

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

Моляров Алексей Валерьевич

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА, СТРУКТУРА И ЖАРОПРОЧНОСТЬ
ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ
С 12 % ХРОМА

Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., проф. Беломытцев М.Ю.

Москва – 2017

Содержание

Введение	4
1. Аналитический обзор литературы	7
1.1. Жаропрочные высокохромистые стали как конструкционные материалы атомного реактора	7
1.1.1. Условия эксплуатации и предъявляемые требования	7
1.1.2. Современные высокохромистые реакторные стали	9
1.1.3. Стали дисперсно-упрочненные оксидами	12
1.1.4. Металлургические аспекты легирования	17
1.1.5. Влияние легирующих элементов на структуру и свойства	23
1.1.6. Термическая обработка и ее особенности	31
1.1.7. Микроструктура высокохромистых ферритно-марテンситных сталей в зависимости от режимов термической обработки	37
1.1.8. Эволюция микроструктуры и фазового состава в процессе ползучести	40
1.1.9. Образование новых фаз в результате распада пересыщенных твердых растворов	41
1.2. Механизмы жаропрочности	46
1.2.1. Механизмы деформирования при ползучести	46
1.2.2. Основные механизмы упрочнения при повышенных температурах	52
1.3. Выводы по литературному обзору	58
1.4. Постановка задачи исследования	59
2. Материал и методика исследования	60
2.1. Материал исследования	60
2.2. Технологические операции получения образцов для испытаний	61
2.2.1. Получение слитков	61
2.2.2. Определение химического состава	62
2.2.3. Горячая ковка	62
2.2.4. Горячая прокатка	63
2.2.5. Изготовление цилиндрических образцов для испытаний на сжатие	64
2.2.6. Изготовление плоских образцов для испытаний на растяжение	64
2.3. Методика металлографических исследований	65
2.4. Методика термической обработки	65
2.5. Методика проведения эксперимента	66
2.5.1. Измерение микротвердости	66
2.5.2. Испытания на сжатие при комнатной температуре	66
2.5.3. Испытания на сжатие при повышенных температурах	67
2.5.4. Испытания на растяжение	68
2.5.5. Испытания на ползучесть при сжатии	70
3. Результаты исследования и их обсуждение	72

3.1. Анализ влияния параметров термической обработки на структуру и механические свойства экспериментальных сталей с 12 % хрома различного структурного класса ...	72
3.1.1. Систематизация опытов и критерий выбора граничных условий при варьировании параметров термической обработки	72
3.1.2. Исследование влияния параметров основной стадии термической обработки ...	80
3.1.2.1. Стали мартенситно-ферритного класса	80
3.1.2.2. Стали мартенситного класса	98
3.1.2.3. Стали ферритно-мартенситного класса	104
3.1.2.4. Стали ферритного класса	110
3.1.3. Исследование влияния параметров отпуска	115
3.1.3.1. Стали мартенситно-ферритного класса	115
3.1.3.2. Стали мартенситного класса	118
3.1.3.3. Стали ферритно-мартенситного класса	119
3.1.3.4. Стали ферритного класса	121
3.1.4. Анализ сталей сравнения	123
3.1.5. Исследования остальных сталей различных структурных классов	129
3.1.6. Заключение по влиянию параметров термической обработки на кратковременные механические свойства экспериментальных сталей	130
3.1.7. Исследование сопротивления ползучести	131
3.1.7.1. Результаты испытаний на ползучесть	132
3.1.7.2. Определение характеристик кратковременной ползучести	134
3.1.7.3. Исследование влияния параметров термической обработки на характеристики ползучести	140
3.1.7.4. Заключение по влиянию параметров термической обработки на характеристики ползучести	144
3.1.8. Общее заключение по влиянию параметров термической обработки на структурно-механические характеристики экспериментальных 12 %-ных хромистых сталей с последующим обоснованием выбора оптимальных режимов ...	145
3.2. Исследование термической стабильности структуры и свойств экспериментальных сталей с 12 % хрома в изотермических условиях	147
3.2.1. Сопоставление некоторых структурно-механических характеристик для сталей с различной устойчивостью аустенита	151
3.2.2. Исследование влияния содержания ферритной фазы	154
3.2.3. Зависимость характеристик жаропрочности от особенностей процесса изотермического распада переохлажденного аустенита	160
3.2.4. Заключение о связи высокотемпературной прочности от особенности распада переохлажденного аустенита в изотермических условиях	166
3.3. Исследование влияния условий проведения испытаний	167
Выводы	173
Список литературы	175

Введение

Обоснование выбора материала и методов исследования

В качестве жаропрочных материалов в атомной энергетике широко применяются высоколегированные стали с 7-17 % хрома, делящиеся по структурному признаку на мартенситные, ферритно-мартенситные, ферритные и аустенитно-мартенситные. Стали с аустенитной составляющей гораздо сильнее подвержены радиационному распуханию, чем остальные, что обеспечило практический интерес к сталям ферритно-мартенситного класса.

Классификация по химическому составу подразумевает деление на три группы с содержанием хрома: 7-9 %, 10,5-14 % и 15-20 %. Сталью первой и третьей группы отдан приоритет в зарубежных исследованиях, материалы второй группы разрабатываются как базовые в РФ. Поскольку хром ферритообразующий элемент, стали третьей группы чисто ферритные, стали первой группы практически полностью мартенситные, а в сталях второй группы доля феррита варьируется от 0 до 1 в зависимости от общего легирования. В случае мартенситной структуры характеристики прочности (предел текучести и сопротивление ползучести) растут с повышением содержания хрома от 7 % до 15 %, а характеристики пластичности и вязкости (удлинение и сужение, ударная вязкость, температура вязко-хрупкого перехода) остаются на приемлемом уровне [1].

В настоящее время в РФ используются две ферритно-мартенситные стали: ЭП-823 (16Х12С2МВФБР) и ЭП-450 (12Х12М2БФР) для работы в установках на быстрых нейтронах с разными теплоносителями на основе свинца и натрия, соответственно. В отличие от стали ЭП-450, которая растворяется в свинце и не может работать в нем, ЭП-823 – стойкая к действию натрия, но требует более сложной технологии механической обработки и сварки.

Разработка и создание новых реакторных 7-13 %-ных хромистых сталей с высокими характеристиками жаропрочности базируется прежде всего на оптимизации их химического состава путем варьирования комбинаций и количественного содержания легирующих элементов. Причем несмотря на некоторое снижение жаропрочности, преимущество отдается малоактивируемым сталям, в составе которых исключены или содержатся в ограниченных количествах элементы с большой наведенной остаточной радиоактивностью (Ni, Mo, Nb). Другим перспективным способом получения жаропрочных материалов на основе высокохромистой стали является упрочнение ее матрицы дисперсными частицами оксидов или нитридов. Критическим фактором, определяющим возможное применение таких сталей, является стабильность упрочняющих частиц, особенно в условиях облучения.

Разрабатываемые стали вне зависимости от способа получения должны удовлетворять целому ряду требований, связанных с их эксплуатацией: иметь прежде всего высокую жаропрочность и приемлемую пластичность; обеспечивать стабильность структуры и

свойств как в условиях штатной работы, характеризующейся длительными термическими выдержками при воздействии радиации, нагрузок и коррозионной среды, так и в нештатных (аварийных) случаях; обладать другими важными свойствами, такими как усталостная прочность, сопротивление разрушению и т.д. По всей видимости, именно в такой последовательности следует подходить к вопросу разработки жаропрочных реакторных сталей с позиции их механических характеристик, что непосредственно должно производиться на основе эмпирических данных, полученных в разных условиях.

Другим, более простым способом получения необходимого уровня механических свойств в разрабатываемых сталях является оптимизация режимов термической обработки с целью создания температурно-устойчивой структуры с определенным сочетанием структурно-фазовых состояний. Значимую роль на механические свойства также оказывает технология производства, однако анализ данного фактора целесообразен на заключительном этапе разработки материала, тем самым составляя основное содержание этапа внедрения.

Предыстория и направление исследований

В настоящее время накоплена обширная база разрозненных данных, включающая механические свойства, химический состав, условия испытаний, структурное состояние (литье, прокат, поковка, термическая обработка), количественные и размерные соотношения фазовых и структурных компонентов (дендритов, зерен, карбидов, карбонитридов, интерметаллидов) мартенситно-ферритных сталей с 9-12 % хрома. Их численный анализ, систематизация и обобщение оказались возможными благодаря накопленному (в ФЭИ д.ф-м.н. Образцовым С.М.) опыту нейросетевого анализа больших информационных массивов с механическими свойствами, содержаниями легирующих элементов, концентрациями и размерами структурных компонентов сталей с 11-13,5 % хрома при температурах 20-800 °С.

Выбор искусственных нейронных сетей в качестве инструмента и метода математического анализа обусловлен способностью находить неочевидные, нелинейные, слабые взаимосвязи данных в многомерном пространстве параметров при отсутствии каких-либо более или менее понятных физических закономерностей, связывающих различные факторы [2]. Поэтому обязательным условием выполнения работы, нацеленной на прогнозирование и детализацию химических составов новых жаропрочных малоактивируемых сталей, стал коллективный труд математика-программиста и материаловеда, реализующих алгоритм прогноза и верификацию результатов моделирования, соответственно. Современные методы исследования опытных сталей различных составов, спрогнозированных численным моделированием данных, которые получены в предшествующих итерациях поиска, и его многоцикловая организация обеспечили инновационный подход в методологии создания и новое направление в развитии

прогрессивных высокотехнологичных сталей мартенситно-ферритного класса.

Последовательность этапов настоящей работы заключалась в детализации химических составов новых сталей, выплавке в индукционной печи слитков этих сталей массой 3 кг, их горячей ковке, прокатке кованых заготовок в полосы и термической обработке, проведении структурных исследований, измерении механических и свойств (микротвердости, твердости, прочности при 20-750 °С, сопротивления ползучести при 650-720 °С), поиске оптимальных вариантов термической обработки. Количество выплавленных сталей составило более 30, а число опытов по определению их механических характеристик превысило 2000. Для снижения трудозатрат, времени, энергии и материалов (образцов) была разработана оригинальная методика экспрессных механических испытаний путем сжатия цилиндрических микрообразцов. Для определения возможности сопоставления результатов испытаний на сжатие и растяжение проводились контрольные испытания на растяжения, что также обеспечило проверку повторяемости экспериментальных данных.

В качестве завершающей процедуры отбора оптимальной версии или двух лучших вариантов химического состава стали планируется проведение тест-контроля для определения термической стабильности структуры и свойств после продолжительных температурных воздействий. Данный вид испытаний позволит перейти на следующий уровень в решении проблемы создания нового материала – приступить к исследованию параметров технологических процессов его получения и обработки в цепочке переделов: выплавка слитков разными способами → ковка заготовки → прокатка (в лист или тонкостенную трубу) → термическая обработка проката → сварка.

В соответствии с изложенными выше концепцией и приоритетами в настоящей работе была принята следующая последовательность проведения исследований:

1. выплавка новых экспериментальных сталей, химический состав которых разрабатывался с учетом основополагающих принципов теории жаропрочности высокохромистых сталей и на основе результатов компьютерного анализа имеющегося массива литературных данных;
2. определение оптимальной последовательности операций термической обработки с последующим уточнением ее температурно-временных параметров для каждой стадии с целью нахождения максимально достижимого уровня по жаропрочности;
3. анализ влияния структурно-фазовых состояний стали на ее жаропрочность;
4. проведение дополнительных опытов с целью произвести оценку и сопоставление результатов исследований, характеризующихся особенностью в виде испытания на сжатие микрообразцов, с результатами, получаемыми по общепринятым методикам;
5. оценка влияния некоторых технологических параметров производства и обработки исследуемых сталей на характеристики жаропрочности.

1. Аналитический обзор литературы

1.1. Жаропрочные высокохромистые стали как конструкционные материалы атомного реактора

1.1.1. Условия эксплуатации и предъявляемые требования

Основными тяжело нагруженными узлами атомного энергетического реактора, которые располагаются в его активной зоне, являются чехлы тепловыделяющих сборок (ТВС) и их главный конструктивный элемент, непосредственно содержащий атомное топливо – тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы) [3]. Для оболочек ТВЭЛов по условиям их работы требуется более высокий уровень жаропрочности и пластичности, чем для корпусных конструкций, также решающую роль играет их радиационная стойкость.

Условия работы конструкционных материалов в активной зоне реакторов характеризуются комплексным сочетанием сложных эксплуатационных факторов [4, 5]:

- высокие рабочие температуры (350-700 °C) с возможным уменьшением по кампании на 30-40 °C за счет снижения подогрева теплоносителя в ТВС;
- тяжелые радиационные условия: оболочка ТВЭЛа получает за срок службы дозу (флюенс) порядка $2 \cdot 10^{23}$ нейtron/см² в условиях нейтронного потока до 10^{16} см⁻²·с⁻¹;
- значительные термомеханические и термоциклические нагрузки, которые могут достигать значений, превышающих 0,5-0,6 предела текучести, с глубокими и резкими изменениями температуры элементов конструкций в переходных режимах работы;
- постоянное физико-химическое воздействие теплоносителя, а при глубоких выгораниях топлива взаимодействие с оболочкой ТВЭЛа образующихся продуктов деления;
- продолжительное время работы ядерного реактора в течение одной кампании (3-5 лет).

Таким образом, требования, предъявляемые к свойствам материалов активной зоны реакторов, можно условно разделить на две группы [6]. Первая группа – требования собственно к свойствам, которые определяют эксплуатационную способность материала в реакторных условиях. Вторая группа – требования к сохранению исходных свойств при длительных выдержках в реакторных условиях на возможно более близком уровне к первоначально заданному. Эта группа требований напрямую определяет долговечность конструкции и связана с термическими и радиационными процессами при эксплуатации.

В стационарном режиме эксплуатации оболочки ТВЭЛа испытывает следующие нагрузки: перепад между внешним давлением теплоносителя и внутренним давлением смеси газов под оболочкой, термические напряжения от теплового потока теплоносителя,

термические напряжения от взаимодействия распухающего сердечника с оболочкой. Коэффициент теплового расширения топлива больше коэффициента теплового расширения материала оболочки ТВЭЛа, что также приводит к возникновению термических напряжений при переходных режимах эксплуатации реактора. Внутренние напряжения в оболочке ТВЭЛа способствуют образованию поверхностных дефектов в виде трещин, вздутий и, как следствие, отклонению от геометрических размеров. Для исключения усталостных форм разрушения пластичность материала должна соответствовать деформациям, которые развиваются в процессе нагружения конструкции [7, 8].

Оболочки ТВЭЛОв работают в условиях химически агрессивной среды под напряжением. Внутренняя сторона оболочки испытывает растягивающие напряжения вследствие распухания ядерного топлива под действием газообразных и твердых осколков деления, а внешняя сторона подвергается воздействию потока коррозионной среды. Одновременное воздействие коррозионной среды и растягивающих напряжений может вызвать коррозионное растрескивание с зарождением и развитием микротрещин. Характер и скорость коррозионных процессов при взаимодействии с теплоносителем зависит не только от материала оболочки, но также от таких факторов, как скорость потока, температурные градиенты в контуре, площадь контактируемой поверхности, чистота теплоносителя по неметаллическим примесям (кислороду, углероду, азоту). При глубоких выгораниях топлива происходит физико-химическое взаимодействие продуктов деления с оболочкой ТВЭЛа. Однако основным видом коррозионного взаимодействия является растворение в теплоносителе компонентов конструкционной стали. Помимо этого, материалы чехлов ТВС и оболочек ТВЭЛОв должны обладать коррозионной стойкостью при длительном хранении отработавших ТВС в бассейнах с водой [9, 10].

Облучение твердого тела частицами высокой энергии порождает всего два типа дефектов: вакансии и межузельные атомы [11], поэтому все остальные образующиеся дефекты являются результатом их миграции и взаимодействия (пара Френкеля). В результате радиационного воздействия в материале оболочки ТВЭЛОв происходят структурные изменения, приводящие не только к резкой деградации основных механических свойств, но и к проявлению таких явлений радиационной повреждаемости, как вакансационное распухание, радиационная ползучесть, высоко- и низкотемпературное радиационное охрупчивание (ВТРО и НТРО). При этом каждый из процессов радиационной деградации и охрупчивания проявляется в определенном диапазоне флюенса и температуры. Исходная микроструктура облучаемого материала оказывает важное значение на его радиационную стойкость. Так, мартенсит с выделениями интерметаллидов слабо чувствителен к облучению, поскольку обладает хорошей системой стоков в виде границ реек и поверхности частиц [12].

Исходя из условий эксплуатации конструкционные материалы для оболочек ТВЭЛОв и чехлов ТВС должны обладать достаточной жаропрочностью, высокой пластичностью, иметь высокую термическую, радиационную и механическую стабильность, хорошую коррозионную стойкость в среде теплоносителя. Внутренняя поверхность оболочки должна иметь небольшую склонность к растрескиванию в результате коррозии под действием напряжений. При этом для уменьшения термических напряжений материал должен обладать малым различием коэффициента теплового расширения между оболочкой и топливом. Кроме того, материалы должны обладать малым сечением захвата нейтронов, способствовать высокому выгоранию топлива, быть технологичными и иметь низкую стоимость.

1.1.2. Современные высокохромистые реакторные стали

Широкий спектр требований, которые разработчики предъявляют к свойствам и характеристикам материалов для активной зоны ядерного реактора, непосредственно заставляет вводить жесткие ограничения на возможный выбор самих конструкционных материалов. Стратегия разработки новых реакторных хромистых сталей с высокой жаропрочностью включает три направления, которые основаны на оптимизации их химического состава (таблица 1, 2, 3), как основного структурного фактора:

1. Создание стали, в химическом составе которой ограничивают традиционные легирующие элементы с большой наведенной остаточной радиоактивностью (Ni, Mo, Nb), доводя их содержание до минимально возможного уровня вплоть до полного отсутствия. При этом снижение концентрации данных элементов в составе стали компенсируют повышенным содержанием Mn, W и Ta [13]. Благодаря комплексному подходу к легированию малоактивируемых сталей уровень их жаропрочности снижается незначительно и остается на приемлемом уровне, что характерно для отечественной стали ЭК-181 (RUSFER-EK-181 или 16X12B2ФTaP) и зарубежных материалов: CLAM (КНР), Eurofer 97 (Евросоюз), JLF-1 (Япония), F82H (Япония) и ORNL-9Cr2WVTa (США).
2. Получение стали с составом, обеспечивающим максимально высокую жаропрочность и необходимый уровень пластичности без учета требований к наведенной радиоактивности. Работы в данном направлении проводятся в Японии, Франции, США, Китае, Индии. При этом разработки двух последних основаны на сталях из стран, упомянутых первыми.
3. Создание стали с мелкими и химически стабильными неметаллическими включениями (НВ). Примером является дисперсно-упрочненная оксидами (ДУО) сталь, доля наноразмерных частиц Y_2O_3 (иногда с небольшим содержанием Ti) в которой не превышает

Таблица 1 – Химический состав некоторых отечественных и зарубежных хромистых сталей ферритно-марテンситного класса, применяемых и предполагаемых для использования в реакторостроении [14, 15, 16]

Сталь	Содержание элементов, масс. %													
	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	V	Nb	Ti	P	S	N	B	Другие
Ферритно-мар滕ситная структура														
Великобритания														
F1	0,15	13,0	0,47	–	0,30	0,45	–	–	–	–	–	–	–	–
FV607	0,13	11,1	0,59	0,93	0,53	0,80	0,27	–	–	–	–	–	–	–
CRM-12	0,19	11,8	0,42	0,96	0,45	0,54	0,30	–	–	–	–	–	–	–
FV448	0,10	10,7	0,64	0,64	0,38	0,86	0,16	0,30	–	–	–	–	–	–
Франция														
EM10	0,10	9,0	0,20	1,0	0,30	0,50	–	–	–	≤0,008	–	–	–	–
EM12	0,10	9,0	0,30	2,0	0,40	1,00	0,40	0,50	–	≤0,008	≤0,008	–	–	–
T91	0,10	9,0	<0,40	0,95	0,35	0,45	0,22	0,08	–	≤0,008	≤0,008	0,050	–	–
Германия														
1.4923	0,21	11,2	0,42	0,83	0,37	0,50	0,21	–	–	–	–	–	–	–
1.4914	0,14	11,3	0,70	0,50	0,45	0,35	0,30	0,25	–	–	–	0,029	0,007	–
Евросоюз														
MANET I	0,13	10,6	0,80	0,77	0,37	0,82	0,22	0,16	–	–	0,02	0,0085	0,015 Cu; 0,05 Al; 0,053 Zr	
MANET II	0,1	9,97	0,66	0,61	0,17	0,81	0,24	0,15	–	–	0,024	0,007	≤0,02 Al; 0,017 Zr	
США														
HT9	0,20	11,9	0,62	0,91	0,38	0,59	0,30	–	–	–	–	–	–	0,52 W
403	0,12	12,0	0,15	–	0,35	0,48	–	–	–	–	–	–	–	–
Япония														
PNC-FMS	0,20	11,0	0,40	0,50	–	–	0,20	0,05	–	–	–	0,05	–	–
SAVE 12	0,10	11,0	–	–	0,30	0,20	0,20	0,07	–	–	–	0,04	–	3,0 W; 3,0 Co; 0,07 Ta; 0,04 Nd
РФ														
12X12M2БФР (ЭП-450)	0,10-0,15	11,0-13,5	0,05-0,30	1,20-1,80	≤0,50	≤0,50	0,10-0,30	0,25-0,55	–	≤0,025	≤0,015	–	0,004	–
16X12MBCФБР (ЭП-823)	0,14-0,18	10,0-12,0	0,5-0,8	0,6-0,9	1,0-1,3	0,5-0,8	0,2-0,4	0,2-0,4	–	≤0,030	≤0,025	–	0,006	(0,5-0,8) W; 0,1 Ce
16X12HMB2БФР (ЧС-139)	0,18-0,20	11,0-12,5	0,5-0,8	0,4-0,6	0,2-0,3	0,5-0,8	0,2-0,3	0,2-0,3	0,003-0,3	≤0,030	≤0,025	–	0,0045	(1-1,5) W

Таблица 2 – Химический состав перспективных реакторных хромистых сталей с быстрым спадом наведенной активности [17, 18, 19, 20]

Сталь	Страна	Содержание элементов, масс. %														
		C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	W	V	Nb	Ta	B	N	Ti	Другие	
Eurofer 97	Евросоюз	0,09-0,12	8,5-9,5	<0,005	<0,005	<0,05	0,2-0,6	1,0-1,2	0,15-0,25	<0,001	0,05-0,09	<0,001	0,015-0,045	<0,01	<0,005 Cu; 0,005 Co; <0,01 Al	
JLF-1	Япония	0,10	9,0	–	–	0,05	0,45	1,95	0,2	–	0,09	–	0,02	–		
F82H	Япония	0,09	8,0	0,02	0,003	0,11	0,16	1,95	0,16	–	0,02	–	0,006	0,01	0,01 Cu; 0,005 Co; 0,003 Al	
ORNL-9Cr2WVTa	США	0,11	9,0	<0,01	0,01	0,21	0,44	2,0	0,2	–	0,06	<0,001	0,02	<0,01	0,03 Cu; 0,01 Co; 0,02 Al	
CLAM (HEAT 0912A)	КНР	0,1	8,9	–	–	0,05	0,48	1,48	0,21	–	0,12	–	–	–		
16X12B2ФTaP (ЭК-181)	РФ	0,10-0,20	10,0-12,0	<0,1	<0,01	0,3-0,5	0,5-0,8	1,0-2,0	0,2-1,0	<0,01	0,1-0,2	0,003-0,006	0,02-0,15	0,03-0,3	(0,05-0,2) Zr; <0,1 Cu; <0,01 Co	

Таблица 3 – Химический состав некоторых дисперсно-упрочняемых жаропрочных хромистых сталей [21, 22, 23, 24]

Элемент	Содержание элементов, масс. %														
	Сталь	T3	Eurofer 97	MB18A	Mm15	12Y1	12YWT	14YWT	DT2203YO5	J05	ЭП-450	MA957	MA956	ODM751	F20
C	0,13	0,11	0,13	0,14	0,045	0,05	–	–	0,05	0,12	0,03	0,03	0,05	0,045	0,01
Mn	<0,01	0,47	0,04	<0,01	0,04	0,6	–	–	0,33	0,7	0,09	0,06	–	0,27	0,11
P	0,002		<0,005	<0,005	<0,001	0,019				0,018	0,007	0,008			<0,002
S	0,003		0,003	0,003	0,002	0,005					0,006	0,005			0,0021
Si	<0,005		0,05	<0,005	0,03	0,18			0,27	0,04	0,05			0,27	0,04
Ni	0,01	–	0,02	0,01	0,24	0,27	–	–	0,16	0,09	0,13	0,11	–	0,27	0,01
Cr	8,75	8,9	9,04	9,02	12,85	12,58	14	13	13,65	13,5	13,7	21,7	16,5	17,45	18,92
Mo	–	–	–	–	0,03	0,02	–	1,5	0,0014	1,88	0,3	<0,05	1,5	0,0025	0,01
V	–	0,2	–	–	0,007	0,002				0,21	–	–	–	–	–
Ti	0,21	–	0,2	0,2	0,003	0,35	0,4	2,2	0,3		0,98	0,33	0,6	0,31	0,45
Co	–	–	–	–	0,005	0,02					–	0,03			0,01
Cu	–	–	–	–	0,01	0,02					–	–	–	–	0,01
Al	–	–	–	–	0,007	–	–	–			0,03	5,77	4,5		5,1
B	–	–	–	–	0,004	–	3,0	–	1,17	0,004	0,0009	–			<0,0003
W	1,93	1,1	1,93	1,99	<0,01	2,44	3,0	–			–	–	–	0,95	0,04
Zr	–	–	–	–	0,003	–					–	–	–		<0,01
N	0,012		0,012	0,006	0,017	0,014					0,044	0,029			0,028
O					0,15	0,16			0,06		0,21	0,21			0,25
Y					0,2	0,16			0,26		0,28	0,38			0,37
Y ₂ O ₃	0,34	0,3	0,36	0,36	0,25	0,25	0,3	0,5	0,3	0,25	0,25	0,5	0,5	0,19	0,5

0,03, а также сталь, упрочненная частицами нитридов благодаря легированию азотом. Для этих сталей критическим фактором является изменение дисперсной структуры при облучении нейтронами, когда происходит растворение оксидов с катастрофическим охрупчиванием матрицы [25], либо диффузия азота из стали во внешнюю среду при длительных температурных выдержках [26]. В последнее время разрабатываются опытные стали, в которых упрочнение при длительных термических выдержках достигается благодаря выделению или фаз Лавеса, или Z-фазы в виде дисперсных частиц, равномерно распределенных в объеме матрицы материала. Также перспективными с точки зрения стабильности структуры являются стали, в химическом составе которых присутствует бор, что связано с образованием фазы $Me_{23}(C, B)_6$, замедляющей коагуляцию карбидов $Me_{23}C_6$ при старении.

1.1.3. Стали дисперсно-упрочненные оксидами

Основным ограничением для применения радиационностойких ферритно-мартенситных сталей в атомной промышленности является их пониженное, по сравнению со сталью аустенитного класса, сопротивление ползучести при температурах выше 650 °C. В то же время ферритно-мартенситные стали, имеющие ОЦК кристаллическую решетку, подвержены распуханию в значительной степени меньше, чем ГЦК стали аустенитного класса. Поэтому в последние годы весьма пристальное внимание уделяют сталью дисперсно-упрочненным оксидами, имеющим по аналогии с зарубежным названием oxide dispersion strengthened (ODS) steel также аббревиатуру ДУО стали. Данные стали рассматриваются в качестве перспективных материалов с рабочей температурой использования от 650 °C и выше для оболочек ТВЭЛов реакторов на быстрых нейтронах и возможного их применения для первой стенки термоядерных реакторов [27].

Однако, несмотря на многочисленные исследования и разработки в этой области в странах, имеющих развитую инфраструктуру атомной энергетики (США, Япония, Китай, Россия, Франция и др.), широкого распространения ДУО стали пока не получили. В настоящее время существует всего несколько промышленных ДУО сталей, имеющих ограниченное применение по своим функциональным характеристикам и поэтому постоянно модернизирующихся и подвергающихся модификации: MA956 (International Nickel Company (INCO), США), PM 2000 (Special Metals Corporation, США и Metallwerk Plansee GmbH, Германия), ODM751 (Dour Metal S.A., Бельгия). Большинство разрабатываемых ДУО сталей являются экспериментальными, наиболее известные из которых 12Y1 (Sumitomo Metal Industries Ltd., Япония), 12YWT и 14YWT (Kobe Special Tube Co. Ltd., Япония). В России

также разработан ряд ДУО ферритно-мартенситных сталей для ядерных реакторов на быстрых нейтронах, в основном на основе стали ЭП-450 (12Х12М2БФР), которая используется в качестве штатного материала тепловыделяющих сборок реактора БН-600. В таблице 3 представлены обобщенные данные по химическим составам промышленных и некоторых экспериментальных ДУО сталей [21-24].

В зависимости от содержания хрома, как главного легирующего элемента, ДУО стали можно разделить на три основных класса: 7-9 %, 10,5-13 % и 14-19 %. Стали, принадлежащие к двум последним классам (12 Cr-ДУО и 20 Cr-ДУО) имеют пониженное содержание углерода по сравнению со сталью на основе 7-9 % хрома. Объемная доля упрочняющей дисперсной фазы Y_2O_3 во всех сталях в среднем составляет 0,2-0,5 %.

Медленное распространение ДУО сталей в атомной промышленности связано с неоднородностью в структуре этих сталей и, как следствие, наличием анизотропии в механических свойствах. Основной причиной структурной неоднородности оболочек ТВЭЛОв из ДУО сталей является их технология изготовления [14]. На первом этапе методом порошковой металлургии, который включает механическое легирование исходных порошков в шаровой мельнице, запрессовку, дегазацию и спекание, получают промежуточную заготовку в виде полого стержня длиной 180 мм с внутренним и внешним диаметром 12 мм и 18 мм. Спекание порошков производят одним из следующих способов: горячей экструзией, горячей прокаткой или горячим изостатическим прессованием. Во время спекания происходит выделение частиц Y_2O_3 диаметром 2-4 нм, которые резко увеличивают жаропрочность стали, при этом они термически стабильны и не растворяются в матрице до 1200 °С и выше [28]. На втором этапе производства полая заготовка подвергается многократной процедуре холодной прокатки с последующей термообработкой. Термическая обработка проводится при 1100 °С и выше для получения рекристаллизованной структуры, что приводит к снятию анизотропии. На заключительном этапе осуществляется визуальный и ультразвуковой контроль, а также проверка химического состава, механических свойств и геометрических размеров готового изделия. В итоге получают оболочку ТВЭЛа в виде полого стержня длиной 1850 мм и внешним диаметром 8,5 мм с толщиной стенки 1,0 мм.

Измельчение и смешение исходных порошков стальной матрицы и оксида Y_2O_3 в шаровой мельнице приводит к получению структуры с мелким зерном и высокой плотностью дислокаций в полученных порошках. Спекание порошков методами горячей экструзии, горячей прокаткой или горячим изостатическим прессованием формирует микроструктуру с отчетливой текстурой в виде ультрамелких зерен (< 1 мкм в поперечном сечении), вытянутых в направлении деформации [29]. Такая текстура, созданная при холодной пластической деформации, приводит к анизотропии механических свойств,

особенно предела длительной прочности. Так, для ДУО стали с 12 % хрома предел длительной прочности в продольном направлении в три раза ниже, чем в поперечном [30].

Получение гомогенной структуры и устранение анизотропии является первоочередной задачей, которую пытаются решить одним из следующих способов или их комплексным сочетанием:

- легированием различными элементами;
- улучшением технологии процесса производства путем варьирования и корректировки производственных параметров, таких как время помола, концентрация порошка Y_2O_3 в стальной матрице, температурные режимы термической обработки и др.;
- применением различных видов термомеханической обработки.

В настоящее время большинство разрабатываемых ДУО сталей легируют вольфрамом вместо молибдена и применяют частицы Y_2O_3 с пониженным содержанием титана по сравнению с предыдущими модификациями этих сталей. В ДУО сталях концентрация титана, иттрия и избыточного кислорода имеет важное значение на размер и распределение оксидных частиц. Так, добавка титана значительно уменьшает диаметр оксидных частиц с 10 нм до 3 нм [27]. Также проводились исследования по измельчению зерна конечной структуры путем введения алюминия и ниобия в химический состав, однако полностью устранить анизотропию не удалось [31].

Для стали 14YWT было установлено, что уменьшение температуры конца экструзии с 1175 °С до 850 °С изменяет морфологию упрочняющей фазы с частиц Y_2O_3 диаметром 20 нм на выделения с основой Y, Ti, O размером до 4 нм. Плотность распределения таких мелкодисперсных частиц на границах зерен составляет $7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, а в объеме зерен – $3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, при этом диаметр частиц на границах зерен немного больше, чем внутри зерна: 2,8 нм и 2,4 нм, соответственно [32].

Другим эффективным методом уменьшения анизотропии является термомеханическая обработка, позволяющая изменить зеренную структуру путем протекания процессов деформации, фазовых превращений и рекристаллизации [29].

Химический состав 9Cr-ДУО сталей (9-11 % Cr), а также оптимизация параметров термомеханической обработки этих сталей позволяет получить равноосную структуру путем протекания γ - α (аустенитно-мартенситного) превращения при охлаждении с температуры аустенизации (1050 °С). В результате протекания данного фазового превращения удается получить структуру, состоящую из равноосных зерен мартенсита отпуска и δ -феррита.

Для уменьшения анизотропии в 12Cr-ДУО сталях в качестве завершающей термической обработки после холодной прокатки применяют отжиг, во время которого идет процесс рекристаллизации. Причем для предотвращения преждевременной

рекристаллизации, которая подавляет дальнейшую рекристаллизацию при заключительной термической обработке и способствует появлению последующей анизотропии механических свойств в готовом изделии, применяют двухступенчатый отжиг ($1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин + $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин, охл. на воздухе) во время промежуточной термической обработки. Такая обработка приводит к почти полностью рекристаллизованной структуре ферритной матрицы [33].

Сравнение ДУО сталей с мартенситной и ферритной структурой после термомеханической обработки показало, что последние характеризуются более высокой жаростойкостью и сопротивлением термической ползучести, в результате чего их температурная область применения может достигать $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Основным недостатком ферритных ДУО сталей, содержащих 12-16 % хрома, является их анизотропия механических свойств и относительно низкая трещиностойкость. Мартенситные ДУО стали с содержанием хрома на уровне 9 % обладают почти изотропными свойствами и, как следствие, достаточно хорошими показателями при испытаниях на растяжение и трещиностойкость. Однако характеристики длительной прочности для этих сталей значительно ниже, чем для высокохромистых ДУО сталей. Максимальная рабочая температура мартенситных ДУО сталей ограничена диапазоном $650\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом их жаростойкие свойства имеют довольно низкий уровень [34].

Главным преимуществом ДУО сталей перед обычными немодифицированными хромистыми сталью является их более высокие показатели сопротивления ползучести при повышенных температурах, что объясняется наличием частиц Y_2O_3 с возможным содержанием титана. Большая плотность ультрамелкодисперсных частиц Y_2O_3 , которые почти равномерно распределены в матрице металла и по границам зерен [32], увеличивает прочность границ и тела зерна путем торможения движущихся дислокаций и замедления диффузии. При этом важным фактором является их стабильность при повышенных температурах длительное время.

Наличие частиц Y_2O_3 по границам зерен также в некоторой степени уменьшает отрицательное влияние мелкого зерна на жаропрочность, поскольку эффективно тормозит диффузию и скольжение границ зерен при высоких температурах, тем самым обеспечивая упрочняющий эффект в области границ зерен [35, 36]. В результате этого мелкозернистая сталь может проявлять лучшее сопротивление ползучести, чем сталь с крупным зерном даже при гомологической температуре $T/T_{\text{пл}} = 0,6$. Однако с последующим увеличением температуры выше определенного уровня (для стали 14YWT это $950\text{ }^{\circ}\text{C}$) эффект упрочнения от частиц Y_2O_3 становится настолько незначительным, что области вдоль границ зерен становятся менее прочными, чем тело зерна, в результате чего стали с мелким зерном снова показывают более низкие значения сопротивления ползучести, чем стали с крупным зерном.

Основным критическим фактором, определяющим возможное применение ДУО сталей в атомной промышленности, является поведение дисперсной структуры в условиях облучения различными элементарными частицами или ионами. Большое количество исследований в этой области показывает, что частицы Y_2O_3 являются стабильными при облучении. Однако более детальные исследования, проведенные в последние годы, выявили различные противоречащие несоответствия с данным суждением. Так, на стали 9 Cr-ДУО ферритного класса было обнаружено, что после облучения дозой 150 сна тяжелыми ионами при температуре 500-700 °C средний размер частиц Y_2O_3 уменьшился с 11,7 нм до 4,9 нм, а их плотность распределения наоборот увеличилась с $3,4 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ до $1,6 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ по сравнению с необлученным материалом [37]. Такое повышение плотности частиц Y_2O_3 , как следует ожидать, должно положительно повлиять на характеристики жаропрочности, в том числе и на сопротивление ползучести. В то же время при воздействии облучения могут происходить существенные изменения структуры и состава упрочняющих оксидных частиц Y_2O_3 , что приводит к их последующему растворению [38, 39] или переходу из кристаллического состояния в аморфное [40, 41].

Недавние исследования также показали, что ультрамелкодисперсные частицы Y_2O_3 , являясь естественными стоками для точечных дефектов, эффективно захватывают атомы гелия и вакансии. При этом высокая плотность частиц Y_2O_3 способствует увеличению количества свободных поверхностей, равномерно распределенных в объеме стали, тем самым ускоряя зарождение газовых пузырьков и предотвращая рост пор [42, 43]. Все это приводит к тому, что точечные дефекты в гораздо меньшем количестве образуют собственные стоки путем скопления в группы с последующим образованием пор и газовых пузырьков. Таким образом, наличие оксидных частиц Y_2O_3 способствует увеличению устойчивости стали, особенно с ферритно-мартенситной структурой, к радиационному распуханию (свеллингу). Так, степень распухания ферритной ДУО стали МА957, облученной дозой 100 сна при 550 °C, не превышает 0,5 % [44].

В условиях облучения ДУО стали по сравнению с их аналогами без оксидной фазы Y_2O_3 также обладают более высокой устойчивостью к радиационному упрочнению, которое почти всегда сопровождается существенным снижением кинетики пластической деформации, т.е. явлением радиационного охрупчивания. Уменьшение характеристик пластичности (вязкости разрушения и относительного удлинения) ДУО сталей проявляется в определенном диапазоне температуры и флюенса в различной степени и в отдельных случаях может не превышать 1 % для относительного удлинения [45-47]. При этом важным параметром, обеспечивающим дополнительное повышение устойчивости ДУО сталей к радиационному упрочнению, является структура с мелким зерном.

В процессе облучения ДУО сталей при температурах выше 500 °C возможно формирование по границам зерен частиц фазы Лавеса на основе вольфрама, что, по всей видимости, является результатом термического воздействия, а не радиационного. Выпадение фазы Лавеса при облучении способствует повышению характеристик прочности, при этом не вызывая охрупчивания стали [48].

Влияние частиц Y_2O_3 на сопротивление ползучести в условиях облучения не столь существенно как при термическом воздействии [42]. Основной вклад в сопротивление радиационной ползучести вносит исходная комбинация структурно-фазовых составляющих облучаемого материала. Так, для ферритной ДУО стали MA957 в зависимости от напряжения и дозы облучения значение скорости радиационной ползучести составило $(0,8-0,25) \cdot 10^{-6}$ (МПа·сна) $^{-1}$, что несколько ниже, чем для сталей со структурой отпущеного мартенсита, и значительно меньше, чем для аустенитных нержавеющих сталей [49]. В условиях облучения скорость установившейся ползучести остается неизменной до определенной температуры, после достижения которой происходит существенное ускорение процессов ползучести. Для стали PM2000 увеличение температуры в диапазоне 400-500 °C приводит к повышению скорости радиационной ползучести в три раза – с $4 \cdot 10^{-6}$ (МПа·сна) $^{-1}$ до $11 \cdot 10^{-6}$ (МПа·сна) $^{-1}$ [50, 42].

1.1.4. Металлургические аспекты легирования

Основным параметром, определяющим жаропрочные характеристики стали, является ее химический состав. Варьирование содержания легирующих элементов даже в незначительных пределах оказывает решающую роль на ее исходное структурное состояние, структурные и фазовые превращения, а также на кинетику, последовательность и температурные интервалы их образования.

В зависимости от количественного соотношения ферритостабилизирующих (Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, Ta, Si, Al) и аустенитостабилизирующих (C, N, Mn, Ni, Co, Cu) элементов в стали, расширяющих и сужающих соответственно область существования α -фазы, изменяется ее диаграмма состояния. На рисунках 1а и 1б представлены диаграммы состояния сталей в зависимости от содержания хрома и углерода [51, 52].

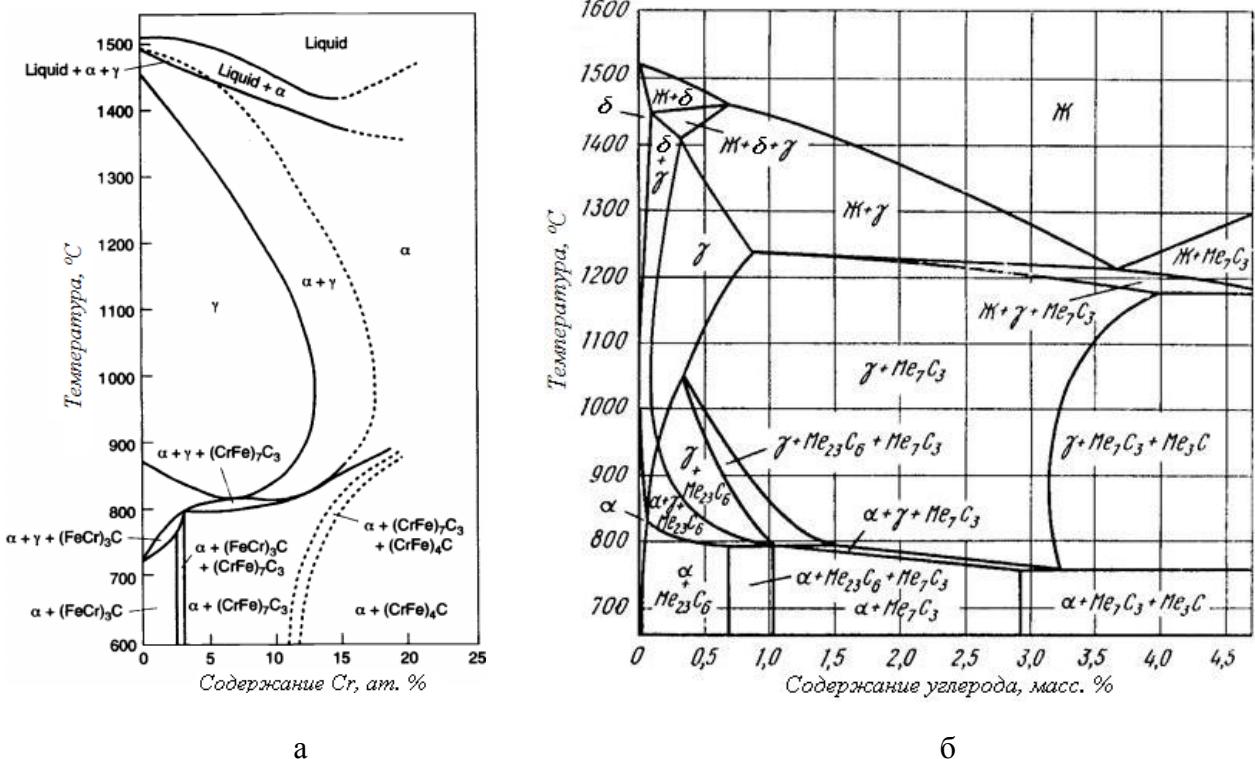
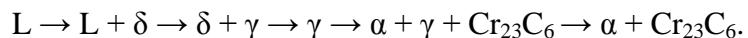


Рисунок 1 – Политермические разрезы диаграммы состояния системы Fe–C–Cr при постоянном содержании углерода в количестве 0,1 % (а) и хрома в количестве 12 % (б)

Согласно приведенным диаграммам в 12 %-ных нелегированных хромистых сталях с постоянным содержанием углерода в пределах 0,1-0,2 % при охлаждении из жидкого состояния до 600 оС образование фаз происходит в следующей последовательности:



На первой стадии охлаждения из жидкой фазы происходит выкристаллизация δ-феррита, который является высокотемпературной аллотропической модификацией α-железа. Затем выделившаяся фаза претерпевает полное либо частичное превращение в γ-фазу (аустенит). При последующем охлаждении из аустенита частично выделяется структурно свободный феррит, который принято называть α-ферритом. В 12 %-ных хромистых сталях после полного охлаждения до комнатной температуры в структуре присутствует мартенсит, α-феррит, δ-феррит и карбиды в разном количественном соотношении. В то же время в сталях с 6 % хрома после охлаждения в структуре наблюдается только мартенсит и карбиды.

