический состав высокохромистой стали нового поколения с повышенной длительной прочностью (патент № 2585591) за счет повышенного содержания бора и пониженного содержания азота.

На защиту выносятся *положения*:

1 Зависимость структурных изменений и фазового состава от температуры отпуска стали 10Х10К3В2МФБР и их влияние на механические свойства.

2 Причины сверхвысокого сопротивления ползучести и закономерности изменения структуры в процессе кратковременной и долговременной ползучести стали 10Х10К3В2МФБР.

3 Зависимость долговечности и структурных изменений стали 10Х10К3В2МФБР от температуры испытания, амплитуды и скорости деформации при МЦУ.

4 Причина повышенной температуры хрупко-вязкого перехода в стали 10Х10К3В2МФБР.

Вклад автора

Личный вклад соискателя состоит в получении и анализе результатов работы, в совместной с научным руководителем постановке целей и задач исследования, подготовке научных статей и представлении докладов на научных конференциях. Эксперименты и испытания выполнены им лично, либо с его непосредственным участием

Результаты диссертационной работы были апробированы на следующих конференциях:

1 IV Всероссийская конференция по наноматериалам, 01-04 марта 2011г, Россия, Москва;
2 Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении», 13-15 октября 2011г, Россия, Белгород;
3 12 International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structure, 2012, Япония;
4 IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", 23-26 октября 2012 г, Россия, Москва;
5 Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении», 3-5 июня 2013 г, Россия, Москва;
6 VII Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» 17-21 июня 2013 г, Россия, Тамбов;
7 ECCC-Creep and Fracture Conference 2014, May 5-7 2014, Rome, Italy;
8 XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 16-19 октября 2014, Москва;
9 I Международная научная конференция молодых ученых «ЭЛЕКТРОТЕХНИКА, ЭНЕРГЕТИКА, МАШИНОСТРОЕНИЕ», ЭЭМ – 2014, Новосибирск, Россия, 2-6 декабря 2014 г;
10 XIX Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов» Самара, Россия;
11 VII Международная научная конференция молодых ученых «Электротехника, электротехнология, Энергетика ЭЭЭ-2015», Новосибирск, Россия, 9-12 июня 2015;
12 17th International Conference on the Strength of Materials ICSMA 17, Брно, Чехия, 9-14 августа, 2015;
13 13th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, Тулуза, Франция, 31 мая-4 июня 2015;
14 Международный научный форум «Дни науки. Санкт-Петербург 2015. Новые материалы», Санкт-Петербург, Россия 20-22 октября 2015;
15 XVI Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых, Екатеринбург, 7–11 декабря 2015 г.;
16 Международная конференция “Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений ” (MPFP – 2016) 27 июня – 1 июля 2016 года г. Тамбов;

17 International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Material 29.05-3.06.16 Graz, Austria;
18 EPRI Meeting – 8th International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power, Albufeira, Portugal, 2016;
19 14th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures Санкт-Петербург, Россия 19-21 июня 2017;
20 7th International Conference on Creep, Fatigue and Creep-Fatigue Interaction Kalpakkam, India, 2016 г.;
21 IX-я Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2018", Москва, 2018.

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

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Стали для котлов и лопаток турбин

Самыми перспективными материалами для энергоблоков являются высокохромистые стали мартенситного класса, поскольку они демонстрируют уникально высокую жаропрочность в сочетании с низким коэффициентом термического расширения, что очень важно для топливной экономичности и маневренности угольных энергоблоков. Принципиальным при разработке новых энергоблоков является повышение параметров пара, которое требует решения, в первую очередь, научных и технологических проблем. Одной из основных задач при этом является замена конструкционных материалов, применяемых в котлах, главных паропроводах и турбинах, на материалы, которые можно эксплуатировать при повышенных температурах и напряжениях. Главной проблемой является обеспечение ресурса в 200 - 250 тыс. ч таких элементов энергоблока как высокотемпературные роторы турбины, коллекторы пароперегревателей котлов, паропроводы и корпуса арматуры, установленной на них.

В России в настоящее время основными материалами для котлов и лопаток паровых турбин являются стали мартенситного (20Х13-Ш, 15Х11МФ-Ш, 13Х11Н2В2МФ, 20Х12ВНМФ-Ш) и мартенситно-ферритного (12Х13-Ш, 18Х11МНФБ-Ш) классов [1]. Их усредненный химический состав и основные механические свойства приведены в таблицах 1.1 и 1.2. Максимальные рабочие температуры и напряжения ползучести, при которых они работоспособны в течение 10^5 часов, приведены в таблице 1.3.

Эти стали являются более теплоустойчивыми и жаростойкими, чем низколегированные стали, содержащие около 1% Cr. Мартенситные стали с небольшим содержанием хрома, такие как 10Х5, 15Х5М, 15Х5ВФ, работоспособны при температурах не выше 500°С. Повышение рабочих температур паросиловых установок потребовало применения в качестве теплоустойчивых сталей с 12% Cr. 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 в процессе ползучести.

При всех своих различиях по химическому и фазовому составу эти стали объединяют принципы легирования, схема термической обработки и получаемая структура. Операции термообработки представляют собой закалку на воздухе с последующим высокотемпературным отжигом. Закалка, которая традиционно для теплотехнических сталей называется нормализацией, приводит к формированию мартенсита. Окончательной операцией

термообработки является средний отпуск, при котором происходит дисперсионное твердение за счет выделения карбидных и интерметаллидных фаз. В структуре этих сталей могут присутствовать следующие составляющие элементы: мартенсит, δ-феррит, карбиды ($M_{23}C_6$, M_7C_3, MC) и интерметаллиды, в основном, фазы Лавеса (Fe_2Mo, Fe_2W, $Fe_2(Mo,W)$).

Таблица 1.1

Химический состав сталей, используемых для изготовления котлов и лопаток паровых турбин

Марка стали	Содержание химических элементов, %										
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Ni	Nb	S	P
12Х13-Ш	0,09-0,15	≤ 0,60	≤ 0,60	12,0-14,0	-	-	-	≤ 0,50	-	≤ 0,025	≤ 0,030
20Х13-Ш	0,16-0,24	≤ 0,60	≤ 0,60	12,0-14,0	-	-	-	≤ 0,50	-	≤ 0,025	≤ 0,030
15Х11МФ-Ш	0,12-0,19	≤ 0,50	≤ 0,70	10,0-11,5	0,60-0,80	0,25-0,40	-	≤ 0,60	-	≤ 0,025	≤ 0,030
18Х11МНФБ-Ш (ЭП291)	0,15-0,21	≤ 0,60	0,60-1,00	10,0-11,5	0,80-1,10	0,20-0,40	-	0,50-1,00	0,20-0,45	≤ 0,025	≤ 0,030
13Х11Н2В2МФ-Ш (ЭИ961)	0,10-0,16	≤ 0,60	≤ 0,60	10,5-12,0	0,35-0,50	0,18-0,30	1,60-2,00	1,50-1,80	-	≤ 0,025	≤ 0,030
15Х12ВНМФ-Ш (ЭИ802)	0,12-0,18	≤ 0,40	0,50-0,90	11,0-13,0	0,50-0,70	0,15-0,30	0,70-1,10	0,40-0,80	-	≤ 0,025	≤ 0,030
20Х12ВНМФ-Ш (ЭП428)	0,17-0,23	≤ 0,40	0,50-0,90	10,5-12,5	0,50-0,70	0,15-0,30	0,70-1,10	0,50-0,90	-	≤ 0,025	≤ 0,030

Рассматриваемые стали имеют достаточно низкие рабочие параметры и в настоящее время являются совершенно неконкурентоспособными на мировом рынке. Использование этих сталей при строительстве ТЭС приводит к тому, что коэффициент полезного действия ТЭС остается на достаточно низком уровне и не превышает 35%, в то время как в странах Европы, США и Японии этот показатель приближается к отметке в 41%, что позволяет существенно сократить объемы сжигаемого топлива и обеспечивает значительную экономическую выгоду наряду с сокращение вредных выбросов в атмосферу.

Таблица 1.2

Требования к механическим свойствам металла заготовок котлов и лопаток паровых турбин [1]

Марка стали	Механические свойства на продольных образцах						
	Предел текучести $\sigma_{0,2}$ МПа (кгс/мм^2)	Предел прочности $\sigma_в$ МПа (кгс/мм^2)	Относительное удлинение δ_5, %	Относительное сужение ϕ, %	Ударная вязкость KCU при 20 °С, кДж/м^2 (кгс·м/см^2)	Твердость по Бринеллю	
						Число твердости, НВ	Диаметр отпечатка, мм
		Не менее					
12Х13-Ш	441-637 (45-65)	617,4 (63)	20	60	784 (8)	192-229	4,35-4,0
20Х13-Ш	490-657 (55-67)	666,4 (68)	18	50	686 (7)	207-241	4,2-3,9
12Х13-Ш	539-686 (55-70)	686 (70)	15	50	588 (6)	217-255	4,1-3,8
20Х13-Ш, 15Х11МФ-Ш, 18Х11МНФБ-Ш	568,4-755 (60-77)	755 (77)	14	50	588 (6)	229-269	4,0-3,7
20Х12ВНМФ-Ш 15Х12ВНМФ-Ш		735 (75)	15	40			
18Х11МНФБ-Ш	617,4-764,4 (63-78)	764,4 (78)	14	45	490 (5)	235-277	3,95-3,65
15Х11МФ-Ш 18Х11МНФБ-Ш 20Х12ВНМФ-Ш 15Х12ВНМФ-Ш	666,4-813,4 (68-83)	784 (80)	13	40	392 (4)	241-285	3,9-3,6
13Х11Н2В2МФ-Ш		833,4 (85)	15	50	588 (6)	248-302	3,85-3,5
13Х11Н2В2МФ-Ш	705,6-852,6 (72-87)	862,4 (88)	15	50	588 (6)	248-302	3,85-3,5

Таблица 1.3

Пределы длительной прочности для отечественных котельных и лопаточных сталей за 10^4 (10^5) часов при рабочих температурах

Марка стали	Напряжения (МПа) при времени до разрушения 10^5 часов и Т=500°С	Рабочая температура, °С
12Х13-Ш	118	500
20Х13-Ш	157	500
15Х11МФ-Ш,	160 (за 10^4 часов)	560
13Х11Н2В2МФ-Ш	392 (за 10^4 часов)	550
20Х12ВНМФ-Ш	190	570

Установившееся совершенно неверное представление о паротурбинной энергетике, как о направлении, достигшем предела своего технического развития ввиду невозможности повышения параметров пара, привело практически к полному свертыванию работ в нашей стране по созданию новых материалов. Поэтому, говоря о перспективах создания новых турбинных материалов для энергоблоков, к сожалению, приходится в значительной степени ориентироваться на зарубежный опыт.

Целенаправленные работы по созданию сталей для котлотурбинных установок с повышенными параметрами пара проводятся за рубежом в рамках трёх основных программ:

- Государственная программа EPRI (Electric Power Research Institute), действующая в США с 1978 года;

- Государственная программа EPDC (Electric Power Development Co), действующая в Японии с 1980 года;

- международная программа COST (CO-operation in Science and Technology, межправительственная структура по координации национальных исследований на европейском уровне), действующая в рамках Евросоюза с 1983 года и выполнявшаяся в три этапа: COST 501 (1986-1997), COST 522 (1997-2003), COST 536 (2004-2009) [2].

По уровню параметры пара подразделяются на [3]:

- субкритические: давление острого пара 166 бар, температура острого пара 540°С и температур перегрева пара 540°С,

- суперкритические: давление острого пара 250 бар, температура острого пара 540°С и температур перегрева пара 560°С,

- суперсверхкритические первого поколения: давление острого пара 270 бар, температура острого пара 580°С и температур перегрева пара 600°С,

- суперсверхкритические второго поколения: давление острого пара 300 бар, температура острого пара 600°С и температур перегрева пара 620°С.

Специфические проблемы материалов для ССКП пара связаны с роторами высокотемпературных цилиндров: сверхвысокого, высокого и среднего (для турбин с двумя промежуточными перегревами) давлений. Главная проблема — обеспечение длительной прочности при достаточных жаростойкости, вязкости разрушения, сопротивлении малоцикловой усталости и технологичности изготовления.

Для каждого уровня параметров требуются свои материалы, в определенной степени, зависящие от отмеченных выше особенностей конструкции турбины и наличия охлаждения.

Для энергоблоков, работающих при температурах до 545°С, основным рабочим материалом служила теплотехническая сталь 1%Cr1%Mo0,25%V (советский аналог 12Х1МФ).

Для более высоких температур были разработаны стали с 12%Cr, обладающие более высоким сопротивлением ползучести и более высокой коррозионной стойкостью. Самой ранней 12%Cr сталью была сталь X21CrMoV 121 (типа 15Х11МФ), работоспособная до 560°С [4]. На следующей стадии развития добавление таких легирующих компонентов как (Nb+N) или (Ta+N) или W привело к появлению трех новых 12%Cr сталей. Сталь с (Ta+N) была разработана в Японии, с (Nb+N) – компанией General Electric, а сталь 12CrMoVW – в США компанией Westinghouse Electric Corporation [5]. Этот класс сталей имел преимущество в 15°С (до температур 565°С). Также известна сталь схожего состава SUH 616-B, предназначенная для турбинных лопаток, разработанная японским Национальным институтом материаловедения (National Institute of Material Science) [6].

Жаропрочные стали мартенситного класса с содержанием хрома 8-10% получили широкое распространение после разработки стали P91 (ASTM 1986, разработана Oak Ridge National Lab., США), содержащей в качестве дополнительных необходимых легирующих элементов около 0,1%C, 0,4%S, 0,5%Mn, 0,9%Mo, 0,2%V, 0,06%Nb, 0,05%N. Несмотря на небольшое содержание ванадия, ниобия и азота, легирование этими элементами является существенным и определяет уровень длительной прочности при повышенных температурах.

Добавление Nb и Ta приводило к дополнительному упрочнению за счет формирования карбонитридов. В 1980-ые годы основное улучшение сталей было достигнуто за счет совершенствования твердорастворного упрочнения, для этого стали с (Nb+N) и (Ta+N) дополнительно легировали вольфрамом. Это привело к появлению японской стали TOS107 [7] и европейской стали X12CrMoVWNbN 101-1 [8]. В Японии в рамках программы развития сталей была разработана сталь NF616 (Nippon Steel 1991), которая отличалась от стали P91 дополнительным легированием вольфрама и бора в количестве 1,8% и 0,003%, соответственно, при уменьшении содержания молибдена до 0,5%. Такое изменение химического состава стали позволило повысить расчетный на базе 100000 часов предел ползучести выше 100 МПа при 600°С.

Альтернативным легированием, позволившим достичь работоспособности при температурах до 593°С, стало увеличение содержания молибдена с 1% до 1,5% и уменьшение содержания углерода. В стали такого состава карбиды M_6C и $M_{23}C_6$ обладают большей стабильностью. Дальнейшее совершенствование материалов пошло двумя путями. Добавлением бора в отсутствии вольфрама было достигнуто значительное повышение сопротивления ползучести при температурах до 620°С (сталь X18CrMoVNbB91) [8]. Таких же жаропрочных свойств удалось достичь за счет увеличения содержания вольфрама с 1% до 1,8% (сталь ТМК2). Именно такой химический состав стали получил дальнейшее развитие.

В настоящее время в США, Японии, Китае, странах Европы уже интенсивно строятся угольные энергоблоки с суперсверхкритическими параметрами (ССКП) пара (Т=600-620°С, Р=250-340 атмосфер). Этот переход стал возможен после разработки в США, Японии и Европе новых жаропрочных сталей мартенситного класса на основе стали Fe-9%Cr в результате интенсивных исследований. Эти стали имеют не только высокое сопротивление ползучести, но и относительно низкую стоимость, что обеспечивает высокую экономическую эффективность, их использования [9]. Наиболее удачной сталью оказалась сталь Р92, разработанная японской компанией Nippon Steel [10]. Она может эксплуатироваться при температурах до 620°С [11].

Таким образом в мире созданы все основные необходимые материалы для уровня температур 600°С, однако отношение к созданию материалов на параметры 35 МПа, 650°С в настоящее время двоякое. С одной стороны, имеется многолетний опыт использования аустенитных материалов для энергоблоков Эддистоун-1, Фило-6, СКР-100 и других, а с другой — понимание того, что создание современного энергоблока достаточно большой мощности с хорошими эксплуатационными характеристиками для этих параметров невозможно без создания новых материалов. Поэтому работы в этом направлении осуществляются уже сейчас, несмотря на неопределенность сроков перехода на параметры Р=35 МПа, Т=650°С. Наибольших успехов в разработке новых жаропрочных материалов достигли фирмы Японии и европейские фирмы в рамках программы COST.

Стратегическим направлением развития теплоэнергетики в России является создание паротурбинных энергоблоков нового поколения, работающих на суперсверхкритических параметрах (ССКП) острого пара, имеющих совершенную проточную часть и улучшенную тепловую схему. Согласно концепции РА «ЕЭС России» и решения НТС РАО «ЕЭС России» № 50 от 25.10.2006 г. техническое перевооружение, расширение и новое строительство угольных ТЭС должно осуществляться с применением энергоблоков на ССКП пара, отвечающих современным требованиям по экономичности, маневренности, ресурсу и экологическим параметрам.

Создание новых котельных материалов, обладающих необходимыми рабочими свойствами при ССКП пара, является основным барьером освоения новой ступени параметров. Основные требования к материалам, работоспособным при ССКП пара - обеспечение высокой длительной прочности при достаточных жаростойкости, вязкости разрушения, свариваемости и технологичности изготовления, а также доступной цене. Разработка новых энергоблоков на повышенных параметрах пара возможна исключительно за счет применения теплотехнических высокохромистых сталей мартенситного класса нового поколения, которые могут работать при температурах на 70-100°С выше, чем существующие материалы.

Поэтому, в связи со сложившейся ситуацией в отечественной энергетике принципиальным вопросом является разработка и патентование российских жаропрочных сталей нового поколения, работоспособных при температурах 620-650°С, чтобы заводы металлургического комплекса получили возможность их производить, а энергомашиностроение выпускать свою продукцию из отечественных материалов как для внутреннего рынка, так и на экспорт.

1.2 Термическая обработка сталей нового поколения. Закономерности формирования структуры

Повышение сопротивления ползучести теплотехнических сталей нового поколения обеспечивается благодаря формированию за счет мартенситного превращения дислокационной структуры, которая сохраняется как после отпуска, так и после деформации [12–17]. Основным технологическим требованиям к таким сталям является образование пакетного мартенсита при охлаждении на воздухе (в процессе нормализации). То есть, это должны быть стали мартенситного класса. Их режим термической обработки представляет собой закалку от $T \geq 1050$°С на воздухе, которая традиционно для теплотехнических сталей называется нормализацией, с последующим средним отпуском при температурах от 750 до 770°С в течение 2-4 часов [9, 10, 18].

При закалке, при больших степенях переохлаждения возрастает термодинамическая неустойчивость аустенита, а скорость диффузии углерода резко падает. При переохлаждении аустенита в эвтектоидной стали до 240°С подвижность атомов углерода близка к нулю и происходит бездиффузионное превращение аустенита. При этом меняется лишь тип решетки $\gamma \rightarrow \alpha$, а весь углерод, ранее растворенный в решетке аустенита, остается в решетке феррита, несмотря на то, что равновесная концентрация углерода в феррите не превышает 0,006 % при комнатной температуре. В результате образуется пересыщенный твердый раствор внедрения углерода в α - железе, который называется *мартенситом*.

Для сплавов железа известно пять главных ориентационных соотношений решеток аустенита и мартенсита:

1) соотношение Бейна [19]: $(100)\gamma \parallel (100)\alpha$; $[010]\gamma \parallel [111]\alpha$;

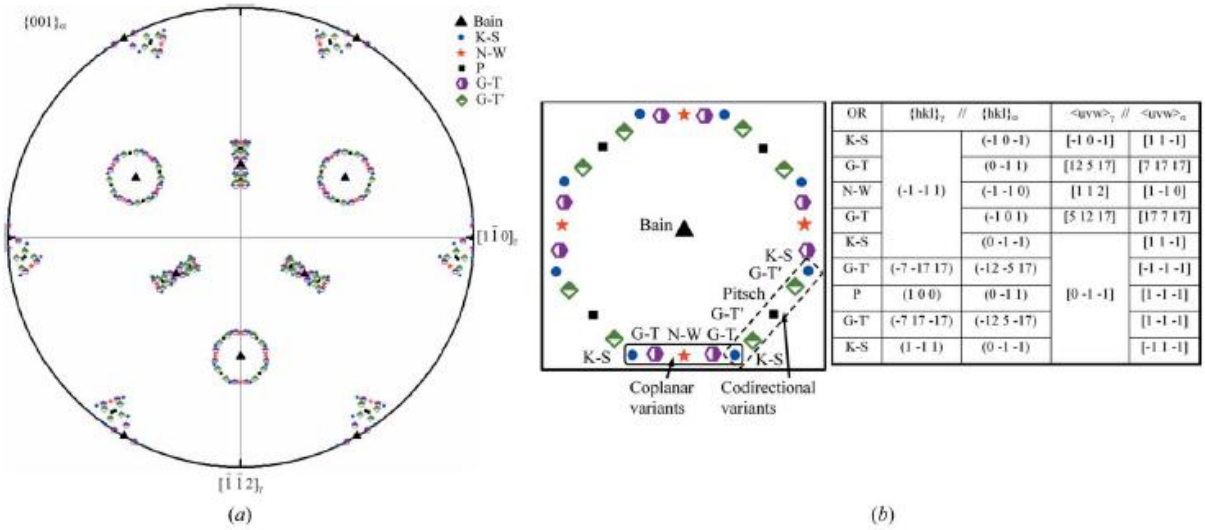
2) соотношение Курдюмова – Закса [19]: $(111)\gamma \parallel (011)\alpha$; $[\bar{1}01]\gamma \parallel [\bar{1}\,\bar{1}1]\alpha$;

3) соотношение Ниширамы – Вассермана [20]: $(111)\gamma \parallel (011)\alpha$; $[1\bar{1}2]\gamma \parallel [0\bar{1}1]\alpha$;

4) соотношение Гренингера-Трояно [20]: $(111)\gamma \parallel (0\ 1\ 1)\alpha$, $[\bar{1}2\bar{5}\ 17]\gamma \parallel [\bar{7}\ 17\ \bar{1}7]\alpha$;

5) соотношение Питча [19]: $(010)\gamma \parallel (101)\alpha$; $[101]\gamma \parallel [\bar{1}11]\alpha$.

В результате этого превращения на прямой полюсной фигуре образуются «кольца Бейна» (рис.1.1), которые свидетельствуют о том, что трансформация аустенита в мартенсит проходит по предложенным выше ориентационным соотношениям [21–25].



OR	{hkl}γ // {hkl}α		<uvw>γ // <uvw>α	
K-S	(-1 -1 1)	(-1 0 -1)	[-1 0 -1]	[1 1 -1]
G-T		(0 -1 1)	[12 5 17]	[7 17 17]
N-W		(-1 -1 0)	[1 1 2]	[1 -1 0]
G-T		(-1 0 1)	[5 12 17]	[17 7 17]
K-S	(-7 -17 17)	(0 -1 -1)	[0 -1 -1]	[1 1 -1]
G-T		(-12 -5 17)		[-1 -1 -1]
P	(1 0 0)	(0 -1 1)		[1 -1 -1]
G-T'	(-7 17 -17)	(-12 5 -17)		[1 -1 -1]
K-S	(1 -1 1)	(0 -1 -1)		[-1 1 -1]

Рисунок 1.1. Прямая полюсная фигура {001}, демонстрирующая ориентационные соотношения при трансформации аустенита в мартенсит [25]

Основными процессами, проходящими при отпуске закаленной стали являются процессы распада мартенсита, образование цементита и специальных карбидов, их укрупнение, распад остаточного аустенита, возврат и рекристаллизация матрицы.

1) Распад мартенсита включает формирование сегрегаций атомов углерода и легирующих элементов в твердом растворе у дефектов кристаллического строения, образование предвыделений и выделений углерода и легирующих элементов в карбидную фазу. Карбидообразующие элементы (Cr, Mo, W, V, Nb) сильно замедляют распад мартенсита – выделение из него углерода. Если в углеродистой стали практически весь углерод выделяется при 250-300°С, то в сталях с карбидообразующими элементами этот процесс сдвигается в сторону более высоких температур(до 400-500°С). Причиной является увеличение сил связи между атомами углерода и карбидообразующего элемента в растворе. Так же заметно задерживает распад мартенсита кремний, не являющийся карбидообразующим элементом.

2) Образование специальных карбидов и их укрупнение. При отпуске мартенсита возможны два механизма образования специальных карбидов: через промежуточный карбид – легированный цементит и путем непосредственного зарождения в твердом растворе. Механизм зарождения специального карбида из легированного цементита состоит в перестройке его

решетки в решетку специального карбида после насыщения цементита легирующим элементом до предела растворимости в нем. Из всех элементов наиболее хорошую растворимость имеет хром, что и обуславливает образование карбида хрома Cr_7C_3. Так же возможен переход Cr_7C_3 в $Cr_{23}C_6$. Механизм непосредственного зарождения специального карбида в твердом растворе осуществляется для большинства карбидов при отпуске легированного мартенсита. В том числе Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ при содержании хрома в стали более 3%. Таким образом, из всех карбидообразующих элементов только хром относится к элементам, карбиды которых могут образовываться обоими путями.

С повышением температуры отпуска зародившиеся карбиды начинают укрупняться. Склонность карбидных фаз к коагуляции уменьшается по мере удаления их от цементита в ряду стойкости карбидов. Так, если в углеродистой стали коагуляция цементита начинается при температурах отпуска 350-400°С, то в сталях, легированных карбидообразующими элементами, коагуляция начинается при отпуске 450-600°С.

3) Распад остаточного аустенита. После закалки наряду с мартенситом в стали практически всегда имеется то или иное количество остаточного аустенита. При отпуске легированных сталей остаточный аустенит может распадаться по промежуточной ступени либо превращаться в мартенсит при охлаждении от температуры отпуска. При распаде остаточного аустенита на бейнит легирующие элементы (Mn, Cr, Ni, W, Si) повышают температуру отпуска, при которой протекает это превращение, причем разница составляет 200-300°С.

Превращение остаточного аустенита в мартенсит при охлаждении после отпуска может протекать в высоколегированных сталях с выделением избыточных специальных карбидов.

4) Возврат и рекристаллизация матрицы. По мере повышения температуры отпуска закаленной стали в тонкой структуре происходит перераспределение и аннигиляция дислокаций, выстраивание их в стабильные стенки, возникновение субзерен, образование полигональной субструктуры и начало рекристаллизации. Температурный интервал каждого из этих процессов и степень его реализации находится в прямой связи с устойчивостью сегрегаций атомов примесей, типом, количеством и характером выделения карбидных (нитридных) фаз при отпуске и их влиянием на блокирование дефектов кристаллического строения [26, 27].

Характер перестройки структуры при отпуске находится в прямой связи с влиянием примесей и выделений на блокирование дефектов кристаллического строения. Так, при выделении цементита высокая плотность дефектов в структуре сохраняется до температур отпуска 350-400°С, для карбида $(Fe, Cr)_7C_3$ до 450-500°С, для частиц Mo_2C и VC до 500-550°С, для NbC до 550-570°С.

5) Дисперсионное упрочнение. При отпуске закаленной легированной стали протекают два противоположных по влиянию на прочность процесса: разупрочнение вследствие распада мартенсита и упрочнение в результате выделения дисперсных частиц специальных карбидов. Дисперсные карбидные частицы повышают предел текучести (твердость, временное сопротивление), так как являются эффективным препятствием на пути движения дислокаций. Эффективность упрочнения обуславливается количественным соотношением процессов разупрочнения и упрочнения. Для дисперсных частиц определенного фазового состава результирующая прочность будет зависеть от содержания легирующего элемента, образующего дисперсную упрочняющую фазу. Явление дисперсионного упрочнения при отпуске протекает в сталях, легированных сильными карбидообразующими элементами: хром, молибден, вольфрам, ванадий, ниобий, титан, цирконий, а также в сталях, в которых упрочняющими фазами являются нитриды и интерметалиды.

6) Отпускная хрупкость стали. После отпуска при определенных температурах и условиях наблюдается повышение температуры хрупко-вязкого перехода и снижение ударной вязкости, что свидетельствует об отпускной охрупчиваемости. Различают 2 рода отпускной хрупкости.

Необратимая отпускная хрупкость (1 рода) после отпуска в области температур 250-400°С, обусловлена неравномерностью распада мартенсита, который при этих температурах идет наиболее полно по границам зерен с образованием карбидов типа цементита. Обратимая отпускная хрупкость (2 рода) присуща легированным сталям после высокого отпуска при 500-650°С и медленного охлаждения от температур отпуска и связана с обогащением приграничных слоев фосфором [26, 27].

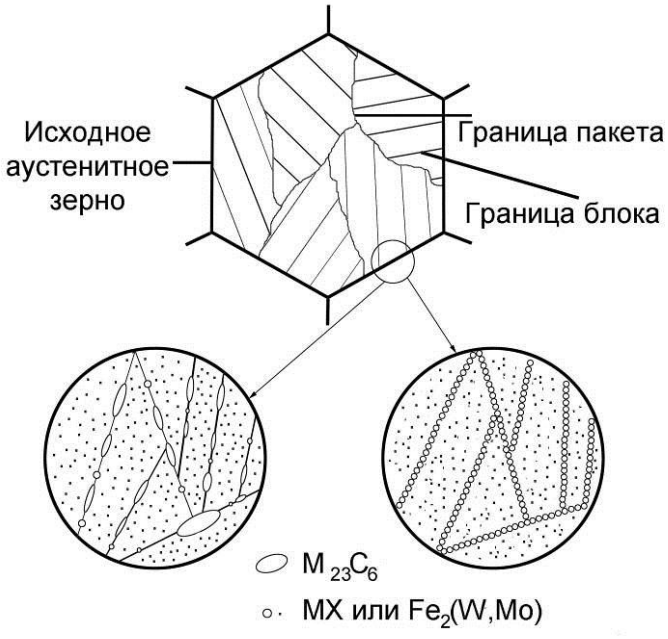


Рисунок 1.2. Структура стали типа Р92 после термической обработки [28]

В результате, при термической обработке сталей с 9%Cr формируется структура троостита отпуска (рис. 1.2); эти стали эксплуатируются с высоко неравновесной структурой. В процессе среднего отпуска из мартенсита происходит выделение большей части углерода в виде карбидов; процессы возврата в дислокационных границах приводят к уменьшению плотности дислокация примерно с 10^{15} $м^{-2}$ до 10^{14} $м^{-2}$; процессы полигонизации и рекристаллизации не начинаются [19, 29, 30].

1.3 Влияние легирующих элементов на микроструктуру мартенситных сталей

Влияние углерода и азота. Соотношение углерода к азоту влияет на вид выделяющихся фаз (MX или M_2X), их объемную долю и размеры, склонность к образованию *Z*-фазы [31]. Увеличение содержания азота с последовательным снижением содержания углерода ведет к ускорению образования *Z*-фазы, поскольку химический состав частиц MX смещается от карбонитридов к нитридам. Некоторыми исследователями было показано [32], что увеличение содержания азота в стали P92 с 0,5 до 0,6 масс% снижает скорость укрупнения частиц MX в течение отжига при 600°C и 650°C, с другой стороны [33] такое содержание азота в комбинации со снижением углерода стимулирует рост движущей силы для образования Z-фазы. Поэтому содержание азота должно быть ограничено в 9%-хромистых сталях этим значением.

Влияние вольфрама и молибдена. Молибден и вольфрам – ферритные стабилизаторы и зависят от других ферритных (Cr, V, Si, Nb) и аустенитных стабилизаторов (C, N, Ni, Co, и Cu). В стали их количество должно быть ограниченным, чтобы избежать образования δ– феррита. В условиях отпуска, Mo и W распределены между твердым раствором и частицами $M_{23}C_6$ и MX. Эти два элемента обеспечивают сравнительно высокое твердорастворное упрочнение железа. Вольфрам диффундирует медленнее, чем молибден, что замедляет возврат и процессы выделения фаз Лавеса.

Влияние ванадия и ниобия. Ванадий и ниобий в сталях с 9–12% Cr образуют MX, где M – V или Nb, X – углерод, азот, или их комбинация. В результате образуются карбиды (MC), нитриды (MN), или карбонитриды M(C,N) [34]. Карбиды ниобия чрезвычайно стабильные, и необходим нагрев до высоких температур (выше нормальной температуры аустенизации) для их полного растворения. Тем не менее, нерастворенные карбиды ниобия ограничивают рост зерна во время аустенизации, что приводит к более мелкому размеру исходного аустенитного зерна, чем в стали без ниобия [35]. Карбиды ниобия чрезвычайно стабильные, и необходим нагрев до высоких температур (выше нормальной температуры аустенизации) для их полного растворения [36, 37]. Карбиды ванадия тормозят движение дислокаций. Дисперсионное

упрочнение от карбидов ванадия тем больше, чем меньше расстояние между ними и больше их удельный объем. Последние работы указывают, что частицы MX, обогащенные ванадием, также обогащены и азотом [38].

В работе [39] было установлено, что в области низких напряжений карбонитриды MX не играют важной роли в сопротивлении ползучести сталей. В [40] отмечается, что добавление ванадия и тантала в 12%- хромистую сталь снижает скорость укрупнения карбидов $M_{23}C_6$, в то время как марганец ускоряет.

Влияние бора. В большинство 9–12%Cr сталей добавляют около 0,005–0,01% B. Было обнаружено, что бор сегрегирует в карбидах $M_{23}C_6$ и уменьшает скорость его коагуляции, что способствует стабилизации микроструктуры [41–45]. Бор заполняет вакансии и снижает зернограничную диффузию, что приводит к подавлению зернограничного проскальзывания [41].

Исследования сталей P122 и P92 обнаружили, что бор сегрегирует на границах аустенитных зерен при охлаждении после аустенизации, а в течение первых нескольких минут отпуска входит в состав $M_{23}C_6$ [41–45].

Влияние никеля, марганца и кобальта. Никель, марганец и кобальт – аустенитные стабилизаторы. Основная причина добавления их в 12% Cr стали – это гарантированное 100% образование аустенита (без δ–феррита) при аустенизации, и, соответственно, гарантированный 100% мартенсит после охлаждения [46]. Считается, что никель и кобальт увеличивают прочность ферритной/мартенситной матрицы. Однако добавление никеля и марганца ведет к ускорению укрупнения частиц типа $M_{23}C_6$ в процессе ползучести [40], что приводит к снижению сопротивления ползучести. Дополнительно никель способствует образованию M_6C, что затрудняет образование другой фазы $M_{23}C_6$, которая стабилизирует структуру троостомартенсита. Кобальт также участвует в твердорастворном упрочнении, причем увеличение содержания кобальта приводит к увеличению полного числа выделяющихся частиц [46] без стимуляции к росту частиц.

1.4 Принципы легирования жаропрочных высокохромистых сталей мартенситного класса

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

Следует отметить, что большая часть границ внутри пакета мартенсита в этих сталях является малоугловыми границами [47–49].

Следовательно, любое легирование, направленное на стабилизацию троостита отпуска при ползучести, обеспечивает уменьшение подвижности дислокаций. Основными задачами легирования являются:

– подавление миграции малоугловых границ.

– подавление миграции межзеренных границ, представляющих собой как бывшие границы аустенит/аустенит, так и границы пакетов мартенсита.

– подавление миграции специальных границ.

Эффективность упрочнения твердого раствора дисперсными частицами вторичных фаз прямо пропорциональна объемной доле этих частиц и обратно пропорциональна расстоянию между частицами, при условии равномерного распределения в объёме материала. Следовательно, оптимальную длительную прочность жаропрочных сталей можно получить только при дисперсном распределении очень мелких и термически стабильных частиц, являющихся эффективными барьерами на пути движения дислокаций, в сочетании с достаточным твердорастворным упрочнением. Максимальное упрочнение дисперсионно твердеющих сплавов наблюдается при расстоянии между дисперсными частицами порядка 100 нм и их размерах от 5 до 20 нм [50].

За последние десятилетия достигнут большой прогресс в создании жаропрочных 9-12% Cr сталей за счет изменения химического состава [34, 51–53].

Основные направления оптимизации легирования составов сталей были следующими.

I. Увеличение содержания Mo и W для повышения твердорастворного упрочнения и дисперсионного упрочнения карбидами $M_{23}C_6$ и фазой Лавеса [54–56]. Увеличение в твердом растворе содержания Σ(Mo+W) – это один из самых эффективных способов повышения устойчивости троостомартенситной структуры против ползучести.

II. Добавление Co, Cu, Mn и C для подавления образования дельта-феррита [46]; Добавление кобальта положительно влияет на свойства сталей, известно, что при его введении повышаются характеристики жаропрочности, релаксационная стойкость, уменьшается содержание δ-феррита. Влияние кобальта связывают с более заметным упрочнением сталей интерметаллидными частицами фаз типа фаз Лавеса и увеличением дисперсности карбидных частиц.

III. Баланс содержания C, V, Nb и/или Ta и N для стабилизации MX карбонитридов (M: металл, X:C, N). Роль этих карбонитридов до конца остается невыясненной, несмотря на тот факт, что именно вклад карбонитридов MX в уникальные свойства жаропрочности

высокохромистых мартенситных сталей не вызывает сомнений. Температура эксплуатации этих материалов была увеличена на 100°C благодаря использованию оптимального соотношения между (0,07%Nb +0,24%V) и (0,1%C+0,05%N). Такое соотношение между этими элементами обеспечивает термодинамически устойчивое двухфазное разделение карбонитридов на обогащенные ниобием и углеродом карбонитриды M(C,N) и обогащенные ванадием и азотом карбонитриды M(C,N) [55, 57]. Это двухфазное разделение обеспечивает как высокую устойчивость против укрупнения карбонитридов M(C,N) в процессе ползучести и длительного старения, так и высокое дисперсионное упрочнение. Дисперсионное упрочнение обеспечивается за счет одновременного присутствия в ферритной матрице крупных частиц NbC (~30 нм) с некогерентными границами, которые дислокации могут обойти, и наноразмерных частиц VN с полукогерентными границами, которые дислокации могут перерезать. До недавнего времени считалось, что основная роль карбонитридов M(C,N) в обеспечении высокой жаропрочности заключается в стабилизации дислокационной структуры троостита отпуска. Однако недавние исследования показали, что это не так [58]. Тормозящая миграцию границ (как большеугловых, так и малоугловых) сила от карбонитридов M(C,N) оказалась в 2-4 раза меньше, чем аналогичная сила от карбидов $M_{23}C_6$ и фаз Лавеса Fe_2W [58]. В настоящее время роль частиц M(C,N) в ползучести высокохромистых сталей мартенситного класса является объектом интенсивных дискуссий.

Основная проблема сталей с содержанием хрома свыше 9% является многократное ускорение образования Z-фазы в процессе ползучести и, кроме того, с ростом содержания хрома меняется механизм образования Z-фазы при ползучести с зарождения на межфазной границе M(C,N)/феррит на прямую трансформацию кристаллической решетки обогащенных ванадием карбонитридов M(C,N). Последний механизм приводит к образованию частиц Z-фазы с размером почти 1 мкм и полному растворению карбонитридов M(C,N); сталь полностью утрачивает способность сопротивляться ползучести после эксплуатации около 10000 часов или более. В работе [59] было детально исследовано образование Z-фазы в сталях с высоким содержанием хрома 12%, и было установлено, что в 12%Cr стали Z-фаза образуется при 660°C после 12000 ч., Z-фаза и MX фаза находятся в непосредственном физическом взаимодействии. Предположено, что механизмом зарождения Z-фазы является трансформация MX в Z-фазу, зависящая от диффузии хрома. Это объясняет довольно медленный процесс скорости выделения Z-фазы. Это превращение начинает проходить при температуре свыше 590°C, а максимальная его скорость достигается при 600°C для 9%Cr сталей и при 650°C для 12%Cr сталей.

IV. Добавление Cu для зарождения фазы Лавеса на медных частицах [43].

V. Легирование B для стабилизации карбидов $M_{23}C_6$. Добавление бора является эффективным способом улучшения сопротивления ползучести 9-12%Cr сталей, поскольку он как поверхностно активный элемент, сегрегирует по межзеренным границам, упрочняя их, а также диффундирует в карбиды $M_{23}C_6$, замедляя их укрупнение и протекание диффузионных процессов в этих участках [41–45]. Однако при высоком содержании бора ухудшается ковкость больших заготовок.

Добавлением бора и кобальта были получены стали второго поколения, работоспособные при 620°C [53]. В [60] была показана сталь с 10%Cr, работоспособная до температуры 620°C, но в ней также предел длительной прочности ограничен образованием Z-фазы, после чего сопротивление ползучести резко падает. Кроме того, высокое содержание бора обеспечивает замену углерода бором в карбидах $M_{23}C_6$, и происходит двухфазное разделение на $M_{23}C_6$ и $M_{23}(B{\cdot}C)_6$ [61]. Фаза $M_{23}(B{\cdot}C)_6$ обладает высокой устойчивостью к укрупнению по сравнению с карбидами $M_{23}C_6$, не содержащими B [62].

1.5 Основные требования к теплотехническим сталям мартенситного класса

Рассмотрим основные требования к условиям работы и к материалам для изготовления котлов и паровых турбин.

Основным требованием, определяющим выбор материала для котельных и турбинных установок с ССКП пара, является уровень длительной прочности и высокое сопротивление ползучести. Приемлемым считается уровень кратковременной прочности, соответствующий КП-60 или КП-70 (при комнатной температуре) и уровень длительной прочности ~ 100 МПа при температуре 600°C на временной базе испытаний $2{\times}10^5$ часов.

Другими унифицированными техническими требованиями к материалу современных ССКП-блоков с температурой острого пара 600–620°C являются [63]:

- высокая технологичность при производстве заготовок и узлов ССКП блоков;
- полная прокаливаемость (для материалов на ферритной основе) и обеспечение однородных свойств в требуемых сечениях;
- содержание альфа (дельта)-феррита не выше 1-3%;
- длительная пластичность (δ) при 600°C за 10^5 часов не менее 10%;
- отсутствие чувствительности к надрезу и трещине;
- категория прочности КП 60 или КП 70 (при комнатной температуре);
- критическая температура хрупкости [FATT (50% волокна)] не выше 40–60°C (в теплоинерционных зонах заготовки);

- ударная вязкость на образцах 11 типа по ГОСТ 9454-78 KCV не менее 600 кДж/м^2;
- высокая стойкость к окислению в паровой среде, а также коррозионная стойкость;
- высокое сопротивление усталостным нагрузкам и коррозионной усталости.

Для котельных сталей предъявляются требования к твердости – не выше 220 НВ, поскольку они должны обладать хорошей свариваемостью. Кроме того, отличаются требования к ударной вязкости: ударная вязкость на образцах 11 типа по ГОСТ 9454-78 KCV не менее 400 кДж/м^2.

1.5.1 Сопротивление ползучести

Высокое сопротивление ползучести высокохромистых сталей мартенситного класса обусловлено сохранением структуры троостита отпуска с высокой плотностью дислокаций при длительном старении и ползучести [43, 51, 60] и является основным требованием для теплотехнических сталей.

Все границы, кроме границ реек и некоторых границ блоков представляют собой большеугловые границы. В процессе отпуска происходит выделение карбидов $M_{23}C_6$ по границам исходных аустенитных зерен и реек, а также нанодисперсных карбонитридов MX равномерно по матрице [64–68]. Таким образом, упрочняющими механизмами высокохромистых сталей при высоких температурах являются твердорастворное упрочнение, дислокационное упрочнение, упрочнение за счет (суб)границ и дисперсионное твердение. Совместное влияние данных механизмов упрочнения определяет сопротивление ползучести материала за счет подавления мобильности дислокаций и сдерживания деформации. Основная часть карбидов $M_{23}C_6$ расположена на высокоугловых границах ИАЗ, пакетов и блоков, в то время как небольшая часть выделяется на реечных границах с низкой разориентировкой [2, 65, 69, 70]. Наноразмерные карбонитриды MX (где M - Nb или V и X - C или N) распределены однородно по всей ферритной матрице [2, 28, 65, 69–72]. Превосходное сопротивление ползучести 9-11% Cr сталей объясняется стабильностью реечной структуры при ползучести [2, 28]. Реечные границы играют ключевую роль в сопротивлении ползучести этих сталей [68, 73]. Концепция легирования высокотемпературных жаропрочных сталей направлена на обеспечение устойчивости реечной структуры в условиях ползучести [2, 28] путем подавления двух последовательных процессов трансформации реечной структуры. Во-первых, это реакция взаимодействия между решеточными дислокациями и дислокациями, составляющими реечные границы, которая замедляется карбонитридами MX и такими атомами замещения такими, как W, Mo, Co и Cr, которые препятствуют дислокационному скольжению внутри ферритной

матрицы и перестройке дислокаций решетки путем переползания [66]. В результате реечные границы могут сохраняться как неупорядоченные дислокационные сети, оказывающие дальнодействующие поля упругих напряжений [74]. Превращение реечных границ в субграницы снимает внутренние упругие напряжения и способствует их миграции: это основная причина перелома на графике зависимости напряжения от времени до разрушения [24, 58, 59, 66, 68, 74–78].

Распределение частиц вторичной фазы может изменяться двумя способами, которые будут способствовать протеканию реакции взаимодействия реечных границ с дислокациями [46, 79]. Во-первых, при длительной ползучести наноразмерные обогащенные V карбонитриды MX трансформируются в частицы Z-фазы микронного масштаба, которые являются термодинамически устойчивым нитридом [80, 81]. Карбонитриды MX не подвержены значительному укрупнению из-за двухфазного разделения на Nb- и C-обогащенные, а также на V- и N-обогащенные частицы MX [2, 46, 69, 70, 72, 74, 79, 82]. Образование Z-фазы снижает эффективность карбонитридов MX в качестве тормозящих частиц препятствующих скольжению и переползанию дислокаций. Низкая объемная доля V-карбонитридов выделяется во время отпуска в 9-10% Cr-сталях с низким содержанием N [61, 83]. Однако роль V карбонитридов в поведении стали при ползучести еще не ясна [66].

Во-вторых, уход из твердого раствора элементов W и Mo за счет образования частиц фазы Лавеса [2, 65, 84–86] ускоряет процесс диффузии в ферритной матрице, тем самым способствуя переползанию дислокаций и ускорению реакции взаимодействия реечных границ с дислокациями. Образование перелома на кривой напряжение-время до разрушения коррелирует с уходом W из твердого раствора и/или связано с образованием крупных частиц Z-фазы за счет трансформации наноразмерных карбонитридов MX [80–82].

Реакция взаимодействия реек с дислокациями приводит к трансформации реечных границ в субзеренные границы с последующей их миграцией и полной заменой реечной структуры в субзеренную [2, 46, 68, 70]. Это второй процесс эволюции речной структуры. Подавление миграции границ происходит за счет тормозящих сил Зинера, создаваемых частицами вторичных фаз [46, 70, 79]. Граничные карбиды $M_{23}C_6$ являются основными источниками тормозящих сил Зинера [46, 70, 79]. Кроме того, выделение фазы Лавеса на границах во время ползучести может вызвать увеличение тормозящих сил [83–86]. MX карбонитриды вносят незначительный вклад в тормозящую силу Зинера [2, 28, 46, 79]. Снижение тормозящих сил из-за укрупнения карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса ниже интервала 0,12-0,08 МПа приводит к полному превращению реечной структуры в субзеренную и началу сильного снижения сопротивления ползучести, что способствует образованию перелома на графике напряжение-

время до разрушения [46, 70, 73, 79, 83, 85, 86]. K. Maruyama и др. [24, 68, 77, 87] связывают образование перелома со снижением тормозящих сил от частиц, в основном, из-за укрупнения граничных карбидов $M_{23}C_6$.

1.5.2 Сопротивление малоцикловой усталости

Помимо высокой длительной прочности к турбинным сталям мартенситного класса предъявляется требование к способности выдерживать циклические нагрузки с высокими амплитудами напряжений или степенями упруго-пластической/пластической деформации, которые возникают при запуске турбин, и с которыми связано до 65% разрушений компонентов турбин [2]. Стойкость к малоцикловой усталости (МЦУ) высокохромистых сталей мартенситного класса, обусловленная способностью реечной структуры троостита отпуска сопротивляться трансформации в субзеренную с уменьшением плотности решеточных дислокаций, определяет характеристики маневренности турбин. Так, недавние исследования показали, что микроструктурные изменения, которые происходят в сталях под воздействием циклических нагрузок, могут существенно ухудшать сопротивление ползучести [88]. Известно, что стали мартенситного класса, например, стали P91, P92, стали EUROFER97 и F82H для ядерных реакторов, а также 12%Cr стали обычно демонстрируют разупрочнение под воздействием циклических нагрузок при повышенных температурах, что отрицательно сказывается на их сопротивлении ползучести [48, 89–92]. Повышение амплитуды деформации ускоряет трансформацию структуры троостита отпуска в субзеренную структуру, что очень сильно сокращает усталостную долговечность этих сталей [93–98] .

В настоящее время нет ясного понимания механизмов микроструктурной деградации сталей мартенситного класса при воздействии циклических нагрузок. Недавние исследования показывают, что при циклических нагрузках происходят укрупнение реек и субзерен и уменьшение плотности дислокаций. Такие изменения микроструктуры приводят к увеличению скорости ползучести на несколько порядков, что снижает сопротивление ползучести [88, 89]. Предполагается, что в процессе циклической деформации происходит аннигиляция малоугловых границ, приводящая к коалесценции реек и субзерен. Некоторые исследователи полагают, что мобильные дислокации могут аннигилировать с дислокациями малоугловых границ, что приводит к уменьшению угла разориентировки малоугловой границы [99] . В итоге, малоугловая граница может исчезнуть. Однако остаются неясными многие закономерности возврата в мартенситных рейках и блоках в процессе циклической деформации на различных этапах.

При этом необходимо отметить, что большинство работ по влиянию циклического нагружения на структуру описывают процессы, происходящие при температуре, не превышающей 600°С, что связано с более низкими рабочими температурами ранее разработанных сталей. Исследование при повышенной температуре испытания на МЦУ 650°С является новой областью исследования и в настоящее время приводится лишь в единичных работах [100].

Поскольку стабильность структуры мартенситных сталей является ключевым моментом, обеспечивающим сопротивление усталости, необходимо понимание микроструктурного механизма разупрочнения стали с неравновесной структурой мартенсита отпуска при циклических нагрузках.

Изучению влияния амплитуды деформации на долговечность и структурные изменения в настоящее время посвящено относительно большое количество работ, в то время как влияние скорости деформации при МЦУ изучено еще недостаточно. Было показано, что в результате снижения скорости деформации может наблюдаться снижение долговечности стали Р91 [101]. Проводилось изучение влияния скорости на проявление эффекта динамического деформационного старения при МЦУ и растяжении стали [101, 102]. Однако очень ограниченное число работ по изучению влияния скорости циклической деформации на микроструктурные изменения [94].

Изучение процессов и структурных изменений не теряет своей актуальности, и является неотъемлемой частью полноценного исследования новых материалов для обеспечения безопасного использования материала. Характеристики маневренности турбин напрямую зависят от деградации структуры при циклических нагрузках, поэтому анализ структуры на различных стадиях усталости чрезвычайно важен [103].

Для каждой стали существует область амплитуд, скоростей деформации в сочетании с длительностью циклического нагружения при которой обеспечивается наиболее безопасная, с точки зрения структурных изменений, работа материала, не приводящая к образованию магистральных трещин и к значительной деградации структуры, за не продолжительное время.

Помимо этого при повышенных температурах 9-12%Cr стали могут проявлять признаки динамического деформационного старения при циклической деформации, которое оказывает негативное влияние на долговечность высокохромистых сталей при циклическом нагружении [101, 104–106]. Феномен динамического деформационного старения выражается в появлении осцилляции напряжений на петлях гистерезиса и связан со взаимодействием мобильных дислокаций с атомами внедрения (C и N) при температурах до 500°С и атомами замещения (Cr, Mo, W) при более высоких температурах [107]. Динамическое деформационное старение

приводит к локализации деформации в полосах, что ускоряет зарождение и распространение трещин и, соответственно, существенно уменьшает количество циклов до разрушения при МЦУ, несмотря на то, что увеличивается стойкость стали к разупрочнению [107]. Аномальное уменьшение амплитуды пластической деформации с увеличением температуры, которую стали P91 и P92 могут выдержать без катастрофического уменьшения количества циклов до разрушения, обусловлено динамическим деформационным старением, связанным с атомами замещения [101, 104]. Следует отметить, что этот феномен проявляется в достаточно узкой скоростной области [102, 108], а влияние скорости циклического нагружения на механическое поведение и разрушение высокохромистых сталей рассмотрено в ограниченном числе работ [104, 109].

1.5.3 Ударная вязкость

Для роторов и лопаток турбин, для которых применяются стали с 10-12%Cr, критически важными свойствами являются ударная вязкость и температура хрупко-вязкого перехода. Эти механические свойства определяют возможность использования сталей для этих деталей. Но повышение хрома, необходимое в данных сталях для повышения коррозионной стойкости, приводит к падению ударной вязкости. Так, например, ударная вязкость в экспериментальных 12%Cr сталях (12Cr-0,1C-0,05N-4W-3,7Co-0,003B) при комнатной температуре составляла около 40-85 Дж/см^2, в то время как 9%Cr стали демонстрируют ударную вязкость выше 200 Дж/см^2 [110]. Следует отметить, что необходимым легирующим элементом современных высокохромистых высокохромистых сталей для деталей паровых турбин, предназначенных для эксплуатации при температурах выше 600°C, является Co. Повышение содержания Co до 3-4% одновременно с повышением содержания Cr до 12% является причиной понижения ударной вязкости этих сталей, причины которого до сих пор не понятны. Следует отметить, что температура отпуска этих сталей – 750°C, что не позволяет объяснить охрупчивание этих сталей механизмами 475°C хрупкости.

Необходимо отметить, что снижение ударной вязкости сталей со структурой троостита отпуска обычно объяснялась отпускной хрупкостью 1-го рода, которая является необратимой и связана с процессами распада остаточного аустенита с образованием пленок карбидов по границам исходных аустенитных зерен. В отличие от низколегированных сталей, где отпускная хрупкость проявляется при температурах 200-400 °C, в высоколегированных сталях с высоким содержанием хрома температурный интервал отпускной хрупкости смещен в сторону более высоких температур приблизительно на 200°C и более и наблюдается при температуре отпуска

525°C [55, 62, 109]. В то же время, температуры отпуска выше 650°C полностью устраняют необратимую отпускную хрупкость [55, 62, 109].

На ударную вязкость влияет множество факторов: легирование, размер зерен, морфология и размер частиц вторых фаз, наличие дельта-феррита, наличие сегрегаций примесей по границам зерен и др. В связи с этим, ударная вязкость известна как свойство, на которое сильно влияние оказывает термическая обработка.

Морфология выделений вторых фаз по границам зерен играет существенную роль в величине ударной вязкости. Глобулярные мелкие частицы по границам зерен способствуют повышению ударной вязкости, в то время как выделения в виде пленок или непрерывных цепочек частиц являются причиной хрупкого межзеренного разрушения и снижают ударную вязкость. Повышение содержания таких элементов, как вольфрам, бор, понижающих скорость диффузионных процессов, замедляют процессы сфероидизации мелких частиц по границам зерен.

Так, сегрегации вольфрама являются причиной необратимой отпускной хрупкости (отпускной хрупкости 1-го рода) сталей с повышенным содержанием вольфрама (до 3%). Сегрегации вольфрама вблизи границ зерен сдерживают процессы сфероидизации карбидной фазы $M_{23}C_6$, выделившейся при температуре около 525°C в виде пленок, в глобулярные частицы, что приводит к снижению ударной вязкости стали после отпуска при 650°C. Отпуск при температуре 750°C полностью устраняет отпускную хрупкость за счет сфероидизации и укрупнения карбидов [55, 62, 109]. В современных сталях отпускная хрупкость не связана с влиянием примеси фосфора, поскольку содержание фосфора минимизировано, сегрегации фосфора не выявляются вблизи границ зерен после отпуска при 525°C, где наблюдается минимальная ударная вязкость [111].

Размер зерна оказывает сильное влияние на ударную вязкость. Влияние размера исходного аустенитного зерна (6 и 60 мкм) варьированием температуры закалки на ударную вязкость 0,3 мас.%C мартенситных сталей. При температуре 450°C наблюдается разница в ударной вязкости этих сталей, сталь с более крупным зерном демонстрирует примерно вполовину меньшую ударную вязкость. Кроме того, было выявлено, что размеры карбидов влияют на ударную вязкость – крупные карбиды (размером 2-3 мкм) в стали с крупным зерном ухудшают ударную вязкость, в отличие от более мелких карбидов (менее 1 мкм) в стали с мелким зерном [112].

Измельчение зерен часто используют для повышения ударной вязкости. Размер зерен варьируют либо применением деформационных методов. Так, например, Кимура и др.

представили сталь с ультрамелкозернистой волокнистой структурой с отличной ударной вязкостью [113].

Также размер зерен варьируют с помощью различных режимов нормализации. Обнаружено, что режим нормализации влияет на ударную вязкость 9%Cr сталей, например, стали 9Cr–1MoVNb, в то время как не влияет на ударную вязкость стали с 12%Cr (стали 12Cr–1MoVW). Было выявлено, что отпуск имеет сравнительно небольшое влияние на ударную вязкость обеих сталей [114].

Содержание дельта-феррита снижает ударную вязкость. Так, на примере сталей HT9 (0,19C-11,79Cr-0,5W-<0,01N) и HT9W (0,12C-10,87Cr-2W-0,045N) было показано, что присутствие дельта-феррита в стали HT9 повышает температуру хрупко-вязкого перехода стали. Дельта-феррит имеет меньшую вязкость по сравнению с мартенситом, а также крупные частицы фазы Лавеса и карбидов $M_{23}C_6$, выделяющиеся по границам раздела дельта-феррит/матрица, способствуют легкому распространению трещины [115].

Высокая вязкость разрушения является важным свойством для обеспечения надежности деталей паровой турбины, полученных из высокохромистых сталей [2]. Стали 9% Cr с ~0,1 мас.% C и 0,05 вес.% N демонстрируют высокую вязкость ≥ 200 Дж/см^2 при комнатной температуре [55, 116–122]. Температуры вязко-хрупкого перехода (ХВП), которые оцениваются по критерию 68 J или поглощению энергии удара на образцах с V-образным надрезом, находятся в низкотемпературных интервалах -100...-45 и -60...-40°C, соответственно [117–122]. Более того, температура перехода T_{28J} для этих сталей находится в диапазоне -120...-70°C [117–121, 123]. Известно, что длительное старение при температуре эксплуатации приводит к двукратному уменьшению ударной вязкости при температуре окружающей среды и увеличению температуры ХВП до 100°C [2, 122, 124–126]. Когда рабочая или окружающая температура ниже ХВП, сталь может разрушиться, что может привести к серьезным авариям. Ударная вязкость при комнатной температуре в этих сталях должна оставаться на уровне выше 40 Дж/см^2, что гарантирует достаточно безопасную работу частей паровой турбины [2].

В высокохромистых сталях ХВП, при испытании на ударную вязкость, связан со сменой механизмов разрушения: хрупким разрушением при низких температурах и вязким разрушением при повышенных температурах [117–122]. Механическая целостность компонентов паровой турбины, производимых из высокохромистых сталей, критически зависит от дефектов, которые могут проявляться либо во время изготовления, либо во время обслуживания [118, 127–132]. Известно [127–132], что хрупкое разрушение может включать как расщепление, так и межзеренное разрушение. Частицы, расположенные на разных границах, могут действовать как места инициирования трещины в высокохромистых сталях, хотя реечная

структура невосприимчива к межкристаллитной хрупкости [116, 118, 130–132]. Высокотемпературный отпуск за счет формирования почти круглых частиц $M_{23}C_6$ делает границы реек очень устойчивыми к межзеренному разрушению. Кроме того, эти границы выступают в качестве эффективного препятствия для распространения трещины, и пересечение границ зерен трещинами затрудняет их распространение или вовсе их останавливает [128, 131, 132]. Межзеренное хрупкое разрушение может быть вызвано сдвиговыми трещинами хрупких граничных частиц [130, 131]. Однако этот механизм разрушения обеспечивает достаточно высокую ударную вязкость выше 20 Дж/см^2 при криогенных температурах. В то время как полное охрупчивание 9 мас.% Cr-сталей с поглощенной энергией 6 Дж/см^2 происходит сразу после незначительной стадии зарождения при -196°C [118]. Таким образом, происхождение хрупкости высокохромистых сталей, подвергнутых высокотемпературному отпуску, до сих пор остается неясным.

Новое поколение высоколегированных сталей 9-10% Cr, обладающих улучшенными свойствами ползучести содержит высокое содержание бора до 0,01% [83, 85, 86]. Бор сегрегирует по высокоугловым границам ИАЗ [83], уменьшая сцепление зерен. Сегрегации бора могут смещать температуру ХВП в сторону высоких температур и приводить к сильному охрупчиванию при низких температурах, что связано с межкристаллитным растрескиванием [128]. Кроме того, для высокого уровня B требуется уменьшение содержания N ниже 0,01%, чтобы избежать образования нитридов бора (BN), которые также приводят к охрупчиванию [2, 133]. На сегодняшний день эффект снижения содержания N и увеличения содержания B на хрупко-вязкий переход в высокохромистых сталях не был достаточно изучен. Yan и др. [134, 135] показали, что стали 9 вес.% Cr-3% W-3% Co с 0,013 % B и 0,014 % N демонстрируют ударную вязкость ≤100 Дж/см^2 при комнатной температуре, и это значение дополнительно уменьшается в 3 раза при длительном старении из-за выделения частиц фазы Лавеса на границах. Стоит отметить, что долговременное старение стали P92 также приводит к 3-кратному снижению вязкости разрушения [126]. Поэтому распределение граничных частиц очень важно для ударной вязкости высокохромистых сталей.

1.6 Постановка задач исследования

Учитывая опыт развития высокохромистых жаропрочных сталей и влияние легирующих элементов на формирование структуры, на базе НИУ «БелГУ» была разработана и запатентована сталь 10Х10К3В2МФБР. При разработке данной стали учитывалось влияние каждого легирующего элемента. Сталь 10Х10К3В2МФБР разработана на основе широко

используемой во всем мире стали P92, путем добавления 3%Co повышения содержания бора и снижения содержания азота. Применение принципа поликомпонентного легирования обеспечивает твердорастворное, дисперсионное и субструктурное упрочнение мартенситной структуры. Твердорастворное упрочнение стали обеспечивается введением в твердый раствор таких элементов, как вольфрам, молибден. Дисперсионное упрочнение стали достигается за счет выделения карбидов типа $M_{23}C_6$, тугоплавких и мелкодисперсных соединений типа карбонитридов MX.

Введение бора в количестве 0,008% направлено на улучшение сопротивления ползучести. Предполагается, что бор в предлагаемой стали будет входить в состав карбидов типа $M_{23}C_6$ и уменьшать скорость их укрупнения при повышенных температурах. Кроме того, в предложенной стали снижено содержание азота до 0,003% с целью предотвращения образования крупных нитридов бора, т.к. при одновременном высоком содержании бора (до 0,01%) и азота (до 0,07%) в стали происходит образование крупных нитридов бора, которые инициируют хрупкое разрушение, что резко снижает ударную вязкость стали до недопустимо низких значений. Кобальт в количестве 3% добавлен в сталь с целью повышения твердорастворного упрочнения, кроме того предполагается, что кобальт как аустенит-стабилизирующий элемент, будет сдерживать образование дельта-феррита.

Учитывая новизну стали, существует необходимость определения оптимальной термической обработки, обеспечивающей комплекс необходимых свойств для сталей данного класса. А поскольку структура материала является ключевым фактором, обеспечивающим свойства, то ее изучению будет уделено особое внимание.

Работа направлена на решение проблем сразу в двух направлениях. Во-первых, изучение структуры и механических свойств данной стали позволит расширить представления о микроструктурном дизайне высокохромистых сталей и внесет существенный вклад в понимание механизмов ползучести, малоцикловой усталости и хрупко-вязкого перехода. Во-вторых, изучение предлагаемой стали может стать серьезным толчком для внедрения в производство отечественных сталей нового поколения и позволит отказаться от импортной продукции. Изучаемая сталь со сверхвысоким сопротивлением ползучести может быть использована для изготовления из них элементов угольных энергоблоков, рассчитанных на суперсверхкритические параметры пара. Таким образом, в данной работе будет проведено комплексное исследование механических свойств новой перспективной стали, учитывая влияние микроструктурного дизайна, полученного при установленной термической обработке, для этого будут решаться следующие задачи:

1 Определить оптимальный режим термической обработки стали 10Х10К3В2МФБР на основе изучения влияния температуры отпуска на структуру, фазовый состав и механические свойства стали.

2 Изучить поведение стали 10Х10К3В2МФБР в условиях кратковременной и долговременной ползучести, а также выявить закономерности структурных изменений и фазовых превращений в процессе ползучести и длительного отжига.

3 Установить влияние амплитуды, температуры и скорости циклической деформации на усталостную долговечность и закономерности структурных изменений в стали 10Х10К3В2МФБР при малоцикловой усталости.

4 Оценить влияние микроструктурного дизайна (микроструктуры и фазового состава) на механические свойства стали 10Х10К3В2МФБР при статическом и динамическом нагружении.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материал исследования

В качестве материала исследования использовали экспериментальную сталь 10Х10К3В2МФБР. Модифицированный химический состав стали был разработан на основе широко используемой стали Р92 путем добавления 3% кобальта и повышения содержания бора до 0,008% и снижения азота до 0,003% (Таблица 2.1).

Таблица 2.1

Химический состав (масс. %) стали 10Х10К3В2МФБР и Р92

сталь	C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	Mo	W	V	Nb	B	N	Al
10Х10К3В2МФБР	0,1	0,06	0,1	10,0	0,17	3,0	0,7	2,0	0,2	0,05	0,008	0,003	0,01
Р92 (10Х9В2МФБР)	0,097	0,17	0,54	8,75	0,21	-	0,51	1,6	0,23	0,07	0,003	0,04	0,013

Сталь 10Х10К3В2МФБР (в масс. % 0,1%C; 0,06%Si; 0,1%Mn; 10,0%Cr; 0,17%Ni; 0,7%Mo; 0,05%Nb; 0,2%V; 0,003%N; 0,008%B; 2,0%W; 3,0%Co; 0,002%Ti; 0,006%Cu; 0,01%Al, основа - Fe), Сталь была выплавлена вакуумно-индукционным методом, гомогенизована при 1160°С и откована в полосу с размерами поперечного сечения 65 мм × 140 мм ООО «Ласмет» (г. Челябинск). Исследования проводились на оборудовании центра коллективного пользования «Технологии и Материалы» ФГАОУ ВО НИУ «БелГУ».

2.2 Методика термической обработки

Термическая обработка стали заключается в операциях нормализации и отпуска. Нормализация представляет собой охлаждение на воздухе выдержанной при высокой температуре стали. Нагрев под закалку производился в печи электросопротивления с термоконтроллером фирмы NaberthermGmbH (Германия) при температуре 1060°С. Время выдержки в печи отсчитывается с момента установления в печи необходимой температуры после расположения образца внутри. Время выдержки заготовки при температуре нагрева под закалку определяется из расчета нагрева 1 мм минимального сечения заготовки за 1 минуту [136]. Время выдержки составляло 1 час.

Отпуск производился после нормализации при 1060°С, согласно методике, при температурах 300, 350, 400, 450, 500, 525, 550, 575, 600, 650, 750, 770 и 800°С. Время выдержки при температуре отпуска составляло 3 часа, охлаждение проводилось на воздухе.

2.3 Методика ДСК

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) была выполнена с использованием прибора Simultaneous DSC-TGA Q Series TM. Образцы были изготовлены в форме диска диаметром 5 мм и толщиной 0,5 мм с массой, изменяющейся в пределах от 30 до 90 мг. Применялась предварительная термообработка образцов - после выдержки при температуре 1060°С в течение часа образцы была закалены на воздухе. Измерения проводились при нагреве до 1060°С со скоростью 20 К/мин и охлаждении до 35°С со скоростью около 20 К/мин.

2.4 Методики определения механических свойств

2.4.1 Методика испытания на ползучесть

Испытания на ползучесть проводили до разрушения при температуре 600, 620 и 650°С и номинальных напряжениях 120, 140, 160, 180 и 200 МПа с использованием машины рычажного типа ATS2330 на плоских образцах с базой 25 мм и сечением 7 мм × 3 мм, изготовленных согласно стандарту ASTME139–00.

Дополнительно проводили испытания на ползучесть стали 10Х10К3В2МФБР до промежуточных степеней деформации при напряжениях 140 МПа и 120 МПа при температуре 650°С для оценки эволюции структуры.

Для оценки длительной прочности стали 10Х10К3В2МФБР использовалась эмпирическая зависимость между напряжением и временем до разрушения (уравнение Ларсена–Миллера):

$$P = T(lg\tau + 36) * 10^{-3} \quad (2.1)$$

где P – параметр Ларсена-Миллера, T – температура (К), τ - время до разрушения образца, (ч).

2.4.2 Методика определения твердости/микротвердости

Для определения твердости использовался цифровой твердомер по Бринеллю модель Wolpert 3000BLD. В качестве образцов использовались плоскопараллельные образцы

размерами 10 мм × 15 мм × 15 мм со шлифованной рабочей поверхностью. Согласно ГОСТ 9012–59 были выбраны нагрузка и диаметр индентора. В качестве индентора использовался шарик D=5 мм и нагрузка 750 кгс. В прибор заносились данные о диаметре отпечатка, измеренного на оптическом микроскопе. Расчет значения твердости производился прибором автоматически (по формуле 2.2).

$$\mathrm{HB} = \frac{P}{\frac{\pi D}{2}\left(D - \sqrt{D^2 - d^2}\right)}, \tag{2.2}$$

Микротвердость измеряли с помощью твердомера 402 MVD по Виккерсу, согласно ГОСТ 9450-76. В качестве индентора использовалась четырехгранная алмазная пирамида. Микротвердость образцов определяли при использовании нагрузки массой 300 г. Время выдержки под нагрузкой составляло 10 секунд. Значение микротвердости определялось прибором по формуле:

$$HV = 1.854\ P/d^2 \tag{2.3}$$

где P- нагрузка, (кгс); d – средняя арифметическая величина диагоналей отпечатка (мкм). Для каждого образца проводили не менее 10 измерений микротвердости.

