

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

**Мишнев Роман Владимирович**

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРСПЕКТИВНОЙ  
ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ 10Х10К3В2МФБР**

**Специальность: 05.16.01**

**Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Кайбышев Р.О.**

**БЕЛГОРОД – 2018**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** 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°C и давлении 140 атмосфер. На теплоэлектростанциях Японии, КНР, США и стран Европы данный показатель может достигать 44%, что обеспечивается повышением температуры пара до 620°C 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 малоциклового усталости (МЦУ) и ударной вязкости. Этим обусловлен комплексный характер исследований механических свойств стали в настоящей работе.

Повышение температуры пара до 580-600°C 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 P91 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°C 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 VN. 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, малоциклового 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 10X10K3B2MФБР с повышенным содержанием бора и низким содержанием азота.

Для достижения цели исследования последовательно решались следующие **задачи**:

- 1 Определить оптимальный режим термической обработки стали 10X10K3B2MФБР на основе изучения влияния температуры отпуска на структуру, фазовый состав и механические свойства стали.
- 2 Изучить поведение стали 10X10K3B2MФБР 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 10X10K3B2MФБР при малоциклового усталости.
- 4 Оценить влияние микроструктурного дизайна (микроструктуры и фазового состава) на механические свойства стали 10X10K3B2MФБР 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  $\sim 500^\circ\text{C}$ , в глобулярные, что является причиной низкой ударной вязкости стали после отпуска при температурах  $\leq 750^\circ\text{C}$ . Формирование карбидов глобулярной формы размером  $\sim 70$  нм после отпуска при  $770^\circ\text{C}$  приводит к повышению ударной вязкости. Снижение содержания азота в стали приводит к тому, что карбонитриды  $MX$  после отпуска представлены преимущественно частицами  $NbX$ .

2 Установлено, что при испытании на ползучесть при температуре  $650^\circ\text{C}$  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 рек сдерживают трансформацию рекной структуры в субзеренную за счет тормозящей силы Зинера. Выявлено, что дополнительное выделение карбонитридов  $MX$ , 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 рекной структуры, а при доминировании пластической составляющей развивается множественное скольжение, что способствует взаимодействию решеточных дислокаций с рекными границами, в результате чего происходит трансформация рекной структуры в субзеренную.

4 Выявлено, что сталь 10X10K3B2MФБР демонстрирует эффект динамического деформационного старения при повышении температуры испытания до  $650^\circ\text{C}$ , 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  $650^\circ\text{C}$  значительно ухудшает долговечность стали и приводит к ускорению процессов возврата.

5 Установлено, что причиной повышенной температуры хрупко-вязкого перехода стали 10X10K3B2MФБР с повышенным содержанием бора и пониженным содержанием азота ( $10^\circ\text{C}$ ) является высокая плотность карбидов  $M_{23}C_6$  по границам рек, которая при динамическом нагружении приводит к образованию пор, облегчающих распространение магистральной трещины.

**Практическая ценность.** Определен режим оптимальной термической обработки стали 10X10K3B2MФБР с повышенным содержанием бора (0,008%) и низким содержанием азота (0,003%), обеспечивающий достижение уникально высокого предела длительной прочности 114 МПа при температуре 650°C 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.

#### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

- 1 Зависимость структурных изменений и фазового состава от температуры отпуска стали 10X10K3B2MФБР и их влияние на механические свойства.
- 2 Причины сверхвысокого сопротивления ползучести и закономерности изменения структуры в процессе кратковременной и долговременной ползучести стали 10X10K3B2MФБР.
- 3 Зависимость долговечности и структурных изменений стали 10X10K3B2MФБР от температуры испытания, амплитуды и скорости деформации при МЦУ.
- 4 Причина повышенной температуры хрупко-вязкого перехода в стали 10X10K3B2MФБР.

**Достоверность результатов** обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач с использованием современных методик на сертифицированном структурно-аналитическом оборудовании; согласованием результатов, полученных различными способами; сопоставимостью их с данными других авторов, а также с результатами моделирования с помощью программного обеспечения Thermo-Calc и Prisma.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих российских и международных научно-технических конференциях: "Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении" (Белгород, 2011); "Физико-химия и технология неорганических

материалов" (Москва, 2012, 2014); "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов" (Москва, 2013); "Электротехника, Электротехнология, Энергетика ЭЭЭ-2015" (Новосибирск, 2015); 17<sup>th</sup> International Conference on the Strength of Materials (Brno, Czech Republic, 2015); "Дни науки. Санкт-Петербург 2015. Новые материалы" (Санкт-Петербург, 2015); 9<sup>th</sup>, 10<sup>th</sup> International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials (Graz, Austria 2016; Paris, France, 2018); 8<sup>th</sup> International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants "EPRI" (Albufeira, Portugal, 2016); 13<sup>th</sup> and 14<sup>th</sup> International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures (Toulouse, 2015, France, Saint Petersburg, 2017, Russia); "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2018" (Москва, 2018).

**Публикации.** По диссертационной работе автором опубликовано 16 статей в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, 14 из которых в журналах, включенных в библиографические базы данных цитирования Web of Science и Scopus. Получен 1 патент.

**Личный вклад** соискателя состоит в проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, сопоставлении их с литературными данными, представлении докладов на научных конференциях. Постановка цели и задач диссертационной работы, обсуждение полученных результатов, формулировка основных положений и выводов, а также подготовка статей проведены совместно с научным руководителем Кайбышевым Р.О.

**Работа выполнена в рамках** гранта ФЦП № П 1095 (2009-2011), № П 1188 (2011-2012), РНФ № 14-29-00173 (2014-2016), государственного задания № 11.2868.2017/ПЧ (2017-2019).

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка использованной литературы из 192 источников; всего 199 страниц, в том числе 97 рисунков и 22 таблицы.

## **II. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость результатов работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

**В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ** рассматривается мировой и российский опыт развития материалов для котлотурбинных установок. Подробно описано влияние легирующих элементов на структуру сталей мартенситного класса и принципы их легирования. Высокая прочность высокохромистых мартенситных сталей при ползучести достигается за счет формирования неравновесной и стабильной при

высоких температурах под действием напряжений структуры, сохраняемой наноразмерными частицами вторичных фаз, и подавления миграции границ. Циклические нагрузки негативно влияют на стабильность структуры и могут существенно снижать сопротивление ползучести. При разработке исследуемой стали введение бора направлено на улучшение сопротивления ползучести за счет уменьшения скорости диффузии в карбидах  $M_{23}C_6$ , тем самым повышая их стойкость к укрупнению, а содержание азота снижено до 0,003% с целью предотвращения образования крупных нитридов бора, которые инициируют хрупкое разрушение при динамических нагрузках. Кроме того представлены основные требования к структуре и механическим свойствам теплотехнических сталей, на основании которых сформулированы задачи диссертационной работы.

**ВО ВТОРОЙ ГЛАВЕ** обоснован выбор материала, и изложены методики исследований. Для проведения основных исследований использовали сталь 10X10K3B2MФБР, химический состав (Таблица 1) которой разработан на базе НИУ «БелГУ» на основе коммерческой стали P92 путем добавления 3% Co, повышения содержания В (0,008%) и снижения содержания N (0,003%) (патент № RU 2447184). Сталь была выплавлена вакуумно-индукционным методом, гомогенизована при 1160°C и откована в полосу с размерами поперечного сечения 65 мм × 140 мм ООО «Ласмет» (г. Челябинск).

**Таблица 1** – Химический состав исследуемой стали и стали P92 (вес.%).

сталь	C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	Mo	W	V	Nb	B	N	Al
10X10K3B2MФБР	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
P92	0,097	0,17	0,54	8,75	0,21	-	0,51	1,6	0,23	0,07	0,003	0,04	0,01

Образцы для механических испытаний и структурных исследований вырезались из полосы, подвергнутой термической обработке, заключающейся в нормализации при температуре 1060°C (время выдержки 1 ч, охлаждение на воздухе) и последующем отпуске. Влияние температуры отпуска изучалось в интервале от 300 до 800°C (время выдержки 3 ч, охлаждение на воздухе).