Зарождение α-феррита происходит на межфазных границах участков δ-феррита и аустенита. Дальнейший диффузионный рост α-феррита идет за счет уменьшения количества

участков аустенита. При этом образующиеся участки α -феррита остаются свободными от карбидов, а выделение частиц карбидов при охлаждении происходит преимущественно по границам δ -феррита. Такое распределение карбидной фазы указывает на то, что содержание углерода в δ -феррите, выделяющегося из расплава, значительно больше, чем в α -феррите, образующегося при превращении аустенита [53]. Кроме существующей разницы в химическом составе δ - и α -феррита, в остальном эти две ферритные фазы идентичны: они имеют одинаковую твердость на уровне 200 HV_{0,1}, а их кристаллографическая структура представляет собой ОЦК решетку [54].

Количество структурно свободного δ -феррита определяется скоростью охлаждения. Малые скорости охлаждения способствуют уменьшению количества δ -феррита и его полному превращению в аустенит. При больших скоростях охлаждения превращение δ -феррита в аустенит не успевает произойти.

Возможное присутствие в высокохромистых сталях δ -феррита при комнатной температуре объясняется легированием элементами, способствующими $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению и, в частности, повышенным содержанием хрома. В результате легирования снижается минимальная температура устойчивости δ -феррита и, как следствие замедляется его распад в аустенит. Однако значительное количество ферритостабилизирующих элементов в стали способствует образованию δ -феррита при 1500 °С и может привести к появлению в структуре избыточного количества δ - и α -фазы, а также не возможности протекания $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения. В результате этого сталь может перейти в другой структурный класс, например в полностью ферритный при большом количестве ферритостабилизирующих элементов или ферритно-аустенитный при большом содержании никеля. Качественная характеристика относительного влияния отдельных ферритостабилизирующих элементов на свойства стали приведена в таблице 4 [55]. При этом следует учитывать, что такое влияние зависит не только от сочетания легирующих элементов и их количества, но и от содержания углерода, как основного аустенитостабилизирующего элемента.

Таблица 4 – Сравнительная интенсивность ферритостабилизирующего действия отдельных легирующих элементов по отношению к хрому в хромистых сталях

Легирующий элемент	Cr	Al	V	Ti	Si	Nb	Mo	W
Относительное легирующее действие элементов	1	12	11	7,2	5,2	4,5	4,2	2,1

Образование ферритной фазы можно избежать путем стабилизации аустенитной фазы, для чего необходимо уменьшать количество ферритостабилизирующих элементов в

химическом составе стали. В то же время для компенсации влияния ферритостабилизирующих элементов необходимо также увеличивать содержание аустенитостабилизирующих элементов. Таким образом, для получения требуемой структуры стали, например полностью аустенитной при 1500 °С и полностью мартенситной после закалки (нормализации), следует соблюдать баланс между α - и γ -стабилизирующими элементами. С помощью данных, представленных в таблице 5, можно проводить предварительную оценку относительного изменения количества δ -феррита в структуре стали в зависимости от легирования [56]. В качестве наиболее дешевого аустенитостабилизирующего элемента мог бы служить углерод, однако его повышенное содержание (более 0,2 %) приводит к ухудшению коррозионной стойкости, свариваемости и вязкости, что связано с необходимым требованием увеличения температуры нагрева под закалку для растворения карбидов в результате чего происходит рост аустенитного зерна.

Таблица 5 – Относительное изменение содержания δ -феррита, образующегося при введении одного процента легирующего элемента в сталь с 0,1 % С и 12 % Cr

Элемент	Al	V	Ti	Cr	Nb	Si	Mo	Mn	Cu	Co	Ni	C	N
δ -феррит	+54	+18	+14	+14	+12	+6	+5	-6	-7	-7	-20	-210	-220

Как видно из таблиц 4 и 5, структурное состояние стали определяется не только количественным содержанием легирующих элементов, но и их сочетанием. Для прогнозирования структуры стали по ее химическому составу используют диаграмму Шеффлера [57], в которой влияние каждого легирующего элемента приводится к влиянию хрома и никеля с соответствующим коэффициентом пропорциональности. В частности, в работах [58, 59] эквивалентное содержание хрома и никеля с учетом дополнительных легирующих элементов предлагается рассчитывать по следующим формулам:

$$Ni_{\text{экв}} (\text{масс. \%}) = (\% \text{ Ni}) + (\% \text{ Co}) + 0,5(\% \text{ Mn}) + 0,3(\% \text{ Cu}) + 30(\% \text{ C}) + 25(\% \text{ N}) \quad (1)$$

$$Cr_{\text{экв}} (\text{масс. \%}) = (\% \text{ Cr}) + 2(\% \text{ Si}) + 1,5(\% \text{ Mo}) + 5(\% \text{ V}) + 1,75(\% \text{ Nb}) + 0,75(\% \text{ W}) + 1,5(\% \text{ Ti}) + 5,5(\% \text{ Al}) + 1,2(\% \text{ Ta}) + 1,2(\% \text{ Hf}) + 1,0(\% \text{ Ce}) + 0,8(\% \text{ Zr}) + 1,2(\% \text{ Ge}) \quad (2)$$

На рисунке 2 представлена диаграмма Шеффлера, показывающая распределение сталей с 9 и 12 % хрома по структурным классам в зависимости от легирования [60]. При этом сопоставление структуры, полученной методом расчета и в ходе эксперимента, показало достаточно хорошее совпадение. Видно, что даже незначительное варьирование

концентрации легирующих элементов переводит сталь в другой структурно-фазовый класс. Особенно это хорошо заметно вблизи границ, разделяющих фазы: некоторые из сталей полностью мартенситные, другие имеют многофазную структуру, состоящую из мартенсита, δ -феррита и (или) аустенита, с различным их количественным содержанием.

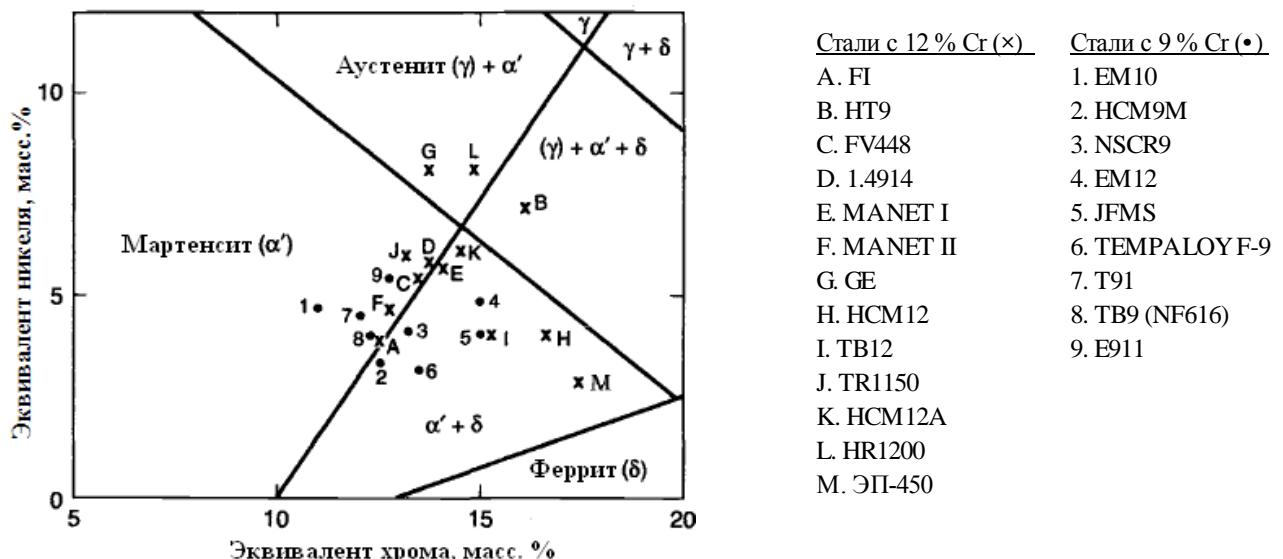


Рисунок 2 – Структурная диаграмма Шеффлера, на которой отмечены положения некоторых высокохромистых сталей в зависимости от их химического состава

Однако по диаграмме Шеффлера структурный класс стали можно определять лишь с некоторым приближением и весьма условно, особенно вблизи границ с другими фазами. Неточность диаграммы состояния заключается в том, что формулы для расчета эквивалентов Cr и Ni не учитывают ряд факторов, влияющих на структуру и превращения сталей [61]. Так, в этих формулах не учитывается химическая ликвация, а также тот факт, что часть легирующих элементов, процентное содержание которых входит в формулы расчета, образуют различные соединения второй фазы. К тому же разделение легирующих элементов на аналоги хрома (т.е. увеличивающим количество δ -феррита и понижающим температуру мартенситного превращения) и никеля (т.е. уменьшающим содержание δ -феррита и также понижающим температуру мартенситного превращения) в действительности неправильно, поскольку некоторые элементы по своему влиянию на структуру сталей и температуру мартенситного превращения не похожи ни на хром, ни на никель и рассматриваться в диаграмме Шеффлера не могут. Например, кобальт и алюминий являются единственными элементами, повышающими температуру мартенситного превращения, при этом кобальт существенно подавляет образование δ -феррита, а алюминий обладает даже более выраженным ферритостабилизирующим действием, чем хром. Влияние титана на структуру

также неоднозначно: находясь в связке с углеродом, он совершенно противоположен титану в твердом растворе.

Химический состав стали необходимо подбирать таким образом, чтобы учитывать не только возможное влияние на структуру, но также и на температурные интервалы структурно-фазовых превращений. Так, любой из легирующих элементов, за исключением кобальта, вводимый в сталь для предотвращения образования δ -феррита, понижает температурный интервал мартенситного превращения [62] и, как следствие, создает условия для существования остаточного аустенита, что является нежелательным, поскольку приводит к снижению прочности стали в результате формоизменения при его превращении. Отсюда следует, что химический состав стали должен обеспечивать температуру начала мартенситного превращения M_h выше комнатной. Влияние отдельных легирующих элементов на снижение температуры M_h в сталях с 12 % хрома показано в таблице 6 [63].

Таблица 6 – Относительное снижение температуры начала мартенситного превращения M_h при введении одного процента легирующего элемента в сталь с 12 % хрома

Легирующий элемент	C	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Si
Снижение M_h ($^{\circ}$ C) на 1 масс. % легирующего элемента	-474	-33	-17	-17	-21	-11	-11

Как показывают данные в таблице 6, легирование стали углеродом и марганцем нежелательно, в то же время возможно использование никеля, который весьма эффективно уменьшает количество δ -феррита, не слишком сильно снижая температуру M_h . Присутствие кобальта также возможно, поскольку он снижает содержание δ -феррита и одновременно с этим несколько повышает температуру M_h . Основным критерием пригодности легирующего элемента является по возможности большая величина отношения уменьшения содержания δ -феррита к уменьшению температуры M_h на 1 % (по массе) содержания элемента.

В зависимости от содержания отдельных легирующих элементов в стали (масс. %) влияние общего химического состава на температуру начала мартенситного превращения M_h можно приблизенно оценить с помощью следующей формулы [64]:

$$M_h = 635 - 474[(\% C) + 0,86(\% N) - 0,15(\% Nb + \% Zr) - 0,066(\% Ta + \% Hf)] - [17(\% Cr) + 33(\% Mn) + 21(\% Mo) + 17(\% Ni) + 39(\% V) + 11(\% W)] \quad (3)$$

Для большинства сталей с 8-14 % хрома температуры начала и конца мартенситного превращения (M_h и M_k) находятся в диапазоне 250-300 $^{\circ}$ C и 80-190 $^{\circ}$ C, соответственно.

Однако некоторые малоактивируемые 12 %-ные хромистые стали имеют более высокие температуры положения мартенситных точек: $M_h \leq 450$ °C и $M_k \leq 260$ °C [65].

Положение критических точек фазовых превращений также существенным образом определяется уровнем легирования стали. Влияние легирующих элементов на температуру A_{c1} , характеризующую начало протекания $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения при нагреве, приведено в таблице 7 [63].

Таблица 7 – Относительное изменение температуры A_{c1} при введении одного процента легирующего элемента в сталь с 12 % хрома

Легирующий элемент	Ni	Mn	Co	Si	Al	Mo	V
Изменение A_{c1} (°C) на 1 масс. % легирующего элемента	-30	-25	-5	25	30	25	50

Как видно из таблицы 7, такие элементы, как медь, марганец и в особенности никель, снижают температуру A_{c1} и тем самым способствуют ограничению верхнего предела температуры отпуска, при котором еще не происходит превращения феррита в аустенит, приводящего к образованию остаточного аустенита или неотпущеного мартенсита. Для предотвращения образования аустенита в результате обратного превращения при отпуске на 700 °C концентрацию никеля в стали следует ограничивать на уровне ≤ 2 %. Для компенсации влияния никеля в сталь вводят молибден и ванадий, повышающие температуру A_{c1} . Содержание хрома и ванадия на уровне 11 % и 2-3 % соответственно также способствует повышению положения критической точки A_{c1} .

Значения температур начала и конца протекания $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения при нагреве (A_{c1} и A_{c3}) для 12 %-ных хромистых сталей со стандартным набором легирующих элементов и их малоактивируемых аналогов находятся в интервале 760-850 °C и 870-960 °C, соответственно [65, 66]. При этом для малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей положение критических точек A_{c1} и A_{c3} практически не зависит от распределения структурно-фазовых составляющих и определяется в подавляющей степени их химическим составом.

1.1.5. Влияние легирующих элементов на структуру и свойства

Усложнение химического состава 12 %-ных хромистых сталей в результате одновременного введения нескольких дополнительных легирующих элементов в оптимальных количествах позволило значительно повысить их механические свойства, особенно по жаропрочности. При этом часто для получения требуемой структуры и свойств стали легирование производят элементами, оказывающими совершенно противоположное

действие. Несмотря на то, что комплексное легирование значительно эффективнее, чем эквивалентное легирование одним элементом, но в гораздо большем количестве, необходимо качественно изучить влияние каждого отдельного легирующего элемента на свойства стали. Такая задача является довольно сложной и нетривиальной, поскольку степень влияния каждого легирующего элемента зависит от его взаимодействия с другими элементами и определяется типом образуемого твердого раствора, различием атомных радиусов, межатомными силами связи и электронной структурой. Основными механизмами воздействия легирующих элементов на структуру и свойства стали являются их влияние на положение α и γ областей, а также при выделении из твердого раствора образование упрочняющих фаз различных типов.

Углерод и азот

Углерод и азот относятся к аустенитостабилизирующим элементам и обладают весьма низкой растворимостью в феррите. Расширяя γ -область и способствуя образованию термически устойчивых карбидов, нитридов и карбонитридов, эти два элемента положительно влияют на увеличение прочности. Повышенное содержание углерода приводит к более интенсивному перераспределению легирующих элементов между твердым раствором и карбидной фазой при длительных температурных выдержках, что способствует снижению характеристик жаропрочности. Также повышенная концентрация углерода и азота отрицательно сказывается на пластичности и вязкости. Поэтому содержание углерода в 12 %-ных хромистых сталях ограничивают на относительно низком уровне порядка 0,14-0,20 % [67]. В зависимости от содержания углерода сталь с 12-14 % хрома может принадлежать к разным структурным классам – от чисто ферритного до полностью мартенситного.

Влияние азота как легирующего элемента достаточно противоречивое. С одной стороны, он является эффективным γ -стабилизатором и уменьшает количество δ -феррита, с другой стороны, он способствует снижению критических температур A_{c1} и M_a [68]. Максимальное количество азота, которое удается удержать в процессе плавки в твердом растворе, для низколегированных сталей с 12 % хрома составляет $\sim 0,1$ % [69]. Такие элементы, как V, Nb, Cr, Ta, Mn, имеющие повышенное сродство к азоту, увеличивают его растворимость в расплавах железа, в отличие от C, Si, Ni, Co, Cu. Азот в количестве 0,06 % оказывает положительное влияние на длительную прочность стали 12 % Cr-Mo-W-V-Nb [67]. При этом жаропрочность стали с увеличением содержания азота уменьшается.

Легирование стали сильными карбидо- и нитридообразующими элементами (V, Nb, Ta, Ti) способствует формированию упрочняющих частиц MeX (где X = C или N), обычно имеющих гранецентрированную решетку типа NaCl.

Хром

Хром сильный ферритостабилизирующий элемент, сужающий область γ -железа. При этом легирование хромом увеличивает устойчивость аустенита, что способствует протеканию мартенситного превращения даже на воздухе при охлаждении сталей из γ -области, а также понижению температурного интервала превращения до 200-100 °С в стали с 12 % хрома. Превращение аустенита в этих сталях при непрерывном охлаждении с любой скоростью начинается с выделения феррита. При содержании хрома 10-12 % структура стали независимо от режимов термической обработки будет двухфазной с разным соотношением феррита и мартенсита.

Повышенное содержание хрома более 12-13 % приводит к скачкообразному увеличению коррозионной стойкости, что обуславливает его широкое использование в сталях, предназначенных для работы при высоких температурах. 12 %-ные хромистые стали без легирующих присадок не склонны к хрупкому разрушению при нагревах, но обладают сравнительно невысокими характеристиками жаропрочности [1]. Влияние хрома на сопротивление ползучести описывается сложной и немонотонной зависимостью, максимум которой достигается при 1 %, а минимум – при 7 %. Дальнейшее увеличение содержания хрома до 12 % сопровождается незначительным повышением сопротивления ползучести, что связано с изменением типа карбидной фазы. В процессе отпуска метастабильный тригональный карбид Cr_7C_3 , наличие которого характерно для сталей с высоким содержанием углерода и хрома, постепенно заменяется устойчивым кубическим карбидом Cr_{23}C_6 . При этом частицы Cr_{23}C_6 , средний размер которых после отпуска составляет порядка 100 нм, преимущественно выделяются по границам бывших аустенитных зерен, мартенситных блоков и пластин [70]. Содержание в стали хрома на уровне 12 % также способствует образованию Z-фазы, снижающей сопротивление ползучести [71].

Положительное влияние повышенного содержания хрома можно объяснить упрочнением стали за счет фазового наклена и дисперсионного твердения в результате образования мартенситной структуры и выделения карбидов Me_{23}C_6 , соответственно. Хром, увеличивающий параметр решетки твердого раствора, также вносит некоторый вклад в твердорастворное упрочнение. Несмотря на это, наличие одного хрома не может затормозить протекание процессов диффузии выше 550 °С, к тому же коагуляция карбидов Cr_{23}C_6 происходит достаточно быстро, что отрицательно сказывается на сопротивлении ползучести.

Вольфрам и молибден

Молибден и в большей мере вольфрам повышают температуру рекристаллизации твердого раствора, тем самым затрудняя протекание диффузионных процессов и способствуя сохранению упрочнения при повышенных температурах. Однако большое средство

молибдена к углероду способствует его перераспределению между твердым раствором и карбидной фазой под действием диффузионных процессов, что приводит к снижению кратковременной и длительной прочности, а также сопротивления ползучести. Поэтому содержание молибдена в сталях ограничено и строго регламентировано в зависимости от содержания других легирующих элементов. Наличие в стали значительного количества молибдена и вольфрама, которые относятся к ферритостабилизирующим элементам, усиливает ее склонность к образованию структурно свободного феррита, что также приводит к снижению сопротивления ползучести и длительной прочности. В то же время легирование высокохромистой стали вольфрамом эффективно повышает ее характеристики жаропрочности в результате твердорастворного упрочнения и дисперсионного твердения, даже в условиях полностью ферритной структуры [72]. Вольфрам также способствует торможению процессов коагуляции частиц $Me_{23}C_6$.

Вольфрам, обладающий повышенной тенденцией к ликвации, рекомендуется вводить в сталь вместе с молибденом [73]. В последние годы при создании малоактивируемых хромистых сталей для атомной энергетики молибден, обладающий большой наведенной остаточной радиоактивностью, заменяют на вольфрам в эквиватомном соотношении. Влияние этих элементов на структуру и свойства оказывается примерно одинаковым, что допускает почти неограниченную замену вольфрама молибденом 2 (1,5) к 1 [74].

После длительных выдержек свыше 1000 ч при 600-650 °C в сталях с 9-12 % хрома, дополнительно легированных молибденом и (или) вольфрамом, выделяются фазы Лавеса Fe_2Mo , Fe_2W и $Fe_2(Mo, W)$ [75]. Количество выделившейся фазы напрямую определяется длительностью температурной выдержки, а содержание молибдена и вольфрама в фазе – их содержанием в стали. Причем легирование молибденом и вольфрамом жаропрочных сталей специально производится на пределе растворимости этих элементов для возможного формирования фаз Лавеса при эксплуатационных нагревах. При этом основным условием образования фаз Лавеса является достаточное содержание молибдена или вольфрама в твердом растворе, что оценивается с помощью эквивалента молибдена (Mo_{eq}) по соотношению $Mo + 0,5 W$ (вес. %), которое должно быть ≥ 1 . Характерной особенностью фаз Лавеса на основе Mo является их медленное выделение из твердого раствора и последующая чрезвычайно медленная коагуляция, благодаря чему происходит дисперсионное упрочнение и стабилизация механических свойств при длительных высокотемпературных выдержках. Непродолжительные термические выдержки стали, легированной вольфрамом, приводят к выделению из твердого раствора фаз Лавеса Fe_2W , однако под действием длительного термического воздействия вольфрам способствует их ускоренной коагуляции, в результате чего происходит постепенное снижение характеристик жаропрочности. При достижении

частицами критических размеров в стали начинают образовываться микропоры, что приводит к процессам охрупчивания [76]. Термическая устойчивость фаз определяется содержанием вольфрама: Fe_2W стабильна до $1050\text{ }^{\circ}C$, а Fe_2Mo до $950\text{ }^{\circ}C$. При этом вольфрам диффундирует медленнее, чем молибден, что замедляет процесс выделения фаз Лавеса.

Ванадий, ниобий, tantal

Избыток ванадия в твердом растворе ослабляет межатомные силы связи в кристаллической решетке и не способствует повышению температуры начала рекристаллизации, к тому же ванадий сильный ферритостабилизирующий элемент, сужающий γ -область. Повышенное содержание ванадия разупрочняет твердый раствор. Однако в присутствии углерода даже незначительное количество ванадия образует термически устойчивые высокодисперсные карбиды VC , что способствует торможению протекания диффузионных процессов. Поэтому введение ванадия в сталь повышает жаропрочные свойства только в том случае, когда он находится в карбидной фазе [77]. Ванадий также обладает большим химическим сродством к азоту и образует нитриды VN и карбонитриды $V(C, N)$. Стали с ванадием, устойчивы против действия водорода, не склонны к охрупчиванию и при длительном старении их ударная вязкость почти не меняется [78].

Ниобий образует очень стабильные карбиды, для полного растворения которых необходимо нагревать сталь значительно выше температуры аустенитации. Несмотря на это, в структуре может остаться значительное количество нерастворившихся карбидов, наличие которых препятствует росту зерна во время аустенитации [79]. Данное явление используют для контроляирования размеров аустенитного зерна при нагреве перед горячей деформацией, а также при сварке. Ниобий положительно влияет на повышение сопротивления ползучести сталей с 12 % хрома [80]. В 12 %-ных хромистых сталях наиболее сильное упрочнение ниобий оказывает при выделении его в виде высокодисперсных частиц сложного карбонитрида $(Cr, Mo, W, Nb)_2(C, N)$ в процессе отпуска в интервале $500-650\text{ }^{\circ}C$ после закалки от высокой температуры. Однако данный карбонитрид метастабилен и при длительной выдержки при повышенной температуре происходит его превращение в карбид типа $Me_{23}C_6$, что несколько снижает прочность. В атомной промышленности при создании перспективных сталей ниобий как высокоактивируемый элемент заменяют tantalом.

Легирование tantalом одновременно повышает прочность и пластичность стали. Карбиды tantalа также обладают сравнительно высокой температурой растворения в аустените, задерживая рост зерна и даже способствуя его измельчению [67]. Проведенные структурные исследования на стали 9Cr2WVTa после нормализации и последующего отпуска показали, что значительная доля tantalа 75-90 % остается в твердом растворе, не образуя карбидной фазы [81].

Никель, марганец, кобальт

Никель снижает критическую скорость охлаждения аустенита и способствует образованию мартенситной структуры при комнатной температуре. Другая особенность никеля заключается в том, что он расширяет область существования γ -фазы, препятствуя выделению феррита в структуре [67]. При достаточном содержании никеля аустенит оказывается устойчивым при комнатной температуре. В сталях с 12 % хрома наиболее значительное повышение кратковременных характеристик жаропрочности наблюдается при содержании никеля от 0,2 до 1,6 % в зависимости от других легирующих элементов [82]. Однако никель оказывает отрицательное влияние на длительную прочность, что связано с ускоренной коагуляцией частиц. Никель также способствует образованию карбидов типа Me_6C , которые в меньшей степени стабилизируют субзеренную структуру, чем карбиды $Me_{23}C_6$. Кроме того, никель и марганец значительно снижают критические точки, что приближает рабочие температуры применения таких сталей к интервалу межкритических превращений. Никель повышает ударную вязкость, затрудняя рост зерна.

Марганец, как и никель, являясь γ -стабилизатором, уменьшая критическую скорость охлаждения и снижая мартенситную точку, повышает устойчивость аустенита и способствует образованию мартенситной структуры при охлаждении [83]. Введение этих элементов в сталь с 12 % хрома обусловлено их компенсирующим действием на влияние ферритостабилизирующих элементов. Марганец оказывает аналогичное влияние на структуру, хотя и более слабое, что и никель [84], легирование которым позволяет добиться полного исчезновения δ -феррита. Их примерно одинаковое влияние на структуру позволяет рассматривать замену никеля, обладающего большой наведенной остаточной радиоактивностью, на марганец.

Кобальт является одним из основных легирующих элементов, препятствующих образованию δ -феррита в сталях с 9-12 % хрома. При содержании кобальта до 50 ат. % происходит повышение точки A_{c3} , а затем наблюдается ее резкое снижение. Кобальт, как и никель, является слабым карбидообразующим элементом и находится главным образом в твердом растворе. Легирование кобальтом уменьшает силы связи в кристаллической решетке, что способствует протеканию процессов диффузии [85]. Однако есть работы опровергающие такое влияние кобальта [86]. Изучение влияния кобальта на кинетику выделения карбидов при отпуске показало, что в присутствии кобальта выделение частиц карбидов $Me_{23}C_6$ происходит при 650 °C, а в его отсутствие при 600 °C. Введение 2-3 % кобальта значительно улучшает кратковременные характеристики жаропрочности, поскольку способствует выделению интерметаллидных фаз Лавеса из твердого раствора при непродолжительных термических выдержках до 1500 ч. Однако повышенное содержание

кобальта и увеличение времени выдержки приводит к их ускоренной коагуляции (средний размер частиц составил 0,2 мкм при выдержке в течение 1600 ч при 600 °С) и последующему охрупчиванию стали. Основным преимуществом кобальта перед никелем и марганцем является то, что он не снижает критическую точку A_{c1} [67].

При разработке малоактивируемых сталей для атомной энергетики никель и кобальт – нежелательные легирующие элементы, содержание которых следует ограничивать, поскольку после воздействия нейтронного облучения их изотопы обладают медленным спадом наведенной радиоактивности [87].

Бор

Бор является поверхностно активным элементом с низкой растворимостью в ферrite, образуя твердые растворы внедрения с γ -железом. Влияние бора на свойства определяется содержанием других легирующих элементов, присутствующих в стали. Так, введение молибдена в сталь с бором увеличивает предел текучести вдвое. Микролегирование бором используют для увеличения прокаливаемости сталей, при этом с повышением содержания углерода влияние бора на прокаливаемость уменьшается [88]. Такое влияние бора объясняется тем, что атомы бора, имеющие меньшие размеры по сравнению с атомами железа, уменьшают искаженность кристаллической решетки и, следовательно, ее уровень энергии, что увеличивает время инкубационного периода образования феррита [89].

Бор находится в твердом растворе при его содержании в стали до 0,005 %, не образуя боридной фазы. Микролегирование бором в количестве 0,005-0,01 % значительно повышает длительную прочность, сопротивление ползучести и длительную пластичность, увеличивает время до разрушения. Бор, выделяясь в виде мелкодисперсной фазы Me_3B_2 с тетрагональной решеткой, препятствует передвижению дислокаций за счет образования атмосфер или сегрегаций [90]. Скопление из атомов бора вызывает поляризацию атомов железа, что увеличивает силы химического взаимодействия. Увеличение концентрации бора до 0,01 % приводит к повышению температуры начала рекристаллизации твердого раствора, что также затрудняет протекание диффузионных процессов. Однако повышенное содержание бора более 0,01 % снижает характеристики жаропрочности, что связано с выделением крупных частиц боридной фазы типа Me_2B с ромбической решеткой. Фаза Me_2B , отвечающая формуле $(W, Cr, Fe, Ni)_2B$, выделяется неравномерно в виде скоплений, имеющих строчечное расположение. Микролегирование бором в сочетании с термомеханической обработкой позволяет наиболее эффективно повышать механические свойства, что связано с перераспределением бора с границ зерен на границы блоков и субзерен при деформации.

Бор влияет на содержание, морфологию и распределение частиц карбидных фаз, увеличивая стабильность структуры. Микролегирование бором замедляет выделение

карбидов Me_{23}C_6 и способствует их выпадению при охлаждении по границам зерен. Отпуск приводит к сегрегации бора на поверхности карбидов и последующему образованию фазы $\text{Me}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, что замедляет коагуляцию карбидов Me_{23}C_6 при старении до 10000 ч [91, 92].

Азот и кислород, имеющие большое сродство к бору, связывают часть находящегося в твердом растворе бора и значительно понижают его влияние на механические свойства. Так, одновременное легирование стали высоким содержанием бора (до 0,01 %) и азота (до 0,07 %) приводит к образование крупных нитридов бора, в результате чего резко снижается ударная вязкость. Поэтому выплавка сталей, содержащих бор, требует специальной технологии, при которой используют добавки титана и алюминия для предотвращения образования нитридов бора. Содержание бора и азота в стали следует ограничивать соотношением $\text{B}/\text{N} \geq 2,6$.

Кремний

Кремний является сильным ферритостабилизирующим элементом, введение которого в сталь повышает критическую точку $\text{A}_{\text{c}3}$. Кремний также используют в качестве раскислителя при выплавке стали. Легирование кремнием существенно уменьшает подвижность углерода, поскольку из-за более сильных сил связи атомам углерода термодинамически выгоднее располагаться в окружении атомов железа, чем атомов кремния. Таким образом, кремний, затрудняя диффузию углерода к частицам карбидов, препятствует их коагуляции [82]. Отрицательное влияние кремния, снижающее структурную стабильность стали, связано с его способностью вызывать постепенное перераспределение карбидной фазы в область межзеренных границ при длительных температурных выдержках в интервале 350-500 °С. Увеличение температуры до 650 °С приводит к заметному ослаблению интенсивности данного процесса. Повышенное содержание кремния, как сильного ферритостабилизирующего элемента, усиливает склонность стали к образованию структурно свободного феррита, что также снижает характеристики жаропрочности. В 12 %-ной хромистой стали с 0,24 % Si после закалки присутствует только мартенсит, в стали с 0,8 % Si – мартенсит и 15 % δ-феррита, а в стали с 1,3 % Si – мартенсит и 60-70 % δ-феррита [67].

Введение кремния также способствует выделению из твердого раствора фаз Лавеса Fe_2W и Fe_2Mo и их дальнейшей коагуляции [93, 94]. Таким образом, кремний уменьшает растворимость вольфрама и молибдена в феррите. При этом легирование стали кремнием приводит к увеличению ее жаростойкости.

Медь

Медь, расширяя γ -область, используется в качестве элемента, эффективно предотвращающего образование δ-феррита. Однако в отличие от Ni, Mn и Co медь имеет низкую растворимость в феррите и образует выделения, которые служат центрами для последующего формирования фаз Лавеса [95]. Медь остается в твердом растворе при малых

скоростях охлаждения (до 100 °С/ч), поэтому дисперсионному упрочнению при отпуске или старении подвержены не только закаленные, но и нормализованные стали [96]. При концентрациях выше 0,5 % медь препятствует резкому снижению положения точки A_{c1} [97].

Максимальное упрочнение стали за счет дисперсионного твердения достигается при содержании меди 1,0-1,5 %; дальнейшее ее повышение не приводит к существенным изменениям. При этом легирование медью несколько снижает ударную вязкость и пластичность стали. Влияние меди на механические свойства неоднозначно – наряду с положительным эффектом на высокотемпературную прочность и сопротивление ползучести в результате ускоренного выделения фазы Лавеса на межфазной границе с частицами меди [98], отмечается ее возможное влияние на последующее укрупнение частиц выделившейся фазы Лавеса [99]. Так, сравнение двух 9 %-ных хромистых сталей Р122 и Р92 с разным содержанием меди (0,87 % и 0 %) после длительной термической выдержки при 600 °С в течение 10000 ч показало, что конечный диаметр частиц фазы Лавеса отличается в два раза и составляет 140 нм и 280 нм. При этом объемная доля фазы Лавеса в двух сталях примерно одинакова, что означает различие концентрации частиц данной фазы в восемь раз [70].

При разработке сталей с быстрым спадом наведенной радиоактивности содержание меди следует ограничивать, поскольку данный элемент образует долгоживущие изотопы с достаточно сильным γ -излучением после воздействия нейтронного облучения.

1.1.6. Термическая обработка и ее особенности

Основной целью термической обработки 9-12 %-ных хромистых сталей является получение структуры, обеспечивающей максимально достижимую для данной стали жаропрочность с сохранением характеристик пластичности на приемлемом уровне. Упрочнение в таких сталях достигается в результате двух последовательных операций термической обработки: закалки, обуславливающей мартенситное превращение, и отпуска, приводящего к дисперсионному твердению.

Характерной особенностью сталей с 9-12 % хрома является их способность закаливаться при охлаждении на воздухе даже в том случае, когда содержание углерода сравнительно невелико и составляет порядка 0,05 %. Такое поведение при охлаждении данных сталей из γ -области в изотермических условиях и при непрерывном охлаждении связано с высокой стабильностью аустенита, что приводит к существенному снижению критических скоростей охлаждения для формирования мартенситной структуры.

Устойчивость аустенита к распаду при охлаждении характеризуется изотермическими (С-образными кривыми) и более точными термокинетическими диаграммами (рис. 3).

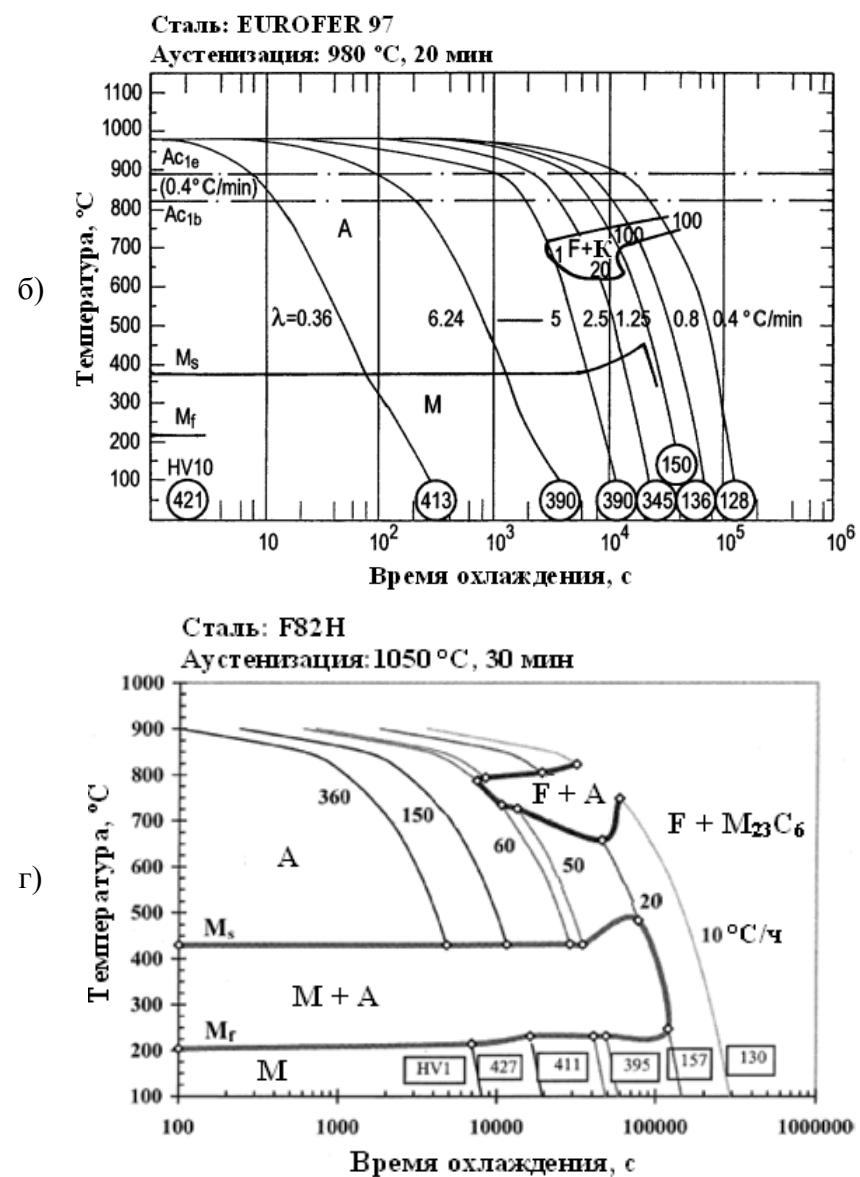
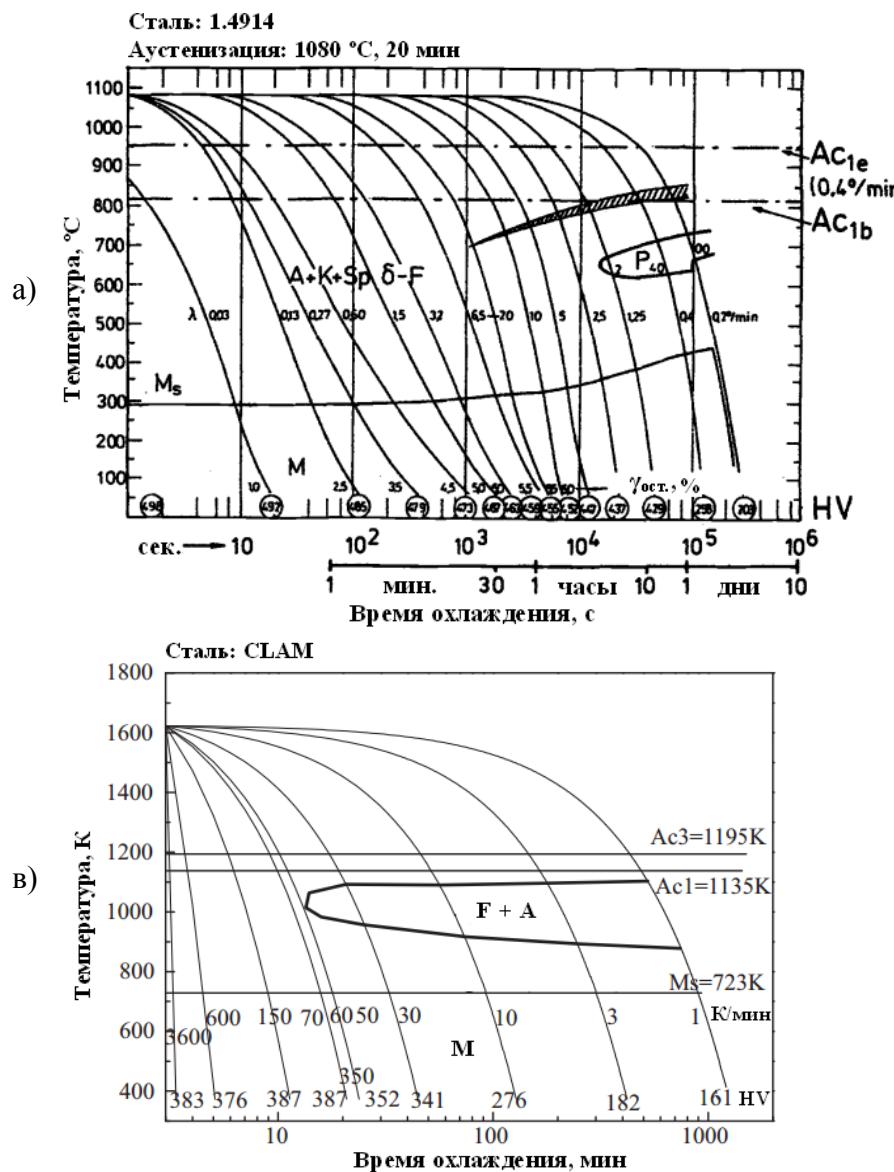


Рисунок 3 – Термокинетические диаграммы превращения аустенита при непрерывном охлаждении сталей с 12 и 9 % Cr: а – 1.4914 [100]; б – EUROFER 97 [101]; в – CLAM [102]; г – F82H [103] (где А – аустенит; К – карбиды; Sp δ-Ф – малое количество δ -феррита; М – мартенсит; Р – перлит; Ф – α -феррит; Ac_{1b} и Ac_{1e} – начало и конец превращения аустенита при нагреве; λ – скорость охлаждения в интервале 800–500 °С)

На рисунке 1 представлены примеры диаграмм превращения аустенита при непрерывном охлаждении для четырех сталей на основе 9 и 12 % хрома. Общей закономерностью является то, что в сталях с 9-12 % хрома промежуточное превращение сильно заторможено и сдвинуто в область температур мартенситного превращения, в результате чего на диаграммах рапада аустенита имеется только два вида превращений: диффузионное (перлитное), при котором происходит распад аустенита на ферритно-карбидную смесь, и бездиффузионное (мартенситное). Промежуточное (бейнитное) превращение для сталей данного химического состава отсутствует [104]. Кривые превращения аустенита для этих сталей сильно смещены по шкале времени вправо. Такое расположение кривых превращения на диаграммах означает увеличение инкубационного периода распада аустенита и, как следствие, повышение его устойчивости, в результате чего происходит снижение критической скорости закалки.