2.4.3 Методика определения ударной вязкости

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

При испытании использовалось по два образца на каждую температуру для более точного определения ударной вязкости стали. Испытание проводили на образцах с V-образным надрезом 2 мм. Образец устанавливали на опорах копра надрезом в сторону, противоположную удару ножа маятника, который поднимали на определенную высоту [136].

На разрушение образца затрачивается работа:

$$A=P(H-h) \tag{2.4}$$

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

Характеристикой вязкости является удельная работа разрушения:

$$a_н = \frac{A}{F_0} \tag{2.5}$$

где F_0 - площадь поперечного сечения в месте надреза [136].

Температуру хрупко-вязкого перехода определяли из графика зависимости поглощённой энергии от температуры испытания методом средней линии между максимальными и минимальными значениями ударной вязкости, а также по фрактографическим исследованиям, используя методику, описанную в [137], где температура ХВП соответствует температуре испытания, при которой доля вязкой составляющей в разрушенном образце ровна 50%.

2.4.4 Методика испытания на растяжение

Статические испытания на растяжение проводили на плоских образцах с длиной рабочей части 27 мм и поперечным сечением 7 мм × 3 мм с помощью универсальной испытательной машины «Instron 5882» при температурах от -140 до 800°С согласно стандартам ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 9651-84. Скорость деформирования 2 мм/мин, скорость деформации составляла 10^{-3} $с^{-1}$.

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

2.4.5 Методика испытания на малоцикловую усталость

Испытания на малоцикловую усталость (МЦУ) проводили по схеме «растяжение-сжатие» на испытательной машине Instron 8801 при заданной общей амплитуде деформации (ε_{ac}=const). Цилиндрические образцы с длиной рабочей части 18 мм и диаметром 5 мм испытывались при комнатной и повышенных температурах от 500 до 650°С с различной амплитудой деформации в интервале от 0,15% до 1,0% (соответственно, размах деформации ($\Delta\varepsilon$) при этом составлял от 0,30% до 2,0%). Отношение минимальной и максимальной деформации, R, составляло -1. Испытания проводились как при постоянной частоте 0,5 Гц, так и с постоянной скоростью $\dot{\varepsilon}\sim 3\times10^{-3}$ $с^{-1}$, $\sim 3\times10^{-4}$ $с^{-1}$ и $\sim 3\times10^{-5}$ $с^{-1}$ до разрушения, которое регистрировалось по снижению амплитуды напряжения более чем на 20% за последние 50 циклов. Для анализа усталостных свойств стали в условиях изменяющейся нагрузки были использованы следующие параметры петель гистерезиса, построенных для цикла, равного половине количества циклов до разрушения (N/N_f=0,5): σ_a – амплитуда напряжения, ε_{ac} – амплитуда деформации ($\varepsilon_{ac}=\Delta\varepsilon/2$), ε_{ap} –

амплитуда пластической деформации, ε_{ae} – амплитуда упругой деформации, $\Delta\varepsilon=2\varepsilon_{ac}$ – размах деформации. Графическая интерпретация параметров представлена на рис.2.1.

Определение всех коэффициентов уравнений, где используется аппроксимация, производилось с помощью программы SigmaPlot, в основе аппроксимирующей функции лежит математический метод наименьших квадратов с доверительным интервалом 95%.

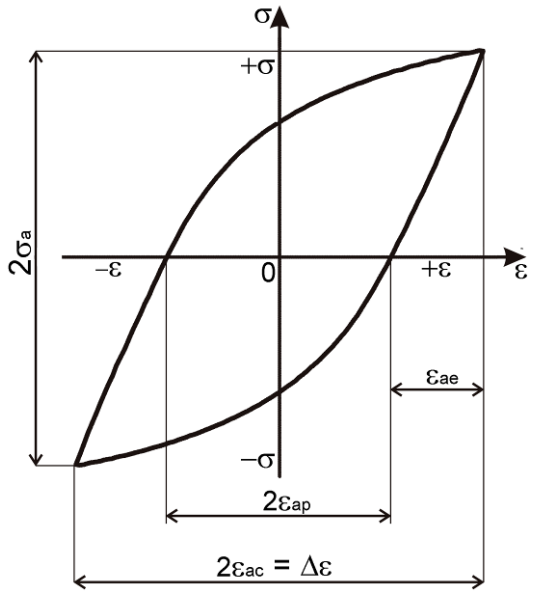


Рисунок 2.1. Петля гистерезиса при испытании на МЦУ в координатах напряжение – деформация и ее основные параметры

2.5 Методы исследования структуры

2.5.1 Метод математического моделирования с помощью программы Thermo-Calc

Влияние температуры на фазовый состав стали изучалось с помощью компьютерной программы Thermo-Calc (версия 5, база данных TCFE6 и TCFE7).

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

В данной работе при расчете использовались базы данных TCFE6 и TCFE7. Данные, входящие в состав баз TCFE6 и TCFE7, содержат данные двойных и некоторых тройных систем

20 элементов. База данных пригодна для исследования различных сталей с минимальным содержанием железа 50 (вес.)%. Отличительной особенностью 7 версии TCFE от более ранних версий баз данных этой серии является более уточненная информации об образовании карбонитридов на основе V, Nb и Ti.

Фазовый состав стали 10Х10К3В2МФБР исследовался в интервале температур 300 – 1200°С. Во избежание возможного замещения более стабильными фазами менее стабильных самостоятельно выбирались возможные фазы: FCC A1, BCC A2, CEMENTITE, M23C6, M7C3, M6C, Laves phase_C14, BN_HP4.

2.5.2 Металлографический анализ

Количественный и качественный анализ микроструктуры стали 10Х10К3В2МФБР проводился на оптическом микроскопе Olympus GX71 с программами для количественного анализа изображения.

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: H_2O – 97%, HNO_3 – 2%, HF - 1%.

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

$$\bar{d}_i = \frac{l}{m}, \tag{2.6}$$

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

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

$$\sum V = \frac{L}{\sum L} \times 100\ \%, \tag{2.7}$$

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

2.5.3 Электронно-микроскопический анализ

Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL-2100 и растровых электронных микроскопах Quanta 200 3D и Quanta 600 3D. Для выявления тонкой структуры сплава готовили фольги из массивных образцов. Заготовкой для получения фольг служила пластина толщиной 0,3-0,5 мм, вырезанная на электроискровом станке. После механической шлифовки пластины до толщины 0,1 мм вырезался диск диаметром 3 мм, и на нем проводилось окончательное утонение фольг в 10%-м растворе хлорной кислоты в уксусной при напряжении 23 В с использованием специальной установки Struers TENUPOL-5.

Также использовались несамоподдерживающиеся образцы, реплики, изготавливающиеся в 3 этапа.

1. Напыление углеродной пленки на образец при помощи универсального вакуумного поста фирмы«Jeol».

2. Травление образца в электролите состава:97%H_2O, 2%HWO_3, 1%HFпри напряжении 2 В, в течение 1 мин.

3. Отслоение тонкой пленки на воду, после чего часть пленки вылавливается на медную сеточку диаметром 3мм [139].

Разориентировку границ зерен определяли методом анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (electron back scattered diffraction (EBSD)), полученных на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 3D с приставками для локального химического анализа и определения разориентировок для анализа картин микродифракции отраженных электронов. Границы с углом разориентировки менее 2° в исследованиях не учитывались.

Тонкую структуру фольг изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Плотность решеточных дислокаций оценивали по формуле:

$$\rho = \frac{N}{2F}, \tag{2.8}$$

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

В обратно-рассеянных электронах (Z-контраст) методом РЭМ определяли плотность частиц, расположенных по границам зерен и внутри реек. При этом фазы Лавеса, обогащенные вольфрамом и молибденом, в Z-контрасте выглядят как белые частицы, а карбиды $M_{23}C_6$, обогащенные хромом, – как серые частицы на сером фоне матрицы.

2.5.4 Методика идентификации фаз

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

Метод экстракционной реплики использовался для возможности экстрагировать частицы из окружающей матрицы и таким образом избавиться от фона, связанного с рассеянием в ней. Напыление углеродной пленки на образец производилось при помощи универсального вакуумного поста фирмы «Quorum Q 150R».

Более подробный метод идентификации различных фаз описан в [140].

По дифракционным картинам, полученным с частиц, определяли межплоскостное расстояние для двух пар симметричных рефлексов, расположенных вблизи центрального рефлекса по формуле 2.9:

$$d_i = \frac{R}{r_i}, \tag{2.9}$$

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

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

Определяли угол между кристаллографическими плоскостями $(h_1k_1l_1)$ с межплоскостным расстоянием d_1 и $(h_2k_2l_2)$ с межплоскостным расстоянием d_2 по дифракционной картине и сравнивали с рассчитанным по формулам 2.10 и 2.11:

– для кубической решетки

$$\cos\phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)]^{1/2}}, \tag{2.10}$$

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:

$$cos\varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1) + \frac{3a^2l_1l_2}{4c^2}}{\left[\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3a^2l_1^2}{4c^2}\right) + \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3a^2l_2^2}{4c^2}\right)\right]^{1/2}} \tag{2.11}$$

К такому типу решетки относится фаза Лавеса.

ГЛАВА 3 ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТАЛИ 10Х10К3В2МФБР ПРИ ОТПУСКЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 300 – 800°С

3.1 Микроструктура стали 10Х10К3В2МФБР после нормализации при 1060°С

На рис. 3.1 показана микроструктура стали 10Х10К3В2МФБР, сформированная в после нормализации от 1060°С. Средний размер исходных аустенитных зерен (ИАЗ) составляет около 35 мкм. Объемная доля δ-феррита, присутствующего в структуре закаленной стали в виде отдельных равноосных зерен (рис. 3.1 а), составляет около 2%, что не превышает предельно допустимое содержание δ-феррита в теплотехнических сталях.

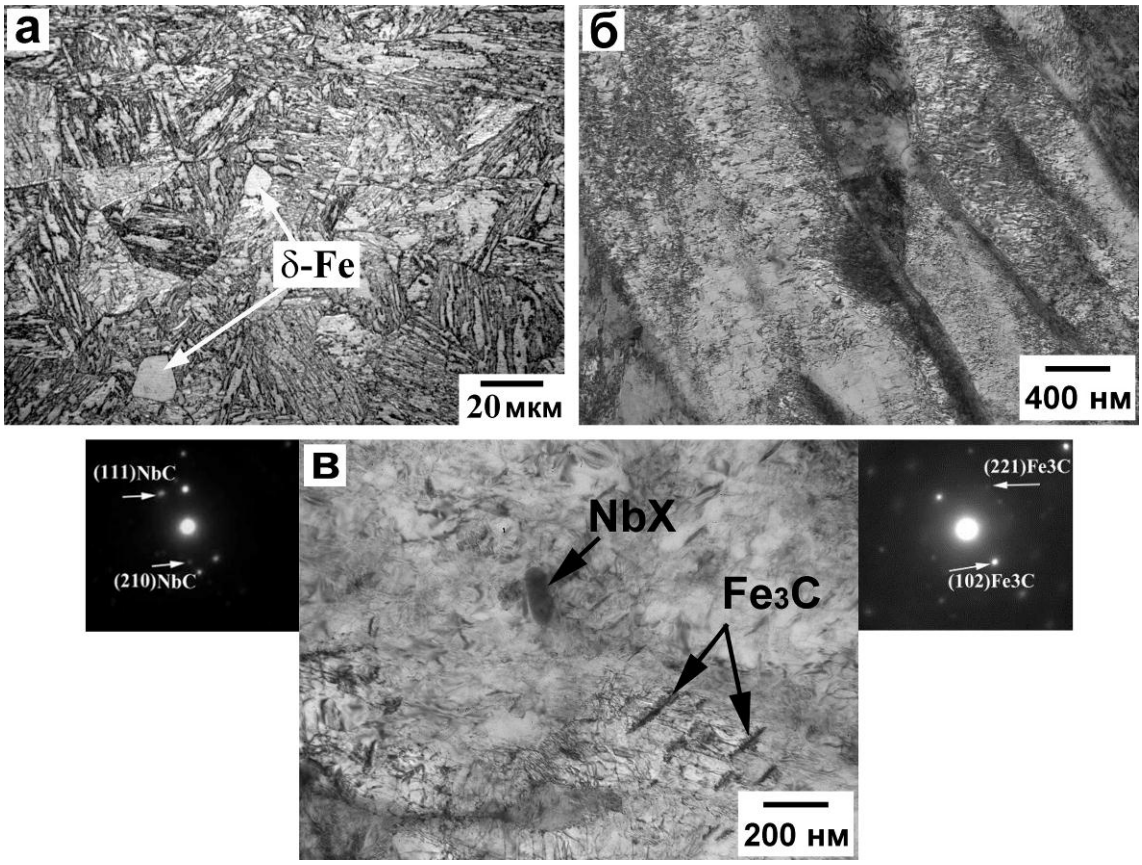


Рисунок. 3.1. Структура стали 10Х10К3В2МФБР после закалки от 1060°С: (а) оптика; (б, в) ПЭМ

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 3.1 б, в) позволило выявить структуру пакетного мартенсита с шириной мартенситных реек 250 нм и

высокой плотностью дислокаций внутри реек около $3{,}7\times10^{14}$ $м^{-2}$. Были обнаружены частицы размером около 60 нм × 150 нм, а также частицы игольчатой формы размером 20 нм × 150 нм, расположенные в теле реек. Анализ методом микродифракции электронов позволил установить, что это частицы карбида NbC (с гцк решеткой) и цементита Fe_3C (со сложной ромбической решеткой) соответственно. Кроме этого, в структуре выявлено присутствие остаточного аустенита на границах мартенситных реек. На электронограмме, снятой с области реечной границы (отмечено стрелкой на рис. 3.2), обнаружены рефлексы, соответствующие как γ-железу, так и α- железу (рис. 3.2).

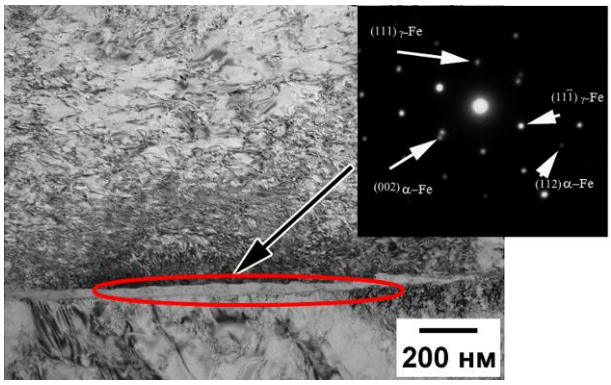


Рисунок 3.2. Микроструктура стали 10Х10К3В2МФБР после нормализации

3.2 Температуры фазовых переходов стали 10Х10К3В2МФБР

На рис. 3.3 представлены калориметрические кривые, полученные методом ДСК анализа при нагревании (рис. 3.3а) и охлаждении (рис. 3.3б) стали после нормализации от 1060°С.

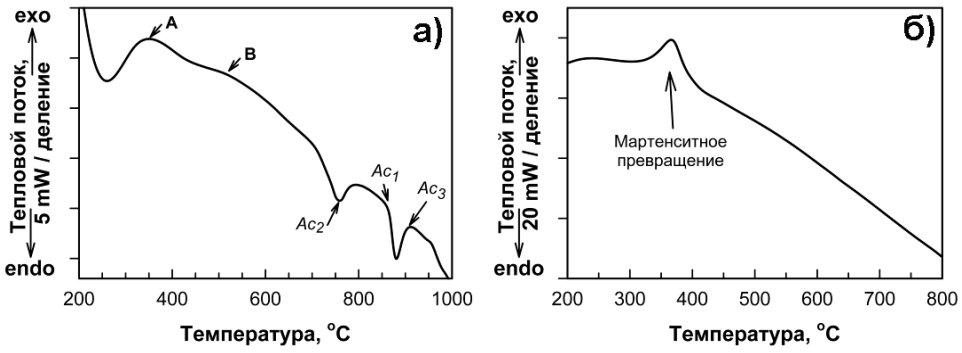


Рисунок 3.3. Калориметрические кривые (ДСК) стали 10Х10К3В2МФБР при нагревании (а) и охлаждении (б)

На кривой (рис. 3.3а) были обнаружено два экзотермических пика при 350 и 520°С (обозначены буквами А и В), которые могут быть связаны с выделением частиц. Ярко выраженный эндотермический пик при температуре около 875°С соответствует трансформации феррита в аустенит. Температура начала данной трансформации Ac_1 стали 10Х10К3В2МФБР составляет приблизительно 865°С, температура окончания Ac_3 - 985°С. При нагревании обнаружен эндотермический пик при температуре 755°С, который является результатом перехода ферромагнитного состояния в парамагнитное. На кривой охлаждения (рис. 3.3б) ярко выраженный экзотермический пик, обусловленный мартенситным превращением, наблюдается ниже температуры 400°С. Температуры начала и конца мартенситного превращения соответствуют 398 и 348°С.

3.3 Влияние температуры отпуска на механические свойства стали 10Х10К3В2МФБР

Отпуск закаленной стали 10Х10К3В2МФБР производился при различных температурах в интервале 300-800°С в течение 3 часов с последующим охлаждением на воздухе. Было исследовано влияние температуры отпуска на твердость, механические свойства на растяжение и ударную вязкость.

Твердость. Из графика зависимости твердости от температуры отпуска (рис. 3.4) видно, что в интервале температур отпуска 300-525°С твердость увеличивается, достигая максимального значения 400 НВ при 525°С. Дальнейшее увеличение температуры отпуска от 525°С-800°С приводит к постепенному уменьшению твердости от 360 до 200 НВ. После отпуска при температурах 750 и 770°С твердость стали составляет 240 и 220 НВ соответственно. На графике присутствует два пика твердости, это точки после отпуска при 350°С и 525°С.

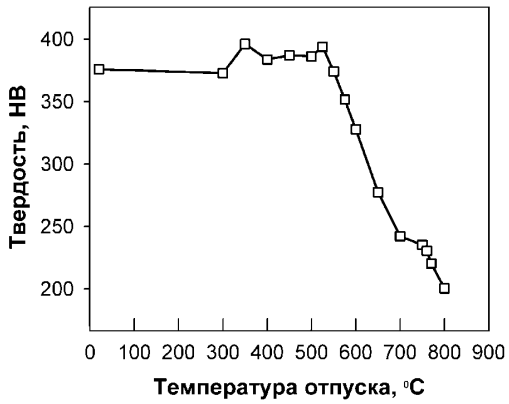


Рисунок 3.4. График зависимости твердости стали 10Х10К3В2МФБР от температуры отпуска

Механические свойства на растяжение. На рис. 3.5а представлены кривые напряжение – деформация при растяжении стали при комнатной температуре после отпуска при различных температурах. На начальной стадии деформации происходит упрочнение до достижения предела прочности. С повышением температуры отпуска коэффициент упрочнения уменьшается, при этом увеличивается степень деформации, соответствующая максимальному напряжению, что связано с увеличением относительного удлинения. При испытании после отпуска в области температур отпуска до 500°С сначала наблюдается увеличение прочностных показателей вплоть до температуры 500°С, после чего наблюдается их снижение, при этом удлинение практически не изменяется. При дальнейшем увеличении температур отпуска происходит снижение прочностных характеристик и увеличение удлинения.

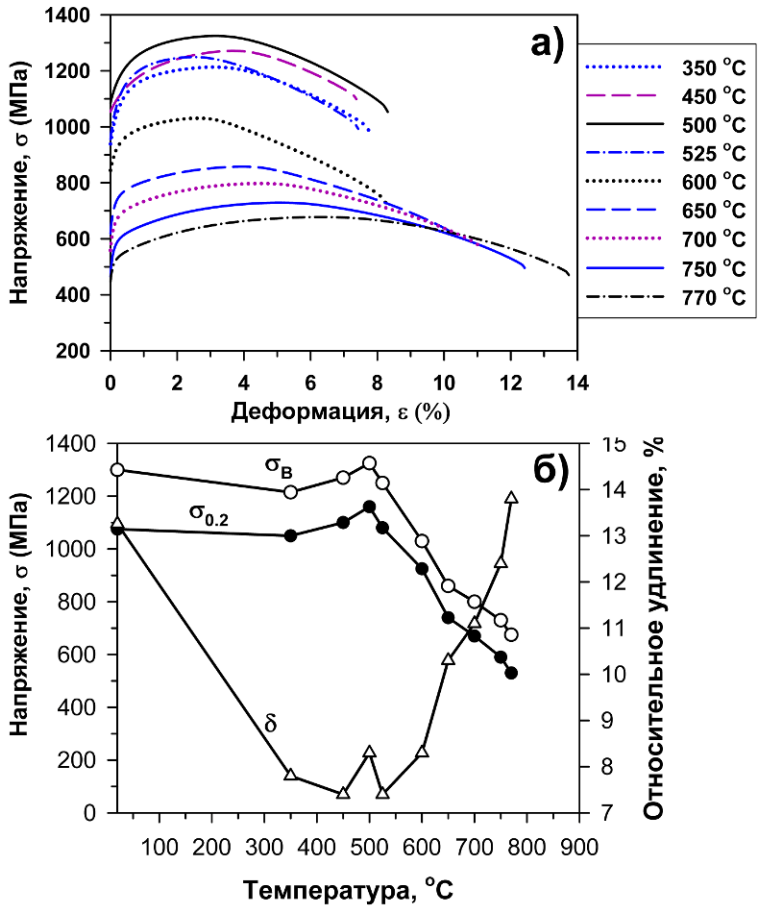


Рисунок 3.5. Зависимость (а) напряжения течения от степени деформации, (б) предела текучести ($\sigma_{0,2}$), предела прочности ($\sigma_в$) и удлинения (δ) стали 10Х10К3В2МФБР от температуры отпуска при испытании на растяжение при комнатной температуре

Основные параметры, характеризующие поведение стали при растяжении после различных температур отпуска представлены в таблице 3.1. Предел прочности $\sigma_В$ при

температуре отпуска 350°С незначительно ниже, чем после нормализации. После отпуска интервале температур 350 - 500°С предел прочности начинает возрастать, и при температуре 500°С достигает своего максимума, в интервале 500-650°С интенсивно снижется с 1325 до 860 МПа, после чего снижается более плавно в интервале 650-770°С с 860 до 680 МПа.

Предел текучести $\sigma_{0,2}$ после отпуска при температуре 350°С практически не отличается от нормализованного состояния. Максимальное значение достигается при температуре отпуска 500°С и составляет 1160 МПа, после чего наблюдается уменьшение предела текучести в интервале 500-770°С с 1160 до 530 МПа. При температуре отпуска 350°С относительное удлинение δ имеет значение значительно меньшее, чем после закалки. Рост начинается с температуры отпуска 650°С вплоть до 770°С.

Таблица 3.1

Механические свойства на растяжение стали 10Х10К3В2МФБР

Температура отпуска, °С	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ,%
20	1075	1300	13
350	1050	1215	7,8
450	1100	1270	7,4
500	1160	1325	8,3
525	1080	1250	7,4
600	925	1030	8,3
650	740	860	10,3
700	670	800	11,1
750	590	730	12,4
770	530	675	13,8

Ударная вязкость. График зависимости ударной вязкости стали 10Х10К3В2МФБР от температуры отпуска после испытания при комнатной температуре представлен на рис. 3.6. После нормализации ударная вязкость очень низкая и составляет 15 Дж/см^2. Отпуск при температурах в интервале 350-525°С не дает повышения ударной вязкости, а даже, наоборот, при отпуске при температуре 525°С наблюдается ее снижение. Начиная с температуры отпуска 650°С отмечается рост ударной вязкости до 30 Дж/см^2. При повышении температуры отпуска с 750 до 770°С наблюдается резкое увеличение ударной вязкости с 80 до 260 Дж/см^2.

На рис. 3.7 представлена фрактография изломов исследуемой стали после испытания образцов после отпуска при температурах 750 и 770°С. Изображения изломов полностью

соответствуют данным, представленным на графике (рис. 3.6). Если для стали, подвергнутой нормализации и отпуску при температуре 750°С характерно наличие широкой зоны нестабильного распространения трещины, в то время как зоны зарождения, стабильного распространения трещины и губ среза занимают небольшую долю, то с повышением температур отпуска доля зоны стабильного распространения трещины увеличивается.

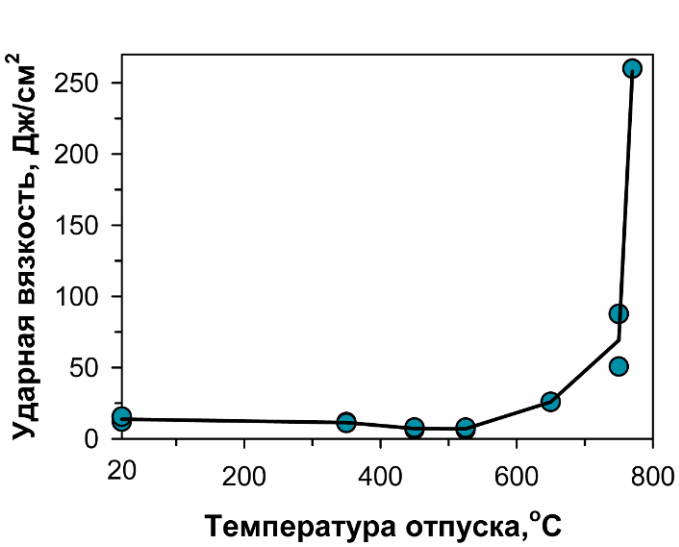


Рисунок 3.6. График зависимости ударной вязкости стали 10Х10К3В2МФБР от температуры отпуска

Для образца, температура отпуска которого составляла 750°С, доля вязкого излома составляет 37,5%. При температуре отпуска 770°С (рис. 3.7 б) доля вязкой составляющей 77,5% (FATT).

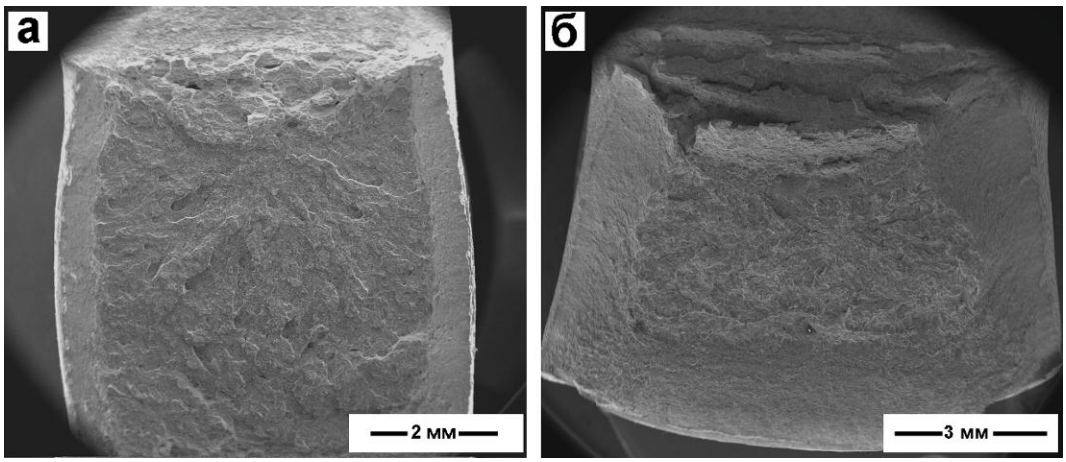


Рисунок 3.7. Структура излома стали 10Х10К3В2МФБР после испытаний при комнатной температуре на ударную вязкость после нормализации и отпуска при температурах: 750°С (а) и 770°С (б)

3.4 Влияние температуры отпуска на структуру и фазовый состав стали 10Х10К3В2МФБР

Анализ механических свойств исследуемой стали указал на то, что изменение температуры отпуска приводит к значительным изменениям механических свойств, что, вероятно, связано со структурными изменениями. На данном этапе необходимо выделить температуры отпуска 525, 750 и 770°С. После отпуска при температуре 525°С наблюдается пик на графиках твердости и показателей свойств на растяжение, а также провал на графике ударной вязкости. А отпуск при температурах 750 и 770°С наиболее предпочтителен с точки зрения финальной термообработки [55, 62, 134], однако остаются не понятны причины различия в показателях ударной вязкости, которые различаются почти на 200 единиц.

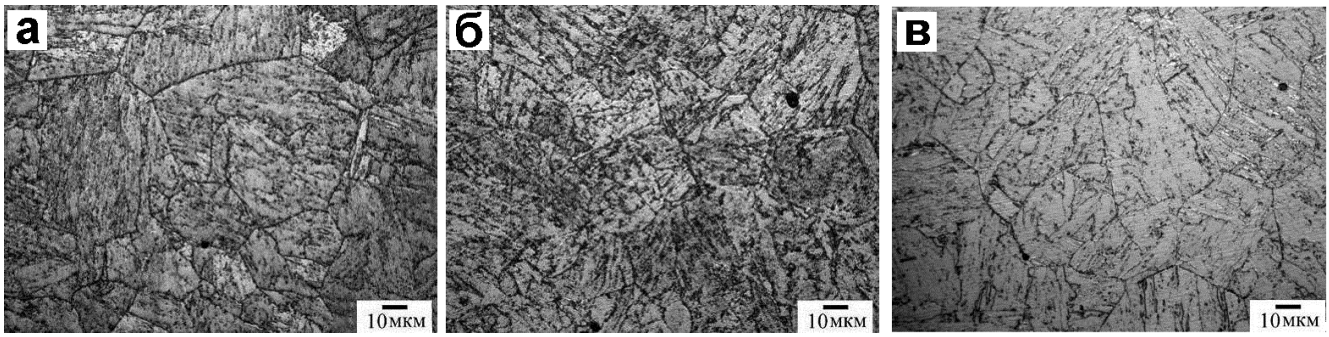


Рисунок 3.8. Структура стали 10Х10К3В2МФБР после закалки от 1060°С и отпуска в течение 3 ч при температуре 525°С (а),750°С (б) и 770°С (в)

Металлографический анализ структуры показал, что операция отпуска стали привела к образованию структуры отпущенного троостомартенсита. Увеличение температуры отпуска не влияет на размер исходных аустенитных зерен (ИАЗ), который, как и после закалки, составляет около 35 мкм (рис.3.8).

На рис. 3.9 представлены фотографии структуры стали после отпуска при температуре 350°С. Установлено, что в структуре присутствуют мелкие частицы NbC (с гцк решеткой), размером около 20 нм, имеющие сферическую форму. Идентификация вытянутых (игольчатых) частиц, длина которых около 100 нм, а ширина около 20 нм, показала, что это частицы карбида M_2C (с ромбической решеткой), обогащенные вольфрамом, железом и хромом (рис.3.9в). Плотность дислокаций составляет $3{,}6\times10^{14}$ м$^{-2}$, а ширина мартенситных реек 250 нм.

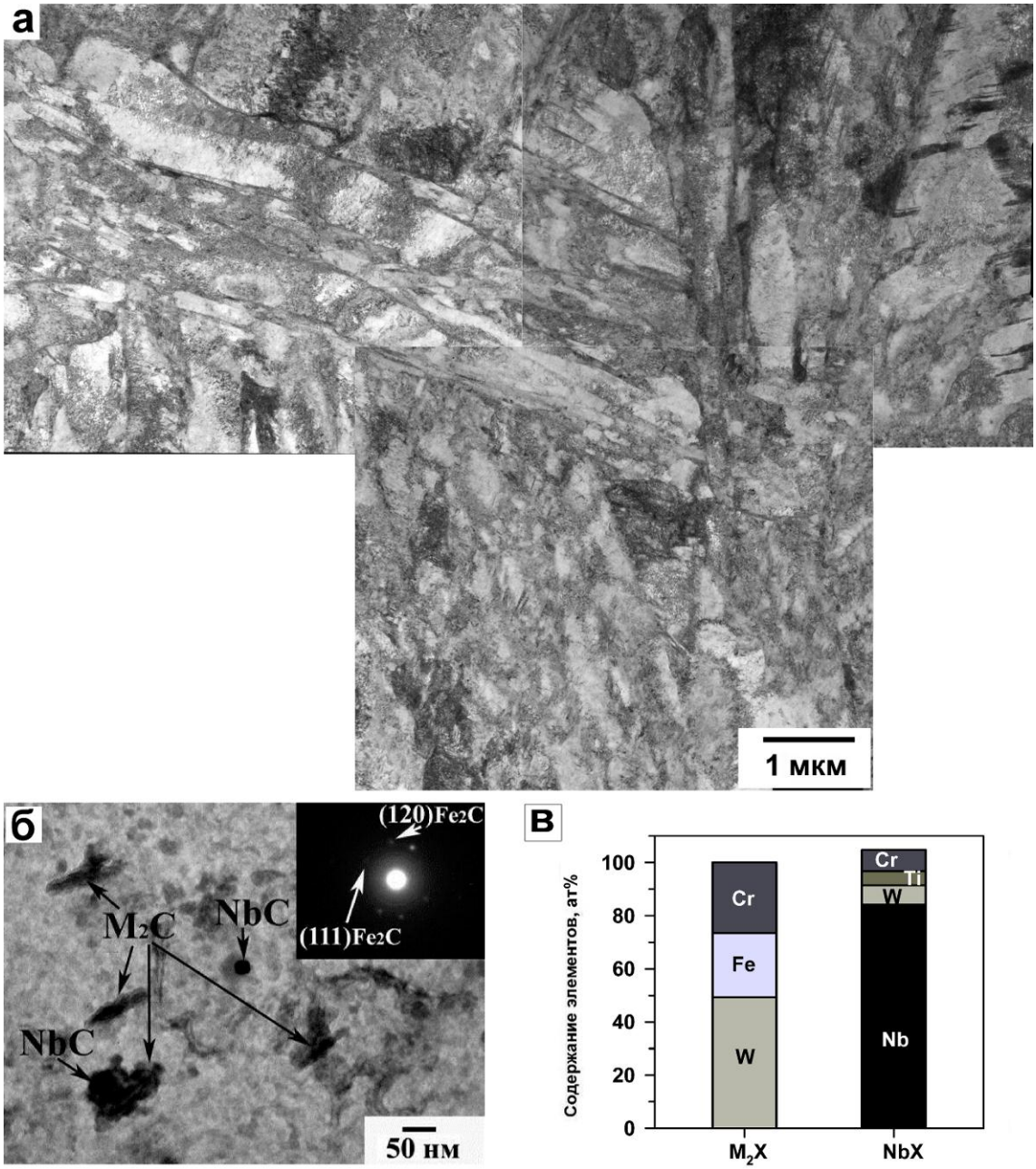


Рисунок 3.9. Микроструктура стали 10Х10К3В2МФБР после отпуска при температуре 350°С: (а) фольга, (б) реплика, (в) химический состав частиц

Микроструктура стали после отпуска при температуре 525°С представлена на рис. 3.10. Плотность дислокаций равна $3{,}5\times10^{14}$ м$^{-2}$ и ширина мартенситных реек 260 нм. На рис. 3.10б видно, что по границам исходных аустенитных зерен выделяется тонкая карбидная пленка. С помощью метода микродифракции было установлено, что это пленка карбида $M_{23}C_6$. Также в структуре присутствуют сферические частицы NbC размером около 30 нм. При этом частиц M_2C уже обнаружено не было, что позволяет говорить о том, что они заменены в структуре на пленочный карбид $M_{23}C_6$. Типичный химический состав частиц после отпуска при 525°С представлен на рис. 3.10г.

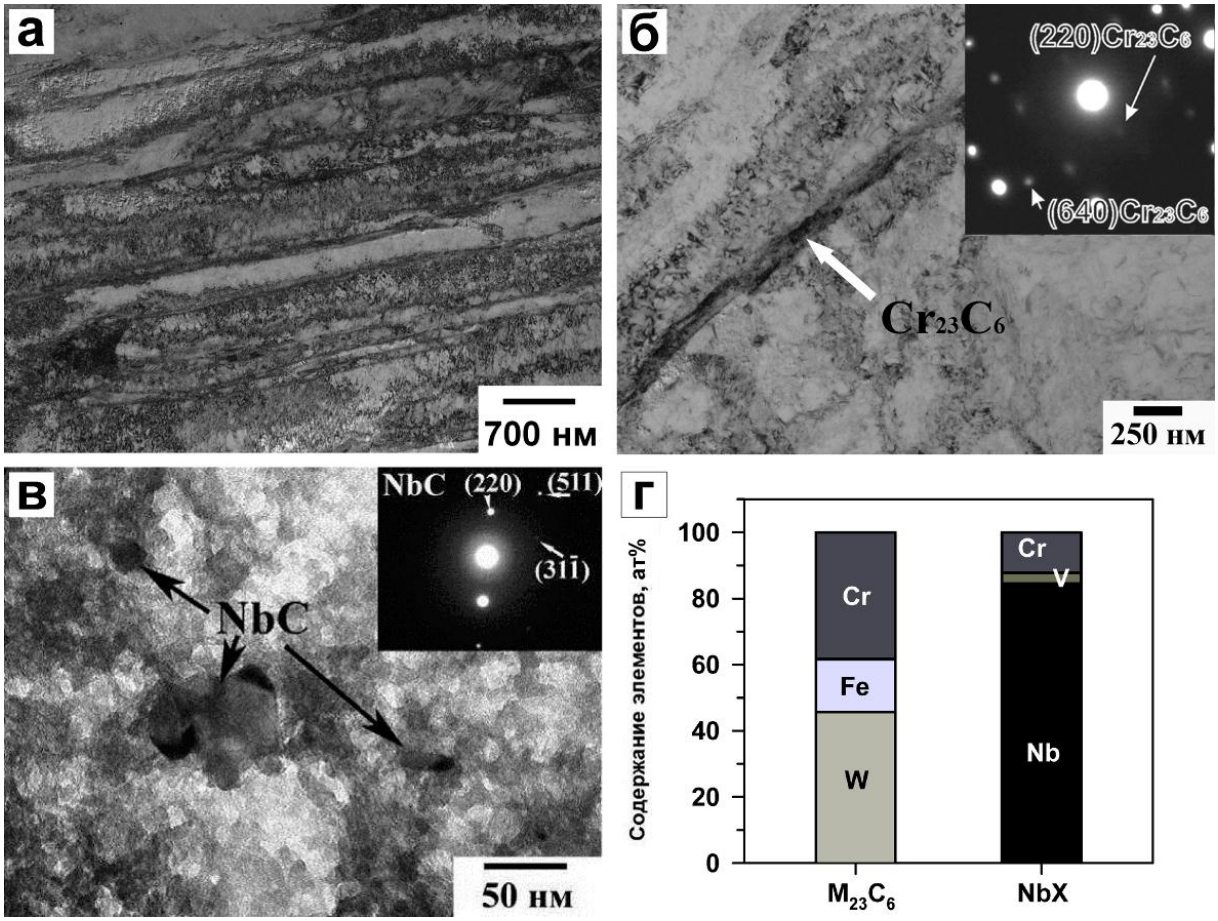


Рисунок 3.10. Микроструктура стали 10Х10К3В2МФБР после отпуска при температуре 525°С (а, б, в) фольга, (г) химический состав частиц

Отпуск стали при температуре 650°С приводит к уменьшению плотности дислокаций до $2{,}4\times10^{14}$ м$^{-2}$, ширина реек составляет 250 нм. После отпуска при этой температуре на границах реек и зерен выделяются уже округлые и продолговатые частицы $M_{23}C_6$, имеющие размер в среднем около 50 нм.

Микроструктура стали после отпуска при 750°С представлена на рис. 3.11. Плотность дислокаций составляет $2{,}1\times10^{14}$ м$^{-2}$, ширина мартенситных реек увеличивается до 360 нм. По границам реек и исходных аустенитных зерен расположены карбиды $M_{23}C_6$, со средним размером 55 нм. Частицы также имеют округлую или продолговатую форму. Необходимо отметить, что при данной температуре отпуска пленка по границам не образуется, однако имеющиеся карбиды образуют плотную цепочку по границам реек. Границы реек усыпаны карбидами $M_{23}C_6$, при этом отношение суммарной длины границ к суммарной протяженности карбидов по границам составляет 85%. В структуре также присутствуют частицы NbC.

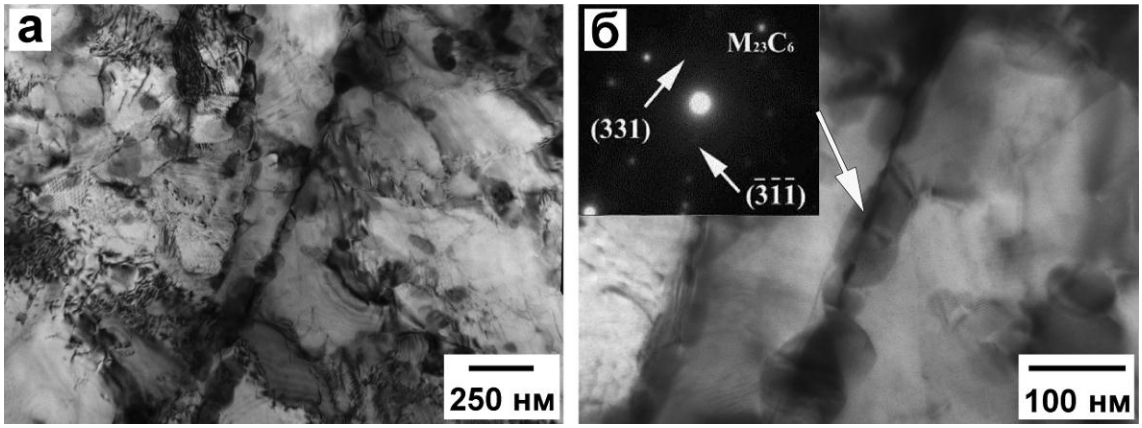


Рисунок 3.11. Микроструктура стали 10Х10К3В2МФБР после отпуска при температуре 750°С (а) фольга, (б) фольга с микродифрацией частиц

Увеличение температуры отпуска до 770°С приводит к увеличению размера мартенситных реек до 380 нм и уменьшению плотности дислокаций до $1{,}7\times10^{14}$ м$^{-2}$. Выделение карбидов $M_{23}C_6$ происходит по границам мартенситных реек. Размер частиц округлой и продолговатой формы составляет 60 нм. Карбиды принимают глобулярный вид при температуре отпуска 770°С относительно меньших температур отпуска. Несмотря на сохранение цепочек карбидов, доля протяженности границ, на которой располагаются карбиды $M_{23}C_6$, составляет всего 55%. Карбиды обогащены хромом, железом, вольфрамом, молибденом, а также в некоторых карбидах обнаружено содержание бора (рис. 3.12д). В структуре обнаружены сферические частицы карбидов NbC диаметром 30 нм. Так же стоит отметить, что обогащенные ванадием частицы M(C,N) очень ограничено представлены в структуре после отпуска, их было найдено всего около 1% от всех частиц, проанализированных в ходе изучения структуры на репликах с помощью просвечивающего электронного микроскопа (всего 5 частиц из 500 проанализированных). Были обнаружены мелкие частицы обогащенные вольфрамом, это карбиды M_6C со средним размером около 25 нм. Частиц фазы Лавеса не было обнаружено.

Дополнительное изучение структуры после температуры отпуска 770°С проводились с помощью растрового электронного микроскопа, используя метод обратно-рассеянных электронов (BSE), вторичных электронов (SE) и дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD). Кроме того была получена карта распределения микронапряжений (Kernel average misorientation), позволяющая оценить внутренние микронапряжения в структуре.

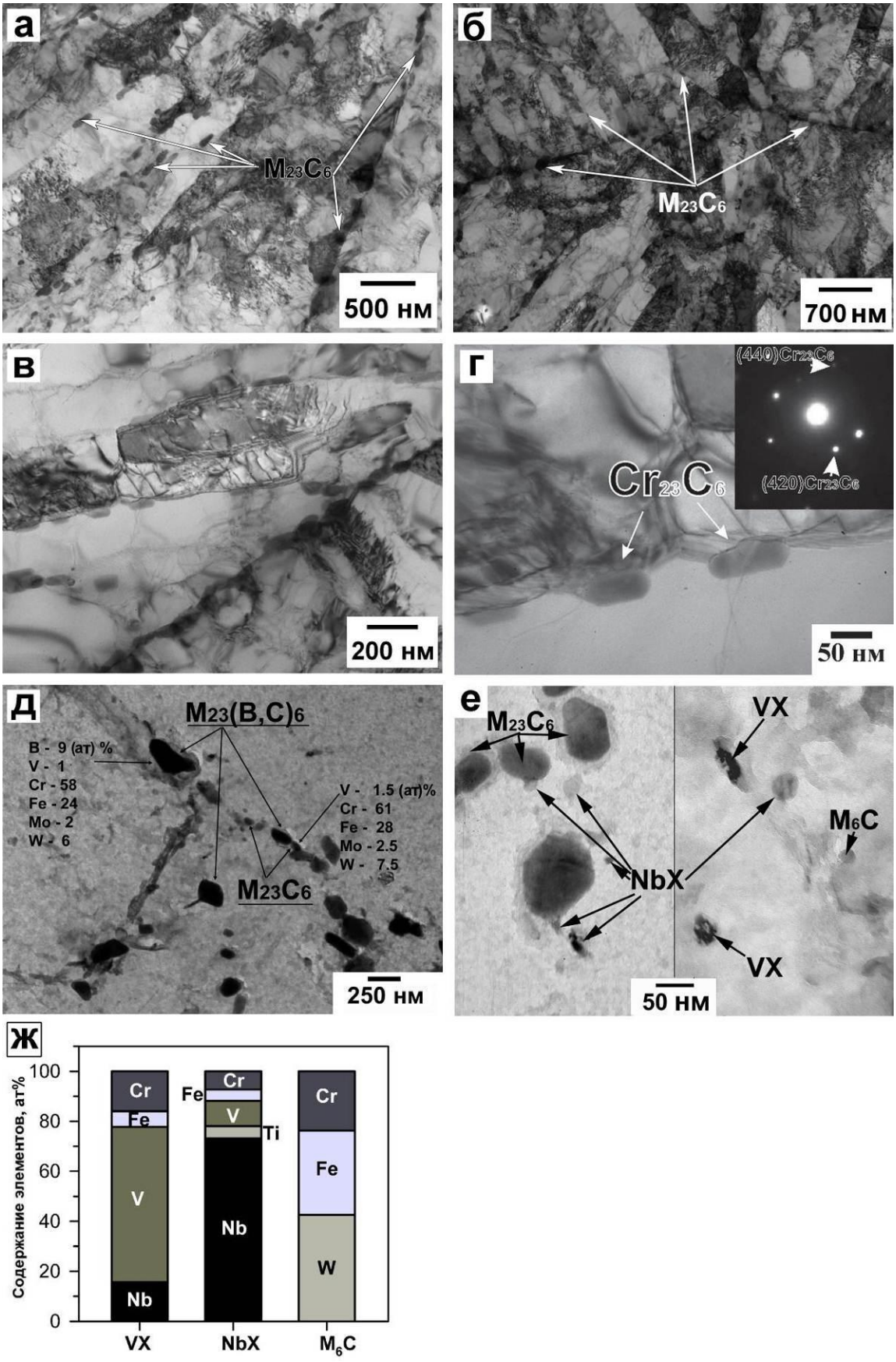


Рисунок 3.12. Микроструктура стали 10Х10К3В2МФБР после отпуска при температуре 770°С (а-г) фольга; (д, е) реплика, (ж) химический состав частиц

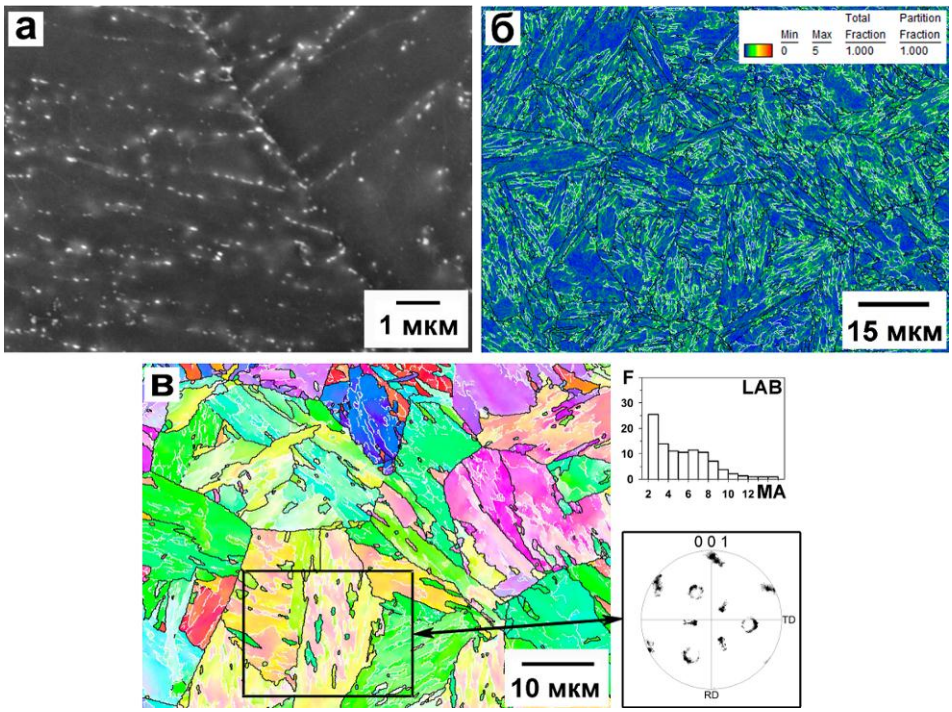


Рисунок 3.13. Микроструктура стали 10Х10К3В2МФБР после отпуска при температуре 770°С: (а) РЭМ; (б) картина микронапряжений, (в) EBSD картина, полюсная фигура {001}, полученная с области, выделенной прямоугльником, и гистограмма распределения МУГ по углу разориентировки

В результате исследования структуры после отпуска при 770°С было подтверждено выделение карбидов $M_{23}C_6$ по границам ИАЗ, блоков и реек, при этом видно, что данные карбиды равномерно распределены по всем границам, однако размер карбидов по ИАЗ немного превосходит размеры карбидов, выделяющихся по рейкам, вероятно это связано с различием в скорости диффузионных процессов (рис.3.13а). Данные, полученные с помощью РЭМ, имеют хорошую согласованность с данными, полученными ПЭМ. EBSD анализ позволил различить большеугловые границы (БУГ) - границы ИАЗ и блоков, а также малоугловые границы (МУГ) - границы реек, которые имеют разориентировку ≥2° (рис.3.13в). Анализ прямой полюсной фигуры показывает, что трансформация аустенита в мартенсит проходит по ориентационным соотношениям Бейна, Курдюмова-Закса и Нишиямы-Вассермана, поскольку наблюдаются типичные «кольца Бейна» [21–25]. На гистограмме распределения МУГ наблюдается два пика, соответствующие 2° и 6°, что свидетельствует о преобладании границ с данной разориентировкой в исследуемой стали после отпуска при температуре 770°С (рис. 3.13в). На карте распределения микронапряжений видно, что распределение микронапряжений неоднородно, и высоконапряженные области около границ чередуются со слабонапряженными

областями внутри них (рис. 3.13б). Это может говорить о том, что сдерживающим фактором для этой стали является стабильность границ, и, следовательно, потеря этой стабильности будет сопровождаться значительным снижением микронапряжений, в результате чего будет происходить возврат структуры.

3.5 Проведение исследований при помощи программы Thermo-Calc

Большой интерес представляет проведение теоретического исследования фазового состава стали методом математического моделирования с помощью программы Thermo-Calc [138]. Применение этой программы в исследовании позволило определить фазовый состав, мольную долю и состав фаз, выделяющихся в процессе температурного воздействия.

Целью моделирования не было предсказание фазового состава, данная программа использовалась, как вспомогательный инструмент, поэтому на стадии изучения влияния температуры отпуска все необнаруженные при исследовании ПЭМ фазы были исключены и не учитывались в расчетах. Поскольку данная программа делает расчеты для стабильных состояний материалов, к коим исследуемый материал не относится, то для выявления метастабильных фаз и применялся известный подход по блокированию фаз [138]. Из наиболее известных примеров можно привести блокирование Z-фазы, которая, в большинстве случаев, образуется в результате трансформации карбонитридов VX. Таким образом, VX является метастабильной фазой, однако, учитывая, что трансформация может происходить при времени выдержки ≥2000ч, то данный подход весьма оправдан.

Моделирование велось с использованием фаз: BCC, FCC, LAVES_PHASE, M23C6, в результате программой Thermo-Calc предсказано наличие следующих фаз: BCC_A2#1, FCC_A1#1 (обогащенную V), FCC_A1#2 (обогащенная Nb), FCC_A1#3 (обогащенная Ti), LAVES_PHASE_C14#1, M23C6#1 и M23C6#2. На рис. 3.14 представлена зависимость мольной доли частиц в стали от 10Х10К3В2МФБР, рассчитанной в Thermo-Calc, в зависимости от температуры. На графиках видно как меняется доля частиц с повышением температуры. Таким образом, программа практически точно описывает наличие фаз, которые наблюдаются в структуре исследуемого материала.

Однако существует ряд особенностей. Что касается фазы Лавеса, которую мы не наблюдаем ни при одной температуре отпуска, то ее сохранение в составе при моделировании является отчасти нелогичным в данном случае, тем не менее, как известно в отличие от Z-фазы, фаза Лавеса выделяется уже после непродолжительного времени выдержки. Таким образом, оставляя ее составе, мы можем использовать полученные данные и в условиях ползучести. Тем

самым полученные данные являются более универсальными и могут описывать и состояние отпуска и кратковременной ползучести. При блокировании фазы Лавеса в составе появляется карбид M6C, обогащенный W, что имеет хорошую корреляцию с фазовым составом после отпуска при температуре 770°C. В данной стали пониженное содержание N, относительно сталей аналогов. Основная цель этого снижения была не допустить выделения крупных частиц BN, которые и не были обнаружены. В результате снижения в составе N, как при исследовании ПЭМ (всего 1%), так и при моделировании при температуре 770°C практически полностью отсутствуют карбонитриды VX, что говорит о хорошей согласованности результатов. В нашем случае отсутствие/малая доля VX может предотвратить появление Z-фазы, которая может стать причиной ускорения возврата структуры исследуемой стали [66].

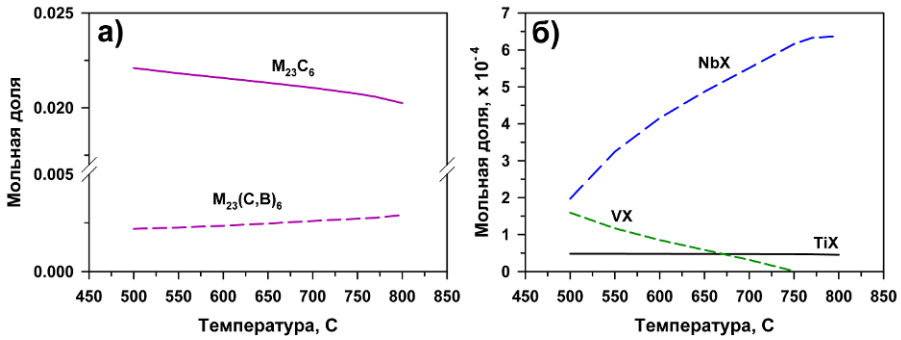


Рисунок 3.14. Зависимость мольной доли частиц в стали 10Х10К3В2МФБР, рассчитанной в Thermo-Calc, в зависимости от температуры

Основной же особенностью полученных результатов является наличие двух фаз карбидов $M_{23}C_6$, одна из которых в своем составе содержит бор, а вторая в составе бора не имеет $M_{23}C_6$ и $M_{23}(B{\cdot}C)_6$ (содержание бора: 0.001% (масс.) и 3.5% (масс.), соответственно, при температуре 770°C) (рис.3.14а). Основной целью легирования B (0,008% вес.) являлось его введение в состав карбидов $M_{23}C_6$, поскольку бор в составе карбидов приводит к их высокой устойчивости к укрупнению. Таким образом, прогнозирование наличия двух типов карбидов $M_{23}C_6$ и отсутствие фазы BN свидетельствует об успешном подборе состава стали, хотя с полной уверенностью об этом можно говорить только после исследования основных свойств исследуемой стали.

Что касается объемной доли фаз, то при температуре 650°C суммарная объемная доля карбидов $M_{23}C_6$ составляет 0,0213; карбонитридов MX = 0,0004; фазы Лавеса = 0,0183. При температуре 770°C объемная доля для $M_{23}C_6$ составляет 0,0205; карбонитридов MX = 0,0006.

3.6 Процессы, протекающие при отпуске стали 10Х10К3В2МФБР

Исходя из полученных в результате исследования данных, было решено для экспериментальной стали выбрать термообработку, состоящую из нормализации при температуре 1060°С и температуры отпуска 770°С.

Выбор обусловлен оптимальным набором свойств: твердость 220 НВ, $\sigma_{0,2}$=530 МПа; σ_B=675 МПа, относительное удлинение δ=14%; ударная вязкость KCV=260 Дж/см^2.

Выделение карбидов $M_{23}C_6$ округлой формы по границам исходных аустенитных зерен и мартенситных реек при высокотемпературном отпуске укрепляет границы, что увеличивает показатель ударной вязкости.

Было выявлено, что в процессе отпуска в структуре исследуемой экспериментальной жаропрочной стали мартенситного класса 10Х10К3В2МФБР происходят следующие процессы:

1. распад остаточного аустенита;

2. распад мартенсита, о чем свидетельствует появление карбидов, которые в свою очередь обеспечивают дисперсионное твердение исследуемой стали;

3. выделение частиц вторых фаз.

Во-первых, выделяются мелкие карбиды сферической формы NbC в интервале температур отпуска 350-525°С.

Во-вторых, образуется карбидная фаза $M_{23}C_6$, причем в зависимости от температуры отпуска происходит изменение морфологии выделений. Так, после отпуска при температуре 525°С образуется тонкая карбидная пленка $M_{23}C_6$ по границам. Выделение карбидной пленки по границам зерен, а также частиц NbC и M_2C внутри мартенситных реек в интервале температур отпуска 350-525°С обеспечивает твердость стали большую, чем при закалке, но при этом ударная вязкость становится ниже, чем у закаленного материала. Так же наблюдается увеличение предела прочности и предела текучести стали после отпуска в интервале температур 350-525°С. Выделение тонкой карбидной пленки при температуре 525°С по границам является причиной наличия необратимой отпускной хрупкости в исследуемой стали.

При температуре выше 750°С по границам исходных аустенитных зерен и реек выделяются карбиды (55 нм) округлой формы типа $M_{23}C_6$, которые преимущественно образуют цепочки и доля заполненной длины границ составляет 85%. Дальнейшее увеличение температуры отпуска до 770°С приводит к незначительному увеличению размеров карбидов до 60 нм, при этом частицы глобулярные и однородно распределены по границам зерен и реек, доля заполненной длины границ сокращается до 55%. Как было показано с помощью теоретического расчета фазового состава стали с помощью программы Thermo-Calc, в

исследуемой стали образуются карбиды двух модификаций – $M_{23}C_6$ и $M_{23}(B{\cdot}C)_6$. Изучение химического состава частиц с помощью энергодисперсионного анализа на ПЭМ позволило подтвердить, что часть карбидов содержит в своем составе бор. Как известно, бор снижает скорость диффузии [83, 85, 87]. Вероятно, укрупнение карбидов, обогащенных бором, происходит с меньшей скоростью. Это приводит к тому, что для образования глобулярных карбидов требуется более высокая температура отпуска, а именно, 770°С. Было предположено, что разница в характере распределения и форме частиц карбидов после отпуска при температурах 750°С и 770°С является причиной значительной разницы в ударной вязкости.

В-четвертых, после отпуска при высоких температурах (770°С) происходит выделение очень мелких частиц M_6C, обогащенных вольфрамом, железом и хромом (Fe_3W_3C).

4. Возврат мартенситной структуры. Происходит уменьшение плотности дислокаций в мартенситных рейках и увеличение ширины реек до 0,38 мкм при 770°С.

Образование и укрупнение карбидов, а также процессы возврата, происходящие при отпуске выше 650°С, приводят к разупрочнению стали: уменьшаются твердость, предел текучести, предел прочности, и увеличивается ударная вязкость.

3.7 Влияние легирующих элементов на структуру и свойства стали 10Х10К3В2МФБР при отпуске

Рассмотрим, как повлияло изменение химического состава экспериментальной стали 10Х10К3В2МФБР на структуру и свойства после отпуска. Для этого проведем сравнительный анализ структуры и свойств исследуемой стали и стали Р92 [13, 136, 141–143]. Данная сталь отличается от стали Р92 дополнительным легированием 3% Co, повышенным содержанием бора 0,008% B, а также пониженным содержанием азота 0,003%N.

Изучение структурных изменений в процессе отпуска показало, что имеются следующие различия в формирующейся в процессе отпуска структуре сталей.

1 Последовательность карбидных реакций. В исследуемой стали фазовые превращения частиц вторых фаз протекают в следующей последовательности: M_3C+MX (после нормализации) $\rightarrow$ M_2C+MX (отпуск 350°С) $\rightarrow$ $M_{23}C_6$+MX (отпуск ≥525°С) $\rightarrow$ $M_{23}C_6$+M_6C+MX (отпуск 770°С). В стали Р92 не было обнаружено образования промежуточного карбида M_2C, а также карбида M_6C, а образование сложного карбида $M_{23}C_6$ происходит через промежуточный карбид M_7C_3 [142].

2 Укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ в стали с модифицированным легированием затруднено, т.е. по сравнению со сталью Р92 образование глобулярных карбидов происходит при более

высокой температуре отпуска. Это приводит к гораздо меньшему размеру карбидов $M_{23}C_6$ после отпуска при 770°С в исследуемой стали (60 нм) по сравнению со сталью Р92 (89 нм) [13]. На изменение скорости укрупнения карбидов в стали 10Х10К3В2МФБР, по-видимому, оказывает влияние много факторов, в том числе и уменьшение скорости диффузии в результате легирования кобальтом и бором. Как известно, бор может входить в состав карбидов, и тем самым влиять на скорость их укрупнения. Кроме того, недавние исследования [46] показывают, что кобальт также замедляет скорость диффузии в стали.

3 Сниженное содержание азота привело к тому, что карбонитриды МХ в стали представлены, в основном, карбонитридами NbX, а доля VX чрезвычайно мала, в отличие от стали Р92, что также подтверждается исследованиями Thermo-Calc.

Исходя из совокупности всех факторов (механические свойства, анализ тонкой структуры) был сделан вывод, что оптимальной температурой отпуска стали 10Х10К3В2МФБР является температура 770°С.

3.8 Краткие выводы по Главе 3

1 На основе экспериментальных результатов изучения влияния температуры отпуска на структуру и механические свойства экспериментальной стали мартенситного класса 10Х10К3В2МФБР определен оптимальный режим ее термической обработки: закалка от 1060°С и отпуск при 770°С в течение 3 часов с последующим охлаждением на воздухе.

2 Установлено, что выбранный режим термообработки обеспечивает формирование в стали 10Х10К3В2МФБР структуры троостита отпуска со средним размером исходного аустенитного зерна 35 мкм. Дисперсионное упрочнение стали обеспечивается частицами вторых фаз, таких как карбиды $M_{23}C_6$ (d=70 нм); карбонитриды МХ (d=30 нм), обогащенные преимущественно ниобием; карбиды M_6C (d=25 нм), обогащенные вольфрамом. Объемная доля δ-феррита в структуре стали составляет около 2%, что не превышает предельно допустимого содержания для теплотехнических сталей.

3 Показано, что повышенное содержание бора в стали оказывает воздействие на трансформацию пленочного карбида $M_{23}C_6$ (выделяемого при 525°С) в глобулярный вплоть до температуры отпуска 770°С, а также сдерживает укрупнение карбидных частиц.

ГЛАВА 4 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СТАЛИ 10Х10К3В2МФБР ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ

В данной главе будет рассмотрено поведение стали 10Х10К3В2МФБР при испытании на ползучесть при температуре 650°С и приложенных напряжениях от 120 до 180 МПа. Будет установлено влияние длительного отжига и ползучести на структурные изменения в стали. Особое внимание будет уделено поведению и структурным изменениям при кратковременной и длительной ползучести, для этого будет изучена эволюция структуры стали в данных условиях. Кроме того, будут установлены причины сверхвысокого сопротивления ползучести исследуемой стали 10Х10К3В2МФБР.

4.1 Поведение стали 10Х10К3В2МФБР при ползучести

Результаты испытания на ползучесть позволяют оценить работоспособность экспериментальной стали в условиях приближенных к реальным при работе ТЭС, поэтому температура испытания, при которой проводились основные испытания на ползучесть, равна 650°С.

На рис. 4.1а представлена зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения для стали 10Х10К3В2МФБР при температуре 650°С. Результат, полученный при данном испытании, является совершенно уникальным, так как ни одна известная сталь данного класса ни в России, ни за рубежом не демонстрирует столь длительного времени до разрушения. Для исследуемой стали время до разрушения при напряжении 120 МПа и температуре 650°С составило 39437ч, в то время как лучшее время для сталей аналогов не превышает 15 000ч [144]. Кроме того, сталь 10Х10К3В2МФБР демонстрирует линейную зависимость приложенного напряжения от времени до разрушения, и перелома на графике не наблюдается (рис.4.1 а) в отличие от 9% Cr-сталей, содержащих 0,05% N [65, 66].

Расчет предела длительной прочности, который является очень важным параметром при проектировании различных конструкций многих отраслей современного машиностроения, для исследуемой стали 10Х10К3В2МФБР производился на базе 10^5 часов с использованием эмпирической зависимости между напряжением и временем до разрушения и параметра Ларсена–Миллера :

$$P_{L-M} = T(\lg \tau_R + 36) \cdot 10^{-3} \quad (4.1)$$

где T это температура испытания (К), τ_R - время до разрушения (ч).

Предел длительной прочности, рассчитанный на основе экспериментальных данных о времени до разрушения при температуре испытания 600, 620 и 650°C и при различных приложенных напряжениях от 200 до 120 МПа (рис. 4.1б), для стали 10Х10К3В2МФБР составляет $\sigma_{10^5}^{650}$ = 114 МПа. Это значение примерно на ~ 50% больше чем для стали Р92 и примерно на ~ 35% больше, чем для стали Р92 с 3%Co [13, 66].

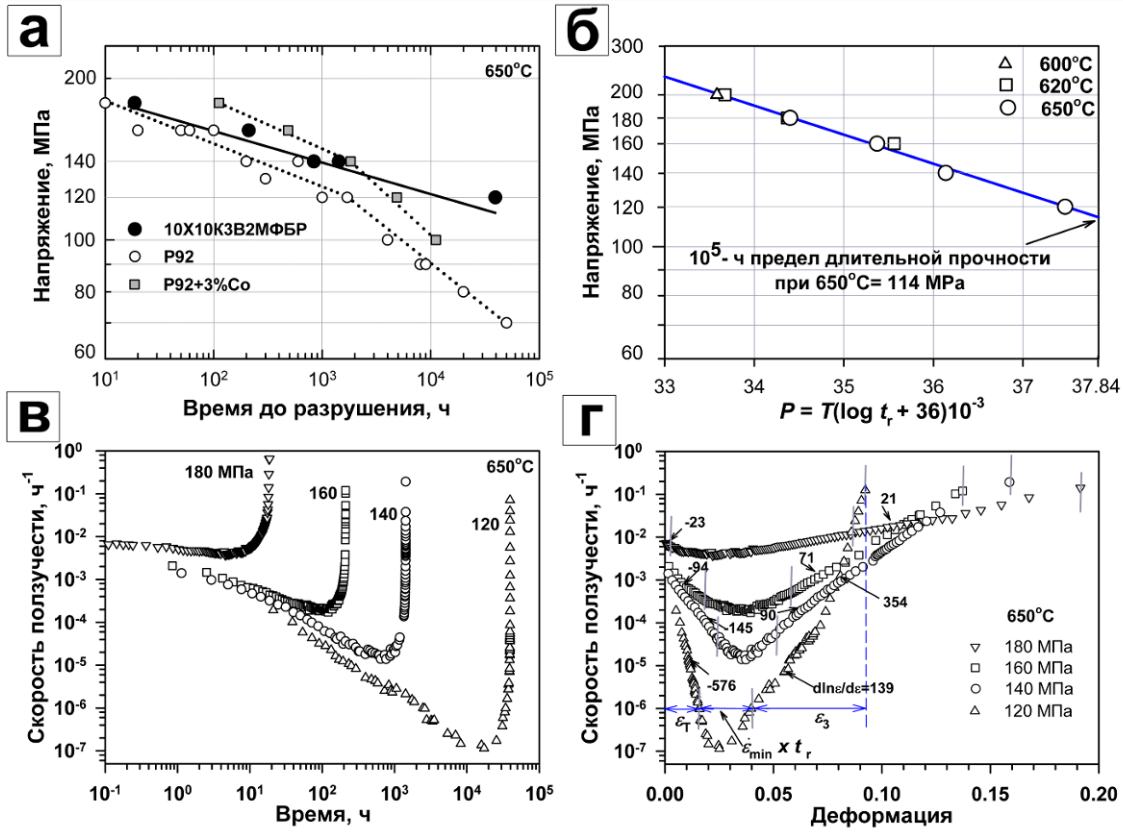


Рисунок 4.1. Зависимости времени до разрушения от приложенного напряжения (а) для стали 10Х10К3В2МФБР в сравнении с данными для стали Р92 [143] и стали Р92, модифицированной 3%Co [66]; и напряжения от параметра Ларсона-Милера (б). Кривые зависимости скорости ползучести от времени (в) и от деформации (г) при приложенных напряжениях от 120 до 180 МПа

Образцы после испытаний на ползучесть при различных приложенных напряжениях в интервале от 180 до 120 МПа и температуре 650°C представлены на рис. 4.2. Тенденция к образованию более вытянутой шейки снижается при снижении приложенного напряжения (рис.4.2). Уменьшение площади поперечного сечения в месте разрыва характерно для высоких приложенных напряжениях (рис. 4.2), в то время как образец после долговременной ползучести при приложенном напряжении 120 МПа характеризуется низкой пластичностью: удлинение составляет примерно 10%, а уменьшение площади поперечного сечения составляет 22,5%.