Математическое моделирование фазового состава проводилось с помощью компьютерных программ Thermo-Calc (версия 5, базы данных TCFE6 и TCFE7) и Prisma (базы данных MOBFE1 и TCFE6).

Дифференциальную сканирующую калориметрию выполняли на приборе SDT Q600 (TA Instruments). Скорость нагрева и охлаждения составляла 20 К/мин.

Металлографический анализ микроструктуры проводили на оптическом микроскопе Olympus GX71. Электронно-микроскопические исследования микроструктуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL–2100 (ПЭМ) при ускоряющем напряжении 200 кВ с приставкой для энергодисперсионного микроанализа и растровых электронных микроскопах Quanta

200 3D и Quanta 600 3D (РЭМ). Фольги для ПЭМ изготавливали методом струйной электрополировки в растворе 10%-ной хлорной кислоты в уксусной на установке Struers Tenupol-5. Углеродные реплики использовались для идентификации частиц вторых фаз.

Определение твердости проводили согласно ГОСТ 9012-59 с использованием цифрового твердомера по Бринеллю модели Wolpert 3000BLD. Микротвердость определяли по Виккерсу согласно ГОСТ 9450-76 с использованием цифрового микротвердомера 402 MVD.

Испытания на ползучесть проводили до разрушения при температурах 600, 620 и 650°C и номинальных напряжениях в интервале 120-200 МПа с шагом 20 МПа с использованием машины рычажного типа ATS2330 на плоских образцах с базой 25 мм и сечением  $7 \times 3 \text{ мм}^2$ , изготовленных согласно стандарту ASTM E 139-00. Для исследования эволюции структуры проводили испытания на ползучесть до различных промежуточных степеней деформации при напряжениях 120 и 140 МПа при температуре 650°C.

Ударную вязкость определяли в соответствии с ГОСТ 9454-78 на стандартных образцах сечением 10 мм  $\times$  10 мм и длиной 55 мм с 2 мм V-образным надрезом с использованием маятникового копра Instron IMP460, оснащенного управляющей и регистрирующей программой Fracta.

Статические испытания на растяжение проводили на плоских образцах с длиной рабочей части 27 мм и поперечным сечением  $7 \times 3 \text{ мм}^2$  с помощью универсальной испытательной машины Instron 5882 при температурах от -140 до 800°C согласно стандартам ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 9651-84. Скорость деформации составляла  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Испытания на малоцикловую усталость (МЦУ) проводили по схеме «растяжение-сжатие» на испытательной машине Instron 8801 при заданной общей амплитуде деформации ( $\epsilon_{ac} = \text{const}$ ). Отношение минимальной и максимальной деформации, R, составляло -1. Цилиндрические образцы с длиной рабочей части 18 мм и диаметром 5 мм испытывались при комнатной и повышенных температурах от 500 до 650°C с амплитудой деформации в интервале от 0,15% до 1,0%. Испытания проводились как при постоянной частоте 0,5 Гц, так и с постоянной скоростью деформации  $\dot{\epsilon} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и  $\sim 3 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  до разрушения, которое регистрировалось по снижению амплитуды напряжения более чем на 20% за последние 50 циклов.

Исследования проводились на оборудовании центра коллективного пользования «Технологии и Материалы» ФГАОУ ВО НИУ «БелГУ».

**В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ** рассматривается влияние термической обработки на формирование структуры, фазового состава и механические свойства исследуемой



стали 10X10K3B2MФБР, и определяется оптимальная температура отпуска после нормализации. Нормализация при температуре 1060°C обеспечивает формирование в стали мартенситной структуры со средним размером исходных аустенитных зерен (ИАЗ) 35мкм и допустимым для теплотехнических сталей содержанием  $\delta$ -феррита около 2%.

Было установлено, что повышение температуры отпуска способствует увеличению ширины реек и снижению плотности дислокаций в стали, при этом фазовые превращения частиц вторых фаз протекают в следующей последовательности:  $M_3C+MX$  (после нормализации)  $\rightarrow M_2C+MX$  (отпуск 350°C)  $\rightarrow M_{23}C_6+MX$  (отпуск  $\geq 525^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow M_{23}C_6+M_6C+MX$  (отпуск 770°C).

Формирование карбидной фазы  $M_{23}C_6$  наблюдается при температуре отпуска 525°C и выше. Согласно расчетам Thermo-Calc, происходит разделение карбидной фазы на обогащенную бором  $M_{23}(B\ C)_6$  фазу и  $M_{23}C_6$  фазу. Изучение химического состава частиц с помощью ПЭМ позволило подтвердить, что часть карбидов содержит в своем составе бор (рисунок 1). Эти данные хорошо согласуются с работами F. Abe и H.O. Andren и др., направленными на изучение влияния бора на фазовый состав высокохромистых сталей.

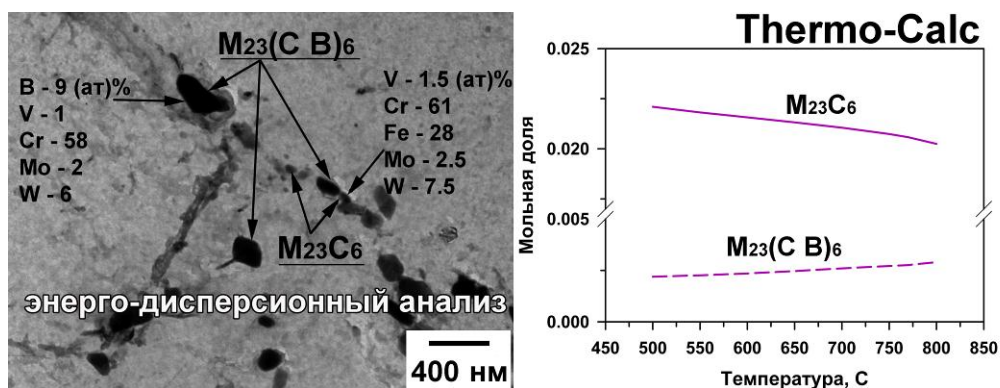


Рисунок 1 - Разделение частиц  $M_{23}C_6$  на бор-содержащую и бор-не содержащую фазы

В результате повышения температуры отпуска от 525 до 770°C морфология данной фазы изменяется от пленок по границам реек до частиц округлой формы (рисунок 2), что имеет хорошую корреляцию с ударной вязкостью исследуемой стали при комнатной температуре (рисунок 3).