Как отмечается в работе [105] в сталях с 12 % хрома существует две разомкнутые области превращения аустенита: высокотемпературная выше 600 °C, в которой выделяется α -феррит, и низкотемпературная до 300 °C, в которой аустенит превращается в мартенсит по бездиффузионному механизму путем последовательных сдвигов в кристаллической решетке. При малых скоростях охлаждения превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ протекает только в верхней области, в результате чего образуется ферритная структура с малой плотностью дислокаций и карбидами по границам зерен. Изучение кинетики превращения аустенита в 12 %-ных хромистых сталях с разным содержанием легирующих элементов показало, что характер превращения принципиально не зависит от степени легирования.

В то же время при легировании сталей с 12 % хрома повышаются критические точки, сужается ферритная и мартенситная область превращения, при этом мартенситная область снижается к более низким температурам. Сильное влияние на интервал мартенситного превращения также оказывает температура закалки.

Уменьшение содержания хрома с 12 до 7 % приводит к тому, что превращение протекает в одной низкотемпературной области в интервале 150-350 °C. При небольших скоростях охлаждения эта область располагается в интервале 300-400 °C, а структура, получающаяся в результате такого охлаждения, ближе к структуре бейнита.

Традиционная термическая обработка (ТТО), применяемая для ферритно-мартенситных сталей с 9-12 % хрома, заключается в закалке на воздухе и последующем высокотемпературном отпуске [106, 107]. Ранее наряду с нормализацией также широко использовалась закалка в масло от тех же температур. Данная термическая обработка, по существу являющаяся улучшением, обеспечивает стабильную структуру и свойства, сохраняющиеся при длительных термических выдержках до 600 °C.

Температура нагрева 1050-1150 °С и продолжительность выдержки 20-120 мин при аустенизации с последующей закалкой варьируются в зависимости от химического состава стали. Верхняя граница температурного и временного диапазонов должна обеспечивать возможно более полное растворение частиц избыточных фаз типа карбидов и интерметаллидов, что способствует повышению жаропрочности и сопротивлению ползучести. Нижняя граница этих интервалов должна соответствовать состоянию стали, когда вся мартенситная фаза при нагревании превращается в аустенит. Исходя из этих условий температуру закалки выбирают на 30-40 °С выше A_{c3} . Если в структуре сталей присутствуют интерметаллиды, то для их полного растворения нагрев стали под закалку необходимо производить до значительно более высокой температуры порядка 1250 °С. В то же время температура аустенизации не должна быть слишком высокой, поскольку увеличивается вероятность образования δ -феррита (высокотемпературной модификации α -фазы), структура которого наследуется при охлаждении и является нежелательной при значительном количестве в стали. Повышенное содержание δ -феррита в структуре сталей с 9-12 % хрома приводит к снижению сопротивления ползучести, релаксации напряжений, уменьшает предел длительной прочности, усиливает способность стали к охрупчиванию при высокой температуре [108]. К тому же увеличение температуры нагрева под закалку значительно выше A_{c3} приводит к укрупнению бывших аустенитных зерен, что отрицательно влияет на конечную структуру стали после охлаждения.

Варьирование параметров термической обработки (температуры нагрева и скорости охлаждения) позволяет регулировать в структуре стали содержание δ -феррита, а также влиять на его форму и распределение. Наилучшими условиями для получения однородной структуры мартенсита без участков структурно свободного δ - и α -феррита или структуры с минимальным их количеством является быстрое охлаждение стали из расплава (от 1350 °С до 1100 °С) и последующее медленное охлаждение уже в твердом состоянии [67]. Увеличение скорости кристаллизации стали способствует уменьшению количества выделившегося из жидкой фазы δ -феррита. Дальнейшее медленное охлаждение также приводит к уменьшению количества δ -феррита в структуре, вплоть до его полного превращения в аустенит.

В работе [53] было показано, что стали 12 % Cr-Mo-W-V с мартенситно-ферритной структурой при медленном охлаждении со скоростью ~ 35 °С/ч с температуры кристаллизации δ -феррит в области, где в равновесии находятся две фазы δ и γ , претерпевает только частичное превращение в аустенит и, как следствие, в структуре наблюдается достаточно большое его количество. Уменьшение скорости охлаждения до ~ 7 °С/ч приводит к значительному сокращению участков структурно свободного δ -феррита. При достижении

температуры ниже A_{c3} в интервале 750-700 °C в зависимости от химического состава стали и критической скорости охлаждения возможно протекание превращения аустенита в α -феррит. Дальнейший рост α -феррита с понижением температуры происходит за счет уменьшения количества аустенита. При этом δ -феррит, выделившийся из жидкой фазы, сохраняется до комнатной температуры. Последующий нагрев стали до температур, отвечающих существованию γ -области, с дальнейшим быстрым охлаждением не приводит к сокращению количества участков δ -феррита. Наоборот при температуре выше 1150 °C происходит увеличение содержания этой фазы.

Температура нагрева, при которой осуществляется закалка или нормализация, также оказывает значительное влияние на последующее выделение специальных карбидов при отпуске стали с 9 и 12 % хрома. При низких температурах закалки (850 °C) в твердый раствор переходит незначительное количество карбидов на основе хрома, в результате чего снижение твердости несколько замедляется до температуры отпуска 500 °C. Высокие температуры закалки (1050 °C) не только позволяют получить структуру с высокой устойчивостью против снижения твердости при отпуске, но также способствуют повышению твердости в области температур отпуска 400-500 °C [109].

Для увеличения пластических свойств и ударной вязкости после проведения закалки сталь подвергают отпуску в интервале температур 650-780 °C в течение 1-3 ч. Температура отпуска должна быть ниже критической точки A_{c1} и на 100-150 °C выше рабочей температуры, при которой будет проходить эксплуатация изделия в атомном реакторе. При этом для достижения наилучшего сочетания вязкости и пластичности при заданном уровне прочности отпуск следует проводить при возможно более высокой температуре. В процессе высокотемпературного отпуска происходит выделение и распределение дисперсных частиц различных упрочняющих фаз, что способствует стабилизации структуры сталей, т.е. обеспечивает неизменность их механических свойств во время длительной эксплуатации при повышенных температурах. Однако в результате высокотемпературного отпуска происходит не только повышение пластичности, ударной вязкости и стабильности структуры, но и снижение прочностных свойств при кратковременных испытаниях на растяжение.

Для повышения необходимого комплекса свойств и получения стабильной структуры наряду с отпуском, который подразумевает кратковременный нагрев при сравнительно высоких температурах, также применяют старение, при котором нагрев протекает в течение длительного времени в интервале рабочих температур. Для жаропрочных хромистых сталей температура отпуска обычно выше температуры старения на 120-150 °C, что позволяет обеспечить более стабильную структуру.

Следует сказать, что нагрев и последующая выдержка закаленной стали в области, где протекает $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение, приводит к формированию не только аустенита, но и феррита. При этом чем ближе температура выдержки к температуре конца $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения, тем больше его образуется. Формирование феррита происходит на основе зерен с пониженным содержанием углерода и связано с процессом его диффузионного перераспределения в результате термической активации и растворения карбидов типа $Me_{23}C_6$. Охлаждение до комнатной температуры приводит к повторному превращению аустенита в мартенсит и сохранению образовавшейся ферритной фазы [110].

Благоприятное влияние на микроструктуру стали оказывает применение ступенчатых режимов термической обработки (СТО), при которых между закалкой и отпуском (при 720 °C) проводятся промежуточные отжиги при более низких температурах (500 и 600 °C) [111]. Оптимальное время выдержки при двух последовательных отжигах не должно превышать 1 ч. Результатом данной термической обработки по сравнению с традиционной является увеличение дисперсности и плотности распределения наночастиц кубического карбонитрида ванадия $V(C, N)$, наличие которых в стали способствует увеличению ее высокотемпературной прочности. Так, средний размер частиц становится в два раза меньше, чем при ТТО, и не превышает 5 нм. Повышение прочностных характеристик стали в результате применения СТО можно объяснить тем, что выделение упрочняющих частиц $V(C, N)$ происходит в менее термодинамически равновесных условиях, что приводит к уменьшению критического размера зародышей, т.е. увеличению вероятности образования ассоциатов критического размера, и, как следствие, к увеличению плотности и дисперсности уже образовавшихся частиц второй фазы.

Кроме традиционной и ступенчатой термической обработки (ТТО и СТО) для 9-12 %-ных хромистых сталей с ферритно-мартенситной структурой предлагается применять термомеханическую обработку (ТМО), в результате которой происходит значительное упрочнение мартенсита [112, 113]. Режим ТМО включает нормализацию из аустенитной области, охлаждение на воздухе до температуры деформирования, горячую деформацию метастабильного аустенита на 25 % в течение 10 мин с последующим охлаждением в воде и заключительный отпуск. Также наряду с горячей деформацией применяют теплую деформацию, температура которой должна быть выше температуры начала мартенситного превращения. При этом температурный интервал следует подбирать с таким расчетом, чтобы за время деформирования исключить распад аустенита диффузионным методом, при котором аустенит превращается в ферритно-карбидную смесь. К тому же температура деформирования не должна приводить к разупрочнению в результате протекания процессов возврата и рекристаллизации [114].

Деформирование стали в аустенитной области способствует измельчению зерен аустенита, приводит к увеличению количества субграниц и повышению плотности дислокаций. Деформация увеличивает скорость диффузионных процессов и, в частности, скорость образования карбидов при отпуске. Значительное увеличение дефектов структуры, как предпочтительных мест зарождения, способствует выделению более дисперсных частиц упрочняющих фаз, что приводит к увеличению прочностных характеристик стали. Однако повышенная плотность дислокаций, полученная в результате деформации, приводит не только к снижению барьера зарождения и, как следствие, критических размеров зародышей новой фазы, но также способствует увеличению скорости дальнейшего роста выделившихся частиц за счет ускорения диффузионных процессов вблизи дислокаций.

Кроме того, ускоренное выделение упрочняющих частиц при деформировании и их большее количество в структуре приводит к более существенному обеднению матрицы стали хромом и углеродом, в результате чего происходит замедление последующих процессов образования и выделения новых частиц. Так, в образцах, отпущенных под напряжением, по сравнению с образцами с обычным отпуском превращение $\text{Cr}_7\text{C}_6 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, для протекания которого необходима определенная степень насыщения хромом частиц Cr_7C_6 , осуществляется с меньшей скоростью из-за уменьшения притока атомов хрома к уже выделившимся карбидам Cr_7C_6 [115]. Увеличение степени деформации способствует выделению частиц карбидной фазы, но только до определенного значения.

Как отмечается в работе [112], в результате термомеханической обработки удается получить частицы типа MeX , средний размер которых в четыре раза меньше (7-8 нм), а плотность распределения в объеме в три раза больше ($5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$), по сравнению с теми же частицами после традиционной термической обработки. Однако в работе [113] отмечается, что средний размер частиц MeX и Me_{23}C_6 после ТТО и ТМО не изменяется и составляет 18 нм и 106 нм. Также термомеханическая обработка способствует измельчению мартенситной структуры – ширина пластин мартенсита уменьшается с 330 нм до 215 нм.

1.1.7. Микроструктура высокохромистых ферритно-мартенситных сталей в зависимости от режимов термической обработки

В зависимости от содержания легирующих элементов в химическом составе, а также от параметров термической обработки (температуры нагрева под закалку или нормализацию, скорости последующего охлаждения) 9-12 %-ные хромистые стали по структурно-фазовому состоянию могут принадлежать к разным классам: мартенситному, ферритно-мартенситному и ферритному. Стали ферритного класса характеризуются отсутствием фазового

превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ при нагреве, поэтому при закалке эти стали не упрочняются. Разделение сталей по структурному классу условно, поскольку даже в полностью мартенситных сталях может содержаться незначительное (до 5 об. %) количество выделений α -фазы (δ -феррита). Стали с 9-12 % Cr обладают оптимальными свойствами по жаропрочности и пластичности в том случае, когда количество δ -феррита в структуре не превышает 10-15 % [116, 117].

Термическая обработка жаропрочных ферритно-мартенситных и мартенситных сталей с 9-12 % Cr, проведенная по стандартным режимам (нормализация и последующий отпуск), формирует микроструктуру, состоящую из отдельных зерен мартенсита отпуска и δ -феррита в разном количественном соотношении (рис. 4а). Средний размер бывшего зерна аустенита зависит от температуры нормализации и составляет от 15 мкм для 1050 °C до 25 мкм для 1080-1100 °C. Сформировавшийся после нормализации мартенсит представляет собой раздробленные в пределах бывших аустенитных зерен отдельные колонии, внутри которых формируются рейки шириной около 0,2-0,3 мкм с разориентировкой 1-2°. При этом мартенситная структура характеризуется достаточно высокой плотностью дислокаций ($\rho \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$). В отдельных случаях после нормализации по границам мартенситных пластин и реек может наблюдаться небольшое количество остаточного аустенита в виде тонких (ширина $\leq 40) прослоек. Так, в зависимости от скорости охлаждения (λ) в интервале 800-500 °C с температуры аустенизации в структуре стали 1.4914 процентная доля остаточного аустенита повышается с увеличением скорости охлаждения и находится в пределах от 1 % (при $\lambda = 0,03 \text{ }^{\circ}\text{C/мин}$) до 6 % (при $\lambda = 10 \text{ }^{\circ}\text{C/мин}$) (рис. 3а). В процессе отпуска остаточный аустенит может распадаться на ферритно-карбидную смесь или претерпевать превращение в мартенсит при охлаждении с температуры отпуска.$

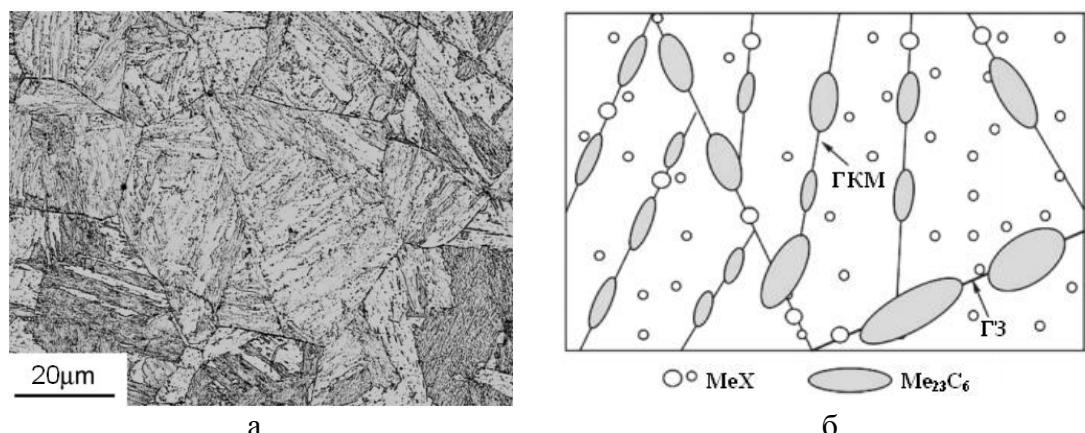


Рисунок 4 – Типичная микроструктура (а) и ее схематичное изображение (б) для мартенситной Fe-12Cr-0.1C стали после традиционной термической обработки: нормализации и последующего отпуска
(условные обозначения: ГЗ – граница зерна, ГКМ – граница кристалла мартенсита)

Кроме того, во время нормализации по границам зерен и мартенситных кристаллов из пересыщенного твердого раствора формируются мелкодисперсные частицы $Me_{23}C_6$ ($Me = Cr, Mn, Fe$) и MeX ($Me = V, Nb, Ta; X = C, N$) (см. рис. 4б) размером 60-200 нм и 20-80 нм соответственно, наличие которых в стали приводит к ее упрочнению [118, 119]. Выделения типа MeX , располагающиеся на дислокациях, равномерно распределены по объему мартенситных реек, а их средняя объемная плотность составляет 10^{15} см^{-3} .

При увеличении температуры нагрева под закалку наблюдается рост аустенитных зерен и, как следствие, увеличение размеров пакетов мартенсита. Кроме температуры нормализации сильное влияние на размер зерна аустенита оказывает наличие в структуре дисперсных упрочняющих частиц, которые препятствуют протеканию процессов миграции границ зерен. Так, последовательное повышение температуры нормализации 980 °C, 1050 °C и 1200 °C для двух мартенситных сталей NS3 и NS2 (тип 9CrWVTaN), отличающихся объемной долей частиц TaN , приводит к увеличению среднего размера зерна мартенсита в несколько раз: 15 мкм, 50 мкм, 60 мкм для стали NS3 и 25 мкм, 80 мкм, 200 мкм для стали NS2 [120]. В работе [121] было показано, что продолжительность выдержки до 4 ч при температуре аустенизации 1050 °C не приводит к заметному увеличению размеров аустенитных зерен в стали типа 12CrMoV. Полное растворение карбидных и карбонитридных частиц (в основном $Nb(C, N)$) происходит после 4 ч выдержки при 1050 °C, в результате чего наблюдается резкое укрупнение зерна аустенита.

Отпуск закаленной стали в температурном интервале 650-780 °C в течение 1-3 ч не приводит к качественному изменению структурно-фазового состава. Размеры зерен и субзерен ферритно-мартенситной структуры остаются прежними. Мартенсит отпуска сохраняет ориентировку мартенсита закалки и карбидную фазу [21].

При отпуске частично протекают процессы возврата дислокационной структуры: средняя ширина кристаллов мартенсита возрастает с 310 нм до 400 нм [122]. Плотность дислокаций в мартенсите после отпуска снижается до уровня $(3-4) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [123, 124], распределение дислокаций в объеме становится более равномерным. Отпуск также способствует снижению искажений кристаллической решетки твердого раствора, связанных с образованием мартенситной структуры.

В процессе отпуска при температуре ниже 600 °C и продолжительности выдержки в несколько часов происходит интенсивное выделение метастабильных карбидов Me_2C , Me_3C и Me_7C_3 , наличие которых характерно для начальной стадии распада пересыщенного твердого раствора на основе хрома. Так, в стали ЭК-181 после часового отпуска при 600 °C объемная доля частиц $Me_{23}C_6$ и MeX по сравнению с закаленным состоянием изменяется незначительно, однако наблюдается заметное увеличение плотности частиц карбида

цементитного типа Me_3C ($(Fe, Cr)_3C$). Эти частицы имеют неравноосную форму и выделяются в форме пластинок или игл с поперечным размером 30 нм и длиной 50-500 нм и располагаются преимущественно внутри мартенситных пластин и реек вблизи сильно разориентированных границ или на этих границах [125, 126].

Повышение температуры отпуска до 650 °С и более способствует увеличению плотности и объемной доли стабильных карбидов $Me_{23}C_6$, при этом метастабильных карбидов цементитного типа Me_3C в таком состоянии не наблюдается. При температуре отпуска 650 °С объемная доля наноразмерных частиц MeX по сравнению с закаленным состоянием увеличивается незначительно. Однако повышение температуры отпуска до 720 °С приводит к значительно более высоким показателям объемной доли частиц MeX по сравнению с состоянием после закалки и отпусков при более низких температурах [127].

В структуре стали фаза $Me_{23}C_6$ выделяются в виде относительно крупных (до 100 нм) неравноосных частиц как по границам бывшего аустенитного зерна, так и внутри мартенситных кристаллов и часто характеризуются строчечным расположением. Частицы MeX распределены в матрице твердого раствора более равномерно и однородно, хотя их преимущественным местом зарождения также являются границы зерен и дислокации внутри мартенситных кристаллов. Карбонитриды MeX характеризуются правильной сферической формой, а их средний размер не превышает 10 нм [128, 122].

1.1.8. Эволюция микроструктуры и фазового состава в процессе ползучести

В процессе длительной эксплуатации в условиях ползучести стали претерпевают структурные изменения, которые характеризуются обеднением твердого раствора легирующими элементами в результате выделения из него других фаз и изменением фазового состава уже существующих структурных составляющих в виде частиц. Процесс распада твердого раствора в 12 %-ных хромистых сталях растянут во времени, поскольку выделение вторичных фаз происходит в строго определенной последовательности. На начальном этапе старения из мартенсита выделяются мелкодисперсные стабильные частицы $Me_{23}C_6$ и MeX , с увеличением термической выдержки происходит их постепенная коагуляция и последующее растворение с образованием на их основе частиц типа MeC и фазы Лавеса, формирование которых упрочняет матрицу стали, а также отрицательно влияющей Z-фазы [129]. Такое последовательное развитие процессов фазовых превращений обеспечивает высокую жаропрочность стали вначале за счет твердорастворного упрочнения, а затем дисперсионного твердения. Выделения, образующиеся в процессе ползучести, оказывают наиболее эффективное влияние, если они зарождаются на дислокациях.

Даже при малых напряжениях в условиях ползучести наряду с накоплением в структуре стали изменений, связанных с коагуляцией частиц вторичных фаз, также происходит перераспределение дислокаций и изменение их плотности. Деформация приводит к дроблению зерен мартенсита образующимися дислокационными границами и полосами сдвига, в результате чего увеличивается количество границ мартенситных пакетов и блоков. Постепенно дислокационная структура отпущеного мартенсита трансформируется в субзеренную, что способствует разупрочнению стали [130].

В процессе ползучести происходит некоторое увеличение размера субзерен и уменьшение плотности дислокаций, которые не были связаны в субграницы. Уменьшение плотности несвязанных дислокаций в результате их блокировки субграницами и рост субзерен, который обратно пропорционален напряжению и скорости деформации, сопровождается увеличением разориентировки между субзернами. В целом механизм образования субструктур при ползучести связан с процессом полигонизации, что подтверждается формированием субзерен в полосах деформации, представляющими собой области локального изгиба кристаллической решетки [131].

Одновременно со структурными изменениями при ползучести протекают процессы, развитие которых приводит к микроповреждаемости стали. В последствии в результате слияния образующихся несплошностей происходит окончательное разрушение.

1.1.9. Образование новых фаз в результате распада пересыщенных твердых растворов

Важным структурным параметром, определяющим жаропрочность 9-12 %-ных хромистых сталей, является выделение определенных упрочняющих фаз в виде мелкодисперсных частиц при термическом воздействии. Эффективность действия таких частиц объясняется их способностью блокировать движение дислокаций, тем самым препятствуя развитию сдвиговых процессов при пластической деформации. При этом для обеспечения наиболее высоких характеристик по жаропрочности выделившиеся частицы второй фазы должны обладать достаточной термической стабильностью и сохранять когерентность по отношению к матрице при длительном воздействии повышенных температур. Кроме того, степень дисперсионного упрочнения зависит не только от индивидуальных свойств самих частиц, но также и от их количества, размера и распределения в объеме.

В зависимости от характера легирования в хромистых сталях возможно образование большого числа вторичных фаз с различным стехиометрическим составом, большинство из которых метастабильны и служат основой для возникновения более стабильных фаз.

Основными метастабильными фазами, которые при определенных температурно-временных условиях могут наблюдаться в хромистых сталях являются Me_7C_3 и Me_2X . Кроме того существуют достаточно стабильные фазы, наличие которых не является практически значимым из-за их незначительного содержания в стали: η -карбид со структурой типа Me_6C , карбид ванадия V_4C_3 и χ -фаза на основе Fe-Cr-Mo-C. Основными вторичными фазами, обладающими стабильностью и, как следствие, наиболее часто встречающимися в сталях с 9-12 % хрома, являются Me_{23}C_6 , MeX , фаза Лавеса и Z-фаза [60, 55]. При этом существует общая температурно-временная закономерность их образования:



Рассмотрим более подробно основные характеристики и свойства этих стабильных фаз.

Me_{23}C_6

Карбиды данного типа, растворяясь в себе большое количество легирующих элементов, могут иметь переменный состав на основе хрома: $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{W}, \text{V})_{23}\text{C}_6$. Структура таких карбидов представляет собой ГЦК решетку с параметром 1,057-1,068 нм.

Выделение фазы Me_{23}C_6 в процессе высокого отпуска (выше 650 °C) происходит по следующей схеме: при низких температурах начинает образовываться карбид цементитного типа $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$, который с повышением температуры постепенно обогащаясь хромом, последовательно претерпевает превращение сначала в тригональный карбид $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, а затем в наиболее устойчивый кубический карбид Me_{23}C_6 [67]. Такое превращение, при котором зарождение нового карбида происходит на основе уже существующего, получило название *in situ* («на месте»). Образование карбидов Me_7C_3 и Me_{23}C_6 также может происходить непосредственно из твердого раствора, при этом определяющим фактором является температура и время выдержки. Кроме того, карбиды Me_7C_3 и Me_{23}C_6 имеют строго ограниченные области существования по концентрациям: в сталях с 7-9 % Cr после высокого отпуска наблюдаются преимущественно частицы Me_7C_3 , а в сталях с 12 % Cr – фаза Me_{23}C_6 .

В процессе отпуска карбиды Me_{23}C_6 выделяются в виде достаточно крупных неравноосных частиц (30-60 нм в ширину и 60-300 нм в длину) как по границам бывшего аустенитного зерна, так и по ламелям мартенсита, часто образуя вдоль них вытянутые цепочки [128]. Также существует другая морфология фазы Me_{23}C_6 , частицы которой характеризуются равноосной формой с диаметром 80 нм.

Дисперсные карбидные частицы Me_{23}C_6 , размер которых не превышает 200 нм, являются эффективными барьерами для движения дислокаций. Однако в процессе длительного термического воздействия происходит их достаточно быстрая коагуляция, что

отрицательно влияет на жаропрочность стали. В то же время карбиды $Me_{23}C_6$ обладают лучшей термической стабильностью, чем частицы фазы Лавеса и Z-фазы, уступая только карбонитридам типа MeX [132]. Так, увеличение времени выдержки с 1100 ч до 3000 ч при температуре 600 °C приводит к изменению размера равноосных частиц $Me_{23}C_6$ с 90 нм до 110 нм и до 130 нм при 650 °C.

Для замедления процессов коагуляции карбидов $Me_{23}C_6$ в сталь добавляют бор, который осаждается на поверхности частиц с образованием фазы $Me_{23}(C, B)_6$ [91, 92]. Легирование стали кобальтом в количестве 10 масс. % также способствует повышению стабильности карбидных частиц: после термической выдержки в течение 30000 ч при температурах 600 °C и 650 °C диаметр частиц для обычной стали составил 120 нм и 260 нм, а для стали с кобальтом – 90 нм и 200 нм, т.е. уменьшился [133].

MeX

Образование фазы MeX (где $X = C, N$) происходит только в том случае, когда сталь легирована сильными карбидо- и (или) нитридообразующими элементами, такими как V, Nb, Ta, Ti. Частицы MeX обладают гранецентрированной решеткой типа $NaCl$ с определенным параметром в зависимости от образующего легирующего элемента. При этом параметр решетки часто имеет промежуточное значение, что указывает на существование твердого раствора между различными карбонитридами и, как следствие, возможность образования их комплексных соединений.

Карбонитриды MeX зарождаются в процессе отпуска на дефектах структуры (дислокациях) и по границам мартенситных пластин и реек в виде мелкодисперсных частиц размером 10-40 нм [60]. Большая плотность частиц MeX и их высокая термическая стабильность обеспечивают хорошие показатели сопротивления ползучести. Так, после длительных выдержек в течение 100000 ч при температуре 600 °C не наблюдалось каких-либо существенных изменений размеров и химического состава частиц MeX [134].

Фаза Лавеса

В сталях с 9-12 % хрома, дополнительно легированных молибденом и (или) вольфрамом, возможно образование фаз Лавеса Fe_2W , Fe_2Mo или $(Fe, Cr)_2(W, Mo)$. Данная фаза представляет собой интерметаллидное соединение состава A_2B и имеет ГПУ решетку с параметрами: $a = 0,474$ нм и $b = 0,773$ нм. Частицы фазы Лавеса также могут содержать некоторое количество кремния и фосфора [135].

Развитие фазы Лавеса с течением времени характеризуется чередой последовательных стадий, на первой из которых происходит образование зародышей и их последующее формирование в частицы, на второй – спонтанный рост объемной доли выделившихся частиц до определенного предела, при достижении которого начинается третья стадия –

коагуляция. Зарождение частиц фазы Лавеса происходит по границам бывшего зерна аустенита и вдоль мартенситных пластин и реек преимущественно в тех местах, где расположены частицы $Me_{23}C_6$, т.е. является гетерогенным [136]. Лимитирующими факторами, определяющими выделение фазы Лавеса, являются время выдержки и температура. Так, образование фазы Лавеса при 760 °C почти не требует времени выдержки и начинается после короткого инкубационного периода порядка 2000 с, однако объемное содержание фазы при данной температуре не превышает 0,05 % даже после отпуска в течение 90 мин. В то же время в условиях проведения испытаний на ползучесть при 600 °C для выделения фазы Лавеса требуется около 140 ч выдержки, после чего ее объемная доля резко возрастает, достигая своего максимума в 1,6 % при достижении 8334 ч [137]. Видно, что степень насыщения стали фазой Лавеса уменьшается с ростом температуры: при 600 °C равновесное содержание интерметаллидных частиц в объеме составляет 1,6 %, а при 760 °C – 0,6 %.

Выделение частиц фазы Лавеса и последующее увеличение их объемной доли занимает достаточно длительное время, что является благоприятным фактором для дисперсионного упрочнения. Однако более длительные термические выдержки приводят к инициализации процесса коагуляции частиц, скорость протекания которого в значительной степени зависит от соотношения легирующих элементов. Так, повышенное содержание в стали молибдена и вольфрама, которые являются образующими элементами фазы Лавеса, увеличивает скорость укрупнения частиц данной фазы. Кобальт также способствует протеканию процессов коагуляции: в хромистой стали с кобальтом средний размер частиц после 1600 ч выдержки при 600 °C составил 200 нм, а в стали без кобальта – всего 130 нм причем за время 25000 ч при той же температуре [138]. Уменьшение содержания кремния в стали приводит к увеличению инкубационного периода появления фазы Лавеса [136].

В любом случае вне зависимости от легирования фаза Лавеса обладает значительно более низкой термической стабильностью по сравнению с фазой $Me_{23}C_6$. Следует также учитывать, что выделение фазы Лавеса способствует перераспределению молибдена и вольфрама между твердым раствором и образующимися частицами, тем самым уменьшая эффект от твердорастворного упрочнения этими элементами. Кроме того частицы фазы Лавеса, размер которых превышает 130 нм, способствуют переходу стали из вязкого состояния в хрупкое, в результате чего происходит разрушение [139].

Z-фаза

При длительных термических выдержках свыше 1000 ч в интервале температур 650-800 °C в 9-12 %-ных хромистых сталях с определенным сочетанием легирующих элементов из твердого раствора выделяется Z-фаза, имеющая стехиометрическую формулу $CrXN$ (где X = Nb, V, Ta). Частицы $CrNbN$ и $CrTaN$ имеют тетрагональную решетку с

периодом 0,304 нм, а частицы CrVN, Cr(V, Nb)N и Cr₂(V, Nb)₂N₂ – кубическую решетку с периодом 0,286 нм. При этом температура растворения Cr(V, Nb)N и CrVN близка к 800 °C, в то время как для Z-фазы на основе ниобия и тантала она составляет 1200-1250 °C [140]. Таким образом, наиболее термически устойчивой нитридной фазой в сталях с 9-12% хрома можно считать Z-фазу со стехиометрическим составом CrNbN и CrTa₂N.

Содержание хрома в стали оказывает сильное влияние на кинетику образования Z-фазы: в сталях с 12 % хрома Z-фаза выделяется значительно быстрее, чем в сталях с 9 % хрома. При этом даже в высокохромистых сталях наименьшее время, необходимое для образования Z-фазы, составляет свыше 1000 ч и наблюдается при 650 °C [141], а для сталей с 9 % хрома только выдержка в 100000 ч при той же температуре может привести к ее появлению. Зарождение Z-фазы происходит на частицах MeX преимущественно по границам бывшего зерна аустенита и вдоль мартенситных пластин и реек. Механизм образования Z-фазы контролируется диффузией хрома из твердого раствора к частицам типа MeX, в результате чего происходит их полное растворение с последующей трансформацией в выделения Z-фазы [142]. Образовавшиеся частицы Z-фазы быстро коагулируют, однако несмотря на это наряду с крупными частицами всегда присутствуют только что появившиеся. Наличие такой размерной неоднородности подтверждает, что процесс образования частиц Z-фазы является медленным и непрерывным во времени.

Легирующие элементы, которые не входят в стехиометрический состав Z-фазы, также оказывают влияние на кинетику ее образования. Так, углерод связывает хром в карбиды Cr₂₃C₆, уменьшая его содержание в твердом растворе и осложняя процесс образования Z-фазы. В то же время кобальт, уменьшая растворимость хрома в феррите, способствует выделению частиц Z-фазы.

Z-фаза отрицательно влияет на сопротивление ползучести жаропрочных сталей с 12 % хрома, поскольку ее образование приводит к частичному или полному исчезновению упрочняющих частиц типа MeX. К тому же быстрая коагуляция частиц Z-фазы рассматривается как основная причина преждевременной потери характеристик прочности сталей с 12 % хрома после относительно непродолжительных термических выдержек менее 15000 ч [141]. В то же время при более низких температурах на уровне 550 °C образование частиц Z-фазы не оказывает значительного влияния на сопротивление ползучести до 50000 ч.

При разработке композиций для сталей с содержанием хрома выше 10 % следует обязательно учитывать образование Z-фазы, наличие которой напрямую влияет на термическую стабильность структуры. При этом содержание азота, который также как и хром способствует ускоренному образованию Z-фазы, следует строго ограничивать на уровне 0,05 % [143].

1.2. Механизмы жаропрочности

1.2.1. Механизмы деформирования при ползучести

Кривые ползучести

Ползучесть в общем случае может иметь три стадии и описываться кривой, которая представляет собой зависимость деформации от времени при постоянных температуре и приложенном напряжении (рис. 5).

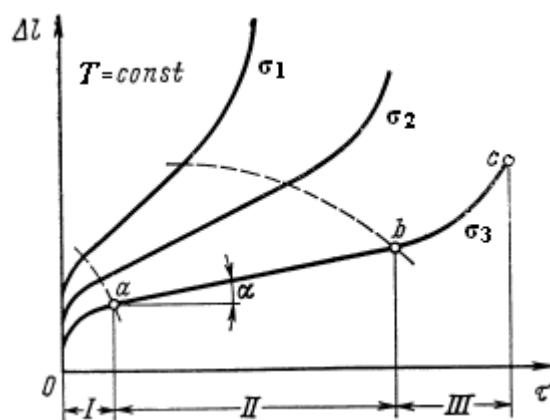


Рисунок 5 – Первичные кривые ползучести при разном уровне нагрузки ($\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$) и одинаковой температуре

Первая стадия ползучести характеризуется скоростью деформации, постепенно уменьшающейся во времени, и называется неустановившейся ползучестью. Уменьшение скорости ползучести является результатом деформационного упрочнения (наклепа). При этом соотношение между деформацией и временем имеет степенную зависимость.

Вторая стадия имеет практически постоянную скорость ползучести, которая графически определяется как тангенс угла наклона касательной к данному участку кривой, и называется квазиравномерной или установившейся ползучестью. Часто скорость установившейся ползучести принимают равной минимальной скорости ползучести. На этой стадии существует динамическое равновесие между такими процессами, как наклеп и возврат, которые определяются разными элементарными актами – деформирования и разрушения, соответственно.

Третья стадия, так называемая ускоренная ползучесть, характеризуется тем, что скорость деформации возрастает с течением времени и процесс заканчивается разрушением. На этой стадии ползучести преобладают процессы возврата. При этом деформация обычно описывается или степенной, или экспоненциальной зависимостью от времени.

Скорость ползучести $\dot{\epsilon}$ как функция времени τ может быть описана следующей зависимостью:

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \tau^{-n}, \quad (4)$$

где A – постоянная, зависящая от температуры и напряжения; n – показатель обычно в виде положительной дроби ($n = 1$ при низкой температуре ($T/T_{pl} < 0,4$), а при высокой температуре $n = 2/3$) [144].

Зависимость скорости ползучести от напряжения

Длительность каждой стадии в зависимости от материала определяется, прежде всего, температурой и напряжением. Уменьшение напряжения или снижение температуры испытания удлиняет стадию установившейся ползучести и отдаляет третью стадию, предшествующую разрушению. Повышение напряжения при постоянной температуре увеличивает как начальную деформацию, так и скорость ползучести (рис. 5). Соотношение между напряжением и скоростью установившейся ползучести описывается следующими уравнениями в зависимости от уровня приложенной нагрузки, которая остается постоянной в процессе всего испытания:

$$\dot{\epsilon} = B \cdot \sigma^n, \quad (5)$$

$$\dot{\epsilon} = B' \cdot \exp(\beta \cdot \sigma)^n, \quad (6)$$

где B , B' , β , n – постоянные для данного материала величины, зависящие от температуры. Так, при повышении температуры коэффициент B увеличивается, а показатель n уменьшается. При этом уравнение (1) выполняется при низком уровне напряжений (до 200 MN/m^2), а (2) – при высоком [145]. Диаграмма «напряжение – скорость установившейся ползучести» при низких напряжениях аппроксимируется прямой линией.

Зависимость скорости ползучести от температуры

Ползучесть является термически активируемым процессом. В общем случае повышение температуры испытания при постоянном напряжении вызывает увеличение скорости ползучести на каждой из трех стадий при одинаковых значениях начальной деформации, что связано с более интенсивным нарастанием пластической деформации. В зависимости от гомологической температуры T/T_{pl} и уровня приложенных напряжений механизмы накопления пластической деформации можно разделить на четыре группы, области которых показаны на рисунке 6 [146].

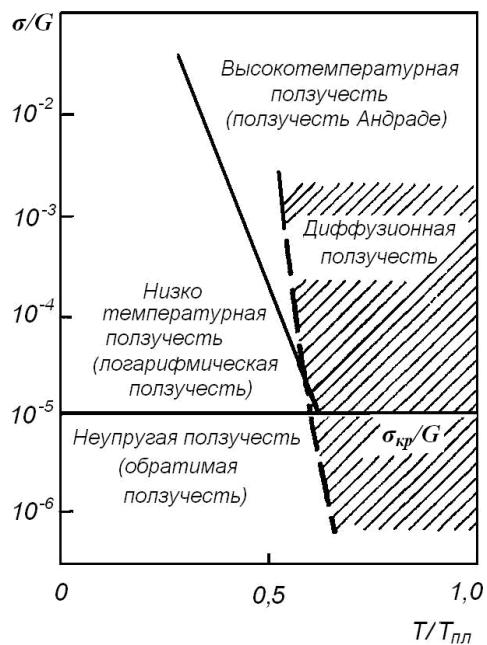


Рисунок 6 – Диаграмма основных видов ползучести. По оси абсцисс отложена гомологическая температура $T/T_{пл}$, а по оси ординат – отношение приложенного напряжения сдвига к модулю сдвига (σ/G)

При напряжениях ниже критического напряжения сдвига протекает неупругая обратимая ползучесть. Поскольку неупругая ползучесть обратима, она обычно не опасна для конструкций, поэтому специальных испытаний на ползучесть при напряжениях ниже критического не проводят.

В области $T/T_{пл} < 0,4$, т.е. относительно низких температур и высоких напряжений, идет логарифмическая ползучесть, при которой деформирование осуществляется не диффузионными процессами, а консервативным движением дислокаций. Основным механизмом низкотемпературной ползучести является поперечное скольжение. Преодоление препятствий рассматривается как термически активируемый процесс, с течением времени плотность дислокаций возрастает. Логарифмическая ползучесть является неустановившейся, поскольку ее скорость постепенно снижается, что связано или с истощением дислокационных петель (теория Мотта и Набарро), или с наклепом (теория Орована).

С повышением температуры ($T/T_{пл} \approx 0,4$) начинают действовать механизмы динамического возврата, имеющие в своей основе неконсервативное движение дислокаций и их аннигиляцию, зависящие, в свою очередь, от объемной диффузии (более высокие гомологические температуры) или диффузии по дислокационным трубкам, т.е. вдоль дислокаций (меньшие значения $T/T_{пл}$). При этом диффузия по дислокационным трубкам происходит с большей скоростью, чем диффузия в основной массе.

При напряжениях выше критического в области высоких температур ($T/T_{\text{пл}} > 0,4$) развивается так называемая высокотемпературная ползучесть, основное отличие которой от низкотемпературной заключается в более полном протекании процессов возврата. Установившаяся стадия ползучести является в данном случае результатом одновременного протекания двух процессов: упрочнения и динамического возврата. Деформационное упрочнение в результате пластической деформации при ползучести объясняется увеличением плотности дислокаций, а также формированием различных дислокационных структур. Одновременно с упрочнением происходит возврат, который уменьшает плотность дислокаций и приводит к разупрочнению. После завершения стадии неустановившейся ползучести в образце создается дислокационная структура динамической устойчивости, при которой число образующихся дислокаций равно числу исчезающих [146].

При высоких температурах возврат обеспечивается не столько поперечным скольжением, сколько переползанием дислокаций. Переползание обусловлено диффузией вакансий к оси дислокации из области их повышенной концентрации, образовавшейся за счет упругого поля напряжений [147]. Скользящая дислокация, остановившись у отдельного препятствия, может высвободиться путем переползания. Дальнейшее движение продолжается скольжением, пока дислокация не достигнет следующих препятствий, где процесс высвобождения снова повторяется. Таким образом, вся деформация определяется стадией скольжения дислокаций, тогда как средняя скорость деформации контролируется стадией их переползания.

При увеличении температуры скорость ползучести на установившейся стадии значительно возрастает, что объясняется ускорением диффузионных процессов:

$$\dot{\epsilon} = E_o \cdot \sigma^n \cdot \exp(-Q/(k \cdot T)), \quad (7)$$

где E_o , n – постоянные; Q – энергия активации ползучести, не зависящая от напряжений. Для чистых металлов величина Q близка к энергии активации самодиффузии [148], что служит основным доказательством контроля скорости установившейся ползучести процессом переползания дислокаций. Коэффициент самодиффузии, оказывающий влияние на скорость высокотемпературной ползучести, зависит от кристаллической структуры, температуры плавления и атомной валентности. Так, для γ -железа с ГЦК решеткой коэффициент самодиффузии меньше, чем для α -железа с ОЦК решеткой, что объясняет резкое изменение скорости ползучести при температуре аллотропического превращения. ОЦК – ГЦК. Наличие тугоплавких элементов (Cr, Co, Ni, W, Mo, Nb, Ta) в стали обуславливает малый коэффициент самодиффузии [145].

При высоких температурах ($T > 0,5\text{-}0,8 T_{\text{пл}}$) и низких напряжениях реализуется диффузионная ползучесть. При таких условиях деформация является результатом направленного диффузионного массопереноса без привлечения дислокационных механизмов. Количественная разработка модели диффузионной деформации была проведена Набарро и Херрингом, согласно которой скорость ползучести определяется объемной диффузией через зерно. По этой модели равновесная термическая концентрация отличается на поверхностях, по-разному ориентированных в поле напряжений. В связи с этим градиент концентрации вызывает направленный поток вакансий в объеме кристалла между поверхностями и, следовательно, противоположно направленный поток отдельных атомов, приводя к макроскопической деформации [149].

Таким образом, модель Набарро-Херринга связана со следующими процессами: 1) с образованием вакансий вблизи границ, находящихся под действием растягивающих напряжений; 2) с их диффузией к границам, находящимся под действием сжимающих напряжений; 3) с их аннигиляцией на этих границах. Предполагается, что зарождение и аннигиляция вакансий протекает значительно быстрее, чем их диффузия. Поэтому скорость ползучести определяется скоростью диффузии вакансий.

Позже Кобле предложил модель, согласно которой скорость ползучести определяется диффузией по границам зерен.

В деформации, вызываемой диффузией, направленный массоперенос по объему и границам зерен проходит одновременно, однако их вклад в деформацию различен в зависимости от температуры, напряжения и размера зерна [150].