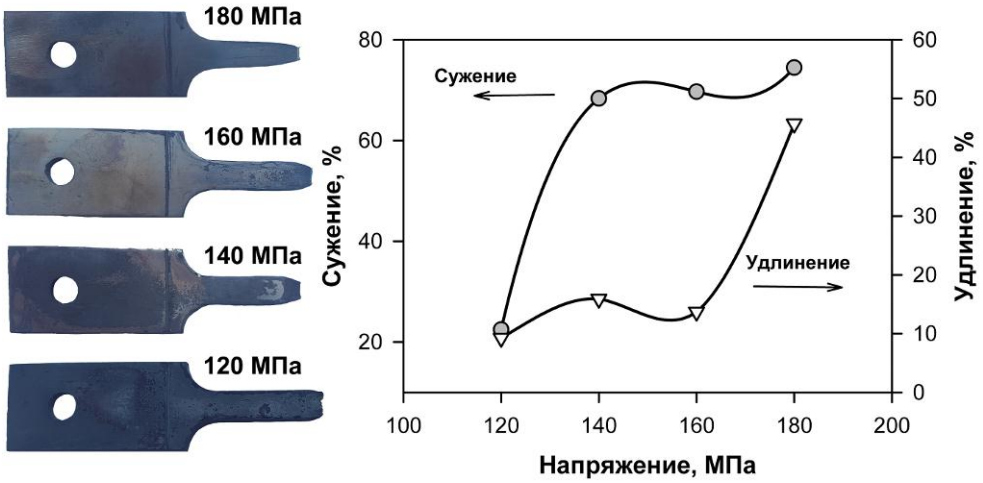


Рисунок 4.2. Разрушенные образцы после испытания при температуре 650°С и различных приложенных напряжениях от 120 до 180 МПа. Зависимость относительного сужения и удлинения от приложенного напряжения

Поведение стали при ползучести описывается графиками зависимости скорости ползучести ($\dot{\varepsilon}$) от времени и от деформации (рис. 4.1в, г). Снижение приложенного напряжения на 20 МПа от 180 до 160, а затем до 140 МПа приводит к уменьшению минимальной скорости ползучести примерно на один порядок (таблица 4.1). В случае же снижения приложенного напряжения от 140 до 120 МПа происходит снижение минимальной скорости ползучести примерно на два порядка (рис. 4.1г)

Таблица 4.1

Параметры стали 10Х10К3В2МФБР после испытании на ползучесть при температуре 650°С

Приложенное напряжение, МПа	Время до разрушения, ч	Минимальная скорость ползучести, $с^{-1}$	$\dot{\varepsilon}_{min}$, $ч^{-1}$	ε, %	ε при минимальной скорости ползучести, %
120	39437	$3{,}2\times10^{-11}$	$1{,}15\times10^{-7}$	9,23	2,51
140	1426	$3{,}9\times10^{-9}$	$1{,}4\times10^{-5}$	15,9	3,5
160	211	$4{,}8\times10^{-8}$	$1{,}9\times10^{-4}$	13,7	3,72
180	18,7	$1{,}03\times10^{-6}$	$3{,}71\times10^{-3}$	45,7	2,2

Снижение скорости ползучести при увеличении деформации характеризуется параметром $d\ln\dot{\varepsilon}/d\varepsilon$ (рис.4.1г) согласуется с соотношением [82]:

$$\dot{\varepsilon} \sim A\exp(b\varepsilon) \qquad (4.2)$$

Использование данных по наклону согласно Abe [82] позволяет оценивать вклад различных факторов в сопротивление ползучести, таких как: структурный фактор,

порообразование при ползучести и локализация деформации. Абсолютное значение этого параметра на третичной стадии увеличивается от 21 до 90 с уменьшением приложенного напряжения от 180 до 140 МПа и становится равным 139 при 120 МПа (рис. 4.1г). Особенностью третичной ползучести при низком напряжении является наличие двух стадий с отличающимися параметрами наклона. Быстрое увеличение скорости ползучести происходит на второй стадии третичной ползучести, где параметр увеличивается в 2,5 раза и составляет 354.

Согласно методике [145] на кривых ползучести можно точно определить три стадии: переходная стадия ползучести (ε_T), установившаяся стадия ползучести ($\dot{\varepsilon}_{\min} \times t_r$, где t_r - время до разрушения) и третичная стадия ползучести (ε_3) (рис.4.3).

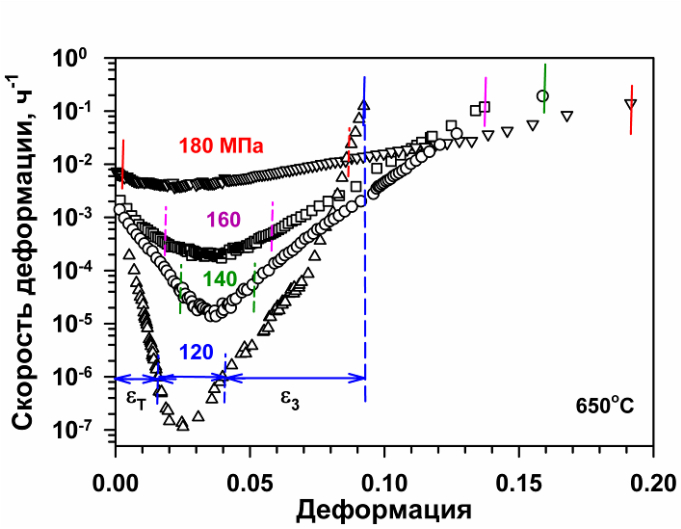


Рисунок 4.3. График зависимости скорости деформации от деформации при ползучести с выделенными переходной, установившейся и третичной стадии ползучести в стали 10Х10К3В2МФБР для различных приложенных напряжений при температуре испытания 650°С

Переходная стадия ползучести. На переходной стадии ползучести снижение скорости деформации характеризуется скоростью затухания переходной ползучести r', которая оценивалась с использованием соотношения Гарофало [146, 147]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_T[1 - \exp(-r' \times t)] + \dot{\varepsilon}_s \cdot t, \qquad (4.3)$$

где ε - деформация, ε_0 - деформация при нагружении, $\dot{\varepsilon}_s$ - скорость деформации на установившейся стадии, которая может быть заменена на $\dot{\varepsilon}_{\min}$ [147], и t - время. Параметр r' оценивается графически, как наклон графика зависимости параметра $\ln(1-\Delta/\varepsilon_T)$ от времени, где Δ это компонент переходной ползучести ($\Delta = \varepsilon - \varepsilon_0 - \dot{\varepsilon}_{\min} \times t_r$), t_r - время до разрушения [147]. Параметр r' снижается при уменьшении приложенного напряжения (таблица 4.2), что

может свидетельствовать о более медленных процессах перестройки решеточных дислокаций на переходной стадии ползучести при малом напряжении.

Таблица 4.2

Параметры, описывающие поведение исследуемой стали в условиях ползучести с различным напряжением

Напряжение, МПа	$\dot{\varepsilon}_{min}$, $ч^{-1}$	t_r, ч	ε_{min}, %	ε_T, %	$\dot{\varepsilon}_{min} \times t_r$, %	ε_3, %	r', $ч^{-1}$	p, $ч^{-1}$
120	$1{,}15\times10^{-7}$	39437	2,51	1,58	2,52	5,2	0,000194	0,000151
140	$1{,}4\times10^{-5}$	1426	3,5	2,19	3,14	10,55	0,005	0,01
160	$1{,}9\times10^{-4}$	211	3,72	1,31	4,69	10,04	0,0297	0,0679
180	$3{,}71\times10^{-3}$	18,7	2,2	-	8,78	36,92	-	1,22

Кажущаяся установившаяся стадия ползучести. Для исследуемой стали характерно наличие минимальной скорости ползучести $\dot{\varepsilon}_{min}$ вместо установившейся стадии, что типично для мартенситных сталей. Снижение приложенного напряжения от 180 до 120 МПа сопровождается следующими изменениями: 1) продолжительность установившейся стадии сокращается с ~8% при 180 МПа до ~2,5% при 120 МПа, что коррелирует со снижением удлинения; 2) минимальная скорость ползучести снижается с примерно 10^{-3} до 10^{-7} $ч^{-1}$; 3) деформация, при которой достигается минимальная скорость ползучести, возрастает с 2,2% до 3,5% при кратковременной ползучести, в то время как при долговременной ползучести она снижается до 2,5% при 120 МПа.

Зависимость между минимальной скоростью ползучести и приложенным напряжением подчиняется степенному закону [2, 148]:

$$\dot{\varepsilon}_{min} = A\sigma^{n^*} \tag{4.4}$$

где A - константа, σ - напряжение, n^* - кажущийся показатель степени. На рис. 4.4 представлена зависимость минимальной скорости ползучести от напряжения в двойных логарифмических координатах.

Показатель степени n^*=25 значительно превышает таковой для обычной стали P92 [74] и модифицированной стали P92 с 3% Co [66]. Показатель степени имеет тенденцию к увеличению с уменьшением напряжения (рис. 4.4), что может свидетельствовать о наличии порогового напряжения [149]. Поэтому поведение ползучести может быть описано следующим соотношением:

$$\dot{\varepsilon}_{min} = A(\sigma - \sigma_{th})^n \tag{4.5}$$

где σ_{th} - пороговое напряжение, n – истинный показатель степени. Оценка порогового напряжения по следующему методу [150, 151] показала, что показатель равен 5,5, поскольку это значение дает наилучшее линейное совпадение с экспериментальными данными $\dot{\varepsilon}_{\min}^{1/n}$, нанесенными по отношению к напряжению σ, в двойных линейных координатах (рис. 4.5).

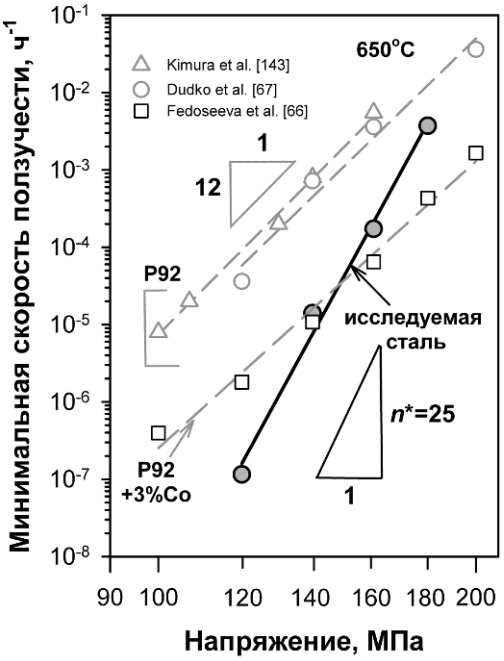


Рисунок 4.4. Зависимость минимальной скорости ползучести от приложенного напряжения для исследуемой стали 10Х10К3В2МФБР, стали Р92 [67, 143] и стали Р92 + 3%Co [66]

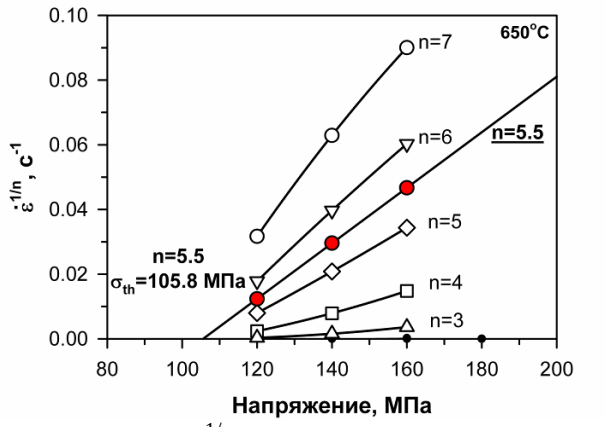


Рисунок 4.5. Зависимость параметра $\dot{\varepsilon}^{1/n}$ от напряжения при температуре 650°C. Линейная аппроксимация для определения пороговых напряжений: при n = 3 и 4 и 5 - точки образуют вогнутые кривые; при n = 5.5 точки соответствуют прямой; при n = 6 и 7 точки образуют выпуклые кривые

Экстраполяция этой прямой до точки, соответствующей нулевой скорости ползучести, дает значение порогового напряжения примерно 106 МПа. Это пороговое значение на 20% больше, чем для стали Р92 [74].

Время до разрушения обратно пропорционально уменьшению минимальной скорости ползучести, исходя из графика (рис.4.6), полученного в соответствии с соотношением Монкмана-Гранта [152] :

$$t_r = (c'/\dot{\varepsilon}_{\min})^{m'} \tag{4.6}$$

где c' и m' - постоянные. Из графика видно, что при всех напряжениях примерно до 40000 ч отношение Монкмана-Гранта линейно. Однако экспериментальные данные отклоняются вниз от линии при значении $m' = 1$, что означает $m' < 1$. Это означает, что при 10-кратном уменьшением минимальной скорости ползучести время до разрушения не увеличивается в 10 раз. При температуре 650°С расчетный коэффициент $m' = 0{,}69$ и $c' = 0{,}5$.

Рисунок 4.6. Зависимость времени до разрушения от минимальной скорости ползучести для стали 10Х10К3В2МФБР

Третичная стадия ползучести. Поведение исследуемой стали на третичной стадии значительно отличается при высоких (≥ 140 МПа) и низких (120 МПа) напряжениях. Скорость ускорения третичной ползучести со временем *p* оценивается соотношением [145, 153]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_T[1 - \exp(-r' \cdot t)] + \dot{\varepsilon}_s \cdot t + \varepsilon_3 \exp[p(t - t_r)], \tag{4.7}$$

где ε_3 - деформация на третичной стадии. Значение параметра p определялись графически, как наклон графика зависимости параметра $\ln(\Delta/\varepsilon_3)$ от (t-t_t), где Δ - компонент третичной стадии ползучести ($\Delta = \varepsilon - \varepsilon_0 - \varepsilon_T - \dot{\varepsilon}_{\min} \times t_r$), t_t - время начала третичной стадии ползучести [145].

Скорость ускорения третичной ползучести значительно уменьшается примерно на 2 порядка при понижении напряжения испытания от 140 до 120 МПа, тогда как при более высоких напряжениях она уменьшается на 1 порядок с уменьшением напряжения на 20 МПа (таблица 4.1). Это может свидетельствовать о значительно более медленных процессах возврата при низком напряжении.

4.2 Изменение структуры после испытания на ползучесть при температуре 650°С и приложенных напряжениях 180-120МПа

Микроструктурные изменения в стали 10Х10К3В2МФБР изучались в рабочей и захватной частях образцов после разрушения при приложенном напряжении от 180 до 120 МПа и температуре 650°С.

Длительный отжиг при температуре 650°С не приводит к значительному изменению ширины реек и плотности дислокаций до 10^4 ч; а после отжига в течение 39437 ч (таблица 4.3) ширина реек увеличивается на 61%, а плотность дислокаций снижается примерно в 4 раза относительно исходных показателей. После 1426 ч (время отжига соответствует времени до разрушения при напряжении 140 МПа) ширина реек составляет 510 нм, а плотность дислокаций равна $1{,}1\times10^{14}$ м$^{-2}$, в то время как после времени отжига~4×10^4 ч (120 МПа) ширина реек равна 614 нм, а плотность дислокаций ~$0{,}43\times10^{-4}$ м$^{-2}$. Отжиг менее 1426 ч не приводит к значительным изменениям структурных параметров. Реечная структура после длительного отжига полностью сохраняется и образования субзеренной структуры не наблюдается.

Структура троостита отпуска, полученная после термообработки, демонстрирует высокую стабильность и при испытании на ползучесть при всех приложенных напряжениях. На EBSD картинах и РЭМ фотографиях (рис.4.7) отчетливо видно, что реечная структура сохраняется: как после кратковременной ползучести, так и после долговременной ползучести. Однако при высоких напряжениях (180 и 160 МПа) наблюдается переориентация кристаллической решетки, что подтверждается размытием «колец Бейна» на полюсных фигурах {001} (рис.4.7) и сопровождается большим снижением среднего значения микронапряжений (рис.4.7) по сравнению с более низким напряжением 140 МПа. Уменьшение микронапряжений в материале происходит главным образом около МУГ (рис.4.7).

Таблица 4.3

Микроструктурные параметры стали 10Х10К3В2МФБР после испытания на ползучесть при температуре 650°С и различных приложенных напряжениях

Структурные параметры		Исходное состояние	180 МПа рабочая / захват	160 МПа рабочая / захват	140 МПа рабочая / захват	120 МПа рабочая / захват
Время, ч		0	18,7	211	1426	39437
Ширина реек, нм		380	700/480	660/480	660/510	861/614
Плотность дислокаций, $\times 10^{14}$ м$^{-2}$		1,7	1,2 / 1,7	0,95 / 1,7	1,0 /1,1	0,20 / 0,43
Средний размер частиц, нм	$M_{23}C_6$	70	70 / 65	80 / 74	100 / 89	120,4 / 96
	фаза Лавеса	—	130 / 135	155 / 135	168 / 162	373,7 / 319
	NbX	30	45 / 37	44 / 37	55 / 52	38,5 / 35
	VX	40	— / —	— / —	— / —	67,1 /58
	M_6C	25	— / —	— / —	— / —	— / —
	Z-фаза	—	— / —	— / —	— / —	120 / —

При ползучести при напряжениях 140 и 120 МПа размытия «колец Бейна» не наблюдается (рис.4.7), что свидетельствует об отсутствии значительной переориентации кристаллической решетки, хотя плотность дислокаций сильно снижается (примерно в 8,5 раза) после испытания при 120 МПа (таблица 4.3).

Исследования с помощью ПЭМ также показали, что, несмотря на приложенное напряжение, сталь демонстрирует сохранение реечной структуры. После испытаний до разрушения, ни при одном из напряжений в исследуемой стали не наблюдается полной трансформации реечной структуры в субзеренную, хотя в структуре и происходят серьезные изменения. Время испытания играет важную роль, поскольку основные процессы при ползучести диффузионные. В интервале напряжений 180-140 МПа каждое снижение напряжения на 20 МПа сопровождается примерно десятикратным увеличением времени до разрушения. Однако при переходе от 140 к 120 МПа время до разрушения увеличивается почти в 30 раз, что обуславливает наибольшие структурные изменения при напряжении 120 МПа. Структура после испытания на ползучесть при этом напряжении характеризуется наибольшим увеличением ширины реек и уменьшением плотности дислокаций (860 нм и $0{,}2\times10^{14}$ м$^{-2}$). Сохранение реечной структуры связано с граничными карбидами $M_{23}C_6$ и частицами фазы Лавеса, которые эффективно сдерживают реечные границы. Освобождение границ от цепочек граничных карбидов наблюдается редко, как и распад некоторых реечных границ.

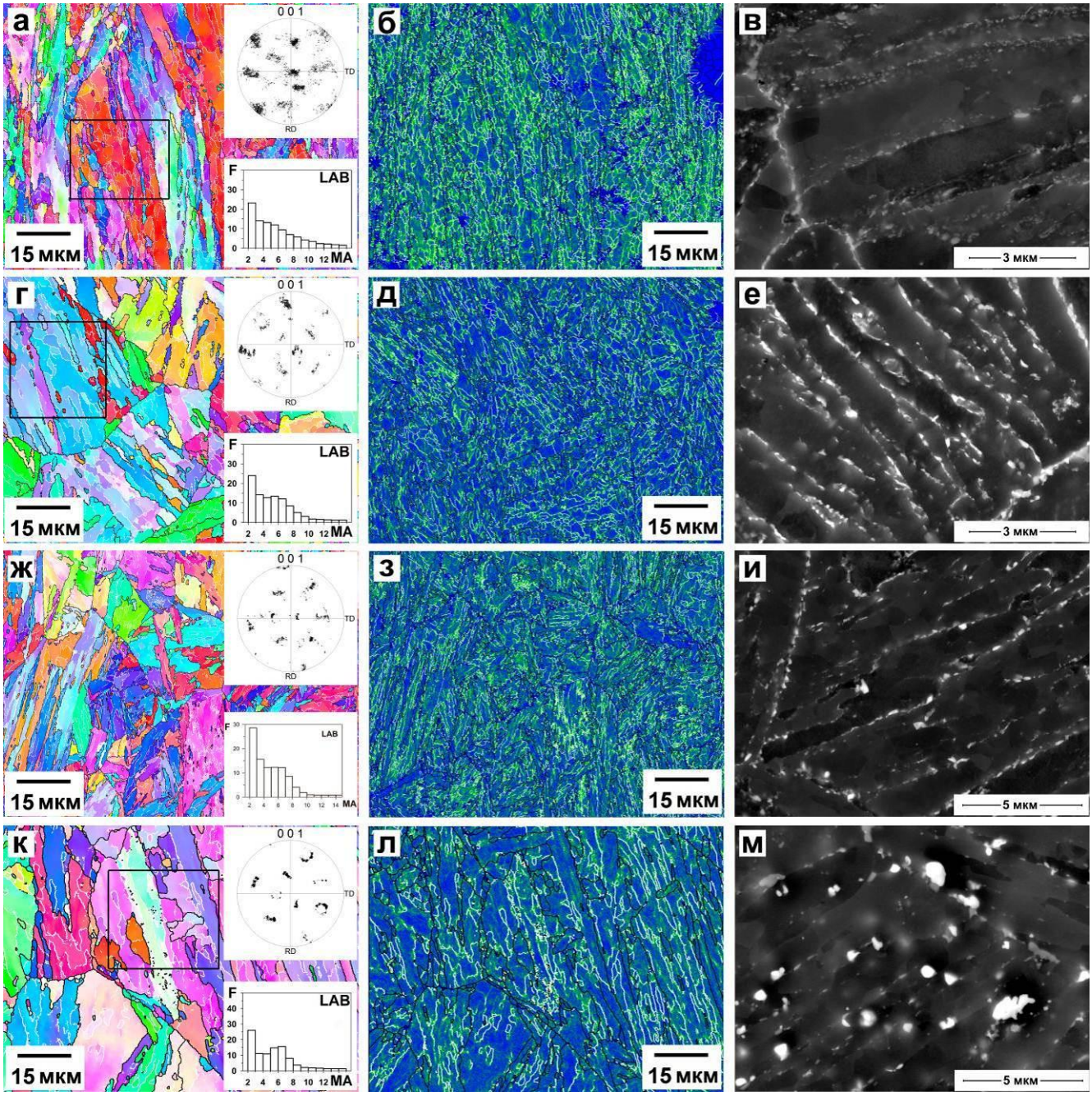


Рисунок 4.7. EBSD картины, полюсные фигуры {001} и распределение разориентировок МУГ (а, г, ж, к), картины микронапряжений (б, д, з, л) и РЭМ изображения (в, е, и, м) для стали 10Х10К3В2МФБР после испытания на ползучесть при 180 МПа (а, б, в), 160 МПа (г, д, е), 140 МПа (ж, з, и), 120 МПа (к, л, м)

Исследуемая сталь после испытания при 140 МПа и 160 МПа имеет схожую микроструктуру с одинаковой шириной реек в рабочей части 660 нм и плотностью дислокаций около $1{,}0\times10^{14}$ м$^{-2}$. Отрыва реечных границ от частиц не наблюдается. Реечная структура в этом случае полностью сохраняется, в отличие от структуры после испытания при 180 МПа. Структурные изменения после испытания при 180 МПа в некоторой степени сходны с

таковыми при испытании при 120 МПа. Наблюдается увеличение ширины реек до 700 нм, при этом некоторые цепочки частиц находятся не на границах, что возможно связано с интенсивным дислокационным скольжением, которое приводит к «рассыпанию» или аннигиляции малоугловых реечных границ.

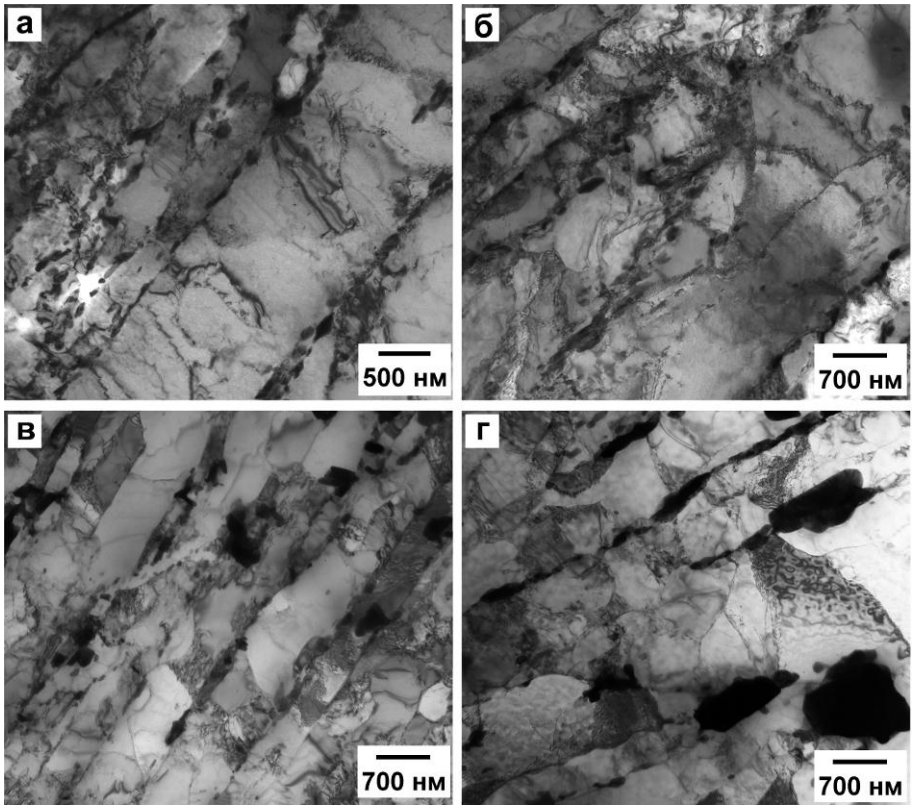


Рисунок 4.8. Микроструктура ПЭМ после испытания на ползучесть стали 10Х10К3В2МФБР при напряжении: 180 МПа (а); 160 МПа (б); 140 МПа (в); 120 МПа (г)

Несмотря на увеличение ширины реек, в структуре сохраняется высокая плотность дислокаций ~$1{,}2\times10^{14}$м$^{-2}$, что свидетельствует об интенсивном дислокационном скольжении и постоянной работе дислокационных источников. Время до разрушения при напряжении 180 МПа очень мало для испытания на ползучесть, поэтому все изменения в структуре, вероятно, вызваны деформацией схожей с деформацией при испытании на растяжение. Разрушенный образец после испытания при 180 МПа имеет значительное сужение в рабочей части, что свидетельствует о локализации пластической деформации, которая приводит к росту ширины реек.

Изменение размера частиц от приложенного напряжения, скорее всего, связано больше со временем испытания в совокупности с нагружением, нежели исключительно с нагрузкой. Укрупнение частиц это диффузионный процесс, поэтому длительность воздействия

температуры и напряжения играет более важную роль, чем усиление диффузионных процессов при увеличенном дислокационном скольжении с увеличением напряжения. Как и в случае длительного отжига, размер частиц прямо пропорционален времени испытания.

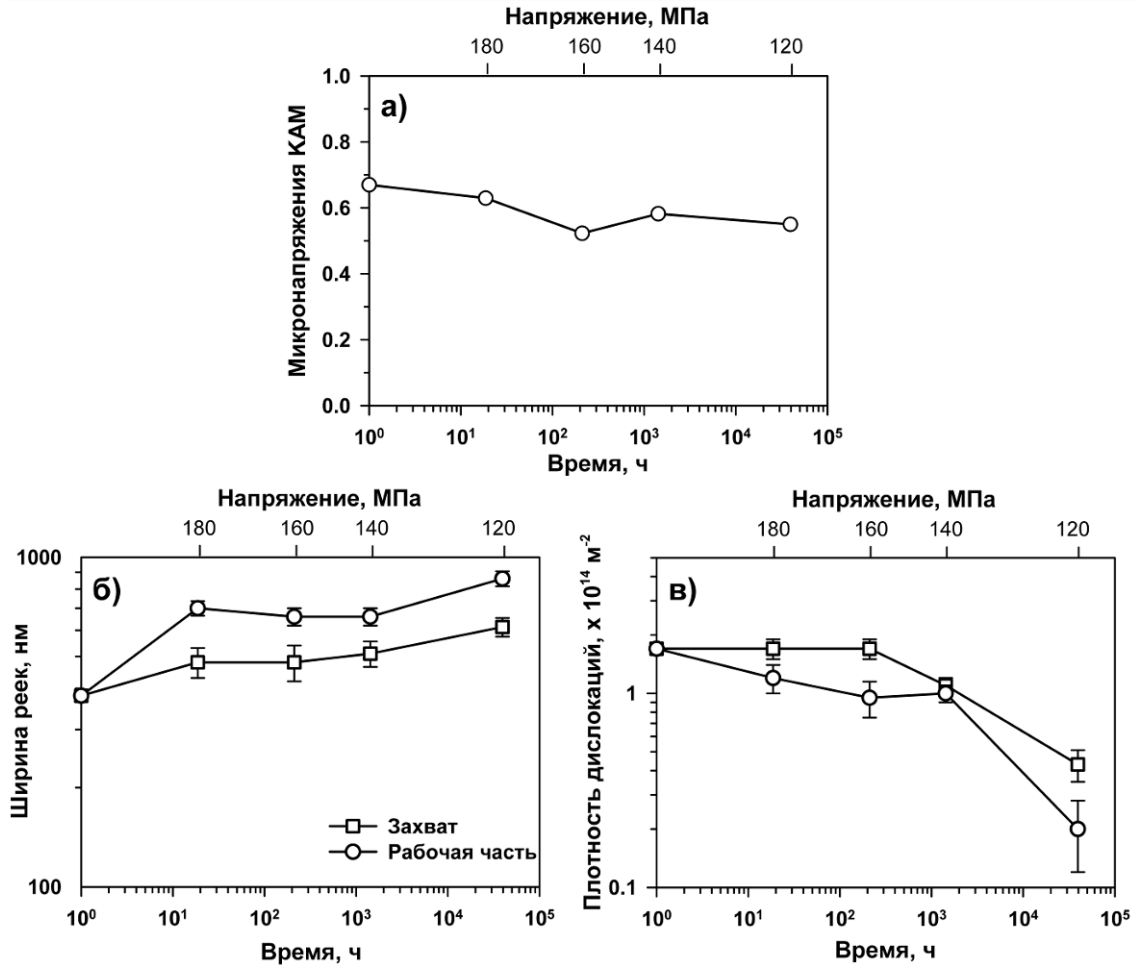


Рисунок 4.9. Зависимости микронапряжений (а), ширины реек (б) и плотности дислокаций (в) от времени до разрушения для стали 10Х10К3В2МФБР при испытании на ползучесть с различным приложенным напряжением

На графике (рис. 4.10) представлена зависимость размера частиц в рабочей части от времени до разрушения. Видно, что размер карбидов $M_{23}C_6$ увеличивается с 70 до 120 нм, при том, что время до разрушения увеличивается значительно с 18 до около 40 000 ч. Это свидетельствует о высокой стойкости к укрупнению частиц карбидов $M_{23}C_6$. Частицы фазы Лавеса начинают выделяться уже при испытании при напряжении 180 МПа (18ч) и имеют размер около 130 нм, при этом наблюдается растворение карбидов M_6C, обогащенных W. При испытании при напряжениях 160-140 МПа частицы фазы Лавеса увеличиваются примерно до 160 нм, несмотря на то, что время испытания при этом может различаться примерно в 7 раз. Дальнейшее снижение напряжения, а, следовательно, увеличение времени приводит к

значительному увеличению размеров частиц фазы Лавеса до 370 нм, что относительно сталей-аналогов, при таком времени температурного воздействия также является относительно не высоким. Частицы MX с высоким содержанием Nb демонстрируют высокую стабильность и незначительно изменяют свой размер даже после испытания при 120 МПа. Что касается карбонитридов MX, обогащенных V, эти частицы были обнаружены после долговременного испытания при 120 МПа с размером около 65 нм, кроме того помимо карбонитридов в структуре наблюдается формирование частиц Z-фазы с размером 120нм, но только в рабочей части образца.

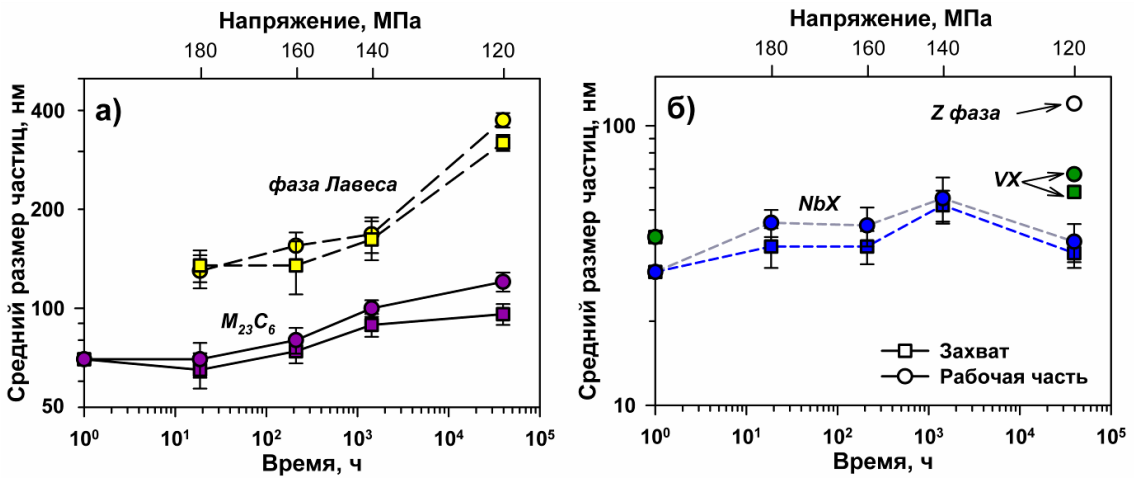


Рисунок 4.10. Зависимость среднего размера частиц вторых фаз от времени до разрушения для стали 10Х10К3В2МФБР при испытании на ползучесть с различным приложенным напряжением

Исходя из поведения стали и структурных изменений при испытании на ползучесть при температуре 650°С, кажется наиболее целесообразным для подробного изучения поведения при ползучести выделить напряжения 140 и 120 МПа, соответствующие кратковременной и долговременной ползучести, с целью установления причин сверхвысокого сопротивления ползучести и отсутствия перелома на графике зависимости «напряжение-время до разрушения».

4.3 Эволюция микроструктуры при кратковременной ползучести

При испытании на ползучесть стали 10Х10К3В2МФБР при температуре 650°С и напряжении 140 МПа время до разрушения составляет 1426 часов, что позволяет отнести испытание при данном напряжении к кратковременной ползучести. Точка, соответствующая

данному испытанию, на графике зависимости напряжения от времени до разрушения интересна с точки зрения структурных изменений, т.к. для большинства сталей аналогов время от 1000 до 2000 ч является точкой перелома, после которой происходит изменение наклона кривой зависимости времени до разрушения от приложенного напряжения. Несмотря на то, что самого отклонения от аппроксимированной линии в данной точке еще не наблюдается, уже происходит значительный возврат структуры. Поэтому, изучая эволюцию структуры при данных условиях (140 МПа), можно выявить причины стабильности структуры.

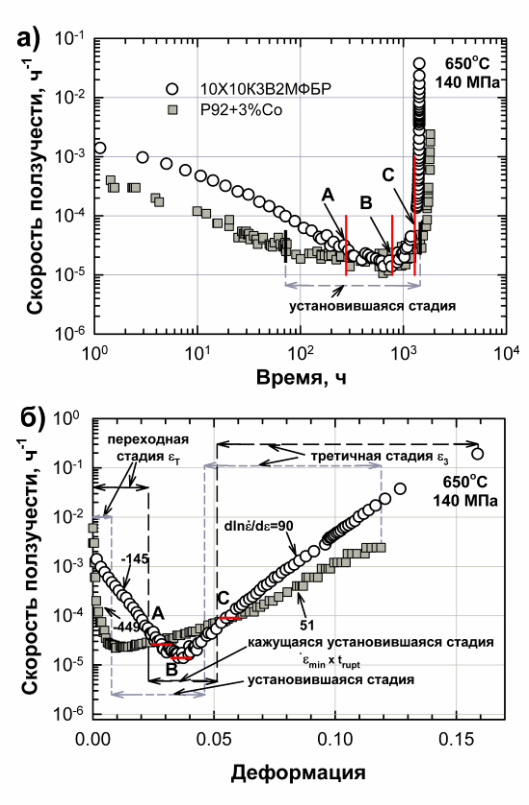


Рисунок 4.11. График зависимости скорости ползучести от времени (а) и от деформации (б) при испытании на ползучесть при 650°С и 140 МПа для стали 10Х10К3В2МФБР и стали Р92+3%Co [66]

На рис. 4.11а,б представлены графики зависимости скорости ползучести ($\dot{\varepsilon}$) от времени и от степени деформации. Поведение исследуемой стали на переходной и установившейся стадиях ползучести отличается от поведения 9%Cr стали аналога с 3%Co. Деформация при достижении минимальной скорости ползучести составляет ε_{min}~3,5%. При этом абсолютное значение параметра $d\ln\dot{\varepsilon}/d\varepsilon$, описывающего поведение стали на переходной стадии ползучести, равно ~145. Переход от установившейся к третичной стадии ползучести происходит при деформации ~5,1%. При этом абсолютное значение параметра $d\ln\dot{\varepsilon}/d\varepsilon$, уменьшается до 90.

Эволюция микроструктуры стали 10Х10К3В2МФБР изучалась на неразрушенных образцах A, B и C (рис. 4.11 а, б) и после разрушения. Время испытания этих образцов соответствовало: началу кажущейся установившейся стадии ползучести A (278 ч), минимальной скорости ползучести B (780 ч), началу третичной стадии ползучести C (1286 ч), а также времени до разрушения (1426 ч). Структура изучалась в рабочей части образца - после ползучести и после отжига в захватной части.

4.3.1 Стабильность реечной структуры при отжиге и кратковременной ползучести

Длительный отжиг при 650°C приводит к увеличению ширины реек на 24% и уменьшению плотности решеточных дислокаций на 30% после 278 ч (рис.4.12 а, б, рис.4.15 а, б; таблица 4.3).

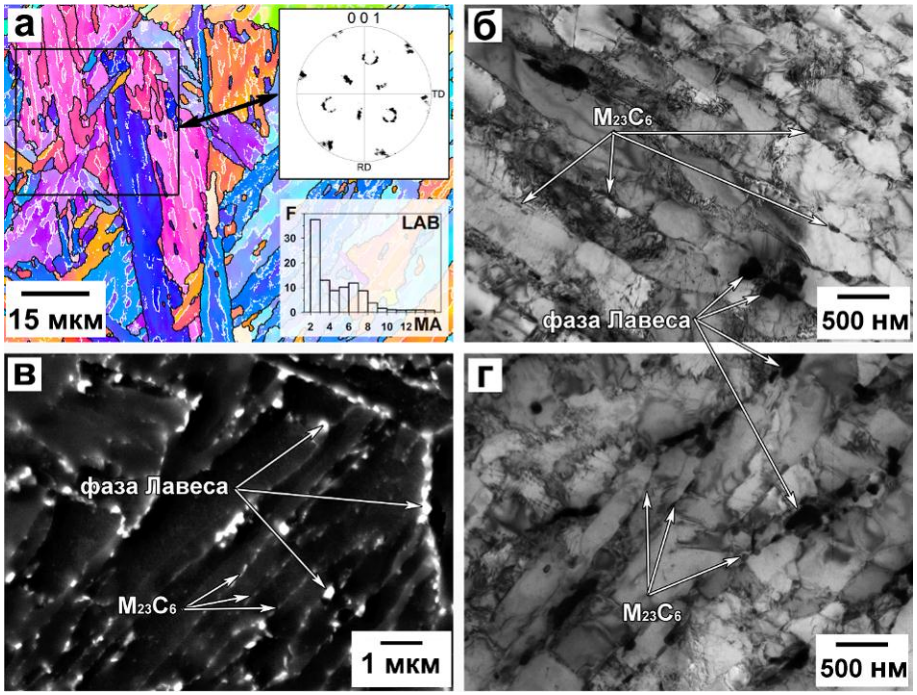


Рисунок 4.12. Микроструктура стали 10Х10К3В2МФБР после длительного отжига: (а) 278 ч, EBSD картина, полюсная фигура {001} и распределение разориентировок МУГ; (б) 278 ч, ПЭМ; (в) 1426 ч, РЭМ; (г) 1426 ч, ПЭМ

Как уже было сказано ранее, отжиг в течение 1426 ч приводит лишь к незначительным изменениям структурных параметров (рис. 4.15 а, б; таблица 4.3, 4.4). При этом реечная структура полностью сохраняется (рис. 4.12 в, г).

Таблица 4.4

Структурные параметры стали 10Х10К3В2МФБР после длительного отжига (захватная часть) и кратковременной ползучести (рабочая часть) при испытании на ползучесть при 650°С и 140МПа

Параметры структуры		Исходное состояние	A рабочая / захват	B рабочая / захват	C рабочая / захват	Разрушенное рабочая / захват
Время, ч		0	278	780	1286	1426
Ширина реек, нм		380	490 / 470	560 / 470	600 / 490	660 / 510
Плотность дислокаций, $\times 10^{14}$ $м^{-2}$		1,7	1,2 / 1,2	1,2 / 1,2	1,1 /1,2	1,0 / 1,1
Средний размер частиц, нм	$M_{23}C_6$	70	80 / 77	88 / 79	96 / 85	100 / 89
	Фаза Лавеса	—	152 / 132	157 / 149	160 / 159	168 / 162
	NbX	30	47 / 35	48 / 36	55 / 51	55 / 52
	VX	40	55 / 40	— / 40	— / 50	— / —
	M_6C	25	— / 25	— / —	— / —	— / —

Структурные изменения в рабочей части при испытании на ползучесть можно оценить по рис. 4.13, 4.14 и таблице 4.4. В начале кажущейся установившейся стадии ползучести роста ширины реек не наблюдается. Ширина реек и плотность решеточных дислокаций одинаковы в рабочей и захватной частях образца А (рис. 4.12б и 4.14а). При дальнейшей деформации происходит четко выраженный рост ширины реек, который приводит к исчезновению реечных границ, на которых не были расположены частицы; в то время как плотность решеточных дислокаций остается неизменной (рис. 4.14 б-г, 4.15 а,б; таблица 4.4). Разница в ширине реек рабочей и захватной частями образца В составляет около 20% и возрастает до 30% после разрушения (рис. 4.14 б-г; рис. 4.15а). Трансформация некоторых реечных границ в субзеренные наблюдается только после разрушения (рис. 4.14г). Миграция этих границ приводит к формированию субзерен вытянутой формы. Наблюдения с помощью ПЭМ отчетливо демонстрируют, что граничные карбиды $M_{23}C_6$ и частицы фазы Лавеса эффективно сдерживают реечные границы (рис. 4.13 б-д; рис. 4.14). Отрыв границ от частиц наблюдается очень редко и только в разрушенном состоянии (рис.4.14 г).

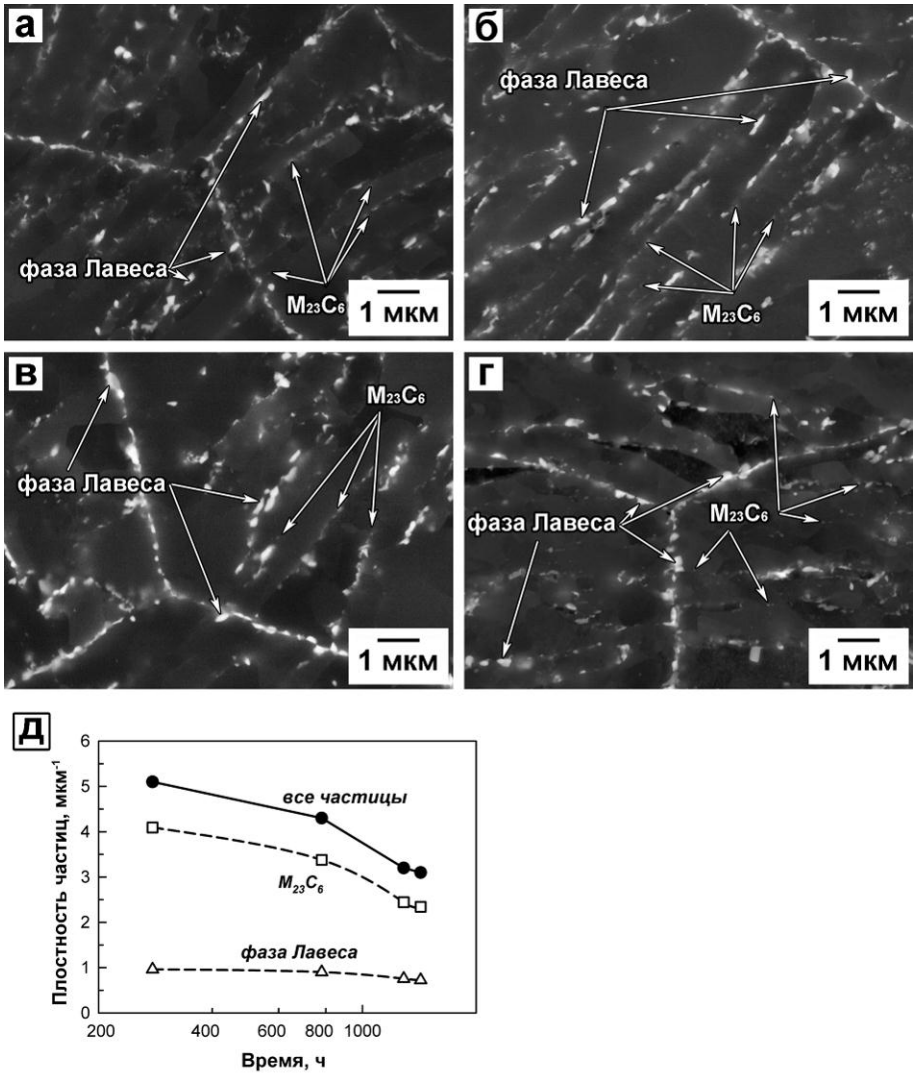


Рисунок 4.13. Микроструктура стали 10Х10К3В2МФБР после испытания ползучесть при 650°С и 140 МРа: (а-г) РЭМ: (а) образец А (278 ч); (б) образец В (780 ч); (в) образец С (1286 ч); (г) после разрушения (1426 ч) и (д) плотность частиц на границах

Хотя время до разрушения при относительно высоком напряжении испытания 140 МПа стали 10Х10К3В2МФБР соизмеримо с таковым для других 9%Cr сталей, такими как Р92 и Р92 с 3%Co [66], ее отличает высокая устойчивость реечной структуры в условиях ползучести вплоть до разрушения. Таким образом, пониженное содержание N и увеличенное содержание B в составе стали 10Х10К3В2МФБР положительно влияет на стабильность структуры троостита отпуска и затрудняет трансформацию реечной структуры в субзеренную при кратковременной ползучести [58].

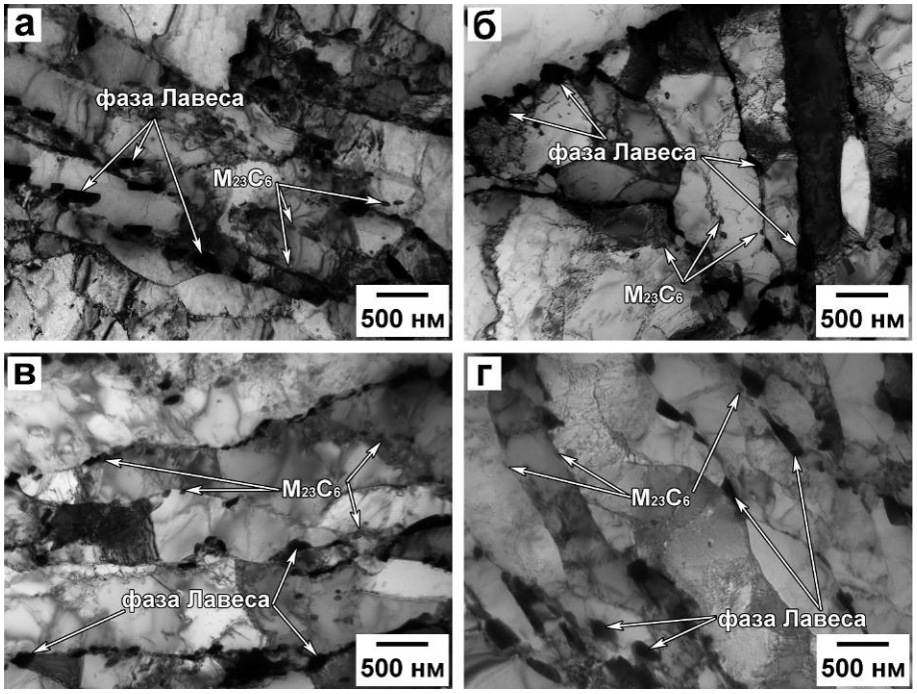


Рисунок 4.14. Микроструктура (ПЭМ) стали 10Х10КЗВ2МФБР в рабочей части после испытания ползучесть при 650°С и 140 МПа: (а) образец А (278 ч); (б) образец В (780 ч); (в) образец С (1286 ч); (г) после разрушения (1426 ч)

4.3.2 Частицы вторых фаз

Эволюция частиц вторых фаз в рабочей и захватной частях очень схожа. Деформация при ползучести несущественно влияет на укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов MX, а также выделение частиц фазы Лавеса (таблица 4. 4; рис. 4.12-4.14, 4.15г).

Основной особенностью исследуемой стали по сравнению с другими сталями, содержащими 0,05% N и 0,003-0,005% B [58, 66, 154], является сохранение цепочек карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фаз Лавеса на реечных границах (рис.4.12 в, 4.13 б - д), и превосходное сопротивление укрупнению этих фаз, несмотря на разницу между размерами расположенных на высокоугловых и малоугловых границах частиц. Стоит отметить, что плотность карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса, расположенных на реечных границах, примерно равна плотности на границах ИАЗ и пакетов.

Карбиды $M_{23}C_6$. На переходной стадии ползучести карбиды $M_{23}C_6$ укрупняются не значительно (рис. 4.15 г; таблица 4.4). Начало укрупнения этих карбидов происходит при минимальной скорости ползучести (рис. 4.16 а). После разрушения средний размер карбидов $M_{23}C_6$ увеличивается на 27% в захватной и на 40% в рабочей части (рис. 4.16 г; таблица 4.4).

Карбиды $M_{23}C_6$, расположенные на реечных границах, более устойчивы к укрупнению, чем карбиды, расположенные на высокоугловых границах.

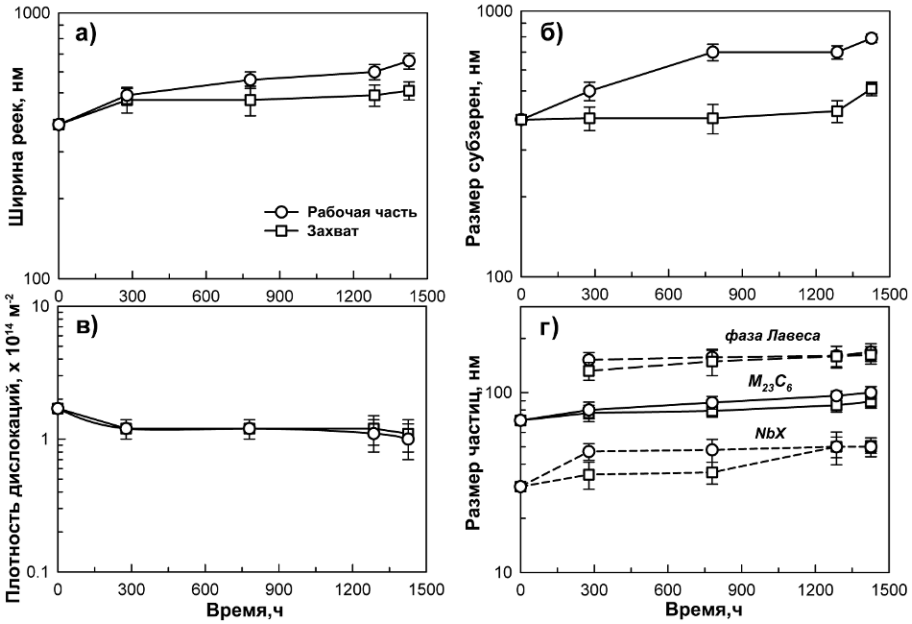


Рисунок 4.15. Зависимости ширины реек (а), размера субзерен (б), плотности дислокаций (в), и среднего размера частиц (г) от времени в рабочей и захватной частях образцов стали 10Х10К3В2МФБР при испытании на ползучесть при 650°С и 140 МПа, определенные по ПЭМ

При минимальной скорости ползучести увеличения размеров реечных карбидов $M_{23}C_6$ обнаружено не было (рис. 4.16 б), в то время как карбиды, расположенные на БУГ, увеличиваются от 100 до 150 нм (рис.4.13 д, 4.16 б). Средний размер карбидов $M_{23}C_6$, расположенных на реечных границах (рис. 4.13 д, 4.16 в), после разрушения незначительно увеличивается до 70 нм, при этом характерного для сталей данного класса растворения этих частиц не обнаружено. В результате, реечные карбиды $M_{23}C_6$ даже после разрушения сильно не укрупняются (рис. 4.13 д). Следует отметить, что различий в поведении карбидов $M_{23}C_6$ и $M_{23}(B{\cdot}C)_6$ при ползучести обнаружено не было. В стали 10Х10К3В2МФБР средний размер карбидов $M_{23}C_6$ почти в два раза меньше, чем в других сталях мартенситного класса [58, 66] при тех же условиях.

Деформация при ползучести не оказывает значительного влияния на химический состав карбидов $M_{23}C_6$ (рис.4.16 г). Содержание V составляет менее 1,2 мас.% (рис. 4.16 г).

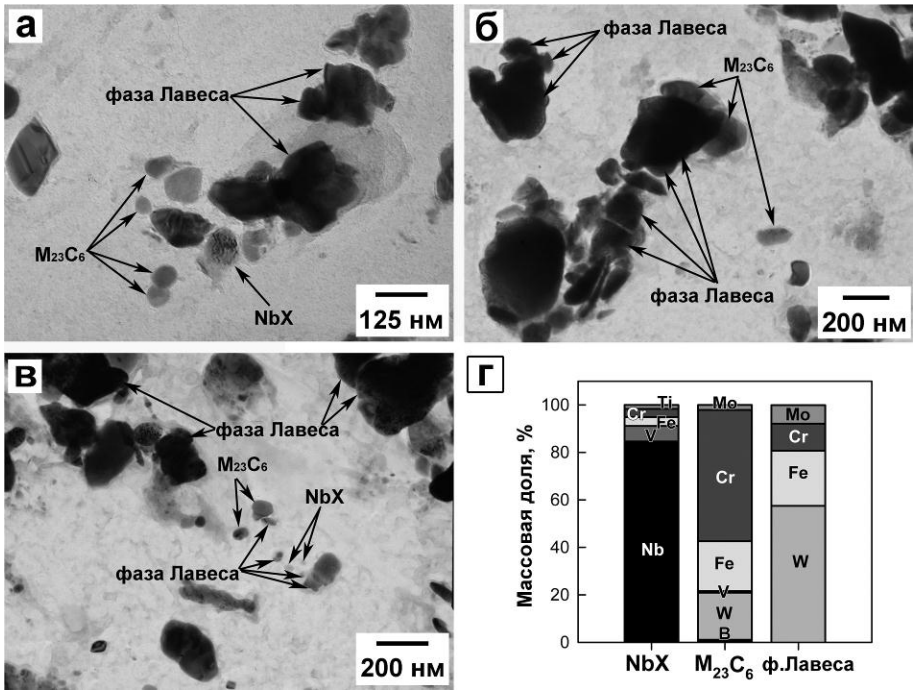


Рисунок 4.16. Изображения частиц вторых фаз (реплика) после испытания на ползучести при 650°С и 140 МПа: (а) образец В (780 ч); (б) после разрушения (1426 ч), на ИАЗ; (в) после разрушения (1426 ч), на реечных границах. Химический состав частиц после разрушения (г)

Фаза Лавеса. Выделение частиц фазы Лавеса происходит на переходной стадии ползучести (рис.4.16). Мелкие частицы M_6C, обогащенные W, нестабильны и трансформируются в фазу Лавеса при кратковременной ползучести. Карбиды M_6C играют роль центров зародышеобразования для фазы Лавеса. На стадии начала установившейся ползучести (образец А, 278 ч) средний размер частиц фазы Лавеса в рабочей части составляет 152 нм, что немного больше, чем в захватной части (132 нм) (таблица 4.4). Однако при минимальной скорости ползучести (образец В, 780 ч) частицы фазы Лавеса достигают устойчивого размера приблизительно 160 нм в захватной и рабочей частях. Дальнейшего их укрупнения не происходит (рис.4.15г, 4.16 а, таблица 4.4). Частицы фазы Лавеса, расположенные на границах ИАЗ в три раза больше (~ 180 нм) (рис.4.16б), чем те, которые расположены на границах реек (~ 60 нм) (рис.4.16 в, г). Таким образом, средние размеры частиц карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса, расположенных на реечных границах, почти одинаковы. Стоит отметить, что высокая доля W 1,53 Вес% сохраняются в ферритной матрице после ползучести со временем до разрушения 1426 ч.

Карбонитриды MX. На переходной стадии ползучести и при минимальной скорости ползучести (образцы А и В) был обнаружен вызванный деформацией незначительный рост размеров карбонитридов MX, обогащенных Nb. На третичной стадии ползучести (образец С)

размеры этих частиц в захватной и рабочей частях практически одинаковы и не изменяются до разрушения (рис. 4.15г, таблица 4.4). Исследования ПЭМ показали, что карбонитридов, обогащенных V, становится катастрофически мало в рабочей части образца А и в захватной части образца С (рис. 4.16а-в). После разрушения ни одного карбонитрида МХ, обогащенного V, не было обнаружено ни в рабочей ни в захватной части. Обогащенные ванадием частицы в 9%Cr сталях трансформируются в частицы Z-фазы (или CrVN) в процессе ползучести или отжига [66, 80]. Однако, в отличие от них, в исследуемой стали частицы Z-фазы не были обнаружены после ползучести при 140 МПа и длительного отжига в течение 1426 ч. Средний размер карбонитридов МХ в исследуемой стали незначительно меньше, чем в 9%Cr стали с 3%Co после ползучести [58].

4.4 Эволюция микроструктуры при долговременной ползучести

При испытании на ползучесть при 650°С и 120 МПа время до разрушения стали 10Х10К3В2МФБР составляет 39437 часов. Графики зависимостей «скорость деформации – время» и «скорость деформации – деформация» представлены на рис. 4.17.

Снижение скорости ползучести с увеличением деформации на стадии переходной ползучести характеризуется параметром $d\ln\dot{\varepsilon}/d\varepsilon$ ~–576 [73]. При 120 МПа сталь 10Х10К3В2МФБР также как и при 140 МПа демонстрирует минимальную скорость ползучести, $\dot{\varepsilon}_{\min}$, вместо установившейся стадии [2]. Минимальная скорость ползучести достигается при деформации 2,5% и составляет ~$1{,}15\cdot10^{-7}$ $ч^{-1}$. Протяженность стадия кажущейся установившейся ползучести, $\dot{\varepsilon}_{\min} \times t_r$ [145] (рис. 4.17 в), почти такая же (2,52%), как и при 140 МПа (3,14%), но при этом ее длительность по времени в ~25 раз дольше.

На стадии третичной ползучести по изменяющемуся наклону кривой ползучести можно различить две стадии (рис.4.17 б). Первая стадия характеризуется медленным ускорением скорости ползучести, значение параметра $d\ln\dot{\varepsilon}/d\varepsilon$ составляет ~139. На втором этапе наблюдается быстрое ускорение скорости ползучести, значение $d\ln\dot{\varepsilon}/d\varepsilon$ составляет 354.

При 120 МПа процессы возврата происходят при более низких скоростях на третичной стадии ползучести, а высокие значения $d\ln\dot{\varepsilon}/d\varepsilon$ указывают на относительно полное их протекание, связанное с уменьшением деформации. Таким образом, анализ кривых ползучести показал, что при переходе к более низкому напряжению 120 МПа, влияние структуры становится более значительным.

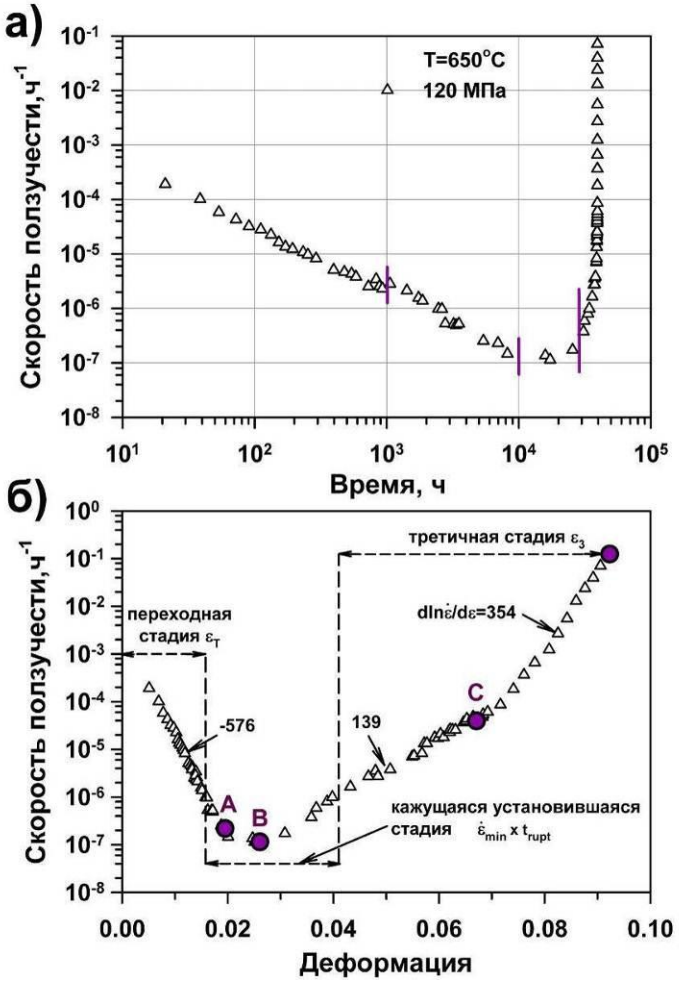


Рисунок 4.17. График зависимости скорости ползучести от времени (а) и от деформации (б) при испытании на ползучесть при 650°С и 120 МПа стали 10Х10К3В2МФБР

Эволюция структуры в процессе ползучести стали была исследована на неразрушенных образцах (рис. 4.17), для которых время испытания соответствовало: началу кажущейся установившейся ползучести А (~10^3 ч), минимальной скорости ползучести В (~10^4 ч), началу второй стадии третичной ползучести С (28286 ч), а также времени до разрушения (39437 ч). Влияние длительного отжига изучалось на образцах из захватной части, а влияние ползучести на образцах из рабочей части.

4.4.1 Микротвердость и структура стали при длительном отжиге и ползучести

На рис. 4.18а показано изменение микротвердости образцов после испытания на ползучесть в рабочей и захватной частях. Долговременный отжиг в течение 39437 часов и долговременная ползучесть приводят к снижению микротвердости на 5% и 14% соответственно. Переходная ползучесть приводит к уменьшению микротвердости на 9%, на

стадии установившейся ползучести микротвердость дополнительно уменьшается на 4%, несмотря на то, что по длительности эти стадии почти одинаковы. Снижение микротвердости на третичной стадии ползучести незначительное.

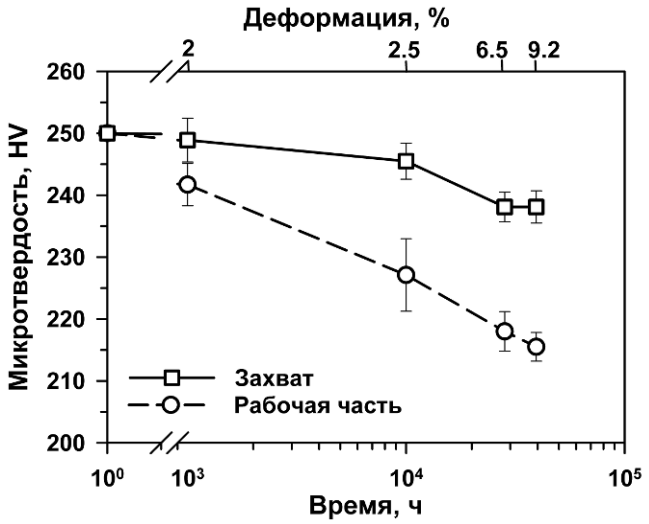


Рисунок 4.18. Изменение микротвердости стали 10Х10К3В2МФБР при испытании на ползучесть при температуре 650°С и напряжении 120 МПа

В процессе длительного отжига при температуре 650°С изменения в структуре незначительные после выдержки в течение 10000 часов. Основные структурные изменения происходят после 28 286 ч. Средняя ширина реек увеличивается на 49%, а плотность решеточных дислокаций снижается примерно в 3 раза (рис. 4.19а,б; рис. 4.20а,б; таблица 4.5). Дальнейшее увеличение времени отжига до 39 437 часов приводит к незначительным изменениям структурных параметров (рис. 4.19 в-д; таблица 4.5). Несмотря на это, в материале сохраняется реечная структура.

В условиях долговременной ползучести при 650°С реечная структура также сохраняется вплоть до разрушения (рис. 4.21). «Кольца Бейна» на полюсных фигурах {001} частично размыты на стадии третичной стадии ползучести, что свидетельствует о небольшой переориентации кристаллической решетки при ползучести [21–25]. Признаков образования равноосных субзерен не было обнаружено [66]. Тенденция к увеличению доли МУГ с разориентировкой 2° наблюдается на стадиях переходной и установившейся ползучести (рис. 4.21а,в); на стадии третичной ползучести наблюдается увеличение доли МУГ с разориентировкой ~6° (рис.4.21д,ж). Плотность МУГ непрерывно снижается с увеличением времени при ползучести (рис.4.22а), что объясняется увеличением ширины реек (рис. 4.20а). В

результате деформации при ползучести происходит более выраженное снижение плотности дислокаций, чем при отжиге (рис.4.20б).

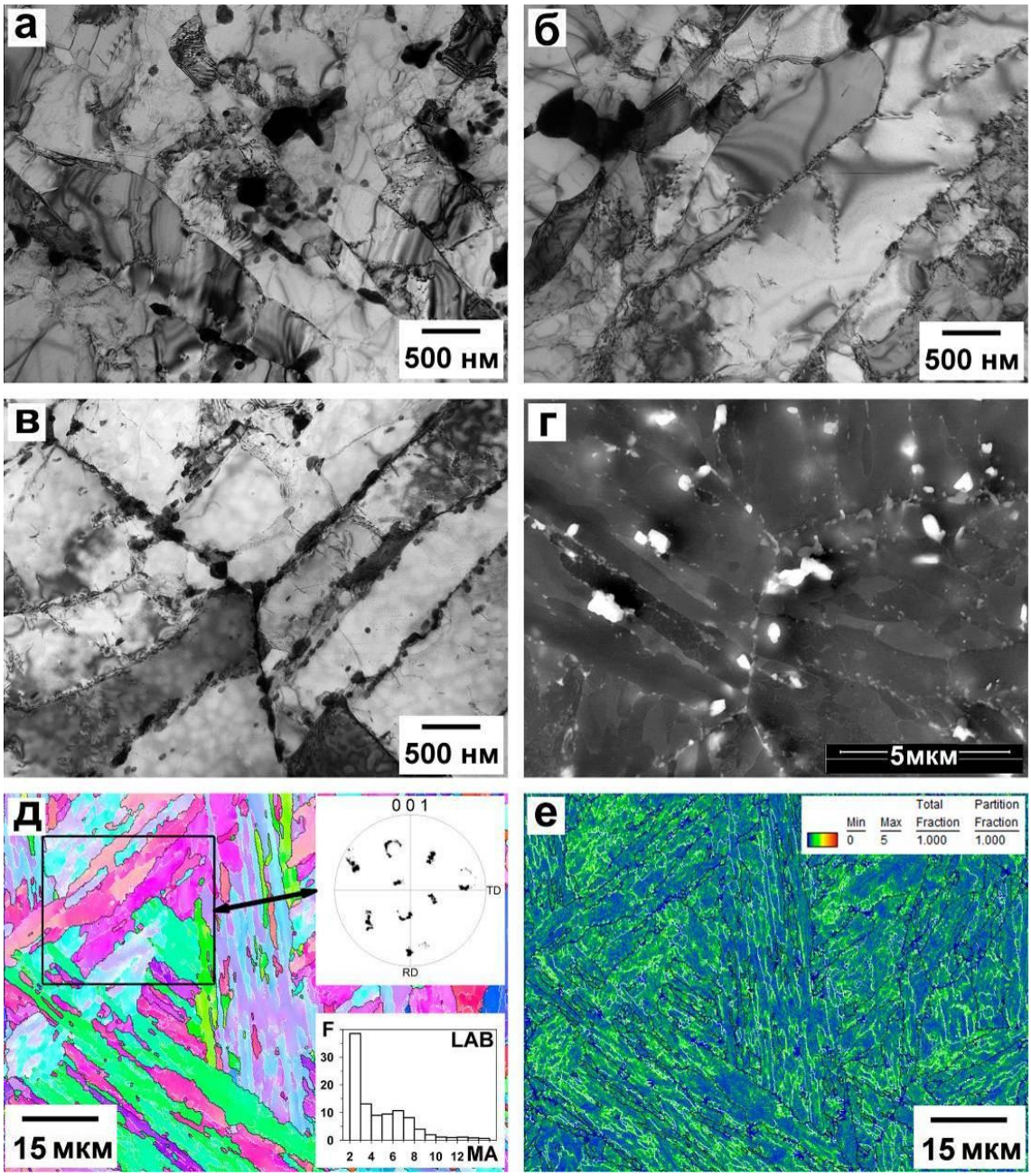


Рисунок 4.19. Микроструктура стали 10Х10К3В2МФБР после длительного отжига: (а) 10000 ч, ПЭМ; (б) 28286 ч, ПЭМ; (в) 39437 ч, ПЭМ; (г) 39437 ч, РЭМ; (д) 39437 ч, EBSD картина, полюсная фигура {001} и распределение разориентировок МУГ; (ж) 39437 ч, карта микронапряжений

Реакция взаимодействия реечных границ с решеточными дислокациями заключается в улавливании границами реек, которые, по сути, представляют нерегулярный дислокационный

массив, решеточных дислокаций с последующим частичным растворением внешних и внутренних дислокаций с противоположными знаками [67]. На переходной стадии ползучести ширина реек практически не отличается в рабочей и захватной частях, тогда как плотность дислокаций в рабочей части в 2 раза ниже, чем в захватной (таблица 4.5; рис. 4.20а,б; 4.23а). Высокое значение показателя $d\ln\dot{\varepsilon}/d\varepsilon$ равного~−576 (рис. 4.17 в) объясняется быстрым исчезновением подвижных решеточных дислокаций [67].