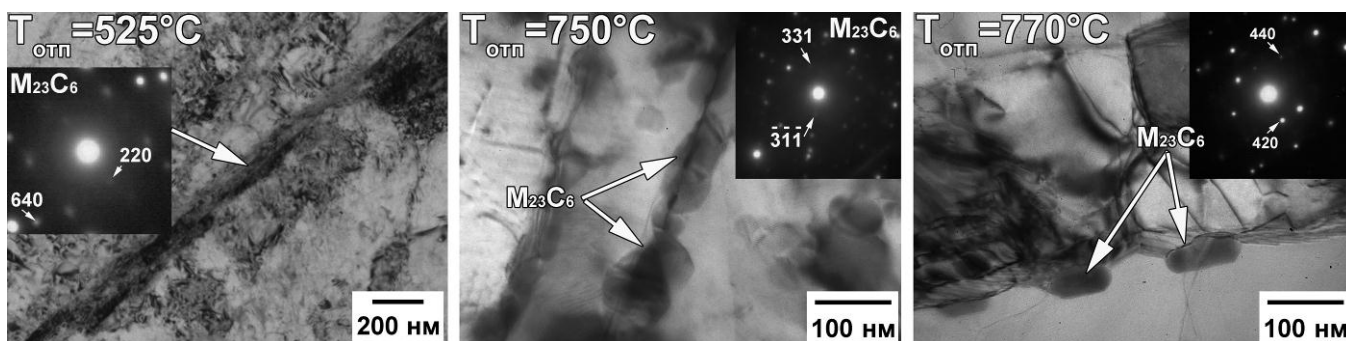
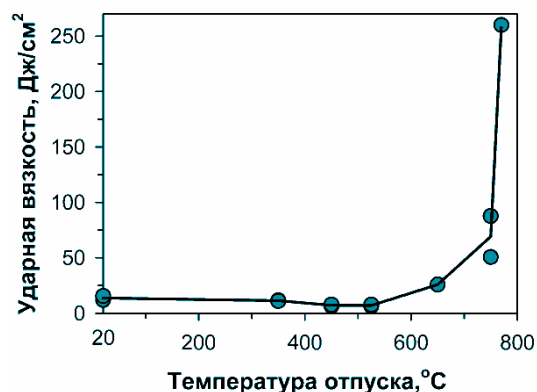
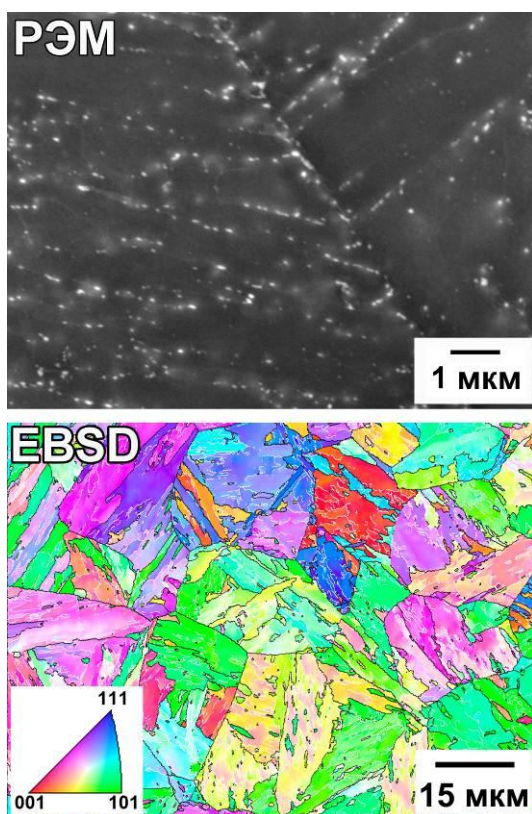


Рисунок 2 - Структура стали и морфология частиц в зависимости от температуры отпуска

После отпуска при температуре 525°C сталь демонстрирует ударную вязкость ниже закаленного состояния, что вызвано формированием карбидной фазы  $M_{23}C_6$  в виде пленок по границам. Увеличение температуры отпуска до 650-750°C приводит к постепенному разупрочнению и повышению ударной вязкости стали до 70 Дж/см<sup>2</sup> за счет начала трансформации пленочного карбида в глобулярные частицы. Однако обогащение бором карбидов сдерживает их сфероидизацию и обуславливает образование плотных цепочек карбидов размером 55 нм, которые заполняют 85% длины границ после отпуска при 750°C. Ударная вязкость значительно повышается до 260 Дж/см<sup>2</sup> после отпуска при температуре 770°C, средний размер карбидов при этом достигает 70 нм и доля заполнения границ частицами составляет 55%. В результате, для образования глобулярных карбидов требуется более высокая, по сравнению с другими сталями мартенситного класса, температура отпуска 770°C.



**Рисунок 3** - Влияние температуры отпуска на ударную вязкость



**Рисунок 4** - Структура стали после отпуска при 770°C

Мелкие карбиды NbX сферической формы были обнаружены после закалки, а также после отпуска во всем интервале температур, в то время как содержащих ванадий частиц VX было обнаружено всего около 1% от всех исследуемых частиц после отпуска при температуре 770°C. Отсутствие обогащенных ванадием частиц объясняется отсутствием в составе стали необходимого для их образования азота.

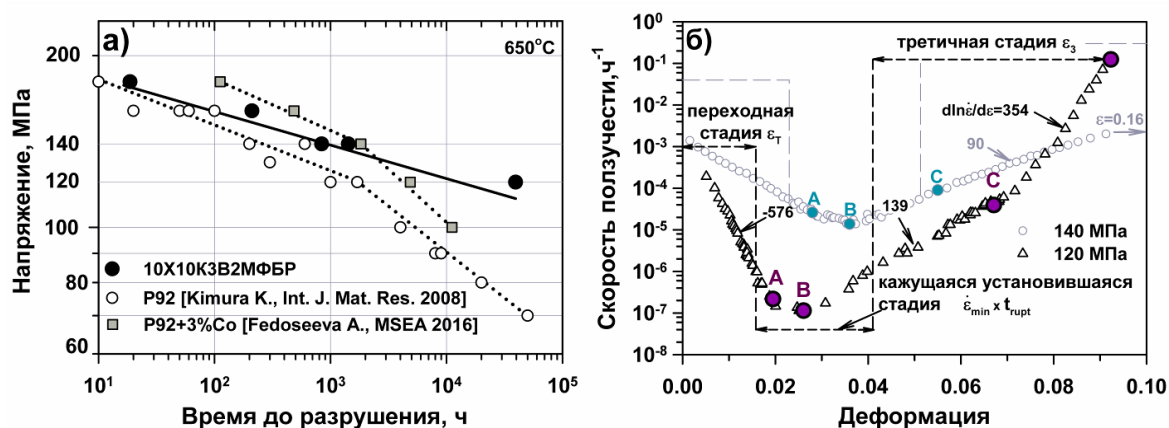
Изучение структурных изменений и механических свойств стали в процессе отпуска показало, что оптимальной термической обработкой является отпуск при температуре 770°C, поскольку обеспечивает необходимые показатели основных механических свойств: твердость 220 НВ,  $\sigma_{0,2}$ =530 МПа;  $\sigma_B$ =675 МПа, относительное удлинение  $\delta$ =14%; ударная вязкость KCV=260 Дж/см<sup>2</sup>.

Структура стали 10X10K3B2MФБР представляет собой структуру троостита отпуска (рисунок 4) с шириной реек 400 нм и плотностью дислокаций  $1,7 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ .

Дисперсные частицы карбидов  $M_{23}C_6$  размером 70 нм преимущественно расположены по границам исходных аустенитных зерен, пакетов, блоков и реек мартенсита, а карбонитриды  $MX$  равномерно распределены внутри реек. Также в структуре присутствуют мелкие обогащенные вольфрамом карбиды  $M_6C$  со средним размером 25 нм, частиц фазы Лавеса не обнаружено. Таким образом, отличительной особенностью исследуемой стали является наличие большого числа мелких карбидов  $M_{23}C_6$ , расположенных по границам всех типов, и практически полное отсутствие частиц  $VX$ .

**В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ** рассматривается поведение стали 10X10K3B2MФБР при испытании на ползучесть при температуре 650°C и приложенных напряжениях от 120 до 180 МПа. Особое внимание уделяется влиянию дисперсных частиц вторых фаз на стабильность структуры в условиях кратковременной и долговременной ползучести.

Время до разрушения стали 10X10K3B2MФБР при испытании на ползучесть при 650°C и напряжении 120 МПа составило 39437 ч, что в настоящее время является совершенно уникальным результатом и не имеет аналогов ни в России, ни за рубежом. Исследуемая сталь демонстрирует линейную зависимость приложенного напряжения от времени до разрушения (рисунок 5) без появления перелома на графике, который обычно наблюдается у 9-12%Cr сталей при времени до разрушения примерно 2000-5000 ч. Предел длительной прочности, рассчитанный с помощью параметра Ларсена-Миллера на основе экспериментальных данных при температурах 600-650°C, за  $10^5$  ч при температуре 650°C составляет 114 МПа. Это значение примерно на 50% больше, чем для стали P92, и примерно на 35% больше, чем для стали P92 с 3%Co.