При ползучести, обусловленной диффузией по узлам кристаллической решетки (ползучесть Набарро-Херринга), зависимость скорости ползучести от размера зерна описывается уравнением:

$$\dot{\epsilon}_{\text{НХ}} = 14 \cdot D_{06} \cdot \sigma \cdot \Omega / (d^2 \cdot k \cdot T), \quad (8)$$

а при ползучести, обусловленной диффузией по границам зерен (ползучесть Кобле), влияние диаметров проявляется в еще большей степени:

$$\dot{\epsilon}_{\text{К}} = 14 \cdot D_{3\Gamma} \cdot \delta \cdot \sigma \cdot \Omega / (d^3 \cdot k \cdot T), \quad (9)$$

где D – коэффициент диффузии; δ – эффективная ширина границы зерна, по которой проходит диффузионный поток; d – средний размер зерна [151].

Зернограничная диффузия идет значительно быстрее, чем объемная, а ее энергия активации составляет всего 0,35-0,70 от энергии активации объемной диффузии. Поэтому при понижении температуры коэффициент зернограничной диффузии ($D_{зг}$) уменьшается не так сильно как коэффициент объемной диффузии ($D_{об}$). Таким образом, ползучесть по Кобле должна вносить тем больший относительный вклад в общую диффузионную ползучесть, чем ниже температура. В области высоких гомологических температур, близких к предплавильным, должен преобладать механизм объемной диффузии вакансий. При относительно низкой температуре порядка 520-560 °С диффузионная ползучесть проявляется после очень длительных выдержек под нагрузкой – 100-200 тыс. ч.

Из диаграммы на рисунке 6 видно, что температурно-силовые области проявления диффузионной и высокотемпературной ползучести сильно перекрываются. С помощью карт механизмов деформации, разработанных М. Эшби, было установлено, что диффузионная ползучесть имеет большое практическое значение не только при высоких температурах ($T/T_{пл} > 0,8$), но и при гомологических температурах порядка 0,5 [152]. В этих условиях вклад диффузионной ползучести в общую деформацию тем значительнее, чем выше температура, ниже напряжение и меньше размер зерна.

Для каждого материала экспериментально было установлено существование порогового напряжения S_o , ниже которого диффузионная ползучесть не развивается:

$$S_o = (A/d) \cdot \exp(U/(k \cdot T)), \quad (10)$$

где A и U – константы, а d – размер зерна. Из данного уравнения следует, что пороговое напряжение уменьшается с повышением температуры и увеличением размера зерна. При высоких температурах, близких к предплавильным, пороговое напряжение становится настолько малым, что экспериментально зафиксировать его почти невозможно.

Разрушение при ползучести

В зависимости от температурно-силовых параметров процесс разрушения при ползучести можно классифицировать по его определяющему механизму. При высоких напряжениях и относительно низких температурах происходит транскристаллитное разрушение путем зарождения, роста и слияния внутризеренных пор. С ростом температуры и снижением напряжений начинает действовать межзеренний механизм разрушения ввиду возникновения клиновидных трещин. Межзеренное разрушение обычно наблюдается при низких скоростях установившейся ползучести. При высокой температуре и низком напряжении зернограничное разрушение происходит вследствие зарождения и роста пор. При переходе от одного вида разрушения к другому наблюдается смешанный механизм [153]

1.2.2. Основные механизмы упрочнения при повышенных температурах

В жаропрочных хромистых сталях, обладающих комбинированной микроструктурой, реализуется комплексное сочетание нескольких основных механизмов упрочнения, таких как деформационный, твердорастворный, зернограничный и дисперсионный (дисперсный) [154]. Упрочнение за счет этих механизмов основано на торможении и блокировке дислокаций различными препятствиями (границы зерен, другие дислокации, атомы легирующих элементов, дисперсные частицы различных фаз).

Вклад от этих видов упрочнения в первом приближении можно сложить, считая, что все механизмы упрочнения воздействуют аддитивно, а суммарный предел текучести σ_T будет описываться следующей зависимостью [64]:

$$\sigma_T = \Delta\sigma_{ДУ} + \Delta\sigma_{Д} + \Delta\sigma_3 + \Delta\sigma_{ТР} + \sigma_0, \quad (11)$$

где $\Delta\sigma_{ДУ}$ – дисперсионное или дисперсное упрочнение; $\Delta\sigma_{Д}$ – деформационное упрочнение; $\Delta\sigma_3$ – зернограничное упрочнение; $\Delta\sigma_{ТР}$ – твердорастворное упрочнение; σ_0 – напряжение трения решетки (сила Пайерлса-Набарро). Однако для получения более достоверных данных в некоторых случаях [155] применяют степенной закон суммирования, по которому общий предел текучести рассчитывается как корень квадратный из суммы квадратов отдельных вкладов упрочнения. Выбор закона суммирования зависит от типа препятствий, их распределения в объеме материала, механизма взаимодействия дислокаций с препятствиями, а также доли вклада каждого вида упрочнения в общий предел текучести. Количественно оценивать индивидуальный вклад отдельного механизма в общее упрочнение представляется сложной задачей, поскольку механизмы упрочнения часто действуют совместно.

Каждый механизм упрочнения имеет температурный интервал, выше которого его действие резко снижается в связи с интенсификацией структурных процессов (таблица 8).

Таблица 8 – Характеристика механизмов упрочнения

Механизм упрочнения	Максимальная температура действия	Упрочняющий фактор
Напряжение трения решетки	$\sim 0,1T_{пл}$	Кристаллическая решетка
Деформационное упрочнение	$\sim 0,3T_{пл}$	Дислокации
Зернограничное упрочнение	$\sim 0,3T_{пл}$	Границы зерен и субзерен, границы фаз
Твердорастворное упрочнение	$\sim 0,4T_{пл}$	Растворенные атомы, точечные дефекты
Дисперсионное упрочнение	$\sim 0,6T_{пл}$	Метастабильные дисперсные частицы
Дисперсное упрочнение	$\sim 0,9T_{пл}$	Стабильные дисперсные частицы

Упрочнение за счет напряжения Пайерлса-Набарро, которое зависит от типа межатомной связи и величины отношения теоретической прочности к модулю сдвига $\tau_{\text{теор}}/G$, эффективно до $\sim 0,1$ Т_{пл}. Вклад от этого вида упрочнения в общую прочность при комнатной температуре для железа составляет 30-40 МПа [154]. Малая величина напряжений Пайерлса-Набарро и низкий температурный интервал действия этого механизма не дает перспективы для его использования.

Твердорастворное упрочнение

Твердорастворное упрочнение в первую очередь связано с увеличением параметра кристаллической решетки, что объясняется размерным несоответствием атомов матрицы и легирующих элементов, а также различием их упругих постоянных. В результате смещения атомов матрицы из равновесных положений создаются локальные искажения кристаллической решетки вокруг растворенных атомов, что приводит к упругим напряжениям, затрудняющим передвижение дислокаций. Кроме того эффективность твердорастворного упрочнения зависит от таких факторов, как величина растворимости легирующего элемента в матрице, способ растворения атомов добавки (замещение или внедрение), разница в валентностях легирующего элемента и растворителя [146].

Твердорастворное упрочнение элементами замещения и внедрения нарастает пропорционально их концентрации и может быть описано следующей зависимостью [156]:

$$\Delta\sigma_{\text{TP}} = \sum_i k_i \cdot C_i^m, \quad (12)$$

где C_i – концентрация i -го легирующего элемента, равномерно распределенного в матрице; k_i – коэффициент упрочнения матрицы, представляющий собой прирост предела текучести при растворении в нем 1 % (по массе) i -го легирующего элемента; m – степенной показатель, изменяющийся в интервале 0,5-1,0.

Основными легирующими элементами, определяющими твердорастворное упрочнение в жаропрочных ферритных и аустенитных сталях, являются молибден и вольфрам. Вклад в твердорастворное упрочнение от этих элементов сохраняется вплоть до высоких температур. Легирование этими элементами также вносит вклад в другие механизмы упрочнения, например, в дисперсионное твердение [157, 158]. Марганец, кремний и никель оказывают значительно меньшее влияние на твердорастворного упрочнение. Весьма слабое твердорастворное упрочнение, вызываемое элементами внедрения (углеродом и азотом), объясняется их ограниченной растворимостью в железе и склонностью к образованию карбидов и нитридов.

Дисперсионное или дисперсное упрочнение

При распаде пересыщенного твердого раствора выделяется большое количество дисперсных частиц внутри основной фазы. Выделившиеся частицы являются эффективными препятствиями для движущихся дислокаций, что приводит к повышению прочностных характеристик стали [159]. Основными упрочняющими фазами являются карбиды, нитриды и карбонитриды: $Me_{23}C_6$, Me_6C , Me_7C_3 , MeX и Me_2X (где Me – Cr, Mo, W, V, Nb, Ti; X – C и N), а также интерметаллиды: Fe_2Mo , Fe_2W , $Fe_2(Mo, W)$, Fe_7W_6 и др. При дисперсном упрочнении в сталь искусственно с помощью механического легирования вводят дисперсные частицы оксидов, например, Y_2O_3 , которые затрудняют перемещение дислокаций.

Упрочнение за счет дисперсионного и дисперсного твердения напрямую зависит от механизма взаимодействия подвижных дислокаций с частицами, что в свою очередь определяется типом и распределением вторичных фаз.

В случае «жестких» некогерентных частиц, модуль сдвига которых больше модуля сдвига матрицы, действует механизм Орована. Согласно этой модели, дислокации при движении удерживаются частицами до тех пор, пока прилагаемое напряжение не будет достаточным для того, чтобы линия дислокации изогнулась и прошла между частицами, оставив вокруг них дислокационные петли [160]. Упрочнение по Оровану определяется как:

$$\Delta\sigma_{du} = 0,85 \cdot M \cdot ((G \cdot b) / (2 \cdot \pi \cdot \lambda)) \cdot \Phi \cdot \ln(\lambda / (2 \cdot b)), \quad (13)$$

где M – фактор Тейлора ($M = 3,06$); G – модуль сдвига матрицы; b – вектор Бюргерса; λ – среднее расстояние между частицами; Φ – коэффициент, учитывающий тип дислокаций.

Дисперсионное упрочнение «мягкими» когерентными частицами, которые деформируются под воздействием дислокаций, описывается механизмом Мотта-Набарра. Скользящие дислокации проходят через тело частиц, перерезая их. При вхождении в решетку частицы дислокация создает в ней сильное нарушение упаковки атомов вдоль плоскости сдвига. Сдвиг частицы происходит на величину вектора Бюргерса дислокации матрицы, которая отличается от вектора трансляции решетки частицы. Увеличение поверхности раздела межфазной границы между матрицей и перерезанной частицей, на поверхности которой появляются ступеньки, способствует торможению дислокаций. Вокруг когерентных частиц, искажающих решетку из-за разности модулей упругости частицы и матрицы, создаются поля упругих напряжений, что повышает прочность стали [161-163].

Упрочнение сплава дисперсными частицами возрастает с уменьшением расстояния между выделившимися частицами второй фазы. Чем меньше размер частиц и чем больше их модуль упругости, который характеризует прочность, тем больше способность частиц к

блокировке подвижных дислокаций и тем большее упрочнение они оказывают. Концентрация дисперсных частиц в стали характеризуется их объемной долей [104]:

$$f = (\pi/6) \cdot (D/\lambda)^2, \quad (14)$$

где f – объемная доля частиц; D – средний диаметр частиц; λ – межчастичное расстояние. Важной предпосылкой увеличения прочности с помощью дисперсных частиц является то, чтобы дислокациигибали их, а не перерезали. В случае перерезания частиц имеет место «грубое распределение» скольжения с нежелательными последствиями для пластичности.

Деформационное упрочнение

Деформационное упрочнение непосредственно связано с повышением плотности дислокаций в результате пластической деформации, которая характеризуется образованием новых дислокаций и их определенным распределением в исходных зернах. Большинство теорий деформационного упрочнения основано на эффекте упругого взаимодействия дислокаций, движущихся в данной плоскости скольжения, и лесом дислокаций, пересекающих эту плоскость. Предполагается, что упрочнение является результатом близкодействующих напряжений от взаимодействия дислокаций между собой. Другие теории связывают деформационное упрочнение с торможением дислокаций из-за образования на них порогов в результате взаимного пересечения. Особенно это относится к винтовым дислокациям, пороги на которых имеют краевую ориентацию [164].

Однако все теории сходятся в том, что упрочнение при пластической деформации возникает из-за затруднения движения дислокаций, когда исчерпываются возможности скольжения (двойникования) в данных плоскостях. При этом происходит повышение плотности и увеличение кривизны дислокаций, образуются сложные дислокационные построения в виде скоплений, точечные дефекты, барьеры типа Ломера-Коттрелла, ступеньки на дислокациях. В результате чего запираются дислокационные источники и продолжение деформации требует значительного прироста внешнего напряжения [165].

Все теории деформационного упрочнения дают качественно аналогичную зависимость напряжения, необходимого для продолжения деформации от плотности дислокаций ρ :

$$\Delta\sigma_D = \alpha \cdot M \cdot G \cdot b \cdot \rho^{1/2}, \quad (15)$$

где α – коэффициент, зависящий от характера взаимодействия дислокаций; M – фактор Тейлора ($M = 3,06$); G – модуль сдвига матрицы; b – вектор Бюргерса.

Значения $\Delta\sigma_d$ становятся существенными, когда сталь заметно наклепана и плотность дислокаций составляет порядка 10^{10} см^{-2} , что достигается в результате закалки или холодной деформации или когда не полностью прошли процессы рекристаллизации после горячей пластической деформации. Так, 9-12 %-ные хромистые стали с мартенситной структурой характеризуются высокой плотностью дислокаций $1 \cdot 10^{10} - 10 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ даже после отпуска при 620°C , что соответствует $\Delta\sigma_d \approx 100 \text{ МПа}$ [166].

Зернограничное упрочнение

Зернограничное упрочнение определяется эффектами взаимодействия границ зерен и дислокаций решетки: действием границ как источников дислокаций, накоплением дислокаций в границах зерен, образованием на границах напряжений несоответствия, определяющих появление дислокаций. Повышение прочности связано с перераспределением дислокаций у границ зерен, а также формирования новых границ в процессе деформации. Кроме того, границы зерен под действием напряжений становятся источниками дислокаций, увеличивая их плотность внутри зерна.

Границы зерен являются эффективными барьерами для движения дислокаций при температурах до $\sim 0,3 T_{\text{пл}}$. В процессе деформации происходит скопление дислокаций около границ зерен, поскольку плоскости скольжения в новом зерне не совпадают с плоскостью движения этих дислокаций. Возникающие поля упругих напряжений накладываются на внешние, в результате чего в соседних зернах может быть достигнуто активирующее напряжение течения. Дальнейший процесс деформации продолжается благодаря возникновению новых дислокаций в соседнем зерне [64, 167]. Уменьшение размера зерна приводит к уменьшению числа скопившихся на границах зерен дислокаций в следствие чего уменьшаются поля напряжений, однако при этом увеличивается набор разориентированных зерен, что суммарно делает границы более эффективными препятствием. Поэтому чем мельче зерно (больше протяженность границ), тем выше прочность.

Зависимость предела текучести σ_t от размера зерна d при низких температурах определяется с помощью соотношения Холла-Петча [168, 169]:

$$\sigma_t = \sigma_0 + K_y \cdot d^{-1/2}, \quad (16)$$

где σ_0 – сопротивление перемещению подвижных дислокаций в плоскости скольжения со стороны кристаллической решетки; K_y – постоянная, характеризующая материал. Произведение $K_y \cdot d^{-1/2}$ представляет собой зернограничное упрочнение $\Delta\sigma_z$.

Величина σ_0 характеризуется напряжением трения решетки (силой Пайерлса-Набарро). Физический смысл постоянной K_y заключается в способности передавать

деформацию от зерна к зерну в связи с различной ориентировкой кристаллических решеток соседних зерен [170]. Коэффициент K_y зависит от химического состава матрицы. В частности, кремний, повышающий активность примесей внедрения (углерода и азота), способствует обогащению ими границ зерна и определяет повышение величины K_y [154]. Таким образом, состояние границ зерен (наличие примесей и выделений, топографические особенности) может быть не менее важным фактором, влияющим на предел текучести, чем размер зерна.

Основным способом, позволяющим измельчить зерно, является легирование элементами, образующими стабильные высокотемпературные фазы. Дисперсные частицы избыточных фаз V, Nb, Ti ограничивают возможность роста зерна аустенита при его нагреве вплоть до температур растворения этих фаз в аустените. Кроме того, нерастворенные карбиды и нитриды, а также эти же фазы, выделившиеся из аустенита перед началом γ - α превращения, являются центрами образования новых зерен. Все это приводит к значительному измельчению зерна [154]. Таким образом, присутствие в структуре дисперсных карбонитридных фаз V, Nb и Ti способствует повышению прочности не только в результате торможения дислокаций (дисперсионное упрочнение), но и в результате косвенного воздействия на зернограничное упрочнение вследствие измельчения зерна.

Создание в зерне препятствий для движения дислокаций в виде хорошо развитой субструктурь также приводит к дополнительному упрочнению [171, 172]. Субзеренная структура представляет собой участки внутри одного зерна (фрагменты, блоки, полигоны, субзерна), которые отделены один от другого дислокационными малоугловыми границами. Если при размере областей кристалла порядка 1-10 мкм они разориентированы на большой угол (20-40°), то такой элемент классифицируется как зерно, а не субзерно. При развитой субзеренной структуре вместо зернограничного упрочнения учитывается субструктурное.

В результате превращения аустенита в мартенситной области создается тонкая субмикроскопическая неоднородность строения (малая величина блоков, большая их разориентировка и большие искажения решетки). Для сталей с мартенситной структурой субструктурное упрочнение определяется по уравнению [158]:

$$\sigma_C = 10 \cdot G \cdot b / \lambda, \quad (17)$$

где λ – поперечный линейный размер субзерен. Так, для 9-12 %-ных хромистых сталей со структурой отпущеного мартенсита субструктурное упрочнение составляет 530-320 МПа при следующих условиях: модуль сдвига $G = 64$ ГПа при 650 °C, вектор Бюргерса железа $b = 0,25$ нм и $\lambda = 0,3-0,5$ мкм.

1.3. Выводы по литературному обзору

1. Развитие атомной энергетики делает необходимым создание новых конструкционных реакторных материалов с более высокими технологическими и функциональными свойствами, способными обеспечить требуемые условия эксплуатации: длительные термические выдержки при воздействии радиации, нагрузок и коррозионной среды. В настоящее время наиболее перспективными конструкционными материалами, предназначенными для изготовления тяжело нагруженных узлов активной зоны атомного реактора, являются высоколегированные 12 %-ные хромистые стали с ферритно-мартенситной структурой. Однако дальнейшая реализация и применение данных сталей ограничены их узким рабочим диапазоном, что связано с недостаточной жаропрочностью при температурах выше 650 °C.

2. Принципы повышения характеристик жаропрочности основаны на четырех группах переменных факторов, расположенных по степени своего влияния: 1) химического состава; 2) структурного состояния; 3) термической обработки и 4) технологии изготовления.

3. Варьирование содержания легирующих элементов даже в незначительных пределах позволяет получать 12 %-ные хромистые стали с разным количественным соотношением мартенсита и δ -феррита. При этом усложнение химического состава, т.е. комплексное легирование является более предпочтительным для получения высокой жаропрочности, чем легирование отдельными элементами, но в значительно большем количестве.

4. Упрочнение в сталях с 12 % хрома достигается в результате двух последовательных операций термической обработки: закалки на воздухе, обуславливающей мартенситное превращение, и высокого отпуска, приводящего к дисперсионному твердению. Изменяя параметры термической обработки, можно контролировать структурное состояние стали

5. Наиболее оптимальным сочетанием характеристик жаропрочности и пластичности обладают стали с преимущественно мартенситной структурой и содержанием δ -феррита на уровне 10-15 %. Количество δ -феррита зависит от скорости кристаллизации стали при выплавке и температуры нагрева под закалку, что позволяет варьировать его содержание в стали, хотя и в незначительных пределах.

6. Применение новых технологических процессов производства и обработки сталей для повышения их жаропрочности возможно только при условии одновременного коррелирования их химического состава.

7. Жаропрочность сталей с 12 % хрома определяется природой твердого раствора и параметрами упрочняющих фаз, выделение которых происходит в строго определенной последовательности и, как следствие, растянуто во времени.

1.4. Постановка задачи исследования

Расширение интервала рабочих температур 12 %-ных хромистых сталей с ферритно-мартенситной структурой может быть достигнуто путем варьирования содержания легирующих элементов в химическом составе или последующей оптимизацией режимов термической обработки с целью создания в разрабатываемой стали более температурно-устойчивой структуры с определенным сочетанием структурно-фазовых состояний.

Оптимизация химического состава стали по содержанию и комбинации легирующих элементов является сложной и нетривиальной задачей из-за их большого числа и, как следствие, должна производиться на основе имеющихся знаний механизмов воздействия на механические свойства, главным образом высокотемпературную прочность и низкотемпературную пластичность. В то же время нахождение взаимосвязи между микроструктурой стали и ее механическими свойствами представляется менее трудоемкой задачей и может быть выполнена путем варьирования параметров термической обработки. Однако в этом случае необходимо непосредственно разработать оптимальные способы модификации микроструктуры с помощью различных видов термической обработки.

В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование влияния различных факторов, действующих на этапе термической обработки ферритно-мартенситных сталей с 12 % хрома, на их микроструктуру и механические свойства, описывающие жаропрочность (под термином жаропрочность в данной работе понимаются характеристики прочности при температурах выше 700 °C и сопротивление ползучести).

2. Материал и методика исследования

2.1. Материал исследования

Исследование проводили на нескольких десятках экспериментальных сталей, прототипом которых являлась базовая промышленная сталь ЭП-450 (12Х12М2БФР) ферритно-мартенситного класса. В таблице 9 приведен ее химический состав.

Таблица 9 – Химический состав стали ЭП-450 [15]

Марка стали	Массовая доля элементов, %										Нормативная документация	
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	V	Nb		
ЭП-450	0,10-0,15	≤ 0,50	≤ 0,50	≤ 0,015	≤ 0,025	11,0-13,5	0,05-0,30	1,20-1,80	0,10-0,30	0,25-0,55	≤ 0,04	ТУ 14-3-1511-87
	0,10-0,15	≤ 0,60	≤ 0,60	≤ 0,020	≤ 0,030	12,0-14,0	≤ 0,30	1,20-1,80	0,10-0,30	0,25-0,55	≤ 0,04 расч.	ТУ 14-1-2488-78

Химический состав экспериментальных сталей разрабатывали в Физико-энергетическом институте им. А. И. Лейпунского («ГНЦ РФ – ФЭИ») с помощью метода компьютерного моделирования на основе искусственных нейронных сетей (ИНС), а также совмещая современные способы многомерного статистического анализа экспериментальных данных с теоретическими положениями учения о принципах повышения жаропрочности 12 %-ных хромистых сталей. Выплавленные стали с заданным химическим составом принадлежали к разным структурным классам, охватывая весь диапазон – от чисто ферритного до полностью мартенситного. В таблице 10 представлены диапазоны содержания легирующих элементов, уровни легирования экспериментальных сталей, а также приведены примеры химических составов некоторых из исследуемых сталей.

Комплекс легирующих элементов для исследуемых сталей был разработан с учетом требований по жаропрочности и радиационной стойкости, наряду с выполнением условий по снижению γ -активности [55, 173]. Разработка сталей проводилась в следующих направлениях:

- повышение содержания марганца;
- попытка исключения таких высокоактивируемых элементов, как Ni и Nb;
- ограничение содержания и (или) замена молибдена на вольфрам;
- снижение содержания примесей в составе;
- оптимизация взаимного содержания легирующих элементов в сталях.

Таблица 10 – Предельные содержания и уровни варьирования легирующих элементов в химическом составе экспериментальных сталей

№ плавки (стали)	Присутствие элемента и уровень легированности им												
	C	Cr	Ni	Mn	Si	V	Mo	W	Nb	Ta	Ti	B	Zr
Интервалы варьирования (масс. %)	0,09-0,23	10,6-14,3	0,0-0,26	0,04-2,90	0,20-0,77	0,11-1,0	0,0-1,92	0,0-3,4	0,0-0,42	0,0-1,46	0,0-0,7	0,0-0,7	0,0-0,3
ЭП-450	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	-1	-1	0	-1
6	-1	0	-1	0	0	-1	-1	+1	0	-1	-1	0	-1
7	-1	0	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-1
8	-1	+1	0	0	-1	0	+1	0	+1	-1	-1	-1	-1
9	0	0	-1	0	+1	+1	+1	+1	0	+1	-1	0	-1
10	0	+1	0	+1	+1	0	0	0	-1	-1	-1	0	-1
11	0	+1	0	+1	+1	0	0	+1	-1	-1	-1	0	-1
12	+1	0	-1	+1	+1	-1	0	0	-1	-1	-1	+1	-1
13	0	+1	+1	+1	0	-1	0	0	-1	-1	-1	+1	-1
14	0	0	0	+1	0	-1	0	0	-1	-1	-1	0	-1
15	0	-1	+1	+1	+1	0	-1	0	-1	-1	-1	0	-1
17	0	0	+1	-1	+1	0	+1	0	-1	-1	-1	0	-1
19	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	0	-1	0	-1	+1	-1
20	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	0	-1	0	+1	+1	-1
21	0	-1	-1	0	0	0	-1	0	-1	0	-1	-1	+1
22	0	-1	-1	+1	0	+1	-1	0	-1	0	0	0	+1
55	0	-1	+1	0	+1	0	0	0	0	-1	-1	0	-1

Примечание: сталь 22 дополнительно легирована мишметаллом в количестве 0,05 вес. % (по шихте).

Условные обозначения: 0 – средний (нормальный) уровень легирования; +1 – максимальный уровень легирования; -1 – минимальный уровень легирования.

2.2. Технологические операции получения образцов для испытаний

2.2.1. Получение слитков

Стали получали вакуумной индукционной плавкой в печи фирмы LEYBOLD-HERAEUS в виде конусообразных слитков массой около 3 кг. Для выплавки использовали чистые шихтовые материалы за исключением бора, который вводился в виде ферробора, и азота, который вводился в составе азотистого феррохрома. После выплавки слиток никакой термической обработке не подвергался.

От донной части слитка отрезался темплет в виде диска толщиной 4-7 мм, на котором проводился анализ химического состава сплава и первичный контроль макроструктуры (на отсутствие грубых дефектов плавки и кристаллизации) и микроструктуры (на отсутствие

грубых неметаллических включений, зернограничной сетки интерметаллидных фаз и т.п.). Один из слитков был разрезан вдоль длинной оси для контроля степени ликвации легирующих элементов по высоте слитка.

Результаты анализа показали, что химический состав выплавленных сталей соответствует заданному, явления ликвации легирующих элементов по высоте и по сечению слитка не наблюдается, дефекты кристаллизации в виде усадочной раковины сосредоточены в верхней части слитка (в прибыли), основное тело слитка свободно от макропористости. Каких-либо отрицательных особенностей в микроструктуре литого металла не обнаружено.

2.2.2. Определение химического состава

Определение химического состава проводили на различном оборудовании в нескольких лабораториях для сопоставления результатов, а также для получения более точных данных по требуемому элементу. Основным методом определения химического состава выплавленных сталей являлся спектральный анализ. При этом было задействовано следующее оборудование: электронно-зондовый микроанализатор JXA-8100 («JEOL», Япония) с энергодисперсионной системой INCA Energy 400 («Oxford Instruments», Великобритания); инфракрасный спектрометр углерода и серы CS-244 («LECO», США); оптические эмиссионные спектрометры OBLF VeOS («Nalkho Techno», Германия), Bruker Q4 Tasman («Bruker Elemental», США) и Arc-Met 8000 («Oxford Instruments», Великобритания). Содержание азота уточнялось с помощью инфракрасного абсорбционного спектрометра CS-230 («LECO», США), а содержание меди – прибором атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 («Thermo Scientific», США).

Сопоставление данных химического анализа одного и того же образца, полученных в разных лабораториях, позволило сделать заключение о точности приводимого химического состава в пределах $\pm 0,01$ вес. % для углерода; $\pm 0,1$ вес. % для элементов Cr, Mn, Ni, Si, Mo, W, Ta; $\pm 0,02$ вес. % для элементов V, Zr, Ti; $\pm 0,005$ вес. % для церия или мишметалла; $\pm 0,005$ вес. % для серы и фосфора; $\pm 0,001$ вес. % для бора. Содержание малых примесей (Ca, Mg, Sb, Bi, Sn) во всех исследуемых образцах находилось на уровне 0,01-0,001 вес. % и дополнительному сравнительному анализу не подвергалось.

2.2.3. Горячая ковка

Каждый слиток подвергался ковке. Температура нагрева под ковку составляла ~ 1150 $^{\circ}\text{C}$. Слитки расковывались на пруток квадратного сечения со стороной 12-17 мм.

Верхняя часть слитка (прибыль) ковке практически не подвергалась; итоговая длина прутка составляла 1,0-1,2 м. Нагрев под ковку производился в муфельных печах без применения защитной атмосферы в течение не менее получаса. Ковку проводили в 2-4 захода с промежуточным подогревом, после чего полученную заготовку охлаждали на воздухе. Стоит отметить, что реальная температура нагрева под ковку могла быть и выше, поскольку проведенные структурные исследования показали наличие в поверхностных слоях прутков обезуглероженного слоя толщиной до 0,5 мм. При этом ни в одном из прутков не было выявлено расслоений или каких-либо других дефектов ковки. Каждый пруток подвергался металлографическому анализу на предмет сформировавшейся микроструктуры, что позволяло делать предварительное заключение о структурном классе полученного материала, а также контролировать толщину обезуглероженного слоя.

Каждый полученный пруток являлся исходной заготовкой, из которой вырезались образцы для проведения механических испытаний на сжатие, а также металлографических исследований после различных термических обработок.

2.2.4. Горячая прокатка

Исходной заготовкой для проведения горячей прокатки служил откованный пруток, от которого отрезался кусок длиной 200 мм. Подготовленные куски прутков не подвергались никакой термической обработке перед прокаткой, поверхностный обезуглероженный слой с них не удалялся. Прокатку проводили с применением высокотемпературной смазки в несколько заходов с промежуточным подогревом в муфельной печи без инертной атмосферы до температуры 1150 °С в течение не менее 20 мин. Выдержка в печи в нагретом состоянии составляла 5-10 мин. Охлаждение после прокатки проводили на воздухе.

После прокатки прутки представляли собой вытянутые пластины толщиной 2 мм и длиной 500-600 мм. Максимальная ширина в центре пластины составляла 50-60 мм. Полученные пластины подвергались металлографическому анализу в продольном и поперечном направлениях относительно оси прокатки с целью оценки деформированной структуры, в том числе и на строчечность.

Перед последующими технологическими операциями не проводилось никакой термической обработки прокатанных пластин. Полученные пластины являлись исходными заготовками, из которых вырезались образцы для проведения механических испытаний на растяжение.

2.2.5. Изготовление цилиндрических образцов для испытаний на сжатие

От торцевой части каждого выкованного прутка, имеющего квадратное сечение со стороной 12-17 мм, отрезались пластины толщиной 6-8 мм. После этого полученные пластины разрезали на четыре одинаковых части, из которых получали четыре призматических образца. Данный тип образцов являлся основным для исследования микроструктуры и проведения всех опытов, связанных с термической обработкой. Резка образцов производилась на станке абразивной резки BUEHLER Abrasive Cutter вулканическим кругом толщиной 0,8 мм с непрерывным охлаждением реза водой. Следов пригора на поверхностях реза не было обнаружено.

Для проведения механических испытаний на сжатие полученные призматические образцы с прямоугольным сечением подвергались оцилиндровке на наждачном станке до диаметра 4-6 мм. При этом ось сжатия образца всегда располагали вдоль оси прутка. Оцилиндровка также позволяла полностью удалять обезуглероженный слой с боковой поверхности образцов.

2.2.6. Изготовление плоских образцов для испытаний на растяжение

Прокатанные пластины толщиной 2 мм с помощью абразивной резки разрезались в поперечном направлении на одинаковые мерные сегменты, которые затем собирались в пачки по четыре штуки для оптимизации дальнейшего процесса. Образцы для испытания на растяжение вырезались из пластин, собранных в пачки, с помощью электроискрового проволочно-вырезного станка CHMER GX-320L. Вырезанные черновые образцы с заданным контуром механически шлифовались на автоматическом станке с абразивным кругом при непрерывном охлаждении водой. При этом шлифовке последовательно подвергались обе широкие плоские поверхности образца до получения конечной толщины $1,0 \pm 0,1$ мм. Применение данной обработки позволило полностью удалить поверхностный слой с измененным в результате высокотемпературных нагревов химическим составом. Для обеспечения надлежащего качества поверхности реза, представляющей собой после электроэррозионной обработки поврежденный и модифицированный слой, боковые грани рабочей части образца также стачивали механической шлифовкой на глубину 0,25 мм с каждой стороны, что соответствовало диаметру применяемой латунной проволоки. Форма и размеры подготовленных образцов приведены на рисунке 7.

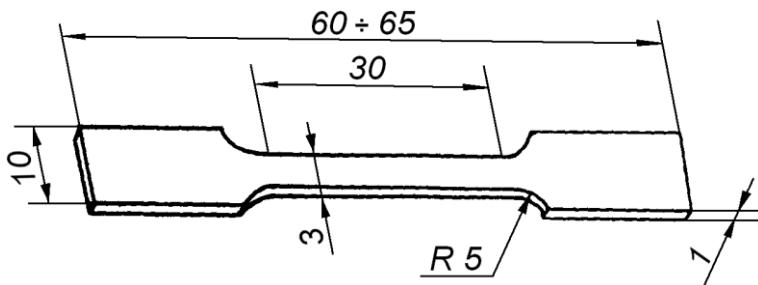


Рисунок 7 – Эскиз плоского образца для проведения механических испытаний на растяжение

2.3. Методика металлографических исследований

Подготовку образцов для микроскопических исследований проводили по общепринятой методике, состоящей из трех последовательных операций: шлифования, полирования и травления. Шлифование образцов всех типов проводилось вручную на абразивной бумаге различной зернистости, а полирование велось на алмазной пасте с номерами 2/1 или 4/2. Структуру образцов выявляли с помощью травления в реактиве Виллела ($5 \text{ см}^3 \text{ HCl} + 2 \text{ г пикриновой кислоты} + 100 \text{ см}^3 \text{ метилового спирта}$) или в реактиве, состоящем из $50 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ (конц.) + 5 г FeCl_3 (безводный) + $50 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$ [174]. В сложных случаях для выявления зернистой структуры использовали травитель «царская водка» ($10 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 30 \text{ см}^3 \text{ HCl}$) или вакуумное травление ($1100-1150 \text{ }^\circ\text{C}$, 2-5 ч, $10^{-5} \text{ мм рт.ст.}$).

Наблюдение структуры проводили в оптическом микроскопе фирмы «Zeiss» при увеличениях от 50 до 1000 крат. Изображения микроструктур сохраняли в электронном виде и затем анализировали на экране компьютера. Объемную долю фаз в виде зерен определяли точечным методом наложением сетки. В качестве среднего размера зерна определяли среднюю хорду методом случайных секущих.

2.4. Методика термической обработки

Все операции термической обработки при температуре выше $750 \text{ }^\circ\text{C}$ проводили в инертной атмосфере (аргон, гелий или вакуум) для уменьшения окисления и предотвращения выгорания легирующих элементов в поверхностном слое образца. Выгорание легирующих элементов является нежелательным явлением, поскольку способствует полному распаду исходной структуры и образованию крупных равноосных зерен феррита. Температура в печах контролировалась и поддерживалась автоматически типовыми тиристорными регуляторами. По данным контрольных опытов с независимой термопарой после выхода на заданный режим колебания температуры не превышали $3 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве охлаждающей среды при закалке всегда использовали масло. Кратковременные

нагревы до 2 ч, предназначенные для проведения отпуска или снятия остаточных напряжений от механической обработки образцов, в большинстве случаев проводили в интервале температур 680-720 °C на воздухе.

2.5. Методика проведения эксперимента

2.5.1. Измерение микротвердости

Измерение микротвердости проводили в соответствии с ГОСТ 9450-76 [175] на приборе ПМТ-3, как правило, при нагрузке 500 г на индентор, который представлял собой четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине 136°. Среднее арифметическое значение и среднеквадратичное отклонение определяли по измерениям 5-15 отпечатков на каждый образец. Значения микротвердости HV вычисляли по формуле:

$$HV=1,8544 \cdot P/d^2, \quad (18)$$

где P – нагрузка на индентор, кгс;

d – длина диагонали отпечатка, мм.

2.5.2. Испытания на сжатие при комнатной температуре

Механические испытания на сжатие при комнатной температуре проводили в соответствии с ГОСТ 25.503-97 [176] с использованием универсальной испытательной машины ZD-10/90 на цилиндрических образцах с гладкими торцами. Данная испытательная машина оснащена емкостным датчиком, который позволяет фиксировать усилие. Сигнал от датчика подается на усилитель и далее на самописец.

Перед проведением серии испытаний проводилась поверка машины на соответствие показаний скорости нагружения и нагрузки при помощи линейной размерной шкалы, секундометра и переносного динамометра сжатия типа ДОСМ-3-30У соответственно.

Испытания на сжатие проводили прямым нагружением, сдавливая образцы между пuhanсонами. Для этого на испытательную машину крепился реверс, входящий в стандартную комплектацию. Испытательный узел в составе реверса состоял из двух траверс – нижней неподвижной и верхней подвижной, на опорных плоскостях которых были закреплены держатели. Сборка нагружающего устройства производилась начиная с нижней неподвижной траверсы поочередно и последовательно в следующем порядке. На неподвижной траверсе по центру держателя располагали промежуточную стальную

подставку, на которую устанавливали сжимающий пuhanсон из твердого сплава ВК-9. Сжимающие пuhanсоны в нагружающем узле применялись для лучшего сосредоточения нагрузки на образце и обладали высокой степенью по чистоте поверхности. Образец для испытания устанавливали последним строго по центру между сжимающими пuhanсонами, которые имели диаметр и высоту, равные 23 мм. Важным условием являлось обеспечение параллельности торцевых поверхностей образца плоскостям сжимающих пuhanсонов, что достигалось предварительной обработкой торцов образца на станке электроискровой резки, их последующим шлифованием и применением самоцентрующейся опоры верхней траверсы. Стоит отметить, что при сжатии на торцах образца возникают силы трения, направленные по радиусам к его центру и препятствующие деформации в горизонтальном направлении. Поэтому для уменьшения силы трения торцевые поверхности образца предварительно обрабатывали твердой смазкой – порошком нитрида бора.

После окончательной установки образца выставлялись следующие параметры испытательной машины ZD-10/90: нагрузка 4 т, скорость нагружения 2 мм/мин. Масштаб диаграммы, на которой строились первичные кривые сжатия в координатах нагрузка в кгс – перемещение в мм ($P - \Delta l$), составлял по оси удлинения не менее 1:50. Образцы сжимались до степени остаточной деформации 20-30 %. На диаграммах деформации можно было отчетливо выделить три области, соответствующие притирке частей рабочего узла установки, упругой и неупругой составляющих диаграммы деформации.

Образцы из исследуемых сталей обладали достаточной пластичностью и разрушению не подвергались. Поэтому по результатам испытаний определялся только условный предел текучести ($\sigma_{0.2}$) без получения значений предела прочности (σ_b). Условный предел текучести определяли как среднее значение по результатам испытаний трех образцов на точку.

2.5.3. Испытания на сжатие при повышенных температурах

Для проведения испытаний цилиндрических образцов на сжатие в диапазоне температур 300-750 °С по ГОСТ 25.503-97 [176] также использовали универсальную испытательную машину ZD-10/90 с установленным реверсивным устройством, на который крепился специально сконструированный рабочий нагружающий узел. Методика проведения испытаний на сжатие при повышенных температурах, технология подготовки образцов для их проведения, а также фиксация полученных результатов почти полностью совпадает и аналогична методике испытаний на сжатие при комнатной температуре, описанной в предыдущей главе. Отличительной особенностью данного вида испытаний от испытаний при комнатной температуре является нагрев образца.

Два нагревательных устройства в виде маленьких печей сопротивления с нагревателями из никромовой проволоки диаметром 2 мм были закреплены на каждой из опорных плоскостей нижней неподвижной и верхней подвижной траверсы. Каждый сжимающий пuhanсон располагался с небольшим зазором внутри своего нагревательного элемента, для изоляции от которого применялась кварцевая втулка. Нагрев образца осуществлялся за счет теплопередачи от нижнего и верхнего пuhanсона, каждый из которых имел независимую схему нагрева от окружающей его спирали. Сжимающие пuhanсоны были выполнены из жаропрочного никелевого сплава типа Inconel и имели диаметр опорных плоскостей 23 мм.

Испытания проводились без защитной атмосферы при максимальной нагрузке 1 т со скоростью деформации 2 мм/мин, что соответствовало масштабу записи диаграммы нагружения $\sim 1:50$. Температура измерялась термопарой класса ХА (хромель-алюмель) с диаметром проволоки 0,15 мм. Контроль температуры осуществлялся в процессе всего опыта непосредственно на образце в двух точках, расположенных по плоскостям его касания с нижним и верхним пuhanсонами. В процессе нагружения рабочий спай каждой термопары деформировался вместе с образцом. Кроме того, в каждом пuhanсоне имелась своя резервная термопара, расположенная в отверстии в боковой поверхности пuhanсона на расстоянии 4 мм от нагружающей плоскости и на глубине 10 мм от края. Спай этих термопар в первую очередь были предназначены для контроля температуры при первичном нагреве пuhanсонов без помещенного между ними образца. На протяжение всего времени испытания разница температур в контрольных точках на образце не превышала 3-5 °C. В процессе испытания также проводилась запись кривой «нагрузка-удлинение», по которой затем определялся условный предел текучести.

2.5.4. Испытания на растяжение

Механические испытания на растяжение проводили на плоских образцах в интервале температур от 20 °C до 720 °C с использованием универсальной испытательной машины 1958У-10-1. Методика проведения испытаний при 20 °C была общепринятой и соответствовала ГОСТ 11701-84 [177] и ГОСТ 1497-84 [178]. Испытания при повышенных температурах проводили в соответствии с ГОСТ 9651-84 [179].

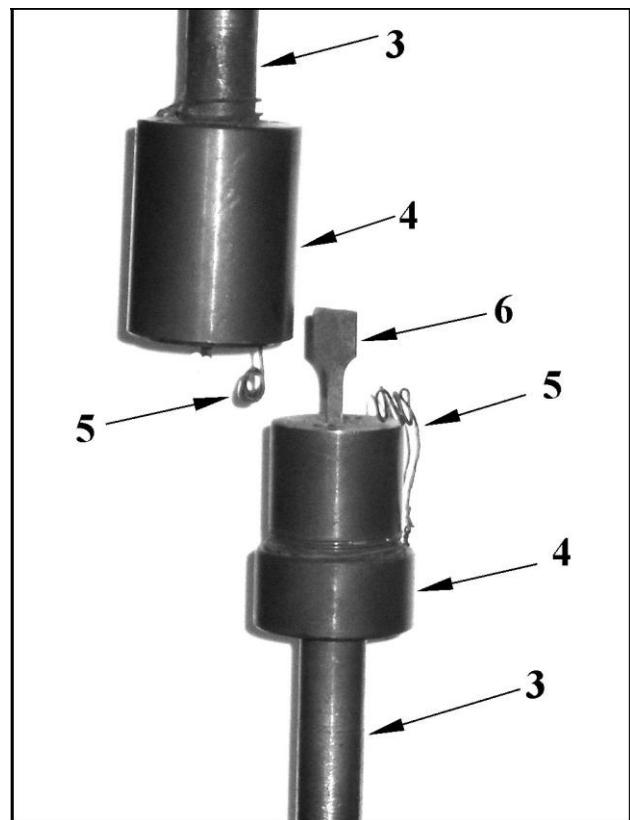
На рисунках 8а и 8б представлены внешний вид установки с нагревательным устройством и нагружающий рабочий узел, в котором расположено место для крепления образца. Испытания на растяжение в интервале температур 300-720 °C проводили с использованием нагревающего устройства (1), тепло от которого методом радиационного

нагрева передавалось образцу (6), а также прилегающим к нему захватам (3) и частям силовых штанг (2). Нагревательное устройство было изготовлено из спирально намотанной на кварцевую трубку никромовой проволоки, заключенной в каркас из шамотной глины, и устанавливалось на удлинительных силовых штангах. Длина рабочего пространства нагревательного устройства составляла 30 см, что обеспечивало равномерный нагрев как образца, так и удерживающих его захватов с деталями сборки (4). Конструкция силовых штанг обеспечивала надежное центрирование образца в захватах испытательной машины.