Таблица 4.5

Структурные параметры стали 10Х10К3В2МФБР после отжига (захват) и кратковременной ползучести (рабочая часть) при 650°С и 120 МПа

Структурные параметры		Исходное состояние	A рабочая / захват	B рабочая / захват	C рабочая / захват	Разрушенное рабочая / захват
Время, ч		0	1000	10000	28286	39437
Ширина реек, нм		380	423 / 409	552 / 507	695 / 566	861 / 614
Плотность дислокаций, $\times10^{14}$ м$^{-2}$		1,7	0,75 / 1,23	0,51 / 1,06	0,43 /0,61	0,20 / 0,43
Средний размер частиц, нм	$M_{23}C_6$	70	73,9 / 72	84,6 / 81,9	115,2 / 83,6	120,4 / 96
	Фаза Лавеса	—	147,1 / 145,6	221,9 / 197,6	334,2 / 298,81	373,7 / 319
	NbX	30	35,7 / 35	36,3 / 31,3	37,6 / 31,6	38,5 / 35
	VX	40	— / —	60,7 / 26,5	65,6 / 40	67,09 /58
	M_6C	25	— / —	— / —	— / —	— / —
	Z-фаза	—	— / —	— / —	— / —	120 / —

Тем не менее, отношение границ реек с низкой разориентировкой, подверженных укрупнению, и границ блоков с высокой разориентировкой, возле которых локализуется деформация, остается неизменным в пределах ИАЗ (рис.4.22 б). При этом локализации деформации вблизи границ ИАЗ обнаружено не было (рис.4.21 б). Это говорит о том, что решеточные дислокации на переходной стадии ползучести частично стекаются к границам, однако их реакции взаимодействия с границами не происходит.

На установившейся стадии ползучести соотношение ширины реек и плотности дислокаций в рабочей и захватной части остается практически неизменным (таблица 4.5; рис.4.20а,б). Основным фактором микроструктурной эволюции, приводящим к постепенному уменьшению плотности МУГ, является увеличение поперечного размера реек (рис.4.22а).

Количество границ с низкой разориентировкой увеличивается, и появляются сплошные области без локализации деформации вдоль границ ИАЗ (рис.4.21 г). Некоторые границы реек становятся тоньше, о чем свидетельствует появление на них контуров экстинкции (рис.4.23 б). Новые решеточные дислокации могут являться следствием взаимодействия дислокаций с границами реек [67]. Этот процесс связан с перестройкой внутренних дислокаций в границах реек, что приводит к исчезновению некоторых МУГ. Реакции взаимодействия дислокаций и границ реек не оказывают существенного влияния на плотность дислокаций, поскольку скорости испускания и аннигиляции решеточных дислокаций с одинаковыми знаками почти эквивалентны [67].

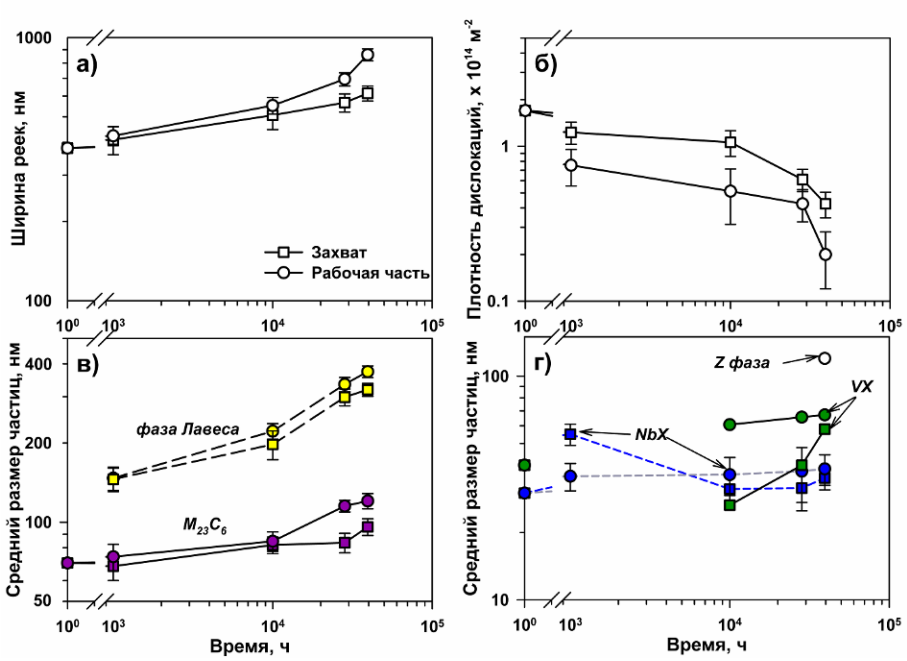


Рисунок 4.20. Зависимости ширины реек (а), плотности дислокаций (б) и среднего размера частиц (в, г) от времени в рабочей и захватной частях образцов стали 10Х10К3В2МФБР при испытании на ползучесть при 650°С и 120 МПа, определенные с помощью ПЭМ

На первом этапе третичной ползучести появляется заметное увеличение ширины реек, вызванное деформацией. Этот процесс был связан с преобразованием некоторых реечных границ в границы субзерен (рис. 4.20а; 4.23в, таблица 4.5). Следует отметить, что подобное поведение было обнаружено и при длительном отжиге (рис.4.19в,г): блоки с низким микронапряжением появились внутри ИАЗ (рис. 4.21е) из-за реакции взаимодействия границ с дислокациями. Увеличение ширины реек облегчает дислокационное скольжение, в результате чего $d\ln\dot{\varepsilon}/d\varepsilon$ имеет значение ~139 [67].

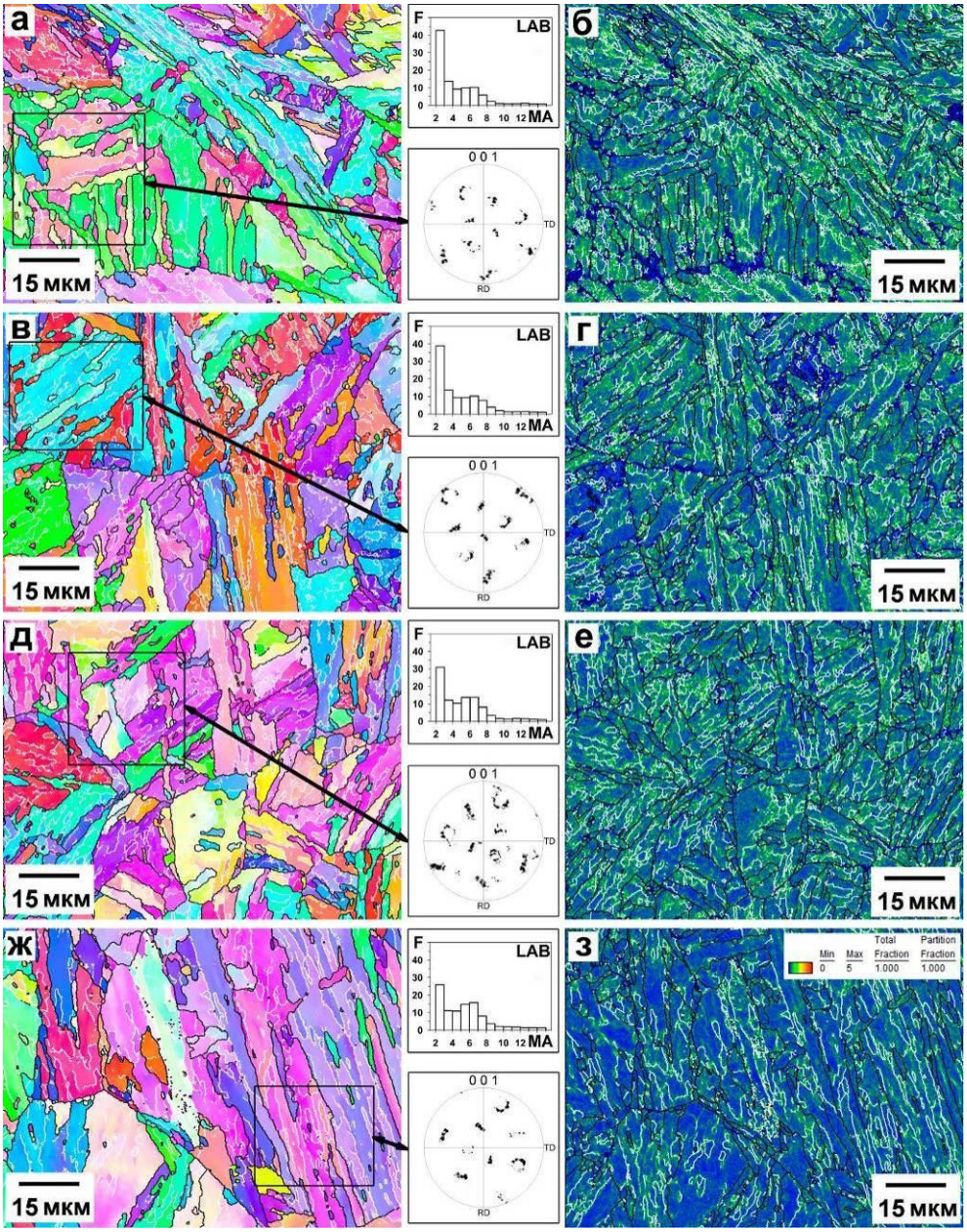


Рисунок 4.21. EBSD картины, полюсные фигуры {001} и распределение разориентировок МУГ (а, в, д, ж) и картины микронапряжений (б, г, е, з) для стали 10Х10К3В2МФБР в рабочей части образцов испытанных на ползучесть при 650 °С и 120 МПа: (а,б) образец А (1000 ч); (в, г) образец В (10000 ч); (д, е) образец С (28286 ч); (ж, з) после разрушения (39437 ч)

Движущиеся дислокации эффективно тормозятся карбонитридами, равномерно распределенными в матрице, поэтому снижение плотности решеточных дислокаций незначительно. На второй стадии третичной ползучести рост ширины реек, вызванный деформацией, усиливается (рис. 4.20а; 4.21ж,з; таблица 4.5), что приводит к снижению плотности решеточных дислокаций до значений типичных для долговременной ползучести [66, 74, 79, 80].

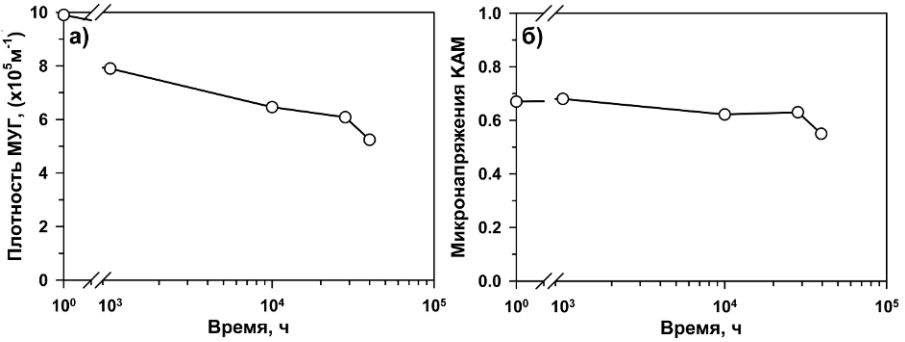


Рисунок 4.22. Изменения плотности МУГ (а), определенные из EBSD картин; и средней величины микронапряжений (б), определенной из картин микронапряжений, в стали 10Х10К3В2МФБР в процессе ползучести при 650°С и 120 МПа

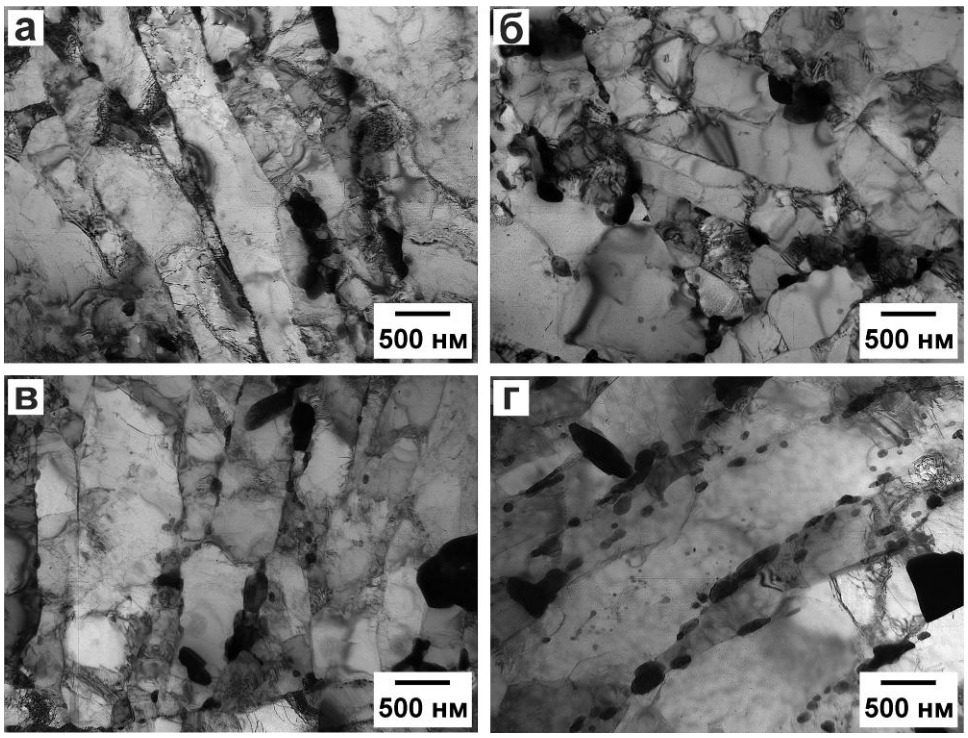


Рисунок 4.23. Микроструктура (ПЭМ) стали 10Х10К3В2МФБР в рабочей части после испытания ползучесть при 650°С и 120 МПа: (а) образец А (1000 ч); (б) образец В (10000 ч); (в) образец С (28286 ч); (г) после разрушения (39437 ч)

Значительная часть МУГ с разориентировкой <4° исчезает на второй стадии третичной ползучести. В результате преобладают широкие рейки, не содержащие МУГ внутри, что приводит к заметному снижению среднего значения микронапряжений (рис.4.22 б). Поэтому на этом этапе третичной ползучести общая плотность дислокаций уменьшается. Сохранение структуры реек связано с граничными карбидами $M_{23}C_6$ и частицами фазы Лавеса, которые эффективно сдерживают миграцию границ (рис. 4.23 г). Отрыв реечных границ от цепочек карбидов наблюдается очень редко и только в разрушенном состоянии.

4.4.2 Частицы вторых фаз

В процессе длительного отжига и ползучести состав твердого раствора (матрицы) обедняется такими элементами, как W и Mo, в результате выделения частиц фазы Лавеса. Деформация способствует ускорению этого процесса [79]. Из рис.4.24 видно, что на переходной стадии ползучести из твердого раствора выделяется большая часть W, при этом содержание Mo изменяется незначительно; на установившейся стадии ползучести процессы ухода из твердого раствора обоих элементов замедлены. На третичной стадии ползучести содержание Mo в матрице достигает термодинамически равновесного значения, а содержание W в твердом растворе превышает значение термодинамического равновесия даже после~$4 \cdot 10^4$ч.

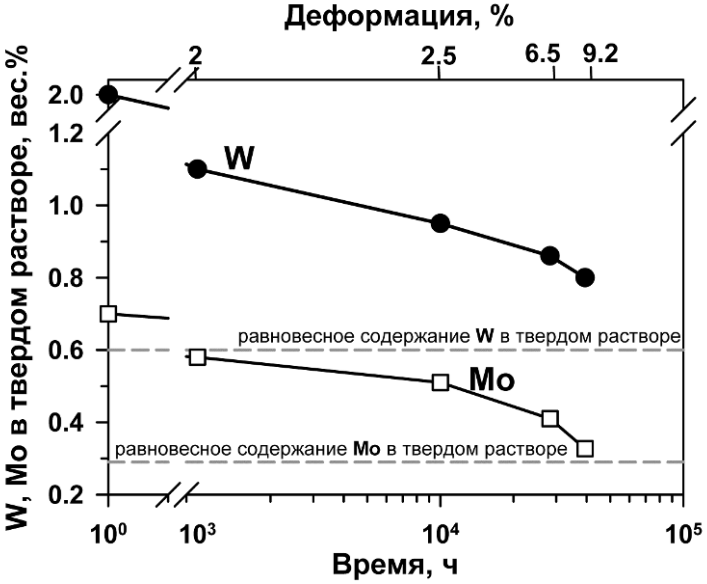


Рисунок 4.24. Зависимость содержания легирующих элементов W и Mo в твердом растворе в рабочей части образцов стали 10Х10К3В2МФБР от времени испытания на ползучесть при 650°С и 120 МПа, определенных на фольгах с помощью энергодисперсионного анализа

При длительном отжиге эволюция частиц вторых фаз (рис. 4.19, таблица 4.5) схожа с эволюцией при кратковременной ползучести (140 МПа). Основное различие заключается в особенностях выделения карбонитридов MX, обогащенных V, а также в большем размере фазы Лавеса при $\tau \geq 10^4$ ч. Частицы $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса расположены на большеугловых границах ИАЗ, пакетов и блоков и малоугловых реечных границах (рис.4.19). Обогащенные W частицы фазы Лавеса на РЭМ изображениях, полученных с использованием метода Z-контраста, выглядят как яркие белые частицы [154], в то время как частицы карбидов $M_{23}C_6$ имеют серый оттенок. Объемная доля карбидов $M_{23}C_6$ имеет тенденцию к незначительному увеличению с

увеличением времени до 10^4 ч. В результате, их размер увеличивается на 24% после ~$4 \cdot 10^4$ ч. Однако растворения карбидов на реечных границах, сопровождающегося увеличением размеров карбидов расположенных на границах ИАЗ, не наблюдается. Эти частицы образуют цепочки карбидов на реечных границах (рис.4.19 в).

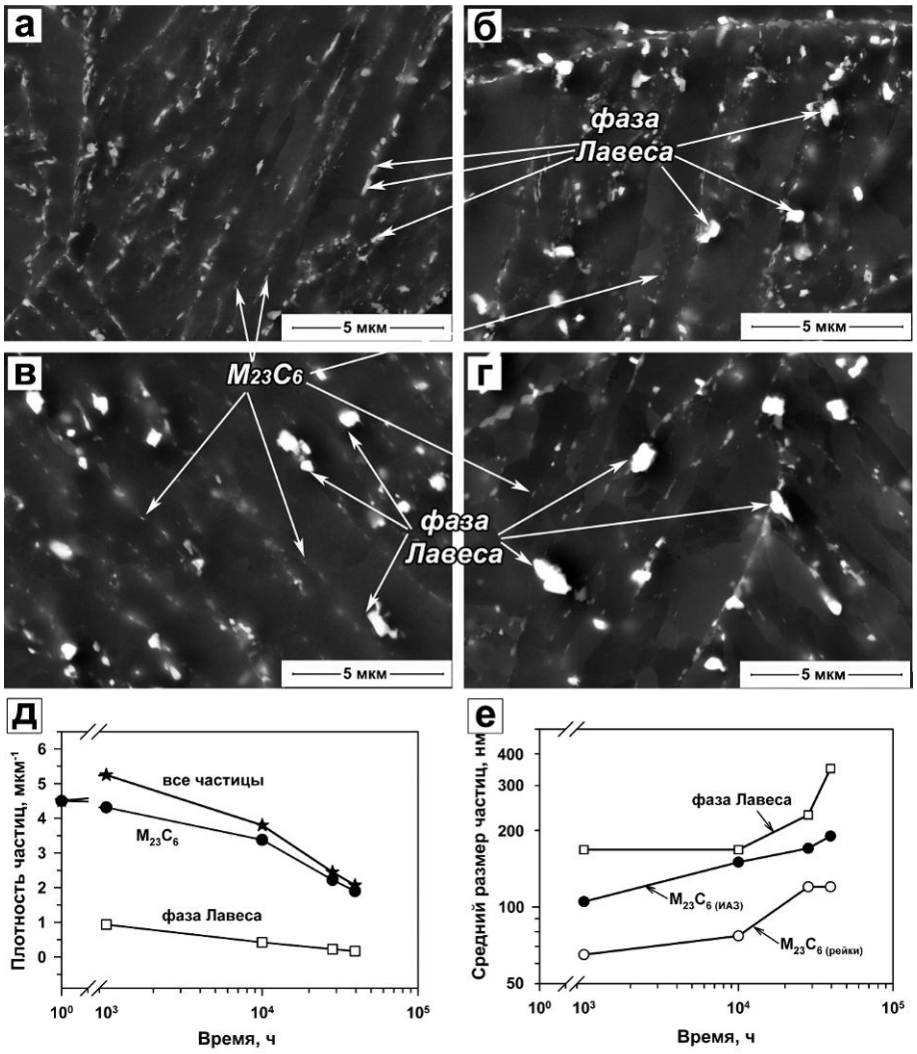


Рисунок 4.25. Микроструктура (РЭМ) в рабочей части образцов стали 10Х10К3В2МФБР после испытания на ползучесть при 650°С и 120 МПа: (а) образец А (1000 ч); (б) образец В (10000 ч); (в) образец С (28286 ч); (г) после разрушения (39437 ч). Изменение плотности частиц по границам (д) и среднего размера частиц, определенных РЭМ (е) в процессе ползучести

Большинство частиц фазы Лавеса выделяется в течение 10^3 ч длительном отжиге. Это сопровождается растворением карбидов M_6C, которые являются переходной фазой. Дальнейший отжиг приводит к незначительному увеличению объемной доли этой фазы. Начало сильного укрупнения частиц фазы Лавеса происходит через 10^4 ч (рис. 4.20 в; 4.25 е). Однако, в отличие от 9%Cr сталей с 0,1% С и 0,05 % N [23, 58, 66, 79, 154], эти частицы расположены как

на БУГ, так и на границах реек (рис.4.19 г), так же как и в стали с 9% Cr и низким содержанием углерода [155]. Карбонитриды MX, обогащенные Nb, демонстрируют высокую стойкость к укрупнению (рис. 4.20г). Основной особенностью стали 10Х10К3В2МФБР является выделение карбонитридов MX, обогащенных V, при длительном старении (>10^3 ч). Известно, что частицы типа VX обогащены преимущественно азотом [58, 62, 66, 79–81]. Однако количество азота в данной стали незначительное, поэтому карбонитриды типа VX могут содержать только углерод. Выделение карбидов VC требует длительного времени отжига (≥10^4 ч). Такая последовательность образования карбонитридов MX не наблюдалась в других высокохромистых сталях [58, 66, 79–81, 154, 156, 157]. Формирование Z-фазы при этом не происходит [59, 77, 78].

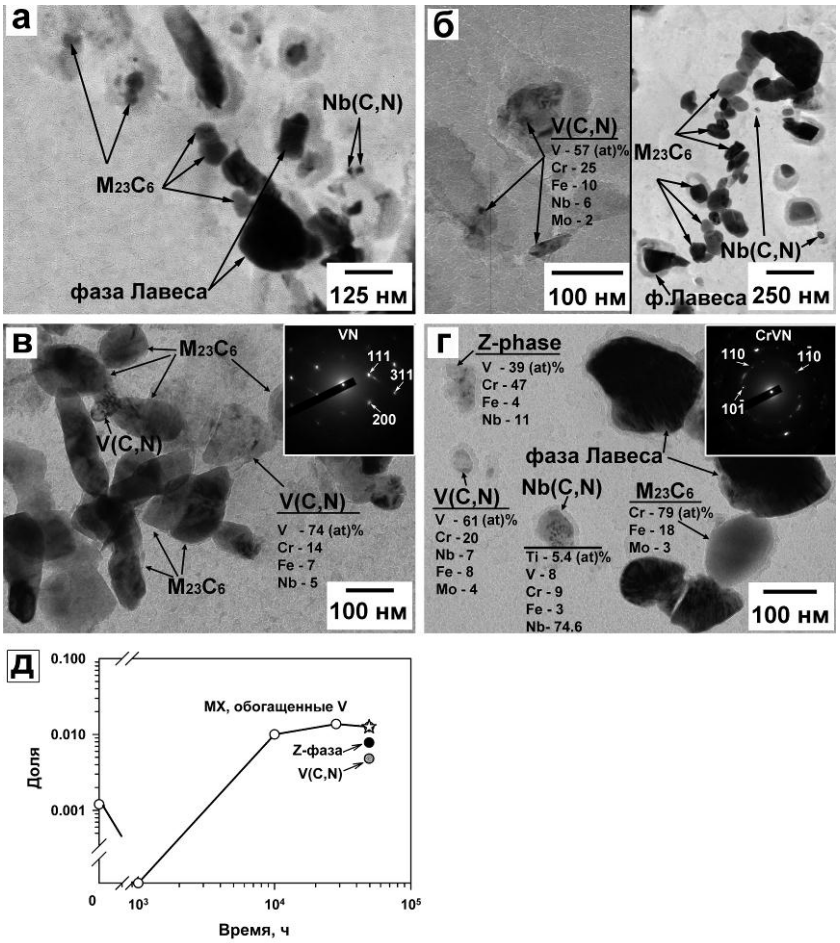


Рисунок 4.26. Изображения частиц вторых фаз (реплики) после испытания на ползучесть при 650°C и 120 МПа: (а) образец А (1000 ч), рабочая часть; (б) образец В (10000 ч), рабочая часть; (в) после разрушения (39437 ч), захватная часть; и (г) после разрушения (39437 ч), рабочая часть. Изменение доли частиц VX при ползучести времени (д) определенное с помощью ПЭМ (реплики)

На переходной стадии ползучести дополнительного выделения частиц не происходит, как и значительного укрупнения имеющихся частиц (таблица 4.5; рис.4.23а, 4.25а и 4.26а). Цепочки карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса расположены на большинстве реечных границ. При этом размер частиц в захватной и рабочей частях не отличаются. Выделение обогащенных V карбонитридов MX происходит в ферритной матрице на установившейся стадии ползучести (таблица 4.5; рис. 4.26б). Размеры этих частиц в рабочей части после окончания установившейся стадии ползучести и захватной части после ~$4 \cdot 10^4$ ч отжига почти одинаковы (таблица 4.5). Поэтому можно сделать вывод о том, что ползучесть ускоряет выделение и укрупнение карбонитридов MX, обогащенных V, в 4 раза. Грубая оценка доли частиц MX, обогащенных V, на репликах показала, что установившаяся ползучесть приводит к примерно 10-кратному увеличению доли частиц по сравнению с переходной стадией ползучести (рис. 4.26е). Дальнейшая ползучесть незначительно влияет на их объемную долю и размеры (рис. 4.26е; таблица 4.5).

При ползучести наблюдается рост частиц фазы Лавеса, вызванный деформацией (таблица 4.5; рис.4.20в; 4.23б; 4.25б). Стоит отметить, что укрупнение частиц фазы Лавеса не сопровождается растворением частиц, расположенных на реечных границах. Крупные частицы фазы Лавеса наблюдаются как на реечных границах, так и на границах ИАЗ.

Отчетливое укрупнение частиц карбидов $M_{23}C_6$ наблюдается на третичной стадии ползучести (таблица 4.5; рис. 4.23в,г; 4.25в,г; 5.16г). После первой стадии третичной ползучести цепочки мелких карбидов $M_{23}C_6$ и крупных частиц фазы Лавеса полностью остаются на реечных границах, а после второй стадии третичной ползучести (после разрушения) эти цепочки наблюдаются только на некоторых реечных границах. Стоит отметить, что карбиды $M_{23}C_6$ обладают превосходной стойкостью к укрупнению во время ползучести, в отличие от карбидов в других высокохромистых сталях, содержащих 0,1%C и 0,05%N [58, 66, 79–81, 156, 158]. Средний размер карбидов увеличился всего на 70% после ~$4 \cdot 10^4$ ч ползучести. На химический состав карбидов $M_{23}C_6$ влияют как долговременный отжиг, так и ползучесть: содержание Cr увеличивается от 67 до 78 ат.%, а содержание Fe уменьшается от 28 до 17 ат.%. Содержание других элементов (V и Mo) остается практически неизменным. Обогащение V карбидов $M_{23}C_6$ [157] не проявилось даже после ~$4 \cdot 10^4$ ч старения и ползучести.

В рабочей части разрушенного образца было обнаружено формирование нескольких частиц Z-фазы (CrVN) со средним размером 120 нм (рис. 4.26 г). Поскольку в захватной части этого образца наблюдались только карбонитриды MX, обогащенные V (рис. 4.26 в), то очевидно, что это превращение вызвано деформацией. В частицах Z-фазы содержание хрома достигает 40-50 ат.%, в отличие от карбонитридов MX, где хрома всего 20%, что согласуется с

критерием идентификации Z-фазы [59, 78]. Тем не менее, наблюдаемое выделение Z-фазы не может негативно влиять на ползучесть стали ввиду незначительного количества и малых размеров частиц. В материале после ползучести в течение ~$4 \cdot 10^4$ ч также остаются и частицы MX, обогащенные V. Кроме того, объемная доля этих карбонитридов возрастает из-за дополнительного выделения частиц. Во время ползучести количество карбонитридов MX, обогащенных Nb и Ti (4-7% ат.), также увеличивается.

Исследуемая сталь 10Х10К3В2МФБР, в отличие от высокохромистых сталей со стандартным содержанием азота и бора (0,05%N и 0,003-0,005%B) [159], демонстрирует уникальную прямолинейную зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения (рис. 4.1а) при 650°С без появления перелома на прямой σ-τ вплоть до экстремально длительного времени до разрушения 39 437 ч при напряжении 120 МПа. Время до разрушения изучаемой стали при 120 МПа превышает таковую в 8 раз для 9%Cr стали с 3%Co и в 20-40 раз для широко применяемой стали P92 [2, 69, 159]. Высокое время до разрушения связано с высокой стабильностью структуры троостита отпуска.

4.5 Корреляция между поведением ползучести и изменениями микроструктур

Основной особенностью эволюции микроструктуры стали 10Х10К3В2МФБР при кратковременной и долговременной ползучести при 650°С является сохранение реечной структуры вплоть до разрушения.

При испытании на ползучесть при 650°С и 140 МПа происходит незначительное уменьшение плотности решеточных дислокаций в образцах после разрушения. Кроме того, при испытании до разрушения наблюдается всего двукратное увеличение ширины реек. Эти микроструктурные изменения происходят преимущественно на переходной стадии ползучести. Мелкие карбиды $M_{23}C_6$, расположенные на реечных границах, сильно затрудняют реакцию взаимодействия реечных границ с дислокациями. Положительный эффект от граничных карбидов, приводящий к замедлению реакции взаимодействия границ с дислокациями, объясняется затруднением переползания и скольжения дислокаций. Карбонитриды MX, обогащенные Nb, равномерно распределены внутри реек и эффективно сдерживают движение решеточных дислокаций. Атомы W и Mo, которые не успевают за столь малое время испытания в полной мере покинуть твердый раствор, препятствуют переползанию и скольжению решеточных дислокаций. Эффект от двух типов дисперсионного упрочнения и высокого содержания W и Mo в ферритной матрице приводит к медленной скорости реакции

взаимодействия реечных границ с дислокациями, что коррелирует с ярко выраженной переходной стадией ползучести. На кажущейся установившейся стадии и третичной стадии ползучести эта реакция взаимодействия дополнительно замедляется благодаря стабильности частиц вторых фаз, и только небольшая часть реечных границ трансформируется в субзеренные границы, что обеспечивает практически полное сохранение реечной структуры материала вплоть до разрушения.

Таким образом, ввиду отсутствия существенных изменений в реечной структуре в условиях кратковременной ползучести (1426 ч) стали 10Х10К3В2МФБР, увеличение скорости ползучести на третичной стадии и разрушение происходит за счет вклада факторов, определяемых высоким уровнем приложенных напряжений, таких как образование шейки, порообразование и локализация деформации вблизи границ ИАЗ [73]. При снижении приложенного напряжения испытания вклад от этих процессов уменьшается.

При долговременном сопротивлении ползучести стали 10Х10К3В2МФБР большое значение оказывают микроструктурные факторы, в отличие от кратковременной ползучести. Об этом свидетельствует высокое значение параметра $d\ln\dot{\varepsilon}/d\varepsilon$=139 на третичной стадии ползучести (рис. 4.17 б). Согласно исследованиям Abe [73], при увеличении параметра $d\ln\dot{\varepsilon}/d\varepsilon$>100 микроструктура вносит основной вклад в сопротивление ползучести на третичной стадии.

Переходная стадия ползучести характеризуется значением $d\ln\dot{\varepsilon}/d\varepsilon$ (~576) (рис. 4.7б), которая в ~4 раза выше, чем при 140 МПа (~145) (рис.4.11); что связано с увеличением скорости ползучести $d\dot{\varepsilon}$ примерно в ~100 раз. Поэтому переход от кратковременной к долговременной ползучести сопровождается снижением минимальной скорости ползучести $\dot{\varepsilon}_{\min}$. Очевидно, что это основная причина отсутствия перелома на кривой ползучести. Резкое снижение минимальной скорости ползучести $\dot{\varepsilon}_{\min}$ при уменьшении приложенного напряжения от 140 до 120 МПа стало неожиданным, поскольку это значение при 120 МПа примерно на порядок ниже, чем у других сталей этого класса [66], тогда как при 140 МПа эти стали, в том числе и исследуемая, демонстрируют почти одинаковую минимальную скорость ползучести [66]. Вероятно, это связано с тем, что приложенное напряжение становится близким к пороговому напряжению исследуемой стали.

Анализ поведения ползучести на установившейся стадии ползучести (или при минимальной скорости ползучести) показал наличие высокого порогового напряжения в исследуемой стали (как показано в разделе 4.1). Как известно, при приложенном напряжении меньше порогового процессы ползучести либо не происходят, либо скорость ползучести в этом случае пренебрежимо мала [144]. Пороговое напряжение может быть связано с наличием

частиц, действующих как эффективные барьеры для подвижных дислокаций. Мелкие частицы, которые однородно распределены внутри реек, кажутся наиболее эффективными. В исследуемой стали карбонитриды MX расположены внутри реек, в то время как карбиды $M_{23}C_6$ и частицы фазы Лавеса расположены по границам зерен/реек.

Основываясь на трех основных моделях, можно оценить вклад каждого типа частиц в пороговое напряжение для исследуемой стали. В этих моделях наличие напряжения связывается с различной природой взаимодействия частиц с движущимися дислокациями:

- выгибание дислокации между двумя частицами (напряжение Орована τ_O);

- создание дополнительной длины дислокации, чтобы преодолеть препятствие над ним (напряжение переползания τ_c);

- отрыва дислокации от частицы после переползания (напряжение отрыва τ_d).

Напряжение Орована, τ_O можно оценить как [149]:

$$\tau_O = 0.84Gb/(\lambda - d) \tag{4.8}$$

где G –модуль сдвига, b -вектор Бюргерса, d - размер частиц, λ - расстояние между частицами, которое можно оценить с помощью уравнения:

$$\lambda = 0.5d\sqrt{\frac{\pi}{6F_v}} \tag{4.9}$$

где F_v - объемная доля частиц.

Напряжение переползания τ_c может быть оценено с помощью уравнения [149, 160]:

$$\tau_c = 0.3Gb/\lambda \tag{4.10}$$

Напряжение отрыва, τ_d можно рассчитать, используя уравнение [149, 160, 161]:

$$\tau_d = Gb\sqrt{1-K^2}/\lambda \tag{4.11}$$

где K - это параметр релаксации.

Напряжения, согласно представленным моделям, рассчитывались для карбонитридов MX стали 10Х10К3В2МФБР при испытании на ползучесть при 650°С и напряжении 120 МПа на стадии минимальной скорости ползучести, что соответствует 10 000 ч испытания. Для расчетов использовались следующие параметры: G = 60 ГПа при 650°С; b = 2,48×10^{-10}м; F_v = 0,0004 (по оценкам Thermo-Calc); d = 48 нм [162]. Параметр релаксации считался равным 0,6 [160, 161]. Значения расчетных напряжений представлены в таблице 4.6 и на рис.4.27. Полученные значения сравнивались со значением сдвигового (касательного) порогового напряжения сдвига,

$\tau_{th} = \sigma_{th}/\sqrt{3}$, которое составляет 61 МПа. Для расчета напряжений от карбидов и частиц фазы Лавеса использовались следующие значение объемной доли и среднего размера частиц: Fv (M23C6) = 0,0213, d=85 нм; Fv (ф. Лавеса) = 0,0183, d=222 нм.

Таблица 4.6

Значения напряжений Орована (τ_0), переползания (τ_c) и отрыва (τ_d), а также пороговое напряжение (τ_{th}) (МПа) в стали 10Х10К3В2МФБР

Приложенное напряжение	ε, %	τ, h	τ_0	τ_b	τ_d	τ_0	τ_b	τ_d	σ_{th}	τ_{th}
			MX			$M_{23}C_6$				
120	2,6	10000	16	5,4	14,4 (10,8)	99,4	21,2	56,5 (42,4)	105,8	61,08
140	3,5	780	16	5,4	14,4 (10,8)	96	20,5	54,6 (41)		

τ_0	τ_b	τ_d
фаза Лавеса		
33,6	7,5	20 (15)
47,6	10,6	28,4 (21,3)

Сравнение оценочных значений напряжения Орована, напряжения переползания и напряжения отрыва, от карбонитридов MX со значением порогового напряжения сдвига, показывает, что пороговое напряжение не может быть связано только с частицами MX, поскольку значения напряжений значительно ниже, чем 61 МПа. Это, вероятно, связано с низкой объемной долей фазы MX в исследуемой стали из-за низкого содержания N.

В то же время грубая оценка этих напряжений от граничных карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса показывает, что величина напряжения отрыва τ_d от карбидов $M_{23}C_6$ близка к уровню порогового напряжения (таблица 4.6; рис.4.27).

Интересно отметить, что суммарное значение напряжений отрыва для карбонитридов MX и карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса $\Sigma\tau_d = \sqrt{\tau_{d(MX)}^2 + \tau_{d(M23C6)}^2 + \tau_{d(Laves)}^2}$ = 61,6 МПа, что почти равно пороговому напряжению.

Таким образом, наличие высокого порогового напряжения наиболее хорошо описывается моделью напряжения отрыва τ_d. При этом карбиды $M_{23}C_6$ играют основную роль в появлении порогового напряжения в исследуемой стали. Именно поэтому на стадиях переходной и установившейся ползучести при 120 МПа увеличение ширины реек и уменьшение плотности дислокаций происходит медленно (рис.4.20 а,б). В то время как на третичной стадии

ползучести наблюдаются явные изменения в реечной структуре, что вызвано сильным укрупнением частиц фазы Лавеса (рис.4.20 а-в; 4.25 е) и, соответственно, уходом из твердого раствора элементов замещения W и Mo (рис.4.24). Тем не менее, трансформации реечной структуры в субзеренную не наблюдается. Более того, постепенная эволюция реечной структуры во время переходной и установившейся ползучести не сопровождается большой релаксацией внутренних напряжений. Распределение микронапряжений в структуре стали на рис. 4.21 показывает, что высокие микронапряжения сохраняются в образце вплоть до начала второй стадии третичной ползучести. Очевидно, что сталь 10Х10К3В2МФБР с низким содержанием азота и высоким содержанием бора демонстрирует специфическое поведение частиц вторых фаз при долговременной ползучести, что позволяет подавить либо сместить перелом на графике «приложенное напряжение – время до разрушения» в сторону больших времен до разрушения.

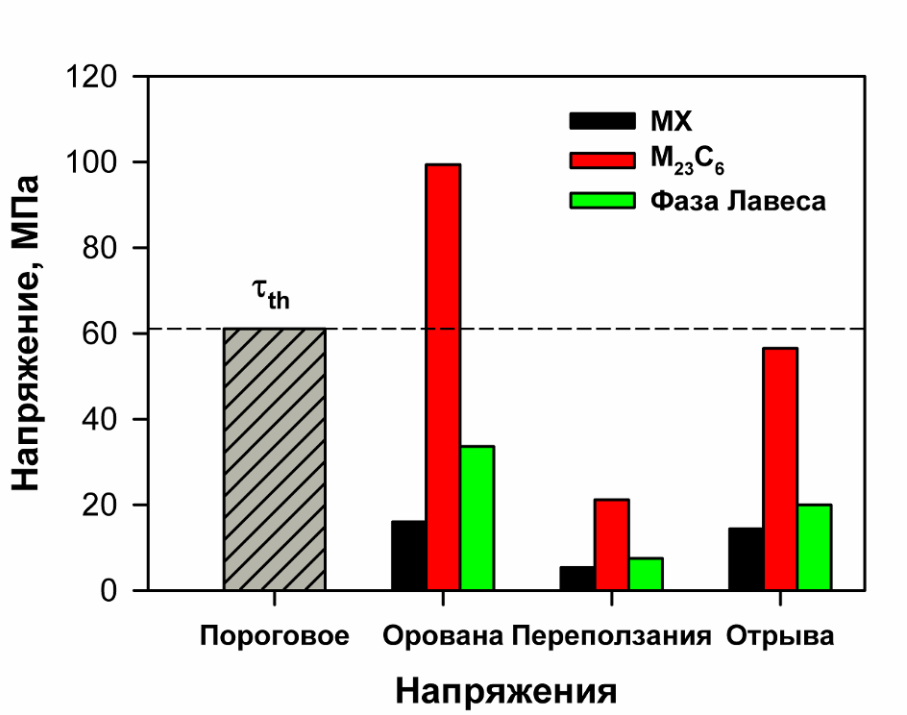


Рисунок 4.27. Расчетные значения напряжения Орована, переползания и отрыва для частиц MX, $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса, в сравнении с расчетным касательным пороговым напряжением

Кроме того, скорость ускорения третичной ползучести *p* при 120 МПа была примерно на 2 порядка ниже, чем при кратковременной ползучести при 140 МПа (таблица 4.2). Это свидетельствует о том, что процессы возврата значительно замедлены на третичной стадии ползучести. Поэтому можно сказать, что сопротивление ползучести сильно зависит от

поведения материала на третичной стадии ползучести и, особенно, на первом этапе третичной ползучести.

Таким образом, высокая стабильность структуры и частиц вторых фаз на установившейся стадии и первой стадии третичной ползучести играют чрезвычайно важную роль в высоком сопротивлении долговременной ползучести исследуемой стали.

В условиях ползучести реечную структуру можно стабилизировать тремя факторами: (i) твердорастворное упрочнение; (ii) дисперсионное упрочнение граничными карбидами $M_{23}C_6$ и частицами фазы Лавеса; (iii) дисперсионное упрочнение карбонитридами MX, которые однородно распределены в ферритной матрице. Граничные частицы являются источниками высокой тормозящей силы (силы Зинера), которая эффективно препятствует миграции малоугловых границ [66]. Карбонитриды MX, расположенные в ферритной матрице, так же как и твердорастворное упрочнение элементами W и Mo, препятствуют перестройке и движению решеточных дислокаций, что подавляет реакцию взаимодействия решеточных дислокаций с границами реек. Замедление реакции взаимодействия дислокаций с границами реек предотвращает трансформацию границ реек, которые являются нерегулярными дислокационными массивами, в субграницы, не имеющие дальнодействующих полей напряжения.

Рассмотрим влияние этих факторов на поведение стали 10Х10К3В2МФБР в условиях ползучести.

4.6 Твердорастворное упрочнение

Постепенный уход W и Mo из твердого раствора хорошо коррелирует с уменьшением микротвердости в захватной части образцов, испытанных на долговременную ползучесть, (рис. 4.18, 4.24), т. е. вклад твердорастворного упрочнения постепенно снижается из-за ухода элементов W и Mo и образования частиц фазы Лавеса. Как видно из графика на рис.4.18 в рабочей части образца твердость снижается интенсивнее, что связано с тем, что помимо снижения твердорастворного упрочнения наблюдается разупрочнение вызванное деформацией, которая приводит к изменениям в реечной структуре (увеличение ширины реек и уменьшение плотности дислокаций).

Уход W из твердого раствора явно спровоцировал ускорение реакции взаимодействия дислокаций с границами реек, что привело к значительным изменениям в реечной структуре. На третичной стадии ползучести уход W из твердого раствора отчетливо коррелирует с ускорением роста ширины реек и уменьшением плотности дислокаций, а также ускорением

укрупнения частиц фазы Лавеса и карбидов $M_{23}C_6$. Несмотря на ускорение этих процессов, трансформации реечной в субзеренную структуру не наблюдается. Таким образом, можно сделать вывод о том, что твердорастворное упрочнение, и в частности, уход из твердого раствора W и Mo не может спровоцировать в полной мере деградацию структуры и снижение сопротивления ползучести исследуемой стали. Тем не менее, обеднение твердого раствора элементами, замедляющими диффузию, может привести к переходу от первой ко второй стадии третичной ползучести.

Как уже было отмечено ранее, после разрушения в результате кратковременной ползучести содержание W в твердом растворе составляет 1,53%, что является высоким значением. Незначительный уход W не может существенно ухудшить сопротивление ползучести стали.

4.7 Граничные карбиды $M_{23}C_6$ и частицы фазы Лавеса

Хотя уход W из твердого раствора на стадии третичной ползучести коррелирует с ускорением укрупнения частиц фазы Лавеса и карбидов $M_{23}C_6$. Тем не менее, в качестве причины изменений реечной структуры можно рассматривать только укрупнение частиц фазы Лавеса, поскольку размер карбидов $M_{23}C_6$ остается на наномасштабном уровне (средний размер составляет 120 нм) (рис.4.20 в), а их плотное расположение по границам сохраняется в процессе испытания вплоть до разрушения (рис.4.23).

Было проведено моделирование кинетики укрупнения частиц $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса при 650°С для стали 10Х10К3В2МФБР с помощью программы Prisma и сравнение расчетных данных с экспериментальными данными для кратковременной и долговременной ползучести (рис. 4.28). Было выявлено, что экспериментальная скорость укрупнения частиц $M_{23}C_6$ при долговременной ползучести (рис. 4.28а) соответствует модели экспериментальных расчетов при межфазной энергии 0,01 Дж/м^2. Это значение в 10 раз ниже, чем значение межфазной энергии, описывающее поведение стали при кратковременной ползучести (до 2000 ч) (рис.4.28 б).

Стоит отметить, что кинетика укрупнения карбидов $M_{23}C_6$ в стали с 9 % Cr-2%W-3%Co и стандартным содержанием азота (0,05%) и бора (0,005%) лучше всего описывается теоретическими расчетами, основанными на межфазной энергии 0,36 Дж/м^2 [158]. Следовательно, основное различие с исследуемой сталью может быть связано с когерентностью границ карбидов с матрицей в исследуемой стали, поскольку межфазная энергия границ разнится очень сильно.

Когерентные или полукогерентные границы частиц $M_{23}C_6$ с наименьшим значением несоответствия $[(011)_\alpha||(111)_{M23C6}]$ около 1,1% связаны с соотношением либо Курдюмова – Закса [163],

$$((011)_\alpha||(111)_{M23C6}[\bar{1}1\bar{1}]_\alpha||[01\bar{1}]_{M23C6}), \quad (4.12)$$

либо соотношением Ниширамы – Вассермана [163, 164],

$$((011)_\alpha||(111)_{M23C6}[100]_\alpha||[01\bar{1}]_{M23C6}). \quad (4.13)$$

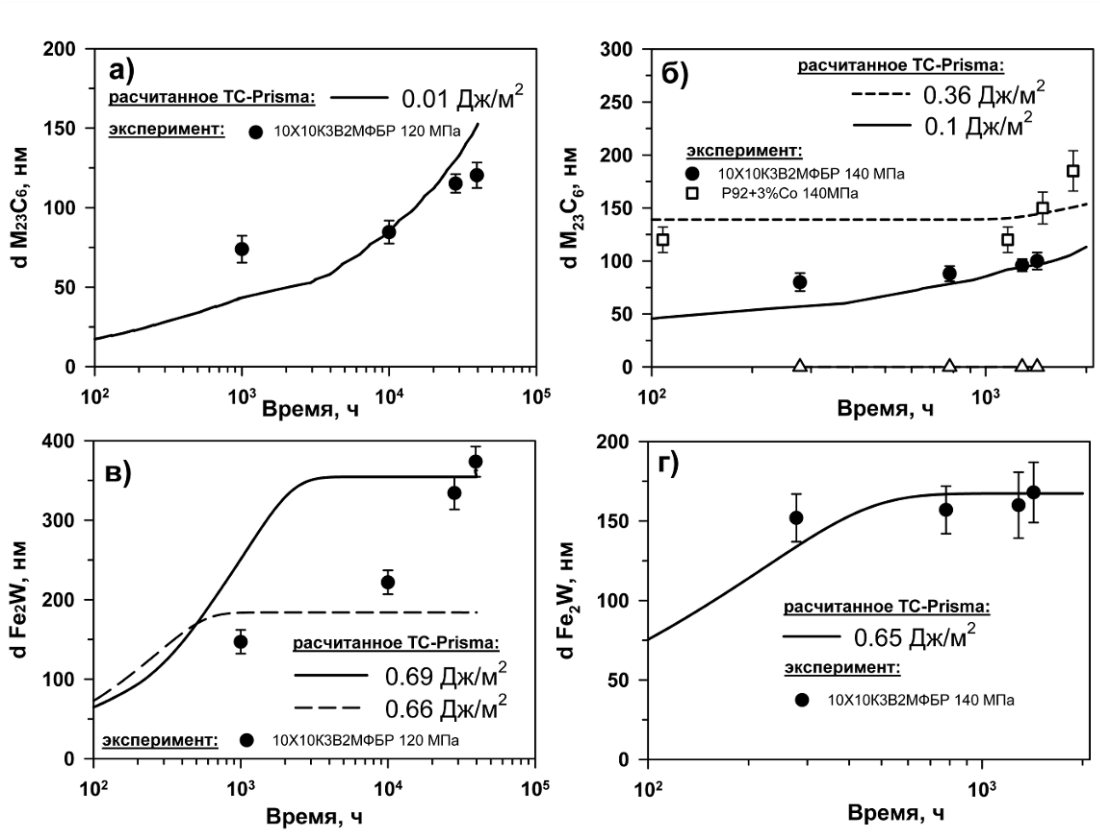


Рисунок 4.28. Рассчитанные и экспериментальные результаты укрупнения карбидов $M_{23}C_6$ (а, б) и частиц фазы Лавеса (в,г) при температуре 650°С и приложенном напряжении 120 МПа (а,в) и 140 МПа (б,г) для стали 10Х10К3В2МФБР. Линиями показаны расчетные временные зависимости размера частиц. Символами обозначены экспериментально полученные размеры частиц при испытании на ползучесть

Однако соотношение Ниширамы – Вассермана обеспечивает высокое значение несоответствия $[(100)_\alpha||(110)_{M23C6}]$ около 12,4% [163]. Три других ориентационных соотношения, которые были экспериментально обнаружены в стали 10% Cr с 0,1%C и 0,05% N, обеспечивают более высокие значения несоответствия [165].

Исследования с помощью ПЭМ показали, что ориентационное соотношение Курдюмова – Закса для карбидов $M_{23}C_6$ в исследуемой стали сохраняется в условиях кратковременной ползучести до разрушения (рис.4.29).

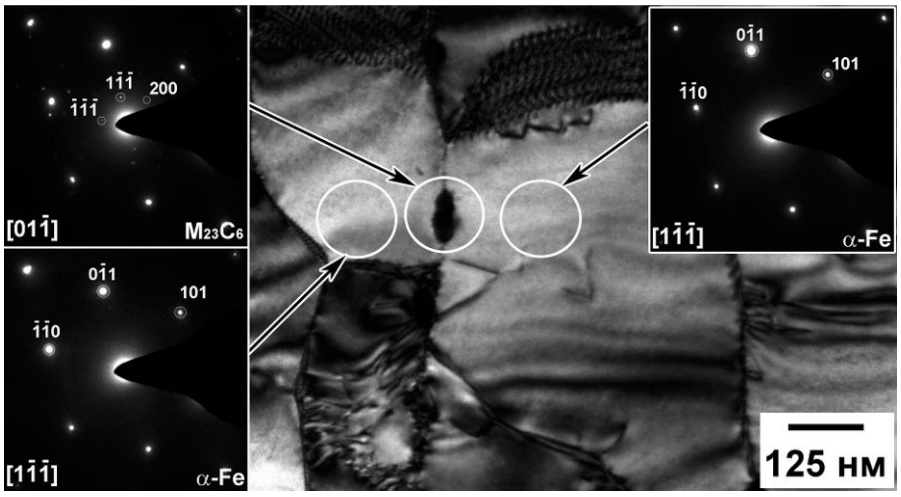


Рисунок 4.29. Микроструктура ПЭМ стали после испытания на длительную прочность при температуре 650°С и приложенном напряжении 140 МПа и дифракционные картины, полученные от карбида $M_{23}C_6$, расположенного на границе между рейками, и ферритной матрицы

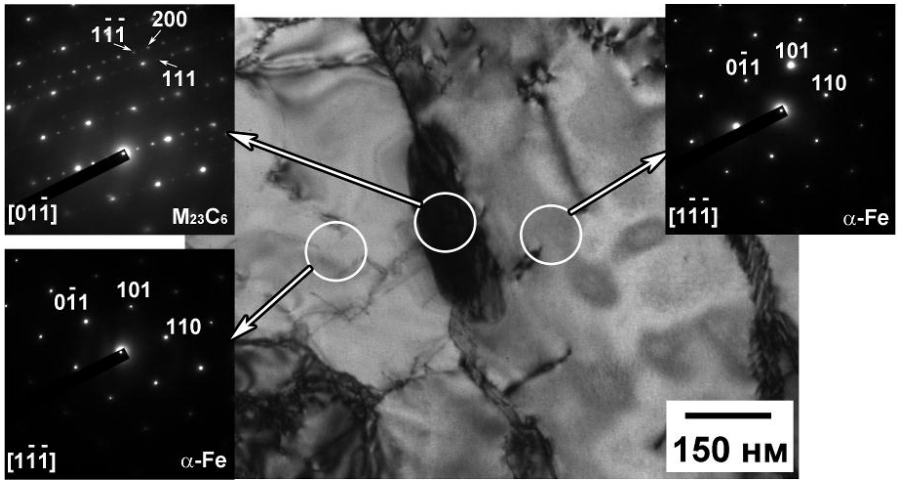


Рисунок 4.30. Микроструктура ПЭМ стали после испытания на длительную прочность при температуре 650°С и приложенном напряжении 120 МПа и дифракционные картины, полученные от карбида $M_{23}C_6$, расположенного на границе между рейками, и ферритной матрицы

На рис.4.30 показано, что и при долговременном испытании до ~$4 \cdot 10^4$ ч при 120 МПа карбиды $M_{23}C_6$, расположенные на реечных границах, также сохраняют ориентационное соотношение Курдюмова – Закса. Следовательно, когерентность границ карбидов в

исследуемой стали сохраняется при долговременной ползучести при 120 МПа. Деформация может приводить в потере когерентности или переходу от когерентных к полукогерентным границам, что будет сопровождаться значительным увеличением межфазной энергии и, следовательно, вызовет ускоренное укрупнение частиц по механизму Оствальда [61, 158]. Однако большинство частиц $M_{23}C_6$ сохраняют когерентность своих границ, в результате чего цепочки этих карбидов на реечных границах сохраняются при долговременной ползучести, тем самым предотвращая образование субзеренной структуры.

Укрупнение частиц фазы Лавеса описывается теоретическими расчетами, основанными на межфазной энергии 0,66 Дж/м^2 до 10^4 ч и 0,69 Дж/м^2 от 10^4 до $4{\cdot}10^4$ ч (рис.4.28 в). Стоит отметить, что эти значения соответствуют таковым для кратковременной ползучести (рис. 4.28 г). Различие в величине межфазной энергии на стадиях кажущейся установившейся и третичной ползучести связано, вероятно, с изменением механизма укрупнения частиц фазы Лавеса, которое во время третичной ползучести начинает осуществляться по механизму Оствальда [61, 158].

4.8 Однородно распределенные карбонитриды MX

На переходной стадии ползучести карбонитриды MX представлены преимущественно Nb-содержащими карбонитридами, в то время как ванадиевые частицы не были обнаружены после 1000 ч ползучести и отжига (рис. 4.20г; 4.26), что схоже с результатами после кратковременной ползучести при 140 МПа. Обогащенные Nb карбонитриды демонстрируют высокую устойчивость к укрупнению вплоть до разрушения. Возможно, дополнительное обогащение этих частиц Ti, которое начинается на переходной стадии ползучести, дополнительно увеличивает их устойчивость к укрупнению.

При минимальной скорости ползучести наблюдается выделение ванадиевых карбонитридов MX, которые наряду с Nb карбонитридами эффективно сдерживают движение решеточных дислокаций в теле реек. Микроструктурные исследования с помощью ПЭМ свидетельствуют о наличии многочисленных дислокаций, захваченных мелкодисперсными частицами внутри реек после 10000 ч испытания на ползучесть. Выделение карбонитридов MX, обогащенных V, согласуется с расчетами Thermo-Calc, которые предсказывают их достаточно высокую равновесную долю при 650°C, в то время как при температуре 770°C, которая соответствует температуре отпуска, расчеты Thermo-Calc не предсказывают их наличие в структуре. Поскольку при микроструктурных исследованиях ПЭМ были обнаружены решеточные дислокации, захваченные почти на всех карбонитридах, то можно предположить,

что карбонитриды MX, обогащенные V, выделяются непосредственно на дислокациях, делая их неподвижными. Известно, что карбонитриды NbX, обогащенные углеродом, образуются на дислокациях, а частицы VX, обогащенные азотом, выделяются гомогенно во время отпуска [62, 166]. Соответственно, осаждение карбонитридов VX на дислокациях можно объяснить тем, что они обогащаются углеродом. Выделение этих частиц происходит очень медленно. Незначительное количество карбонитридов MX, обогащенных V, которые выделяются во время отпуска в 9-10% Cr сталях с низким содержанием N [62], обогащены N, поскольку их форма и размер отличаются от тех, которые выделяются во время длительного отжига или ползучести. Известно [2, 28], что карбонитриды MX играют ключевую роль в высоком сопротивлении ползучести 9-11% Cr сталей нового поколения. Малая объемная доля (экспериментально полученная) карбонитридов, обогащенных V, выделившихся во время отпуска, не приносит никаких преимуществ в условиях кратковременной ползучести [66, 79–81, 85, 86, 165]. А при долговременной ползучести, напротив, дополнительно выделившиеся VX карбонитриды эффективно препятствуют скольжению решеточных дислокаций.

На второй стадии третичной ползучести (между 28286 и 39347 ч испытания) некоторые карбонитриды VX начинают трансформироваться в Z-фазу. Однако Z-фаза существенно не ухудшает сопротивление ползучести из-за довольно небольшого размера, который сопоставим с размерами частиц MX.

4.9 Эволюция тормозящих сил в процессе ползучести

Анализ тормозящих сил от различных частиц вторых фазы позволяет оценить их роль в стабилизации реечной структуры в условиях ползучести.

Равномерно распределенные карбонитриды MX оказывают тормозящие силы Зинера, которые можно оценить следующим образом [58, 66, 79–81, 84]:

$$P_Z = \frac{3\gamma F_V}{d} \tag{4.14}$$

где γ- поверхностная энергия границы на единицу площади, а F_v и d - объемная доля и размер частиц соответственно.

Тормозящая сила от граничных частиц зависит от соотношения размеров этих частиц и субграниц/реек [58, 66, 79, 81, 167] и может быть оценена как:

$$P_B = \frac{\gamma F_{vB} D}{d^2} \tag{4.15}$$

где F_{vB} - объемная доля частиц, расположенных на границах, а D - размер структурных элементов, т. е. размер субзерен или ширина реек. Методика расчета F_{vB} представлена в работах [58, 66, 80].

Плотность граничных частиц $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса вычислялись из условия, что все частицы $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса расположены на границах реек и субзеренных границах (рис. 4.25 д,) 120 МПа и (рис 4.13 е) 140 МПа. Изменение плотности граничных частиц во время испытания учитывалось при расчете тормозящих сил Зинера от частиц $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса.

На рис. 4.31 представлено влияние времени испытания на изменение тормозящих сил при кратковременной ползучести при 140МПа. Тормозящие силы от однородно распределенных карбонитридов МХ вычисляли по формуле 4.14, а тормозящие силы, от частиц типа $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса, расположенных на границах, были рассчитаны с использованием уравнения 4.15. Видно, что тормозящие силы от граничных карбидов $M_{23}C_6$ чрезвычайно высокие, в то время как тормозящие силы Зинера от карбонитридов МХ пренебрежимо малы из-за их низкой плотности. Следует отметить, что, несмотря на постепенное снижение тормозящих сил от граничных карбидов $M_{23}C_6$ в процессе ползучести они остаются на очень высоком уровне вплоть до разрушения. Частицы фазы Лавеса, выделившиеся на переходной стадии, оказывают тормозящую силу, которая меньше примерно в 3-8 раз, чем от карбидов $M_{23}C_6$.

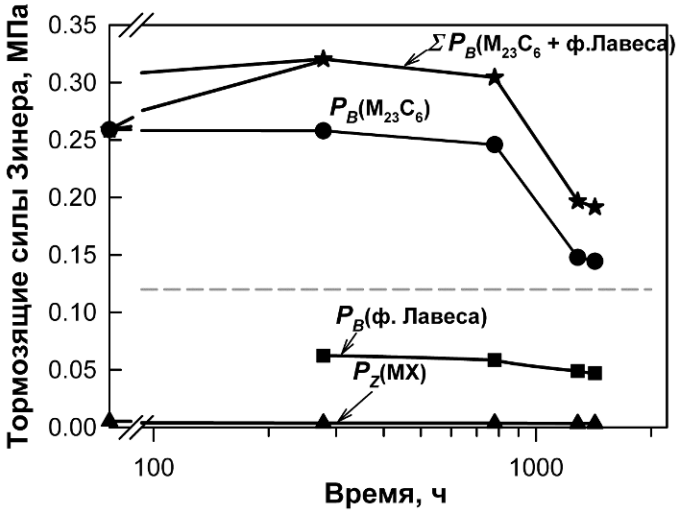


Рисунок 4.31. Изменение тормозящих сил от различных частиц в рабочей части образца стали в процессе испытания на кратковременную ползучесть стали при 650°С и 140 МПа

Суммарно тормозящие силы от карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса на третичной стадии не снижаются ниже 0,19 МПа, что значительно превышает критическое значение 0,12 МПа,

рассчитанное для тормозящих сил $\Sigma P_B(M_{23}C_6$+Laves) в 3% Co модифицированной стали P92 [66]. В результате, трансформация реечной структуры в субзеренную не происходит даже после разрушения.

На рис. 4.32 показано изменение тормозящих сил в процессе долговременной ползучести при 120 МПа. Видно, что тормозящие силы от граничных карбидов $M_{23}C_6$, как и при 140МПа, значительно превосходят силы от карбидов MX. Частицы фазы Лавеса выделяются во время переходной стадии ползучести и оказывают тормозящие силы, которые в 3-8 раз ниже, чем силы от карбидов $M_{23}C_6$.

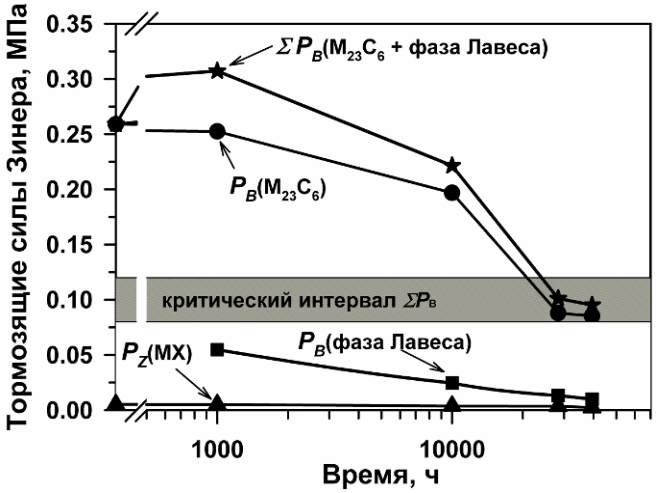


Рисунок 4.32. Изменение тормозящих сил от различных частиц в рабочей части в процессе испытания на ползучесть стали при 650°C и 120 МПа

В начале установившейся стадии ползучести тормозящие силы от карбидов $M_{23}C_6$, остаются почти неизменными (приблизительно 0,25 МПа), в то время как силы от частиц фазы Лавеса снижаются с ростом деформации. На третичной стадии ползучести тормозящие силы от карбидов $M_{23}C_6$ значительно снижаются. Суммарное значение тормозящих сил от карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса при долговременной ползучести падает ниже критического значения 0,12 МПа на второй стадии третичной ползучести. Как было показано в работе [66], преобразование реечной структуры в субзеренную происходит, если тормозящая сила Зинера меньше критического значения, что приводит к появлению перелома на кривой зависимости времени до разрушения от приложенного напряжения. В исследуемой стали снижение тормозящих сил ускоряет кинетические процессы на третичной стадии ползучести. Тем не менее, тормозящая сила Зинера от частиц $M_{23}C_6$ остается высокой ($\geq$0,08 МПа). Кроме того, цепочки карбидов $M_{23}C_6$ остаются на реечных границах, т.к. процесс укрупнения не приводит к

их растворению. В результате, только некоторые границы могут отрываться от цепочек этих карбидов. Уменьшение тормозящей силы Зинера ниже критического значения приводит к переходу от медленного ускорения на первом этапе к быстрому ускорению на второй стадии третичной ползучести. Однако субзеренная структура не образуется, и перелом на графике «напряжения - время до разрушения» не наблюдается.

Таким образом, карбиды $M_{23}C_6$ как при кратковременной, так и при долговременной ползучести являются наиболее эффективным частицами, вызывающими возникновение эффективных тормозящих сил в стали 10Х10К3В2МФБР с высоким содержанием В и низким содержанием N.

4.10 Причины сверхвысокого сопротивления ползучести

Суммарное содержание элементов Σ(W + Mo), достигающее термодинамического равновесного содержания в ферритной матрице, во время третичной стадии ползучести, коррелирует с началом деформационного укрупнения обоих типов граничных частиц (карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса), что является характерной особенностью изменения структуры при долговременной ползучести [66, 79]. Однако на первой стадии третичной ползучести ускорение ползучести достаточно низкое, что объясняется высокой стойкостью к укрупнению реечных карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов MX, расположенных в ферритной матрице. Реакция взаимодействия реечных границ с решеточными дислокациями проходит с высокой скоростью в том случае, если все три механизма упрочнения частично или полностью теряют способность влиять на движение дислокаций. В исследуемой стали карбиды $M_{23}C_6$ и карбонитриды MX препятствуют реакции взаимодействия реечных границ с дислокациями вплоть до разрушения. Эта реакция происходит наиболее выражено на второй стадии третичной ползучести, которая характеризуется ускоренным ростом реек и снижением микронапряжений (рис. 4.21з)

Карбонитриды VX, которые зарождаются на дислокациях, эффективно препятствуют дислокационному скольжению, что компенсирует укрупнение граничных частиц и уход W и Mo из ферритной матрицы. Поэтому уход из твердого раствора атомов W и Mo, являющихся эффективными точечными препятствиями для движения дислокаций и сильно уменьшающих диффузию, не является достаточным для образования перелома на графике «напряжение-время до разрушения» в стали 10Х10К3В2МФБР с высоким содержанием В и низким содержанием N, в отличие от 9% Cr стали со стандартным содержанием азота и бора [66]. Наноразмерные граничные карбиды $M_{23}C_6$, частицы фазы Лавеса и карбонитриды MX с увеличенной в процессе ползучести объемной долей последних, подавляют реакцию взаимодействия реечных границ с

дислокациями даже при низком содержании W в твердом растворе. Микронапряжения КАМ снижаются только вблизи границ ИАЗ. В результате наложения трех этих факторов скорость реакции взаимодействия границ реек и дислокаций снижается. Хотя невозможно полностью подавить эту реакцию взаимодействия, приложенное напряжение близко к значению порогового напряжения, при этом введение эффективных упрочняющих факторов в ферритной матрице и на реечных границах сильно противодействуют ползучести.

Частичное преобразование реечных границ, которые являются фактически нерегулярными дислокационными массивами, в субграницы происходит только во время третичной ползучести после $\geq 10^4$ ч. Чрезвычайно низкая скорость взаимодействия реечных границ с дислокациями обеспечивается благодаря образованию цепочек граничных частиц на реечных границах во время переходной ползучести и выделению карбонитридов VX на установившейся стадии ползучести. В результате, сопротивление ползучести возрастает, что приводит к увеличению времени до разрушения при 650°C в 10 раз по сравнению с другими высокохромистыми мартенситными сталями с 0,1% C и 0,05% N [30, 66, 69, 71, 79–81, 85–87, 165], которые имеют аналогичный уровень времени до разрушения при значительно более низкой температуре 600°C.

4.11 Краткие выводы по Главе 4

1 Обнаружено, что сталь 10Х10К3В2МФБР демонстрирует уникальное сопротивление ползучести при температуре 650°C и приложенном напряжении 120 МПа. Время до разрушения составляет 39437 ч. Предел длительной прочности, рассчитанный с использованием эмпирической зависимости между напряжением и временем до разрушения и параметра Ларсена–Миллера, при температуре 650°C за 10^5 ч составляет $\sigma_{10^5}^{650}$=114 МПа. Зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения в интервале напряжений 180-120 МПа является линейной, перелом на графике «напряжение-время до разрушения» отсутствует.

2 Реечная структура стали 10Х10К3В2МФБР сохраняется в стали, как при длительном отжиге, так и при кратковременной (140 МПа) и долговременной (120 МПа) ползучести. Ширина мартенситных реек увеличивается, а плотность решеточных дислокаций уменьшается в зависимости от напряжения при испытании. Сохранение на полюсных фигурах {001} «колец Бейна» свидетельствует об отсутствии значительных изменений в ориентации кристаллической решетки при ползучести.

3 При длительном отжиге и ползучести частицы фазы Лавеса выделяются на реечных границах и на высокоугловых границах блоков, пакетов, ИАЗ уже в течение первых 18 часов, а

частицы VX в ферритной матрице в течение 10 000 часов. Частицы фазы Лавеса значительно укрупняются (>300 нм), в то время как карбиды $M_{23}C_6$ сохраняют размер менее 100 нм при длительном отжиге около 40 000 ч.