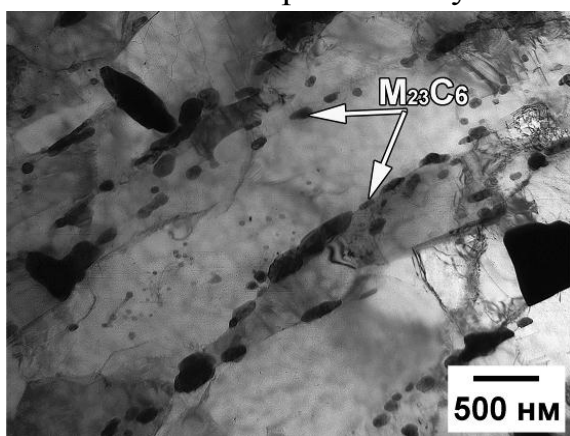


**Рисунок 5** - Графики зависимости времени до разрушения от напряжения (а) и скорости ползучести от деформации при кратковременной и долговременной ползучести (б)

Такое сопротивление ползучести стали обеспечивается благодаря высокой стабильности структуры и высоким пороговым напряжениям, которые составляют 106 МПа. Изучение эволюции структуры при кратковременной и долговременной ползучести позволило установить способствующие этому факторы.

При кратковременной ползучести, в отличие от сталей аналогов, где после испытания формируется субзеренная структура, в исследуемой стали наблюдается полное сохранение речной структуры на всех стадиях. Частицы  $M_{23}C_6$  и МХ демонстрируют высокую стойкость к укрупнению, при этом карбиды  $M_6C$  нестабильны в условиях ползучести и трансформируются в частицы фазы Лавеса. В результате после испытания ширина реек увеличивается на 73%, а плотность дислокаций уменьшается на 41%. Содержащих ванадий частиц МХ не обнаружено.

Снижение напряжения на 20 МПа приводит к увеличению времени испытания с 1426 до 39437 часов. Несмотря на это, даже после разрушения наблюдается сохранение речной структуры (рисунок 6). Основной особенностью испытания является наличие двух стадий третичной ползучести и чрезвычайно низкая минимальная скорость ползучести  $3,2 \times 10^{-11} \text{ с}^{-1}$ .



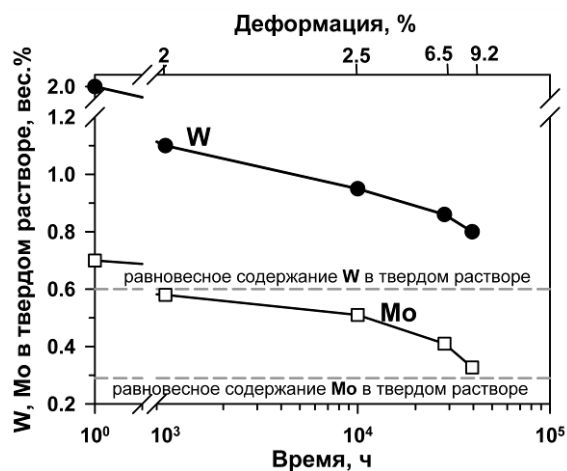
**Рисунок 6** - Структура стали после испытания на ползучесть (39437 ч) при 650°C и 120 МПа

Первая стадия третичной ползучести характеризуется наибольшей временной протяженностью, а значение параметра  $d \ln \dot{\epsilon} / d \epsilon$  составляет  $\sim 139$ . Согласно Ф. Абе, параметр выше 100 на третичной стадии указывает на то, что основной вклад в сопротивление ползучести вносит микроструктура, а не факторы, определяемые высоким уровнем приложенных напряжений (образование шейки, порообразование и локализация деформации вблизи границ

ИАЗ). Поэтому высокое сопротивление ползучести при 120 МПа рассматривается с точки зрения факторов, обеспечивающих стабильность структуры.

#### *Твердорастворное упрочнение.*

Постепенный уход W и Mo из твердого раствора (рисунок 7) и образование частиц фазы Лавеса приводит к снижению вклада твердо-растворного упрочнения, что провоцирует ускорение реакции взаимодействия решеточных дислокаций с границами реек. На третичной стадии ползучести уход W и Mo из твердого раствора отчетливо коррелирует с ускорением роста ширины реек, уменьшением плотности дислокаций и укрупнением частиц фазы Лавеса и карбидов  $M_{23}C_6$ .

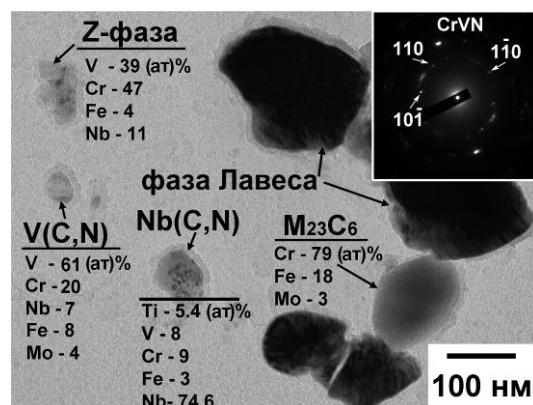


**Рисунок 7** - Влияние времени при ползучести на содержание атомов W и Mo в твердом растворе



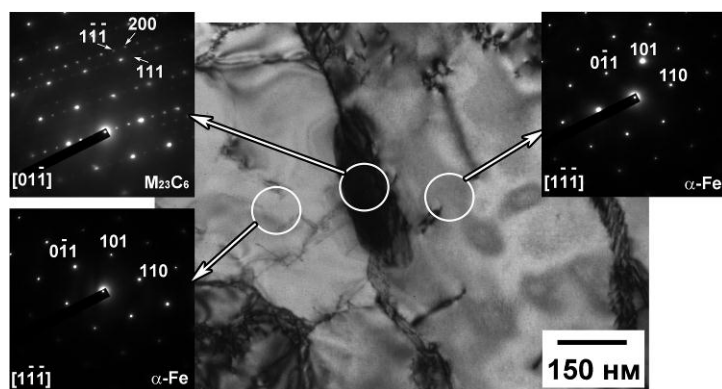
Однако трансформации реечной в субзеренную структуру не наблюдается. Таким образом, уход из твердого раствора W и Mo не может спровоцировать в полной мере деградацию структуры и снижение сопротивления ползучести исследуемой стали, хотя и приводит к переходу от первой ко второй стадии третичной ползучести.

**Карбонитриды MX.** На стадии переходной ползучести карбонитриды MX представлены исключительно частицами NbX. При достижении минимальной скорости ползучести наблюдается дополнительное выделение карбонитридов VX, которое происходит непосредственно на дислокациях, что обеспечивает дополнительное упрочнение. Выделение карбонитридов VX согласуется с расчетами Thermo-Calc, которые предсказывают высокую равновесную долю VX при 650°C, в то время как при температуре отпуска 770°C они отсутствуют. На второй стадии третичной ползучести (между 28286 и 39347 ч.) некоторые карбонитриды VX начинают трансформироваться в Z-фазу (рисунок 8). Однако Z-фаза не оказывает негативного влияния на сопротивление ползучести, поскольку частицы Z-фазы имеют малый размер и их доля незначительна.