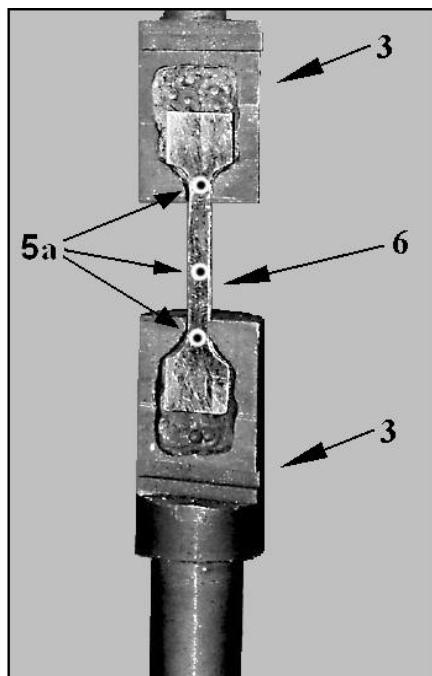
Предварительные опыты, проведенные на тестовых образцах, позволили найти такие оптимальные условия взаимного расположения печи, теплоизоляционных элементов и образца, при которых предельные отклонения от установленной температуры в интервале 550-720 °С не превышали $\pm 3,5$ °С по длине рабочей части образца. На рисунке 8в концентрическими точками отмечены места крепления термопар в тестовых опытах. В рабочих опытах на образец крепилось только две термопары – в центре рабочей части образца и в нижнем захвате. Первоначальный нагрев до рабочей температуры занимал от 2 до 2,5 ч. При этом испытание на растяжение после всей предварительной подготовки длилось от 2 до 3 мин. Изменение температуры в контрольных точках образца в процессе растяжения не превышало 5 °С. Скорость растяжения составляла 1-1,5 мм/мин. На каждую точку испытывалось не менее трех образцов.



а



б



в

Рисунок 8 – Внешний вид установки (а) и отдельных ее узлов (б, в) для испытания плоских образцов жаропрочных сталей на растяжение без защитной атмосферы при температурах до 900 °С. Цифрами обозначены: 1 – печь нагрева образца; 2 – силовые штанги; 3 – захваты из жаропрочного материала; 4 – захват в сборе; 5 – элементы крепления термопар; 5а – места крепления термопар на образце; 6 – образец; 7 – ходовые винты узла нагружения машины; 8 – подвижная траверса; 9 – силовая рама машины; 10 – блоки управления испытательной машины 1958У-10-1

2.5.5. Испытания на ползучесть при сжатии

Испытания цилиндрических образцов на ползучесть при сжатии проводили с применением реверсного устройства на установке, собранной на базе универсальной испытательной машины 1958У-10-1, в соответствии с ГОСТ 3248-81 [180]. Принципиальная схема узла нагружения приведена на рисунке 9. Испытания на ползучесть проводили при нагрузке или 1 т, или 2 т при температурах 650 °С и 700 °С. Максимальная продолжительность испытания по времени не превышала 12 ч.

Температура образца в процессе всего испытания контролировалась в двух точках, расположенных на его торцах, с помощью термопар класса ХА (хромель-алюмель) с диаметром проволоки 0,15 мм. При этом показания верхней термопары непрерывно регистрировались автоматически с помощью потенциометра КСП-4 с классом точности 0,25. Регулировку температуры нижнего и верхнего торца образца осуществляли независимо друг от друга двумя блоками высокоточного регулятора Р-133 в ручном режиме. Колебание

температуры в контрольных точках образца в процессе опыта не превышало 10 °С. В каждом пуансоне имелась дополнительная резервная термопара, зачеканенная со стороны боковой поверхности на глубину 1 мм и на расстоянии 3 мм от нагружающей плоскости.

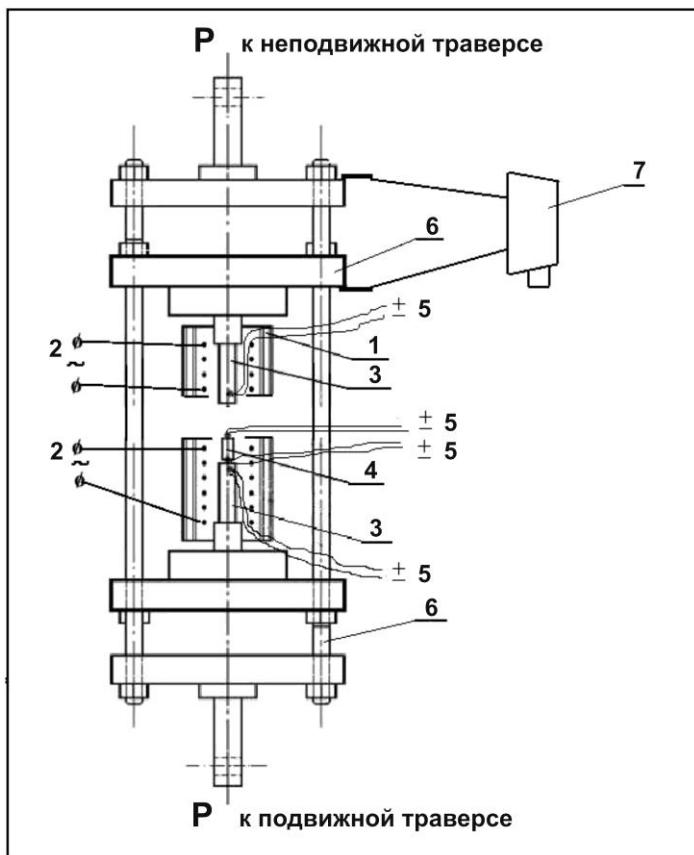


Рисунок 9 – Схема узла нагружения при испытании на сжатие при повышенных температурах. Цифрами обозначены: 1 – теплоизоляция нагревателей; 2 – нагреватели; 3 – пуансоны; 4 – образец; 5 – термопары; 6 – детали реверса; 7 – тензометр

Режим испытания на кратковременную ползучесть изначально заложен в конструкцию машины 1958У-10-1 и заключается в поддержании требуемого уровня нагрузки путем постоянного подгружения образца посредством перемещения подвижной траверсы вниз по мере уменьшения высоты испытываемого образца. Таким образом, в данном режиме работы установки реализуется схема бесконечно податливой машины. Требуемый уровень нагрузки задавался дискриминатором, который в течение всего опыта поддерживал ее в заданном диапазоне. Деформация образца регистрировалась навесным тензометром.

Погрешность поддержания заданного значения нагрузки составляла не более 1 %. Отклонение от установленной скорости перемещения подвижного захвата, равной 31 мм/ч, не превышало 5 %. В процессе испытания с помощью двухкоординатного потенциометра ПДА-1 записывалась первичная диаграмма ползучести в прямоугольной системе координат «время – перемещение». Масштаб записи по деформации составлял от 1:50 до 1:75.

3. Результаты исследования и их обсуждение

3.1. Анализ влияния параметров термической обработки на структуру и механические свойства экспериментальных сталей с 12 % хрома различного структурного класса

3.1.1. Систематизация опытов и критерий выбора граничных условий при варьировании параметров термической обработки

Первый этап проведенных исследований заключался в поиске оптимальной термической обработки как важного технологического фактора, обуславливающего структурно-механическое поведение стали, и был направлен на определение видов применяемых операций, их последовательности и параметров для каждой стадии (температуры, времени выдержки, скорости охлаждения, среды нагрева и охлаждения). Контрольными характеристиками при этом являлись получаемая структура и соответствующие механические свойства трех типов – пределы текучести и сопротивление ползучести при температурах испытания на сжатие 20-750 °С и 650-720 °С, соответственно, а также в отдельных случаях микротвердость.

Первой частью варьирования параметров термической обработки являлось определение оптимальной скорости охлаждения образцов исследуемых сталей в различных условиях (вода, масло, быстрое и медленное охлаждение на воздухе). Температура нагрева в этих опытах составляла 1100 °С, а выдержка от момента прогрева образца до заданной температуры и до начала последующего охлаждения – от 10 до 30 мин. Варьируемыми факторами в условиях данного эксперимента являлись:

- среда нагрева (вакуум, аргон, гелий);
- среда охлаждения (вакуум, аргон, гелий, воздух, масло);
- скорость охлаждения.

Регулирование скорости охлаждения осуществлялось как непосредственно задаваемым режимом работы печи, что предусмотрено ее электронной схемой системы управления температурой, так и внешним воздействием с применением дополнительных средств – обдувом воздухом с различной интенсивностью достигалось ускорение охлаждения, а разряжение охлаждающей газовой среды и/или изоляция образцов от окружающей среды кварцевой трубой приводило к замедлению процесса охлаждения.

Регистрация значений скорости охлаждения проводилась двумя методами – количественным, т.е. путем записи температуры образцов в процессе охлаждения по показаниям хромель-алюмелевой термопары, зачеканенной в образец, и полуколичест-

венным, определяя промежуток времени, за которое образец остывает от исходно красного до серого цвета, т.е. теряет светимость в условиях приглушенного внешнего освещения.

В работе было опробовано более 15 режимов охлаждения основной стадии термической обработки в различных условиях, приведенных в таблице 11. Разделение по виду охлаждения производили в соответствии с общепринятой классификацией: отжиг (охлаждение вместе с печью), нормализация (охлаждение в газовых средах вне печного пространства) и закалка (охлаждение в жидких средах). Самые медленные скорости охлаждения достигали по режимам типа отжиг, а самые быстрые при закалке.

Таблица 11 – Описание опытов по варьированию скорости охлаждения основной стадии термической обработки с температуры предварительного нагрева 1100 °С

№ опыта	Время до потери светимости, сек	Атмосфера	Термическая обработка	
			Тип	Особенности охлаждения
1	10000	Ar; 1,1 атм	отжиг	с печью (свободное)
2	20000	Ar; 1,1 атм	отжиг	с печью (задаваемое)
3.1	72	Ar; 1,1 атм	нормализация	без обдува
3.2	70			
4.1	55	Ar; 1,1 атм	нормализация	с обдувом (вентилятор)
4.2	56			
5.1	36	Ar; 1,1 атм	нормализация	с обдувом (пылесос)
5.2	40			
6.1	38	Ar; 0,5 атм	нормализация	с обдувом (пылесос)
6.2	38			
7	80	Ar + воздух; 1,0 атм	нормализация	без обдува
8	74	Ar; 0,45 атм	нормализация	без обдува
9.1	75	вакуум	нормализация	без обдува
9.2	77			
10.1	50	вакуум	нормализация	с обдувом (пылесос)
10.2	55			
11.1	75	He; 1,2 атм	нормализация	без обдува
11.2	76			
12	30	воздух; 1,0 атм	нормализация	без обдува (образец лежит на металле)
13	18		нормализация	с обдувом (пылесос, образец лежит на металле)
14	35		нормализация	без обдува (образец висит в воздухе)
15	21		нормализация	с обдувом (вентилятор, образец лежит на металле)
16	2	масло	закалка	–

В качестве примера на рисунке 10 приведено несколько экспериментально полученных кривых охлаждения для различных условий, обеспечивающих их вариативность.

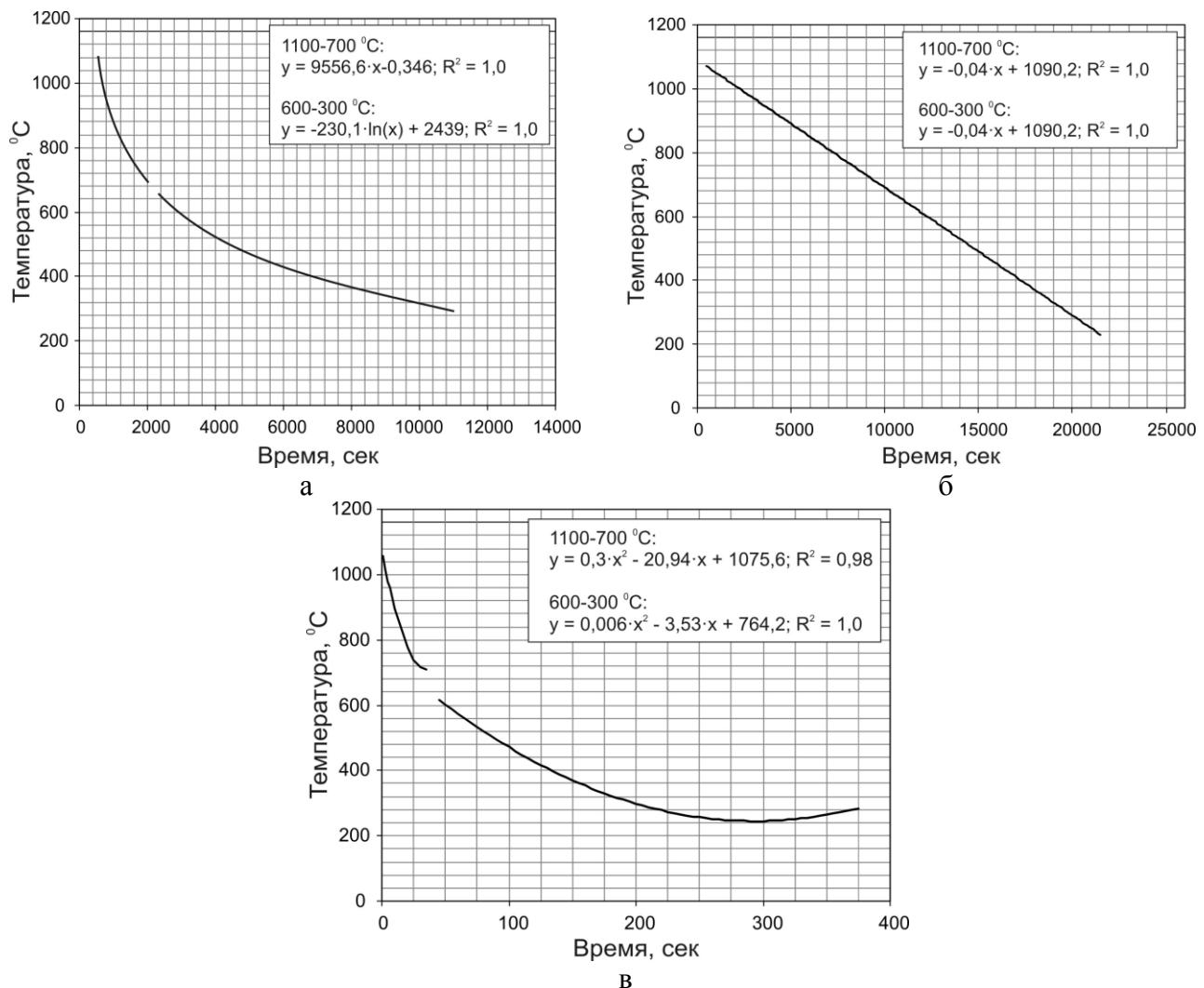


Рисунок 10 – Примеры кривых охлаждения в зависимости от условий проведения опытов по режимам: 1 – Ar; 1,1 атм; свободное охлаждение вместе с печью (а), 2 – Ar; 1,1 атм; охлаждение вместе с печью задаваемое (б) и 11.2 – He; 1,2 атм; охлаждение вне печного пространства без обдува (в). Разрывы на кривых соответствуют границам интервалов разбиения при их аппроксимации.

Анализ математических зависимостей, полученных при описании кривых охлаждения путем подбора оптимальной аппроксимирующей функции, показывает, что тип уравнений, характеризующих изменение температуры во времени, различен для разных условий опыта и может быть представлен экспоненциальной, линейной, логарифмической, полиномиальной или степенной функцией. Это не позволяет выделить единую комбинацию переменных, которую можно трактовать как некую условную обобщенную скорость охлаждения, и проводить сравнение условий охлаждения для разных опытов по коэффициентам при этом параметре (в случае существования общей степенной зависимости таким параметром может быть показатель степени).

В связи с этим был использован второй способ описания зависимости температуры от времени по кривым охлаждения – определение средней скорости охлаждения на отдельных участках общей кривой. Для этого на кривой охлаждения выделяли два температурных интервала 1100-700 °C и 600-300 °C, соответствующих двум наиболее важным диапазонам существования структурных превращений в сталях с содержанием хрома на уровне 12 % при охлаждении. В интервале температур 1100-700 °C могут идти процессы выделения неметаллических включений из аустенита, а также диффузионные процессы распада аустенита с выделением избыточного феррита и карбидов цементитного типа. При температурах 600-300 °C возможны процессы бездиффузионного мартенситного и промежуточного бейнитного превращения с образованием в структуре мартенсита и бейнита. Для этих интервалов рассчитывались средние скорости снижения температуры, данные по которым представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Уравнения кривых охлаждения для двух температурных интервалов 1100-700 °C и 600-300 °C и соответствующие им средние скорости охлаждения

№ опыта	Уравнение кривой для интервала, °C (R ² – коэффициент детерминации)		Скорость охлаждения (°C/сек) в интервале (°C)	
	1100-700	600-300	1100-700	600-300
1	y = 9556,6·x ^{-0,346} ; R ² = 1,0	y = -230,1·ln(x) + 2439; R ² = 1,0	0,25	0,04
2	y = -0,04·x + 1090,2; R ² = 1,0			0,02
3.1	y = 0,14·x ² - 14,6·x + 1078,8; R ² = 1,0	y = 0,008·x ² - 4,31·x + 866,6; R ² = 1,0	8,21	2,20
3.2	y = 0,16·x ² - 15,28·x + 1071,3; R ² = 0,99	y = 0,007·x ² - 3,96·x + 836,8; R ² = 1,0	8,60	2,18
4.1	y = 0,16·x ² - 15,53·x + 1054; R ² = 0,99	y = 868,6·e ^{-0,007·x} ; R ² = 1,0	9,49	2,87
4.2	y = 0,13·x ² - 14,48·x + 1065,7; R ² = 1,0	y = -282,4·ln(x) + 1720; R ² = 1,0	9,77	2,94
5.1	y = 1061,1·e ^{-0,013·x} ; R ² = 1,0	y = 0,03·x ² - 9,14·x + 942,2; R ² = 1,0	11,56	5,36
5.2	y = 1091,8·e ^{-0,015·x} ; R ² = 1,0	y = -343,1·ln(x) + 1863,7; R ² = 1,0	13,37	5,37
6.1	y = 1067,8·e ^{-0,014·x} ; R ² = 1,0	y = 0,059·x ² - 12,907·x + 994,85; R ² = 1,0	13,53	5,44
6.2	y = 1052,5·e ^{-0,014·x} ; R ² = 0,99	y = 0,05·x ² - 12,58·x + 1014,2; R ² = 1,0	12,56	5,42
7	y = 1573,4·x ^{-0,224} ; R ² = 0,98	y = 780,2·e ^{-0,005·x} ; R ² = 1,0	11,76	2,05
8	y = 1532,8·x ^{-0,215} ; R ² = 0,98	y = -221,1·ln(x) + 1479,9; R ² = 1,0	11,21	1,97
9.1	y = 1343,4·x ^{-0,198} ; R ² = 0,92	y = -216,2·ln(x) + 1427,6; R ² = 1,0	13,74	2,08
9.2	y = 1335·x ^{-0,197} ; R ² = 0,95	y = -216,9·ln(x) + 1429,9; R ² = 1,0	13,38	2,13
10.1	y = 1264,6·x ^{-0,194} ; R ² = 0,97	y = 0,043·x ² - 10,56·x + 888,9; R ² = 1,0	18,49	5,68
10.2	y = 1333,6·x ^{-0,22} ; R ² = 0,97	y = -263,3·ln(x) + 1469,5; R ² = 1,0	21,46	5,26
11.1	y = 0,098·x ² - 12,31·x + 1055,3; R ² = 0,99	y = 0,01·x ² - 5,12·x + 886; R ² = 1,0	7,68	2,57
11.2	y = 0,3·x ² - 20,94·x + 1075,6; R ² = 0,98	y = 0,006·x ² - 3,53·x + 764,2; R ² = 1,0	10,96	2,04
12	y = 0,21·x ² - 23,12·x + 1156,2; R ² = 1,0	y = -300,3·ln(x) + 1675,3; R ² = 1,0	15,76	4,82
13	y = -36,25·x + 1167,7; R ² = 0,99	y = 0,26·x ² - 30,66·x + 1059,4; R ² = 1,0	35,24	17,35
14	y = 0,37·x ² - 28,71·x + 1231,8; R ² = 1,0	y = 0,03·x ² - 8,41·x + 919,1; R ² = 1,0	14,54	4,03
15	y = 1306,1·e ^{-0,034·x} ; R ² = 0,99	y = 0,18·x ² - 24,91·x + 1098,3; R ² = 1,0	31,25	10,98
16	y = -444,4·x + 1100; R ² = 1,0	y = -300,1·x + 900; R ² = 1,0	550	300

После получения сведений об особенностях воздействия процесса охлаждения на механические свойства экспериментальных сталей различного структурного класса в работе были проанализированы данные, характеризующие влияние второго важного параметра основной стадии термической обработки – температуры нагрева в аустенитную область. Диапазон варьирования температур нагрева составлял от 1000 °С до 1250 °С, что было заведомо выше критической температуры A_{c3} . Нижняя граница диапазона соответствовала такому состоянию стали, когда вся мартенситная фаза при нагревании превращалась в аустенит. Верхняя температура обеспечивала протекание всех процессов, необходимых для возможно более полного растворения частиц избыточных фаз типа карбидов и интерметаллидов, а также приемлемого (не выше 1-2 баллов) укрупнения аустенитного зерна при их рекристаллизации в процессе термического цикла аустенизации, что в совокупности оказывает благоприятное влияние на характеристики жаропрочности.

Продолжительность выдержки при выбранной температуре аустенизации подбирали таким образом, чтобы выполнить условия для наиболее полного протекания всех диффузионных процессов в стали и получения гомогенного состояния твердого раствора без интенсивного роста зеренной составляющей структуры. Варьирование времени выдержки проводили в диапазоне от 10 до 30 мин, начиная с момента прогрева образца до заданной температуры.

Поиск оптимальных режимов термической обработки путем варьирования ее параметров осуществляли для сталей, охватывающих весь диапазон структурно-фазовых состояний – от чисто ферритных до полностью мартенситных, что подтверждено металлографическими и рентгенофазовыми исследованиями. Разделение экспериментальных сталей по соотношению структурных составляющих проводили на четыре класса: мартенситный (с содержанием мартенситной фазы 94-100 %, остальное δ -феррит), мартенситно-ферритный (61-94 % мартенсит, остальное δ -феррит), ферритно-мартенситный (20-61 % мартенсит, остальное δ -феррит) и ферритный (0-20 % мартенсит, остальное δ -феррит). Для прогнозирования структуры стали по химическому составу использовали диаграмму Шеффлера, в которой влияние каждого легирующего элемента приводится к влиянию хрома и никеля с соответствующим коэффициентом пропорциональности. Эквивалентное содержание хрома и никеля с учетом дополнительных легирующих элементов рассчитывалось по следующим формулам:

$$Ni_{\text{экв}} (\text{масс. \%}) = 1 \cdot (\% \text{ Ni}) + 0,5 \cdot (\% \text{ Mn}) + 0,3 \cdot (\% \text{ Cu}) + 30 \cdot (\% \text{ C}) + 25 \cdot (\% \text{ N}) \quad (19)$$

$$Cr_{\text{экв}} (\text{масс. \%}) = 1 \cdot (\% \text{ Cr}) + 2 \cdot (\% \text{ Si}) + 1,5 \cdot (\% \text{ Mo}) + 5 \cdot (\% \text{ V}) + \\ + 1,75 \cdot (\% \text{ Nb}) + 0,75 \cdot (\% \text{ W}) + 1,5 \cdot (\% \text{ Ti}) + 0,5 \cdot (\% \text{ Ta}) \quad (20)$$

В качестве обобщающего показателя учета сумм легирующих элементов через их хромовые и никелевые эквиваленты приняли их арифметическую разность, так называемый обобщенный хромо-никелевый эквивалент.

Исследование структур экспериментальных сталей проводили на образцах как после простой «закалки» от 1100 °C, так и с использованием последующего отпуска при 720 °C в течение 2 ч, что в некоторых случаях являлось дополнительной операцией для более отчетливого разделения структурных составляющих, плохо различимых после применения только одной «закалки». Для исключения выгорания легирующих элементов все режимы термической обработки проводили в защитной атмосфере аргона с использованием герметично замкнутой кварцевой колбы. Использование отпуска при выявлении структуры не приводило к изменению соотношения между структурными составляющими. Результаты металлографических исследований позволили определить объемное соотношение феррита и мартенсита для каждой стали и разделить их по соответствующим структурным классам с использованием классификации по Обергофферу. Эти данные вместе с рассчитанными хромо-никелевыми эквивалентами приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Показатели структуры и химического состава экспериментальных сталей

№ плавки (стали)	Соотношение фазовых составляющих, об. %		Химический эквивалент, вес. %			Структурный класс стали
	Феррит	Мартенсит	Cr экв.	Ni экв.	Обобщ. Cr-Ni экв.	
1	5	95	15,5	5,2	10,3	мартенситный
2	25	75	17,0	4,5	12,5	мартенситно-ферритный
3	0	100	14,3	5,2	9,1	мартенситный
5	20	80	15,5	3,9	11,6	мартенситно-ферритный
6	25	75	16,5	3,0	13,5	мартенситно-ферритный
7	40	60	15,9	3,4	12,5	ферритно-мартенситный
8	70	30	19,5	3,6	15,9	ферритно-мартенситный
9	100	0	20,1	4,8	15,3	ферритный
10	10	90	17,8	6,3	11,5	мартенситно-ферритный
11	20	80	17,5	5,7	11,8	мартенситно-ферритный
12	10	90	15,9	6,0	9,9	мартенситно-ферритный
13	5	95	16,4	6,1	10,3	мартенситный
14	7	93	15,2	5,8	9,4	мартенситно-ферритный
15	5	95	14,6	5,2	9,4	мартенситный
16	0	100	19,8	9,8	10,0	мартенситный
17	25	75	18,1	5,2	12,9	мартенситно-ферритный
18	10	90	21,0	9,3	11,7	мартенситно-ферритный
19	20	80	20,5	7,7	12,8	мартенситно-ферритный
20	50	50	20,4	7,8	12,6	ферритно-мартенситный
21	0	100	14,7	6,3	8,4	мартенситный
22	30	70	17,2	6,3	10,9	мартенситно-ферритный
55	7	93	16,9	5,8	11,1	мартенситно-ферритный

Данные, приведенные в таблице 3, были представлены в графической интерпретации (рис. 2) – на плоскость в координатах «хромовый эквивалент – никелевый эквивалент» нанесли значения, соответствующие показателям химического состава сталей, и определили области расположения на этой плоскости зон для четырех структурных классов. Сопоставление результатов структурного анализа, спрогнозированных методом расчета и непосредственно полученных в ходе эксперимента, показало достаточно хорошее совпадение. Однако области химических составов сталей различных структурных классов сильно перекрываются. Такая неточность связана с особенностью легирования исследуемых сталей – даже незначительное варьирование концентрации химических элементов переводит сталь в другой структурный класс. Достаточно достоверно можно определить только области сталей с полностью мартенситной и ферритной структурой (для ферритной области на рис 11 приведена только одна экспериментальная точка, однако с учетом других сталей ферритного класса типа 08Х17Т, 10Х25Т2 и им подобных эта область отчетливо занимает место в левом верхнем углу диаграммы), в результате чего метод прогнозирования структурного состояния по диаграмме Шеффлера использовался как инструмент качественного анализа.

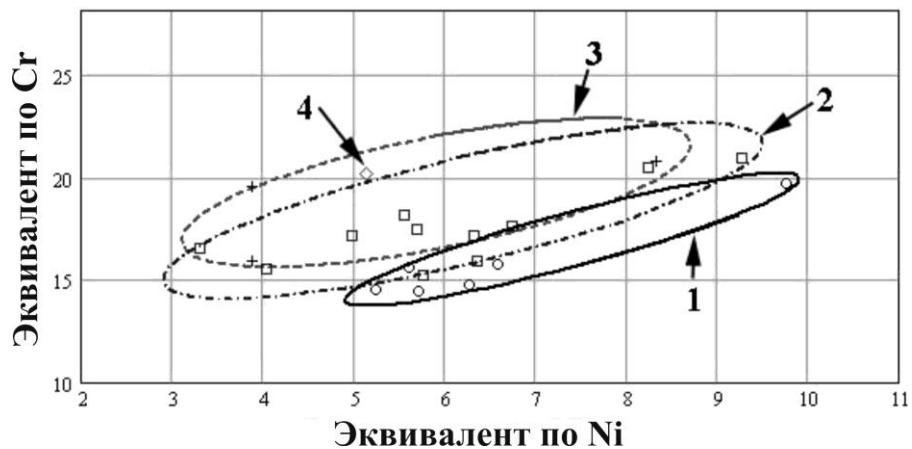


Рисунок 11 – Области расположения химических составов экспериментальных сталей плавок 1-22 на плоскости $\langle \text{Cr}_{\text{экв}} - \text{Ni}_{\text{экв}} \rangle$ в соответствии с их структурным классом:
1 – область сталей мартенситного класса (кружки); 2 – область сталей мартенситно-ферритного класса (квадратики); 3 – область сталей ферритно-мартенситного класса (крестики); 4 – область стали ферритного класса (ромбик)

Отдельным пунктом исследований после обобщения результатов по варьированию параметров основной стадии термической обработки, на которой формируется высокопрочное состояние с образованием мартенсита, явился анализ влияния таких параметров отпуска, как температуры и времени выдержки на характеристики прочности и структурное состояние. Температура отпуска в этих опытах варьировалась в интервале от

670 °C до 780 °C, а время выдержки – от 1 до 10 ч. В некоторых отдельных случаях для получения более однозначных зависимостей применяли длительный отпуск, время выдержки при котором достигало до 100 ч.

Принцип выбора граничных значений температурно-временных интервалов при исследовании влияния параметров отпуска заключался в следующем. В литературе по ферритно-мартенситным высокохромистым сталим имеются как указания на конкретные параметры отпуска для различных сталей, так и общие положения, обеспечивающие возможность получения состояния с высокой стабильностью структуры и необходимым комплексом механических свойств. Исходя из общих положений [64], температура отпуска должна быть не менее, чем на 100 °C выше предполагаемой температуры эксплуатации. В частности, в проекте атомного реактора БРЕСТ на свинцово-висмутовом теплоносителе с рабочей температурой 670 °C для базового материала в виде стали ЭП-823 предлагается проводить отпуск изделий при температуре 760 °C после их нормализации с 1050-1070 °C. Однако в большинстве публикаций, касающихся широкого круга сталей с содержанием хрома 7-13 %, рассматриваются результаты исследований после отпуска нормализованных (или закаленных) материалов при температурах 680-720 °C и времени выдержки 1-3 ч. В настоящей работе для всех экспериментальных сталей в качестве исходных параметров отпуска была выбрана температура 720 °C и время выдержки 2 ч.

Программа исследования режимов и параметров термической обработки экспериментальных сталей с 12 % хрома носила обширный характер, поскольку основывалась на изучении структурно-механических характеристик каждой стали в отдельности. В диссертационной работе влияние термической обработки на характеристики прочности и параметры микроструктуры было рассмотрено на примере нескольких отдельных сталей, отобранных из всего перечня экспериментальных сталей по принципу наилучшего сочетания механических свойств в своем структурном классе. Сталь плавки 12 с ферритно-мартенситной структурой по сумме показанных характеристик (предел текучести при 20 °C и 720 °C на уровне 900 МПа и 300 МПа соответственно, объемная доля феррита 5-15 %, минимальные содержания в химическом составе высокоактивируемых элементов Ni, Nb и Mo с их заменой на Mn и W) была выбрана для наиболее детального исследования, на остальных сталях исследование имело менее масштабный характер.

Результатом данного этапа работы стало получение сведений о структурно-механических характеристиках экспериментальных сталей и их взаимосвязи с параметрами термической обработки, что позволило определить оптимальные последовательности операций термической обработки и ее температурно-временные параметры для каждой стадии с целью нахождения максимально достижимого уровня по жаропрочности.

3.1.2. Исследование влияния параметров основной стадии термической обработки

3.1.2.1. Стали мартенситно-ферритного класса

Исследование влияния параметров термической обработки на характеристики прочности и структурное состояние сталей мартенситно-ферритного класса подробно рассмотрено на примере стали плавки 12. Примеры структур, наблюдавшихся в данной стали на образцах после различных термических обработок, приведены на рисунке 12.

В таблице 14 представлены результаты структурного анализа и механических испытаний по определению микротвердости и предела текучести на сжатие при температурах 20, 680 и 720 °С для продольных образцов стали плавки 12, подвергнутых охлаждению с различной скоростью с температуры аустенитизации 1100 °С и последующему отпуску при 720 °С в течение 2 ч в воздушной среде с охлаждением на воздухе.

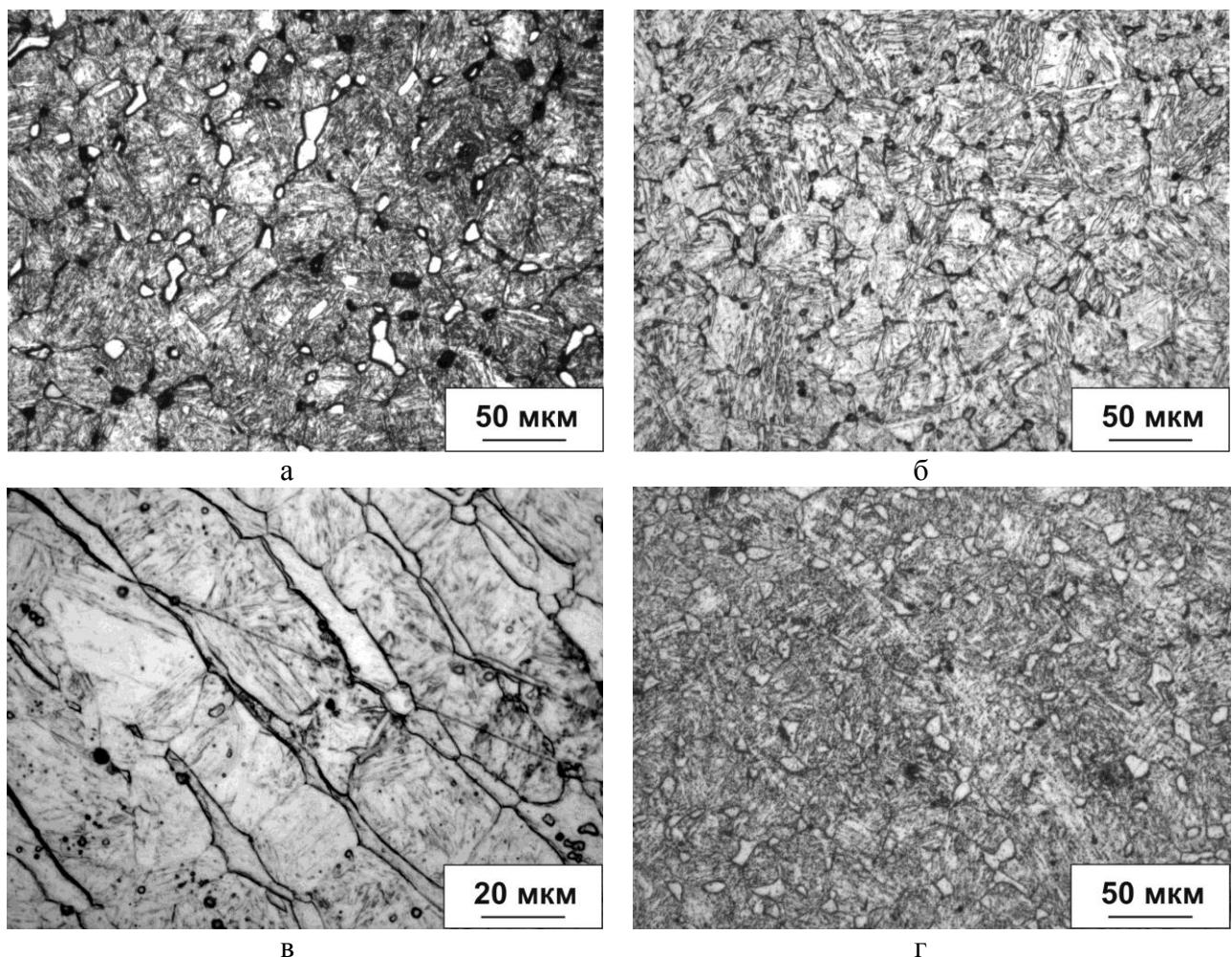


Рисунок 12 – Микроструктура образцов стали плавки 12 после охлаждения с различной скоростью от 1100 °С: отжиг в гелии (а); нормализация в вакууме без дополнительного принудительного охлаждения (б); закалка в масло, продольный шлиф (в); закалка в масло и отпуск 720 °С, 2 ч (г). Зерна феррита в количестве 5-15 об. % выглядят как мелкие включения преимущественно светлого цвета (за исключением снимка б, где они темные).

Таблица 14 – Параметры структуры и свойств стали плавки 12 после охлаждения от температуры 1100 °С с различными скоростями

Режим охлаждения	Скорость охлаждения (°С/сек) в интервале		Микротвердость, кгс/мм ²		Фазовый состав				Предел текучести на сжатие*, МПа		
	1100-700 °С	600-300 °С	без отпуска	с отпуском	Феррит	Мартенсит					
Отжиг; Ar; 1,1 атм; охл. с печью (задаваемое)	0,056	0,056	350 ± 14	250 ± 5	4	6-10	96	30-35	997	304	302
Отжиг; Ar; 1,1 атм; охл. с печью (свободное)	0,25	0,056	320 ± 15	254 ± 4	5	6	95	30	743	291	295
Нормализация; Ar; 1,1 атм; охл. с обдувом (вентилятор)	10,0	2,8	362 ± 30	280 ± 17	18	7-10	82	12-50***	-	-	305
Нормализация; Ar; 0,5 атм; охл. с обдувом (пылесос)	12,5	5,4	520 ± 25	261 ± 7	6	3-12	94	35	-	335	300
Нормализация; вакуум; охл. без обдува	13,5	2,1	450 ± 10	236 ± 15	8	3-8	92	15-50	910	330	280-318
Нормализация; воздух; 1,0 атм; охл. без обдува (образец висит в воздухе)	14,0	4,0	508 ± 21	264 ± 10	7	2-8	93	21-32***	-	313	320
Нормализация; воздух; 1,0 атм; охл. без обдува (образец лежит на металле)	15,8	4,8	498 ± 27	274 ± 7	7	3-9	93	28-34	908	335	298
Нормализация; воздух; 1,0 атм; охл. с обдувом (пылесос, обр. лежит на металле)	35,2	17,4	-	-	-	-	-	-	935	366	-
Закалка; масло	550	300	525 ± 20	269 ± 6	11	3-12	89	20-45***	900	347	298

* Для образцов после «закалки» от 1100 °С и отпуска при 720 °С в течение 2 ч с последующим охлаждением на воздухе.

** Приведены размеры исходного зерна аустенита.

*** Измерения проводили на продольных шлифах. Структура характеризуется строчечным расположением феррита.

Размеры зерна мартенсита (бывшего аустенита) соответствуют расстоянию между полосами феррита.

По данным таблицы 14 были построены зависимости предела текучести и микротвердости от какой-либо характеристики скорости охлаждения (времени потери светимости, скорости охлаждения в двух интервалах температур 1100-700 °C и 600-300 °C). Полученные зависимости представлены на рисунках 13 и 14.

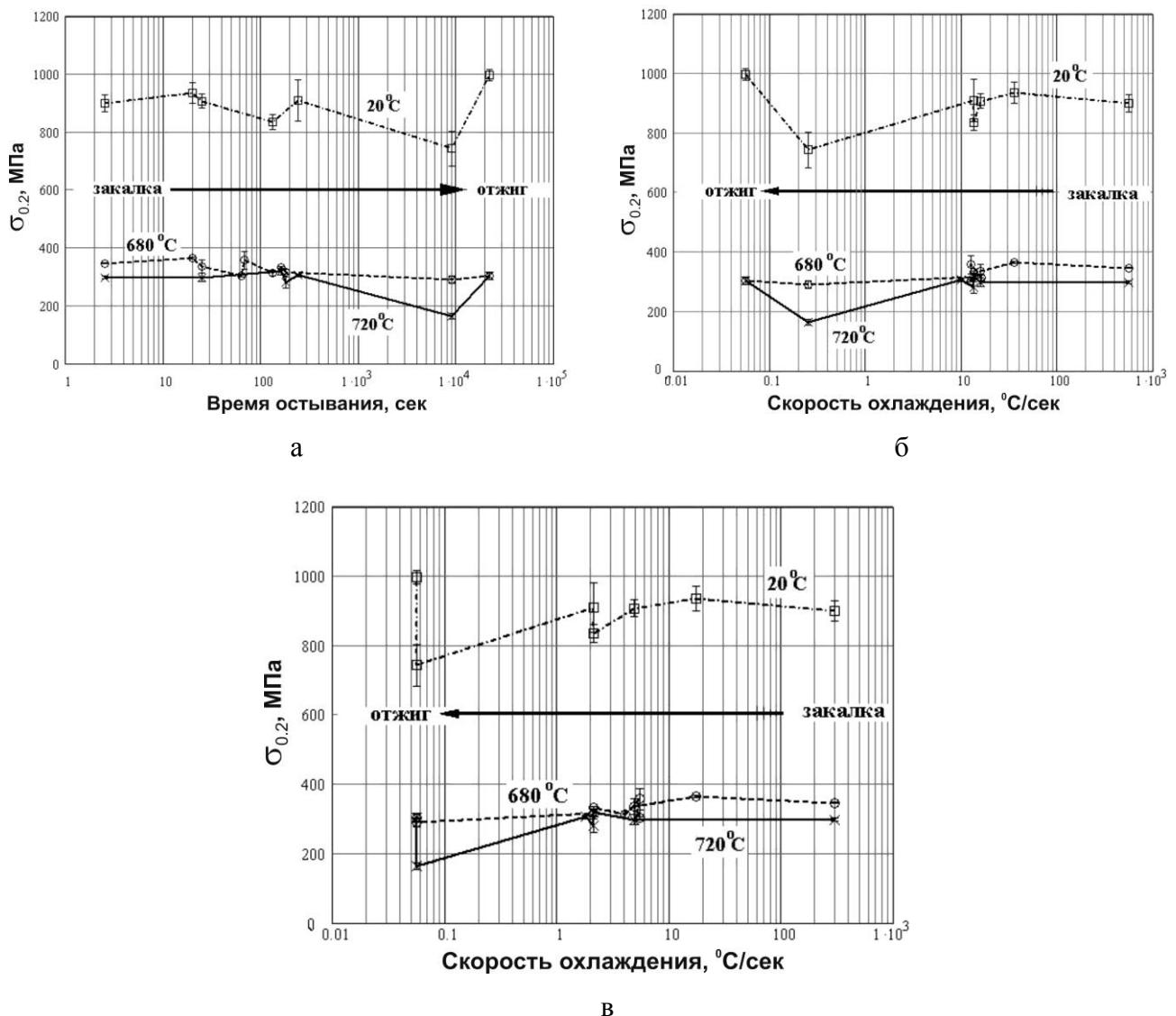


Рисунок 13 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие от условий охлаждения стали плавки 12 после высокотемпературного нагрева: времени остыния (а), скорости охлаждения в верхнем диапазоне температур 1100-700 °C (б) и скорости охлаждения в нижнем диапазоне температур 600-300 °C (в).