4 В условиях как кратковременной, так и долговременной ползучести реечные карбиды типа $M_{23}C_6$ обладают высокой устойчивостью к укрупнению и эффективно стабилизируют структуру троостита отпуска в высокохромистой стали. Превосходное сопротивление укрупнению карбидов $M_{23}C_6$ связано с низкой межфазной энергией (0,01 Дж/м^2) их когерентных границ. Большинство карбидов $M_{23}C_6$ сохраняют свою ориентировку с ферритной матрицей (ориентационное соотношение Курдюмова – Закса) вплоть до разрушения. Карбиды $M_{23}C_6$ демонстрируют высокие тормозящие силы Зинера (≥0,08 МПа), сдерживающие миграцию границ реек.

5 Выявлено, что высокое пороговое напряжение (106 МПа) на установившейся стадии ползучести в стали обусловлено напряжением отрыва дислокаций от дисперсных частиц. При этом карбиды $M_{23}C_6$ играют основную роль в возникновении порогового напряжения в исследуемой стали, что приводит к сильному снижению минимальной скорости ползучести при 120 МПа до $1{,}15 \cdot 10^{-7}$ ч$^{-1}$.

6 На третичной стадии долговременной ползучести при 120 МПа происходит значительное укрупнение частиц фазы Лавеса, что сопровождается обеднением твердого раствора атомами W, однако карбиды $M_{23}C_6$ и карбонитриды M (C, N) компенсируют отрицательный эффект ухода W из твердого раствора и интенсивного укрупнения частиц фазы Лавеса; это обеспечивает высокое сопротивление ползучести исследуемой стали.

7 Частичная трансформация карбонитридов, обогащенных ванадием, в частицы Z-фазы, вызванная деформацией, не влияет негативно на сопротивление ползучести при приложенном напряжении 120 МПа вследствие малого размера частиц Z-фазы (120 нм).

ГЛАВА 5 СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СТАЛИ 10Х10К3В2МФБР ПРИ МАЛОЦИКЛОВОЙ УСТАЛОСТИ

В данной главе будет рассмотрено влияние циклических нагрузок на долговечность и микроструктурные изменения в стали 10Х10К3В2МФБР. Будет последовательно рассмотрено влияние температуры деформации, амплитуды деформации и скорости деформации при испытании на МЦУ. Кроме того будет рассмотрена эволюция микроструктуры в процессе испытания на малоцикловую усталость.

5.1 Влияние амплитуды деформации и температуры испытания на долговечность и структурные изменения стали 10Х10К3В2МФБР при МЦУ

5.1.1 Усталостное поведение стали

Количество циклов до разрушения и графики зависимости амплитуды напряжения от количества циклов, полученные при испытаниях на малоцикловую усталость с различной амплитудой деформации при комнатной и повышенных температурах, показаны на рис. 5.1 и 5.2. С увеличением амплитуды деформации от 0,2% до 1,0% количество циклов до разрушения уменьшается, что типично для сталей мартенситного класса [89, 95]. Два температурных интервала можно выделить при испытании на МЦУ, это 20-500°С и 600-650°С соответственно.

При Т≤500°С наблюдается небольшое упрочнение после нескольких циклов нагружения (рис.5.1а,б). Так, при комнатной температуре уже второй цикл нагружения сопровождается резким деформационным упрочнением, после которого в течение 10-100 циклов в зависимости от амплитуды деформации (ε_{ac}) наблюдается незначительное упрочнение. Можно говорить о том, что до ~10^2 циклов имеет место установившаяся стадия, которая плавно сменяется стадией разупрочнения, продолжающейся вплоть до разрушения. Повышение температуры в этом интервале уменьшает величину амплитуды напряжений, но практически не оказывает существенного влияния на количество циклов до разрушения, которое составляет около 10^3 при общей амплитуде деформации (ε_{ac}) =0,6% и более 10^4 при ε_{ac}≤0,3% (рис.5.1а, б). При температуре испытания 500°С, второй цикл также сопровождается упрочнением, однако при последующем нагружении напряжения, необходимые для достижения заданной амплитуды деформации, постоянно уменьшаются (рис. 5.1б). Установившаяся стадия при этом отсутствует.

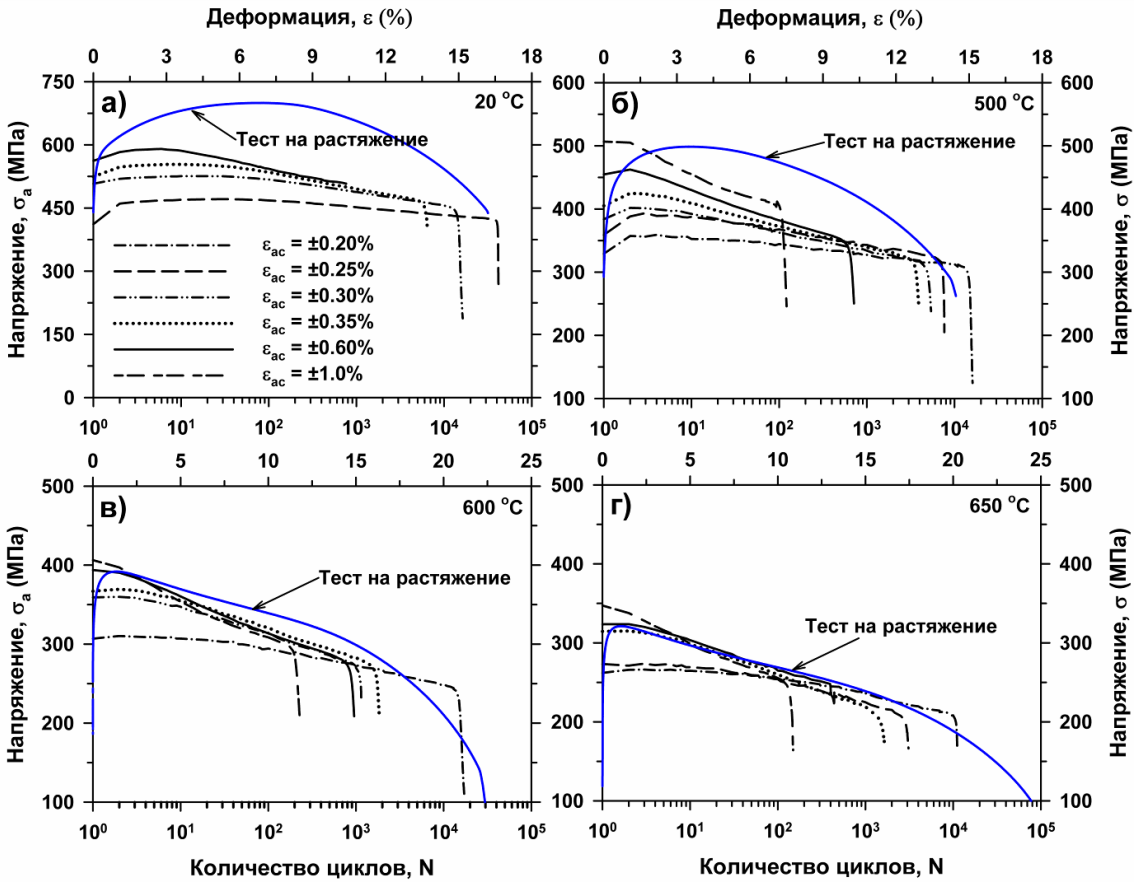


Рисунок 5.1. Кривые зависимости амплитуды напряжения от количества циклов и кривые растяжения напряжение-деформация при 20°C (а), 500°C (б), 600°C (в) и 650°C (г)

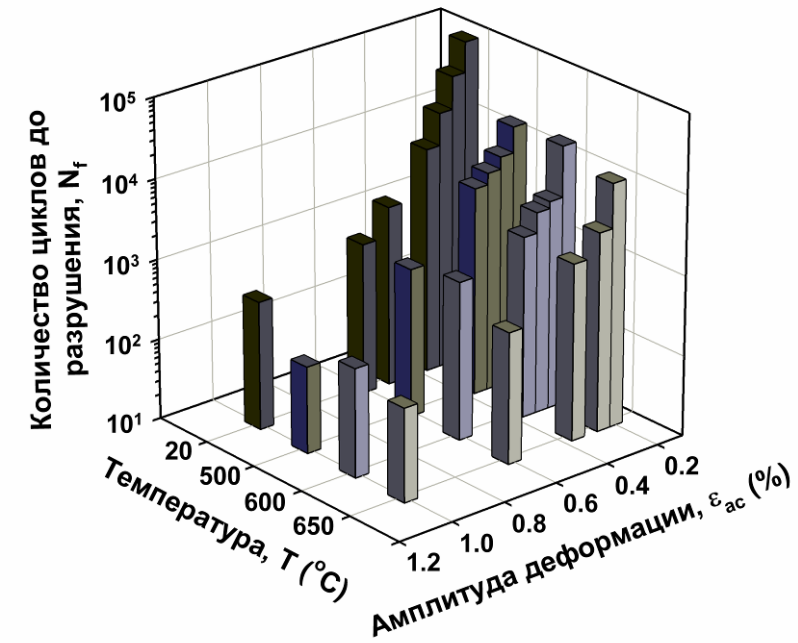


Рисунок 5.2. Влияние температуры и амплитуды деформации на долговечность при испытании на МЦУ

Повышение температуры до 600-650°С приводит к значительному уменьшению количества циклов до разрушения в интервале амплитуд деформации ε_{ac}=0,25-0,35%. При этом до 10^2 циклов наблюдается стабилизация напряжений. Уровень напряжения при заданной амплитуде деформации уменьшается (рис. 5.1в,г; 5.2), а склонность стали к циклическому разупрочнению повышается. При больших и малых амплитудах деформации количество циклов до разрушения слабо зависит от температуры испытания (рис.5.1, 5.2).

Наличие двух температурных интервалов хорошо согласуется с данными, полученными при испытании на растяжение (рис.5.1). При комнатной температуре и 500°С на начальной стадии деформации (0-5%) наблюдается значительное деформационное упрочнение, а после достижения максимального напряжения происходит разупрочнение с достаточно высокой интенсивностью. Отношение временного сопротивления к пределу текучести ($\sigma_В/\sigma_{0,2}$) составляет 1,25 (таблица 5.1). Полученное значение свидетельствует о том, что при этих условиях (20°С и 500°С) материал ведет себя как циклически стабилизирующийся [136]. При более высоких температурах 600°С и 650°С отношение $\sigma_В/\sigma_{0,2}$ уменьшается до 1,07, что предсказывает циклическое разупрочнение стали [95]. Стадия деформационного упрочнения при температурах 600 и 650°С гораздо короче (0-1%).

Таблица 5.1

Механические свойства на растяжение стали 10Х10К3В2МФБР

Т, °С	**σ_{02}, МПа**	**$\sigma_В$, МПа**	**δ, %**	**$\sigma_В/\sigma_{02}$**
20	560	700	16,2	1,25
500	400	500	14,5	1,25
600	365	390	23,1	1,07
650	300	320	25,7	1,07

Увеличение температуры приводит к одновременному уменьшению амплитуды напряжения и уширению петли гистерезиса (рис. 5.3, таблица 5.2), что свидетельствует о прогрессирующем разупрочнении стали в процессе циклического нагружения с увеличением температуры. Причем, если при Т≤600°С, повышение величины ε_{ac} не приводит к существенному изменению амплитуды напряжений, то при 650°С и увеличении ε_{ac} до 0,6% амплитуда напряжения повышается на ~15%, что сопровождается уменьшением долговечности примерно в 1,5 раза с 954 циклов при 600°С до 604 циклов при 650°С (рис. 5.1 и 5.2).

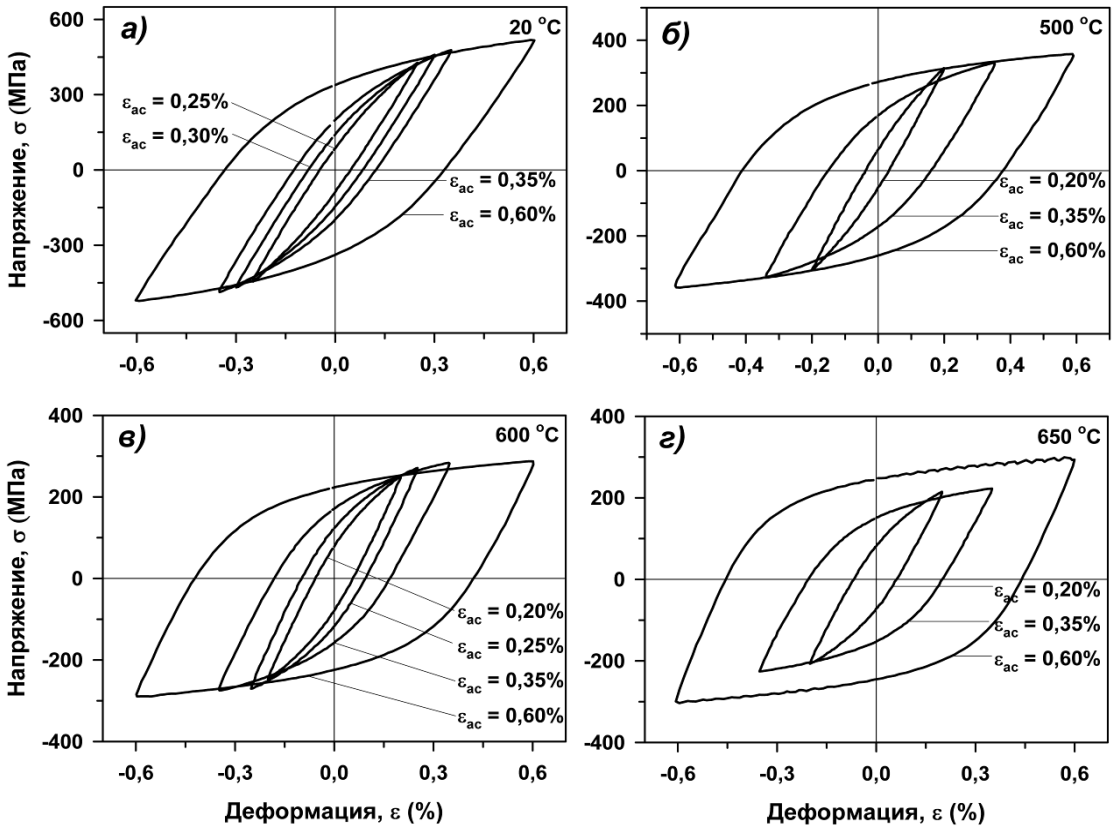


Рисунок 5.3. Петли гистерезиса при циклическом нагружении стали 10Х10К3В2МФБР, построенные для циклов, соответствующих половине циклов до разрушения, при температуре: 20°С (а); 500°С (б); 600°С (в); 650°С (г)

Таблица 5.2

Параметры петель гистерезиса, описывающие поведение стали 10Х10К3В2МФБР при МЦУ на половине испытания

Т,°С / ε_{ac},%		±0.2	±0.25	±0.3	±0.35	±0.6	±1
20	σ_a (N_f/2), МПа	-	427,6	458,9	477,5	518,0	526,0
	ε_{ap},%	-	0,047	0,082	0,124	0,338	0,722
500	σ_a (N_f/2), МПа	314,6	328,5	322,3	330,8	357,7	415,2
	ε_{ap},%	0,035	0,062	0,110	0,155	0,395	0,815
600	σ_a (N_f/2), МПа	249,4	271,0	263,9	283,6	287,3	308,5
	ε_{ap},%	0,014	0,056	0,096	0,175	0,421	0,820
650	σ_a (N_f/2), МПа	215,0	216,0	-	222,5	257,1	262,0
	ε_{ap},%	0,065	0,107	-	0,203	0,447	0,824

На петлях гистерезиса при циклическом нагружении при 650°С с амплитудой деформации 0,60% (рис. 5.4) наблюдается осцилляция напряжений (зубчатость) при протекании пластической деформации. Такое поведение типично при проявлении эффекта динамического деформационного старения сталей [104, 168, 169]. Причем, прерывистое пластическое течение материала происходит на протяжении всего периода циклического нагружения, как на начальном этапе (N=10), так и при последующих циклах. Амплитуда осцилляций достигает своего максимума при среднем цикле нагружения и уменьшается с ростом количества циклов (рис. 5.4). Петли гистерезиса остаются симметричным при всех температурах и амплитудах циклического нагружения.

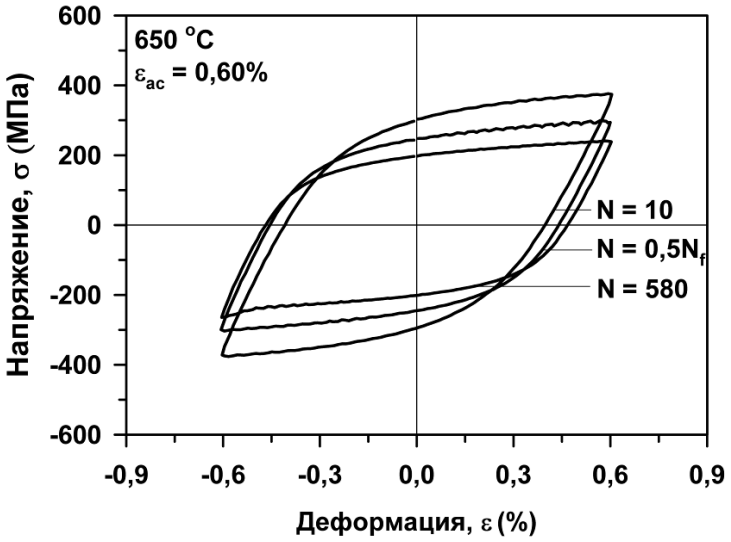


Рисунок 5.4. Изменение петли гистерезиса с увеличением числа циклов при циклическом нагружении стали 10Х10К3В2МФБР при температуре 650°С и амплитуде деформации 0,6%

5.1.2 Фрактография изломов в стали 10Х10К3В2МФБР после испытаний на МЦУ

Влияние амплитуды деформации на распространение трещины было практически одинаковым при всех температурах (рис.5.5). Одна или несколько трещин инициируются на включениях вблизи поверхности. Стадия I (стадия зарождения) плохо различима на снимках, что характерно для большинства материалов, подвергнутых МЦУ с высоким напряжением [170]. Основное отличие в характере распространения трещины при низкой и высокой амплитудах деформации наблюдается на стадии II (стадия усталостного распространения трещины), при этом продвижение трещины имеет транскристаллитный характер [170] (рис.5.5).

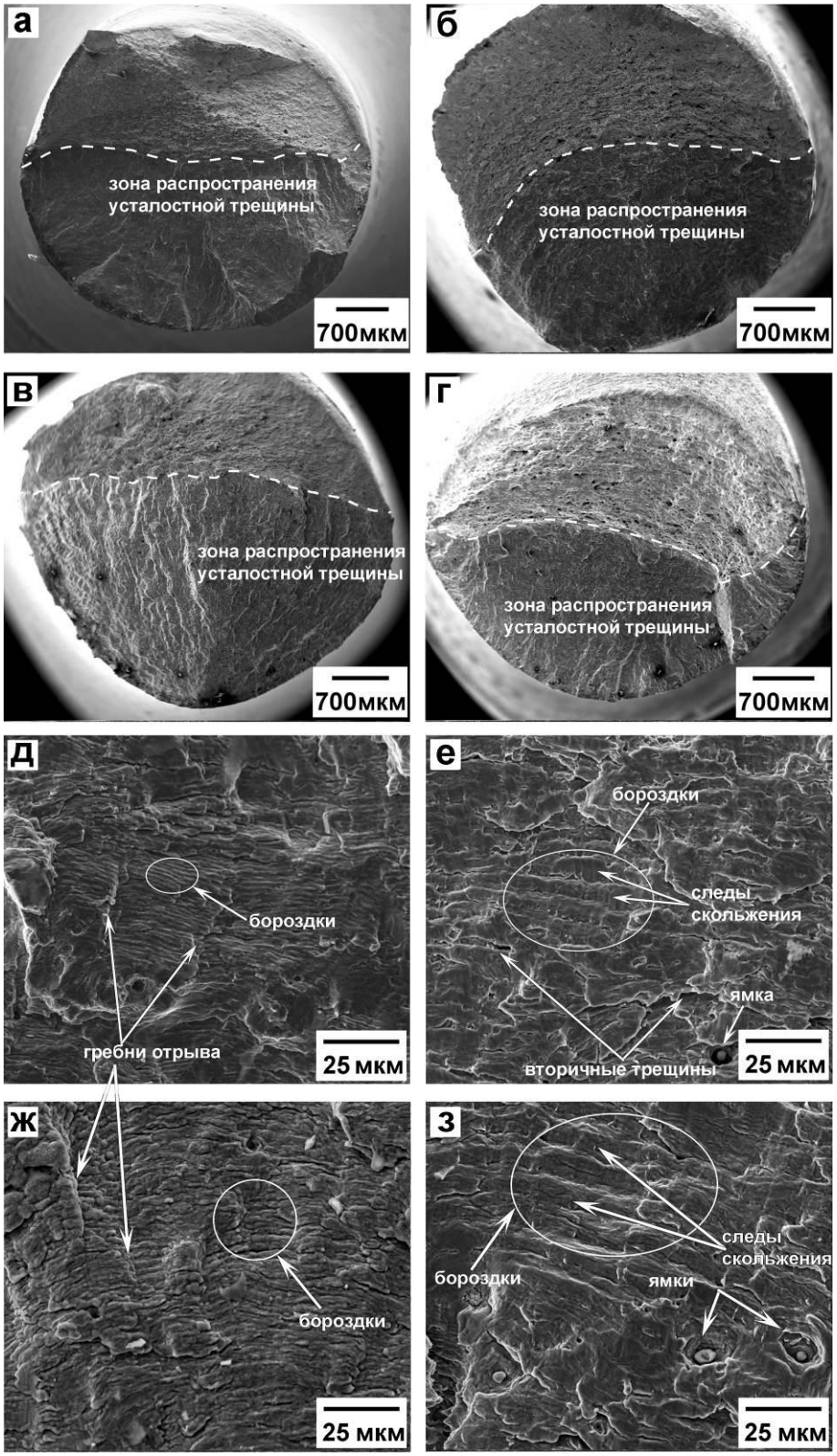


Рисунок 5.5. Фрактография (РЭМ) изломов стали 10Х10К3В2МФБР после испытания на МЦУ при (а) 20°С, ε_{ac} = ±0,25%; (б) 20°С, ε_{ac} = ±0,60%; (в) 600°С, ε_{ac} = ±0,20%; (г) 600°С, ε_{ac} = ±0,60%; (д) 20°С, ε_{ac} = ±0,25%; (е) 20°С, ε_{ac} = ±0,60%; (ж) 650°С, ε_{ac} = ±0,20%; и (з) 600°С, ε_{ac} = ±0,60%

При ε_{ac}= ± 0,2% зона усталостного распространения трещины составляет ~60% площади (рис. 5.5а,в). Она характеризуется наличием коротких и близко расположенных бороздок, соединенных гребнями отрыва (рис.5.5е,г). Поверхность трещины имеет пилообразный профиль на мезомасштабном уровне [170]. При ε_{ac}=±0,6% зона усталостного распространения трещины составляет ~50% общей площади излома (рис. 5.5б,д) и имеет широкие и достаточно далеко удаленные друг от друга бороздки со следами дислокационного скольжения по краям (рис.5.5е,з). Расстояние между бороздками увеличивается в 5 раз с увеличением амплитуды деформации от ±0,2 до ±0,6%. Профиль усталостного разрушения становится плоским. Волнистая форма бороздок, их вогнутость и образование ямок вокруг включений свидетельствуют о высокой скорости распространения трещины [170]. Большинство частиц вторичной фазы при этом остаются неповрежденными после распространения трещины, кроме того, наблюдается вторичное растрескивание, направленное на уменьшение скорости роста магистральной трещины (рис. 5.5е). Таким образом, переход от низкой (±0,2%) к высокой (±0,6%) амплитуде деформации значительно облегчает распространение усталостных трещин во время II стадии. Основное влияние амплитуды деформации на долговечность связано с процессами пластической деформации, сопровождающими распространение трещины. На стадии III формируется вязкая зона долома (рис. 5.5а-г). Критический размер усталостной трещины, при которой режим формирования бороздок переходит в режим статического разрушения, уменьшается с увеличением значения ε_{ac} (рис. 5.5а-г).

При малой амплитуде деформации ε_{ac}=±0,25% повышение температуры от 20 до 650°С способствует распространению трещины, о чем свидетельствует увеличение расстояния между бороздками (рис. 5.5д, ж). В результате, усталостная долговечность уменьшается с повышением температуры (рис.5.1, 5.2). При ε_{ac}=±0,6% нет четкой разницы в расстоянии между бороздками при 20 и 600°С (рис. 5.5е,з). При 20°С и ε_{ac}=±0,25% распространение усталостной трещины происходит на уровне макромасштаба (рис.5.5а). Распространение трещины сопровождается появлением холмистого рельефа (рис.5.5а), что коррелирует с деформационным упрочнением при циклическом нагружении (рис.5.3) и очень высоким сопротивлением усталости (рис.5.2). Увеличение амплитуды деформации уменьшает количество циклов до разрушения (рис.5.2), способствуя распространению усталостной трещины на стадии II (рис.5.5).

5.1.3 Микроструктурные изменения в стали 10Х10К3В2МФБР после испытаний на МЦУ

На рис. 5.6 и 5.7 представлена микроструктура стали 10Х10К3В2МФБР после испытания на МЦУ при амплитудах деформации ε_{ac}=±0.2% и ε_{ac}=±0.6% при комнатной и повышенных

температурах. Влияние температуры и амплитуды деформации ε_{ac} на микротвердость и микроструктурные параметры представлено на рис. 5.8. Как видно из рис. 5.7. реечная структура не стабильна при циклическом нагружении, как и в других 9-12% Cr сталях [97, 105, 171, 172]. Характер изменения реечной структуры после испытания на МЦУ сильно зависит от температуры и амплитуды деформации. Два вышеупомянутых температурных интервала можно выделить исходя из микроструктурных изменений после усталостного разрушения.

При T≤500°C границы реек устойчивы циклическим нагрузкам, и явного формирования субзеренных границ не наблюдается. При этом ширина реечных границ при МЦУ с низкой и высокой амплитудой деформации ε_{ac} увеличивается (до ~100 нм) (рис. 5.7а-г). Таким образом, границы реек сохраняют свою нерегулярную структуру, которая отвечает за дальнодействующие поля упругих напряжений, и в этих границах не происходит существенной перестройки внутренних (входящих в состав реечной границы) дислокаций [68, 84, 173].

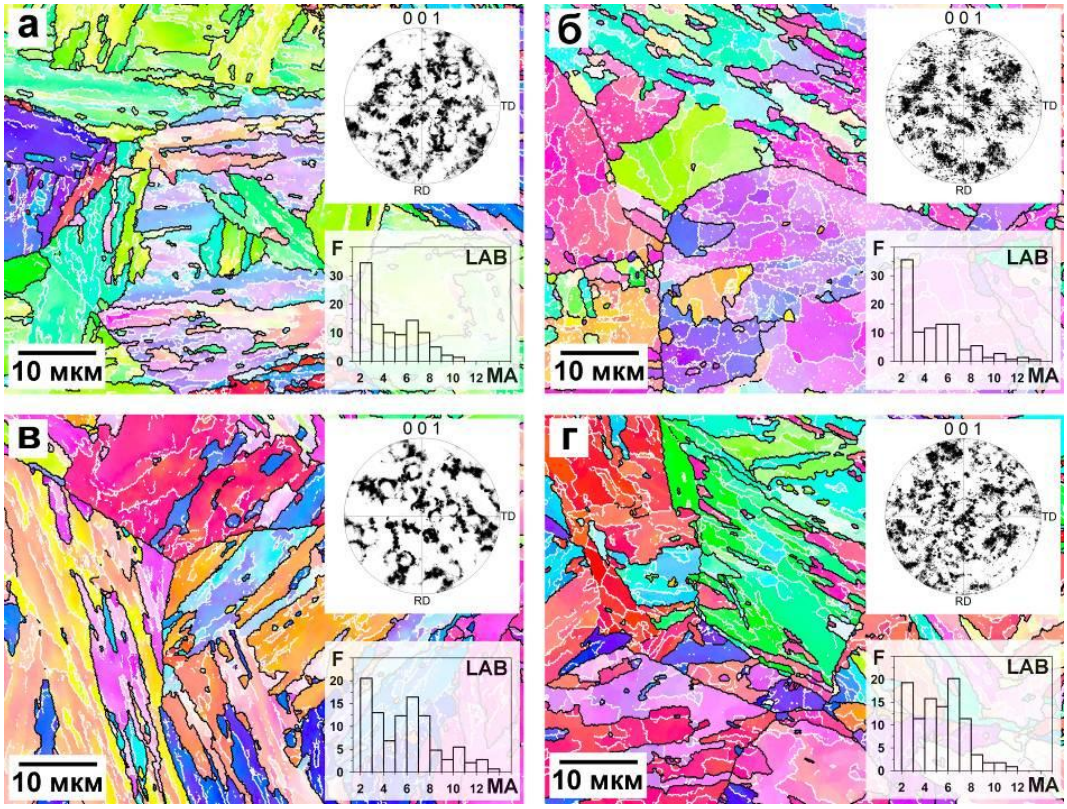


Рисунок 5.6. EBSD картины, полюсные фигуры {001} и распределение разориентировок МУГ (F – доля, (%), МА – угол разориентировки,°) стали 10Х10К3В2МФБР после испытания на МЦУ при 20°C (а, б) и 600°C (в, г) и с амплитудой деформации: (а) 20°C, ε_{ac} = ±0,25%; (б) 20°C, ε_{ac} = ±0,60%; (в) 600°C, ε_{ac} = ±0,20%; и (г) 600°C, ε_{ac} = ±0,60%

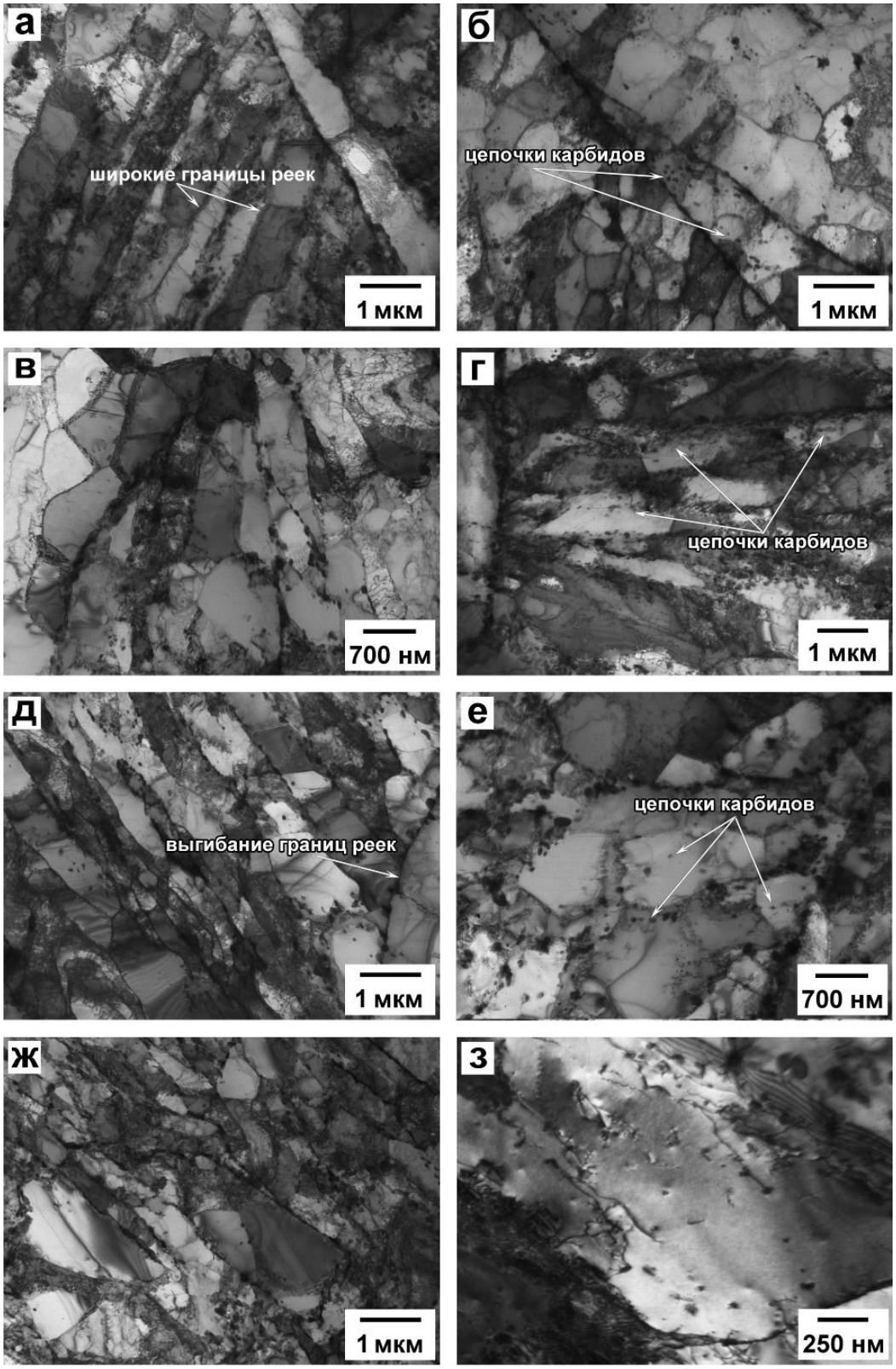


Рисунок 5.7. Микроструктура (ПЭМ) стали 10Х10К3В2МФБР после циклического нагружения при различных температурах и общей амплитуде деформации (а) 20°С, ε_{ac}=±0,25%; (б) 20°С, ε_{ac}=±0,60%; (в) 500°С, ε_{ac}=±0,20%; (г) 500°С, ε_{ac}=±0,60%; (д) 600°С, ε_{ac}=±0,20%; (е) 600°С, ε_{ac}=±0,60%; (ж) 650°С, ε_{ac}=±0,20%; и (з) 650°С, ε_{ac} = ±0,60%

Хорошо различимый контраст границ реек (рис. 5.7а-г) подтверждает этот факт [68, 173]. Перераспределение решеточных дислокации из центра к границам реек и/или перегруппировка этих дислокаций в новые МУГ привели к уменьшению кажущейся плотности дислокаций решетки при циклическом нагружении (рис. 5.8в). Формирование новых МУГ с разориентировкой ≤4°, определенное с помощью EBSD (рис. 5.6а,б), происходит при всех амплитудах деформации. Дополнительно образовавшиеся МУГ с разориентировкой ~1°, которые невозможно определить с помощью EBSD, обнаружены с помощью ПЭМ (рис. 5.7а-г) Распределение разориентировок и плотность МУГ на единицу площади изменяется незначительно (рис. 5.6а, 5.7а-г, 5.8г).

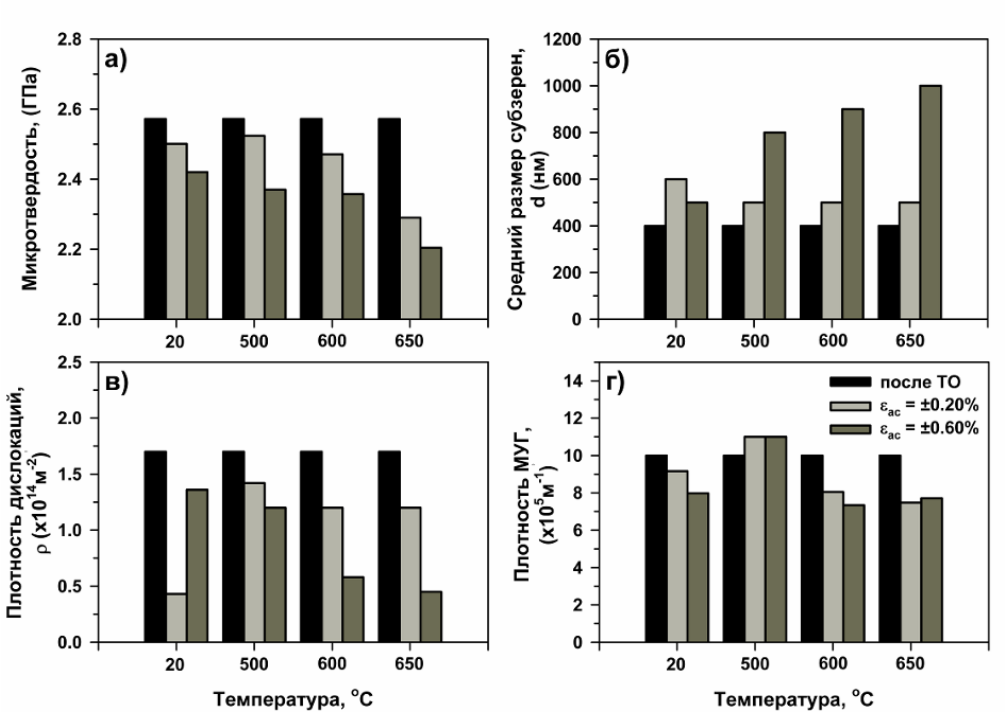


Рисунок 5.8. Влияние температуры и амплитуды деформации на: (а) микротвердость; (б) средний размер субзерен/реек; (в) плотность дислокаций и (г) плотность МУГ

При ε_{ac}≤0,25% увеличение ширины реек и среднего размера субзерен составляет ~50% (рис. 5.6а, 5.7а, 5.7в, 5.8б). При комнатной температуре плотность решеточных дислокаций уменьшилась в 4 раза до $\rho \sim 5\times10^{13}$ м$^{-2}$ (рис. 5.8в) из-за большого количества циклов до разрушения (41717). При 500°С и ε_{ac}≤0,20% это снижение было более низким из-за трехкратного уменьшения количества циклов до разрушения (рис. 5.8в). Эти изменения в структуре привели к снижению микротвердости на 3% (рис. 5.8а).

Сохранение «колец Бейна» на полюсной фигуре {001} при циклической нагрузке с низкой амплитудой деформации указывает на отсутствие значительной переориентации кристаллической решетки (рис.5.6а). При ε_{ac} = ± 0,6% происходит частичная трансформация

реечных границ в субзеренные, помимо оттока решеточных дислокаций к границам реек и перегруппировки решеточных дислокаций в новые МУГ (рис. 5.7б, 5.8б, 5.8г). В результате, эти микроструктурные изменения приводят к уменьшению микротвердости на 8% (рис. 5.8а). Размытие «колец Бейна» на полюсной фигуре {001} (рис. 5.6б) свидетельствует о значительной переориентации решетки за счет интенсивного дислокационного скольжения.

Микроструктурные изменения при циклической нагрузке с высокой амплитудой деформации в основном связаны с изменением формы кристаллитов. Дислокационные границы с умеренной разориентировкой проявляют слабую способность к миграции и редко отрываются от цепочек частиц (рис. 5.7б,г). Средний размер субзерен составляет приблизительно 0,5 мкм при 20°С и 0,8 мкм при 500°С (рис.5.8б). Плотность дислокаций остается высокой и равна $\rho \sim 1{,}3\times10^{14}$ м$^{-2}$.

При температурах 600 и 650°С реечная структура трансформируется в субзерна с равноосной формы только при испытании с высокой амплитудой деформации (рис. 5.6в,г, 5.7е,з). Границы реек, в конечном итоге, превращаются в прямые и тонкие субграницы, которые фактически являются упорядоченными дислокационными стенками и вызывают лишь очень малые дальнодействующие поля упругих напряжений [68, 84, 173]. В то время как при испытании с малой амплитудой деформации наблюдается разбиение реек на прямоугольные субзерна (рис. 5.6а,б; 5.7д,ж). Для всех амплитуд испытания наблюдается двукратное увеличение доли МУГ с разориентировкой 6° (рис.5.7в,г). Это является показателем облегченного формирования МУГ с большей разориентировкой при Т≥600°С, чем при Т≤500°С. При ε_{ac}=±0,20% большая часть субграниц увеличивает разориентировку до ≥6° (рис.5.6в), при этом происходит значительное уменьшение плотности МУГ на единицу площади (рис.5.8г), что свидетельствует о коалесценции субзерен [84]. После деформации с низкой амплитудой деформации размытия «колец Бейна» на полюсной фигуре {100} не наблюдается (рис.5.7в); поэтому можно говорить о том, что в большинстве пакетов кристаллическая решетка сохранила свою ориентацию. Снижение плотности дислокаций незначительное (рис. 5.8в). Микротвердость уменьшается на 4% и 11% после испытания на МЦУ при 600 и 650°С соответственно (рис.5.8а).

При большой амплитуде деформации ε_{ac}=±0,6% формируется четко выраженная субзеренная структура (рис.5.7 е,з) со средним размером субзерен ~0,9 мкм при 600°С и ~1 мкм при 650°С (рис. 5.8б). Высокая амплитуда деформации обеспечивает полное преобразование реечной структуры в субзеренную, которое сопровождается значительным уменьшением плотности дислокаций до $\rho \sim 5\times10^{13}$ м$^{-2}$ (рис. 5.8в). Субзеренные границы легко отрываются от цепочек частиц (рис. 5.7е). Полюсная фигура размыта (рис.5.6г), как при более низких

температурах, что свидетельствует об активном дислокационном скольжении. Микротвердость уменьшилась на 9% и 15% (рис.5.8а) после испытаний на МЦУ при 600 и 650°С соответственно.

Плотность БУГ на единицу площади не изменяется при циклической деформации и остается примерно 7×10^{-5} м$^{-1}$. Следовательно, циклическая нагрузка на влияет на БУГ.

Частицы вторых фаз. Не было выявлено влияние МЦУ на морфологию частиц вторых фаз. Карбиды $M_{23}C_6$, расположенные на границах реек/субзерен, сдерживают миграцию границ реек/субзерен при небольшой амплитуде деформации ± 0,2%. Миграции отдельных участков границ реек/субзерен приводит к их выгибанию между частицами (рис. 5.7д). При циклическом нагружении с большой амплитудой деформации ± 0,6% происходит отрыв границ от карбидов, что приводит к наличию цепочек карбидов, расположенных не на границах реек (рис. 5.7 б,г,е). Мелкие карбонитриды МХ, равномерно распределенные в теле реек/субзерен, препятствуют движению решеточных дислокаций (рис. 5.7з).

5.1.4 Построение зависимости Басквина-Мэнсона-Коффина для стали 10Х10К3В2МФБР

При циклическом нагружении амплитуда полной деформации ε_{ac} может быть представлена как сумма амплитуд упругой ε_{ae} и пластической ε_{ap} составляющих деформации [171, 174, 175]:

$$\varepsilon_{ae} = \frac{\sigma_f^{'}}{E}(2N_f)^b \tag{5.1}$$

$$\varepsilon_{ap} = \varepsilon_f^{'}(2N_f)^c \tag{5.2},$$

где $2N_f$ – количество нагружений до разрушения, σ'_f – коэффициент усталостной прочности, ε'_f – коэффициент усталостной пластичности, b – показатель усталостной прочности и c – показатель усталостной пластичности.

Долговечность стали может быть описана уравнением Басквина-Мэнсона-Коффина [96, 171, 174, 176, 177] , которое включает в себя упругую и пластическую составляющие амплитуды деформации:

$$\varepsilon_{ac} = \varepsilon_{ae} + \varepsilon_{ap} = \frac{\sigma_f^{'}}{E}(2N_f)^b + \varepsilon_f^{'}(2N_f)^c \tag{5.3}$$

Деформационные кривые малоцикловой усталости в логарифмических координатах представлены на рис. 5.9 в соответствии с зависимостями (5.1-5.3). Эмпирически определенные параметры уравнения (5.3) представлены в таблице 5.3. Как видно из рис.5.9, уравнение

Басквина-Мэнсона-Коффина точно описывает поведение материала при испытаниях во всем температурном интервале 20-650°С и имеет хорошую согласованность с экспериментальными данными.

Таблица 5.3

Значения параметров уравнения (3), описывающих поведение стали 10Х10К3В2МФБР при циклическом нагружении при различных температура

T, °C	**σ'_f/E**	**b**	**ε'_f**	**c**	**$2N_t$**
20	0,00406	-0,06091	0,1416	-0,4998	3282
500	0,00219	-0,01734	0,3277	-0,6326	3434
600	0,00267	-0,05801	0,4736	-0,6612	5339
650	0,00287	-0,08058	0,108	-0,4829	8285

С повышением температуры зависимость циклической долговечности от амплитуды деформации усиливается. Видно, что амплитуда пластической деформации сильно зависит от количества циклов, а величина упругой амплитуды деформации наоборот остается практически неизменной. При повышении температуры от 20 до 500°С точка пересечения ($2N_t$) кривых $2N_f(\varepsilon_{ae})$ и $2N_f(\varepsilon_{ap})$ практически не смещается (3282+152 нагружений), в то время как во втором температурном интервале 600-650°С величина $2N_t$ возрастает от 5339 до 8285 при увеличении температуры испытания.

При переходе от низкотемпературного к высокотемпературному интервалу точка пересечения графиков $2N_t$ ($\varepsilon_{ap} = \varepsilon_{ae}$), при которой происходит смена соотношения упругой и пластической амплитуд деформации, и пластическая амплитуда деформации начинает превалировать над упругой, сдвигается до более высоких значений и более низких амплитуд деформации. Общая амплитуда деформации, соответствующая месту пересечения кривых (ε_{ac} когда $\varepsilon_{ap} = \varepsilon_{ae}$), непрерывно снижается от ± 0,5% до ± 0,3% при увеличении температуры от 20 до 650°С. Таким образом, в интервале от 20 до 500°С вклад пластической деформации в общую амплитуду деформации становится значительным при $\varepsilon_{ac} >$ ± 0,5%, тогда как в интервале 600-650°С вклад пластической деформации становится доминирующим при амплитуде деформации $\varepsilon_{ac} >$ ±0,3%. Ниже этих амплитуд циклическое поведение стали будет определяться процессами, происходящими при упругой деформации.

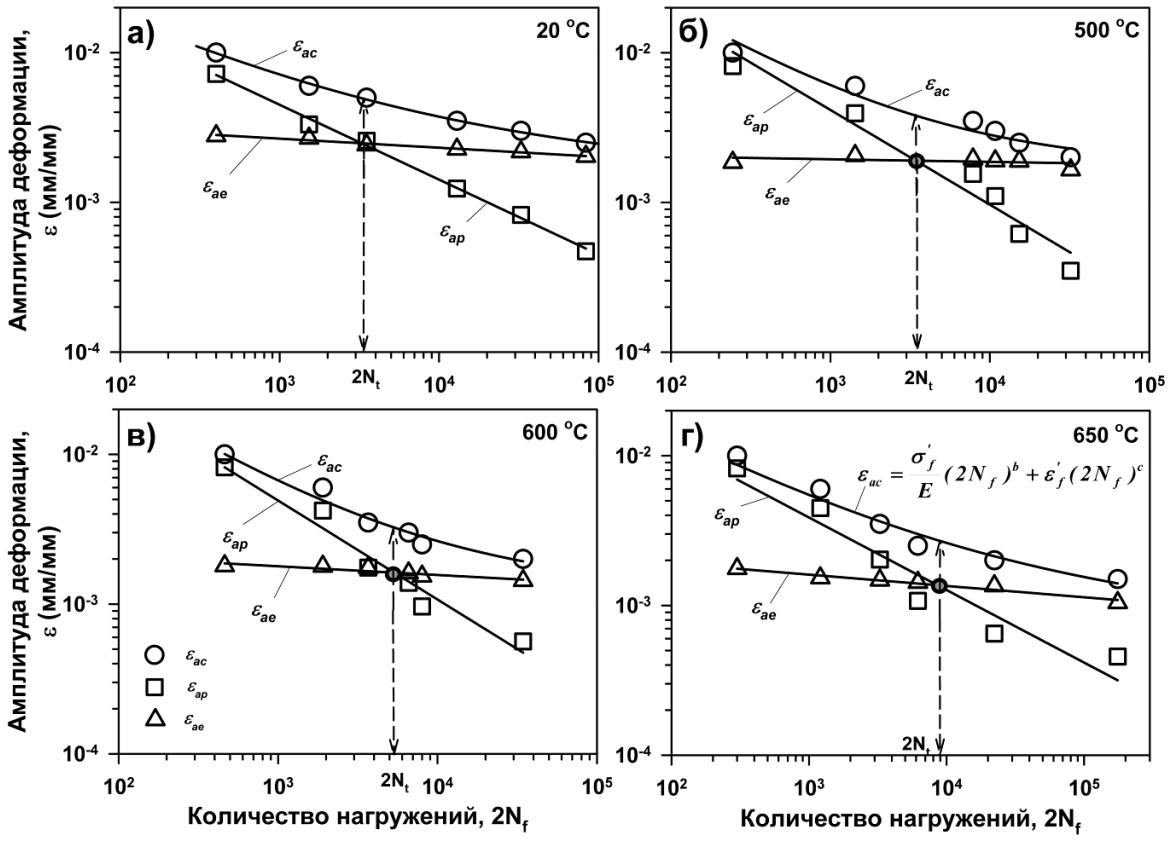


Рисунок 5.9. Кривые малоцикловой усталости (амплитуда деформации – число циклов нагружения) стали 10Х10К3В2МФБР при температуре: (а) 20°С; (б) 500°С; (в) 600°С; (г) 650°С. Графическое отображение уравнения Басквин-Мэнсона-Коффина

Зависимости как упругой амплитуды деформации ε_{ae}, так и пластической амплитуды деформации ε_{ap} от числа нагружений - линейные. Амплитуда пластической деформации сильно зависит от количества нагружений, тогда как амплитуда упругой деформации не сильно меняется. Доминирование пластической над упругой деформацией в общей амплитуде деформации приводит к слабому сопротивлению циклическим нагрузкам, в результате чего долговечность не превышает 3000 циклов. Однако, при испытании на МЦУ с общей амплитудой деформации $<\pm$ 0,5% при 20 и 500°С и с общей амплитудой деформации $<\pm$0,3% при 600 и 650°С, когда упругая деформация доминирует над пластической, материал выдерживает достаточно большое количество циклов до разрушения. Видно, что при всех температурах количество циклов до разрушения $\geq 10^4$, если $\varepsilon_{ap} \leq \pm$ 0,1% (рис.5.9). При $\varepsilon_{ac} <\pm$ 0,6%, повышение температуры уменьшает количество циклов до разрушения, в основном, за счет увеличения вклада пластической деформации в общую амплитуду деформации.

5.1.5 Эффект динамического деформационного старения в стали 10Х10К3В2МФБР при МЦУ

При высоких температурах существенный вклад в циклическое разупрочнение вносит эффект динамического деформационного старения, который уменьшает сопротивление усталости, облегчая зарождение микротрещин [178].

Фрактография изломов в зоне стабильного распространения усталостной трещины после испытания при 600 и 650°С с амплитудой деформации ε_{ac} = 0,60% показана на рис. 5.10. Бороздки имеют схожую морфологию, однако при более высокой температуре 650°С характерно присутствие областей с ручьистым узором и наличие вторичных трещин. Это указывает на увеличение хрупкой составляющей в общем разрушении при повышении температуры от 600 до 650°С.

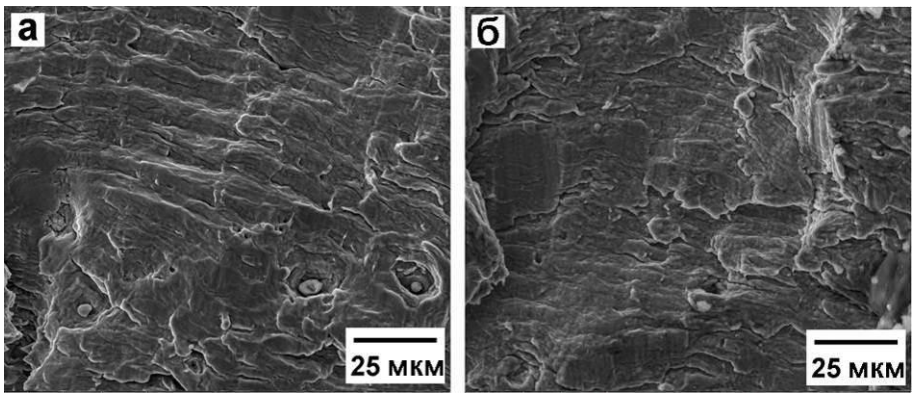


Рисунок 5.10. Фрактография (РЭМ) после испытания на МЦУ стали 10Х10К3В2МФБР с амплитудой деформации ε_{ac} = ±0,6% при температуре: (а) 600°С, (б) 650°С

Зависимость между амплитудой напряжения (σ_a) и амплитудой пластической деформации (ε_{ap}) на половинном цикле долговечности ($N=0{,}5N_f$) при любой температуре может быть описана степенным законом [55, 78]:

$$\sigma_a = K'\left(\varepsilon_{ap}\right)^{n'} \Rightarrow \lg\sigma_a = \lg K' + n'\lg\varepsilon_{ap} \qquad (5.4)$$

где K′ – коэффициент циклической прочности, n′ – показатель циклического деформационного упрочнения.

Параметры K′ и n′, определенные из графиков зависимости напряжения от амплитуды деформации на рис. 5.11 методом «наименьших квадратов» для различных температур испытания, представлены в таблице 5.4.

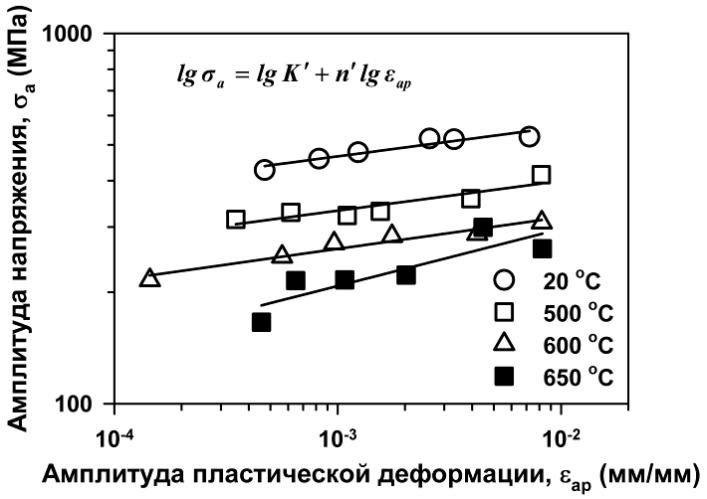


Рисунок 5.11. Зависимости амплитуды напряжения от амплитуды пластической деформации при циклическом нагружении стали 10Х10К3В2МФБР при различных температурах

Таблица 5.4

Значения параметров циклического упрочнения стали 10Х10К3В2МФБР при различных температурах циклического нагружения

Т,°С	K′	n′
20	772,7	0,0716
500	578	0,08023
600	431,5	0,071
650	511,7	0,132

С ростом температуры происходит снижение коэффициента циклической прочности K′ при повышении температуры до 600°С, после чего возрастает при 650°С. Показатель циклического упрочнения n′ при повышении температуры с 20 до 600°С уменьшается, а при 650°С возрастает почти в 2 раза до 0,132. Повышение K′ и n′ при 650°С свидетельствует об увеличении амплитуды напряжения для достижения необходимого уровня пластической деформации (входящей в состав полной амплитуды деформации), обусловленном эффектом динамического деформационного старения. Прерывистое течение мартенситных сталей связывают с периодической блокировкой и разблокировкой дислокаций атмосферами растворенных атомов [85, 96, 101, 178], которое проявляется в виде зубчатости на деформационных кривых (рис.5.4). В исследуемой стали эффект динамического деформационного старения наблюдается после циклического нагружения с преобладанием

пластической деформации. Количество циклов сильно влияет на характер динамического деформационного старения (рис.5.4).

5.1.6 Влияние температуры и амплитуды деформации на структурные изменения при МЦУ

Изменение реечной структуры в условиях циклического нагружения стали 10Х10К3В2МФБР сильно зависит от температуры и доли пластической деформации ε_{ap}. Трансформация реечных границ в субзеренные происходит в результате взаимодействия решеточных дислокаций с малоугловыми реечными границами [97, 99, 179, 180] и сильно зависит от температуры. Повышение температуры от 500 до 600°С способствует этому преобразованию. При Т≤500°С дислокационные границы сохраняются неупорядоченными. Дальнодействующие поля напряжений, возникающие от этих границ, препятствуют захвату подвижных дислокаций [173], и поэтому реакция взаимодействия границ с дислокациями [97, 99, 179, 180] происходит медленно. При этом наблюдается незначительное уменьшение плотности решеточных дислокаций и микротвердости. Четырехкратное уменьшение плотности дислокаций при 20°С и ε_{ac}=±0,25% является «кажущимся» из-за перераспределения дислокаций от центра реек к их границам и отсутствия взаимодействия решеточных дислокаций с дислокациями в реечных границах, то есть в материале сохраняется достаточно высокая плотность дислокаций, которая обеспечивает высокую микротвердость. Несколько меньший средний размер субзерен при 500°С, чем при 20°С, объясняется меньшим количеством циклов до разрушения, 16065 циклов по сравнению с 41717, что являются недостаточным для укрупнения субзерен.

При Т≤500°С и низких амплитудах деформации ±0,2-0,25% упругая составляющая превышает пластическую в 2-4 раза. Переориентации кристаллической решетки не происходит, и поэтому эволюция микроструктуры может происходить только за счет незначительного дислокационного скольжения или переползания [97, 99, 132, 179, 180]. При высоких амплитудах деформации ≥±0,35-0,6% пластическая составляющая превышает упругую деформацию, поэтому переориентация кристаллической решетки является следствием интенсивного дислокационного скольжения, которое приводит к образованию МУГ с разориентировкой ~1°, как при кратковременной ползучести за счет свободных дислокаций [181] . Известно [81, 97], что тормозящие силы от частиц вторичной фазы для этих границы, значительно ниже, чем для границ с более высокой разориентировкой. В результате, МУГ с

такой низкой разориентировкой очень мобильны, и их миграция, вызванная циклической деформацией, приводит к образованию субзерен внутри реек даже при низких температурах.

При T≥600°C увеличение амплитуды пластической деформации в общей деформации ε_{ac} способствует протеканию реакции взаимодействия границ реек и решеточных дислокаций. Очевидно, что циклическая нагрузка с высокой амплитудой деформации способствуют миграции границ субзерен и приводит к образованию почти равноосных субзерен, в то время как рееечная структура сохраняется при малых амплитудах. Следует отметить, что при 650°C и ε_{ac}=±0,6% структура субзерен, наблюдаемая после разрушения при МЦУ схожа со структурой после разрушения при испытании на ползучесть [58, 80] . Большую роль в этих процессах играет температура, которая облегчает реакцию взаимодействия реечных границ с решеточными дислокациями, за счет облегчения процессов переползания и снижения упругих напряжений.

Частицы вторых фаз, а именно, карбиды $M_{23}C_6$, эффективно сдерживающие миграцию границ реек и субзерен в условиях ползучести, и карбонитриды MX, препятствующие перераспределению дислокаций внутри мартенситных реек, что обусловливает высокое сопротивление ползучести [2, 58, 65, 80], в условиях циклического нагружения оказываются неэффективными как при повышенных, так и при комнатной температурах, за исключением низких амплитуд деформации. Циклическое разупрочнение стали происходит в результате потери стабильности структуры троостита отпуска, связанной с уменьшением плотности свободных дислокаций и ростом субзерен. Определяющую роль в сопротивлении циклическим нагрузкам является структура. В отличие от ползучести [55], дисперсные частицы вторых фаз оказывают слабое влияние на стабильность дислокационной структуры при циклических нагрузках и препятствуют миграции границ только при низких амплитудах. Тем не менее, более мелкие карбиды $M_{23}C_6$, содержащие бор, по сравнению с карбидами $M_{23}C_6$, наблюдаемыми в сталях P91 и P92 [99, 182], повысили устойчивость реечной структуры к трансформации в субзеренную структуру при циклическом напряжении с малыми амплитудами деформации.

На рис.5.12 представлена зависимость долговечности в зависимости от амплитуды деформации и температуры при испытании на МЦУ для исследуемой стали и стали аналога P92. Видно, что независимо от температуры испытания при больших амплитудах деформации обе стали демонстрируют схожие показатели долговечности, однако при испытании, где доминирует упругая деформация, количество циклов до разрушения для исследуемой стали превосходят таковые для стали P92.

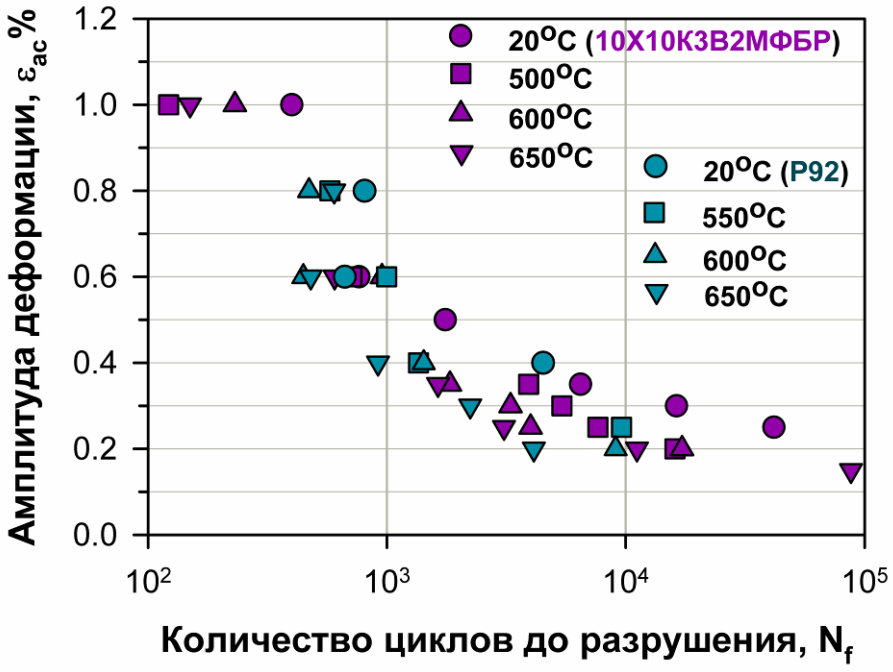


Рисунок 5.12. Циклическая долговечность для исследуемой стали 10Х10К3В2МФБР и стали P92 [13]

Таким образом, изменения в распределении и морфологии карбидов и карбонитридов из-за снижения содержания азота и увеличения содержания бора [85, 86, 109] в стали 10Х10К3В2МФБР улучшает ее сопротивление циклическим нагрузкам стали 10Х10К3В2МФБР при доминировании упругой деформации по сравнению с другими теплотезническими сталями [96, 183]. Однако никакого положительного эффекта новой схемы легирования на сопротивление МЦУ не наблюдается, когда доминирует пластическая деформация в общей амплитуде деформации.

5.2 Влияние скорости деформации на долговечность и структурные изменения стали 10Х10К3В2МФБР при МЦУ

5.2.1 Усталостное поведение стали

Влияние различной скорости деформации будет рассматриваться при испытании на МЦУ при комнатной температуре и температуре, которая соответствует планируемой температуре эксплуатации исследуемой стали, 650°C при амплитудах деформации, соответствующих областям доминирования упругой и пластической деформации (рис.5.9).

На рис. 5.13 показано влияние скорости деформации на изменение амплитуды напряжения с увеличением количества циклов при заданной деформации. Видно, что влияние не очевидное, несмотря на то, что прослеживается тенденция к увеличению количества циклов до разрушения при понижении скорости деформации ε̇ от 10^{-3} до 10^{-4} $с^{-1}$. Как было показано ранее (раздел 5.1), на изменения в структуре, обуславливающие снижение долговечности, большое влияние оказывает повышение температуры, которое облегчает взаимодействие решеточных дислокаций с реечными границами за счет усиления процессов, связанных с диффузией. Поэтому рассмотрение влияния скорости деформации на структурные изменения при комнатной температуре кажутся не совсем важными в отличие от температуры 650°С, где скорость оказывает значительное влияние на поведение и долговечность стали при МЦУ.

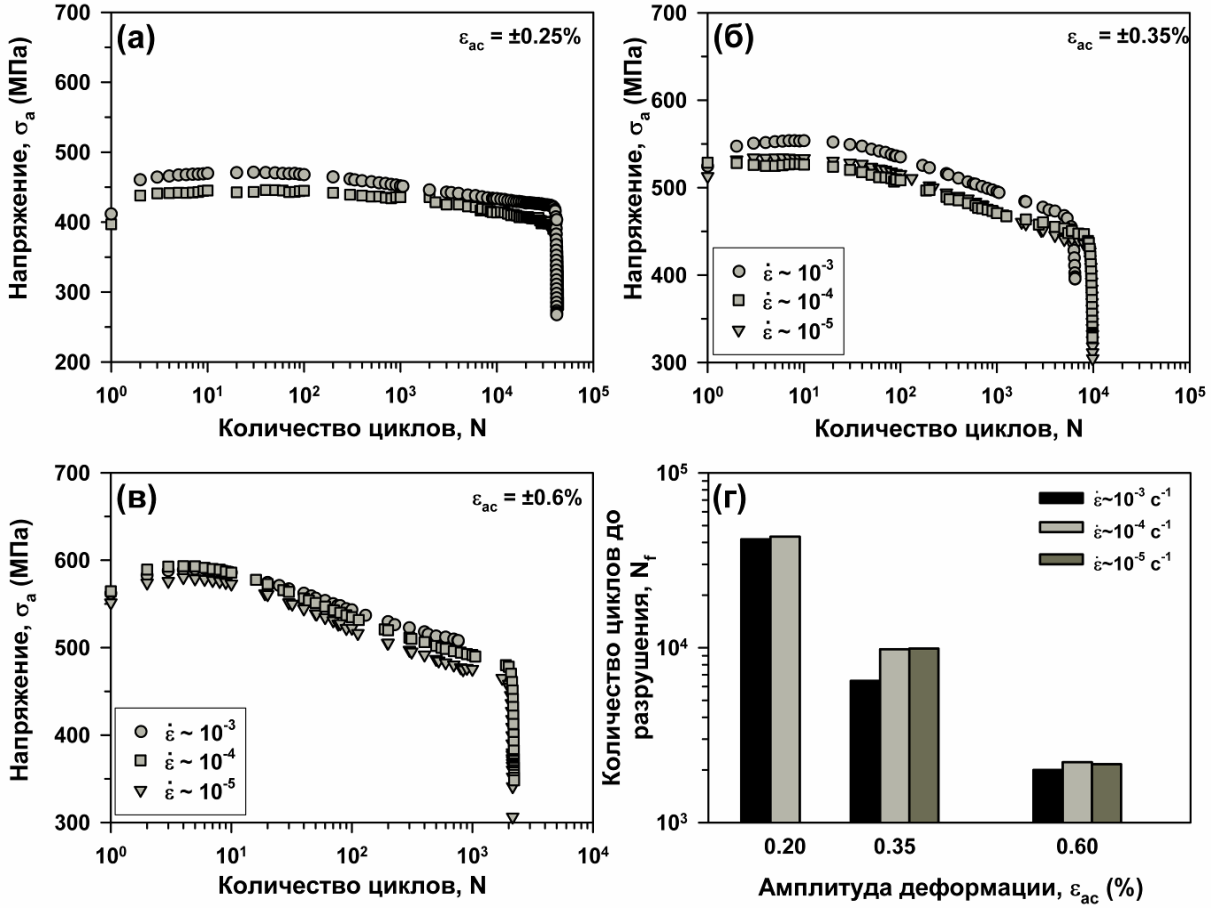


Рисунок 5.13. Влияние скорости и амплитуды деформации при испытании на МЦУ при комнатной температуре стали 10Х10К3В2МФБР на (а,б,в) зависимость «напряжение-количество циклов» и (г) количество циклов до разрушения

На рис. 5.14 видно, что увеличение амплитуды деформации и уменьшение скорости циклической деформации (ε̇) приводит к существенному уменьшению количества циклов до

разрушения N_f. При амплитуде деформации ε_{ac}=±0,2% уменьшение скорости деформации от 10^{-3} до 10^{-5} $с^{-1}$ приводит к снижению количества циклов до разрушения примерно в 2 раза с 11137 до 5756. При больших значениях амплитуды деформации ±0,35% и ±0,6% снижение скорости деформации также приводит к уменьшению количества циклов до разрушения (рис. 5.14).

Долговечность стали сильно зависит от амплитуды циклической деформации. При скорости деформации $\dot{\varepsilon}=10^{-4}$ $с^{-1}$ увеличение амплитуды деформации с ±0,2% до ±0,35% и ±0,6% уменьшает величину N_f в ~5 и ~26 раз соответственно.

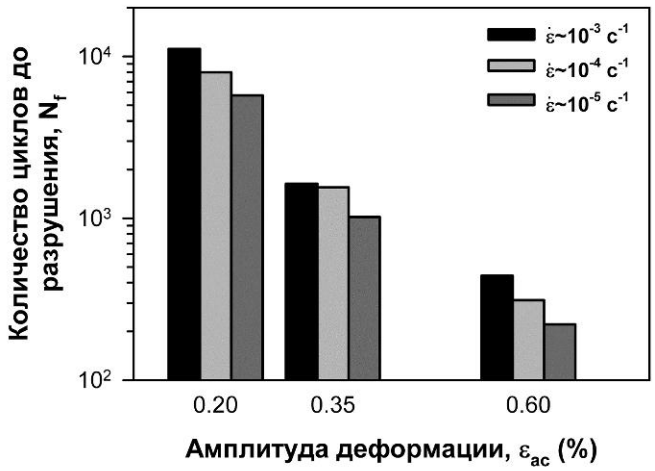


Рисунок 5.14. Влияние скорости и амплитуды циклической деформации при 650°С на количество циклов до разрушения стали 10Х10К3В2МФБР при МЦУ

Графики зависимости амплитуды напряжения от количества циклов в процессе циклической деформации с различной скоростью (10^{-3}, 10^{-4}, и 10^{-5} $с^{-1}$) и с различной амплитудой деформации (0,2% 0,35% и 0,6%) для исследуемой стали представлены на рис. 5.15. Видно, что при всех амплитудах деформации уменьшение скорости приводит к снижению амплитуды напряжения. Увеличение амплитуды деформации не оказывает видимого влияния на уровень напряжений при скорости деформации $\dot{\varepsilon} \geq 10^{-4}$ $с^{-1}$. При $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ $с^{-1}$ максимальное напряжение при ε_{ac}=±0,6% ниже, чем при более низкой амплитуде ±0,35% и примерно соответствует таковому при ε_{ac}=±0,2% (рис. 5.15).