**Рисунок 8** – Частицы в стали после испытания на ползучесть (39437 ч) при 650°C и 120 МПа

**Карбиды  $M_{23}C_6$**  обладают превосходной стойкостью к укрупнению при ползучести, средний размер увеличивается всего на 70% после  $\sim 4 \cdot 10^4$  ч ползучести. Моделирование кинетики укрупнения частиц  $M_{23}C_6$  при 650°C для исследуемой стали показало, что экспериментальная скорость укрупнения частиц  $M_{23}C_6$  соответствует модели экспериментальных расчетов при межфазной энергии 0,01 Дж/м<sup>2</sup>. Это значение в 10 раз ниже, чем значение межфазной энергии, описывающее



**Рисунок 9** - Ориентационное соотношение  $((011)_\alpha || (111)_{M_{23}C_6} [1\bar{1}\bar{1}]_\alpha || [01\bar{1}]_{M_{23}C_6})$  Курдюмова-Закса, полученное для карбида  $M_{23}C_6$ , расположенного на реечной границе

поведение стали при кратковременной ползучести (до 2000 ч) и в 36 раз ниже, чем у стали аналога с 3%Co и стандартным содержанием бора и азота. Низкое значение межфазной энергии границ частиц с матрицей связаны с сохранением когерентности границ в процессе ползучести в результате легирования бором. Даже после испытания на ползучесть при 120

МПа карбиды  $M_{23}C_6$ , расположенные на реечных границах, сохраняют ориентационное соотношение Курдюмова-Закса (рисунок 9) с матрицей. В результате на реечных границах сохраняются цепочки карбидов, предотвращая образование субзеренной структуры.

Результат расчета тормозящих сил от частиц в процессе ползучести представлен на рисунке 10. Тормозящие силы от частиц значительно снижаются только на третичной стадии ползучести. Суммарное значение тормозящих сил от карбидов  $M_{23}C_6$  и частиц фазы Лавеса на второй стадии третичной ползучести становится ниже критического значения 0,12 МПа, что ускоряет кинетические процессы возврата структуры (рисунок 11) и приводит к переходу от первой ко второй стадии третичной ползучести. Тем не менее, суммарное значение сил Зинера, в которое основной вклад вносят частицы  $M_{23}C_6$ , остается высоким ( $\geq 0,08$  МПа), в результате чего трансформации реечной структуры в субзеренную и перелома на графике «напряжения - время до разрушения» не наблюдается. Частицы  $M_{23}C_6$  препятствуют реакции взаимодействия реечных границ с дислокациями, а также сдерживают увеличение ширины реек. Таким образом, карбиды  $M_{23}C_6$  являются наиболее эффективным источниками тормозящих сил в стали 10X10K3B2MФБР с повышенным содержанием бора и пониженным содержанием азота.

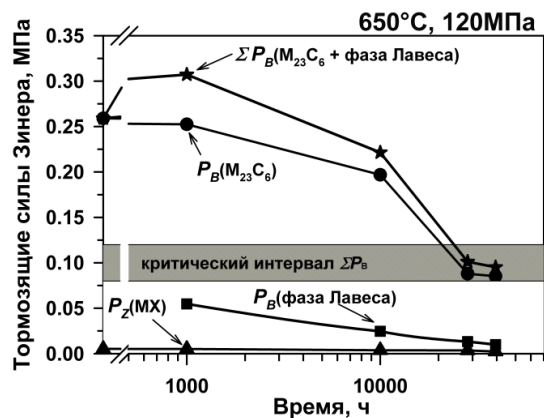


Рисунок 10 – Изменение тормозящих сил Зинера от частиц при ползучести

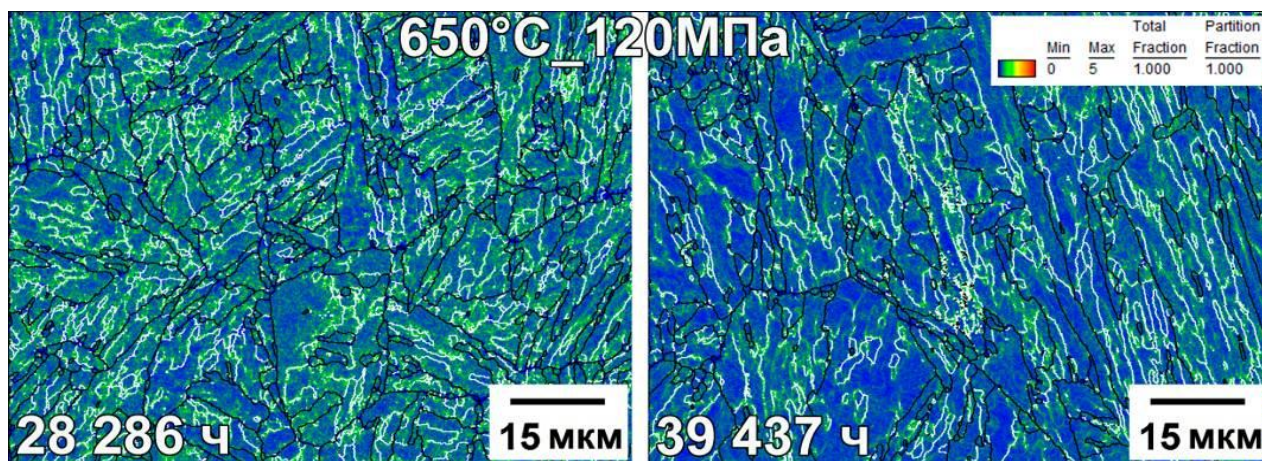


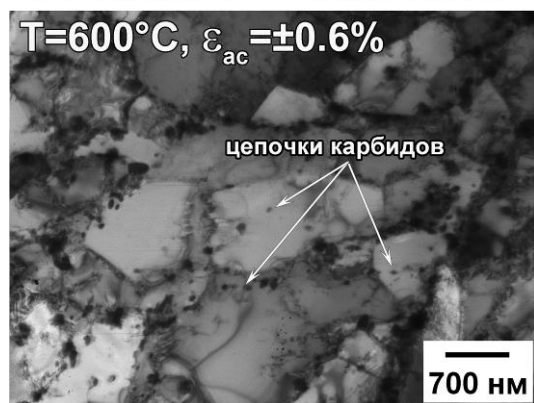
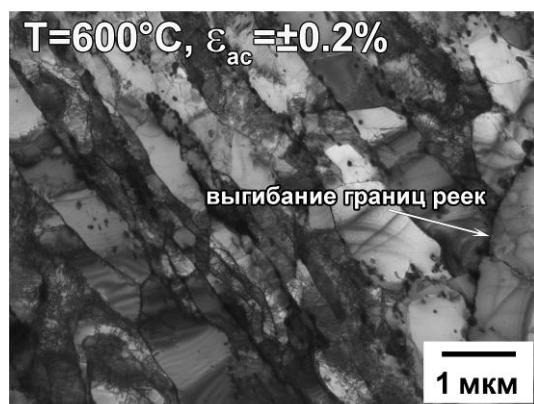
Рисунок 11 – Карты микронапряжений после ползучести (28286 и 39437 ч) при 650°C и 120 МПа

Высокое сопротивление ползучести исследуемой стали обеспечивается за счет суперпозиции структурных факторов. Наноразмерные граничные карбиды  $M_{23}C_6$ , частицы фазы Лавеса и карбонитриды MX с увеличенной в процессе ползучести объемной долей, подавляют реакцию взаимодействия реечных границ с дислокациями даже при низком содержании W и Mo в твердом растворе.

**В ПЯТОЙ ГЛАВЕ** рассматривается влияние температуры, амплитуды и скорости циклической деформации на усталостную долговечность и закономерности структурных изменений в стали 10X10K3B2MФБР при испытании на малоцикловую усталость.

Выявлено, что повышение температуры и амплитуды деформации приводит к снижению долговечности стали при испытании на МЦУ (рисунок 12). Существует два температурных интервала, в которых сталь ведет себя как циклически стабилизирующийся и циклически разупрочняющийся материал, это 20-500°C и 600-650°C соответственно.