Образцы на механические испытания дополнительно прошли отпуск при 720 °C

в среде аргона в течение 2 ч с последующим охлаждением на воздухе.

Цифры у кривых – температуры испытаний 20, 680 и 720 °C.



а



б

Рисунок 14 – Зависимость микротвердости образцов стали плавки 12 от характеристик охлаждения: времени интенсивного остывания при «закалке» (до момента потери светимости) (а) и скорости охлаждения (б). На рисунке а) пунктирная кривая – для образцов, прошедших отпуск при 720 °С в аргоне в течение 2 ч с последующим остыванием на воздухе; сплошная кривая – для измерений на образцах непосредственно после «закалки». На рисунке б) проанализировано влияние скоростей охлаждения в верхнем 1100-700 °С (сплошные кривые) и нижнем 600-300 °С (пунктирные кривые) интервале температур. Данные, обозначенные плюсиками и квадратиками, относятся к образцам с отпуском; данные, отмеченные крестиками и кружками, получены на образцах без отпуска.

Приведенные данные свидетельствуют, что для стали плавки 12, обладающей мартенситно-ферритной структурой, существует широкий интервал скоростей охлаждения и, как следствие, возможных способов охлаждения, позволяющих достигать высоких показателей по прочности при соответствующих температурах испытания. В частности, предел текучести для данной стали колеблется на уровне 930 МПа при 20 °С, 340 МПа при 680 °С и 300 МПа при 720 °С.

Анализ фазового состава и характеристик зеренной структуры показывает (рис. 15, 16), что эти параметры слабо зависят от условий охлаждения: содержание мартенсита в стали плавки 12 сохраняется на уровне 90 % при среднем размере зерна феррита 8 мкм и пакетов мартенсита 30 мкм.

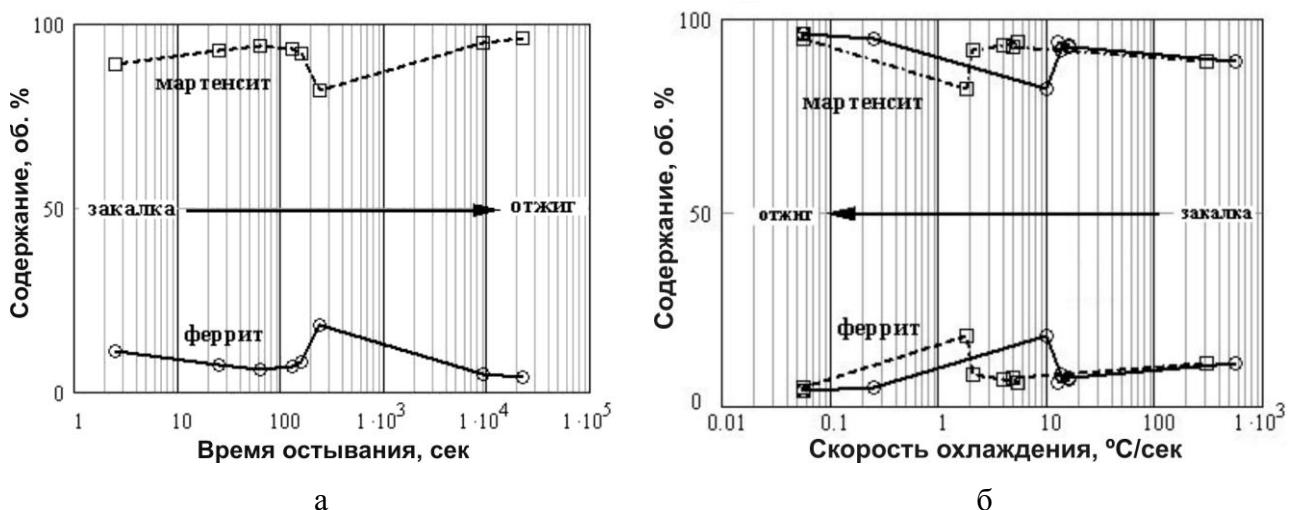


Рисунок 15 – Зависимость фазового состава стали плавки 12 от температуры нагрева под «закалку» (скорость охлаждения соответствовала нормализации: охлаждению на спокойном воздухе без дополнительного принудительного обдува). На рисунке б) сплошные линии относятся к скорости охлаждения в вернем диапазоне температур (1100-700 °C), пунктирные – к скорости охлаждения в нижнем диапазоне температур (600-300 °C).

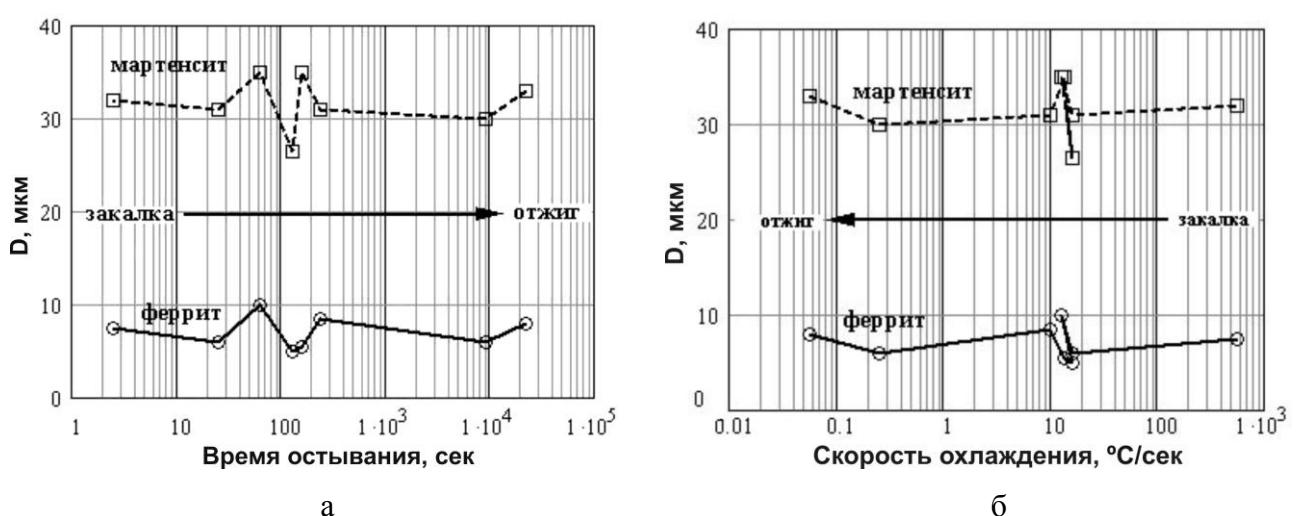


Рисунок 16 – Зависимость размера зерна феррита и мартенсита (бывшего аустенита) в стали плавки 12 от условий охлаждения с температурой нагрева под «закалку» (1100 °C, выдержка 15 мин). График б) соответствует скорости охлаждения в верхнем интервале температур (1100-700 °C).

Влияние среды нагрева и охлаждения на структурно-фазовые характеристики проиллюстрировано на рисунке 17.



Рисунок 17 – Влияние среды (гелий, аргон, вакуум), в которой проводится нагрев под «закалку» и последующая выдержка при отпуске (720°C , 2 ч), на содержание мартенсита в структуре стали плавки 12

Из приведенных данных следует, что при термической обработке в интервале температур нагрева $1050\text{-}1150^{\circ}\text{C}$ значимого влияния защитной атмосферы в виде инертных газов аргона либо гелия на структурно-фазовый состав стали плавки 12 не обнаружено. В то же время, нагрев в вакууме приводит к существенному увеличению доли феррита в поверхностных слоях образцов до 50-60 об. %. Как будет показано ниже, это может быть связано с уменьшением количества углерода и марганца в поверхностных слоях из-за их возгонки в вакууме, что сдвигает соотношение между структурными составляющими в сторону большего содержания феррита.

Данные, характеризующие влияние второго важного параметра термической обработки – температуры нагрева под закалку представлены в таблице 15. Примеры микроструктур образцов стали плавки 12 после различных температур нагрева в интервале $950\text{-}1250^{\circ}\text{C}$ приведены на рисунке 18. Поскольку исследуемая сталь по структуре принадлежит к мартенситно-ферритному классу, добиться превращения всей ферритной фазы в аустенит невозможно ни при каких температурах нагрева – в структуре всегда присутствует δ -феррит. В результате структура после охлаждения представляет собой комбинацию из двух составляющих – мартенсита и δ -феррита.

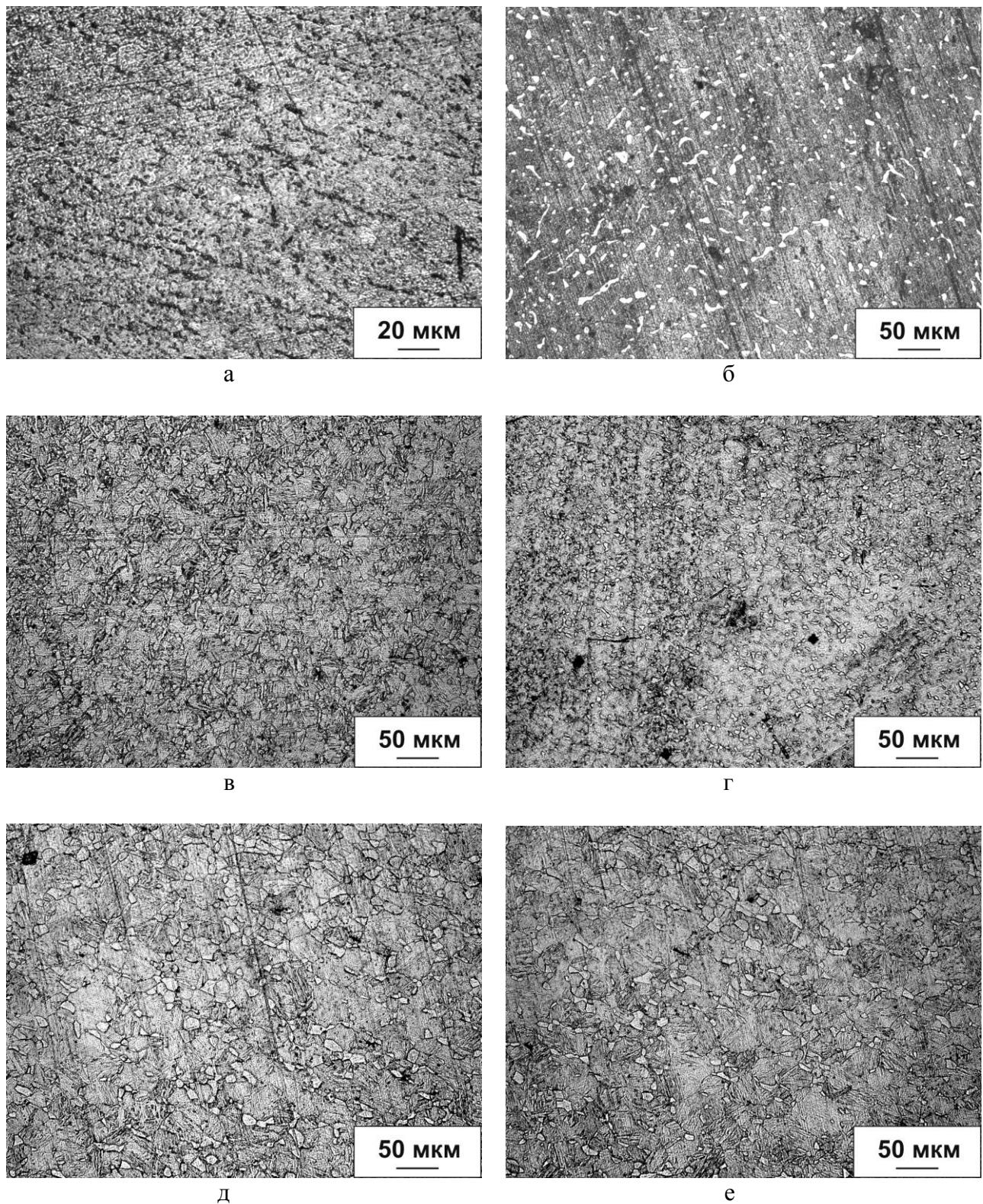


Рисунок 18 – Микроструктура образцов стали плавки 12 после охлаждения на воздухе (обработка по типу нормализации) от температур нагрева 950 °C (а), 1000 °C (б), 1075 °C (в), 1100 °C (г), 1125 °C (д), 1150 °C (е). Зерна феррита в количестве 5-15 об. % выглядят как мелкие включения преимущественно светлого цвета (за исключением снимка а, где они темные).

Таблица 15. Параметры структуры и свойств стали плавки 12 после «закалки» от различных температур

Характер охлаждения	Температура нагрева, °C	Время выдержки, мин	Микротвердость, кгс/мм ²	Фазовый состав				Предел текучести на сжатие*, МПа				
				Феррит		Мартенсит						
				без отпуска	с отпуском	Кол-во, об. %	Размер зерна, мкм	Кол-во, об. %	Размер «зерна»**, мкм	20 °C	680 °C	720 °C
Литой	1400	-			2,5	2	97,5	36				
Гор. ковка	1150	-			4	4	96	25				
Закалка	950	30			22	4	78	30				
	1000	25			13	13	87	13				
	1025	25										
	1050	20			1	1	99	35				
	1075	20			6	6	94	28				
	1100	15	522	270	12	12	88	16	900	347	298	
	1125	15			6	12	94	33				
	1150	15			4,5	8	95,5	30	930		320	
	1175	12	551		9,5	10	80,5	52				
	1200	10	201		70	96	30	12				
Нормализация	1250	10	215		68	115	32	30				
	950	30										
	1000	25							864		283	
	1025	25							884		314	
	1050	20			10	8	90	22	890		296	
	1075	20							902		276	
	1100	15	550	274	6	6	94	32	908	335	298	
	1125	15			11	10	89	30	877		304	
	1150	15		289	11	16	89	35	848		306	
	1175	12		292	8	12	92	35	910		316	
	1200	10		252	35	20	65	20	832		295	
	1250	10		195	79	81	21	15	742		291	

* Для образцов после «закалки» и отпуска при 720 °C в течение 2 ч с последующим охлаждением на воздухе.

** Приведены размеры исходного зерна аустенита.

Полученные результаты показывают, что в интервале температур нагрева 1000-1175 °C предел текучести стали плавки 12 слабо зависит от этого параметра термической обработки: он колеблется на уровне 900-920 МПа при температуре испытания 20 °C и на уровне 290-310 МПа при температуре испытания 720 °C (рис. 19).

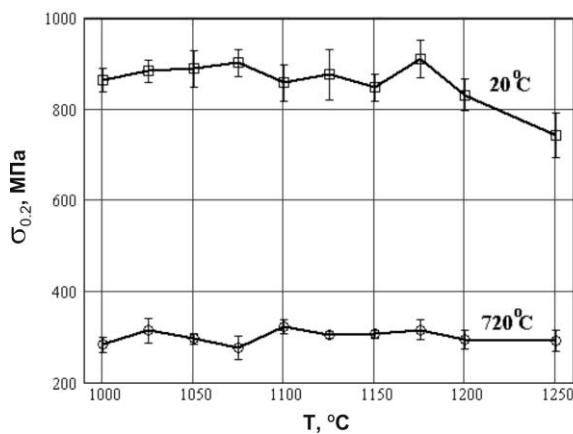


Рисунок 19 – Зависимость предела текучести стали плавки 12 при испытании на сжатие от температуры нагрева под «закалку» (применялась термическая обработка типа нормализации: охлаждение на воздухе без дополнительного принудительного обдува). Образцы на механические испытания прошли отпуск при 720 °C в среде аргона в течение 2 ч с охлаждением на воздухе. Цифры у кривых – температуры испытаний 20 °C и 720 °C.

Соотношение объемных долей структурных составляющих (феррита и мартенсита) в стали плавки 12 после нормализации либо закалки в зависимости от температуры нагрева представлено на рисунке 20, аналогичная зависимость, но для размеров зерна этих фаз приведена на рисунке 21. Из этих графиков следует, что при температурах нагрева в интервале 1050-1175 °C как объемная доля феррита, так и размеры ферритных и мартенситных зерен изменяются незначительно: объемная доля мартенсита остается на уровне 88-95 об. %, размеры пакетов мартенсита – на уровне 30 мкм, диаметры ферритных зерен – на уровне 10 мкм. Влияние способа охлаждения (закалки либо нормализации) в таких условиях опытов на этих параметрах структуры не сказывается.

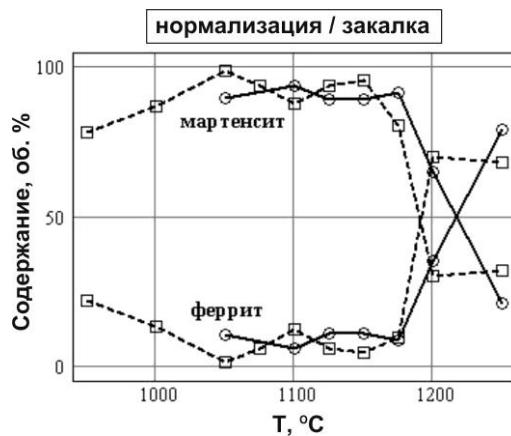


Рисунок 20 – Зависимость объемной доли ферритной и мартенситной структурных составляющих в стали плавки 12 от температуры нагрева под «закалку» для двух способов охлаждения: закалки в масло (пунктирные кривые) либо нормализации путем охлаждения на спокойном воздухе (сплошные кривые).

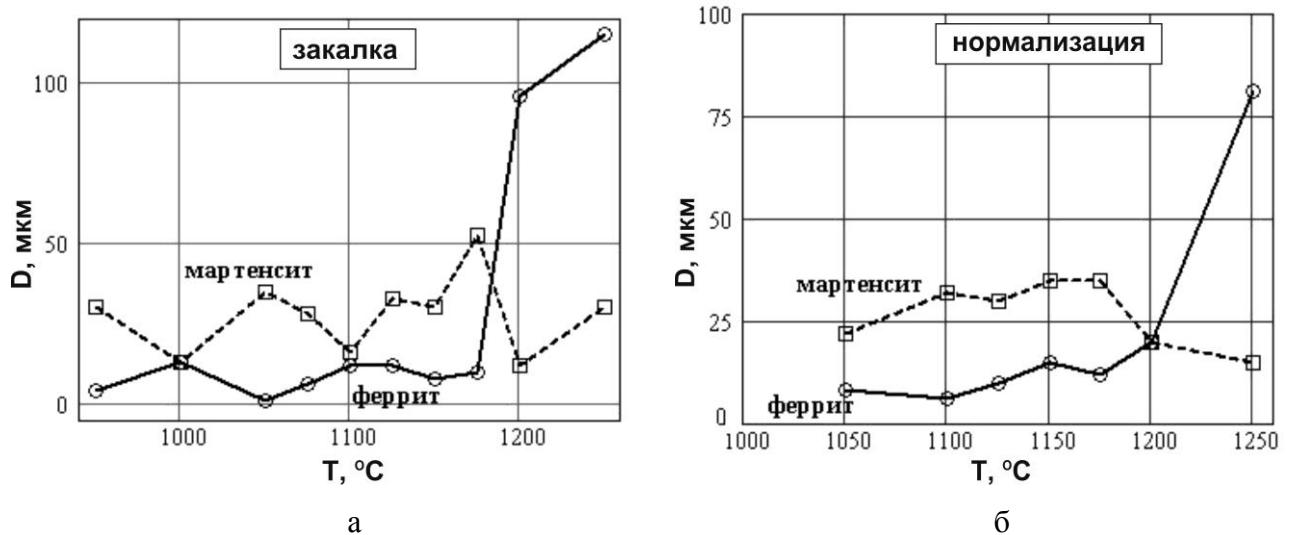


Рисунок 21 – Влияние температуры нагрева под закалку (а) либо нормализацию (б) на размер зерна феррита (сплошные кривые) и мартенсита (пунктирные кривые) в стали плавки 12

Влияние размерных параметров микроструктуры стали плавки 12 (размера зерна феррита и пакетов мартенсита) на предел текучести при испытаниях на сжатие при 20 °C и 720 °C, а также результаты определения микротвердости представлены на рисунках 22-24.

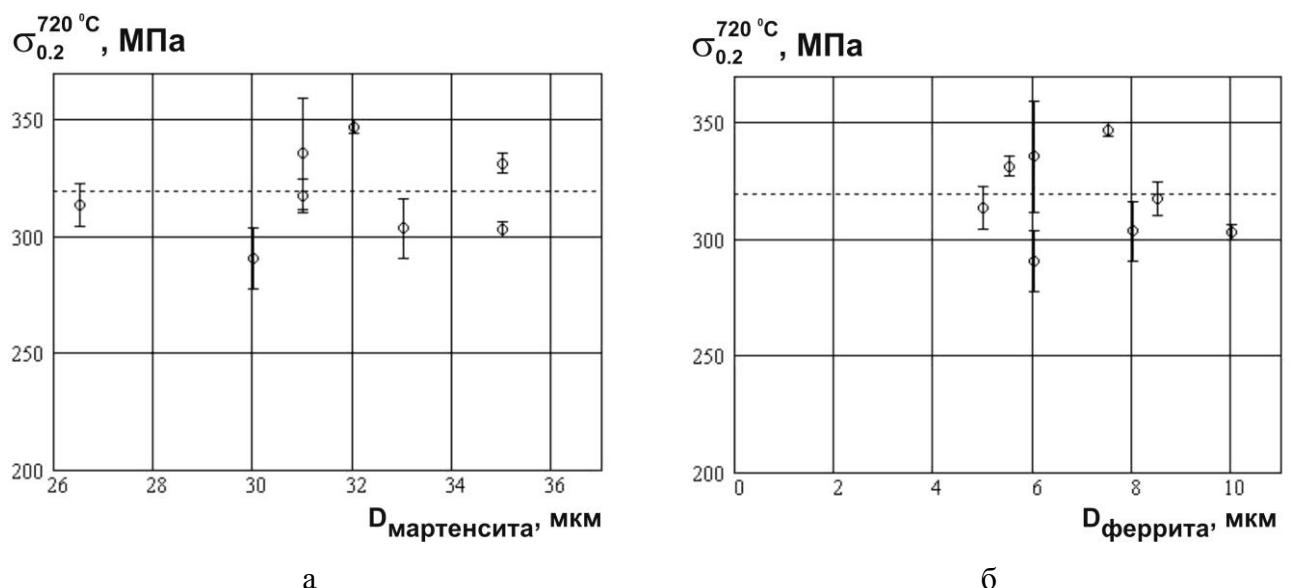


Рисунок 22 – Зависимость предела текучести образцов стали плавки 12 при испытании на сжатие при 720 °C от размера зерна мартенсита (бывшего аустенита) (а) и размера зерна феррита (б) после охлаждения от температуры 1100 °C с различными скоростями и последующего отпуска при 720 °C в аргоне в течение 2 ч с охлаждением на воздухе.

Средний уровень прочности для сталей с разным размером зерна обозначен пунктирными линиями. Представленные результаты получены в опытах по варьированию скоростей охлаждения.

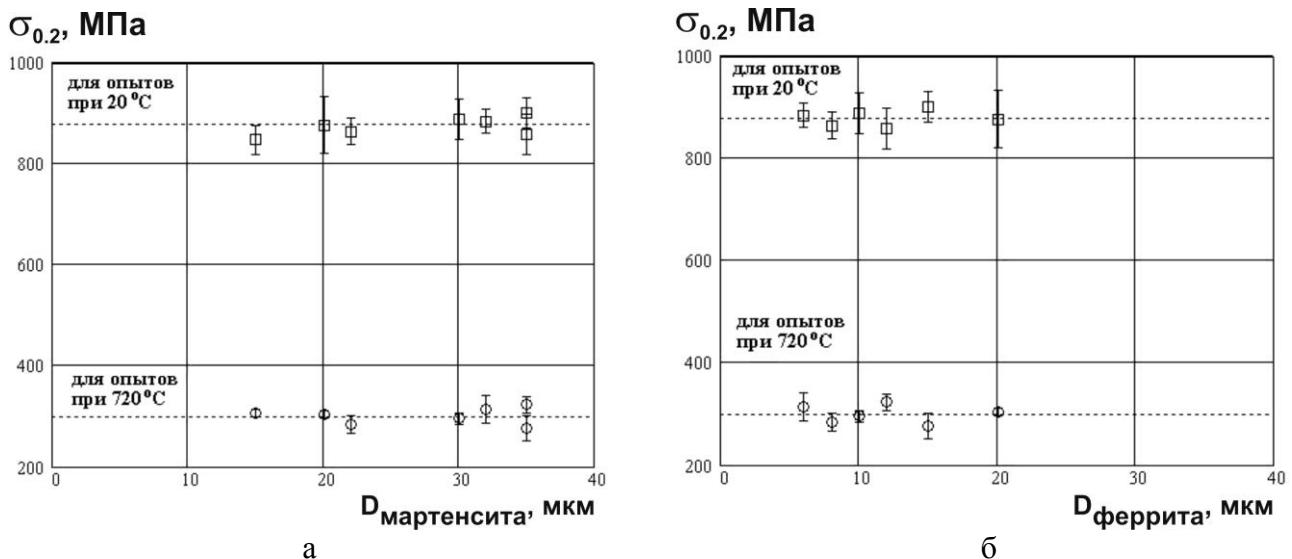


Рисунок 23 – Зависимость предела текучести образцов стали плавки 12 при испытании на сжатие при 20 °C (квадратики) и 720 °C (кружки) от размера зерна мартенсита (бывшего аустенита) (а) и размера зерна феррита (б) после обработки по типу нормализации (охлаждение на воздухе без дополнительного обдува) и последующего отпуска при 720 °C в аргоне в течение 2 ч с охлаждением на воздухе. Средний уровень прочности для сталей с разным размером зерна обозначен пунктирными линиями. Представленные результаты получены в опытах по варьированию температуры нагрева от 1050 °C до 1250 °C.

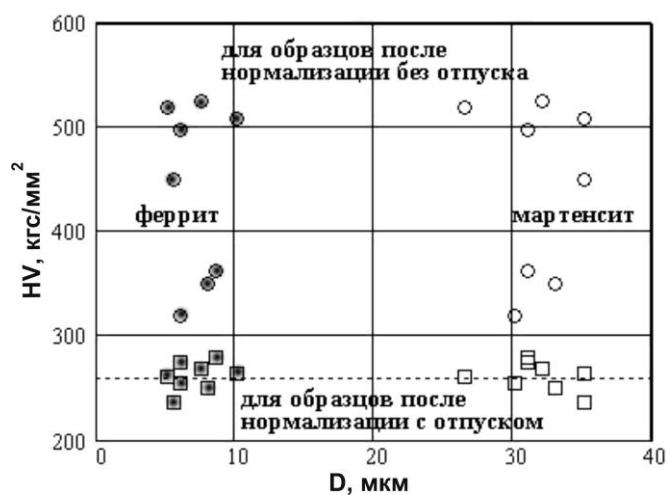


Рисунок 24 – Зависимость микротвердости стали плавки 12 от размера зерна структурных составляющих (мартенсита и феррита) на образцах после охлаждения с различными скоростями от температуры 1100 °C. Данные, обозначенные квадратиками, относятся к образцам с отпуском (720 °C, 2 ч, охлаждение на воздухе); данные, в виде кружков, относятся к образцам, подвергнутым только «закалке». Пунктирные линии показывают средний уровень микротвердости при изменении размера зерна структурной составляющей в образцах, прошедших отпуск. Зачерненные точки относятся к ферриту, светлые – к мартенситу.

Анализ зависимостей, представленных на рисунках 22-24, свидетельствует о том, что структурные параметры для стали плавки 12 не являются определяющими с позиции ее упрочнения.

Как следует из приведенных выше данных (рис. 19-21), слабая зависимость структурно-механических характеристик стали плавки 12 от параметров термической обработки нарушается при нагревах на температуры выше 1175 °С. Исследование химического состава по сечению образцов, а также изучение их фазового состава методом рентгеновского анализа позволило установить, что причиной такого поведения является изменение химического состава поверхностного слоя образца под действием высоких температур из-за выгорания легирующих элементов, в первую очередь марганца и углерода. В результате такого необратимого изменения в составе химических элементов поверхностного слоя толщиной 0,1-0,4 мм происходит процесс перехода этого слоя металла в ферритный класс с приобретением соответствующих механических характеристик. На рисунке 25 приведены примеры микроструктур, иллюстрирующие это явление.

Необычность такого поведения заключается в том, что явление выгорания при нагреве до высоких температур (выше 1175 °С) не предотвращается применением защитных атмосфер (аргон, гелий, вакуум) и может протекать со значимой скоростью в течение продолжительного времени. Особенно это заметно в условиях инертной атмосферы в виде высокого вакуума, когда увеличение доли феррита в поверхностных слоях образцов может достигать нескольких раз.

Аналогичный процесс также наблюдается и при горячих переделах высокохромистых сталей. В частности, значительное выгорание марганца, хрома, углерода и бора в поверхностных слоях толщиной до 0,5 мм зафиксировано после горячей ковки слитка на пруток с неоднократным нагревом в воздушной атмосфере до 1100-1150 °С (таблица 16). В результате чего происходит ферритизация поверхностного слоя (рис. 26).

Изменениям микроструктуры, характеризующимся количественным соотношением структурных составляющих (рис. 27а) и размером зерна ферритной фазы (рис. 27б) в поверхностном слое, также сопутствуют сходные изменения в значениях микротвердости поверхности термообработанных при высоких температурах образцов. Так, для образцов стали плавки 12 без отпуска микротвердость поверхности снижается с 500-600 HV_{0.5} до ~ 200 HV_{0.5} при повышении температуры нагрева под «закалку» выше 1750 °С (рис. 28).

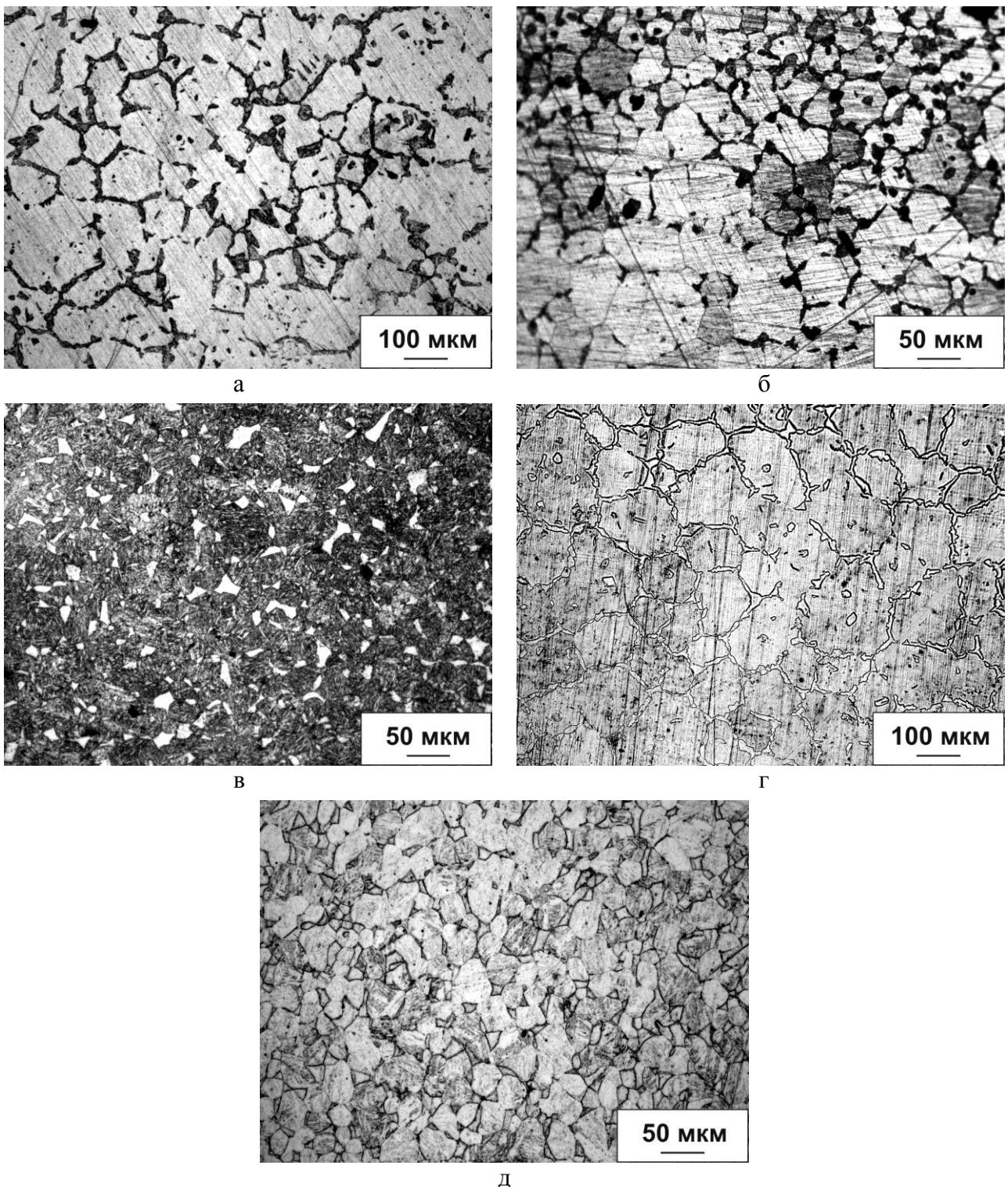
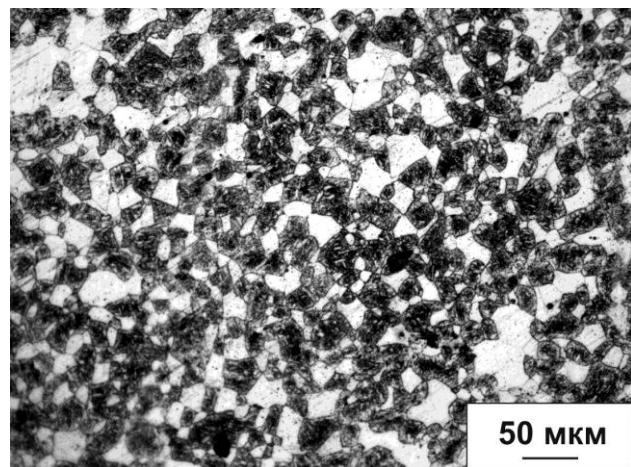
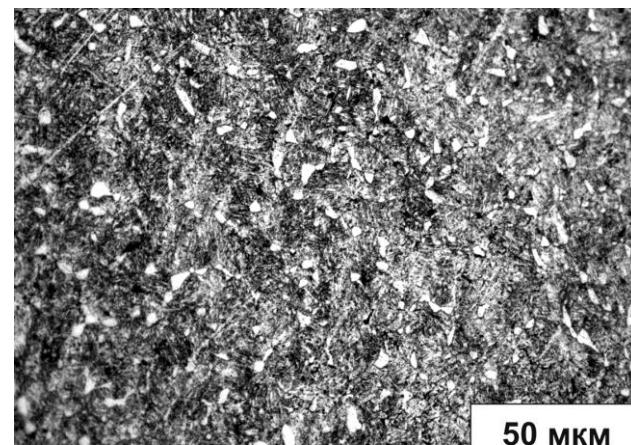


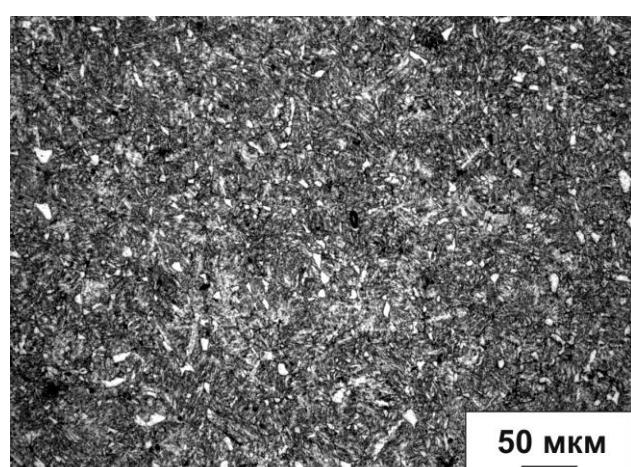
Рисунок 25.1 – Структура стали плавки 12 после нормализации от 1250 °С с отпуском (а, б, в) и закалки в масло от 1250 °С (г, д). Снимок а) – торец образца до испытания на сжатие; б) – торец образца после испытания на сжатие; в) – на расстоянии 1,5 мм от торца образца после испытания на сжатие; г) – шлиф с поверхности; д) – шлиф на расстоянии 1,5 мм от поверхности. На снимках а) и б) мартенсит – темная фаза по границам светлых зерен феррита. На снимке г) мартенсит – светлая фаза по границам ферритных зерен. На снимке в) феррит – светлая фаза на фоне темных объемов мартенсита. На снимке д) феррит – участки светлой фазы на фоне серых зерен с мартенситной структурой.



а



б

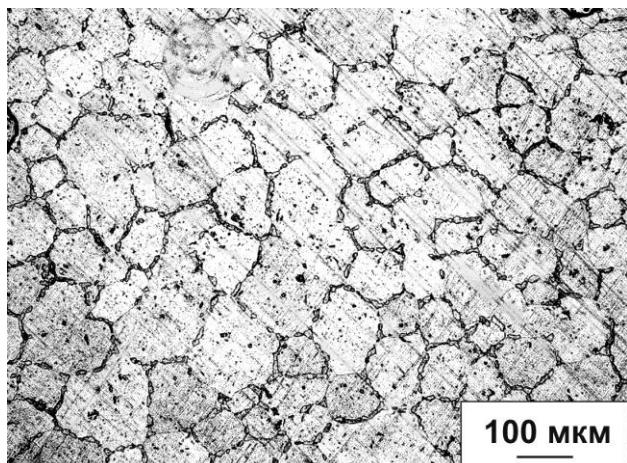


в

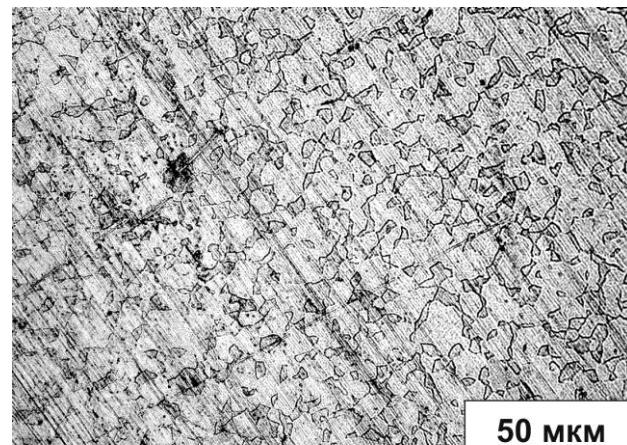
Рисунок 25.2 (продолжение) – Структура стали плавки 12 после нормализации от 1200 °C (а), 1175 °C (б) и 1150 °C (в) с последующим отпуском.

Все снимки сделаны с торцов образцов до проведения испытания на сжатие.

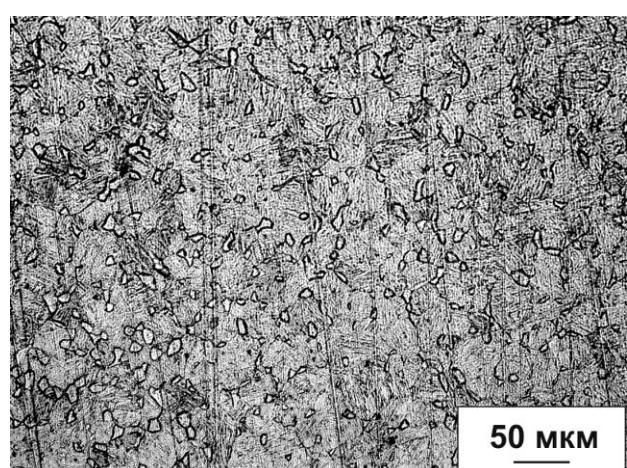
На снимках мартенсит выглядит как темная фаза, феррит – светлая.



а



б



в

Рисунок 25.3 (продолжение) – Структура стали плавки 12 после закалки в масло от 1200 °C (а), 1175 °C (б) и 1150 °C (в). Все снимки – шлифы с поверхности образцов.

На снимке а) мартенсит – темная фаза по границам светлых зерен феррита.

На снимках б) и в) феррит – светлые участки с отчетливо выраженным окаймляющимися границами на фоне мартенситной матрицы.

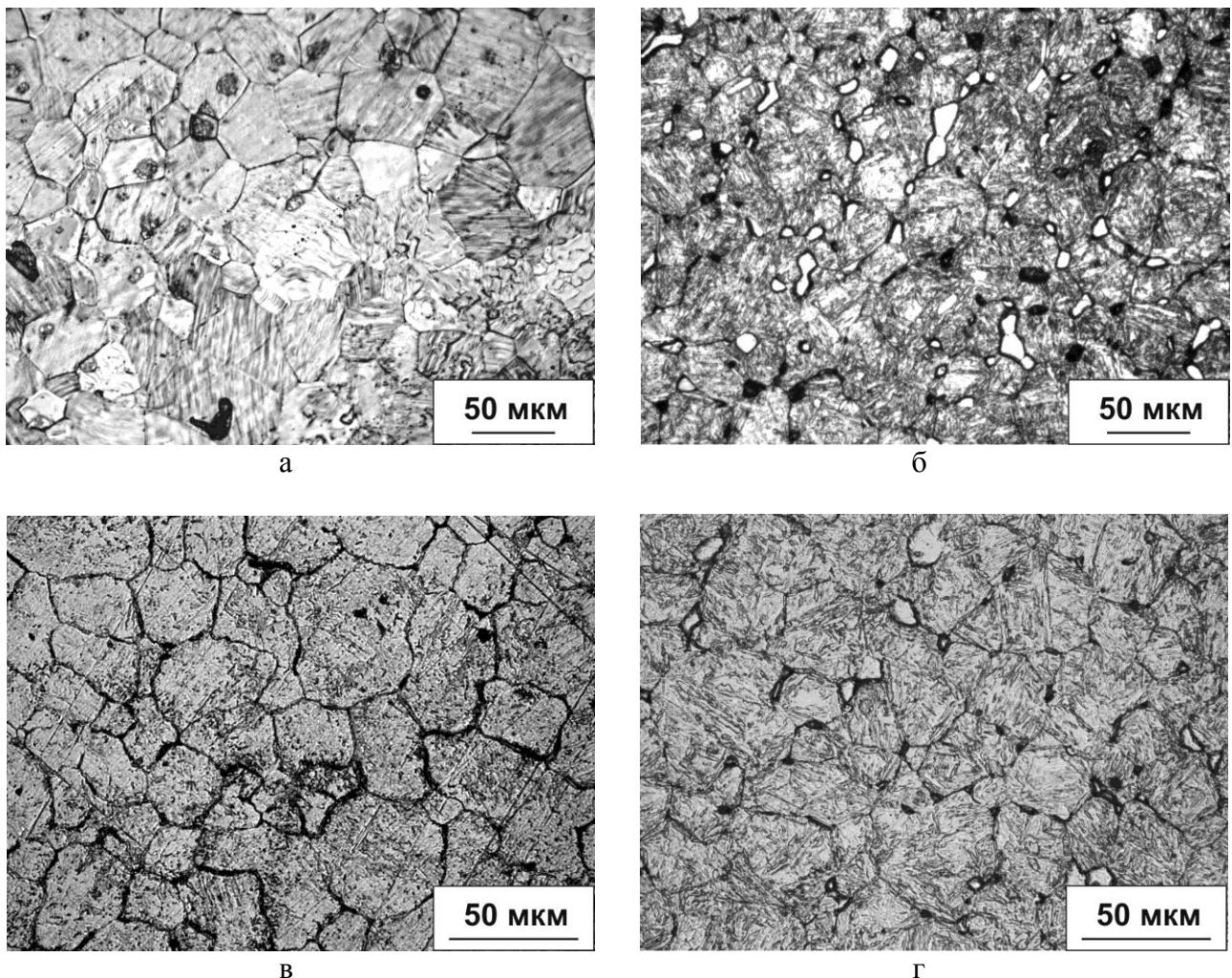


Рисунок 25.4 (окончание) – Сравнение различных методик и реагентов травления для выявления структуры мартенситного (бывшего аустенитного) зерна в стали плавки 12 после отжига при 1100 °C в вакууме (а, б) и аргоне (в, г).