Скорость деформации влияет на общий вид графиков, что максимально заметно при ε_{ac}=±0,2%. Чем меньше скорость и меньше амплитуда деформации, тем меньше амплитуда напряжения, а разупрочнение наступает после большего количества циклов. При ε_{ac}=±0,2% сталь демонстрирует ярко выраженное упрочнение при первых 2-3 циклах (рис. 5.15а). Величина этого упрочнения максимальна при $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ $с^{-1}$. Затем следует короткая стадия

стабилизации напряжений. Если при $\dot{\varepsilon} \geq 10^{-4}$ c^{-1} эта стадия не превышает 6-10 циклов, то при $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ c^{-1} её протяженность достигает 80 циклов. На стадии разупрочнения кривых σ-N можно выделить два участка, различающихся коэффициентом разупрочнения Δσ/ΔlgN.

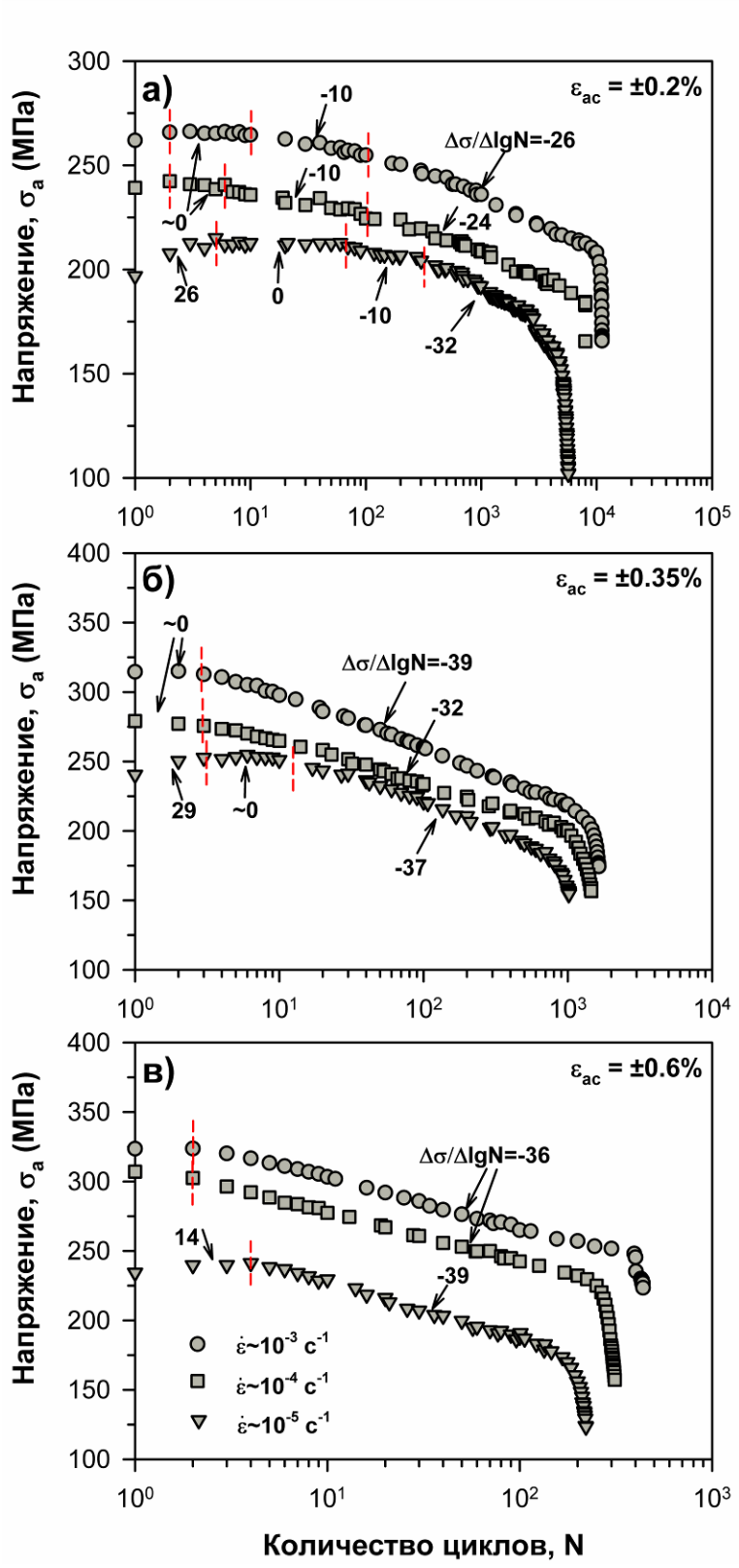


Рисунок 5.15. Влияние скорости циклической деформации на изменение амплитуды напряжения при амплитуде: (а) 0,2%, (б) 0,35% и (в) 0,6%

Протяженность первого участка с $\Delta\sigma/\Delta\lg N = -10$ при $\dot{\varepsilon} \geq 10^{-4}$ с$^{-1}$ составляет ~100 циклов, а при $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ с$^{-1}$ протяженность стадии медленного разупрочнения увеличивается в 2 раза и наблюдается от 100 до 300 циклов. Второй участок с более выраженным разупрочнением $\Delta\sigma/\Delta\lg N \sim -24$ наблюдается при $\dot{\varepsilon} \geq 10^{-4}$ с$^{-1}$ до разрушения. При $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ с$^{-1}$ величина $\Delta\sigma/\Delta\lg N=-32$ наблюдается до 2×10^3 циклов. При дальнейшем увеличении количества циклов степень разупрочнения увеличивается вплоть до разрушения (рис. 5.15а).

При $\dot{\varepsilon} \geq 10^{-4}$ с$^{-1}$ увеличение амплитуды деформации до ±0,35 и ±0,6% устраняет стадию упрочнения и сокращает стадию стабилизации до 2 и 3 циклов соответственно. Эта стадия сменяется стадией разупрочнения с постоянной величиной $\Delta\sigma/\Delta\lg N \sim -32$ и ~ -36 соответственно. При $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ с$^{-1}$ и $\varepsilon_{ac}=\pm0{,}35\%$ во время первых двух циклов сталь упрочняется, а стадия стабилизации наблюдается при последующих 8 циклах. Последующая деформация с $\varepsilon_{ac}=\pm0{,}35\%$ приводит к разупрочнению с $\Delta\sigma/\Delta\lg N \sim -37$ (рис. 5.15б). При $\varepsilon_{ac}=\pm0{,}35\%$ для всех скоростей деформации наблюдается увеличение коэффициента разупрочнения после ~65% N_f. При $\varepsilon_{ac}=\pm0{,}6\%$ уменьшение скорости деформации от 10^{-4} с$^{-1}$ до 10^{-5} с$^{-1}$ увеличивает протяженность стадии стабилизации со 2 до 4 циклов и величину коэффициента $\Delta\sigma/\Delta\lg N$ на стадии разупрочнения с ~-36 до ~-39 (рис. 5.15в). То есть, при большой амплитуде деформации влияние скорости деформации на кривые σ-N нивелируется.

Различия в поведении при циклических нагрузках при $\dot{\varepsilon} \geq 10^{-4}$ с$^{-1}$ и $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ с$^{-1}$ хорошо видны по влиянию амплитуды деформации на форму петель гистерезиса после половины количества циклов до разрушения ($N_f/2$) (рис. 5.16). При $\dot{\varepsilon} \geq 10^{-4}$ с$^{-1}$ увеличение амплитуды циклической деформации приводит к увеличению площади петли гистерезиса за счет роста, как напряжений, так и пластической составляющей. То есть, увеличение общей деформации приводит к росту амплитуды напряжений, необходимых для достижения этой деформации, и наблюдается выполнение принципа Мазинга (Masing behavior) (рис.5.16а,б), для которого характерно повторение формы петли на начальном участке при увеличении амплитуды деформации [95, 177]. При $\varepsilon_{ac}=\pm0{,}35\%$ имеет место незначительное отклонение от этого правила. При $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ с$^{-1}$ такое увеличение напряжения происходит до $\varepsilon_{ac}=\pm0{,}35\%$, а при дальнейшем увеличении амплитуды деформации, напряжения начинают уменьшаться, и уширение петли гистерезиса не подчиняется принципу Мазинга (рис.5.16в).

Кроме того, на петле гистерезиса появляется «зубчатость» на участке пластической деформации, что является свидетельством динамического деформационного старения (рис. 5.16г, д). При $\varepsilon_{ac}=\pm0{,}6\%$, когда рост степени деформации не приводит к росту напряжений на петле гистерезиса можно выявить кажущуюся установившуюся стадию деформации. Следует

отметить, что осцилляция напряжений («зубчатость»), которая свидетельствуют о нестабильности пластического течения, наблюдаются и при $\dot{\varepsilon} \geq 10^{-4}$ $с^{-1}$ на начальной стадии деформации (рис. 5.16е).

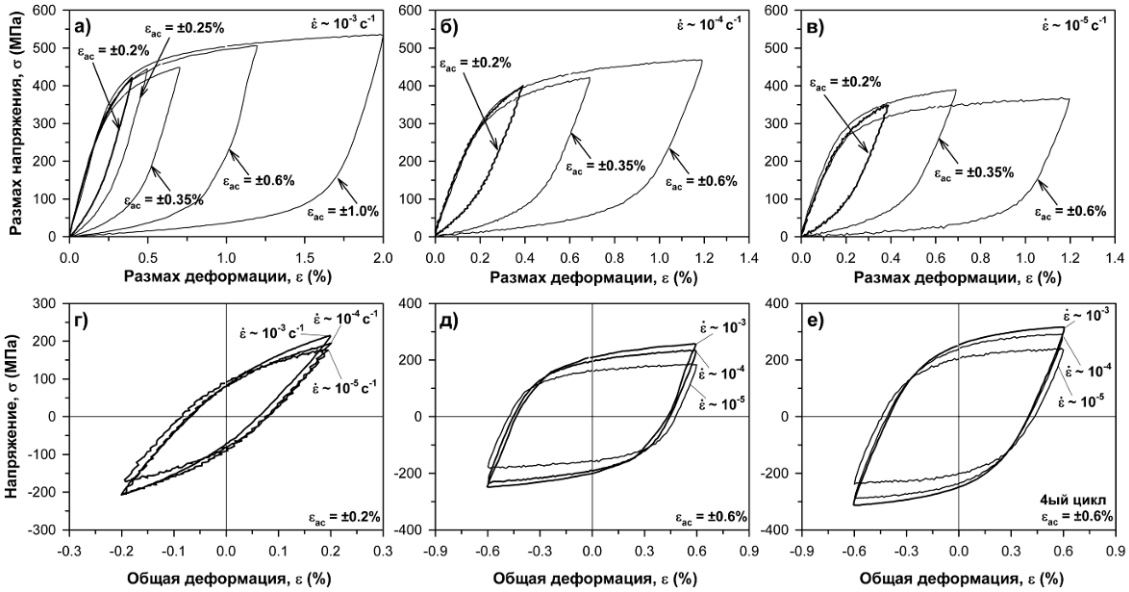


Рисунок 5.16. Петли гистерезиса, построенные для цикла $N_f/2$ (а-д) и 4-го цикла (е) при циклическом нагружении с различными амплитудами и скоростями деформации

5.2.2 Фрактография изломов после разрушения

На рис. 5.17 представлены типичные изломы образцов после испытания на МЦУ с амплитудой деформации 0,2% и 0,6% при температуре 650°С с различной скоростью деформации. В основном, изломы являются типичными для усталостного разрушения и представляют две зоны: зону распространения усталостной трещины и зону долома. Зона распространения усталостной трещины имеет ярко выраженный ракушечный узор, который образуют бороздки [170]. Увеличение амплитуды деформации с 0,2 до 0,6% при $\dot{\varepsilon}=10^{-3}$ $с^{-1}$ сопровождается увеличением ширины бороздок с 1,44 мкм до 4,4 мкм (рис. 5.17а,б), в результате чего количество циклов до разрушения снижается, т.к. трещина достигает критической величины за меньшее количество нагружений. Похожее влияние оказывает снижение скорости деформации до 10^{-4} $с^{-1}$, ширина бороздок в этом случае увеличивается примерно в 2 раза до 2,78 и 7,6 мкм при амплитуде деформации 0,2% и 0,6%, соответственно (рис. 5.17в, г). После деформации с амплитудой 0,6% появляются признаки образования вторичных трещин при обеих скоростях 10^{-3} $с^{-1}$ и 10^{-4} $с^{-1}$ (рис. 5.17б, г).

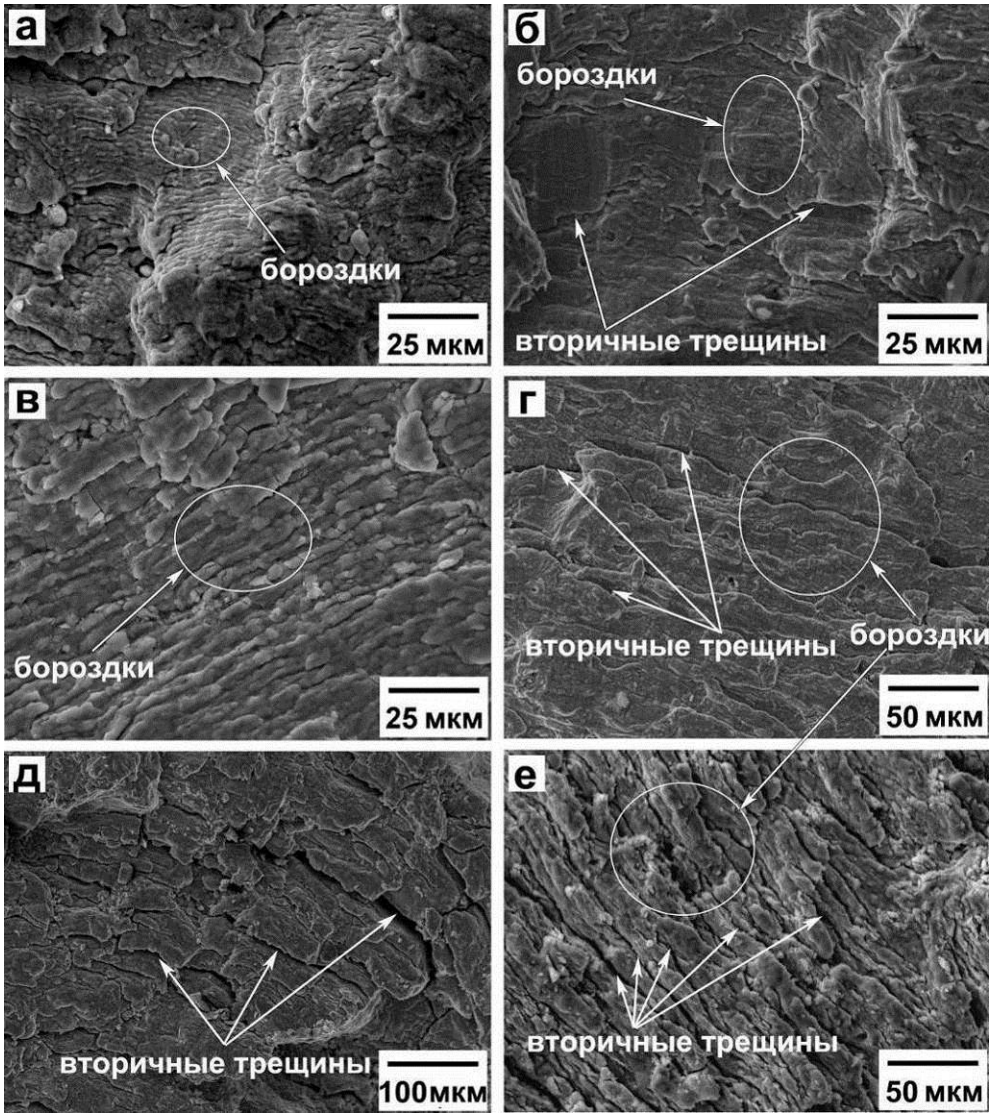


Рисунок 5.17. Фрактография (РЭМ) изломов после циклического нагружения с ε_{ac}=±0,2% и скоростями деформации (а) 10^{-3} $с^{-1}$, (в) $10^{-4}с^{-1}$, (д) $10^{-5}с^{-1}$; с ε_{ac}=±0,6% и скоростями деформации: (б) 10^{-3} $с^{-1}$, (г) 10^{-4} $с^{-1}$, (е) $10^{-5}с^{-1}$

Понижение скорости деформации от 10^{-3} $с^{-1}$ до 10^{-4} $с^{-1}$ облегчает распространение усталостных трещин при всех амплитудах. Расстояние между усталостными бороздками увеличивается, а поверхность излома становится более плоской на макроуровне. В то же время высота усталостных бороздок увеличивается, что обусловлено окислением [170]. То есть, усталостная трещина до своего торможения проходит большее расстояние, а вот для разблокирования ее движения требуется большее число циклов нагружения.

При $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ $с^{-1}$ изменяется характер распространения трещины. Появляется ярко выраженное вторичное растрескивание, в результате которого распространение трещины становится многоуровневым. Увеличение амплитуды деформации с ±0,2% до ±0,6% увеличивает плотность и протяженность вторичных трещин в ~4 и ~3 раза соответственно. Все

это результат интенсивного окисления. Усталостные бороздки трудноразличимы, вместо ракушечного узора появляются параллельно расположенные вторичные трещины (эффект схлопывания бороздок) [174]. При ε_{ac}=±0,2% расстояние между усталостными бороздками увеличивается по сравнению с $\dot{\varepsilon}=10^{-4}$ c^{-1}. Примерно в 70% случаях блокировка распространения усталостной трещины, ее движение возобновляется после нескольких циклов циклического нагружения без образования вторичных трещин. В 30% случаях распространение усталостной трещины возобновляется с образованием вторичных трещин. При ε_{ac}=±0,6% около каждой усталостной бороздки наблюдается вторичная трещина. То есть, разблокировка движения усталостной трещины одновременно приводит к ее ветвлению и образованию вторичной трещины, уходящей вглубь материала (рис. 5.17е). Длительное время деформации приводит к тому, что край трещины затупляется в результате окисления, что приводит к компенсации деформации образованием вторичных трещин.

Следует отметить, что при $\dot{\varepsilon} \geq 10^{-4}$ c^{-1} отдельные вторичные трещины также образуются. Однако, их количество незначительно, и они распространяются на небольшую глубину. Следовательно, этот процесс сопровождает распространение основной (магистральной) усталостной трещины и не сказывается на циклической долговечности стали.

Статический долом происходит по механизму внутризеренного вязкого разрушения. Влияния скорости деформации на механизм разрушения на стадии III выявлено не было.

5.2.3 Микроструктурные изменения в стали после испытаний при МЦУ

На рис. 5.18 и 5.19 представлены EBSD картины, на рис.5.20 тонкая структура после испытаний на МЦУ. Характеристики структуры представлены на рис. 5.21 и 5.22, а микротвердость образцов, испытанных до разрушения, на рис. 5.23. Уменьшение величины микротвердости, ΔH, в процессе эксплуатации высокохромистых сталей мартенситного класса характеризует степень развития процессов возврата, и по ее величине можно предсказывать остаточный эксплуатационный ресурс этих сталей [70, 159]. При $\dot{\varepsilon}=10^{-3}$ c^{-1} характер структурных изменений при малых и больших амплитудах различен. При ε_{ac}=±0,2% структура троостита отпуска сохраняется, а циклическая деформация приводит к образованию поперечных МУГ с углом разориентировки ≤2°, что обеспечивает фрагментацию реек на прямоугольные кристаллиты.

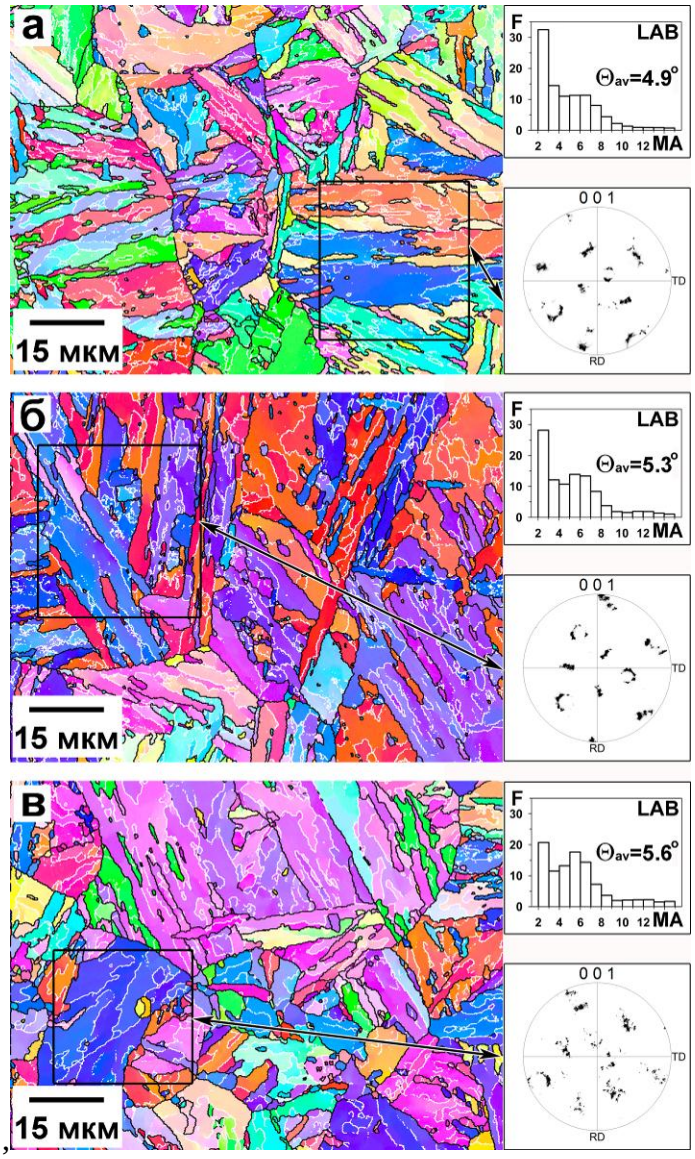


Рисунок 5.18. EBSD картины, полюсные фигуры {001} и распределение разориентировок МУГ стали 10Х10К3В2МФБР после испытаний на МЦУ при температуре 650°С с амплитудой деформации 0,2% и скоростью деформации (а) 10^{-3} $с^{-1}$, (б) 10^{-4} $с^{-1}$, (в) 10^{-5} $с^{-1}$

Одновременно на 25% возрастает ширина реек и на 40% уменьшается плотность дислокаций (рис.5.20). То есть, процессы возврата идут с низкой скоростью. Большая часть решеточных дислокаций, которые присутствовали в ферритной матрице до начала циклической деформации или образовались во время циклического нагружения, расходуются на образование поперечных МУГ. Их взаимодействие с дислокациями, которые образуют МУГ реек, представляющие собой нерегулярные дислокационные сетки и являющиеся источниками полей дальнодействующих напряжений [67, 84], не приводит к полной трансформации этих границ в границы субзерен, которые представляют собой регулярные сетки дислокаций и не являются источниками значительных внутренних напряжений [84].

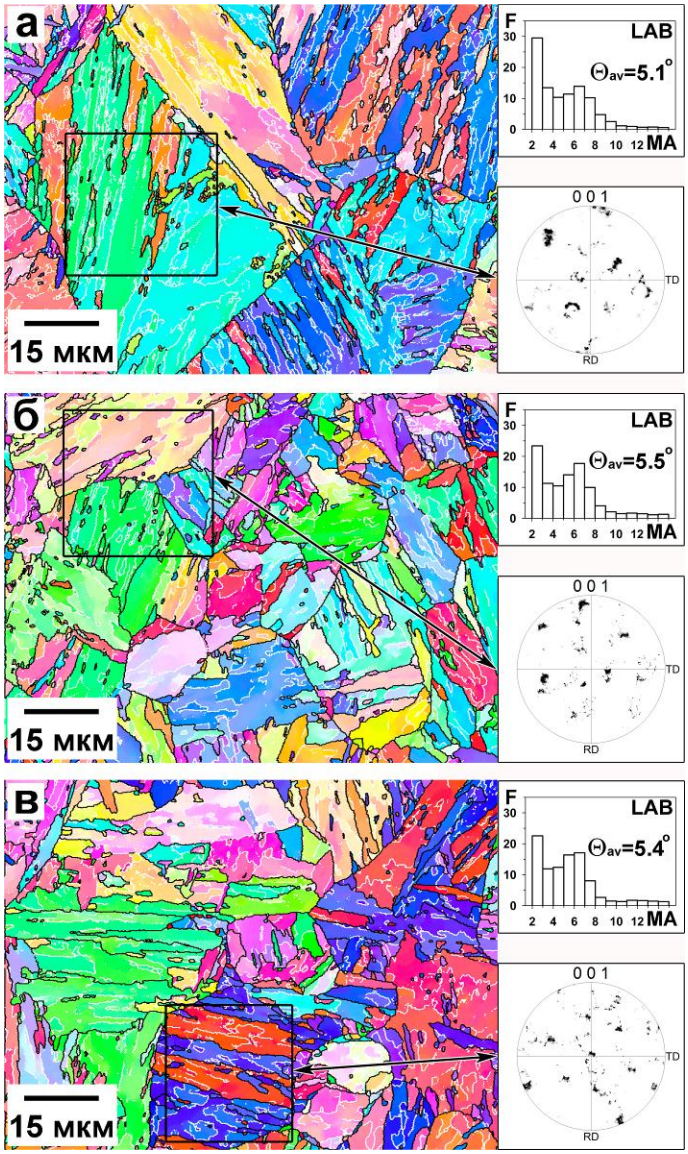


Рисунок 5.19. EBSD картины, полюсные фигуры {001} и распределение разориентировок МУГ стали 10Х10К3В2МФБР после испытаний на МЦУ при температуре 650°С с амплитудой деформации 0,6% и скоростью деформации (а) 10^{-3} $с^{-1}$, (б) 10^{-4} $с^{-1}$, (в) 10^{-5} $с^{-1}$

При ε_{ac}=±0,6%, наоборот, это взаимодействие развивается, что приводит к 3-х кратному понижению плотности дислокаций (рис. 5.22б), несмотря на значительно большую пластическую деформацию, которая должна генерировать дополнительные дислокации [97, 99], и отсутствие различий в разориентировке МУГ после разрушения. Субзеренная структура с кристаллитами круглой формы замещает реечную структуру троостита отпуска. В результате, при одинаковой плотности МУГ при амплитудах деформации ±0,2% и ±0,6% (рис.5.21) размер кристаллитов различается в 2 раза (рис.5.22а). Микротвердость уменьшается на 14% и 18% соответственно. Причем падение микротвердости, ΔН, на 40% больше при больших амплитудах. Следует отметить, что если при деформации с малыми амплитудами миграция

границ реек сдерживается цепочками карбидов $M_{23}C_6$, то при деформации с большими амплитудами субграницы при своей миграции отрываются от этих цепочек.

Снижение скорости деформации нивелирует различия в структуре, сформировавшейся после циклических нагружений с малыми и большими амплитудами. В то же время, разница в микротвердости образцов после циклической нагрузки с амплитудами ±0,2% и ±0,6% увеличивается с ~4% при скорости деформации 10^{-3} $с^{-1}$ до ~10% при скорости деформации 10^{-5} $с^{-1}$. То есть, основным отличием структуры после циклической деформации с малыми и большими амплитудами является тип МУГ. При ε_{ac}=±0,2% реакция взаимодействия между решеточными дислокациями и дислокациями реек проходит не полностью, и границы реек сохраняют свое нерегулярное строение. Это приводит к сохранению реечного характера структуры с характерным для дальнодействующих напряжений контрастом на ПЭМ изображениях (рис.5.20), умеренным снижением плотности дислокаций и уширением реек (рис.5.22). Повышенная доля малоугловых границ с углом разориентировки ≤2° при $\dot{\varepsilon}=10^{-4}$ $с^{-1}$ указывает на то, что рейки приобретают прямоугольную форму, а при $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ $с^{-1}$ круглую форму (рис.5.21) за счет образования этих границ поперек реек, а не за счет миграции границ реек. Соответственно, разница в размере кристаллитов, окруженных МУГ, после циклической деформации с амплитудами ±0,2% и ±0,6% достигает 2-х раз (рис.5.22а), несмотря на отсутствие различий в плотности МУГ (рис.5.21). При ε_{ac}=±0,6% формируется субзеренная структура с минимальными внутренними напряжениями. Границы субзерен более тонкие и ровные, чем при $\dot{\varepsilon}=10^{-3}$ $с^{-1}$. Кроме того, после деформации с минимальной скоростью некоторые границы субзерен демонстрируют характерные для высокоугловых границ контуры экстинкции, а сами субзерна отличаются контрастом от соседних субзерен, что свидетельствует о трансформации некоторых субзерен в зерна с высокоугловыми границами (рис. 5.20е). Миграция субзеренных границ, которые образовались из границ реек, приводит к увеличению размера субзерен выше 1 мкм (рис.5.22а). Эти различия в структуре МУГ приводят к тому, что циклическая деформация со скоростью $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ $с^{-1}$ и амплитудами ±0,2% и ±0,6% снижает микротвердость на 23% и 35% соответственно.

Следует отметить, что при всех скоростях циклической деформации ε_{ac}=±0,6% формирующаяся структура похожа на структуру высокохромистых сталей после ползучести при высоких температурах и низких напряжениях [66, 70, 81], несмотря на то, что данная сталь не демонстрирует потери сопротивляемости ползучести вплоть до времени до разрушения ~4×10^4 ч, поскольку структура троостита отпуска в значительной степени сохраняется [184]. То есть, при 650°С трансформация структуры троостита отпуска в субзеренную структуру в стали

10Х10К3В2МФБР происходит при циклической деформация $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ $с^{-1}$ и $\varepsilon_{ac}=\pm 0{,}6\%$ и не идет при ползучести в течение нескольких лет.

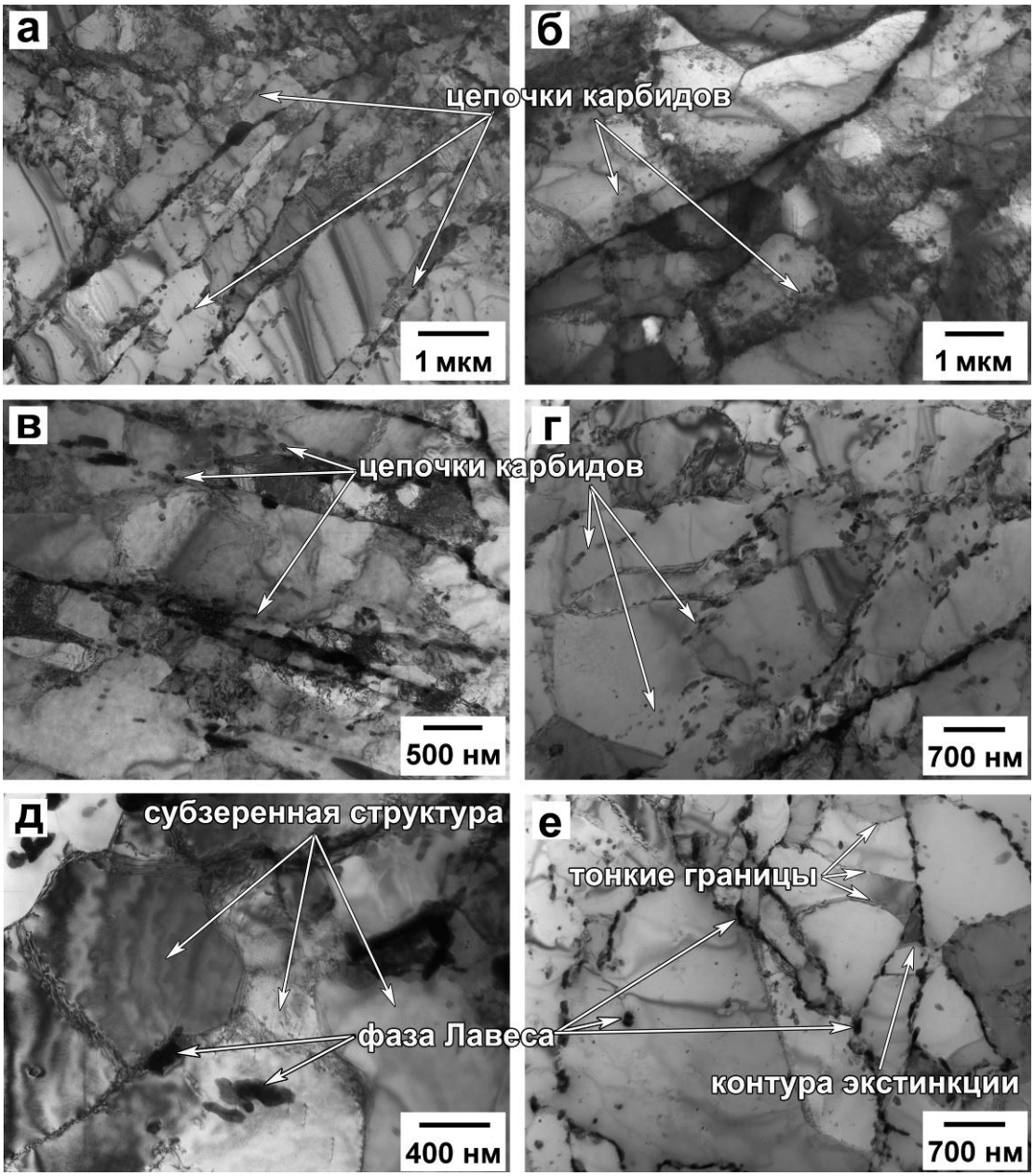


Рисунок 5.20. Микроструктура (ПЭМ) стали 10Х10К3В2МФБР после циклического нагружения при температуре 650 °С с амплитудой деформации 0,2% и скоростью деформации: (а) 10^{-3} $с^{-1}$, (в) $10^{-4}с^{-1}$, (д) $10^{-5}с^{-1}$; и амплитудой деформации 0,60% и скорости деформации: (б) 10^{-3} $с^{-1}$, (г) $10^{-4}с^{-1}$, (е) $10^{-5}с^{-1}$

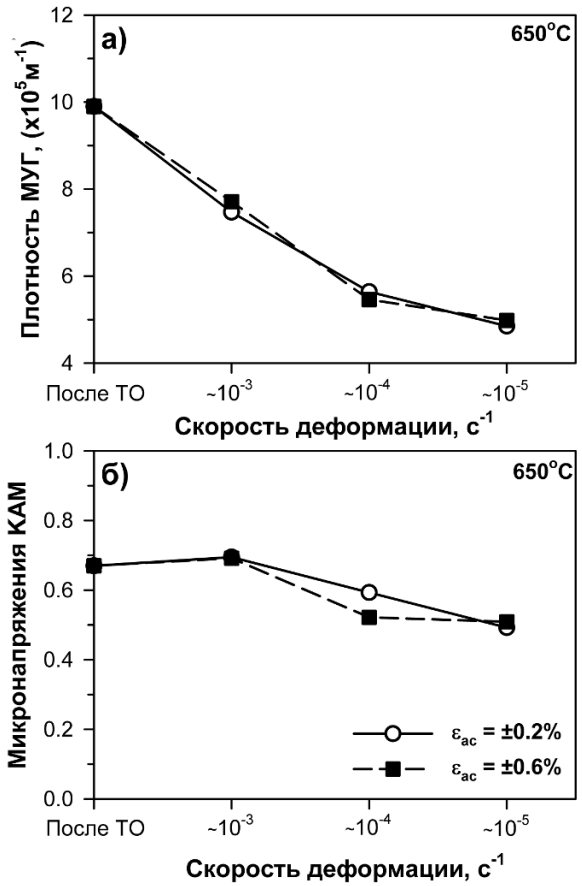


Рисунок 5.21. Зависимости плотности МУГ (а) и микронапряжений (б) от скорости циклической деформации при температуре 650°С

Микроструктурный дизайн этой стали обеспечил экстраординарную устойчивость троостита отпуска против процессов возврата при ползучести, но не увеличил ее при циклическом нагружении. Это связано с различием в природе пластической деформации при ползучести и циклических нагрузках, что оказывает очень сильное влияние на взаимодействие решеточных дислокаций с дислокациями, образующими границы реек. Знакопеременные нагрузки многократно ускоряют эту реакцию, что приводит к уменьшению плотности дислокаций внутри реек даже при малых амплитудах (рис. 5.22б). При ε_{ac}=±0,6% плотность дислокаций снижается до $0{,}45\times10^{14}$ м$^{-2}$, $0{,}3\times10^{14}$ м$^{-2}$ и $0{,}2\times10^{14}$ м$^{-2}$, а размер субзерен возрастает до ~1,2 мкм при $\dot{\varepsilon}$~10^{-3} с$^{-1}$, 10^{-4} с$^{-1}$и 10^{-5} с$^{-1}$ соответственно (рис.5.22). Для высокохромистых сталей такие характеристики структуры коррелируют с утратой способности этих материалов сопротивляться ползучести [66, 70, 81]. То есть, циклическое нагружение при низких скоростях и больших амплитудах способно катастрофически уменьшать способность стали 10Х10К3В2МФБР к сопротивлению ползучести за счет усиления процессов возврата, обусловливающих трансформацию границ реек в субзеренные границы.

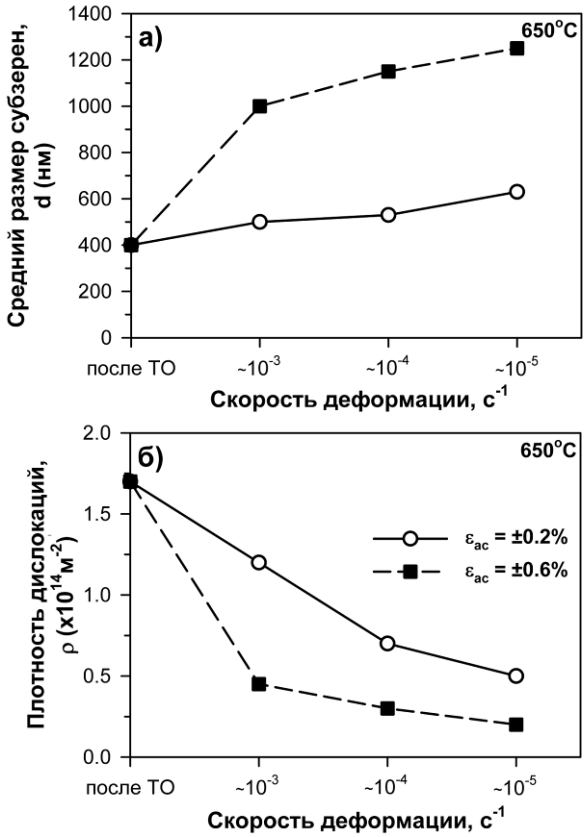


Рисунок 5.22. Зависимости размера субзерен (а) и плотности дислокаций (б) в стали 10Х10К3В2МФБР от скорости и амплитуды циклической деформации при температуре 650°С

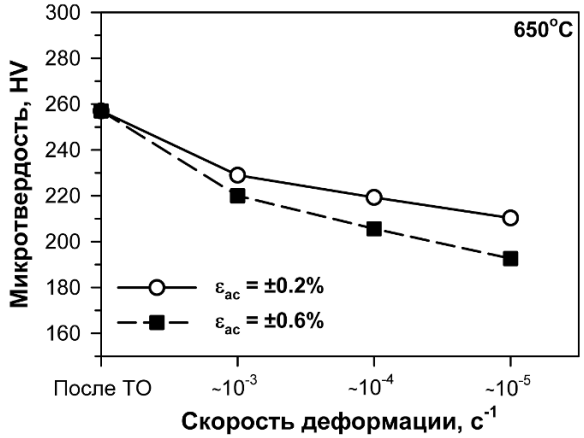


Рисунок 5.23. Зависимость микротвердости стали 10Х10К3В2МФБР от скорости и амплитуды циклической деформации при температуре 650°С

При циклической деформации высокохромистых сталей не наблюдается изменение распределения частиц вторых фаз [93–98, 101, 104–106]. В стали 10Х10К3В2МФБР при ε_{ac}=±0,2% при всех скоростях деформации и при $\dot{\varepsilon}=10^{-3}$ $с^{-1}$ при ε_{ac}=±0,6% циклическая

деформация также не влияет на размер и распределение частиц вторых фаз. В то же время при $\dot{\varepsilon} \leq 10^{-4}$ с$^{-1}$ и ε_{ac}=±0,6% наблюдается укрупнение зернограничных частиц, средний размер которых увеличивается на 10% и достигает 83 нм и 116 нм при скоростях деформации 10^{-4} с$^{-1}$ и 10^{-5} с$^{-1}$, соответственно. Увеличивается их плотность. Это связано с вызванным деформацией выделением частиц фазы Лавеса. Соответственно, при $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ с$^{-1}$ и ε_{ac}=±0,2% часть МУГ отрывается от цепочек карбидов $M_{23}C_6$, а при ε_{ac}=±0,6% и $\dot{\varepsilon} \leq 10^{-4}$ с$^{-1}$ выделение частиц фазы Лавеса блокирует миграцию субзеренных границ (рис.5.20д,е) за счет сил Зинера [81, 154]. По всей видимости, это основная причина слабого влияния скорости деформации на размер субзерен при больших амплитудах (рис.5.22а).

5.2.4 Анализ влияния скорости деформации на поведение и структурные изменения при МЦУ

Зависимость между амплитудой напряжения σ_a и амплитудой пластической деформации ε_{ap} для цикла $N=0,5N_f$ при любой температуре может быть выражена уравнением Морроу [96, 106] (уравнение 5.4).

Параметры K' и n', определенные из графика зависимости напряжения от амплитуды деформации на рис. 5.24 методом «наименьших квадратов», представлены в таблице 5.5.

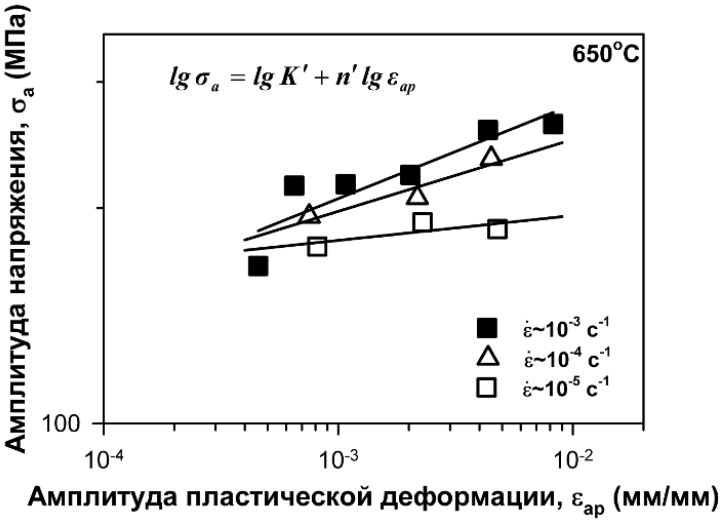


Рисунок 5.24. Зависимость амплитуды напряжения от амплитуды пластической деформации при циклическом нагружении стали 10Х10К3В2МФБР при температуре 650°С и различных скоростях деформации

Из рис. 5.24 видно, что снижение скорости циклической деформации приводит к изменению поведения стали при малоцикловой усталости. Коэффициент K' и показатель n' снижаются при уменьшении скорости деформации (таблица 5.5), что свидетельствует о меньшей циклической прочности стали при деформации с более низкими скоростями. Так, при $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ $с^{-1}$ прирост амплитуды заданной деформации не сопровождается существенным приростом амплитуды напряжения, как при циклической деформации со скоростью $\dot{\varepsilon} \geq 10^{-4}$ $с^{-1}$.

Таблица 5.5

Коэффициенты уравнений Морроу и Басквина-Мэнсона-Коффина в зависимости от скорости деформации для стали 10Х10К3В2ФБР при испытании на МЦУ

Скорость деформации, $с^{-1}$	K'	n'	σ'_f/E	b	ε'_f	c	$2N_t$
10^{-3}	511,680	0,1320	0,00287	-0,08058	0,108	-0,4829	8285
10^{-4}	396,280	0,1005	0,00217	-0,05828	0,164	-0,5524	6340
10^{-5}	229,087	0,0347	0,00132	-0,01114	0,135	-0,5436	5979

Однако, с другой стороны, необходимо отметить, что при температуре 600°С и скорости 10^{-3} $с^{-1}$ K'=431,5 и n'=0,071 (Таблица 5.4). Очевидно, что исследуемая сталь при температуре 650°С демонстрирует аномальное поведение, поскольку обладает почти в 2 раза большим показателем циклического деформационного упрочнения, чем при более низких температурах, в том числе и комнатной [93]. Причем, заметное уменьшение n' происходит только при минимальной скорости деформации 10^{-5} $с^{-1}$. По всей видимости, увеличение значений K' и n' с увеличением температуры от 600 до 650°С связано с ролью динамического деформационного старения в деформационном поведении высокохромистых сталей при циклических нагрузках [98, 101, 104, 106].

Долговечность стали может быть описана уравнением Басквина-Мэнсона-Коффина (БМК) [93, 96], которое включает в себя упругую и пластическую составляющие амплитуды деформации (уравнение 5.3).

Параметры уравнения (5.3), определенные для стали 10Х10К3В2МФБР из графиков зависимости упругой и пластической амплитуд циклической деформации от количества нагружений при различных скоростях испытания в двойных логарифмических координатах (рис. 5.25) методом «наименьших квадратов», представлены в таблице 5.5. Уравнение БМК

точно описывает усталостное поведение материала, о чем свидетельствует незначительное отклонение экспериментальных данных от построенной кривой (рис. 5.25).

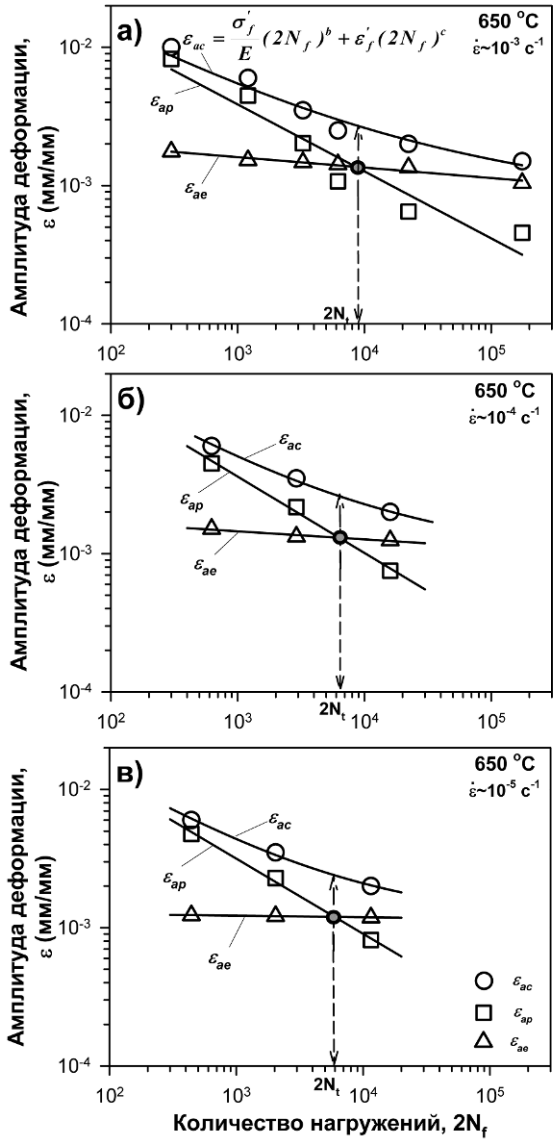


Рисунок 5.25. Кривые малоцикловой усталости (амплитуда деформации – число нагружений до разрушения) для стали 10Х10К3В2МФБР при температуре 650°С и различных скоростях деформации. Графическое отображение уравнения Басквина-Мэнсона-Коффина

Снижение скорости деформации приводит к нескольким изменениям параметров уравнения БМК:

1 точка пересечения ($2N_t$) кривых зависимостей $2N_f(\varepsilon_{ae})$ и $2N_f(\varepsilon_{ap})$, которая соответствует переходу от области доминирования упругой деформации к области доминирования пластической деформации, смещается в сторону меньшего количества нагружений Т.е.

пластическая деформация начинает доминировать над упругой при меньшем количестве нагружений (5979 вместо 8285);

2 существенно снижается вклад упругой составляющей в общую амплитуду деформации при циклической деформации с минимальной скоростью 10^{-5} $с^{-1}$. Об этом свидетельствует почти двукратное уменьшение коэффициента σ'_f/E и пятикратное изменение коэффициента b, которые отражают упругие характеристики стали при МЦУ. Это приводит к тому, что даже при ε_{ac}=±0,2% вклад упругой и пластической составляющих почти выравнивается (59% составляет упругая, 41% пластическая) в отличие от соотношения 68% и 32% при скорости $10^{-3}с^{-1}$. Такое поведение связано с высокой релаксацией внесенной деформации;

3 амплитуда деформации, соответствующая точке $2N_t$, в которой вклады от упругой и пластической деформации одинаковы, слабо уменьшается: от 0,27% при 10^{-3} $с^{-1}$ до 0,24% при 10^{-5} $с^{-1}$.

То есть, с точки зрения влияния структурных изменений на механическое поведение при циклических нагрузках понижение скорости деформации оказывает такой же эффект, как повышение амплитуды. Сравнительный анализ усталостного поведения стали при изучаемой температуре 650°С и при более низких температурах 20-600°С показывает, что сталь при температуре деформации 650°С независимо от скорости испытания обладает относительно низким коэффициентом усталостной пластичности ε'_f (таблица 5.5), который соответствует таковому при комнатной температуре (0,1416) (таблица 5.3).

Сталь 10Х10К3В2МФБР при циклической деформации при 650°С с $\dot{\varepsilon}=10^{-3}$ $с^{-1}$ демонстрирует повышенную циклическую прочность и пониженную пластичность, чем при более низких температурах (500-600°С). Уменьшение скорости деформации до 10^{-5} $с^{-1}$ приводит к уменьшению показателя циклического деформационного упрочнения n', однако не повышает коэффициент усталостной пластичности ε'_f, который соответствует уровню циклической пластичности при комнатной температуре. Понижение усталостной долговечности обусловлено облегчением образования и распространения вторичных трещин при низких скоростях деформации. Поскольку этого, как и осцилляции напряжений на кривых гистерезиса, не наблюдается при более низкой температуре испытания 600°С, то есть все основания полагать, что подобное аномальное поведение связано с феноменом динамического деформационного старения стали [98, 101, 104, 106]. Увеличение амплитуды деформации ε_{ap} существенно повышает роль динамического деформационного старения в усталостной долговечности и механическом поведении при циклических нагрузках.

Динамическое деформационное старение обусловливает повышение показателей циклической прочности n' и K' исследуемой стали при 650°С по сравнению с более низкими температурами. Несмотря на то, что признаки динамического деформационного старения проявляются при всех исследуемых скоростях, при $\dot{\varepsilon}=10^{-5}$ $с^{-1}$ упрочняющее влияние динамического деформационного старения компенсируется за счет разупрочняющего эффекта от трансформации реечной структуры в субзеренную. Поэтому показатель циклического деформационного упрочнения n', который характеризует отклик материала на увеличение амплитуды пластической деформации в виде увеличения амплитуды напряжения, снижается почти в 4 раза при уменьшении скорости от 10^{-3} до 10^{-5} $с^{-1}$. Т.е. напряжение для достижения заданной амплитуды деформации, в случае ее увеличения, увеличивается незначительно при минимальной скорости деформации.

Уменьшение скорости циклической деформации приводит к увеличению времени каждого цикла испытания и длительности испытания на МЦУ в 10^2 раз. Уменьшение количества циклов до разрушения в ~2 раза с понижением скорости деформации от 10^{-3} до 10^{-5} $с^{-1}$ не компенсирует это повышение. В результате, с уменьшением скорости циклической деформации, во-первых, более интенсивно протекают реакции взаимодействия решеточных дислокаций и дислокаций, входящих в малоугловые границы мартенситных реек, за счет увеличения вклада пластической деформации в общую, а во-вторых, успевают выделиться частицы фазы Лавеса, что приводит к стабилизации субзеренной структуры. Следует отметить, что выделение фазы Лавеса в процессе МЦУ уменьшает содержание W в матрице, что облегчает процессы возврата и соответственно, реакцию между решеточными дислокациями и дислокациями, составляющими границы реек. Поэтому 4-кратное снижение показателя циклического деформационного упрочнения стали 10Х10К3В2МФБР, а также изменение параметров уравнения БМК, характеризующих упругое поведение, при уменьшении скорости деформации от 10^{-3} до 10^{-5} $с^{-1}$ вызвано, главным образом, трансформацией реечной структуры в субзеренную.

Так как сталь демонстрирует поведение по принципу Мазинга при больших амплитудах напряжения, которое достигается за счет обильного дислокационного скольжения, то облегчение дислокационного скольжения может играть важную роль в отсутствии этого поведения при снижении скорости до $10^{-5}с^{-1}$. Снижение амплитуды напряжения при увеличении амплитуды деформации связано с тем, что для переползания требуется значительно меньшая приложенная нагрузка, чем для дислокационного скольжения [185]. 4-кратное уменьшение показателя циклического деформационного упрочнения n' и соответствующих изменений в параметрах уравнения Баскина-Мэнсона-Коффина, которые характеризуют упругое поведение,

в основном обусловлены переходом к преобразованию реечной структуры в субзеренную структуру при уменьшении скорости деформации из от 10^{-3} до 10^{-5} $с^{-1}$ при ε_{ac}=±0,6%.

В случае деформации с малой амплитудой 0,2%, в которой большую часть составляет упругая деформация, снижение скорости деформации до 10^{-5} $с^{-1}$ приводит к тому, что, в процессе испытания, несмотря на начальную стадию упрочнения и протяженную стадию стабилизации напряжения, вызванные упрочнением стали в процессе циклической деформации, более полное протекание вышеупомянутой реакции вызывает интенсивное разупрочнение с $\Delta\sigma/\Delta lgN$= -32, что на 30% больше, чем при меньших скоростях, начиная примерно с 300 цикла и до разрушения. Сохранение реечной структуры в процессе циклической деформации с большими скоростями 10^{-3} и 10^{-4} $с^{-1}$ с ε_{ac}=±0,2% обусловливает меньший коэффициент разупрочнения и большее количество циклов до разрушения. При ε_{ac}=±0,6% основной вклад вносит пластическая деформация, что приводит к интенсивному разупрочнению, начиная с первых циклов.

5.3 Исследование эволюции структуры в процессе МЦУ

В предыдущих пунктах все микроструктурные исследования проводились на образцах, испытанных до разрушения. В данном разделе будет изучаться эволюция структуры при МЦУ на не разрушенных образцах, испытанных до различных стадий, что позволит определить закономерности изменения структурных элементов и влияние на эти процессы температуры и амплитуды деформации.

5.3.1 Поведение стали 10Х10К3В2МФБР на различных стадиях МЦУ

На рис. 5.26 представлена зависимость напряжения от количества циклов при испытании на МЦУ при комнатной температуре и температуре 600°С с амплитудами, которые соответствуют области доминирования упругой и пластической деформации ε_{ac} = 0,2(0,25)% и 0,6%. При комнатной температуре при обеих амплитудах деформации на начальной стадии наблюдается стадия упрочнения, после чего происходит постепенное разупрочнение. Что касается температуры 600°С при ε_{ac} =±0,2%, на протяжении первых 40 циклов наблюдается стадия стабилизации циклического напряжения, после чего происходит разупрочнение. При ε_{ac} =±0.6%, стадия разупрочнения начинается сразу после первого. Точками на графике отмечены места, где испытание было остановлено для исследования структуры, что соответствует начальной стадии, половине количества циклов и после разрушения.

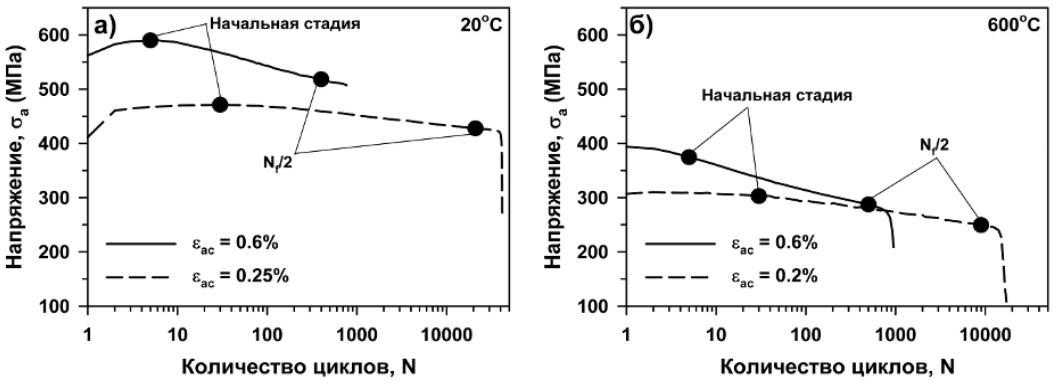


Рисунок 5.26. Зависимость напряжения от количества циклов при МЦУ при 20°C (а) и 600°C (б). Черные круги соответствуют количеству циклов, при котором тест был остановлен для изучения микроструктуры

На рис. 5.27 представлены петли гистерезиса для первого цикла и циклов, соответствующих стадии упрочнения и половине испытания, при обеих амплитудах деформации при испытании при комнатной температуре. При амплитуде деформации ε_{ac}=±0,25%, амплитуда пластической деформации составляет ≤30% от общего значения амплитуды деформации (рис. 5.27а), тогда как при ε_{ac}=±0,6% вклад пластической деформации составляет примерно 50% (рис.5.27б).

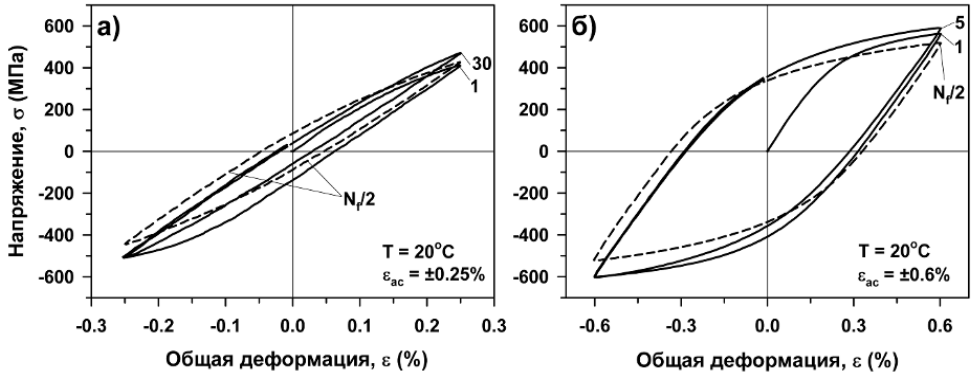


Рисунок 5.27. Петли гистерезиса для циклов, соответствующих первому циклу, циклу на начальной стадии и половине испытания при амплитуде деформации ε_{ac}: (а) ±0.25%; (б) ±0.6% при испытании на МЦУ при комнатной температуре

При ε_{ac}=±0,25% наблюдается несимметричный профиль петли гистерезиса с типичным выпячивание на стадии сжатия, что свидетельствует об упрочнении. Значение напряжения сжатия при этом выше, чем при растяжении перед этим. Дальнейшее увеличение количества

циклов приводит к выравниванию формы петель гистерезиса, при этом их ширина немного увеличивается тогда, как амплитуда напряжения уменьшается из-за циклического разупрочнения. При ε_{ac}=±0,6%, увеличение количества циклов приводит к увеличению пластической деформации и уменьшению амплитуды напряжений.

Что касается испытаний при 600°С, то для первого цикла испытаний наблюдается симметричный профиль петли гистерезиса, что также свидетельствует об отсутствии упрочнения на начальной стадии (рис. 5.28). При ε_{ac}=±0,2%, доля пластической деформации в общей составляет около 12,5% (рис. 5.28а), в то время как при ε_{ac}=±0.6%, доля пластической составляющей достигает 58% (рис. 5.28б). Увеличение количества циклов до числа соответствующего половине испытания приводит к увеличению доли пластической деформации до 28% и 68% соответственно при низких и высоких амплитудах деформаций, тогда как амплитуда напряжения уменьшается из-за циклического разупрочнения.

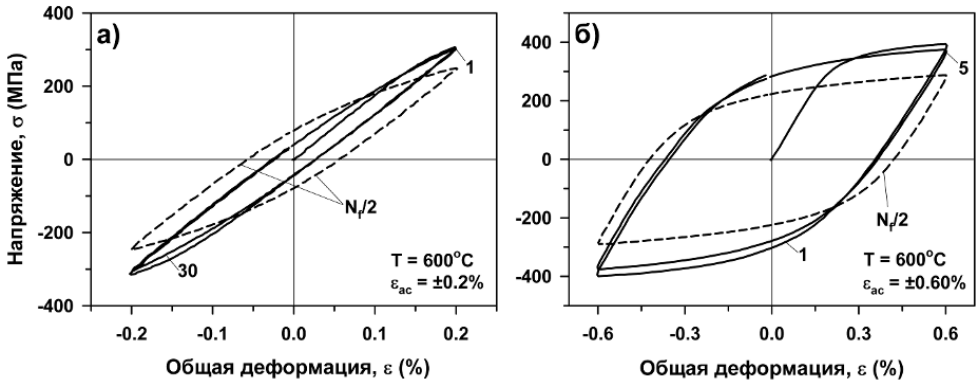


Рисунок 5.28. Петли гистерезиса для циклов, соответствующих первому циклу, циклу на начальной стадии и половине испытания при амплитуде деформации ε_{ac}: (а) ±0,2%; (б) ±0,6% при испытании на МЦУ при температуре 600°С

5.3.2 Эволюция структуры стали 10Х10К3В2МФБР при испытании на МЦУ при комнатной температуре

Эволюция микроструктуры при циклической деформации представлена на рис. 5.28-5.29; микротвердость и микроструктурные параметры представлены в таблице 5.6. Микротвердость не снижается после 30 и 5 циклов при испытании на МЦУ при амплитуде деформации ±0,25 и ±0,6% соответственно (таблица 5.6), что хорошо согласуется с тем, что на этой стадии наблюдается упрочнение (рис. 5.25). На стадии соответствующей половине циклов до разрушения микротвердость снижается примерно на 3% и 6% для ε_{ac}=±0,25% и ε_{ac}=±0,6% соответственно. Во время следующей половины усталостных испытаний существенных

изменений в микротвердости не происходит, хотя происходит циклическое разупрочнение материала (рис. 5.26). Вероятно, это связано с уменьшением площади поперечного сечения образца после половины испытания из-за образования и роста усталостных трещин.

При испытании с высокой и низкой амплитудах деформации после 30 и 5 циклов, соответственно, наблюдается незначительное увеличение плотности дислокаций и ширины реек. При ε_{ac}=±0,25% на стадии упрочнения значительных изменений в структуре не происходит (рис. 5.29а). Доля МУГ с разориентировкой 2° возрастает (рис. 5.29а). При ε_{ac}=±0,6%, границы реек становятся более широкими из-за притока дислокаций к границам от центра реек, в результате чего они захватываются границами реек (рис. 5.29б).

Таблица 5.6

Микротвердость и микроструктурные параметры после малоцикловой усталости на различных стадиях МЦУ. Числитель и знаменатель - это значения, измеренные при ε_{ac} =±0,25% и ±0,6% соответственно

Исходное	**Начальная (30 / 5) циклов**	**Половина (21000 / 401) циклов**	**Разрушенное (41717 / 764) циклов**
Микротвердость, HV			
257,0	257,6 / 257,2	250,6 / 243,0	250,1 / 242,0
Ширина реек, нм			
400	400 / 400	520 / 465	600 / 500
Размер субзерен, нм			
390	435 / 435	470 / 425	600 / 500
Плотность дислокаций, $\times 10^{14}$ м$^{-2}$			
1,70	1,95 / 1,90	1,10 / 1,44	0,43 / 1,36

После циклического разупрочнения на стадии, соответствующей половине циклов до разрушения, происходят явные структурные изменения. При низкой и высокой амплитуде деформации по сравнению со стадией упрочнения снижение плотности дислокаций составляет 43% и 24% соответственно (таблица 5.6). Укрупнение реек составляет 20% и 8% для ε_{ac}=±0,25% и ε_{ac}=±0,6%. по сравнению с исходным размером (таблица 5.6, рис. 5.29в,г;. 5.30в,г). При этом реечная структура сохраняется, а ширина границ увеличивается не зависимо от амплитуды испытания. Однако наблюдается разбиение реек поперечными МУГ на кристаллиты с прямоугольной и почти круглой формы. В результате, доля МУГ с разориентировкой 2° возрастает до 44% и 39% при ε_{ac}=±0,25% и ±0,6% соответственно.

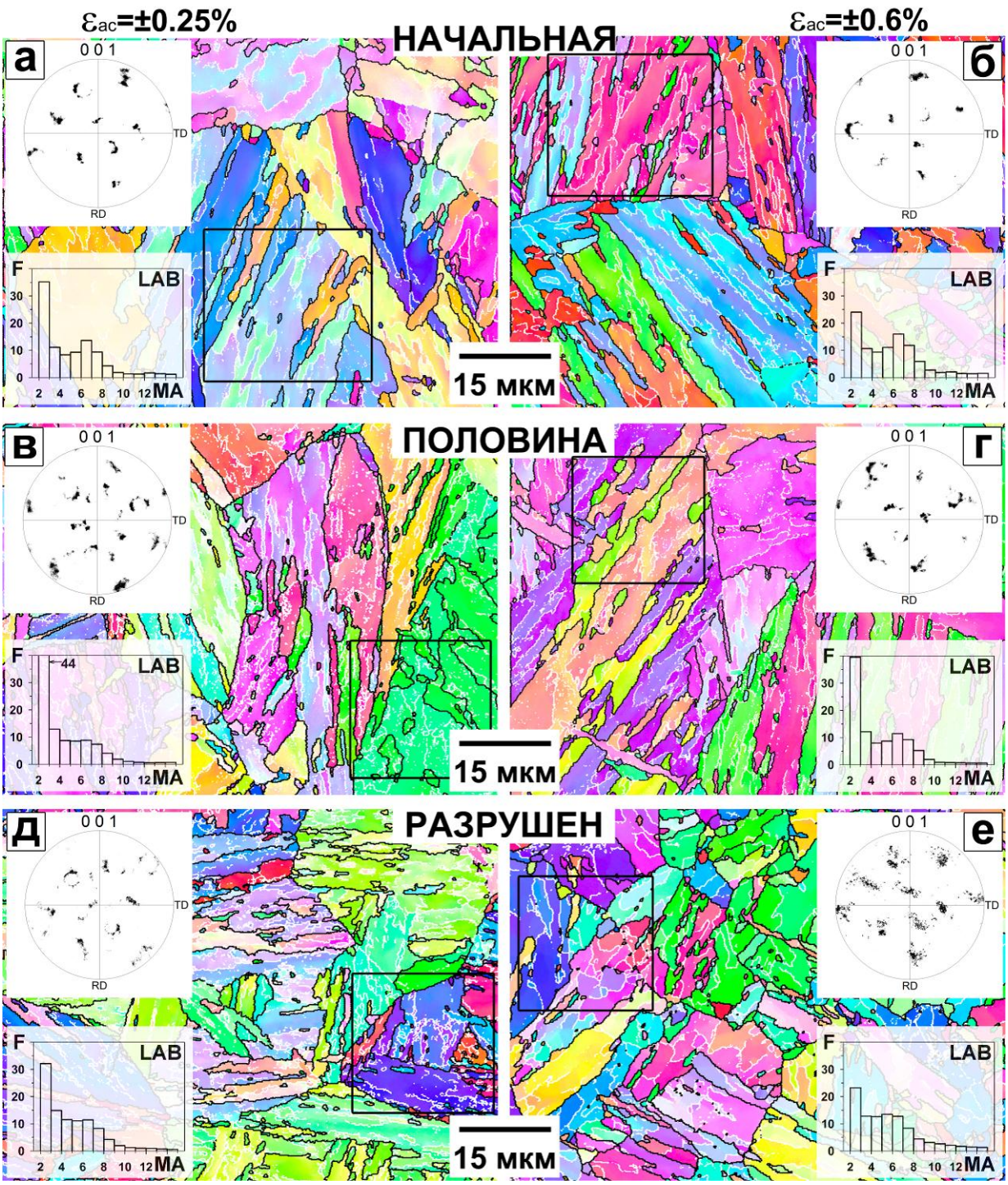


Рисунок 5.29. EBSD картины, полюсные фигуры {001} и распределение разориентировок МУГ стали 10Х10К3В2МФБР после испытаний на МЦУ при ε_{ac}=±0,25% (а, в, д) и ε_{ac}=±0,6% (б, г, е) на различных стадиях отмеченных на рисунке

При ε_{ac}=±0,25%, граничные частицы эффективно сдерживают миграцию границ (рис. 5.29 в), тогда как при ε_{ac}=±0,6% происходит коалесценция субзерен и наблюдается частичный отрыв границ реек от частиц (рис.5.29г). Таким образом, уже после половины испытания на МЦУ с

амплитудой деформации, где доминирует пластическая деформация (ε_{ac}=±0,6%) происходит полигонизация, вызванная деформацией, что подтверждается более резким снижением микротвердости, чем при ε_{ac}=±0,25%, где доминирует упругая деформация. В то же время наблюдается высокая плотность дислокаций внутри реек при ε_{ac}=±0,6%, что обеспечивается благодаря работе дислокационных источников.