Различия заключаются в том, что при более низкой температуре на начальной стадии деформации наблюдается упрочнение. При всех температурах испытания долговечность стали в зависимости от амплитуды напряжения

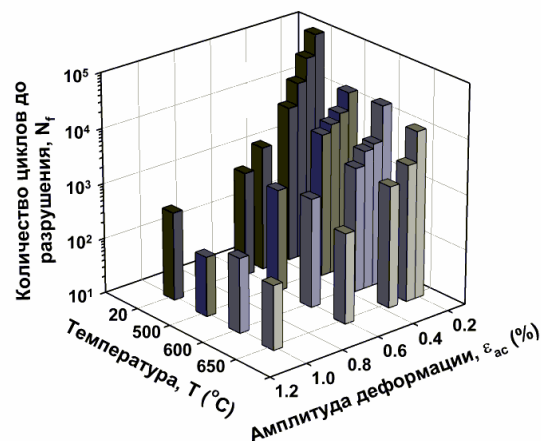


**Рисунок 14** - Структура стали после испытания на МЦУ до разрушения

описывается уравнением Басквина-Мэнсона-Коффина

(рисунок 13). Согласно этому уравнению для стали определены области доминирования упругой и пластической деформации при всех температурах испытания. Точка перехода из одной области в другую уменьшается от  $\epsilon_{ac} = \pm 0,5\%$  до  $\epsilon_{ac} = \pm 0,3\%$  при переходе к испытаниям с повышенной температурой.

При испытании на МЦУ с амплитудой, где доминирует упругая составляющая, независимо от температуры испытания речная структура стали сохраняется, хотя и происходит уменьшение плотности дислокаций и увеличение ширины мартенситных реек. В то время как при испытании с амплитудой, где доминирует



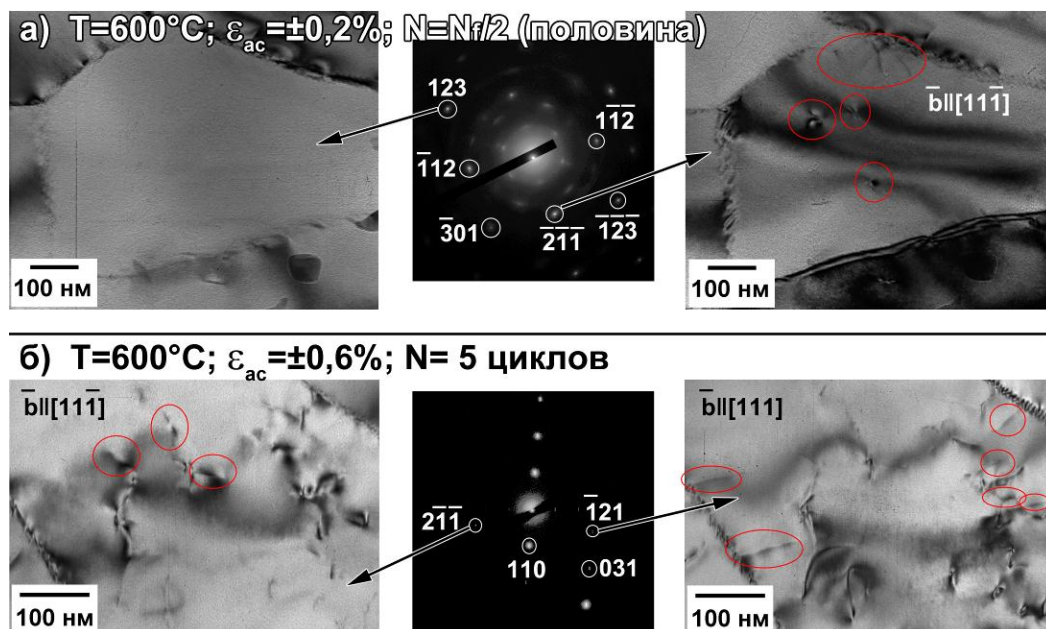
**Рисунок 12** – Влияние температуры и амплитуды деформации на долговечность стали при МЦУ



**Рисунок 13** - Графическое отображение уравнения Басквина-Мэнсона-Коффина

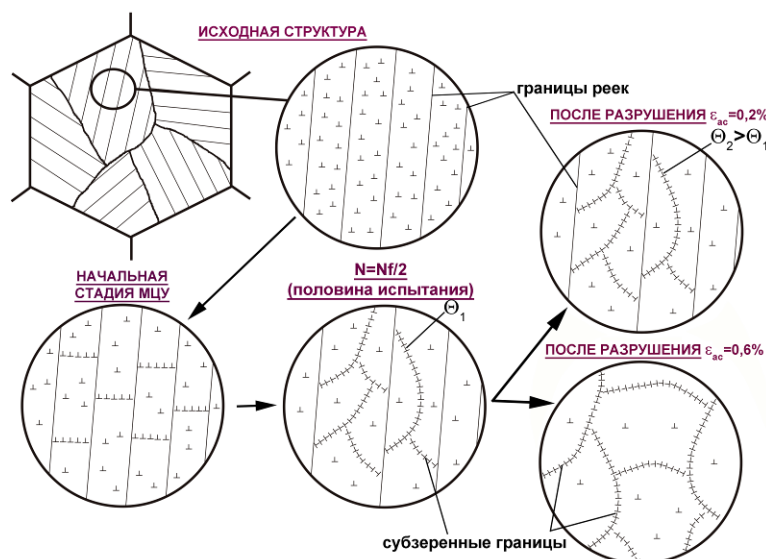


пластическая составляющая, происходит полная трансформация реечной структуры в субзеренную (рисунок 14). Изучение эволюции структуры показало, что при доминировании пластической деформации активируется множественное скольжение (рисунок 15), в результате чего ускоряется процесс взаимодействия решеточных дислокаций с границами реек и уже на стадии половины испытания происходит частичный отрыв реечных границ от частиц.



**Рисунок 15** - Отображение анализа векторов Бюргера для дислокаций в стали после испытания на МЦУ

В общем случае процесс трансформации структуры при МЦУ в различных интервалах деформации может быть представлен схемой на рисунке 16.

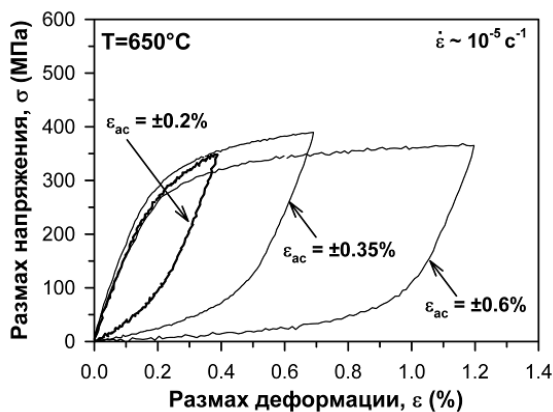


**Рисунок 16** - Схематичное отображение эволюции структуры при МЦУ при 600°C

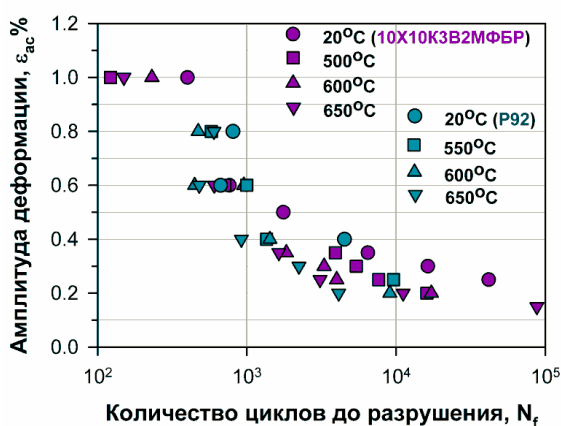
При температуре испытания 650°C для исследуемой стали наблюдается эффект динамического деформационного старения, который проявляется в увеличении прочностных коэффициентов уравнений Баскина-Мэнсона-Коффина и Морроу и наличии осцилляции напряжений на петлях гистерезиса. При снижении скорости испытания эффект динамического деформационного старения становится более явным:

осцилляция усиливается, и на кривых разупрочнения появляется не типичная для этой температуры стадия упрочнения.