Снимок а) – изначально полированный шлиф без травления после вакуумного отжига; при этом выявляется только бывшее аустенитное зерно с отчетливо различимым поверхностным рельефом от мартенситного превращения.

Снимок б) – структура, выявляемая травлением шлифа после отжига.

Снимок в) – структура поверхности отожженного образца после травления в растворе «царская водка»; при этом выявляется только границы зерен бывшего аустенита.

Снимок г) – структура поверхности отожженного образца после травления в смеси $\text{HCl} + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

На снимках б) и г) феррит – светлые участки по границам мартенситной составляющей.

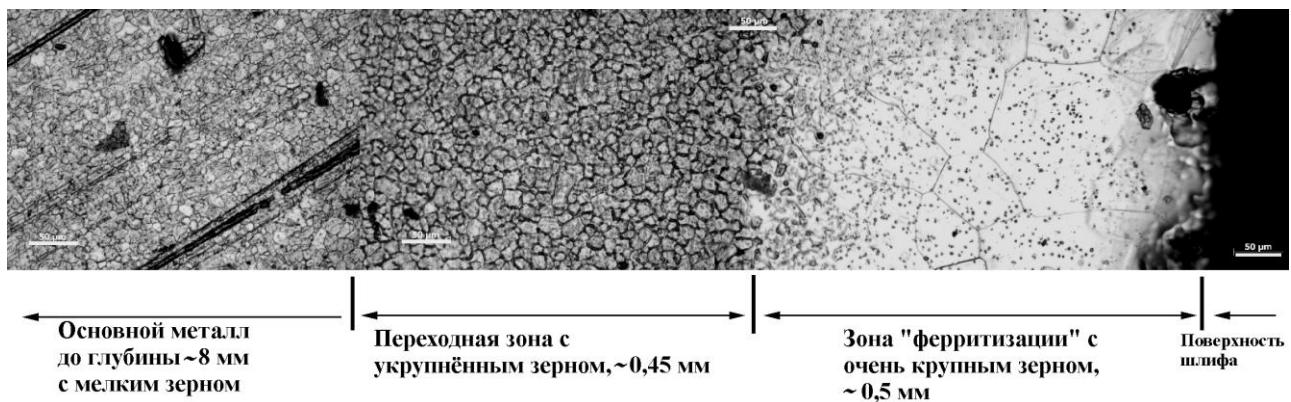


Рисунок 26 – Изменение зернистой структура стали плавки 12 по сечению кованого прутка, выявленное отжигом в вакууме отполированной поверхности при 1100 °C в течение 1 ч

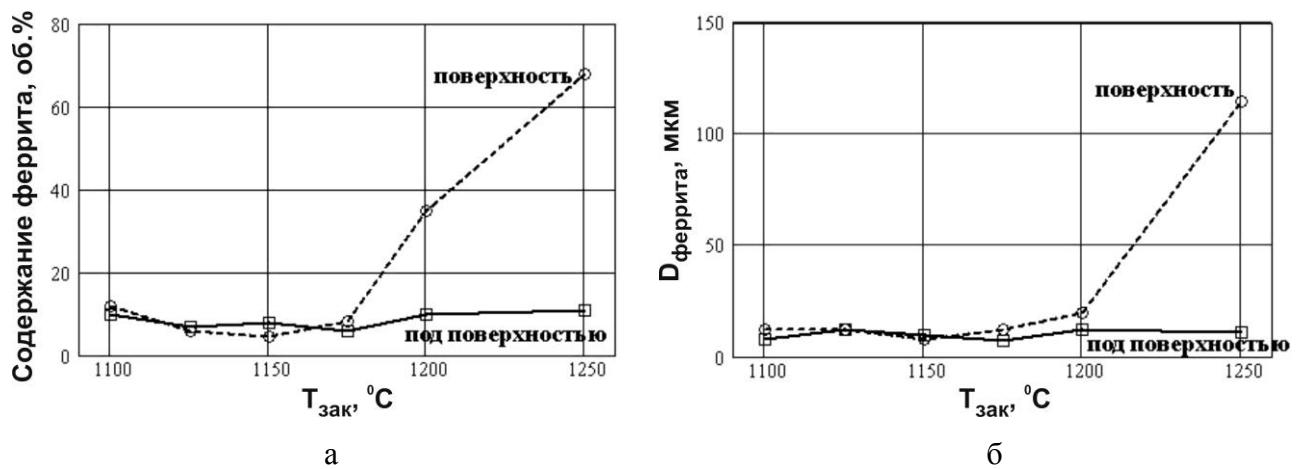


Рисунок 27 – Изменение количества (а) и размера зерна (б) ферритной составляющей в стали плавки 12 в зависимости от места наблюдения при изменении температуры нагрева под «закалку» с использование в качестве инертной атмосферы аргона. Данные для поверхности обозначены кружками, на расстоянии 1,5 мм от поверхности – квадратиками.

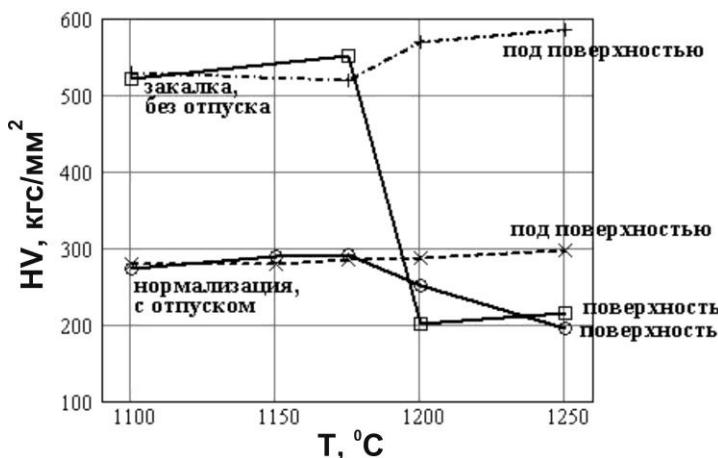


Рисунок 28 – Анализ микротвердости образцов стали плавки 12 в зависимости от режимов термической обработки (закалка либо нормализация с отпуском), места проведения измерений (торцевая поверхность образца для механических испытаний на сжатие либо на расстоянии 1,5 мм от нее вглубь) и температуры нагрева в инертном газе (аргон либо гелий) перед охлаждением. Данные для закалки обозначены квадратиками и плюсиками. Данные для нормализации обозначены кружками и крестиками. Пунктирные кривые – для измерений под поверхностью, сплошные – для измерений на наружной торцевой поверхности.

Таблица 16. Результаты химического анализа стали плавки 12 в зависимости от места проведения измерений

Место анализа	Содержание элементов, масс. %			
	C	Cr	Mn	B
середина слитка	0,20	11,9	1,2	0,006
середина прутка	0,19	11,2-11,8	1,3-1,5	0,006
поверхность	0,036	10,9	0,5	0,004

Полученные результаты позволяют ввести технологические ограничения на параметры термической обработки изделий из разрабатываемых сталей: температуры нагрева под все технологические переделы не должны превышать 1150 °C вне зависимости от наличия и вида инертной атмосферы, наличие которой обязательно для сталей с таким легирующим комплексом. Использование в качестве безокислительной атмосферы вакуума нежелательно из-за повышенной скорости обезуглероживания поверхности.

3.1.2.2. Стали мартенситного класса

На стали плавки 13 мартенситного класса (таблица 13) было проведено исследование влияния скорости охлаждения и температуры нагрева под «закалку» на характеристики прочности (предел текучести при сжатии для испытаний при 20 °C и 720 °C) и параметры микроструктуры (содержание мартенсита и размер зерна бывшего аустенита), а также влияния параметров микроструктуры на характеристики прочности. Первичные данные этих исследований представлены в таблицах 17 и 18. Их графическая интерпретация в виде анализа парных зависимостей обозначенных выше параметров представлена на рисунках 31-35. Примеры микроструктур, наблюдавшихся в стали плавки 13 после термических обработок по различным схемам с различными параметрами, приведены на рисунках 29 и 30.

Таблица 17. Параметры структуры и свойств стали плавки 13 после охлаждения от температуры 1150 °C с различными скоростями

Режим охлаждения	Скорость охлаждения (°C/сек) в интервале		Фазовый состав				Предел текучести на сжатие*, МПа	
	1100-700 °C	600-300 °C	Феррит		Мартенсит			
			Кол-во, об. %	Размер зерна, мкм	Кол-во, об. %	Размер «зерна»** , мкм	20 °C	720 °C
Отжиг; Ar; 1,1 атм; охл. с печью (свободное)	0,25	0,056	10	23	90	31	884	278
Нормализация; вакуум; охл. без обдува	13,5	2,1	9,5	12,5	90,5	20,5	821	301
Нормализация; воздух; 1,0 атм; охл. без обдува (образец лежит на металле)	15,8	4,8	7	7	93	17	890	293
Нормализация; воздух; 1,0 атм; охл. с обдувом (пылесос, обр. лежит на металле)	35,2	17,4	5	4	95	16	829	292
Закалка; масло	550	300	14	13	86	20	880	346

* Для образцов после «закалки» и отпуска при 720 °C в течение 2 ч с последующим охлаждением на воздухе.

** Приведены размеры исходного зерна аустенита.

Таблица 18. Параметры структуры и свойств стали плавки 13 после «закалки» от различных температур

Характер охлаждения	Температура нагрева, °C	Время выдержки, мин	Микротвердость, кгс/мм ²	Фазовый состав				Предел текучести на сжатие*, МПа		
				Феррит		Мартенсит				
			без отпуска	с отпуском	Кол-во, об. %	Размер зерна, мкм	Кол-во, об. %	Размер «зерна»**, мкм	20 °C	720 °C
Нормализация	1000	25	-	287	0,5	4	99,5	25	826	305
	1025	25	-	269	1	5	99	30	897	308
	1050	25	-	282	1	4,5	99	29	864	333
	1075	20	-	278	0,5	4	99,5	29	863	337
	1100	20	-	272	1,5	6	98,5	30	847	328
	1125	20	-	265	0,5	3	99,5	26	880	351
	1150	15	-	300	-	-	-	-	945	275
	1175	15	-	277	4	16	96	33	809	322
	1200	15	-	222	16	16	84	21	819	339
	1250	15	-	260	5	18	95	15	791	285

* Для образцов после «закалки» и отпуска (720 °C, 2 ч, охлаждение на воздухе).

** Приведены размеры исходного зерна аустенита.

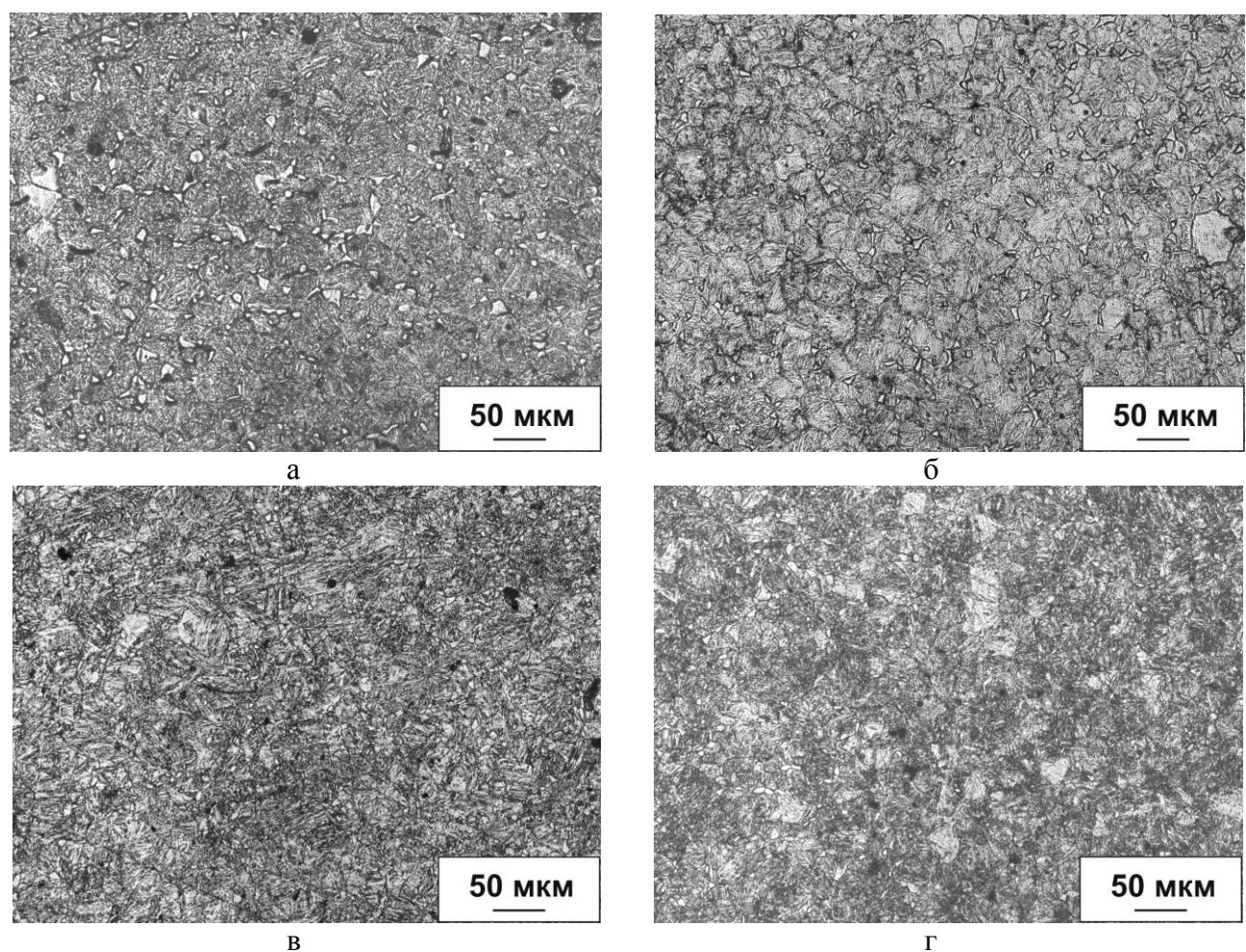


Рисунок 29 – Микроструктура образцов стали плавки 13 после охлаждения с различными скоростями от температуры нагрева 1100 °C в гелии: отжиг (а), нормализация в вакууме без дополнительного принудительного обдува (б), нормализация на воздухе с обдувом пылесосом (в), закалка в масло (г)

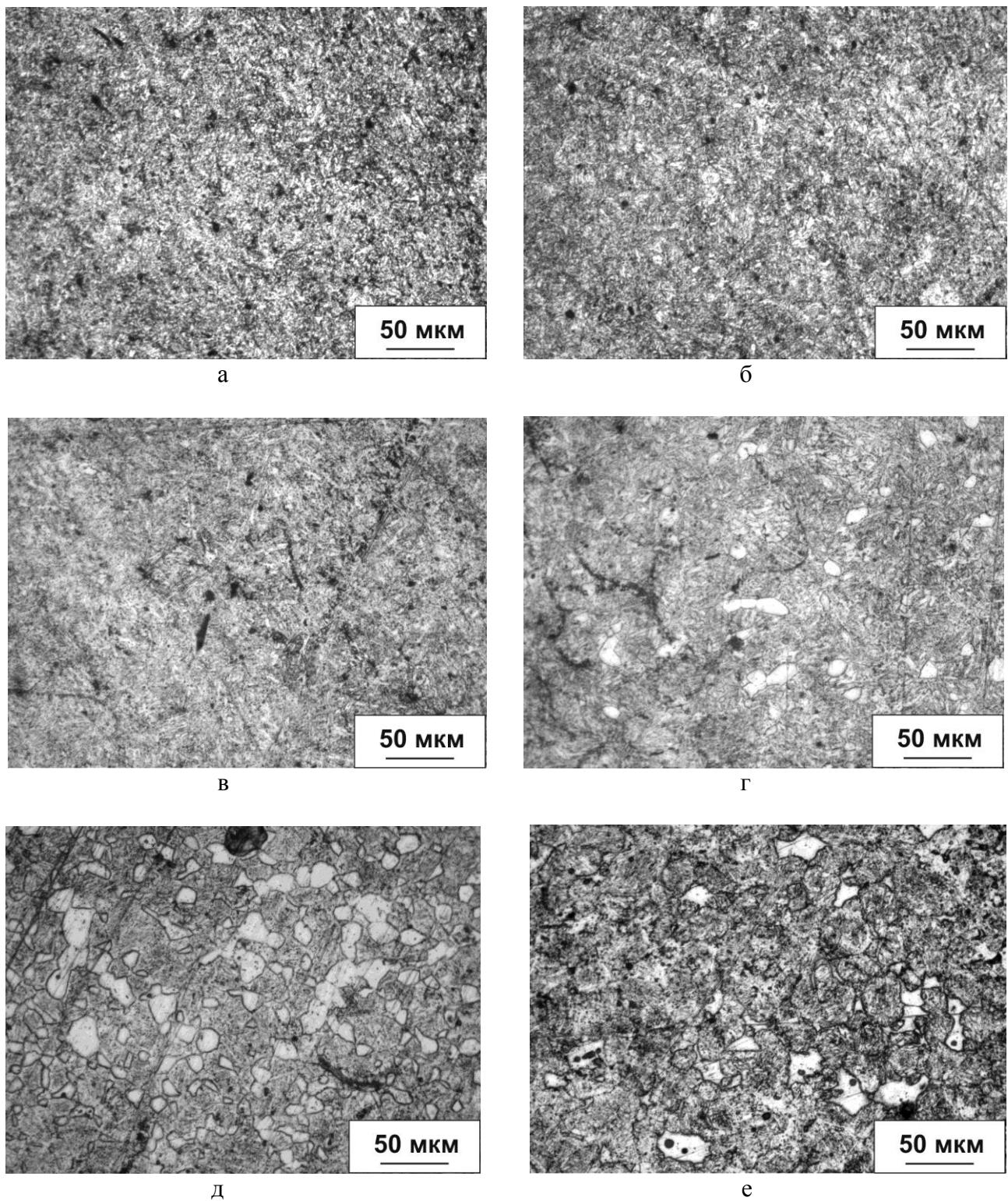


Рисунок 30 – Микроструктура образцов стали плавки 13 после охлаждения в вакууме в кварцевой ампуле (обработка по типу нормализации) от температур нагрева 1000 °C (а), 1025 °C (б), 1100 °C (в), 1176 °C (г), 1200 °C (д), 1250 °C (е).

Зерна феррита на снимках г), д), е) выглядят как области светлого цвета

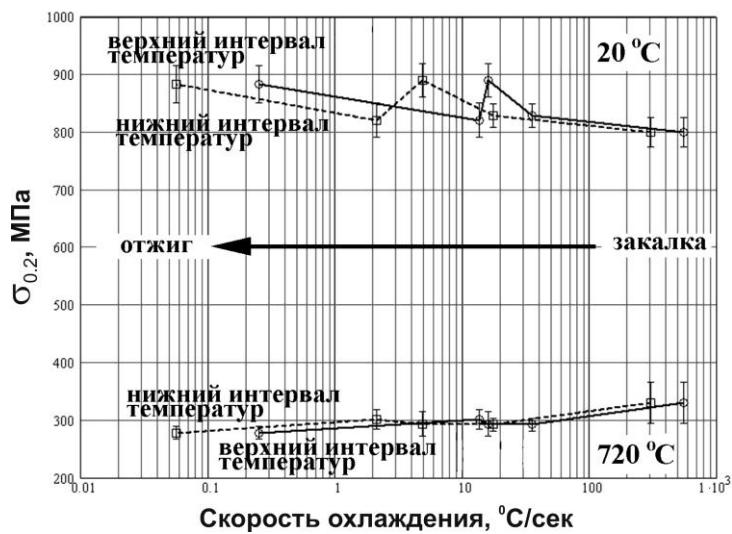


Рисунок 31 – Зависимость предела текучести стали 13 при испытании на сжатие (20 °C и 720 °C) от скорости охлаждения в верхнем (1150-700 °C) и нижнем (600-300 °C) диапазоне температур. Образцы на механические испытания прошли дополнительный отпуск при 720 °C в среде аргона в течение 2 ч с последующим охлаждением на воздухе.

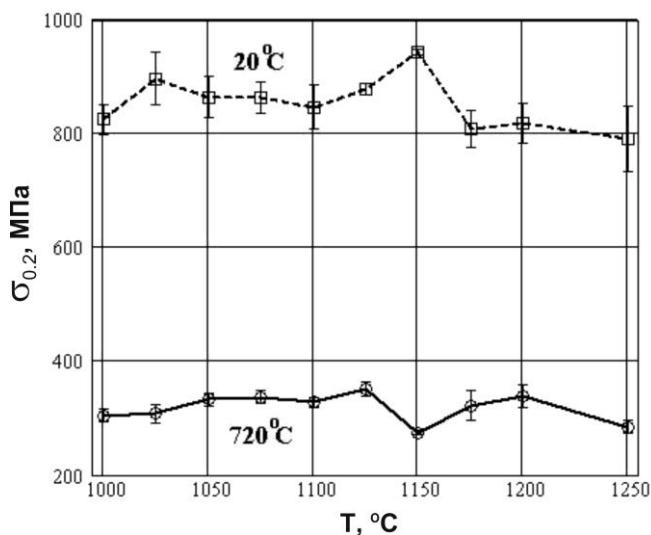
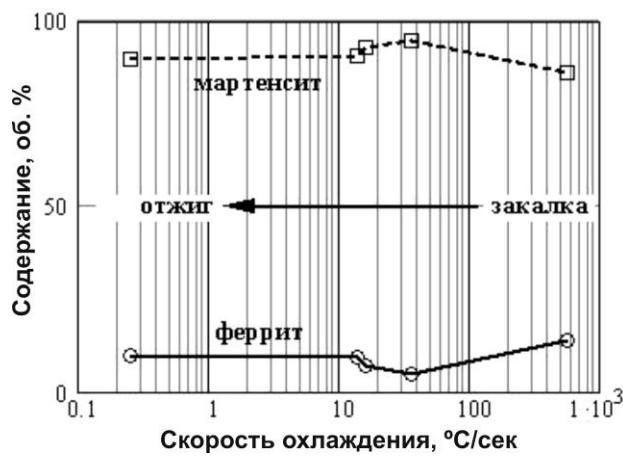
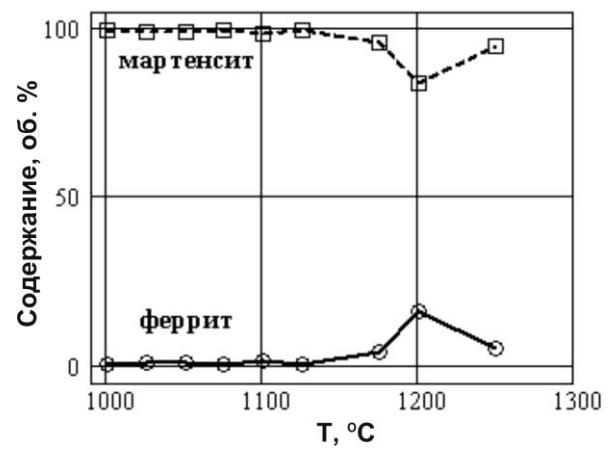


Рисунок 32 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие (20 °C и 720 °C) стали плавки 13 от температуры нагрева под «закалку» (охлаждение в вакууме в кварцевой ампуле без дополнительного обдува извне, что соответствовало процессу нормализации)

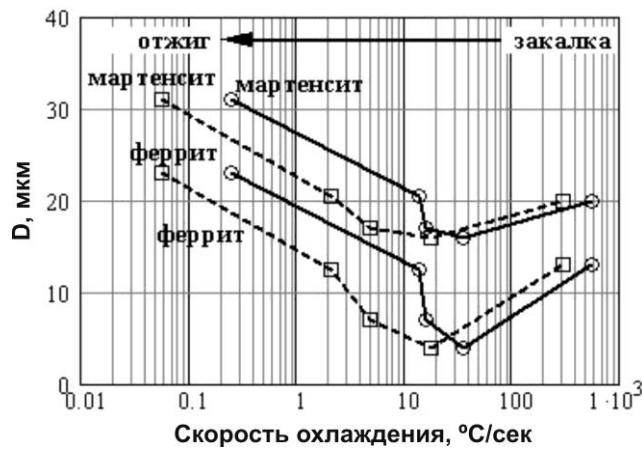


а

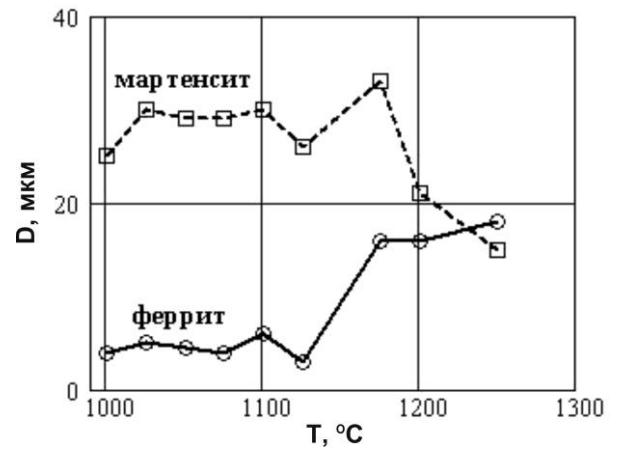


б

Рисунок 33 – Зависимость объемной доли феррита и мартенсита в стали плавки 13 от скорости охлаждения в верхнем диапазоне температур 1150-700 °C (а) и температуры нагрева под «закалку» (охлаждение в вакууме в кварцевой ампуле без дополнительного обдува извне, что соответствовало процессу нормализации) (б)



а



б

Рисунок 34 – Зависимость размера зерна феррита и мартенсита (бывшего аустенита) в стали плавки 13 от скорости охлаждения от 1150 °C (а) и температуры нагрева (б) под «закалку» (в этом случае охлаждение осуществлялось в вакууме в кварцевой ампуле без дополнительного обдува извне и соответствовало процессу нормализации). На рисунке а) приведены зависимости для скоростей охлаждения в верхнем (1150-700 °C) (сплошные линии) и нижнем (600-300 °C) (пунктирные линии) температурном интервале.

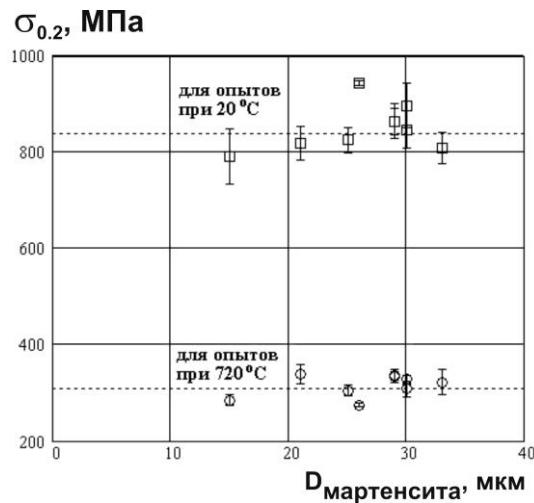


Рисунок 35 – Зависимость предела текучести образцов стали плавки 13 при испытании на сжатие при 20°C и 720°C от размера зерна мартенсита (бывшего аустенита) после обработки по типу нормализации (охлаждение в вакууме в кварцевой ампуле без дополнительного обдува) и последующего отпуска при 720°C в аргоне в течение 2 ч с охлаждением на воздухе. Средний уровень прочности показан пунктирными линиями.

Представленные данные позволяют сделать следующие заключения.

1. Предел текучести стали плавки 13 с мартенситной структурой слабо зависит от изменения скорости охлаждения при термической обработке (рис. 31). С замедлением скорости охлаждения прочность имеет некоторое незначительное снижение в испытаниях при высоких температурах и ведет себя неоднозначно, в целом имея тенденцию к увеличению, при комнатной температуре.

2. Базовая температура нагрева под «закалку», выбранная на первых этапах исследования на основании результатов измерений микротвердости (табл. 18) и составляющая для стали плавки 13 1150°C , не является оптимальной с точки зрения получения хорошего комплекса показателей предела текучести при разных температурах. Так, повышению предела текучести при испытаниях при температуре 20°C сопутствует снижение предела текучести при испытаниях при 720°C . Лучшее сочетание механических показателей может быть достигнуто при «закалке» от температур 1125°C (рис. 32).

3. Содержание мартенситной составляющей в стали плавки 13 с почти полностью мартенситной структурой слабо зависит от изменения скорости охлаждения в исследованном диапазоне значений (рис. 33а). Влияние температуры нагрева на фазовый состав стали плавки 13 (рис. 33б) в целом отсутствует и в значительной степени проявляется только при нагревах на температуры выше 1175°C . Данное явление, как было показано выше на примере стали плавки 12, связано с изменением химического состава поверхностных слоев образцов при их взаимодействии в условиях высоких температур с примесями кислорода и

воды, содержащихся в используемых инертных газах, а также с термическим испарением атомов некоторых легирующих элементов с поверхности образцов, что особенно сильно заметно при нагреве в вакууме.

4. Размер зерна основной фазы в стали плавки 13 – мартенсита – сильно зависит от скорости охлаждения, увеличиваясь от 20 мкм при закалке до 30 мкм при отжиге (рис. 34а), и слабо зависит от температуры нагрева под «закалку» в диапазоне температур 1025-1175 °С, оставаясь на уровне 30 мкм (рис. 34б).

5. Характеристики прочности (предел текучести при испытании на сжатие при 20 °С и 720 °С и микротвердость) практически не зависят от размера зерна мартенсита (бывшего аустенита) (рис. 35, табл. 18). Предел текучести стали плавки 13 остается на уровне 850 МПа при 20 °С и на уровне 320 МПа при 720 °С, а значения микротвердости колеблются на уровне 270 HV при изменении размера зерна мартенсита от 15 до 33 мкм.

3.1.2.3. Стали ферритно-мартенситного класса

На стали плавки 7, выбранной для исследования в качестве характерной для ферритно-мартенситного класса (таблица 13), был проведен анализ влияния температуры нагрева на характеристики прочности (микротвердость, предел текучести при сжатии для испытаний при 20 °С и 720 °С) и параметры микроструктуры (содержание структурных составляющих и их размер зерна), а также влияния параметров микроструктуры на характеристики прочности. Первичные данные этих исследований представлены в таблице 19. Их графическая интерпретация в виде анализа парных зависимостей обозначенных выше параметров представлена на рисунках 38-40. Примеры микроструктур, наблюдаемых в стали плавки 7 после термических обработок по различным схемам с различными параметрами, приведены на рисунках 36 и 37.

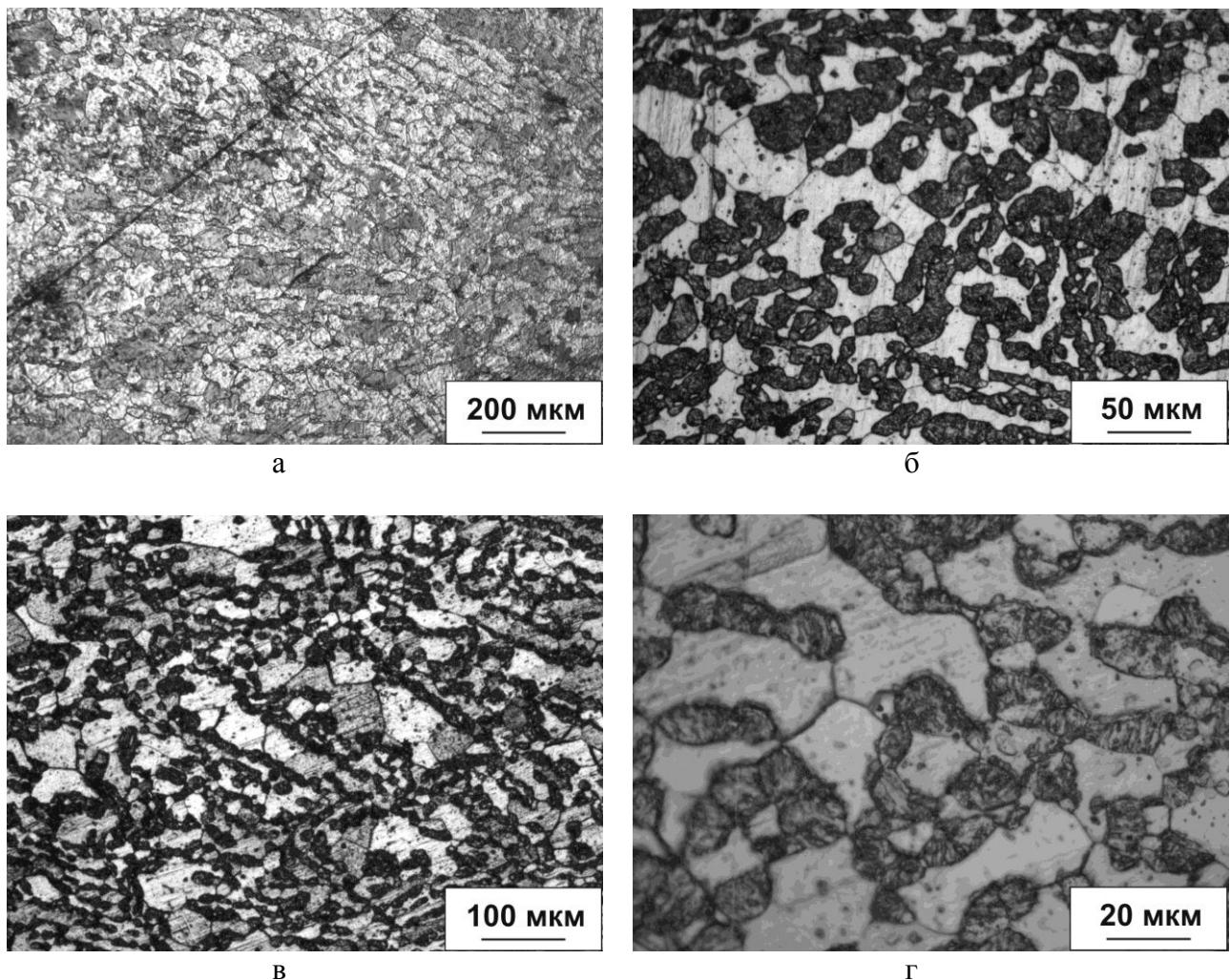


Рисунок 36 – Микроструктура образцов стали плавки 7 после охлаждения с различной скоростью от температуры нагрева 1075 °С: отжиг (а), закалка в масло (б), нормализация на воздухе без дополнительного принудительного охлаждения (в, г).
Зерна феррита в количестве 40 % выглядят как области светлого цвета.

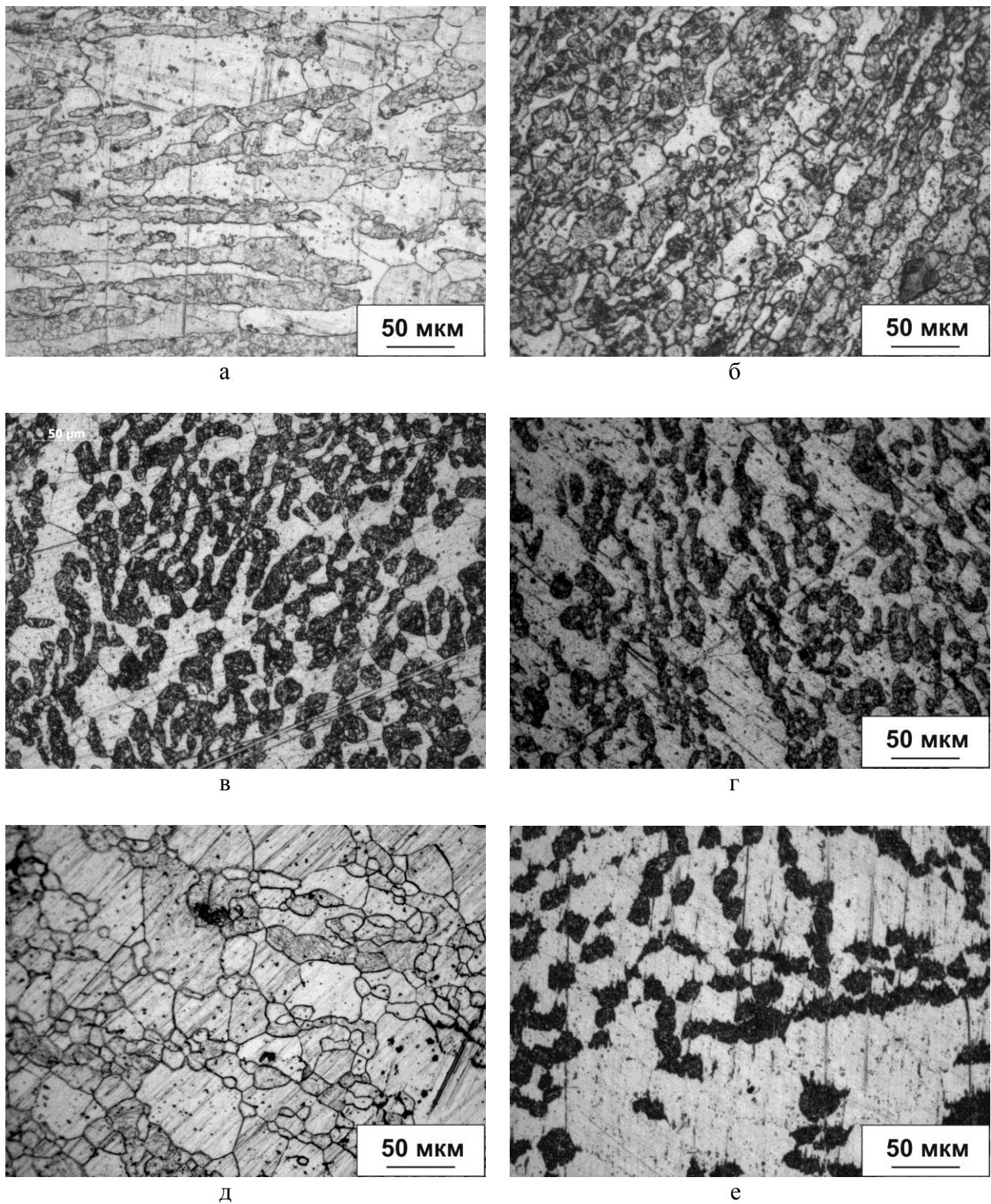


Рисунок 37 – Микроструктура образцов стали плавки 7, подвергнутых закалке в масло от температур нагрева 1000 °C (а), 1050 °C (б), 1100 °C (в), 1250 °C (г), 1200 °C (д), 1150 °C (е)

Таблица 19. Параметры структуры и механических свойств стали плавки 7 после закалки от различных температур

Характер охлаждения	Температура нагрева, °C	Время выдержки, мин	Микротвердость, кгс/мм ²	Фазовый состав				Предел текучести на сжатие*, МПа		
				Феррит		Мартенсит		Кол-во, об. %	Размер зерна, мкм	Кол-во, об. %
				без отпуска	с отпуском	30 ****	46 ***			
закалка	950					52	28	48	15	
	1000					54 ***	30 ****	46 ***	20 ***** (7*****)	
	1025					19	21	81	12	
	1050					22	16 ****	88	12	
	1075	20	398	250	32-35	12-25	68-65	8-11	552	244
	1100	20	390	282	37-82	10-22	63-18	10	533	236
	1125	20	413	297	38	12	62	8	526	249
	1150	15	442	298	42	18	58	7	527	248
	1175	15	300	275	28	5	72	3	544	253
	1200	15	342	310	41	12	59	13	480	206
	1250	15	323	298	70	16	30	21	449	200

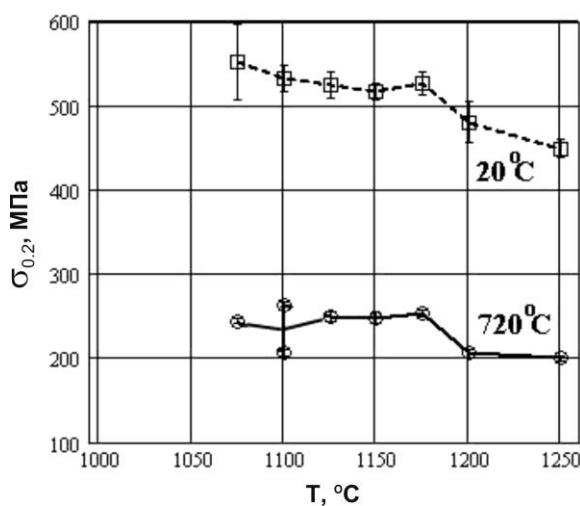
* Для образцов после закалки и отпуска (720 °C, 2 ч, охлаждение на воздухе).

** Приведены размеры исходного зерна аустенита.

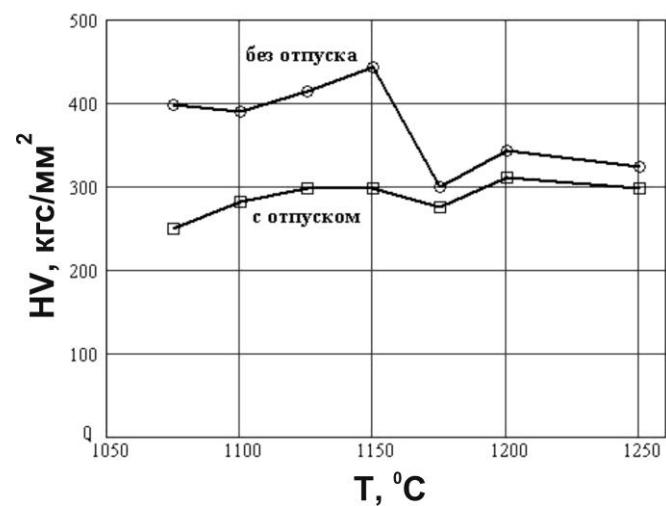
*** Вытянутое расположение областей феррита и мартенсита.

**** Приведена ширина ферритной полосы.

***** Приведены ширина вытянутой области мартенсита и в скобках размеры мелких фрагментов (зерна либо субзерна) внутри этих областей.