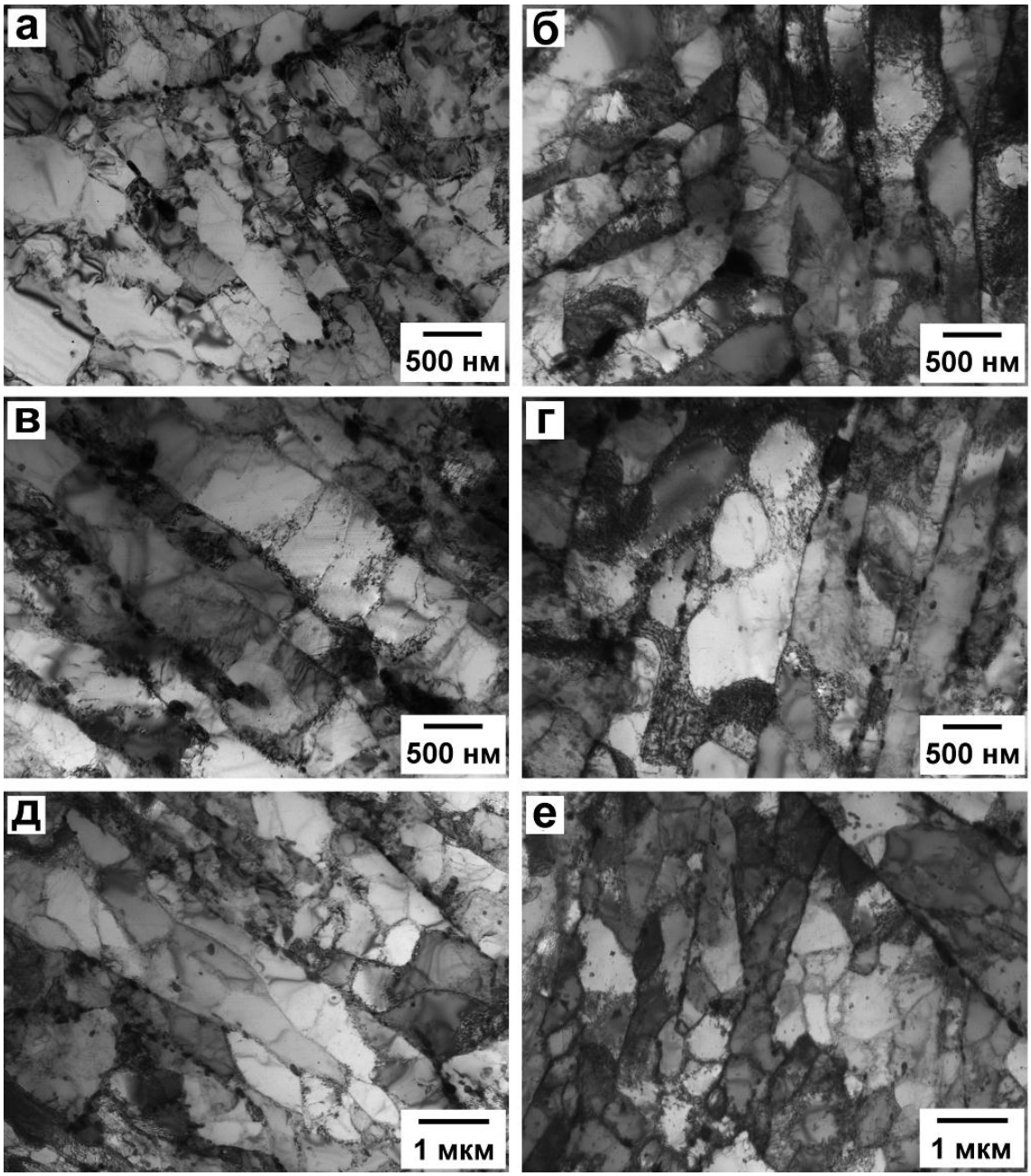


Рисунок 5.30. Микроструктура (ПЭМ) стали 10Х10К3В2МФБР после циклического нагружения при амплитуде деформации ε_{ac}=±0,25% (а,в,д) и ε_{ac}=±0,6% (б,г,е), на начальной стадии (а,б), половине испытания (в,г) и после разрушения (д,е)

На второй половине испытания на МЦУ с низкой амплитудой деформации ε_{ac}=±0,25% происходит увеличение размера реек. Реакция взаимодействия дислокаций с границами реек не происходит или происходит медленно, что приводит к увеличению толщины границ реек (рис.5.29д). Начальные разориентировки кристаллической решетки сохраняются, что указывает на ограниченное скольжение дислокаций (рис. 5.29д). 4-кратное снижение плотности дислокаций можно считать «мнимым» поскольку не происходит поглощения или аннигиляции дислокаций, и высокая плотность дислокаций сохраняется в широких границах реек. При низкой амплитуде деформации происходит перераспределение дислокаций из тела реек к их границам, и они скапливаются около границ.

При амплитуде деформации ε_{ac}=±0,6% развитая реакция взаимодействия дислокаций с границами реек приводит к частичной трансформации реечных границ в субзеренные с формированием субзерен прямоугольной и круглой формы (рис. 5.30е). Частичное размытие «колец Бейна» на полюсной фигуре {001} (рис. 5.29е) свидетельствуют о значительной переориентации решетки из-за обильного дислокационного скольжения. Однако затрудненная перегруппировка дислокаций решетки в субзеренных и реечных границах приводит к утолщению этих границ и препятствует полному превращению реечной структуры в субзеренную. Высокая доля пластической деформации в полной амплитуде деформации значительно облегчает зарождение дислокаций в теле реек. В результате при ε_{ac}=±0,6% плотность дислокаций выше, а размер кристаллитов, разделенных МУГ, меньше, чем при ε_{ac}=±0,25%. Похоже, что стимулирование реакции взаимодействия дислокаций и границ реек, вызванное увеличением амплитуды деформации, обусловливает снижение микротвердости при ε_{ac}=±0,6% по сравнению с ε_{ac}=±0,25%, несмотря на более высокую плотность дислокаций.

Таким образом, при комнатной температуре при испытании на МЦУ сталь на начальной стадии демонстрирует упрочнение, связанное с увеличением плотности дислокаций при обеих амплитудах деформации. Дальнейшее циклическое разупрочнение связано с укрупнением реек и перераспределением дислокаций из тела реек к границам при амплитуде деформации ε_{ac} =±0,25% и частичной трансформации реечной структуры в субзеренную при амплитуде деформации ε_{ac} =±0,6%.

5.3.3 Эволюция структуры стали 10Х10К3В2МФБР при испытании на МЦУ при температуре 600°С

Изменение микротвердости при циклической деформации при 600°С представлена на рис. 5.31. Сталь демонстрирует схожее снижение (примерно на 2-3%) в микротвердости после 30 и 5

циклов при амплитудах деформаций ± 0,2 и ± 0,6% соответственно. Дальнейшая циклическая нагрузка до разрушения приводит к постепенному уменьшению микротвердости. Стоит отметить, что на стадии, соответствующей половине количества циклов до разрушения микротвердость примерно уменьшается примерно на 7% и 9% по сравнению с начальным состоянием для ε_{ac} = ±0,2% и ε_{ac} = ±0,6% соответственно. В то время как вторая половина испытания приводит к дополнительному уменьшению микротвердости всего на 1-1,5%. После разрушения с низкой и высокой амплитудами деформаций образцы характеризуются относительно высоким уровнем микротвердости, которая составляет 92% и 90% от первоначальной микротвердости для ε_{ac} = ±0,2% и ε_{ac} = ±0,6% соответственно.

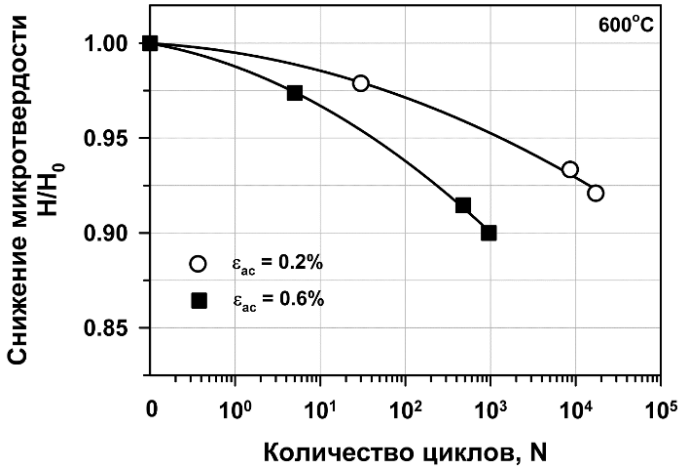


Рисунок 5.31. Влияние количества циклов при МЦУ на снижение микротвердости

Эволюция структуры при преобладании упругой (ε_{ac} = ±0,2%) и пластической (ε_{ac} = ±0,6%) деформации значительно различается (рис. 5.32-5.35). На начальной стадии после 30 циклов при ε_{ac} = ±0,2% и после 5 циклов при ε_{ac} = ±0,6% происходит перегруппировка решеточных дислокаций, что приводит к снижению плотности дислокаций на 6 и 24% соответственно. Кроме этого наблюдается формирование поперечных дислокационных границ внутри реек (рис. 5.32а,б; 5.33а,б). В результате этого наблюдается незначительное увеличение доли МУГ с разориентировкой 2° и 6° (рис. 5.32а,б, таблица 5.7). При ε_{ac} = ±0,6% наблюдается увеличение средней ширины реек на 20%, сопровождающееся значительным уменьшением плотности решеточных дислокаций, в то время как при ε_{ac} = ±0,2% ширина реек остается неизменной. Таким образом, циклическая нагрузка с преобладанием пластической деформации приводит к значительным изменениям микроструктуры даже после 5 циклов.

Таблица 5.7

Микротвердость и микроструктурные параметры после испытания на МЦУ на различных стадиях. Числитель и знаменатель соответствуют испытанию при ε_{ac} =±0,2% и ε_{ac} =±0,6% соответственно

Исходное	**Начальная (30 / 5) циклов**	**Половина (9000 / 500) циклов**	**Разрушенное (17213 / 954) циклов**
Ширина реек, нм			
400	410 / 490	580/680	580 / -
Размер субзерен, нм			
390	320 / 470	410 / 590	500 / 900
Плотность дислокаций, $\times 10^{14}$ м$^{-2}$			
1,70	1,60 / 1,30	1,30 / 0,80	1,20 / 0,58
Доля МУГ %			
58,1	50,7 / 53,6	53,9 / 49,4	54,4 / 50,2
МУГ с разориентировкой 2°%			
25	27 / 27	27 / 25	30 / 24
МУГ с разориентировкой 4-6°%			
31	38 / 37	36 / 40	32,5 / 36
Плотность МУГ, x10^{5} м$^{-1}$			
10	6,8/6,3	6,5/5,8	8,1/7,3
Плотность БУГ, x10^{5} м$^{-1}$			
7	6,6/5,5	5,5/6,0	6,7/7,3

На стадии, соответствующей половине количества циклов до разрушения, амплитуда деформации оказывает сильное влияние на изменения в структуре. При ε_{ac}=±0,2% воздействие 9000 циклов приводит к увеличению ширины реек на 45% и уменьшению плотности дислокаций на 24% (рис.5.33в,г). При этом реечная структура полностью сохраняется, о чем свидетельствует сохранение «колец Бейна» на полюсной фигуре вследствие отсутствия значительной переориентации кристаллической решетки при циклическом воздействии (рис.5.32в). В большинстве пакетов сохраняются высокие микронапряжения, связанные с внутренней упругой деформацией; в этих областях наблюдается незначительный перепады внутренних микронапряжений (рис. 5.32в).

Наблюдения ПЭМ показывают, что цепочки граничных карбидов эффективно сдерживают границы реек, препятствуя их миграции (рис.5.33в,д). С другой стороны, границы, которые были слабо закреплены граничными карбидами, ввиду низкой плотности частиц на них, при циклическом воздействии трансформируются в субграницы и становятся подвержены миграции. В результате этих процессов наблюдается уменьшение плотности МУГ (рис.5.33в; таблица 5.7).

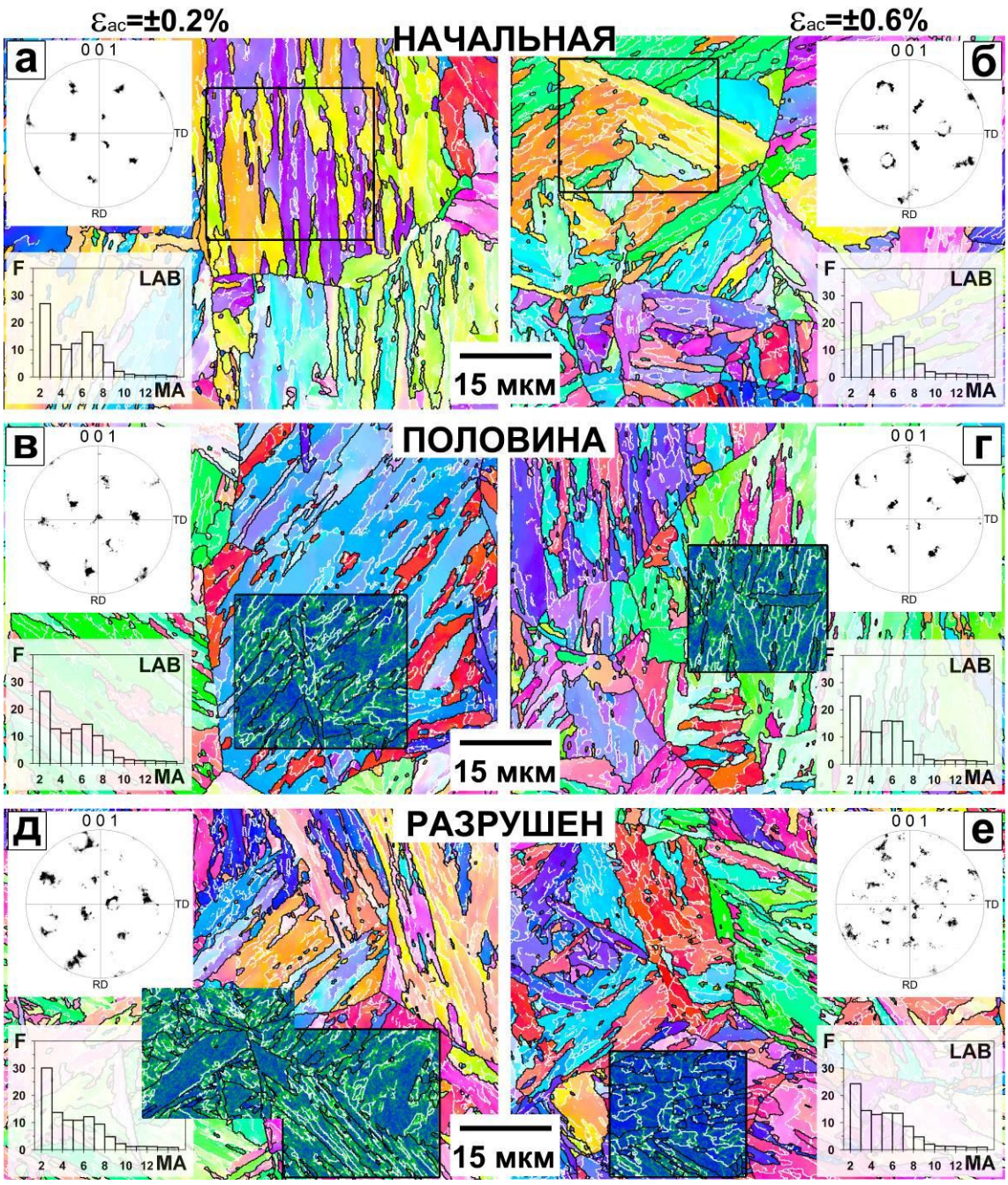


Рисунок 5.32. EBSD картины с элементами карт микронапряжений, полюсные фигуры {001} и распределение разориентировок МУГ стали 10Х10К3В2МФБР после испытаний на МЦУ при ε_{ac}=±0,2% (а, в, д) и ε_{ac}=±0,6% (б, г, е) на различных стадиях отмеченных на рисунке

Таким образом, за счет развития поперечных границ и частичной трансформации свободных от частиц границ реек, внутри реечной структуры развиваются субзерна со средним размером 410 нм. При этом, в структуре также были обнаружены крупные субзерна с размерами в диапазоне 0,5 ... 2,5 мкм, которые сформировались в крупных рейках (рис.5.34а).

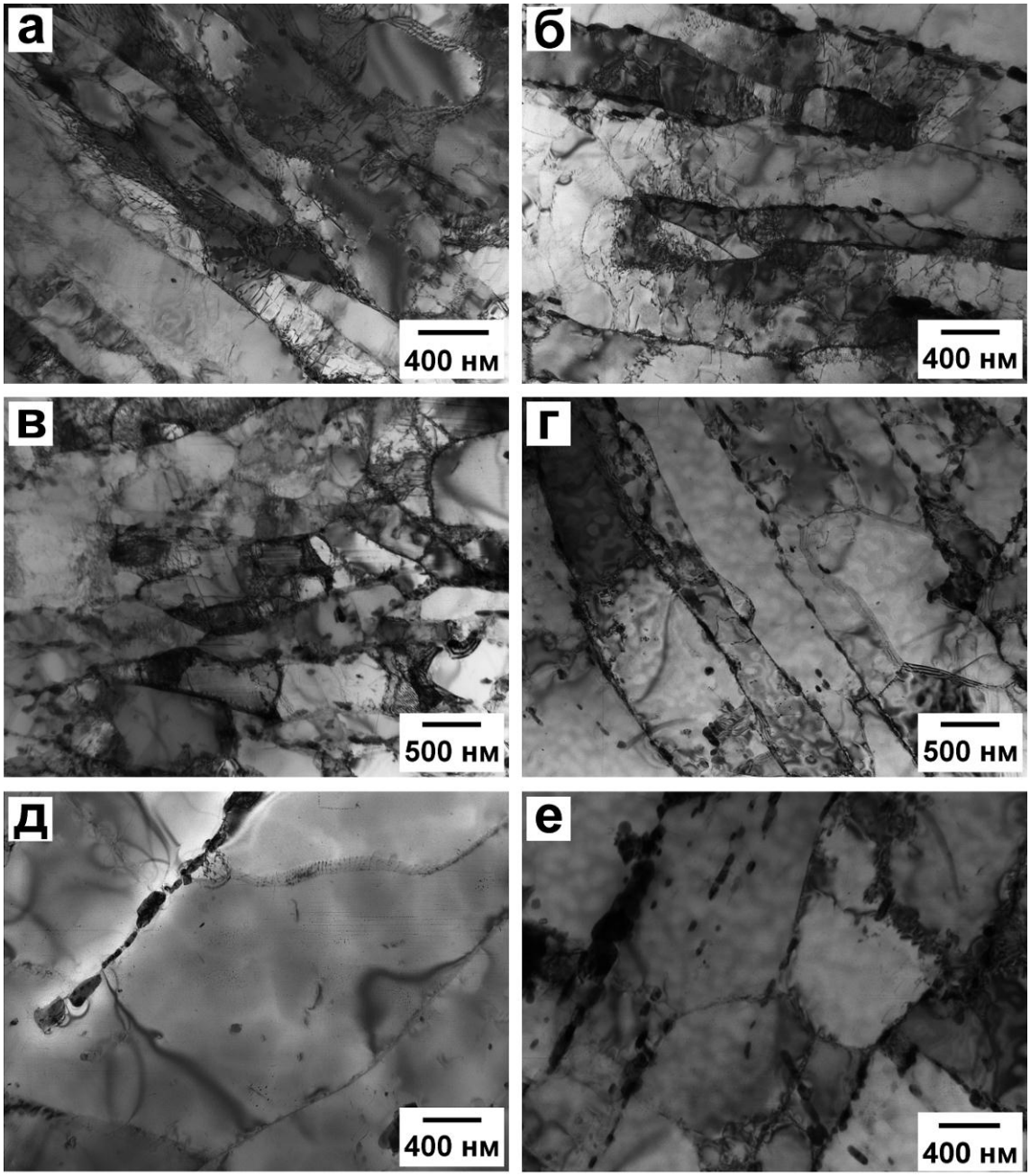


Рисунок 5.33. Микроструктура (ПЭМ) стали 10Х10К3В2МФБР после циклического нагружения при амплитуде деформации ε_{ac}=±0,2% (а, в, д) и ε_{ac}=±0,6% (б, г, е), на начальной стадии: (а) ε_{ac}=±0,2%; N=30 циклов и (б) ε_{ac}=±0,6%; N=5 циклов; на половине испытания: (в, д) ε_{ac}=±0,2%; N=9000 циклов (г, е) ε_{ac}=±0,6%; N=900 циклов

При ε_{ac}=±0,6% основной особенностью микроструктурной эволюции на половине испытания является способность части границ реек отделяться от граничных частиц (рис. 5.33г,е). Следовательно, происходят более значительные структурные изменения, чем при ε_{ac}=±0,2%, несмотря на то, что число циклов (N = 500) при ε_{ac}=±0,6% меньше на порядок. По сравнению с исходным состоянием наблюдается увеличение ширины реек на 70% и уменьшение плотности дислокаций на 53%. Значительная доля границ реек трансформируется в

субграницы, различимые по форме и контурам экстинкции (рис. 5.32г, 5.33г, таблица 5.7). Тем не менее, в общем, реечная структура сохраняется, что подтверждается сохранением «колец Бейна» на полюсной фигуре {001}, а также сохранением внутренних полей напряжений на карте микронапряжений (рис.5.32г). Плотность МУГ меньше, чем при ε_{ac}=±0,2% (таблица 5.7), что указывает на то, что увеличение размеров зерен происходит в результате коалесценции субзерен (рис. 5.34б; таблица 5.7).

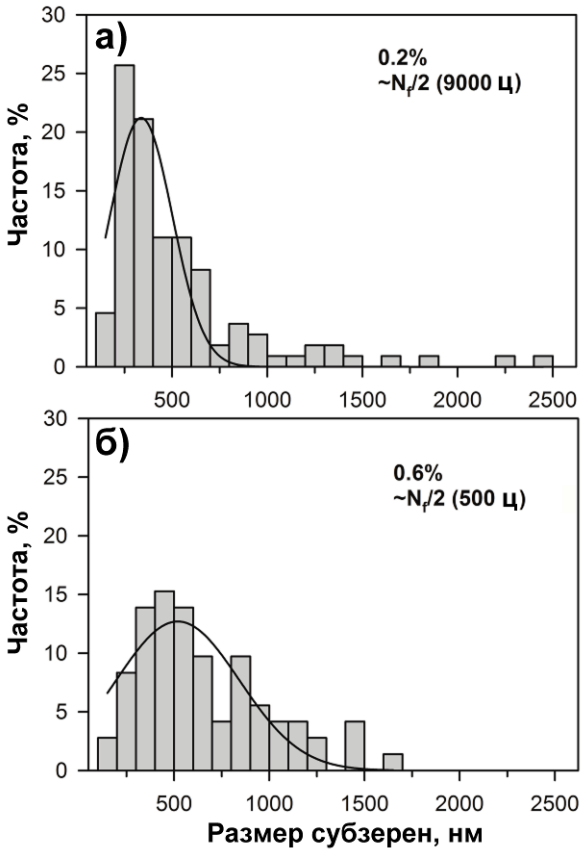


Рисунок 5.34. Распределение диаметра субзерен на половине испытания на МЦУ с амплитудой деформации ε_{ac}=±0,2% (а) и ε_{ac}=±0,6% (б)

Таким образом, на стадии половины испытания при обеих амплитудах деформации наблюдается сохранение реечной структуры, внутри которой развивается формирование субзерен. Граничные частицы при воздействии большой амплитуды деформации становятся не столь эффективными в сдерживании миграции границ, в результате чего средняя ширина реек значительно превосходит данный показатель при испытании с амплитудой, где доминирует упругая составляющая.

Дальнейшее циклическое воздействие до разрушения приводит к основным различиям в микроструктуре после МЦУ при низкой и высокой амплитуде деформации. При ε_{ac}=±0,2%

существенных изменений в реечной структуре не происходит на второй половине испытания на МЦУ. Средняя ширина реек не изменяется, что объясняется высокими тормозящими силами от плотно распределенных карбидов $M_{23}C_6$ на границах зерен/реек [62, 66, 75, 80, 109, 186]. При этом средний размер субзерен непрерывно увеличивается до 500 нм (таблица 5.7). Слабое дислокационное скольжение, обусловленное низкой амплитудой деформации, приводит к незначительному уменьшению плотности дислокаций до ~$1{,}2\times10^{14}$ $м^{-2}$ и сохранению ориентации кристаллической решетки на второй половине испытания (рис. 5.32д, таблица5.7). Области блоков остаются разориентированными (рис. 5.32д), в то время как фотографии ПЭМ свидетельствуют о снижении полей дальнодействующих напряжений, возникающих от границ реек (рис.5.35а). Таким образом, упругая деформация обеспечивает перераспределение дислокаций решетки от тела реек к их границам и перегруппировку дислокаций, составляющих эти границы, в конфигурацию с малой энергией (рис.5.35а). В результате этого взаимодействия доля МУГ с разориентировкой 2° возрастает до 30%, и плотность МУГ также увеличивается (таблица 5.7). Это свидетельствует о том, что субзерна образованные на стадии, соответствующей половине испытания, в процессе циклической деформации увеличивают свою разориентировку и становятся различимыми не только с помощью ПЭМ, но и EBSD анализа. Взаимодействие между свободными дислокациями и дислокациями границ происходит с низкой скоростью и приводит к незначительной взаимной аннигиляции.

Напротив, при ε_{ac}=±0,6% на второй половине испытания на МЦУ происходит полная трансформация границ реек в субграницы, которая вызвана взаимодействием дислокаций с границами. В результате этого происходит трехкратное снижение плотности решеточных дислокаций (таблица 5.7). Высокая доля пластической деформации обеспечивает образование субзеренной структуры со средним размером 0,9 мкм по всему объему материала (рис. 5.32, 5.35 б). Появляется заметное снижение значений микронапряжений внутри пакетов и отдельных ИАЗ (рис. 5.32е). Частичное размытие «колец Бейна» и появление многочисленных пятен на полюсной фигуре {001} (рис. 5.32е) свидетельствуют о сильной переориентации решетки из-за обильного дислокационного скольжения. Часть МУГ с разориентировкой около 6° увеличивается (рис. 5.32е, таблица 5.7), в то время как доля 2° границ уменьшается, и плотность МУГ заметно увеличивается. Эти изменения свидетельствуют о накоплении разориентировки субзеренными границами. Таким образом, доминирование пластической деформации в полной амплитуде деформации значительно облегчает реакцию взаимодействия решеточных дислокаций с дислокациями, образующими реечные границы, и облегчает трансформацию реечной структуры в субзеренную. В результате, после разрушения при испытании с амплитудой деформации ε_{ac}=±0,6% сталь имеет субзеренную структуру.

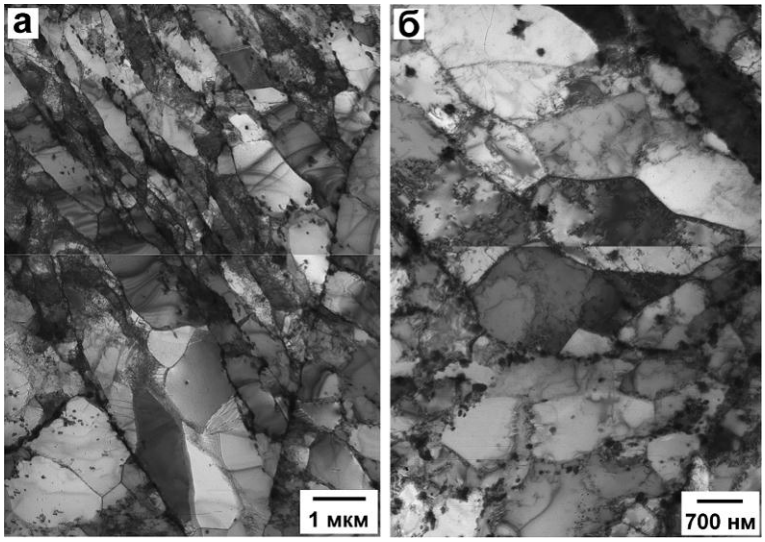


Рисунок 5.35. Микроструктура (ПЭМ) стали 10Х10К3В2МФБР после циклического нагружения при амплитуде деформации ε_{ac}=±0,2% (N_f=17213 циклов) (а) и ε_{ac}=±0,6% (N_f=954 циклов) (б)

5.3.3.1 Влияние амплитуды деформации на эволюцию микроструктуры при МЦУ при температуре 600°С

Основное различие в эволюции структуры при МЦУ с доминированием упругой и пластической деформации - это сохранение реечной структуры с высокой плотностью дислокаций при низкой амплитуде деформации вплоть до разрушения, и трансформация реечной структуры в субзеренную с субзернами почти равноосной формы во второй половине испытания при большой амплитуде деформации [93, 187]. Границы реек превращаются в субзеренные в результате взаимодействия решеточных дислокаций с реечными границами. Снижение полей дальнодействующих напряжений, вызываемых реечными границами, которые являются нерегулярными дислокационными скоплениями, связано с трансформацией этих границ в субзеренные [186]. Таким образом, скорость реакции взаимодействия дислокаций с границами реек, очевидно, зависит от амплитуды деформации. Обнаружено, что частицы, расположенные на границах, эффективно сдерживают миграцию границ только при низкой амплитуде деформации и неэффективны при большой амплитуде деформации. Таким образом, при ε_{ac}=±0,2% границы реек остаются неподвижными до разрушения, за исключением тех границ, на которых почти нет карбидов, в результате чего они могут мигрировать или разрываться на отдельные дислокации. Напротив, при ε_{ac}=±0,6% границы реек могут отрываться от плотно распределенных частиц. Как было обнаружено, этот процесс хорошо развит уже на стадии половины циклов до разрушения.

Чтобы выявить причины различной скорости взаимодействия решеточных дислокаций и границ реек при МЦУ с доминированием упругой и пластической деформаций, была рассмотрена дислокационная структура, сформированная после половины испытания при испытании с низкой амплитудой деформации (N = 9000 циклов, ε_{ac}=±0,2%) и на начальной стадии при испытании с высокой амплитудой деформации (N = 5 циклов, ε_{ac}=±0,6%). Следует отметить, что параметры структуры, такие как средний размер реек и субзерен, плотность дислокаций, доля и плотность МУГ, очень близки для этих двух состояний, при этом в обоих случаях карбиды плотно распределены на границах реек. Однако, амплитуды напряжения, действующие при испытании с низкой и высокой амплитудой деформации, сильно различаются, что может вызвать активацию дополнительных дислокационных источников.

Анализ векторов Бюргерса для дислокаций проводился с использованием двухнаклонного держателя на ПЭМ [188] . Дислокации не видны в случае, когда контраст изображения определяется интенсивностью отражения от плоскости (123), в данном случае выполняется условие: скалярное произведение векторов **g•b**=0, где g-вектор обратной решетки, b-вектор Бюргерса. В тоже время несколько дислокаций (отмеченных кружками на рис.5.36а) хорошо видны в случае отражения от плоскости ($\bar{2}\bar{1}\bar{1}$), что свидетельствует о том, что деформация происходит по одной системе скольжения при МЦУ с малой амплитудой деформации.

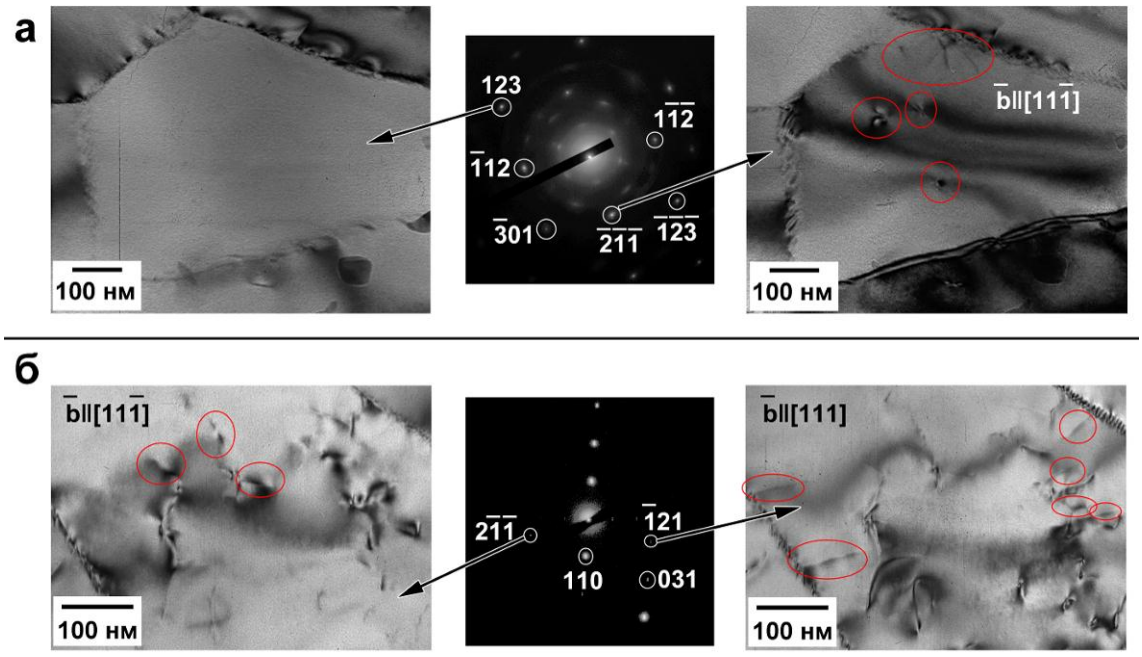


Рисунок 5.36. Светлопольные изображения ПЭМ, показывающие анализ векторов Бюргерса для дислокаций в различных отражающихся плоскостях после испытания на МЦУ при: (а) ε_{ac} =±0,2%; N=9 000 циклов; (б) ε_{ac}=±0,6%; N=5 циклов

При большой амплитуде деформации наблюдаются дислокации различных систем скольжения. На рис. 5.36б показаны изображения ПЭМ в случае отражения от $(2\bar{1}\,\bar{1})$ (левое изображение) и отражения от $(\bar{1}21)$ (правый рисунок). На рис. 5.36б видно, что некоторые дислокации (отмеченные кружками) видны только в случае отражения от $(2\bar{1}\,\bar{1})$ или $(\bar{1}21)$. Можно сделать вывод, что, по крайней мере, два семейства дислокаций с векторами Бюргерса $\frac{1}{2}<11\bar{1}>$ и $\frac{1}{2}<111>$ действуют при доминировании пластической деформации.

Таким образом, именно единичное и множественное скольжение определяют скорость взаимодействия решеточных дислокаций с границами реек при испытании с доминированием упругой и пластической деформации соответственно. Изменение микроструктуры при МЦУ можно представить схемой на рис.5.37.

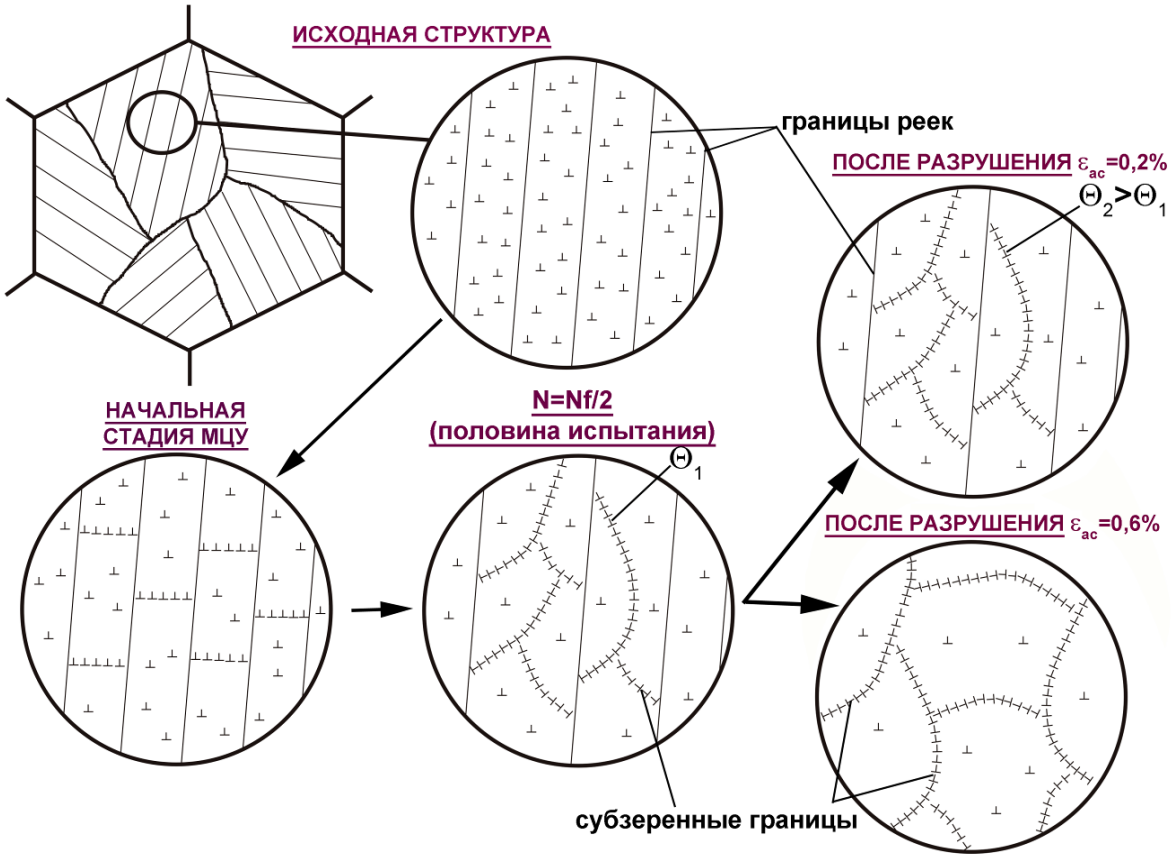


Рисунок 5.37. Схематично представленная эволюция микроструктуры стали при испытании на МЦУ при температуре 600°С

На начальной стадии дислокации выстраиваются в границы поперек реек в результате взаимодействия имеющихся с генерируемыми дислокациями. Термический возврат предотвращает накопление дислокаций в отличие от циклической деформации при комнатной

температуре, где наблюдалось циклическое упрочнение [189]. Дислокационное скольжения по нескольким системам облегчает реакцию взаимодействия решеточных дислокаций и границ реек при высокой амплитуде деформации, что приводит к формированию структуры с меньшей плотностью дислокаций и большей шириной реек, чем при низкой амплитуде деформации. Действие единичного скольжения значительно затрудняет протекание данной реакции. В результате на стадии, соответствующей половине испытания, реечные границы сохраняют высокие дальнодействующие поля напряжений. Плотно распределенные граничные карбиды играют основную роль в сохранении реечной структуры при низкой амплитуде деформации. Перераспределение дислокаций, которые формируют реечные границы, приводит к трансформации этих границ в субзеренные границы. Структура субзерен развивается внутри реечных границ.

В результате множественного скольжения закрепление границ реек карбидами $M_{23}C_6$ становится малоэффективным при большой амплитуде деформации. Поэтому уже на половине испытания происходит отрыв границ от частиц, после чего на второй половине испытания реечная структура полностью трансформируется в субзеренную. Средний размер субзерен внутри реек и разориентировка их границ постепенно растет, что объясняется тем, что границы субзерен играют роль источников и стоков для решеточных дислокаций.

5.4 Краткие выводы по главе 5

1 Установлено, что повышение амплитуды деформации, температуры испытания и снижение скорости деформации при МЦУ приводит к снижению количества циклов до разрушения.

2 Выявлено, что долговечность стали при циклическом нагружении описывается уравнением Бэсквина - Мэнсона - Коффина, параметры которого зависят от температуры и скорости деформации. Определены области доминирования упругой и пластической деформаций при испытании при различных температурах и скоростях деформации.

3 Установлено, что повышение амплитуды деформации, температуры испытания и снижение скорости деформации при МЦУ приводит к снижению плотности решеточных дислокаций и увеличению ширины реек. При этом структура остается реечной только в области доминирования упругой деформации, а при снижении скорости до $10^{-5}с^{-1}$ трансформация реечной структуры в субзеренную наблюдается даже при испытании с доминированием упругой деформации.

4 Выявлено, что при повышении температуры испытания до 650°С сталь демонстрирует эффект динамического деформационного старения, который проявляется в виде осцилляции напряжения на участках пластической деформации петель гистерезиса, позитивной температурной зависимости показателя циклического деформационного упрочнения n' и коэффициента циклической прочности K' в уравнении Морроу и 4-кратным увеличением коэффициента усталостной пластичности ε'_f в уравнении Басквина-Мэнсона-Коффина, при этом данный эффект усиливается при снижении скорости деформации.

5 Обнаружено, что при испытании на МЦУ при комнатной температуре упрочнение на начальной стадии связано с увеличением плотности дислокаций, а дальнейшее циклическое разупрочнение обусловлено ростом размера реек и притоком решеточных дислокаций к границам реек при ε_{ac}=±0,25% и частичной трансформации реечных границ в субзеренные при ε_{ac}=±0,6%. При температуре 600°С при испытании с доминированием упругой деформации сохранение реечной структуры связано с высокой эффективностью граничных карбидов $M_{23}C_6$, сдерживающих миграцию границ. При доминировании пластической деформации развивается множественное скольжение, что способствует взаимодействию решеточных дислокаций с границами, в результате чего наблюдается полная трансформация реечной структуры в субзеренную.

6 Установлено, что микроструктурный дизайн стали 10Х10К3В2МФБР, обеспечивающий значительное улучшение ее показателей ползучести, не оказывает значительного влияния на сопротивление циклическим нагрузкам. При больших амплитудах деформации количество циклов до разрушения исследуемой стали соответствует свойствам стали Р92, а при небольших амплитудах деформации незначительно превосходит их.

ГЛАВА 6 СТАТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 10Х10К3В2МФБР ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В данной главе будут рассмотрены свойства стали 10Х10К3В2МФБР при испытаниях на растяжение и ударную вязкость. Также будет произведено сравнение полученных свойств со свойствами стали Р92 и установлено влияние микроструктурного дизайна стали 10Х10К3В2МФБР на полученные свойства.

6.1 Статические механические свойства стали 10Х10К3В2МФБР

На рис. 6.1 представлена зависимость напряжения течения от пластической деформации при комнатной температуре испытания стали 10Х10К3В2МФБР на одноосное растяжение. Деформационное упрочнение наблюдается на начальной стадии деформации (0-5%). При комнатной температуре исследуемая сталь демонстрирует условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ = 580 МПа, временное сопротивление $\sigma_в$ = 700 МПа, относительное удлинение после разрыва (δ) при этом составляет 16,2%.

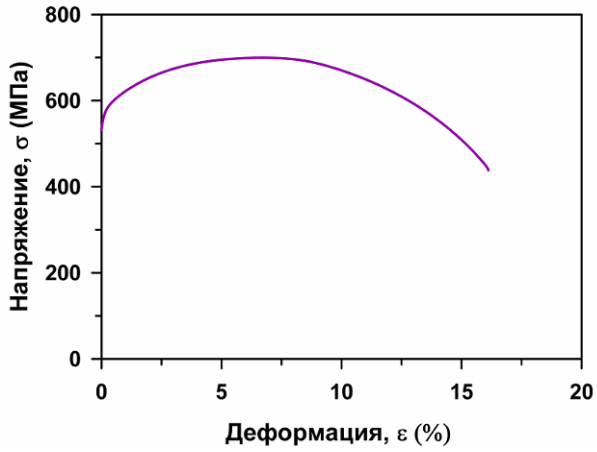


Рисунок 6.1. Зависимость напряжения течения от степени деформации стали 10Х10К3В2МФБР при комнатной температуре

Зависимости напряжения от пластической деформации после испытания при повышенных температурах представлены на рис. 6.2. Основные параметры, полученные в результате испытаний, обобщены в таблице 6.1. Видно, что с повышением температуры испытания наблюдается снижение прочностных показателей, при этом относительное удлинение после разрыва стали повышается с повышением температуры, такое поведение типично для сталей данного класса [118]. Следует отметить, что до температуры 550°С форма кривых “напряжение

– пластическая деформация” исследуемой стали такая же, как при комнатной температуре, а при температурах ≥600°С максимальные напряжения достигаются уже при степени деформации 1,5%, после чего зависимость напряжения от деформации плавно снижается.

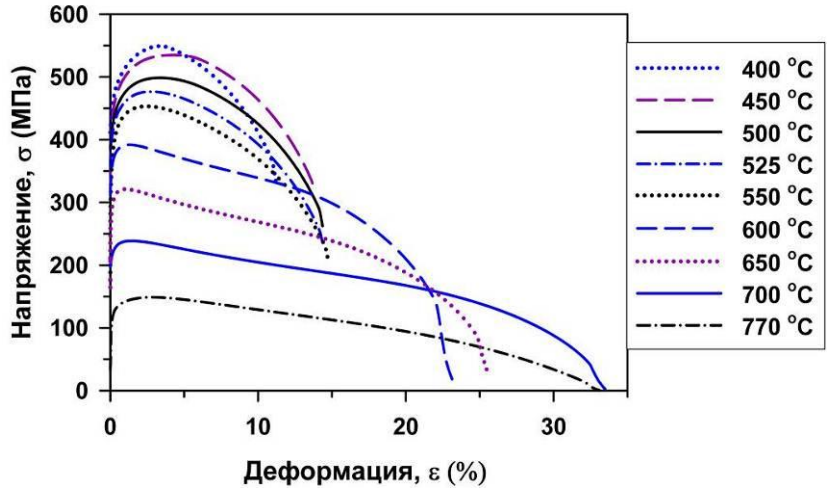


Рисунок 6.2. Зависимость напряжения течения от степени деформации стали 10Х10К3В2МФБР при повышенных температурах

Таблица 6.1

Механические свойства на растяжение стали 10Х10К3В2МФБР после термической обработки

Температура, °С	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ,%
400	465	550	11,2
450	445	535	13,8
500	430	500	14,4
525	415	475	14,3
550	385	455	14,8
600	365	390	23,1
650	300	320	25,7
700	220	240	33,5
770	120	150	33

Для оценки температуры хрупко-вязкого перехода в условиях статического нагружения были проведены испытания на одноосное растяжение при пониженных температурах. Зависимости напряжения от пластической деформации представлены на рис. 6.3. Из графиков

отчетливо видно, что данная сталь с понижением температуры не демонстрирует хрупкого разрушения, более того с понижением температуры испытания наблюдается не только повышение прочностных характеристик, но также и увеличение пластичности, которая при -140°С составляет 28%, что сопоставимо с относительным удлинением после разрыва исследуемой стали при 650°С (таблица 6.2). Следует отметить, что с понижением температуры форма кривых “напряжение – пластическая деформация” практически не изменяется. При этом статические свойства при растяжении стали 10Х10К3В2МФБР коррелируют со свойствами широко используемой в промышленности стали Р92 [118].

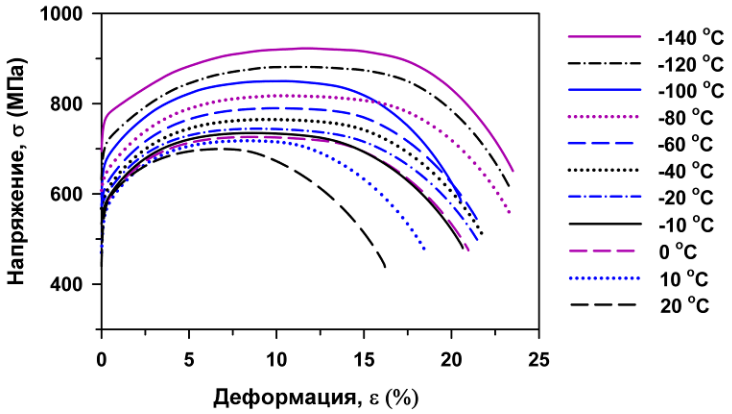


Рисунок 6.3. Зависимость напряжения течения от степени деформации стали 10Х10К3В2МФБР при пониженных температурах

Таблица 6.2

Механические свойства на растяжение стали 10Х10К3В2МФБР после термической обработки

Температура, °С	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ,%
10	560	720	18,5
0	570	725	21
-10	575	735	20,6
-20	590	745	21,6
-40	600	765	21,8
-60	615	790	21,5
-80	640	820	23,4
-100	665	850	20,5
-120	705	880	23,4
-140	765	925	23,5

6.2 Ударная вязкость стали 10Х10К3В2МФБР. Температура ХВП

На рис. 6.4 показана зависимость ударной вязкости образцов с V-образным надрезом (KCV) от температуры испытания. Из графика видно, что нижняя полка значений поглощённой энергии (зона I) находится левее температуры -40°С. В этой области сталь разрушается абсолютно хрупко. Переходная область (зона II) находится в диапазоне температур от -40°С до 40°С, а верхняя полка (зона III) соответствует температурам выше 40°С, в этой области исследуемая сталь ведет себя, как абсолютно вязкая.

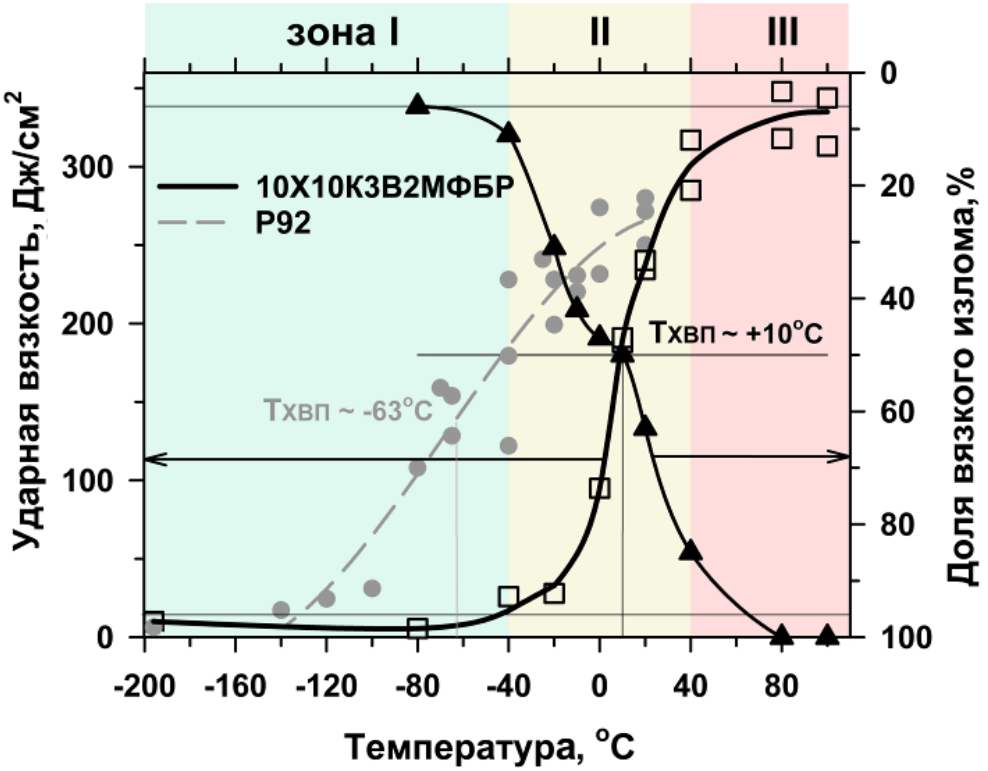


Рисунок 6.4 График зависимости ударной вязкости и доли вязкого излома от температуры испытания в сравнении со сталью P92

Значение ударной вязкости исследуемой стали в зоне III составляет 335 Дж/см^2, что в 1,3 раза выше, чем у стали типа P92 [118]. При комнатной температуре исследуемая сталь 10Х10К3В2МФБР демонстрирует высокую ударную вязкость 240 Дж/см^2, что сопоставимо с данными для стали P92 [118].

Температура ХВП, определенная из графика на рис.6.4, как среднее значение между максимальными и минимальными значениями ударной вязкостью, составила +10°С. При температуре ХВП исследуемая сталь демонстрирует высокую ударную вязкость KCV = 185 Дж/см^2. Следует отметить, что температура ХВП, определенная по внешнему виду изломов

(методика FATT), где температура ХВП соответствуют испытанию, при котором поверхность излома имеет равные доли хрупкой и вязкой составляющей [137] также равна +10°С.

Температура ХВП для исследуемой стали примерно на 45-100 К выше, чем у сталей аналогов Р91, Р92, Р911 и CLAM [117–121, 125]. В частности для стали Р92 температура ХВП составляет -63°С [118], что на 73 К ниже, чем для исследуемой стали (рис.6.4). Таким образом, микроструктурный дизайн, полученный за счет снижения содержания N и увеличения содержания бора, способствует сдвигу зависимости «ударная вязкость-температура» в сторону увеличения температуры ХВП, и приводит к более резкому изменению поглощенной энергии в переходной области по сравнению со сталями типа Р92 с содержанием N ~0,05% и В ~ 0,003% [5-9,13] [117–121, 125].

На рис.6.5а представлены диаграммы разрушения образцов Шарпи, полученные при испытании на ударную вязкость. Для кривых, соответствующих испытаниям при температурах из зоны II и III, характерно наличие площадки текучести при нагрузке P_{GY}, которая достигается при прогибе образца в пределах от 1,4 до 1,8 мм. Значения максимальной нагрузки Pm значительно выше значений P_{GY}. При этом максимальная нагрузка достигается после прогиба примерно на 4 мм. Для испытаний при температурах из зоны III неустойчивого распространения трещин не наблюдается, и нагрузка плавно снижается от точки Pm с увеличением значения перемещения маятника. С понижением температуры испытания, а именно переходом от температур зоны III к температурам зоны II значение максимальной нагрузки Pm увеличивается, при этом, внутри зоны II температура не оказывает влияния на значение Pm. В зоне II при температурах выше ХВП за устойчивым распространением трещины следует неустойчивое (хрупкое) распространение, о чем свидетельствует резкое снижение нагрузки в точке P_F. Точка P_A характеризует остановку нестабильного распространения трещин и начало формирования вязких зон губ среза (долома) [127, 190]. В общем же величина прогиба значительно превышает половину толщины образца, при этом некоторые образцы и вовсе не разделяются на две части. Таким образом, ударная вязкость выше 190 Дж/см^2 (рис.6.5б) объясняется эффективным торможением распространения трещины внутри образца. При температурах ниже ХВП в переходной зоне II начало неустойчивого распространения трещины происходит сразу после достижения максимальной нагрузки. Трещины распространяются непосредственно через центральную часть образцов, а прогиб не превышает 6 мм, что указывает на повышенную скорость распространения трещины относительно скорости маятника [123, 170, 190].

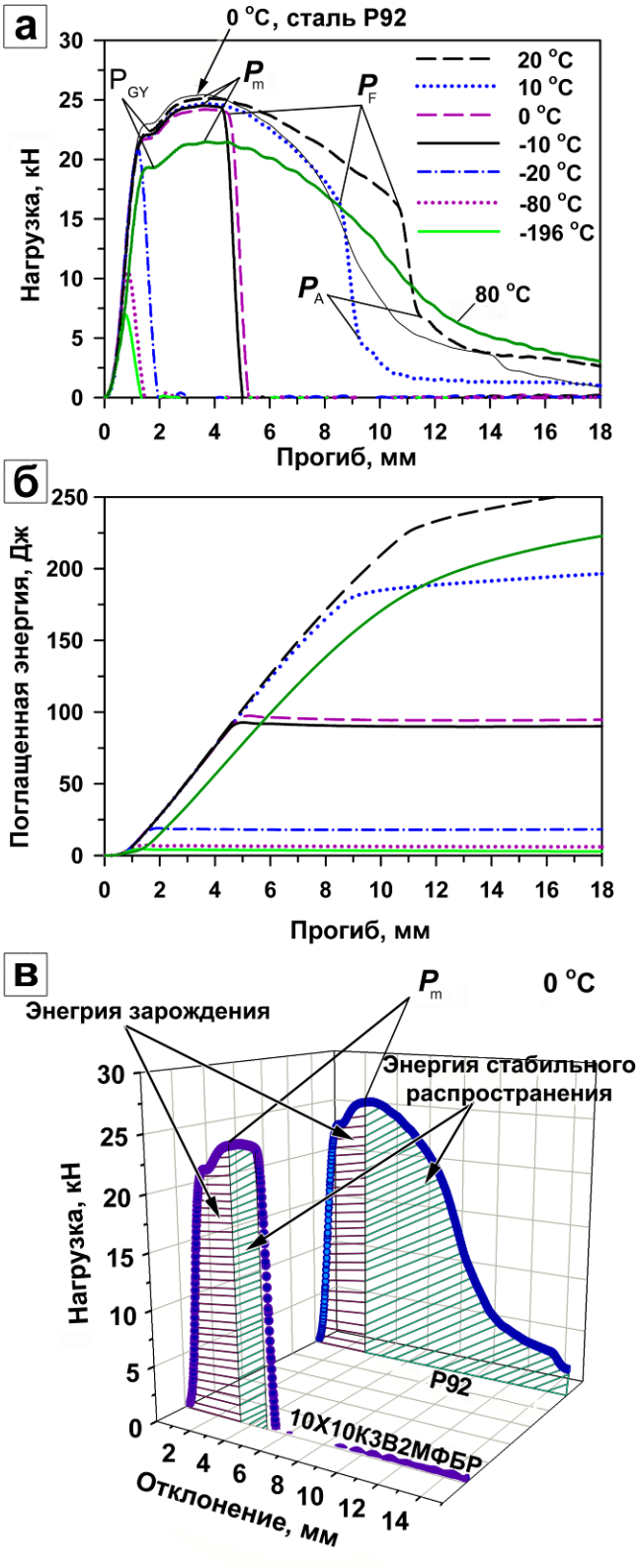


Рисунок 6.5. Кривые нагружения (а,в) и поглощенной энергии (б) для стали 10Х10К3В2МФБР и стали Р92 [118] полученные при испытании на ударную вязкость

Таким образом, температура ХВП делит переходную зону II на высокотемпературную область, в которой неустойчивая трещина тормозится в точке P_a, и низкотемпературную

область, в которой хрупкое разрушение продолжается до разделения образца на две части. Кроме того, эта высокотемпературная область характеризуется довольно большим значением поглощенной энергии по сравнению с низкотемпературной областью.

Для того чтобы объяснить разницу в температурах ХВП для исследуемой стали и стали Р92 было произведено сравнение энергий, поглощаемых на различных стадиях разрушения при испытании на ударную вязкость. Для сравнения диаграммы разрушения сталей 10Х10К3В2МФБР и Р92, при температуре 0°С, представлены на рис. 6.5в.

Считается [129], что трещина зарождается при изменении нагрузки от 0 до максимальной нагрузки Pm. Площадь под кривой на этом участке соответствует энергии, затраченной на зарождение трещины. Оставшаяся площадь соответствует энергии, затраченной на распространение трещины (это энергия стабильного распространения трещины, т.к. энергия, поглощаемая при нестабильном распространении трещины, пренебрежимо мала). Из рис. 6.5в видно, что соотношение энергий зарождения и распространения трещины в исследуемой стали значительно отличается от их соотношения в стали типа Р92. Энергии зарождения трещины в обеих сталях практически одинаковы и составляют 51 и 60 Дж для исследуемой стали и стали Р92 соответственно. Однако энергии стабильного распространения трещины существенно отличаются: их величины составляют 39 и 165 Дж для исследуемой стали и стали Р92, соответственно. Таким образом, снижение содержания N и увеличенное содержание В уменьшают энергию стабильного распространения трещины в 4 раза.

Кривые поглощения энергии, представленные на рис. 6.5б, показывают, что при температурах выше 10°С происходит интенсивное поглощение энергии удара с увеличением прогиба образца. Это связано с увеличением радиуса кривизны острия трещины из-за пластической деформации в области вершины трещины, и, как следствие, уменьшением концентрации напряжений в вершине трещины. При этом распространение трещины происходит по вязкому механизму. При температурах ниже 10°С пластическая деформация в вершине трещины затруднена, трещина остается острой, концентрация напряжений в ее вершине растет, и критическое напряжение скола достигается при меньшей величине прогиба образца. Переход к механизму хрупкого распространения трещины наступает раньше. Эта критическая температура 10°С соответствует ХВП.

6.3 Фрактография изломов стали 10Х10К3В2МФБР после испытания на ударную вязкость

На рис. 6.6 представлена фрактография изломов после испытаний на ударную вязкость при температурах от -40 до 20°С. Поверхности изломов состоят из зоны зарождения трещины, вязкой зоны стабильного распространения трещины, хрупкой зоны нестабильного распространения трещины и зоны губ среза (долома), что типично для сталей данного класса [118, 119, 170, 190]. Размеры этих зон представлены в таблице 6.3, а их расположение представлено в порядке очереди сверху вниз от концентратора напряжений и указано на рис. 6.6а.

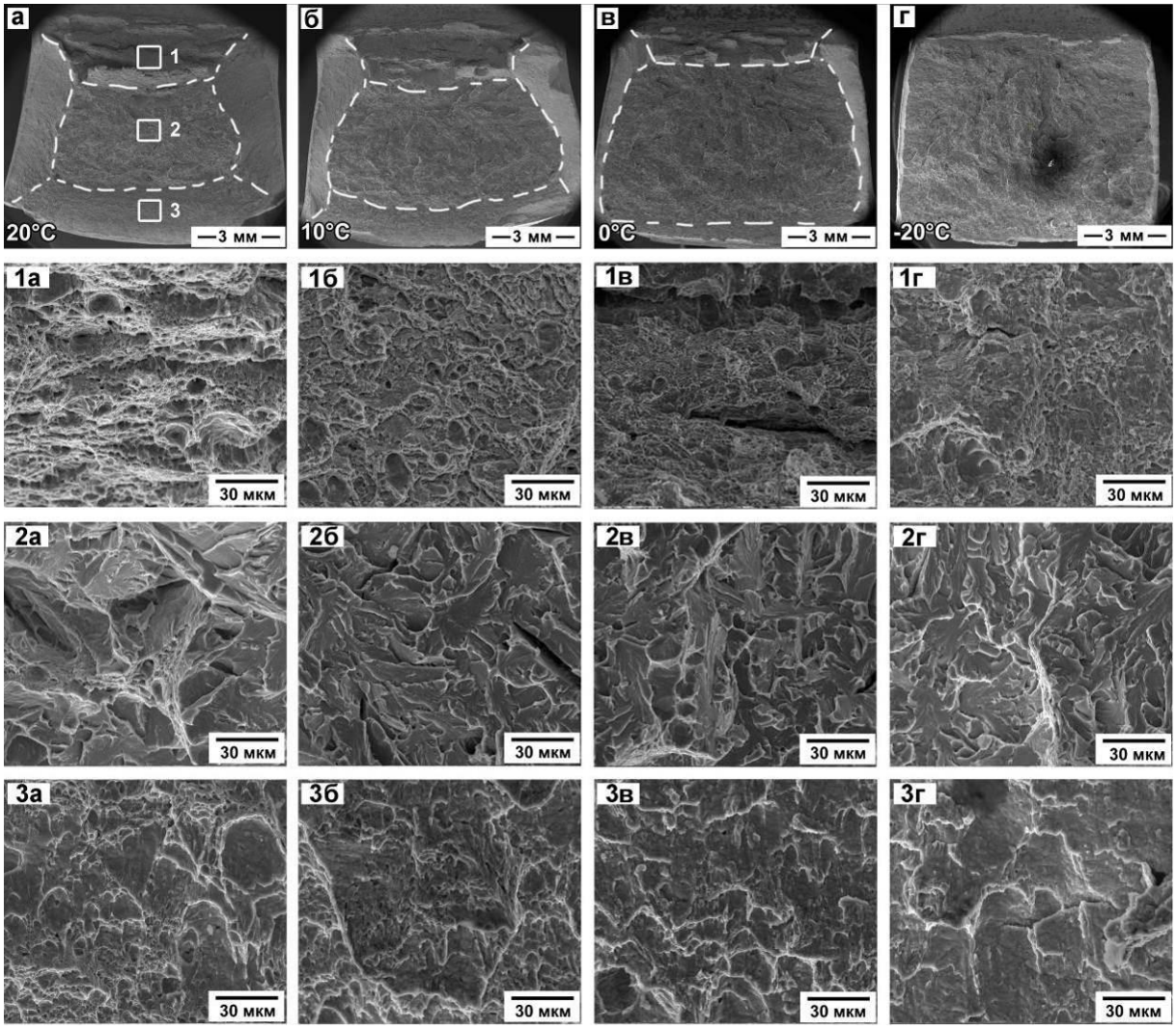


Рисунок 6.6. Фрактография общего вида изломов (а-г) испытанных при температуре: 20°С (а); 10°С (б); 0°С (в); -20°С (г). Фрактография зоны зарождения и стабильного распространения трещин (1а-1г); (центр) зоны нестабильного распространения трещин (2а-2г), и зоны губ среза (3а-3г)

Зона нестабильного распространения трещины занимает основную часть поверхности излома при всех температурах (рис. 6.6). Снижение температуры испытания приводит к расширению зоны нестабильного распространения трещины и уменьшению доли зоны

стабильного распространения трещины и боковых губ среза (рис.6.6б-г, таблица 6.3). Стабильное распространение трещины происходит по механизму вязкого разрушения (рис.6.6 (1а-1г)). Крупные и глубокие ямки чередуются с мелкими в этой зоне. Основной особенностью поверхностей изломов является появление четко определенной зоны нестабильного распространения трещины (рис.6.6 (2а-2г)). Нестабильное распространение трещин, происходящее при 10-20°С по механизму квази-скола, тормозится в зоне губ среза, механизм разрушения при этом изменяется на ямочный (рис. 6.6 (3а-3б)). Зона губ среза становится узкой и плохо определимой из-за доминирования зоны нестабильного распространения трещины при 0°С (рис.6.6в, таблица 6.3). Стоит отметить, что при температурах ниже 0°С зоны губ среза не наблюдаются, что говорит об отсутствии пластической деформации в вершине трещины и, следовательно, торможения нестабильно распространяющихся трещин (рис.6.6 (3в,3г)). Такие поверхности разрушения состоят только из зон зарождения (приблизительно 100 мкм) и больших зон нестабильного распространения трещин (таблица 6.3, рис.6.6в,г)).

Таблица 6.3

Размеры (мм) различных зон распространения трещины определенный по фотографиям РЭМ для исследуемой стали 10Х10К3В2МФБР (числитель) и стали Р92 (знаменатель)

Зона	Температура испытания, °С							
	20	10	0	-10	-20	-40	-65	-80
Зона зарождения	0,43 / 0,2	0,25	0,18	0,17	0,14 / 0,13	0,1	— / 0,34	0,1
Зона стабильного распространения	2,7 / 6,10	1,88	1,48	1,11	0,48 / 3,93	0,24	— / 1,84	0
Зона нестабильного распространения	2,8 / 0	4,22	5,7	6,42	6,75 / 3,33	7,5	— / 5,73	8,2
Зона губ среза (долома)	2,16 / 2,28	1,6	0,84	0,46	0,46 / 1,2	0,36	— / 0,5	0
Общая	8,09 / 8,51	7,95	8,2	8,16	7,83 / 8,6	8,2	— / 8,4	8,3

Исследуемая сталь вязкая при температуре ХВП. После зарождения трещины наблюдается ее устойчивое распространение по вязкому механизму на относительно большие расстояния, а зона неустойчивого распространения трещины мала из-за способности стали к значительной деформации в вершине трещины. Пластическая деформация стали, необходимая для зарождения трещины, обеспечивает ударную вязкость выше 28 Дж, несмотря на короткую дистанцию стабильного распространения трещины в интервале температур от -20 до 0°С. Охрупчивание стали при температурах ниже -20°С связано с уменьшением зон стабильного

распространения трещины и губ среза (таблица 6.3). Начало нестабильного распространения трещин при этом происходит после незначительного роста трещины до критического размера на стадии стабильного распространения.

Снижение температуры ниже -80°С сильно снижает критический размер трещины, необходимый для активизации неустойчивого распространения трещины, поэтому начало неустойчивого распространения происходит на стадии зарождения трещины (рис. 6.6 и 6.7). Вероятно, уже в вершине V-образного надреза достигается критическое напряжение скола вследствие отсутствия пластической деформации, поэтому стадия зарождения трещины пренебрежимо мала (рис.6.7 а) и сталь становится полностью хрупкой. Охрупчивание, очевидно, связано с затруднением пластической деформации стали в вершине зародышевой трещины, что приводит к быстрому уменьшению радиуса кривизны острия трещины и достижению критического напряжения скола. Таким образом, охрупчивание объясняется наличием уже имеющегося концентратора, которого достаточно для развития полностью хрупкого разрушения.

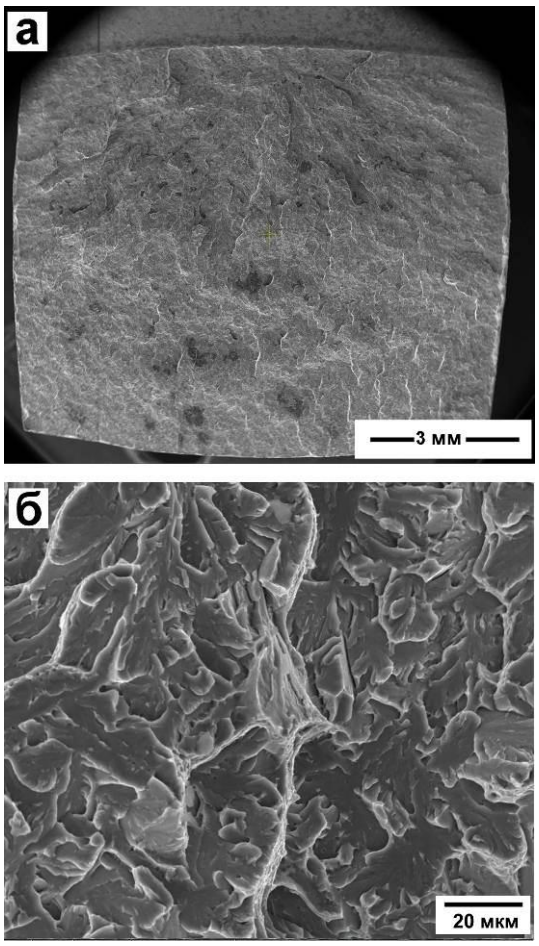


Рисунок 6.7. Фрактография излома образца испытанного при температуре -80°С (а) общий вид; (б) зона нестабильного распространения трещины

На рис.6.8 показаны профили изломов (вид сбоку) образцов, испытанных при температурах 10, -20 и -80°С. На них виден путь прохождения трещины внутри материала в зоне нестабильного распространения трещины.