**Рисунок 17** - Петли гистерезиса при МЦУ



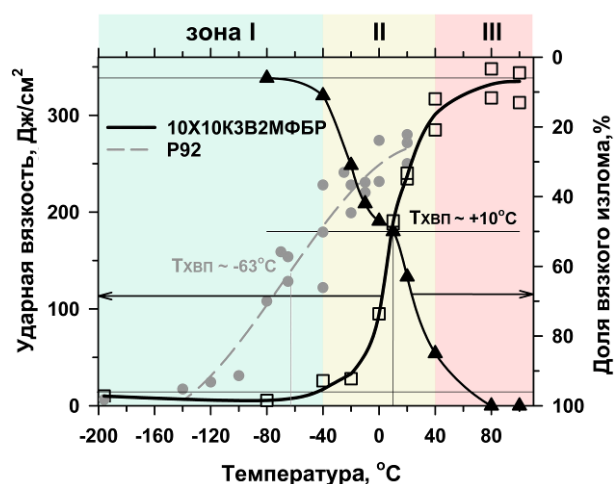
**Рисунок 18** - Долговечность при МЦУ исследуемой стали и стали P92 [Naarmann K. и др.]

**В ШЕСТОЙ ГЛАВЕ** рассматривается влияние микроструктурного дизайна стали на механические свойства при испытании на растяжение при температурах от  $-140^{\circ}\text{C}$  до  $800^{\circ}\text{C}$  и ударную вязкость в интервале от  $-196^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$ .

Температура хрупко-вязкого перехода (ХВП), определенная из графика (рисунок 19), совпадает с этим показателем согласно фрактографическим исследованиям, и составляет  $10^{\circ}\text{C}$ , что на 73 К выше, чем для стали P92. Однако увеличение температуры ХВП в исследуемой стали не является критическим, поскольку  $T_{\text{ХВП}}=10^{\circ}\text{C}$  находится в допустимом для теплотехнических сталей интервале ( $< 40^{\circ}\text{C}$ ).

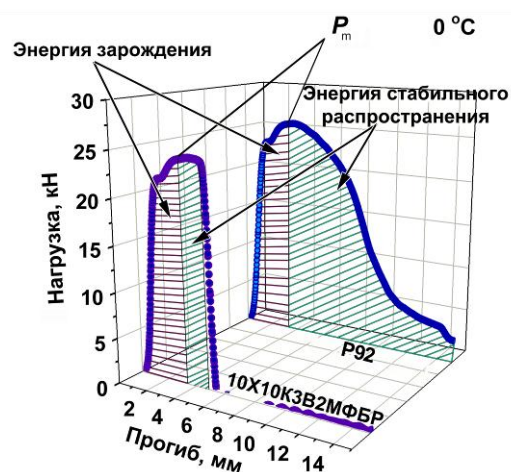
Кроме того, снижение скорости деформации при МЦУ при температуре  $650^{\circ}\text{C}$  значительно ухудшает долговечность стали и приводит к ускорению процессов возврата, в результате чего при скорости  $10^{-5} \text{ с}^{-1}$  даже при доминировании упругой деформации происходит трансформация речной структуры в субзеренную, и для петель гистерезиса, описывающих поведение при  $650^{\circ}\text{C}$ , перестает выполняться принцип Мазинга (рисунок 17).

Что касается уровня свойств при МЦУ относительно сталей аналогов, то из графика (рисунок 18) можно наблюдать, что сопротивление циклическим нагрузкам исследуемой стали при больших амплитудах деформации соответствует свойствам стали P92, а при небольших амплитудах деформации незначительно превосходит их. Таким образом, микроструктурный дизайн исследуемой стали, обеспечивающий значительное улучшение показателей ползучести, не оказывает значительного влияния на сопротивление циклическим нагрузкам.



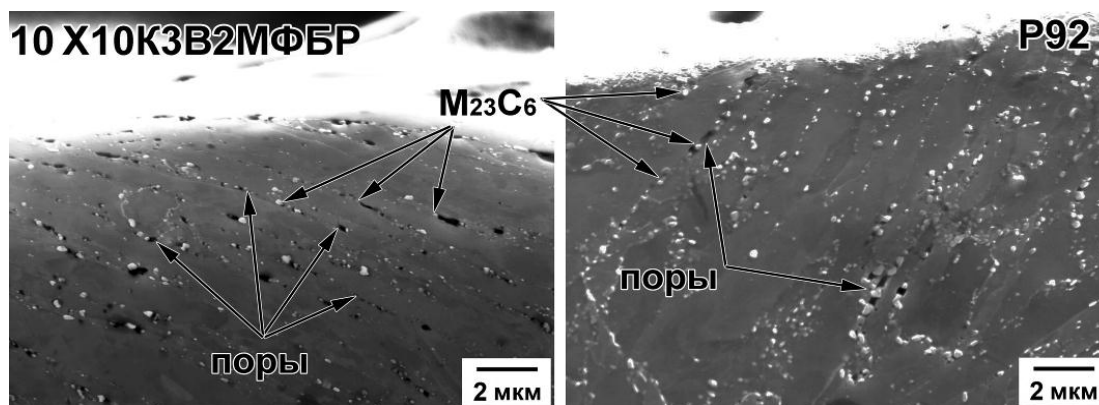
**Рисунок 19** - Зависимость ударной вязкости и доли вязкого излома от температуры испытания

Анализ кривых нагружения при испытании на ударную вязкость для двух сталей в равных условиях показал, что соотношение энергий зарождения и распространения трещины в исследуемой стали значительно отличается от этого соотношения в стали типа Р92 (рисунок 20). Примененное легирование для исследуемой стали способствует снижению энергии стабильного распространения трещины в 4 раза (рисунок 20), что, исходя из фрактографических исследований, заметно сокращает размер зоны стабильного распространения трещины.



**Рисунок 20** - Диаграммы нагружения для исследуемой стали и стали Р92

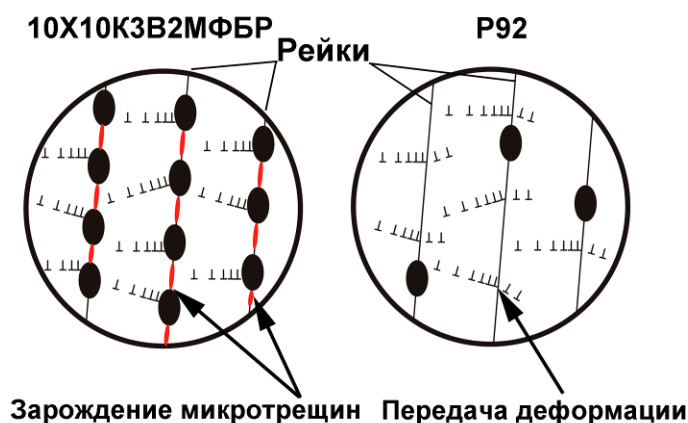
Поскольку обе стали характеризуются примерно одинаковыми параметрами структуры троостита отпуска, увеличение температуры ХВП может быть связано с частицами вторых фаз. При рассмотрении профилей изломов в зоне стабильного распространения трещины обнаружено, что причиной повышенной температуры хрупко-вязкого перехода стали с повышенным содержанием бора и пониженным содержанием азота ( $10^{\circ}\text{C}$ ) является высокая плотность частиц карбидов  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  по границам рек, которая приводит к повышенному образованию пор, что облегчает распространение магистральной трещины (рисунок 21).