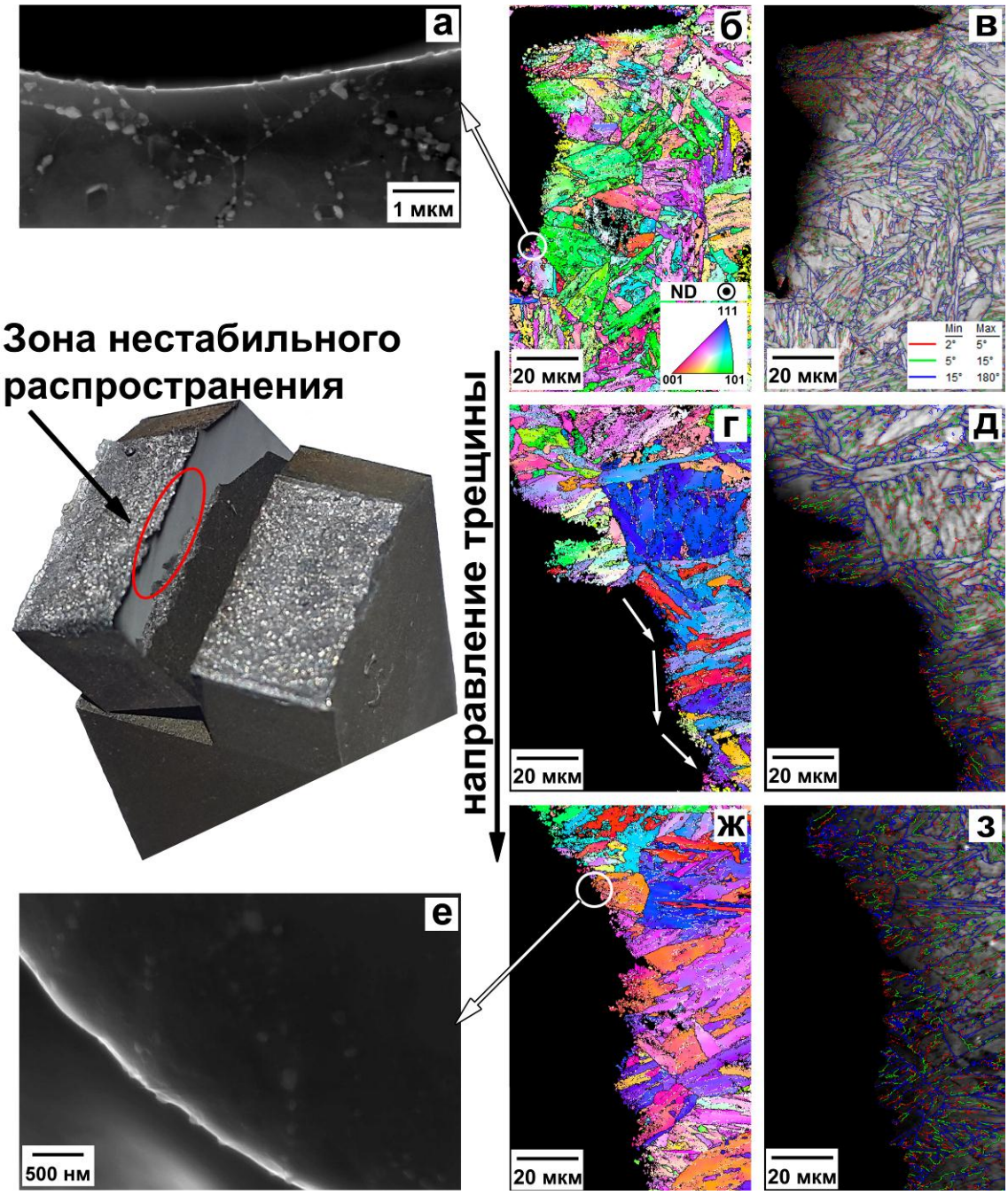


Рисунок 6.8. Профили изломов (вид сбоку) в области нестабильного распространения трещины: РЭМ (а, е), EBSD картины (б, г, ж) и контрастные изображения (в, д, з) для исследуемой стали после испытания при (а, б, в) 10°С; (г,д) 20°С; (е,ж,з) -80°С. Цветные границы обозначают границы (в, д, з) с различным углом разориентировки

На картах EBSD ясно видно, что трещина распространяется по ферритной матрице через многочисленные рейки по плоскостям скола {100} при всех исследованных температурах, следовательно, подтверждается внутризеренное разрушение при всех температурах испытания. Почти плоская поверхность распространения трещины образуется внутри блока, тогда как смена траектории распространения трещины наблюдаются при пересечении границ блоков, пакетов и ИАЗ. Это указывает на то, что распространение идет только по плоскостям скола {100} в соседних блоках/пакетах. Трещина изменяет направление распространения только при встрече с высокоугловыми границами. Смена направления распространения трещины происходит из-за изменения кристаллографической ориентировки кристаллитов при пересечении границ пакетов или блоков, и, следовательно, изменения пространственной ориентации плоскостей скола {100}. При этом снижение температуры не влияет на механизм распространение трещины в области нестабильного распространения трещины.

6.4 Влияние микроструктурного дизайна на ударную вязкость, температуру ХВП и статические свойства на растяжение стали 10Х10К3В2МФБР

Уменьшение содержания N и увеличение содержания B отрицательно влияет на ударную вязкость материала и повышает температуру хрупко-вязкого перехода относительно сталей со стандартным содержанием N ~ 0,05% и B~0,003% [117–121, 125]. Более того, неустойчивое распространение трещины по хрупкому механизму происходит при относительно высокой температуре 0°C. С другой стороны, поглощённая энергия при испытаниях с температурой из зоны III выше, чем у сталей аналогов [117–121, 125]. Следует отметить, что увеличение температуры ХВП до + 10°C не является критическим, поскольку это значение ударной вязкости при комнатной температуре лежит в пределах допустимых значений для теплотехнических сталей [117]. Температура перехода к полностью хрупкому разрушению равна -27°C, что позволяет использовать эту сталь для важнейших узлов ТЭС. Однако выделение фазы Лавеса по границам реек в условиях ползучести и длительного отжига может значительно снизить вязкость разрушения при комнатной температуре ниже 40 Дж/см^2 [126, 135]. Таким образом, высокохромистые стали с низким содержанием N и высоким содержанием B могут быть подвержены охрупчиванию в условиях эксплуатации.

Как было показано на рис.6.5, энергии распространения трещины при прочих равных условиях для исследуемой стали и стали Р92 существенно различаются. При этом энергии зарождения для обеих сталей почти одинаковы, тогда как энергия стабильного распространения трещины для стали Р92 значительно превышает эту энергию для исследуемой стали. Стадия

зарождения трещины включает в себя достижение нагрузки P_{GY}, которая соответствует расширению пластичной зоны на противоположную поверхность образца, то есть зона пластической деформации появляется на кончике выреза во время испытания на ударную вязкость перед распространением трещины. Длина зоны стабильного распространения в стали P92 превышает таковую в исследуемой стали примерно в 3-5 раз при тех же температурах, хотя размеры этих зон при температуре ХВП при 10°C и - 63°C для исследуемой стали и стали P92, соответственно, являются одинаковыми и составляют приблизительно 1,8-1,9 мм. (таблица 6.3). Поэтому различие в температуре ХВП для этих сталей объясняется разной длиной зоны стабильного распространения трещины.

Было предположено, что различие между длинами зон стабильного распространения трещины может быть связано с различиями в микроструктуре стали и распределением частиц вторых фаз. Размер зерна существенно влияет на температуры ХВП, и увеличение размера зерна сдвигает температуру перехода в сторону более высоких значений и уменьшает ударную вязкость [119, 120, 125, 191]. Хотя исследуемая сталь и имеет примерно в 1,75 раза больший средний размер ИАЗ, чем сталь P92, разница между размерами зерен 35 и 20 мкм является недостаточной для заметного изменения температуры ХВП. Более того, среднее расстояние между БУГ, характеризующее средний размер блоков, в этих сталях идентично. Одинаковые значения твердости (220 HB) также указывают на сходство этих сталей. Таким образом, увеличение температуры ХВП в исследуемой стали не связано с немного большим размером ИАЗ, что также подтверждается исследованиями Chatterjee и др. [120], в которых установлено, что размер ИАЗ не может быть фактором, определяющим величину ударной вязкости в ферритно-мартенситных сталях.

С другой стороны, распределение и морфология частиц вторых фаз, по-видимому, является более важным фактором, влияющим на ударную вязкость исследуемой стали. Чтобы понять влияние частиц вторых фаз на температуру ХВП, на режим распространения трещины и на длину зоны стабильного распространения трещины, было проведено сравнение распределения граничных карбидов (используя расчеты Thermo-Calc) и проанализирована структура вблизи магистральной трещины в зоне стабильного распространения трещины с помощью РЭМ в двух сталях. Согласно расчетам с помощью программы Thermo-Calc, объемные доли F_{vB} карбидов $M_{23}C_6$ после термической обработки для исследуемой стали и стали P92 составляют 2,13% и 1,78% соответственно. Карбиды выделяются при отпуске на границах реек, блоков, пакетов и ИАЗ. Объемную долю частиц можно оценить как [34,38]:

$$F_{vB} = \frac{\pi d^2 \beta}{3D} \tag{6.1}$$

где β - плотность частиц по границам, D – размер структурных элементов, т.е. ширина реек и d - размер частиц. Исходя из этого уравнения, можно оценить плотность частиц по границам как:

$$\beta = \frac{3DF_{vB}}{\pi d^2} \quad (6.2)$$

Таким образом, плотность граничных карбидов в исследуемой стали составляет примерно 2,26 мкм$^{-1}$, что примерно в 2,4 раза больше, чем в стали Р92 (0,94 мкм$^{-1}$) (таблица 6.4). Это соответствует и структурным исследованиям, где видно наличие более плотных цепочек карбидов по границам реек в стали 10Х10К3В2МФБР (рис.3.12, 3.13) по сравнению со сталью Р92, где карбиды $M_{23}C_6$ на границах реек наблюдаются реже [80, 118].

Таблица 6.4

Структурные параметры для стали 10Х10К3В2МФБР и стали Р92 [118]

Сталь	Объемная доля частиц, (F_{VB}), %	Средний размер частиц, нм	Ширина реек, нм	Плотность частиц по границам, (β), мкм$^{-1}$	Объемная доля пор в зоне стабильного распространения трещины, %
10Х10К3В2МФБР	2,13	60	400	2,26	2,9
Р92	1,78	85	400	0,94	0,7

РЭМ-фотографии профилей изломов образцов, испытанных при почти одинаковых температурах 10 и 20°С, в зонах устойчивого распространения трещин показаны на рис. 6.9. Наблюдается очевидное различие в распределении пор в этих сталях. Поры появляются около граничных карбидов в обеих сталях, при этом плотность их распределения в исследуемой стали, очевидно, выше (рис.6.9 а) по сравнению со сталью Р92 (рис.6.9б). Объемные доли пор в исследуемой стали и стали Р92 составляют приблизительно 2,9% и 0,7% соответственно. В исследуемой стали обильное образование пор происходит на всех типах границ, включая границы реек (рис.6.9а), тогда как в стали Р92 наблюдаются в основном на БУГ (рис.6.9б).

Таким образом, наличие плотных цепочек карбидов $M_{23}C_6$ по границам реек в исследуемой стали существенно способствует порообразованию на граничных карбидах $M_{23}C_6$. В свою очередь, объемная доля пор влияет на размер зоны стабильного распространения трещины. Хорошо известно, что в острие трещины происходит концентрация напряжений, а в вершине происходит пластическая деформация [127, 192]. Карбиды, расположенные на границах реек, при этом служат эффективным барьером для передачи пластической

деформации из одной рейки в другую. Поэтому решеточные дислокации накапливаются около карбидов вблизи границ реек (рис.6.10).

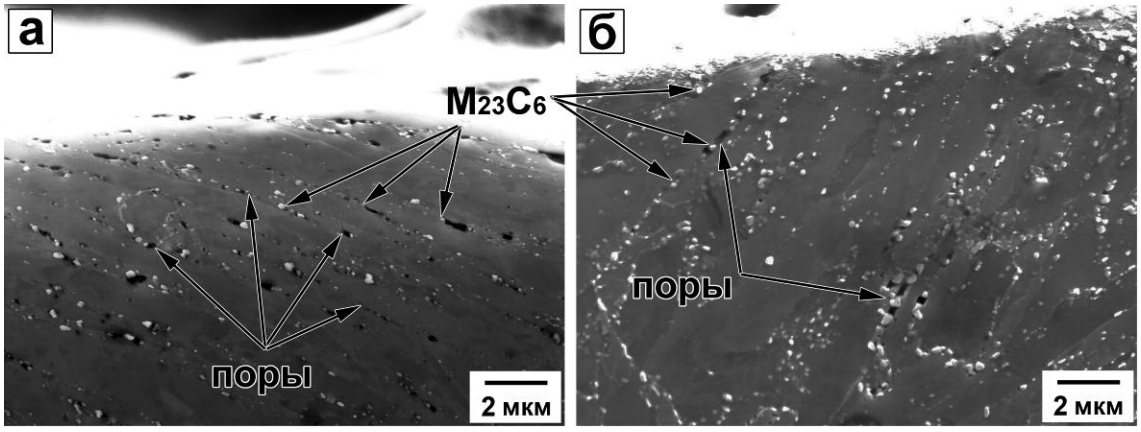


Рисунок 6.9. РЭМ изображения профилей изломов (вид сбоку) в области стабильного распространения трещины для стали 10Х10К3В2МФБР после испытания при 10°С (а) и стали Р92 после испытания при 20°С (б)

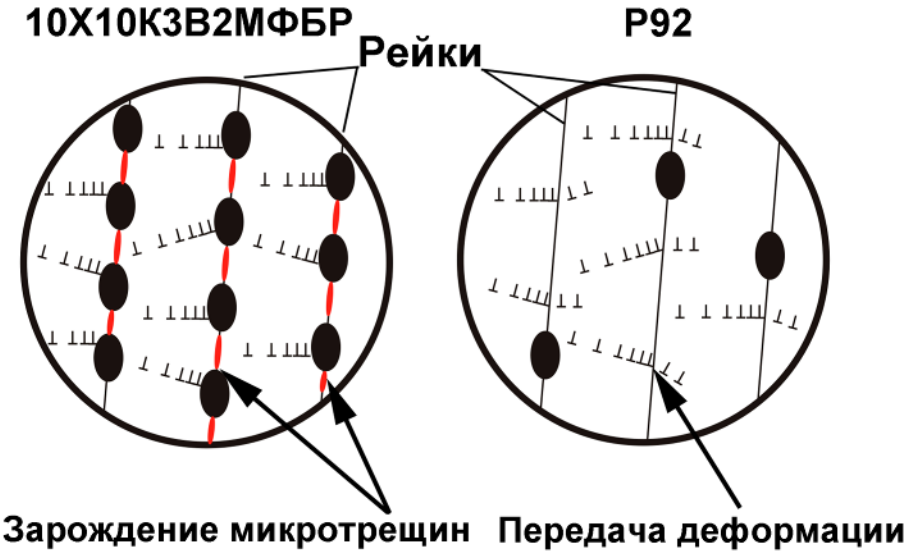


Рисунок 6.10. Схематическая иллюстрация, показывающая релаксацию напряжений путем зарождения микротрещины вблизи карбидов в стали 10Х10К3В2МФБР и путем передачи деформации от рейки к рейке в стали Р92

Высокие напряжения от дислокационных скоплений релаксируют в результате зарождения многочисленных микротрещин. Эти микротрещины образуются из-за невозможности передачи пластической деформации в соседние рейки [192]. Последующая пластическая деформация вблизи вершин микротрещин приводит к превращению микротрещин

в круглые поры. По мере увеличения длины основной трещины увеличивается интенсивность напряжений на вершине трещины. Когда коэффициент интенсивности напряжений достигает критического значения, неустойчивое распространение трещины начинает происходить по хрупкому механизму. Очевидно, что в стали Р92 пластическая деформация передается от рейки к рейке из-за малой плотности частиц на границах реек и релаксация напряжений происходит, в большей степени, путем пластической деформации (рис.6.10).

Распределение пор вблизи вершины трещины в зоне стабильного распространения трещины для исследуемой стали и стали Р92 схематически показано на рис.6.11.

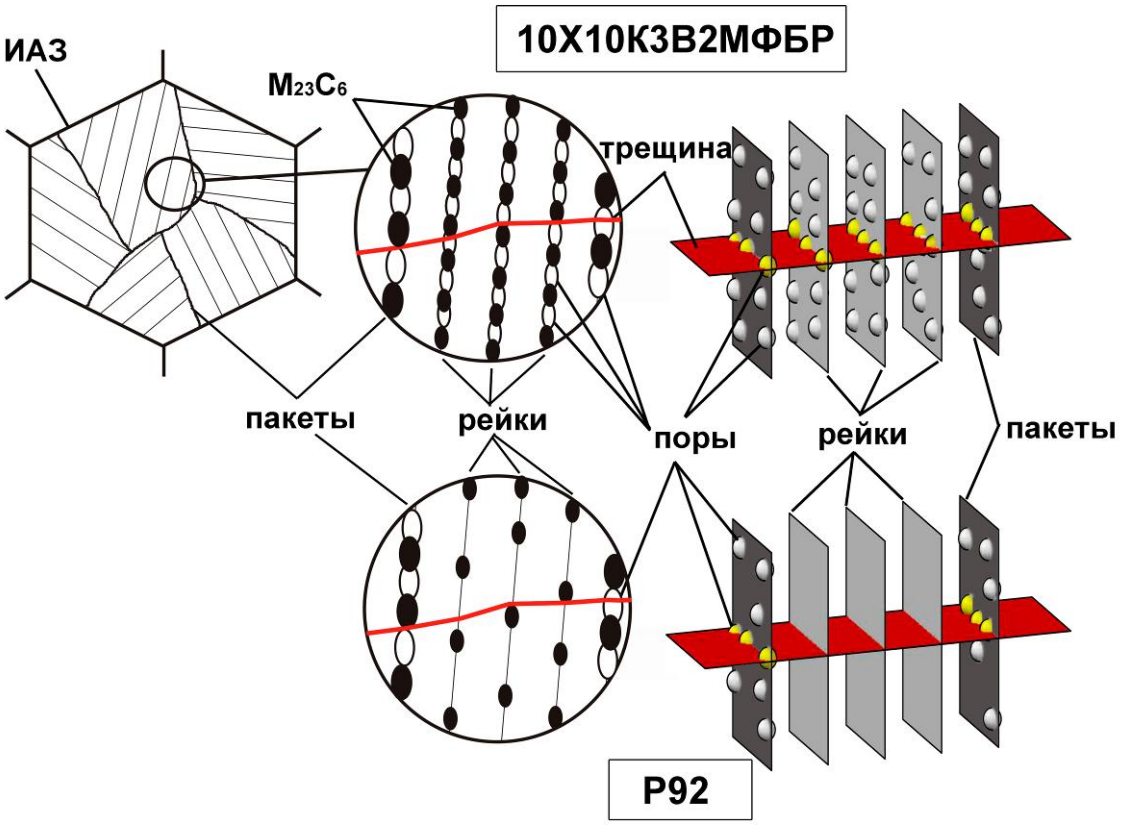


Рисунок 6.11. Схематическая иллюстрация, показывающая распределение пор вблизи основной трещины в зоне стабильного распространения трещины для сталей 10Х10К3В2МФБР и Р92

Высокая плотность пор в исследуемой стали облегчает стабильное распространение трещин. Многочисленные микротрещины/поры на границах реек впереди магистральной трещины служат дополнительными концентраторами напряжений, которые увеличивают напряжение в вершине головной трещины. Поэтому напряжение в районе вершины трещины,

необходимое для возникновения неустойчивого распространения трещин, достигается в исследуемой стали при меньших размерах зоны стабильного распространения трещины, чем в стали P92. Это является причиной увеличения температуры ХВП в стали 10Х10К3В2МФБР с низким содержанием N и высоким содержанием B по сравнению с высокохромистыми сталями с обычным содержанием N 0,05% и B 0,003%.

Несмотря на существенные различия в температуре ХВП и ударной вязкости исследуемой стали и стали P92, было установлено, что различия в структуре не оказывают влияния на свойства сталей при растяжении. При этом даже с понижением температуры не наблюдается серьезных различий, как в случае с ударной вязкостью, где ключевое значение играют граничные карбиды. Вероятно, это связано с тем, что при статическом испытании перераспределение дислокаций внутри реек происходит при более низких напряжениях и скоростях, при этом отсутствие концентратора напряжения играет основную роль. Что касается дисперсионного упрочнения от большего количества более мелких частиц, то здесь важным фактором является расположение частиц. Так как они находятся на границах, то не могут выступать в качестве дополнительного упрочнения, поскольку служат лишь укреплением границ, которые в свою очередь обеспечивают структурное упрочнение, поэтому эффекта от нового микроструктурного дизайна, предложенного в исследуемой стали 10Х10К3В2МФБР, не наблюдается при испытании на растяжение. В этом случае свойства исследуемой стали и стали P92 находятся на одном уровне.

6.5 Краткие выводы по Главе 6

Было исследовано влияние температуры испытания в широком диапазоне на механические свойства на растяжение и ударную вязкость, и оценено влияние нового микроструктурного дизайна стали 10Х10К3В2МФБР на свойства сталей мартенситного класса. Основные результаты сводятся к следующему:

1 Установлено, что при статическом растяжении плоских образцов с понижением температуры испытания от 20 до -140°C происходит увеличение как прочностных, так и пластических характеристик. Хрупкого разрушения при растяжении не наблюдается вплоть до -140°C.

2 Выявлено, что при испытании на ударную вязкость образцов с V-образным надрезом (KCV) температура хрупко-вязкого перехода исследуемой стали составляет +10°C, полное охрупчивание начинается при температуре ниже -27°C.

3 Установлено, что в результате сниженного содержания азота и повышенного содержания бора повышается температура хрупко-вязкого перехода для стали 10Х10К3В2МФБР относительно сталей аналогов со стандартным содержанием азота и бора. Основной причиной повышения температуры хрупко-вязкого перехода является плотное расположение наноразмерных карбидов $M_{23}C_6$ по границам реек, которое способствует интенсивному порообразованию, что облегчает образование трещины критического размера, достаточного для ее нестабильного распространения.

4 Влияния микроструктурного дизайна стали 10Х10К3В2МФБР на ее статические свойства на растяжение относительно сталей аналогов не обнаружено.

5 Установлено, что исследуемая сталь 10Х10К3В2МФБР обладает необходимым уровнем статических и динамических свойств, требуемым для эксплуатации теплотехнических сталей. Температура хрупко-вязкого перехода (10°С) и ударная вязкость при комнатной температуре (260 Дж/см^2) находятся в допустимых пределах ≤+40°С и > 60 Дж/см^2, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Установлено, что оптимальной температурой отпуска является температура 770°С, поскольку при ней достигается оптимальное сочетание основных механических свойств: твердость 220 НВ, $\sigma_{0,2}$=530 МПа; σ_B=675 МПа, относительное удлинение δ=14%; ударная вязкость при комнатной температуре KCV=260 Дж/см^2. Структура стали 10Х10К3В2МФБР представляет собой структуру троостита отпуска с шириной реек 400 нм и плотностью дислокаций $1{,}7\times10^{14}$ м$^{-2}$, частицы карбидов $M_{23}C_6$ размером 70 нм расположены как по границам реек, так и по границам блоков, пакетов, ИАЗ, а карбонитриды МХ, представленные преимущественно частицами NbX, равномерно распределены внутри реек. Также в структуре присутствуют мелкие обогащенные вольфрамом карбиды M_6C со средним размером 25 нм.

2 Выявлено, что исследуемая сталь демонстрирует уникально высокое время до разрушения 39 437 часов при 120 МПа и 650°С. Предел длительной прочности при 650°С за 10^5 ч составляет 114 МПа. Кроме того, в отличие от 9%Cr сталей с 0,05%N и 0,003%B, сталь 10Х10К3В2МФБР не проявляет признаков перелома на кривой зависимости времени до разрушения от приложенного напряжения при температуре 650°С. Структура стали демонстрирует высокую стабильность в условиях как кратковременной, так и долговременной ползучести. Стабильность реечной структуры обеспечивается высокой стойкостью к укрупнению карбидов $M_{23}C_6$, которые сохраняют когерентность границ вплоть до разрушения и обеспечивают высокие тормозящие силы Зинера, тем самым сдерживая миграцию реечных границ. Кроме того частицы NbX, наряду с дополнительно выделившимися после 10 000 ч на дислокациях карбонитридами VX, эффективно тормозят движение дислокаций внутри реек, что также увеличивает стойкость реечной структуры против трансформации в субзеренную. Совокупность дисперсных частиц обеспечивает очень высокие пороговые напряжения ~106 МПа, что близко к величине предела длительной прочности при 650°С.

3 Установлено, что повышение амплитуды деформации и температуры испытания при МЦУ приводит к снижению количества циклов до разрушения. Структура остается реечной только в области доминирования упругой деформации, что связано с активизацией множественного скольжения при испытании с большой амплитудой. Уменьшение скорости деформации приводит к снижению количества циклов до разрушения, при этом снижение скорости до 10^{-5} с$^{-1}$ активизирует трансформацию реечной структуры в субзеренную даже при испытании с доминированием упругой деформации. Микроструктурный дизайн,

обеспечивающий значительное улучшение показателей ползучести, не оказывает значимого влияния на сопротивление циклическим нагрузкам.

4 Показано, что температура хрупко-вязкого перехода исследуемой стали составляет +10°С, что на 73 К выше, чем для стали Р92. Основной причиной повышения температуры ХВП являются граничные карбиды $M_{23}C_6$, которые способствуют интенсивному порообразованию, что облегчает образование трещины критического размера, достаточного для ее нестабильного распространения. При этом установлено, что различия в структуре не вызывают разницы в свойствах сталей при испытании на растяжение.

5 Установлено, что уровень основных механических свойств (твердости, ударной вязкости, механических свойств на растяжение, сопротивлении малоцикловой усталости) стали 10Х10К3В2МФБР удовлетворяет требованиям, предъявляемым к теплотехническим сталям нового поколения, предназначенным для изготовления лопаток и роторов турбин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Методические указания о порядке оценки работоспособности рабочих лопаток паровых турбин в процессе изготовления, эксплуатации и ремонта РД 153-34.1-17.462-00 / РАО “ЕЭС России” – Издательство ВТИ, 2001.– 38 с.

2 Abe F. Creep resistant steels / F. Abe, T.U. Kern, R. Viswanathan – Woodhead Publishing in Materials, Cambridge, England, 2008.

3 Di Gianfrancesco A. Experience in manufacture and behaviors of high chromium forged rotor steels / A. Di Gianfrancesco, S. Budano, P. Lombardi, M. Paura, S. Neri, M. Calderini, N. Longari // Proceedings on 3rd International ECCC conference. – 2014. – №95.

4 Newhouse D.L. Guide to 12-Cr steels for high-and intermediate-pressure turbine rotors for the advanced coal-fired steam plant/ D.L. Newhouse // Eng. Mat. & Processes. – 1987.

5 Seth B. U.S. developments in advanced steam turbine materials/ B. Seth // Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation. – 1999. – P. 519-542.

6 Data sheets on the elevated-temperature properties of 12Cr-1Mo-1W-0.3V heat resistant steel bars for turbine blades (SUH 616-B). – 1998.

7 Miyazaki M. Advanced heat-resistant steels for steam turbines / M. Miyazaki, M. Yamada, Y. Tsuda, and R. Ishii // The Institute of Materials, London. – 1999. – P. 574–585.

8 Thornton D.V. European high temperature materials development/ D.V. Thornton, K.H. Meyer // Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation. – 1999. –P. 349-65.

9 Viswanathan R. US program on materials technology for USC power plants / R. Viswanathan, J.F. Henry, J. Tanzosh, G. Stanko, J. Shingledecker, B. Vitalis // Proceedings on the fourth international conference on advances in materials technology for fossil power plants. – 2004. – P. 3-19.

10 Abe F. Guiding principles for development of advanced ferritic steels for 650C USC boilers / F. Abe, H. Okada, S. Wanikawa, M. Tabuchi, T. Itagaki, K. Kimura, et al. // Proceeding on the seventh Liege conference on materials for advanced power engineering. – 2002. – P. 1397-1406.

11 Abe F. Bainitic and martensitic creep-resistant steels / F. Abe // Current Opinion Solid State Mater Sci. – 2004.– Vol. 8. – P. 305-311.

12 Viswanathan R. Materials for ultrasupercritical coal power plants - boiler materials: Part 2 / R. Viswanathan, W. Bakker // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2001. – Vol. 10. – P. 96-101.

13 Haarmann K. T92/P92 Book. / K. Haarmann, J.C. Vaillant, B. Vandenberghe, W. Bendick, A. Arbab – Vallourec and Mannesmann tubes. – 1998. – 62 p.

14 Masuyama F. History of power plants and progress in heat resistant steels / F. Masuyama // ISIJ international. – 2001. – Vol. 41. – № 6. – P. 612–625.

15 Dub A.V. New heat-resistent ghromium steel for a promising objects of power engineering/ A.V. Dub, V.N. Skorobogatykh, I.A. Shchenkova // Thermal Engineering. – 2008. – Vol. 55. – № 7 – P. 594-601.

16 Abe F. Alloy Design of creep and oxidation resistant 9Cr steels for thick section boiler components operating at 650°C / F. Abe // Proc.4-th Intern. Conf. Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants. – 2004. – P. 202-216.

17 Ennis P.J. Recent advances in creep-resistant steels for power plant applications / Ennis P.J., Czyrska-Filemonowicz A. // Sadhana. – 2003. – Vol. 28. – № 3–4 – P.709–730.

18 Blum R. Materials development for boilers and steam turbines operating at 700°C / R. Blum, RW. Vanstone // Proceedings of the 6th international Charles Parsons turbine conference. – 2003. – P. 489 – 510.

19 Новиков И.И. Теория термической обработки: Учебник для вузов.– 4-е изд., перераб. и доп. / И.И. Новиков – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.

20 Shakhova I. Effect of large strain cold rolling and subsequent annealing on microstructure and mechanical properties of an austenitic stainless steel / I. Shakhova, V. Dudko, A. Belyakov, K. Tsuzaki, R. Kaibyshev // Materials Science and Engineering A. – 2012. – Vol. 545. – P. 176-186.

21 Umemoto M. The morphology of martensite in Fe-C, Fe-Ni-C and Fe-Cr-C alloys / M. Umemoto, E. Yoshitake, I.Tamura // Journal of materials science. – 1983. – Vol. 18. – № 10 – P. 2893–2904.

22 Sarikaya M. Crystallography of lath martensite and stabilization of retained austenite / M. Sarikaya. – 1982.

23 Ray R.K. Transformation textures in steels / R.K. Ray, J.J. Jonas // International Materials Reviews. – 1990. – Vol. 35. – № 1 – P. 1–36.

24 Morsdorf L. Multiple mechanisms of lath martensite plasticity / L. Morsdorf, O. Jeannin, D. Barbier, M. Mitsuhara, D. Raabe, C.C. Tasan // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 121. – P. 202–214.

25 He Y. Observations of the Gibeon meteorite and the inverse Greninger–Troiano orientation relationship / Y. He, S. Godet, J.J. Jonas // Journal of Applied Crystallography. – 2006. – Vol. 39. – № 1 – P.72–81.

26 Устиновщиков Ю.И. Природа отпускной хрупкости сталей / Ю.И. Устиновщиков, О.А. Банных – М.: Наука, 1984. – 239 с.

27 Лахтин Ю.М. Материаловедение / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева – М.: Машиностроение. – 1972. – 510 с.

28 Кайбышев Р. О. Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства / Р. О. Кайбышев, В. Н. Скоробогатых, И. А. Щенкова // ФММ. –2010. – Т.105, – № 8 – С. 1 – 14.

29 Clarke P. D. in Parsons 2003: Engineering Issues in Turbine Machinery, Power Plant and Renewables / P. D. Clarke, P. F. Morris, N. Cardinal, and M. J. Worrall // The Institute of Materials, Minerals and Mining, London. – 2003. – P. 334–345.

30 Abe F. Research and development of heat-resistant materials for advanced USC power plants with steam temperatures of 700°C and fbove / F. Abe // Engineering. – 2015. – Vol. 1. – № 2 – P. 211–224.

31 Yin F.-S. Effect of carbon content on microstructure and mechanical properties of 9 to 12 pct Cr ferritic/martensitic heat-resistant steels / F.-S. Yin, L.-Q. Tian, B. Xue, X.-B. Jiang, L. Zhou // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2012. – Vol. 43. – № 7 – P. 2203–2209.

32 Gustafson A. Coarsening of precipitates in an advanced creep resistant 9% chromium steel – quantitative microscopy and simulations / A. Gustafson, M. Hattestrand // Materials Science and Engineering A. –2002. – Vol. 333. – P. 279-286.

33 Danielsen H. A thermodynamic model of the Z-phase Cr(Nb,V)N / H. Danielsen, J. Hald // Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry. – 2007. – Vol. 31. – P. 505-514.

34 Yan W. Microstructural stability of 9–12%Cr ferrite/martensite heat-resistant steels / W. Yan, W. Wang, Y.-Y. Shan, K. Yang // Frontiers of Materials Science. – 2013. – Vol. 7. – № 1 – P. 1–27.

35 Klueh R. L. Elevated–temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors / R. L. Klueh // Metals and Ceramics Division. – 2004. – P. 1–66.

36 Klueh R. The effect of tantalum on the mechanical properties of a 9Cr–2W–0.25V–0.07Ta–0.1C steel / R. Klueh, D. Alexander, M. Rieth // Journal of Nuclear Materials. – 1999. – Vol. 273. – № 2 – P. 146–154.

37 Raj B. Development of reduced activation ferritic–martensitic steels and fabrication technologies for Indian test blanket module / B. Raj, T. Jayakumar // Journal of Nuclear Materials. – 2011. – Vol. 417. – № (1–3) – P. 72–76.

38 Foldyna V. How to improve creep rupture strength of advanced chromium steels / V. Foldyna, Z. Kubon, V. Vodárek, J. Purmenský // Proceedings of the 3rd EPRI Conference on Advanced Materials Technology for Fossil Plants. – 2001. – P. 89–98.

39 Igarashi M. Materials science and technology on martensitic steels for advanced USC power plants / M. Igarashi, M. Yoshizawa, H. Semba, H. Okada, K. Yamada, H. Okubo, S. Muneki, F. Abe // Proceedings of the 1international symposium on steel science. – 2007. – P. 2233-2236.

40 Xiao X. Coarsening behavior for $M_{23}C_6$ carbide in 12 %Cr-reduced activation ferrite/martensite steel: experimental study combined with DICTRA simulation / X. Xiao, G. Liu, B. Hu, J. Wang, W. Ma // Journal of Materials Science. – 2013. – Vol. 48. – № 16 – P. 5410–5419.

41 Abe F. Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants / F. Abe // Science and Technology of Advanced Materials. – 2008. – Vol. 9(1). – № 013002.

42 Di Gianfrancesco A. The role of boron in long term stability of a CrMoCOB (FB2) steel for rotor application / A. Di Gianfrancesco, L. Cipolla, M. Paura, S. TiberiVipraio, D. Venditti, S. Neri, M. Calderini // Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants. – 2011. – P. 342-360.

43 Abe F. Creep deformation behavior and alloy design philosophy of creep-resistant tempered martensitic 9Cr steel / F. Abe // Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants. – 2011. – P. 620-639.

44 Liu F. Effect of boron on carbide coarsening at 873 K (600°C) in 9 to 12 pct chromium steels / F. Liu, D.H.R. Fors, A. Golpayegani, H.-O. Andrén, G. Wahnström // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2012. – Vol. 43. – № 11 – P. 4053–4062.

45 Horiuchi T. Improved utilization of added B in 9Cr heat-resistant steels containing W / T. Horiuchi, M. Igarashi, F. Abe // ISIJ Intl. – 2002. – Vol. 42. – P. 67-71.

46 Helis L. Effect of cobalt on the microstructure of temped martensitic 9Cr steel for ultra–supercritical power plants / L. Helis, Y. Toda, T. Hara, H. Miyazaki, F. Abe // Materials Science and Engineering A. – 2009. – Vol. (510–511). – P. 88–94.

47 Abe F. Effect of fine precipitation and subsequent coarsening of Fe_2W laves phase on the creep deformation behavior of tempered martensitic 9Cr-W steels / F. Abe // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2005. – Vol. 36. – № 2 – P. 321–332.

48 Pesicka J. The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels / J. Pesicka, R. Kuzel, A. Dronhover, G. Eggeler // Acta Materialia. – 2003. – Vol. 51. – P. 4847-4862.

49 Hald J. Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels / J. Hald // International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2008. – Vol. 85. – P. 30–37.

50 Иванова В.С. Роль дислокаций в упрочнении и разрушении металлов / В.С. Иванова, Л.К. Гордиенко, В.Н. Геминов и др. // М.: Наука, 1965. – 116 с.

51 Wang Y. Development of new 11%Cr heat resistant ferritic steels with enhanced creep resistance for steam power plants with operating steam temperature up to 650°C / Y. Wang // Mat. Sci. Eng. A. – 2009. – Vol. (510-511). – P. 180-184.

52 Charit I. Creep properties of advanced steels for high efficiency power plants/ I. Charit, K.L. Murty, C.C. Koch // Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants. – 2008. – P. 281-292.

53 Vanstone R. Manufacturing experience in an advanced 9%CrMoCoVNbNB alloy for USC steam turbine rotor forgings and castings Copenhagen, Denmark: ASME, 2012. – 129 p.

54 Дудко В. А. Структурные изменения в жаропрочной стали 10Х9В2МФБР в процессе ползучести при 650°С / В.А. Дудко, А.Н. Беляков, В.Н. Скоробогатых, И.А. Щенкова, Р.О. Кайбышев // МиТОМ. – 2010. – Т. 3. – С. 26 – 32.

55 Кипелова А.Ю. Структурные изменения при отпуске в стали 10Х9К3В1М1ФБР и их влияние на механические свойства / А.Ю. Кипелова, А.Н. Беляков, В.Н. Скоробогатых, И.А. Щенкова, Р.О. Кайбышев // МиТОМ. – 2010. – Т. 3. – С. 14-25.

56 Mythili R. Microstructural modifications due to tungsten and tantalum in 9Cr reduced activation ferritic martensitic steels on creep exposure / R. Mythili, R. Ravikirana, J. Vanaja, K. Laha, S. Saroja, T. Jayakumar, M.D. Mathew, E. Rajendrakumar // Procedia Engineering. – 2013. – Vol. 55. – P. 295–299.

57 Suzuki K. Two-phase separation of primary MX carbonitride during tempering in creep resistant 9Cr1MoVNb steel / K. Suzuki, S. Kumai, Y. Toda, H. Kushima, K. Kimura // ISIJ International. – 2003. – Vol. 43. – № 7 – P. 1089–1094.

58 Dudova N., Structural changes of tempered martensitic 9%Cr-2%W-3%Co steel during creep at 650°C / N. Dudova, A. Plotnikova, D. Molodov, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Mat. Sci. Eng. A. – 2012. – Vol. 534. – P. 632-639.

59 Danielsen H.K. Review of Z phase precipitation in 9–12 wt-%Cr steels / H.K. Danielsen // Materials Science and Technology. – 2016. – Vol. 32. – № 2 – P. 126–137.

60 Sachadel U.A. Design of 10%Cr martensitic steels for improved creep resistance in power plant applications / U.A. Sachadel, P.F. Morris, P.D. Clarke // Materials Science and Technology. – 2013. – Vol. 29. – № 7 – P. 767–774.

61 Porter D.A. Phase Transformation in Metals and Alloys / D. A. Porter, K. E. Esterling, M. Sherif – CRS Press, 2009.

62 Fedorova I. Tempering behavior of a low nitrogen boron-added 9%Cr steel / I. Fedorova, A. Kostka, E. Tkachev, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Materials Science and Engineering A. – 2016. – Vol. 662. – P. 443–455.

63 Чижик А.А. Материалы для энергоблоков на суперсверхкритические параметры пара / А.А. Чижик – 1997. – С.35–37.

64 Isik M.I. The nucleation of Mo-rich Laves phase particles adjacent to M 23 C 6 micrograin boundary carbides in 12% Cr tempered martensite ferritic steels / M.I. Isik, A. Kostka, V.A. Yardley, K.G. Pradeep, M.J. Duarte, P.P. Choi, D. Raabe, G. Eggeler // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 90. – P. 94–104.

65 Kostka A. On the contribution of carbides and micrograin boundaries to the creep strength of tempered martensite ferritic steels / A. Kostka, K.-G. Tak, R.J. Hellmig, Y. Estrin, G. Eggeler // Acta Mater. – 2007. – Vol. 55. – P. 539 – 550.

66 Fedoseeva A. Creep strength breakdown and microstructure evolution in a 3%Co modified P92 steel / A. Fedoseeva, N. Dudova, R. Kaibyshev // Materials Science and Engineering A. – 2016. – Vol. 654. – P. 1-12.

67 Dudko V. Origin of threshold stresses in a P92-type steel / V. Dudko, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2016. – Vol. 69.– № 2 –P. 223–227.

68 Dudko V.A. Sources of high creep resistance of modern high-chromium martensitic steels / V.A. Dudko, A.N. Belyakov, R.O. Kaibyshev // Doklady Physical Chemistry. – 2015. – Vol. 464. – № 1 – P. 191–193.

69 Kimura K. Long-term creep deformation property of modified 9Cr–1Mo steel / K. Kimura, H. Kushima, K. Sawada // Materials Science and Engineering A. – 2009. – Vol. (510–511). – P. 58–63.

70 Ghassemi-Armaki H. Contribution of recovery mechanisms of microstructure during long-term creep of Gr.91 steels / H. Ghassemi-Armaki, R.P. Chen, K. Maruyama, M. Igarashi // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Vol. 433. – № (1–3) – P. 23–29.

71 Yoshizawa M. Effect of precipitates on long-term creep deformation properties of P92 and P122 type advanced ferritic steels for USC power plants / M. Yoshizawa, M. Igarashi, K. Moriguchi, A. Iseda, H.G. Armaki, K. Maruyama // Materials Science and Engineering A. – 2009. – Vol. 510–511. – P. 162–168.

72 Ghassemi Armaki H. Creep behavior and degradation of subgrain structures pinned by nanoscale precipitates in strength-enhanced 5 to 12 pct Cr ferritic steels / H. Ghassemi Armaki, R. Chen, K. Maruyama, M. Igarashi // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2011. – Vol. 42. – № 10 – P. 3084–3094.

73 Abe F. Creep behavior, deformation mechanisms, and creep life of mod.9Cr-1Mo steel / F. Abe // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2015. – Vol. 46. – № 12 – P. 5610–5625.

74 Dudko V. Evolution of lath substructure and internal stresses in a 9% Cr steel during creep / V. Dudko, A. Belyakov, R. Kaibyshev // ISIJ International. – 2017. – Vol. 57. – № 3 – P. 540–549.

75 Mishnev R. Microstructural aspects of superior creep resistance of a 10%Cr martensitic steel / R. Mishnev, N. Dudova, A. Fedoseeva, R. Kaibyshev // Materials Science and Engineering A. – 2016. – Vol. 678. – P. 178–189.

76 Mitsuhara M. Creep strengthening by lath boundaries in 9Cr ferritic heat-resistant steel / M. Mitsuhara, S. Yamasaki, M. Miake, H. Nakashima, M. Nishida, J. Kusumoto, A. Kanaya // Philosophical Magazine Letters. – 2016. – Vol. 96. – № 2 – P. 76–83.

77 Bendick W. New ECCC assessment of creep rupture strength for steel grade X10CrMoVNb9-1 (Grade 91) / W. Bendick, L. Cipolla, J. Gabrel, J. Hald // International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2010. – Vol. 87. – № 6 – P. 304–309.

78 Cipolla L. Conversion of MX nitrides to Z-phase in a martensitic 12% Cr steel / L. Cipolla, H.K. Danielsen, D. Venditti, P.E. Di Nunzio, J. Hald, M.A.J. Somers // Acta Materialia. – 2010. – Vol. 58. – № 2 – P. 669–679.

79 Fedoseeva A. Creep behavior and microstructure of a 9Cr–3Co–3W martensitic steel / A. Fedoseeva, N. Dudova, R. Kaibyshev // Journal of Materials Science. – 2017. – Vol. 52. – № 5 – P. 2974–2988.

80 Dudko V. Microstructure evolution and pinning of boundaries by precipitates in a 9 pct Cr heat resistant steel during creep / V. Dudko, A. Belyakov, D. Molodov, R. Kaibyshev // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – Vol. 44. – № 51 – P. 162–172.

81 Kipelova A. Microstructure evolution in a 3%Co modified P911 heat resistant steel under tempering and creep conditions / A. Kipelova, R. Kaibyshev, A. Belyakov, D. Molodov // Materials Science and Engineering A. – 2011. – Vol. 528. – № 3 – P. 1280–1286.

82 Abe F. Analysis of creep rates of tempered martensitic 9%Cr steel based on microstructure evolution / F. Abe // Mater. Sci. Eng. A. – 2012. – Vol. 534. – P. 632-639.

83 Liu Y. Precipitation Behavior in the Heat-Affected Zone of Boron-Added 9Cr-3W-3Co Steel During Post-Weld Heat Treatment and Creep Deformation / Y. Liu, S. Tsukamoto, K. Sawada, M. Tabuchi, F. Abe // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2015. – Vol. 46. – № 5 – P. 1843–1854.

84 Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. Oxford: Elsevier; 2005

85 Semba H. Alloy design and creep strength of advanced 9%Cr USC boiler steels containing high concentration of boron / H. Semba, F. Abe // Energy Materials. – 2006. – Vol. 1. – № 4 – P. 238–244.

86 Tabuchi M. Creep strength of dissimilar welded joints using high B-9Cr steel for advanced USC boiler / M. Tabuchi, H. Hongo, F. Abe // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2014. – Vol. 45. – № 11 – P. 5068–5075.

87 Abe F. Effect of boron on microstructure and creep strength of advanced ferritic power plant steels / F. Abe // Procedia Engineering. – 2011. –Vol. 10. – P. 94-99.

88 Fournier B. Creep-fatigue interactions in a 9 pct Cr-1 pct Mo martensitic steel: Part I. Mechanical test results / B. Fournier, M. Sauzay, C. Caës, M. Noblecourt, M. Mottot, L. Allais, I. Tournie, A. Pineau // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2009. – Vol. 40. – № 2 – P. 321–329.

89 Fournier B. Analysis of the hysteresis loops of a martensitic steel / B. Fournier, M. Sauzay, C. Caës, M. Noblecourt, M. Mottot // Materials Science and Engineering A. – 2006. – Vol. 437. – № 2 – P. 183–196.

90 Giroux P.F. Influence of strain rate on P92 microstructural stability during fatigue tests at high temperature / P.F. Giroux, F. Dalle, M. Sauzay, C. Caës, B. Fournier, T. Morgeneyer, A.F. Gourgues-Lorenzon // Procedia Engineering. – 2010. – Vol. 2. – № 1 – P. 2141–2150.

91 Armas A. Cyclic instability of martensite laths in reduced activation ferritic/martensitic steels / A. Armas, C. Petersen, R. Schmitt, M. Avalos, I. Alvarez // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – Vol. (329–333). – P. 252–256.

92 Dubey J.S. Effects of cyclic deformation on subgrain evolution and creep in 9–12% Cr-steels / J.S. Dubey, H. Chilukuru, J.K. Chakravartty, M. Schwienheer, A. Scholz, W. Blum // Materials Science and Engineering A. – 2005. – Vol. 406. – P. 152–159.

93 Mishnev R. Low cycle fatigue behavior of a 10Cr–2W–Mo–3Co–NbV steel / R. Mishnev, N. Dudova, R. Kaibyshev // International Journal of Fatigue. – 2016. – Vol. 83. – P. 344–355.

94 Verma P. Low cycle fatigue behavior of modified 9Cr–1Mo steel at room temperature / P. Verma, N.C.S. Srinivas, S.R. Singh, V. Singh // Materials Science and Engineering A. – 2016. – Vol. 652. – P. 30–41.

95 Guguloth K. Low-cyclic fatigue behavior of modified 9Cr–1Mo steel at elevated temperature / K. Guguloth, S. Sivaprasad, D. Chakrabarti, S. Tarafder // Materials Science and Engineering A. – 2014. – Vol. 604. – P. 196–206.

96 Golański G. Low cycle fatigue and cyclic softening behaviour of martensitic cast steel / G. Golański, S. Mroziński // Engineering Failure Analysis. – 2013. – Vol. 35. – P. 692–702.

97 Giordana M.F. Microstructure evolution during cyclic tests on EUROFER 97 at room temperature. TEM observation and modelling / M.F. Giordana, P.-F. Giroux, I. Alvarez-Armas, M.

Sauzay, A. Armas, T. Kruml // Materials Science and Engineering A. – 2012. – Vol. 550. – P. 103–111.

98 Nagesha A. Influence of temperature on the low cycle fatigue behaviour of a modified 9Cr–1Mo ferritic steel / A. Nagesha, M. Valsan, R. Kannan, K.B.S. Rao, S.L. Mannan // International Journal of Fatigue. – 2002. – Vol. 24. – № 12 – P. 1285–1293.

99 Fournier B. Micromechanical model of the high temperature cyclic behavior of 9–12%Cr martensitic steels / B. Fournier, M. Sauzay, A. Pineau // International Journal of Plasticity. – 2011. – Vol. 27. – № 11 – P. 1803–1816.

100 Wang X. Characterization of low cycle fatigue performance of new ferritic P92 steel at high temperature: Effect of strain amplitude / X. Wang, J. Gong, Y. Zhao, Y. Wang, M. Yu // Steel Research International. – 2015. – Vol. 86. – № 9 – P. 1046–1055.

101 Mariappan K. Dynamic strain aging behavior of modified 9Cr–1Mo and reduced activation ferritic martensitic steels under low cycle fatigue / K. Mariappan, V. Shankar, R. Sandhya, G.V. Prasad Reddy, M.D. Mathew // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Vol. 435. – № (1–3) – P. 207–213.

102 Verma P. Dynamic strain ageing, deformation, and fracture behavior of modified 9Cr–1Mo steel / P. Verma, G. Sudhakar Rao, P. Chellapandi, G.S. Mahobia, K. Chattopadhyay, N.C. Santhi Srinivas, V. Singh // Materials Science and Engineering A. – 2015. – Vol. 621. –P. 39–51.

103 Mishnev R. Effect of the strain rate on the low cycle fatigue behavior of a 10Cr-2W-Mo-3Co-NbV steel at 650 °C / R. Mishnev, N. Dudova, R. Kaibyshev // International Journal of Fatigue. – 2017. – Vol. 100. – P. 113–125.

104 Fournier B. Comparison of various 9–12%Cr steels under fatigue and creep-fatigue loadings at high temperature / B. Fournier, F. Dalle, M. Sauzay, J. Longour, M. Salvi, C. Caës, I. Tournié, P.-F. Giroux, S.-H. Kim // Materials Science and Engineering A. – 2011. – Vol. 528. – № (22–23) – P. 6934–6945.

105 Hu X. Low cycle fatigue properties of CLAM steel at 823 K / X. Hu, L. Huang, W. Yan, W. Wang, W. Sha, Y. Shan, K. Yang // Materials Science and Engineering A. – 2014. – Vol. 613. – P. 404–413.

106 Nagesha A. Dynamic strain aging and oxidation effects on the thermomechanical fatigue deformation of reduced activation ferritic-martensitic steel / A. Nagesha, R. Kannan, V.S. Srinivasan, R. Sandhya, B.K. Choudhary, K. Laha // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2016. – Vol. 47. – № 3 – P. 1110–1127.

107 Kipelova A. Portevin-Le Chatelier effect in an E911 creep resistant steel with 3%Co additives / A. Kipelova, R. Kaibyshev, V. Skorobogatykh, I. Schenkova // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – Vol. 240. – №012100.

108 Keller C. Influence of the temperature on the tensile behaviour of a modified 9Cr–1Mo T91 martensitic steel / C. Keller, M.M. Margulies, Z. Hadjem-Hamouche, I. Guillot // Materials Science and Engineering A. – 2010. – Vol. 527. – № (24–25)– P. 6758–6764.

109 Dudova N. Effect of tempering on microstructure and mechanical properties of boron containing 10% Cr steel / N. Dudova, R. Mishnev, R. Kaibyshev // ISIJ international. – 2011. – Vol. 51. – № 11 – P. 1912–1918.

110 Knezevic V. Martensitic/ferritic super heat-resistant 650°C steels - Design and testing of model alloys / V. Knezevic, G. Sauthoff, J. Vilk, G. Inden, A. Schneider, R. Agamennone, et al. // ISIJ Int. – 2002. – Vol. 42. – P. 1505-1514.

111 Fedoseeva A. Effect of W on tempering behaviour of a 3 %Co modified P92 steel / A. Fedoseeva, N. Dudova, U. Glatzel, R. Kaibyshev // Journal of Materials Science. – 2016. – Vol. 51 – № 20 – P. 9424–9439.

112 Takebayashi S. Effect of carbide size distribution on the impact toughness of tempered martensitic steels with two different prior austenite grain sizes evaluated by instrumented charpy test / S. Takebayashi, K. Ushioda, N. Yoshinaga, S. Ogata // Materials Transactions. – 2013. – Vol. 54. – № 7 – P. 1110–1119.

113 Kimura Y. Toughening of a 1500MPa class steel through formation of an ultrafine fibrous grain structure / Y. Kimura, T. Inoue, F. Yin, O. Sitdikov, K. Tsuzaki // Scripta Materialia. – 2007. – Vol. 57 – № 6 – P. 465–468.

114 Klueh R.L. Heat treatment effects on impact toughness of 9Cr-1MoVNb and 12Cr-1MoVW steels irradiated to 100 dpa / R.L. Klueh, D.J. Alexander //Journal of Nuclear Materials. – 1998. –Vol. (258-263). – P. 1269-1274.

115 Kim S.H. Microstructure and mechanical properties of Cr-Mo steels for nuclear industry applications / S.H. Kim, W.S. Ryu, H. Kuk// Materials Science and Engineering A. – 1999. – P. 561–571.

116 Fedoseeva A. Role of tungsten in the tempered martensite embrittlement of a modified 9 pct Cr steel / A. Fedoseeva, N. Dudova, R. Kaibyshev // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2017. – Vol. 48. – № 3 – P. 982–998.

117 Odnobokova M.V. Mechanical behavior and brittle–ductile transition of high-chromium martensitic steel / M.V. Odnobokova, A.Y. Kipelova, A.N. Belyakov, R.O. Kaibyshev // The Physics of Metals and Metallography. – 2016. – Vol. 117. – № 4 – P. 390–398.

118 Dudko V. Ductile-brittle transition in a 9% Cr heat-resistant steel / V. Dudko, A. Fedoseeva, R. Kaibyshev // Materials Science and Engineering A. – 2017. – Vol. 682. –P. 73–84.

119 Chatterjee A. Effect of normalization temperatures on ductile–brittle transition temperature of a modified 9Cr–1Mo steel / A. Chatterjee, D. Chakrabarti, A. Moitra, R. Mitra, A.K. Bhaduri // Materials Science and Engineering A. – 2014. – Vol. 618. – P. 219–231.

120 Chatterjee A. Effect of heat treatment on ductile-brittle transition behaviour of 9Cr-1Mo steel / A. Chatterjee, A. Moitra, A.K. Bhaduri, D. Chakrabarti, R. Mitra // Procedia Engineering. – 2014. – Vol. 86. – P. 287–294.

121 Chatterjee A. Effect of deformation temperature on the ductile–brittle transition behavior of a modified 9Cr–1Mo steel / A. Chatterjee, D. Chakrabarti, A. Moitra, R. Mitra, A.K. Bhaduri // Materials Science and Engineering A. – 2015. – Vol. 630. – P. 58–70.

122 Sahoo K.C. Effect of thermal ageing on microstructure, tensile and impact properties of reduced activated ferritic-martensitic steel / K.C. Sahoo, J. Vanaja, P. Parameswaran, V.D. Vijayanand, K. Laha // Materials Science and Engineering A. – 2017. – Vol. 686. – P. 54–64.

123 Chatterjee A. Dynamic fracture behaviour of thermo-mechanically processed modified 9Cr–1Mo steel / A. Chatterjee, A. Moitra, A.K. Bhaduri, R. Mitra, D. Chakrabarti // Engineering Fracture Mechanics. – 2015. – Vol. 149. – P. 74–88.

124 Sathyanarayanan S. Effect of thermal aging on ductile-brittle transition temperature of modified 9Cr-1Mo steel evaluated with reference temperature approach under dynamic loading condition / S. Sathyanarayanan, J. Basu, A. Moitra, G. Sasikala, V. Singh // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – Vol. 44. – № 5 – P. 2141–2155.

125 Hu X. Evolution of microstructure and changes of mechanical properties of CLAM steel after long-term aging / X. Hu, L. Huang, W. Yan, W. Wang, W. Sha, Y. Shan, K. Yang // Materials Science and Engineering A. – 2013. – Vol. 586. – P. 253–258.

126 Zhong W. Relationship between Laves phase and the impact brittleness of P92 steel reevaluated / W. Zhong, W. Wang, X. Yang, W. Li, W. Yan, W. Sha, W. Wang, Y. Shan, K. Yang // Materials Science and Engineering A. – 2015. – Vol. 639. – P. 252–258.

127 ASM Handbook, Mechanical Testing and Evaluation, ASM International Materials Park, OH – 2000. – Vol. 8. – 2235 p..

128 Pineau A. Modeling ductile to brittle fracture transition in steels—micromechanical and physical challenges / A. Pineau // International Journal of Fracture. – 2008. – Vol. 150. – № (1–2) – P. 129–156.

129 Krauss G. Steels: processing, structure, and performance / G. Krauss – USA: ASM International, 2005.

130 Das A. Fracture complexity of pressure vessel steels / A. Das // Philosophical Magazine. – 2017. – Vol. 97. – № 33 – P. 3084–3141.

131 Pineau A. Failure of metals I: Brittle and ductile fracture / A. Pineau, A.A. Benzerga, T. Pardoen // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 107. – P. 424–483.

132 Kitahara H. Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel / H. Kitahara, R. Ueji, N. Tsuji, Y. Minamino // Acta Materialia. – 2006. – Vol. 54. – № 5 – P. 1279–1288.

133 Li L. Microstructural evolution of boron nitride particles in advanced 9Cr power plant steels / L. Li, R. MacLachlan, M.A.E. Jepson, R. Thomson // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – Vol. 44. – № 7 – P. 3411–3418.

134 Yan P. Effect of tempering temperature on the toughness of 9Cr–3W–3Co martensitic heat resistant steel / P. Yan, Z. Liu, H. Bao, Y. Weng, W. Liu // Materials & Design. – 2014. – Vol. 54. – P. 874–879.

135 Yan P. Toughness evolution of 9Cr–3W–3Co martensitic heat resistant steel during long time aging / P. Yan, Z. Liu // Materials Science and Engineering A. – 2016. – Vol. 650. – P. 290–294.

136 Золоторевский В.С. Механические свойства металлов: Учебник для вузов. 2-е изд. / В.С. Золоторевский – М.: Металлургия. – 1983. –352 с.

137 ASTM E23-05, Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials / – Pennsylvania, USA: ASTM International, – 2005.

138 Thermo-Calc Software: Thermocalc State Variables and State Variables. –Stockholm, Sweden. – 2006.

139 Учебно-методическое пособие по электронной микроскопии./ Д.А. Колесников, С.В. Жеребцов, А.Н. Беляков // Белгородский государственный университет. 117 с.

140 Эндрюс К. Электронограммы и их интерпретация / К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоун пер. с англ. М.П. Ушкова, под ред. Л.Г. Орлова. – М.: Изд-во Мир. – 1971. –261 с.

141 Leslie W. C. Comment on "The effective modulus interpretation of the strength-differential effect in ferrous alloys" / W. C. Leslie // Met. Trans. – 1972. – Vol. 3. – P. 5–17.

142 Czyrska–Filemonowicz A., in Parsons 2003: Engineering Issues in Turbine Machinery, Power Plant and Renewables / A. Czyrska–Filemonowicz, K. Bryla, K. Spiradek–Hahn, H. Firganek, A. Zielinska–Lipiec, and P. J. Ennis // The Institute of Materials, Minerals and Mining, London. – 2003. – P. 365–377.

143 Kimura K. Effect of stress on the creep deformation of ASME Grade P92/T92 steels / K. Kimura, K. Sawada, H. Kushima, K. Kubo // International Journal of Materials Research. – 2008. – Vol. 99. – № 4 – P. 395–401.

144 Abe F. New martensitic steels / F.Abe // Elsevier. – 2017. – P. 323–374.

145 Vanaja J. Assessment of tungsten content on tertiary creep deformation behavior of reduced activation ferritic–martensitic steel / J. Vanaja, K. Laha // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2015. – Vol. 46. – № 10 – P. 4669–4679.

146 Garofalo F. Fundamentals of creep and creep-rupture in metals / F. Garofalo, D.B. Butrymowicz // Physics Today. – 1966. – Vol. 19. – № 5 – P. 100–102.

147 Vanaja J. Effect of tungsten on primary creep deformation and minimum creep rate of reduced activation ferritic-martensitic steel / J. Vanaja, K. Laha, M.D. Mathew // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2014. – Vol. 45. – № 11 – P. 5076–5084.

148 Frost H. Deformation mechanism maps/ H. Frost, M. Ashby // Pergamon Press, Oxford, New York, –1982. –166 p.

149 Mohamed F.A. Creep behavior of discontinuous SiCAl composites / F.A. Mohamed, K.-T. Park, E.J. Lavernia // Materials Science and Engineering A. – 1992. – Vol. 150. – № 1 – P. 21–35.

150 Oliver W.C. High temperature deformation of oxide dispersion strengthened Al and Al-Mg solid solution/ W.C. Oliver, W.D. Nix // Acta Metall. – 1982. – Vol. 30. P. 1335-1347.

151 Kaibyshev R. Deformation behavior of a modified 5083 aluminum alloy/ R. Kaibyshev, F. Musin, E. Avtokratova and Y. Motohashi // Mater. Sci. Eng A. – 2005, Vol. 392. – P. 373-379.

152 Monkman F.C., Grant N.J. Proc ASTM, – 1956, – 593 p.

153 Dobes F. Contribution to the analysis of temporal interdependencies of creep / F. Dobes, J. Cadek// Kovove Materialy. – 1981. – P. 31–40.

154 Kipelova A. Laves phase evolution in a modified P911 heat resistant steel during creep at 923K / A. Kipelova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Materials Science and Engineering A. – 2012. – Vol. 532. – P. 71–77.

155 Fedorova I. Laves-phase precipitates in a low-carbon 9% Cr martensitic steel during aging and creep at 923 K / I. Fedorova, A. Belyakov, P. Kozlov, V. Skorobogatykh, I. Shenkova, R. Kaibyshev // Materials Science and Engineering A. – 2014. – Vol. 615. – P. 153–163.

156 Kipelova A. Effect of Co on Creep Behavior of a P911 Steel / A. Kipelova, M. Odnobokova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – Vol. 44. – № 1 – P. 577–583.

157 Xu Y. Study on the nucleation and growth of $M_{23}C_6$ carbides in a 10% Cr martensite ferritic steel after long-term aging / Y. Xu, X. Zhang, Y. Tian, C. Chen, Y. Nan, H. He, M. Wang // Materials Characterization. – 2016. – Vol. 111. – P. 122–127.

158 Fedoseeva A. Effect of alloying on interfacial energy of precipitation/matrix in high-chromium martensitic steels / A. Fedoseeva, E. Tkachev, V. Dudko, N. Dudova, R. Kaibyshev // Journal of Materials Science. – 2017. – Vol. 52. – № 8 – P. 4197–4209.

159 Aghajani A. On the effect of long-term creep on the microstructure of a 12% chromium tempered martensite ferritic steel / A. Aghajani, Ch. Somsen, G. Eggeler // Acta Materialia.– 2009. – Vol. 57. – P. 5093 – 5106.

160 Arzt E. Threshold stresses for dislocation climb over hard particles: The effect of an attractive interaction / E. Arzt, D.S. Wilkinson // Acta Metallurgica. – 1986. – Vol. 34. – № 10 – P. 1893–1898.

161 Rösler J. A new model-based creep equation for dispersion strengthened materials / J. Rösler, E. Arzt // Acta Metallurgica. – 1990. – Vol. 38. – № 4 – P. 671–683.

162 Cadek J. An analysis of a set of creep data for a 9Cr-1Mo-0.2V (P91 type) steel / J. Cadek, V. Sustek, M. Pahutova // Materials Science and Engineering A.– 1997. – Vol. 225. – P. 22–28.

163 Kipelova A. The crystallography of $M_{23}C_6$ carbides in a martensitic 9% Cr steel after tempering, aging and creep / A. Kipelova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Philosophical Magazine. – 2013. – Vol. 93. – № 18 – P. 2259–2268.

164 Kuo K.H. Crystallography of $M_{23}C_6$ and M_6C precipitated in a low alloy steel / K.H. Kuo, C.L. Jia // Acta Metallurgica. – 1985. – Vol. 33. – № 6 – P. 991–996.

165 Liu Y. Role of boundary strengthening on prevention of type IV failure in high Cr ferritic heat-resistant steels / Y. Liu, S. Tsukamoto, K. Sawada, F. Abe // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2014. – Vol. 45. – № 3 – P. 1306–1314.

166 Saeidi N. EBSD study of damage mechanisms in a high-strength ferrite-martensite dual-phase steel / N. Saeidi, F. Ashrafizadeh, B. Niroumand, F. Barlat // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2015. – Vol. 24. – № 1 – P. 53–58.

167 Hutchinson W.B. Influence of precipitation on recrystallization and texture development in an iron – 1.2% copper alloy / W.B. Hutchinson, B.J. Duggan // Met Sci. – 1978.– Vol. 12.– P. 372-380.

168 Armas A.F. Dynamic strain ageing evidences during low cycle fatigue deformation in ferritic–martensitic stainless steels / A.F. Armas, M. Avalos, I. Alvarez-Armas, C. Petersen, R. Schmitt // Journal of nuclear materials. – 1998. – Vol. 258. – P. 1204–1208.

169 Mannan S.L. High-temperature low cycle fatigue, creep–fatigue and thermomechanical fatigue of steels and their welds / S.L. Mannan, M. Valsan // International Journal of Mechanical Sciences. – 2006. – Vol. 48. – № 2 – P. 160–175.

170 Fractography, ASM Handbook. 1987; 12:857.

171 Giordana M.F. Microstructural characterization of EUROFER 97 during low-cycle fatigue / M.F. Giordana, I. Alvarez-Armas, A. Armas // Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Vol. 424. – № (1–3) – P. 247–251.

172 Benjamin F. Microstructural evolutions and cyclic softening of 9%Cr martensitic steels / F. Benjamin, S. Maxime, R. Alexandra, B. Françoise, P. André // Journal of Nuclear Materials. – 2009. – Vol. (386–388). – P. 71–74.

173 Sakai T. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions / T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J.J. Jonas // Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 60. – P. 130–207.

174 Терентьев В.Ф. Усталость металлов / В. Ф. Терентьев, С. А. Кораблева – Наука, 2015. Вып. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН– 484 с.

175 Praveen K.V.U. Effect of heat treatment on Coffin–Manson relationship in LCF of superalloy IN718 / K.V.U. Praveen, V. Singh // Materials Science and Engineering A. – 2008. – Vol. 485. – № (1–2) – P. 352–358.

176 Dieter G.E. Mechanical Metallurgy / G. E. Dieter – London, UK: McGraw-Hill Book Company, 1988.

177 Ellyin F. Fatigue damage, crack growth and life prediction / F. Ellyin – Springer Science & Business Media, 2012.

178 Zhou H. Influence of dynamic strain aging pre-treatment on the low-cycle fatigue behavior of modified 9Cr–1Mo steel / H. Zhou, Y. He, H. Zhang, Y. Cen // International Journal of Fatigue. – 2013. – Vol. 47. – P.83–89.

179 Reddy G.V.P. An anomalous cyclic stress evolution in reduced activation ferritic/martensitic steel / G.V.P. Reddy, R. Sandhya, K. Laha, M.D. Mathew // Materials Science and Engineering A. – 2010. – Vol. 527. –P. 6449–6453.

180 Sauzay M. Modelling of the evolution of micro-grain misorientations during creep of tempered martensite ferritic steels / M. Sauzay // Materials Science and Engineering A. – 2009. – Vol. (510–511). – P. 74–80.

181 Tak K.-G. On the effect of micrograin crystallography on creep of FeCr alloys / K.-G. Tak, U. Schulz, G. Eggeler // Materials Science and Engineering A. – 2009. – Vol. (510–511). – P. 121–129.

182 Kaibyshev R.O. Formation of the Z-phase and prospects of martensitic steels with 11% Cr for operation above 590°C / R.O. Kaibyshev, V.N. Skorobogatykh, I.A. Shchenkova // Metal Science and Heat Treatment. – 2010. – Vol. 52. – № 3 – P. 90–99.

183 Wang X. Characterization of low cycle fatigue of ferritic-martensitic P92 steel: Effect of temperature / X. Wang, Y. Jiang, J. Gong, Y. Zhao, X. Huang // Steel Research International. – 2016. – Vol. 87. – № 6 – P. 761–771.

184 Kaibyshev R. Effect of Ni and Mn on the creep behaviour of 9–10 %Cr steels with low N and high B / R. Kaibyshev, R. Mishnev, E. Tkachev, N. Dudova // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2016. – Vol. 69. – № 2 – P. 203–210.

185 Cadek J. Creep in metallic materials / J. Cadek – Prague: Academia, 1994.– 302 c.

186 Mishnev R. On the origin of the superior long-term creep resistance of a 10% Cr steel / R. Mishnev, N. Dudova, R. Kaibyshev // Materials Science and Engineering A. – 2018. – Vol. 713. – P. 161–173.

187 Mishnev R. Low cycle fatigue behavior of a 10% Cr martensitic steel at 600°C / R. Mishnev, N. Dudova, R. Kaibyshev // ISIJ International. – 2015. – Vol. 55. – № 11 – P. 2469–2476.

188 Hirth J.P. Theory of dislocations / J. P. Hirth, J. Lothe – 1992.

189 Mishnev R. Microstructure Evolution during LCF of a 10%Cr Steel at Room Temperature / R. Mishnev, N. Dudova, R. Kaibyshev // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 879. – P. 1311–1316.

190 Chaouadi R. On the utilization of the instrumented Charpy impact test for characterizing the flow and fracture behavior of reactor pressure vessel steels / R. Chaouadi, A. Fabry – Oxford, UK Elsevier Science Ltd. and ESIS– 103–117 p.

191 Qiu H. Influence of grain size on the ductile fracture toughness of ferritic steel / H. Qiu, T. Hanamura, S. Torizuka // ISIJ International. – 2014. – Vol. 54. – № 8 – P. 1958–1964.

192 Meyers M.A. Mechanical Behavior of Materials / M. A. Meyers, K. K. Chawla – USA: Cambridge University Press, 2009.