**Рисунок 21** - РЭМ изображения профилей изломов (вид сбоку) в области стабильного распространения трещины

В исследуемой стали карбиды, расположенные на границах рек с плотностью  $2,26 \text{ мкм}^{-1}$ , служат эффективным барьером для передачи пластической деформации из одной рейки в другую, поэтому решеточные дислокации накапливаются около карбидов на границах рек. Высокие напряжения от дислокационных скоплений ослабляются в результате зарождения многочисленных микротрещин (рисунок 22). В стали Р92 релаксация напряжений происходит путем передачи пластической деформации от рейки к рейке из-за небольшого числа частиц на границах рек

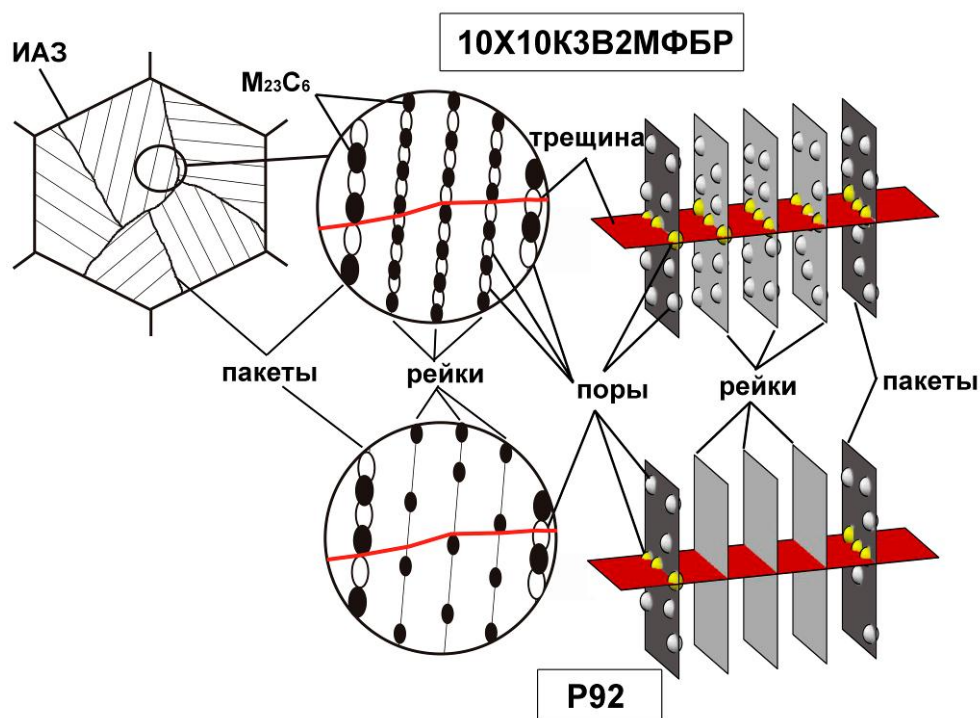
(плотность  $0,94 \text{ мкм}^{-1}$ ), поэтому образование пор происходит преимущественно на высокоугловых границах (рисунок 21).



**Рисунок 22** - Схематическая иллюстрация релаксации напряжений в сталях

Высокая плотность пор в исследуемой стали 2,9%, относительно 0,7% в стали P92, облегчает стабильное распространение трещин. Многочисленные микротрещины/поры на границах реек впереди магистральной трещины служат дополнительными концентраторами напряжений, которые увеличивают напряжение в вершине головной трещины (рисунок 23). Поэтому напряжение у вершины трещины,

необходимое для возникновения неустойчивого распространения трещины, в исследуемой стали достигается при меньших размерах зоны стабильного распространения трещины, чем в стали P92.



**Рисунок 23** - Схематическая иллюстрация распределения пор в сталях в зоне стабильного распространения трещины

При этом установлено, что при статическом испытании на растяжение различия в структуре не оказывают влияния на механические свойства исследуемой стали.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1 Установлено, что оптимальной температурой отпуска является температура 770°C, поскольку при ней достигается оптимальное сочетание основных механических свойств: твердость 220 НВ,  $\sigma_{0,2}$ =530 МПа;  $\sigma_B$ =675 МПа, относительное удлинение  $\delta$ =14%; ударная вязкость при комнатной температуре KCV=260 Дж/см<sup>2</sup>. Структура стали 10X10K3B2MФБР представляет собой структуру троостита отпуска с шириной реек 400 нм и плотностью дислокаций  $1,7 \times 10^{14}$  м<sup>-2</sup>, частицы карбидов  $M_{23}C_6$  размером 70 нм расположены как по границам реек, так и по границам блоков, пакетов, ИАЗ, а карбонитриды MX, 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°C. Предел длительной прочности при 650°C за  $10^5$  ч составляет 114 МПа. Кроме того, в отличие от 9%Cr сталей с 0,05%N и 0,003%B, сталь 10X10K3B2MФБР не проявляет признаков перелома на кривой зависимости времени до разрушения от приложенного напряжения при температуре 650°C. 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°C.

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<sup>-1</sup> 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°C, что на 73 К выше, чем для стали P92. 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 10X10K3B2MФБР удовлетворяет требованиям, предъявляемым к теплотехническим сталям нового поколения, предназначенным для изготовления лопаток и роторов турбин.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В НАУЧНЫХ ЖУРНАЛАХ, ВХОДЯЩИХ В ПЕРЕЧЕНЬ ВАК:**

- 1 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. – P. 1912-1918.
- 2 **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.
- 3 **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.
- 4 **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.
- 5 **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.
- 6 **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.
- 7 **Mishnev, R.** Impact toughness of a 10% Cr steel with high boron and low nitrogen contents / R. Mishnev, N. Dudova, V. Dudko, R. Kaibyshev // Materials Science and Engineering A – 2018. – Vol. 730. – P. 1-9.
- 8 **Mishnev, R.** Long-term microstructural evolution in a 10%Cr high creep resistant martensitic steel at 650°C / R. Mishnev, N. Dudova, R. Kaibyshev // Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants - Proceedings from the 8th International Conference – 2016. – P. 1067-1074.

- 9 Kaibyshev, R. Effect of Ni and Mn on the creep behavior 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 – 2015. – Vol. 69 (2). – P. 203-210.
- 10 Dudova, N. The microstructural criterion for creep strength breakdown in a 10%Cr martensitic steel / N. Dudova, **R. Mishnev**, R. Kaibyshev // Materials Science Forum – 2017. – Vol. 879. – P. 465-470.
- 11 **Mishnev, R.** Microstructure evolution during LCF of a 10%Cr steel at room temperature / R. Mishnev, N. Dudova, R. Kaibyshev // Materials Science Forum – 2017. –Vol. 879. – P. 1311-1316.
- 12 **Mishnev, R.** Dynamic strain aging behavior of 10Cr steel under low cycle fatigue at 650°C / R. Mishnev, N. Dudova, R. Kaibyshev // AIP Conference Proceedings – 2017. –Vol. 1909. – № 020141.
- 13 Дудова, Н.Р. Причины сверхвысокого сопротивления ползучести современных мартенситных сталей / Н.Р. Дудова, **Р.В. Мишнев**, Р.О. Кайбышев // Доклады Академии Наук – 2017. – Т. 474. – № 5. – С. 589-592.
- 14 **Мишнев, Р.В.** Структурные изменения при малоцикловой усталости стали 10X10K3B2MФБР / Р.В. Мишнев, Н.Р. Дудова, Р.О. Кайбышев // Металловедение и термическая обработка металлов – 2017. – Т. 740. – № 2.– С. 21-28.
- 15 **Мишнев, Р.В.** Изучение влияния легирования на поведение мартенситной стали при ползучести / Р.В. Мишнев, Н.Р. Дудова // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – Тамбов, 2013. – Т. 18. – № 4-2. – С. 1599-1600.
- 16 **Мишнев, Р.В.** Изучение влияния температуры и скорости деформации при малоцикловой усталости на долговечность и структуру жаропрочной мартенситной стали / Р.В. Мишнев, Н.Р. Дудова // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – Тамбов, 2016. – Т. 21. – №. 3. – С. 1170-1172.

#### **Патенты:**

Патент № RU 2585591. Жаропрочная сталь мартенситного класса / Кайбышев Р.О., Беляков А.Н., Дудова Н.Р., Дудко В.А., Федосеева А.Э., **Мишнев Р.В.** / Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений РФ 05 мая 2016 г.