а



б

Рисунок 38 – Зависимость предела текучести на сжатие при 20 °C и 720 °C (а) и микротвердости (б) стали плавки 7 от температуры нагрева под закалку после охлаждения в масло с последующим дополнительным отпуском (720 °C, 2 ч, охлаждение на воздухе)

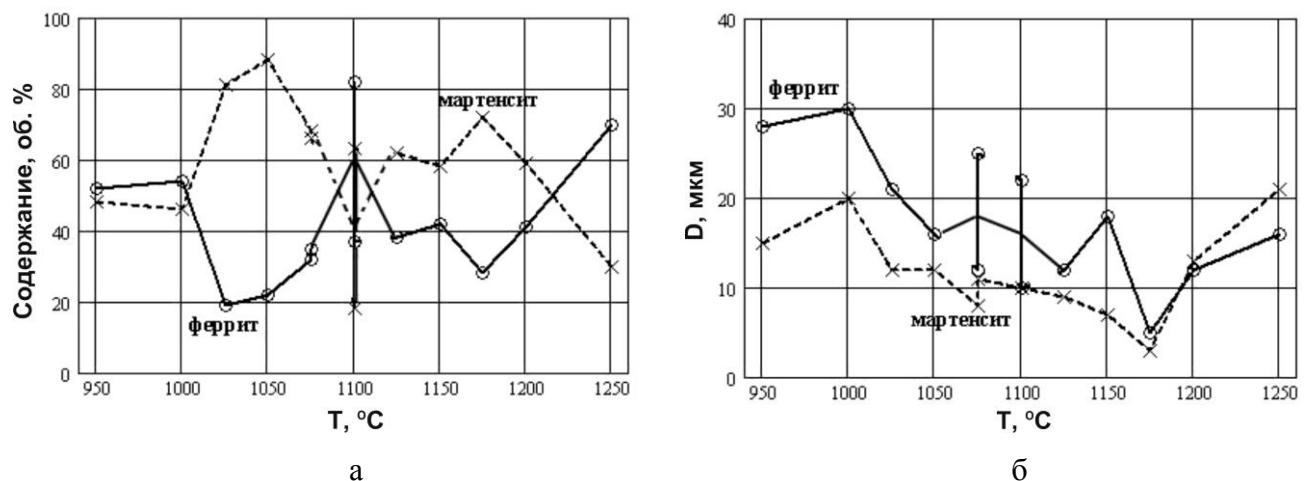


Рисунок 39 – Зависимость объемных долей феррита и мартенсита (а), а также размер зерна этих структурных составляющих (б) от температуры нагрева под закалку стали плавки 7.

Данные для мартенсита обозначены крестиками, для феррита – кружками.

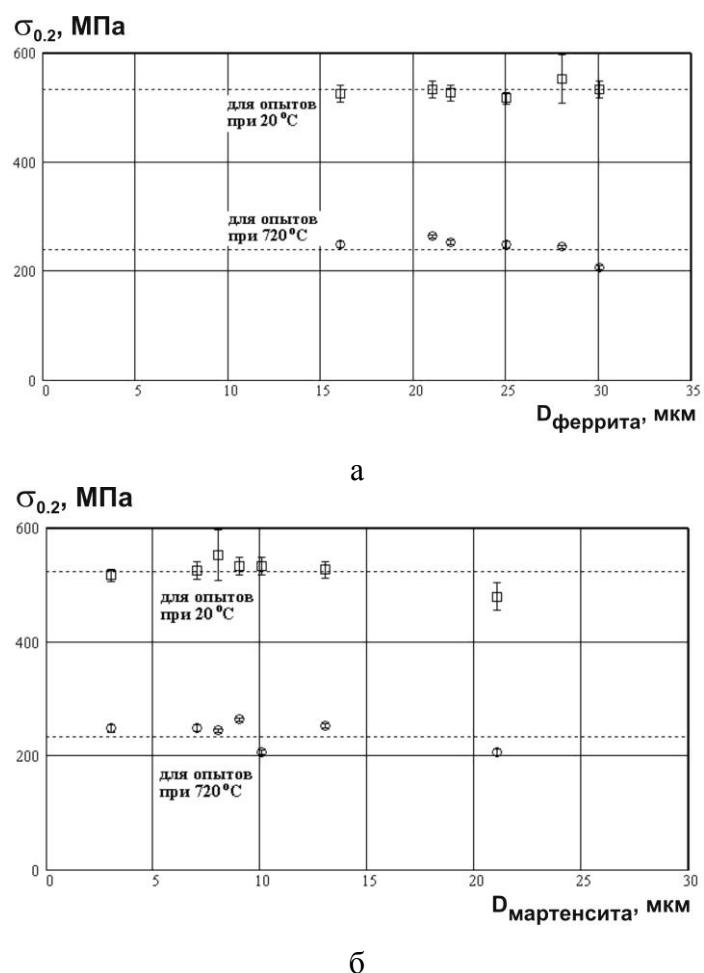


Рисунок 40 – Зависимость предела текучести при 20 °C и 720 °C образцов стали плавки 7 при испытании на сжатие от размера зерна феррита (а) и мартенсита (бывшего аустенита) (б) после закалки в масло и последующего отпуска при 720 °C в аргоне в течение 2 ч с охлаждением на воздухе. Средний уровень прочности для разных температур испытания показан пунктирными линиями.

Представленные данные позволяют сделать следующие заключения.

1. Предел текучести стали с большим содержанием ферритной составляющей (или с ее значительным преобладанием) по мере роста температуры закалки от 1075 °C до 1175 °C незначительно снижается с 550 МПа до 515 МПа для испытаний при комнатной температуре и остается постоянным на уровне 250 МПа для испытаний при 720 °C (рис. 38а). Нагрев до температур 1200-1250 °C вызывает увеличение содержания ферритной составляющей в структуре стали плавки 7 и приводит к очевидному снижению предела текучести при комнатной температуре до 450 МПа и менее выраженному снижению при температуре испытаний 720 °C до значений 200 МПа. Этот эффект может быть связан с повышением содержания ферритной фазы в поверхностных слоях образцов в процессе высокотемпературных нагревов во время проведения испытаний (рис. 39а).

2. Микротвердость образцов, подвергнутых только закалке, ведет себя аналогично пределу текучести при испытаниях при комнатной температуре: для закаленных от температур 1175-1250 °C образцов стали плавки 7 она снижается до 320 HV по сравнению с характерными значениями в 400 HV, получаемыми при закалке от более низких температур. Проведение операции отпуска для закаленных образцов делает микротвердость нечувствительной к изменению температуры нагрева под закалку: значения микротвердости исследованных температур закалки (1075-1250 °C) находится на уровне 260-300 HV (рис. 38б).

3. Влияние температуры нагрева на соотношения структурных составляющих в стали плавки 7 неочевидно (рис. 39а): количество феррита колеблется от 20 % до 70 % при изменении температуры закалки от 950 °C до 1250 °C. Повышение содержания феррита в поверхностных слоях образцов после их нагрева и выдержки в течение 15 мин при 1250 °C может быть связано с поверхностным селективным окислением некоторых легирующих элементов и обеднением ими поверхности.

4. Размер зерна всех структурных составляющих в стали плавки 7 значительно уменьшается с роста температуры закалки от 1000 °C до 1175 °C: для феррита это снижение составляет от 30 мкм до 6 мкм, для мартенсита – от 20 мкм до 5 мкм (рис. 39б). Резкое увеличение размера зерна обеих структурных составляющих при нагреве до температур выше 1175 °C связан с ферритизацией поверхностных слоев образцов.

5. Характеристики прочности (предел текучести при испытании на сжатие при 20 °C и 720 °C) практически не зависят от размеров структурных составляющих в стали плавки 7 (рис. 40). Так, для образцов стали плавки 7, прошедших отпуск при 720 °C в течение 2 ч, предел текучести остается на уровне 520 МПа при 20 °C и на уровне 250 МПа при 720 °C при изменении размера зерна мартенсита (бывшего аустенита) от 3,5 мкм до 22 мкм (рис. 40б) и размера зерна феррита от 16 мкм до 30 мкм (рис. 40а).

3.1.2.4. Стали ферритного класса

На стали плавки 9, выбранной для исследования в качестве характерной для ферритного класса (таблица 13), был проведен анализ влияния скорости охлаждения и температуры нагрева под «закалку» на характеристики прочности (микротвердость, предел текучести при сжатии для испытаний при 20 °C и 720 °C) и параметры микроструктуры (содержание структурных составляющих и их размер зерна), а также влияния параметров микроструктуры на характеристики прочности. Первичные данные этих исследований представлены в таблицах 20 и 21. Их графическая интерпретация в виде анализа парных зависимостей обозначенных выше параметров представлена на рисунках 43-45. Примеры микроструктур, наблюдавшихся в стали плавки 9 после термических обработок по различным схемам с различными параметрами, приведены на рисунках 41 и 42.

Таблица 20. Параметры структуры и свойств стали плавки 9 после охлаждения от температуры 1100 °C с различными скоростями

Режим охлаждения	Скорость охлаждения (°C/сек) в интервале		Фазовый состав				Предел текучести на сжатие*, МПа	
	1100-700 °C	600-300 °C	Феррит		Мартенсит			
			Кол-во, об. %	Размер зерна, мкм	Кол-во, об. %	Размер «зерна»**, мкм	20 °C	720 °C
Отжиг; Ar; 1,1 атм; охл. с печью (свободное)	0,25	0,056	100	27	0	-	335	
Нормализация; вакуум; охл. без обдува	13,5	2,1	100	30	0	-	354	123
Нормализация; воздух; 1,0 атм; охл. с обдувом (пылесос, обр. лежит на металле)	35,2	17,4	100	33	0	-	360	
Закалка; масло	550	300	100	28	0	-	389	

* Для образцов после «закалки» и отпуска при 720 °C в течение 2 ч с последующим охлаждением на воздухе.

** Приведены размеры исходного зерна аустенита.

Таблица 21. Параметры структуры и свойств стали плавки 9 после «закалки» от различных температур

Характер охлаждения	Температура нагрева, °C	Время выдержки, мин	Микротвердость, кгс/мм ²	Фазовый состав				Предел текучести на сжатие*, МПа		
				Феррит	Мартенсит					
			без отпуска	с отпуском	Кол-во, об. %	Размер зерна, мкм	Кол-во, об. %	Размер «зерна»**, мкм	20 °C	720 °C
Нормализация	1000	25	197	100	31	0	-	-	368	176
	1025	25	207	100	21	0	-	-	349	160
	1050	25	207	100	22	0	-	-	388	188
	1075	20	209	100	31	0	-	-	367	175
	1100	20	216	100	28	0	-	-	354	123
	1125	20	206	100	30	0	-	-	378	176
	1150	15	206	100	21	0	-	-	339	160
	1175	15	206	100	41	0	-	-	418	161
	1200	15	210	100	50	0	-	-	397	190
	1250	15	187	100	55	0	-	-	354	181

* Для образцов после «закалки» и отпуска (720 °C, 2 ч, охлаждение на воздухе).

** Приведены размеры исходного зерна аустенита.

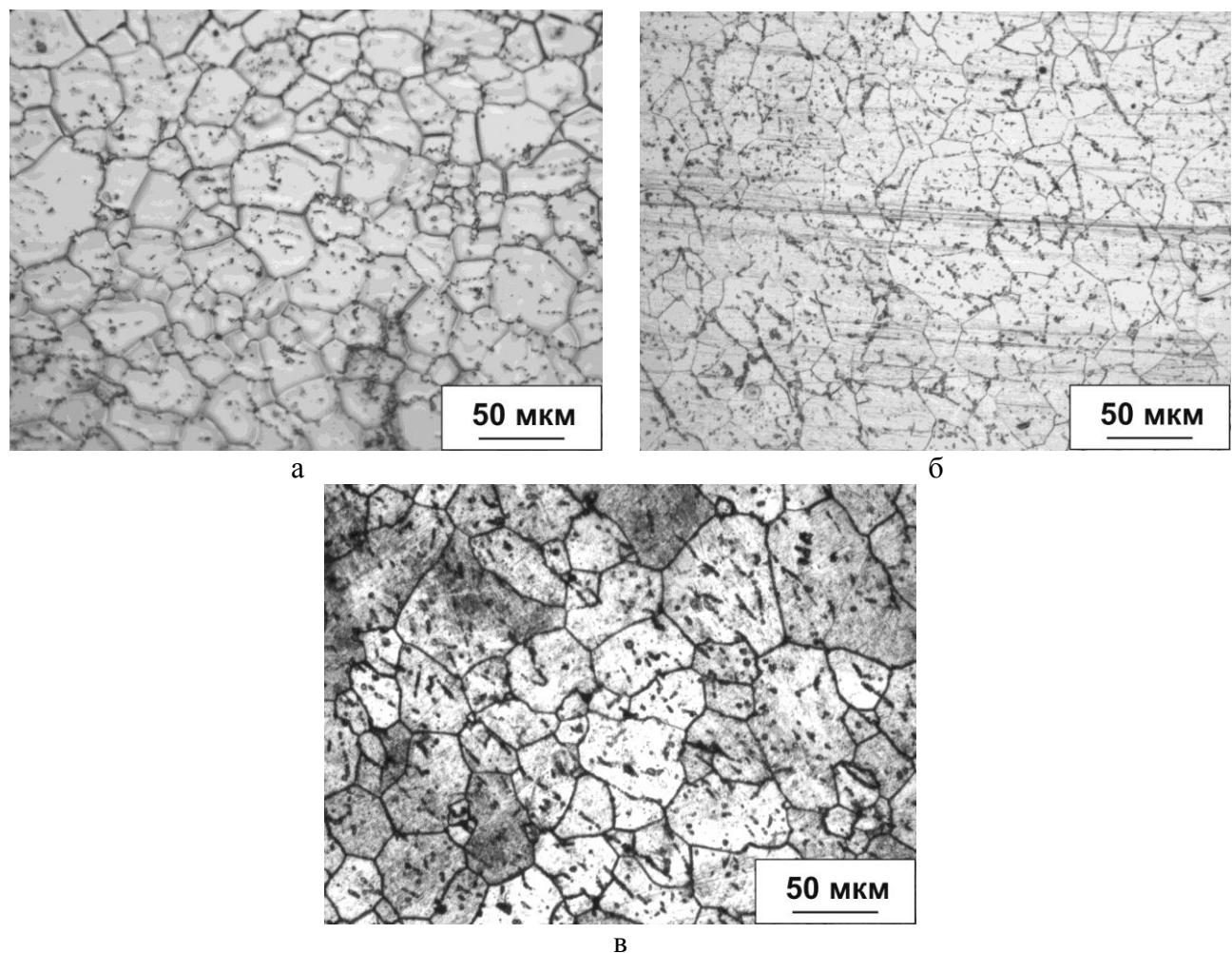


Рисунок 41 – Микроструктура образцов стали плавки 9 после охлаждения с различной скоростью от температуры нагрева 1100 °C: отжиг (а), закалка в масло (б), нормализация на воздухе без дополнительного принудительного охлаждения (в)

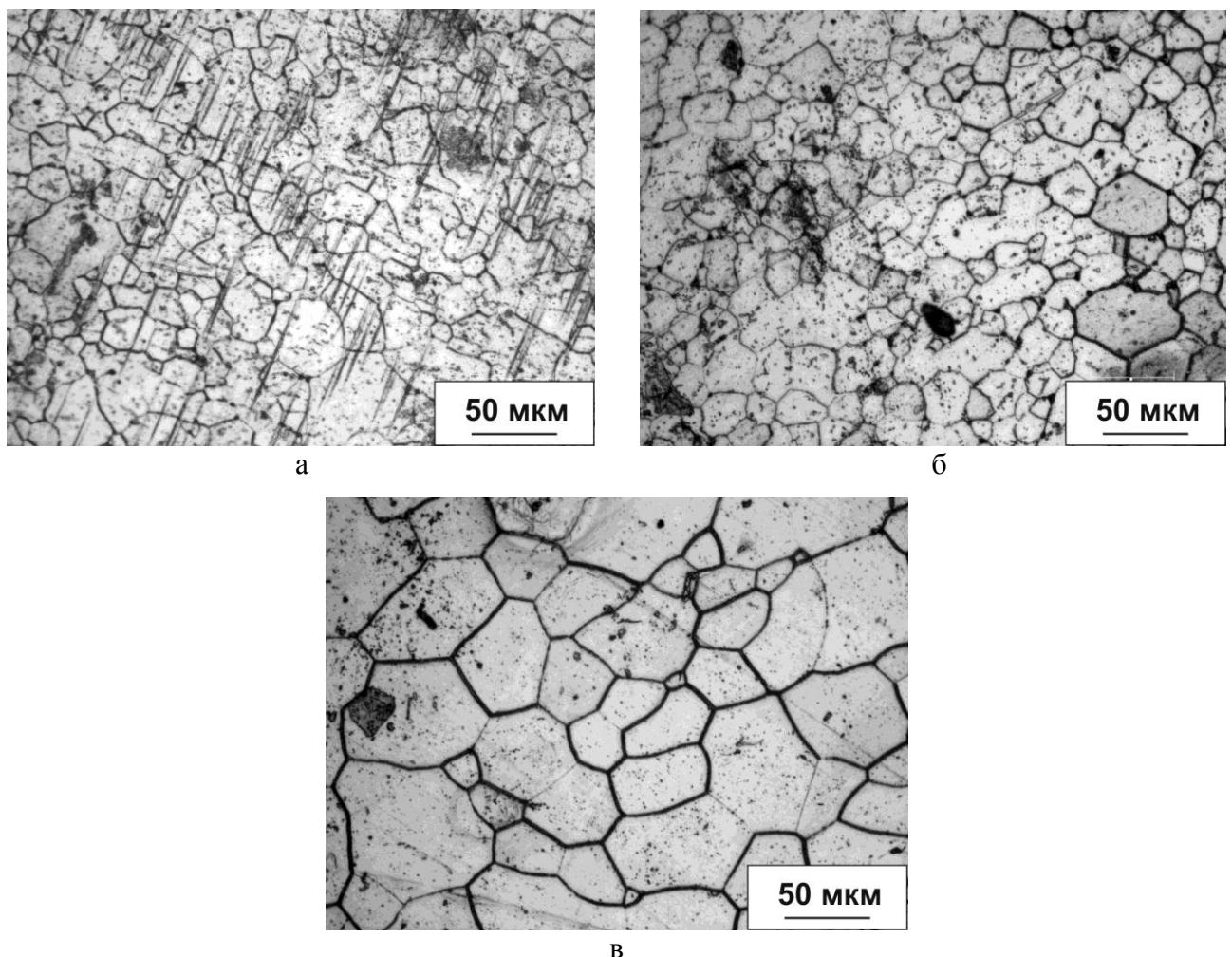
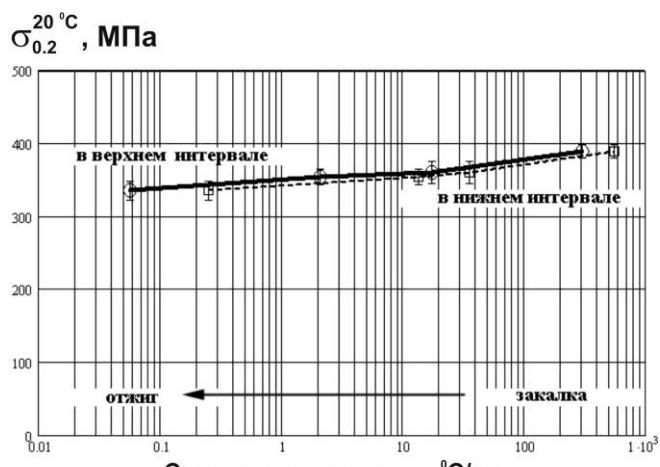
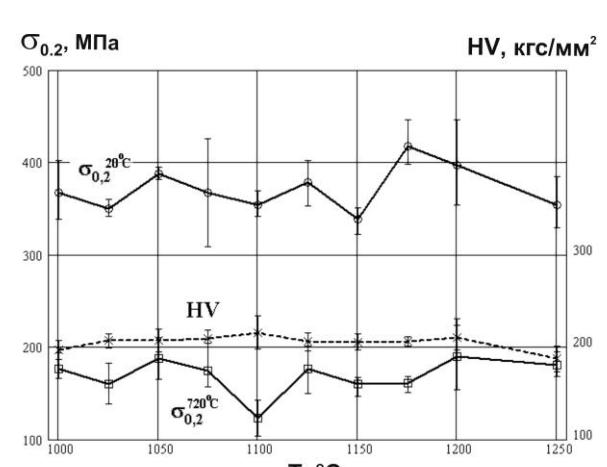


Рисунок 42 – Микроструктура образцов стали плавки 9 после нормализации с охлаждением в вакууме в кварцевой колбе от температур нагрева 1000 °C (а), 1050 °C (б) и 1250 °C (в)



а



б

Рисунок 43 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие (а, б) и микротвердости (б) от скорости охлаждения с 1100 °C (а) и температуры нагрева под «закалку» с охлаждением по типу нормализации (б) стали плавки 9. Все результаты получены на образцах с отпуском (720 °C, аргон, 2 ч, охлаждение на воздухе).

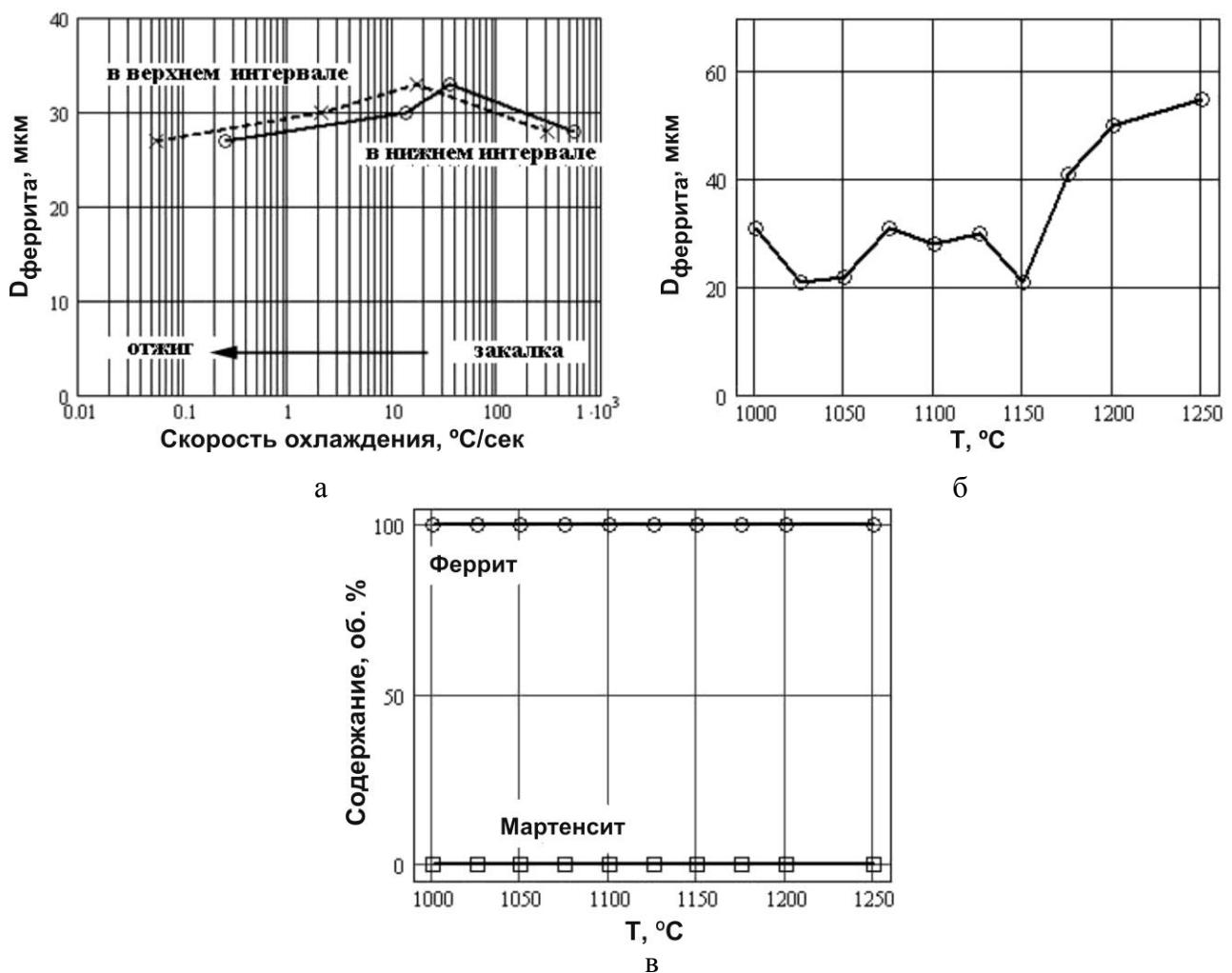


Рисунок 44 – Зависимость размера зерна (а, б) и объемной доли (в) феррита от скорости охлаждения (а) и температуры нагрева под «закалку» (б, в) образцов стали плавки 9

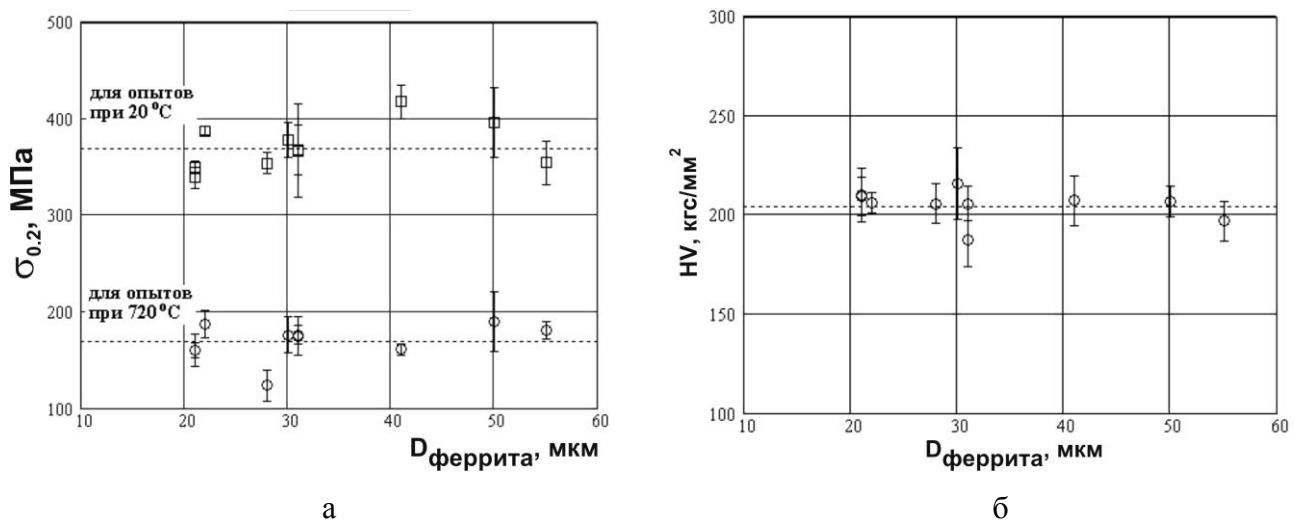


Рисунок 45 – Зависимость предела текучести при 20°C и 720°C (а) и микротвердости (б) образцов стали плавки 9 от размера зерна феррита, полученного после охлаждения от различных температур нормализации с последующим отпуском (720°C , 2 ч, воздух). Средний уровень предела текучести и микротвердости показан пунктирными линиями.

Представленные данные в виде таблиц, обобщенных в графики, позволяют сделать следующие заключения для стали плавки 9 с полностью ферритной структурой:

1. В структуре стали плавки 9 ни в одном из опытов не зафиксировано образования мартенситной составляющей, что является следствием отсутствия фазовых превращений (рис. 41, 42).

2. Предел текучести при увеличении температуры аустенизации от 1000 °C до 1250 °C значительно не изменяется, оставаясь на уровне 170 МПа для испытаний при 720 °C и на уровне 380 МПа для испытаний при 20 °C (рис. 43б). Снижение интенсивности охлаждения при «закалке» приводит к уменьшению предела текучести при комнатной температуре испытания от 390 МПа до 340 МПа (рис. 43а).

3. Изменение значений микротвердости образцов, подвергнутых нормализации и последующему отпуску, при варьировании температуры нагрева от 1000 °C до 1250 °C имеет малый интервал разброса и лежит в пределах от 190 HV до 215 HV (рис. 43б).

4. Размер зерна феррита неоднозначно зависит от скорости охлаждения (рис. 44а): максимальное значение в 33 мкм наблюдается при умеренных скоростях охлаждения в результате термической обработки по типу нормализации, а минимальное в 28 мкм – при охлаждении как с самой большой (в результате закалки), так и с самой малой (в результате отжига) скоростью. Эффект увеличения размеров зерна феррита, проявляющийся в поверхностном слое термообработанных образцов при повышении температуры нагрева под закалку, (рис. 44б) начинается с температуры выше 1150 °C, достигая максимума в 55 мкм при 1250 °C.

5. Кратковременные характеристики прочности (предел текучести на сжатие при 20 °C и 720 °C, а также микротвердость) практически не зависят от размера зерна феррита (рис. 45). В частности, для образцов после высокотемпературного отпуска при 720 °C предел текучести сохраняется на уровне 420 МПа при 20 °C и на уровне 180 МПа при 720 °C, а микротвердость составляет 210 HV.

Для исследований по этому материалу отдельно следует сделать одно замечание: совершило непонятным остается причина изменения размеров зерна и механических характеристик от температуры нагрева и скоростей охлаждения в стали, не испытывающей полиморфного превращения в интервале температур применяемой термической обработки. Как будет показано далее, процессы старения также начинают проявляться в стали плавки 9 при временах выдержки, значительно превышающих используемые при анализе в данном разделе термических обработок.

3.1.3. Исследование влияния параметров отпуска

3.1.3.1. Стали мартенситно-ферритного класса

На рисунке 46 приведены зависимости предела текучести сталей плавок 12 и 10 (содержание δ -феррита $\sim 10\%$), а также сталей плавок 6 и 17 (содержание δ -феррита $\sim 25\%$) от температуры отпуска. Продолжительность выдержки в этих опытах варьировалась от 3 ч при $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ до 1 ч при $780\text{ }^{\circ}\text{C}$. Анализ полученных зависимостей показывает, что в испытаниях при комнатной температуре наблюдается незначительное снижение предела текучести с увеличением температуры отпуска, однако при повышении температуры испытания до $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ влияние температуры отпуска на предел текучести исследуемых сталей перестает проявляться.

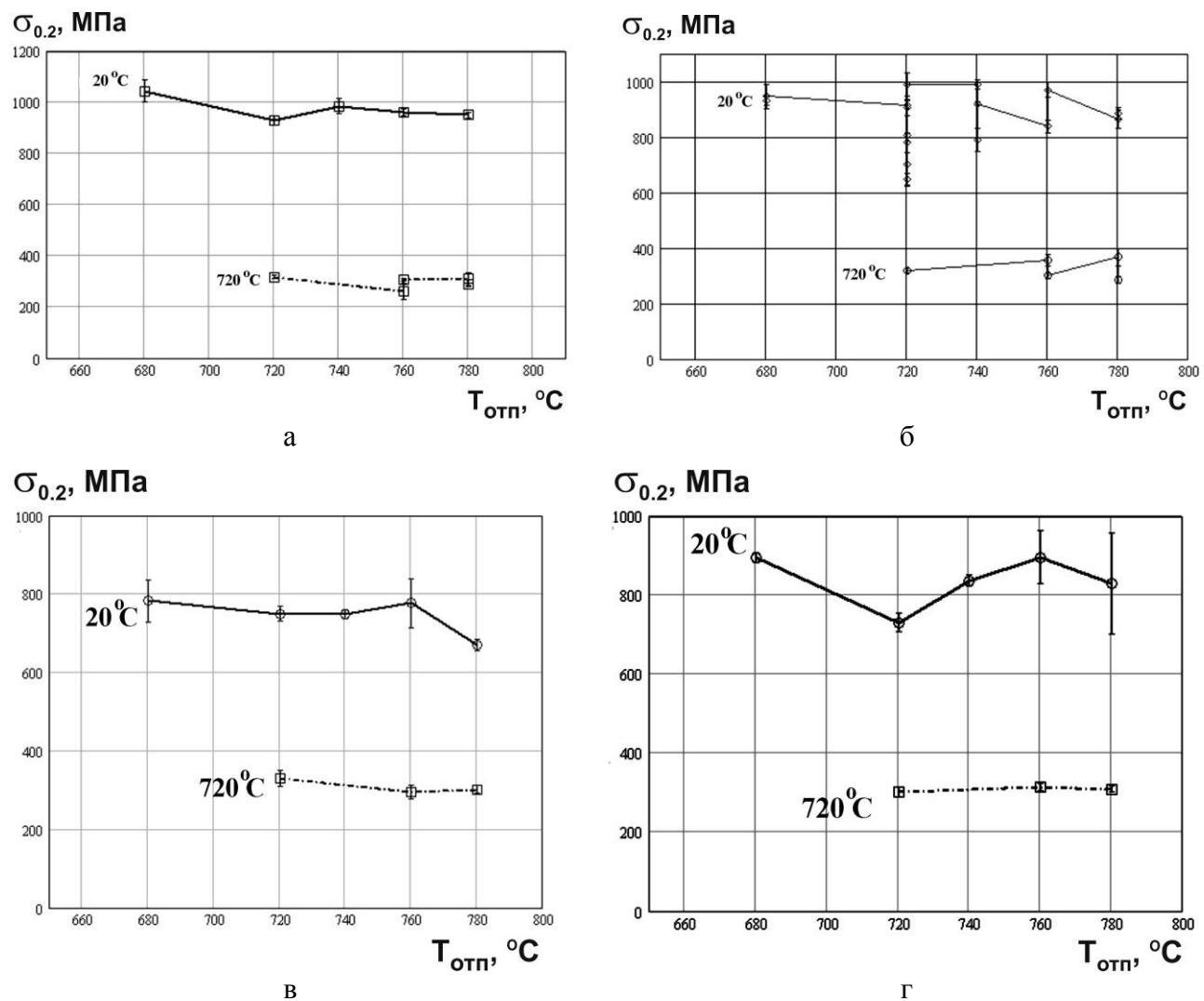


Рисунок 46 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ сталей плавок 10 (а) и 12 (б) (содержание δ -феррита $\sim 10\%$), а также плавок 6 (в) и 17 (г) (содержание δ -феррита $\sim 25\%$) от температуры отпуска

Влияние времени отпуска на предел текучести сталей плавок 10, 12, 6 и 17 в условиях фиксированных температур его проведения представлено на рисунках 47 и 48.

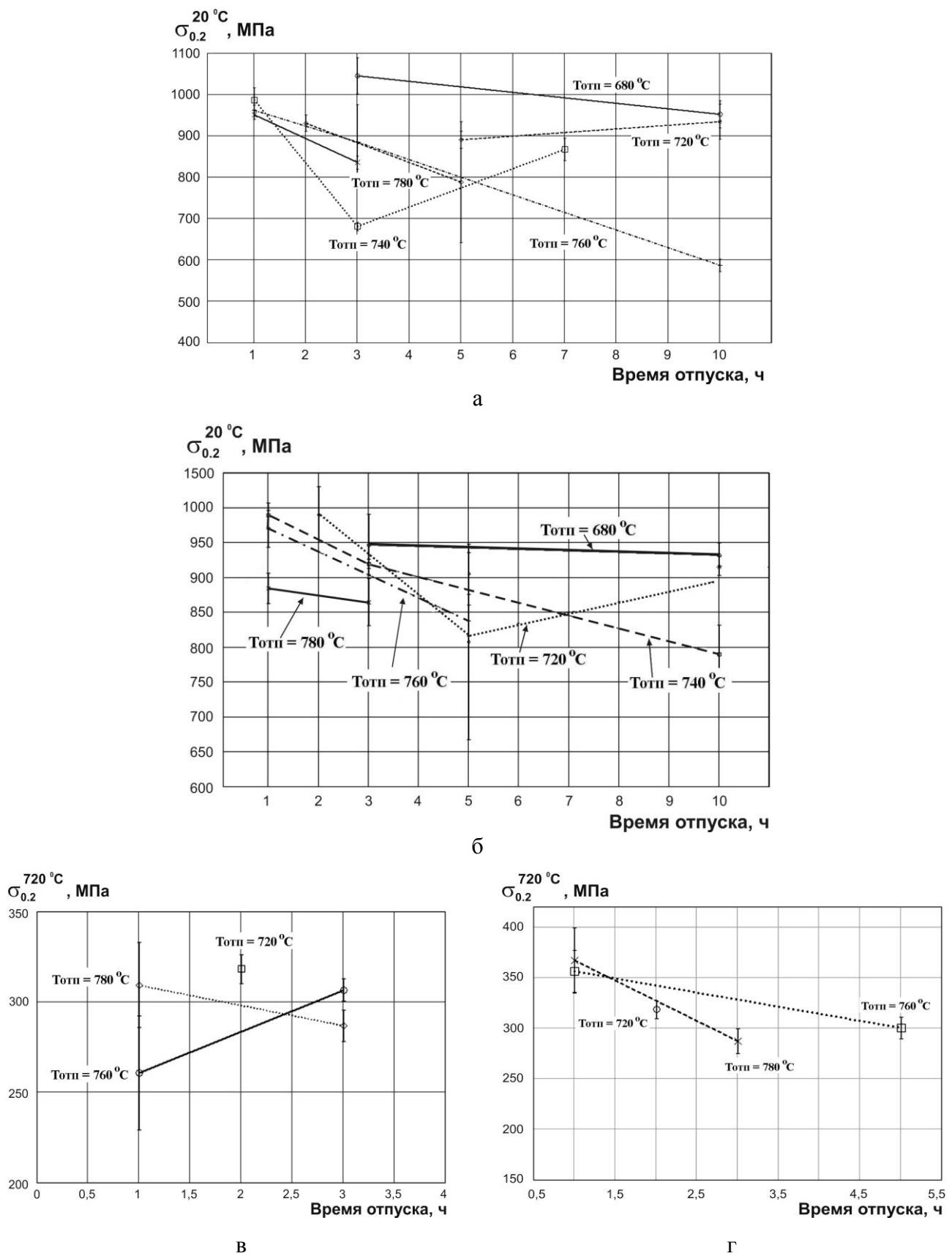


Рисунок 47 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие

при 20 °C (а, б) и 720 °C(в, г) сталей плавок 10 (а, в) и 12 (б, г) от времени отпуска

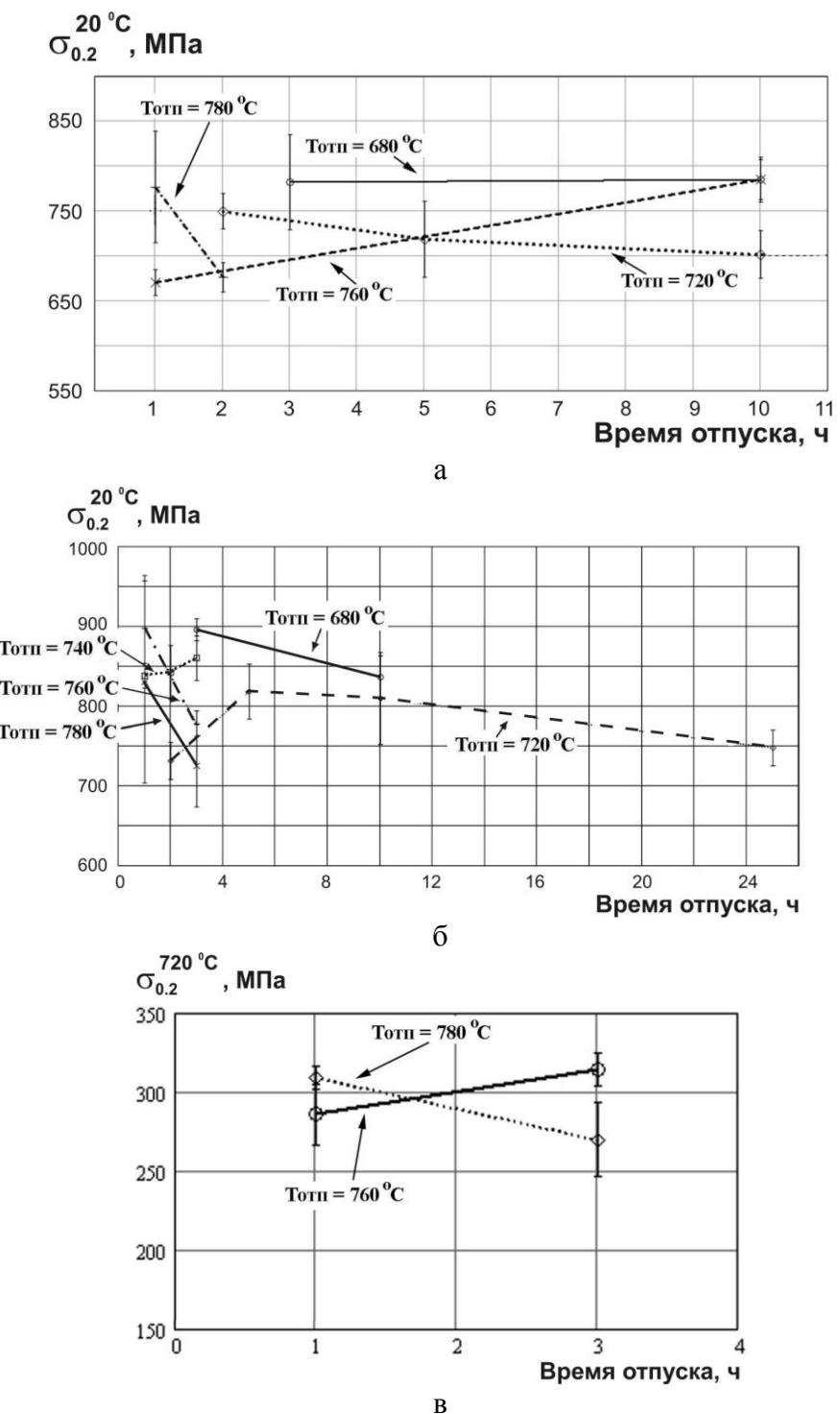


Рисунок 48 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие при 20 °C (а, б) и 720 °C (в) сталей плавок 6 (а) и 17 (б, в) от времени отпуска

Анализ зависимостей, представленных на рисунках 47 и 48, показывает, что однозначной и устойчивой зависимости предела текучести при температурах испытания 20 °C и 720 °C от продолжительности выдержки при отпуске в интервале 1-10 ч не наблюдается: с увеличением времени отпуска в зависимости от стали и условий проведения испытаний возможно как снижение, так и увеличение ее прочностных характеристик.

3.1.3.2. Стали мартенситного класса

Зависимость предела текучести при испытании на сжатие при 20 °C и 720 °C от температуры и времени отпуска для стали плавки 13 с почти полностью мартенситной структурой (содержание δ-феррита на уровне 5 %) представлена на рисунках 49 и 50.

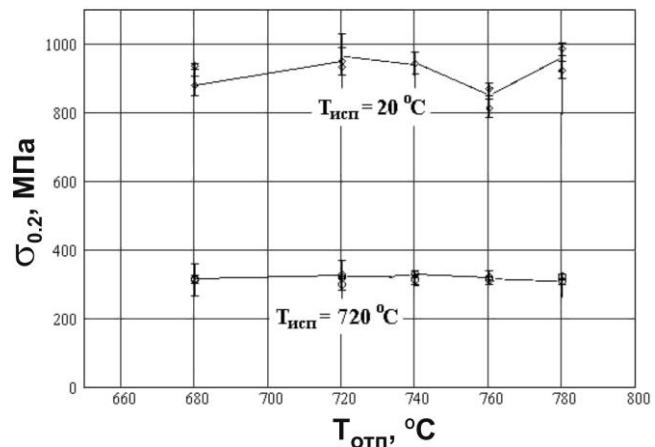


Рисунок 49 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие при 20 °C и 720 °C стали плавки 13 от температуры отпуска

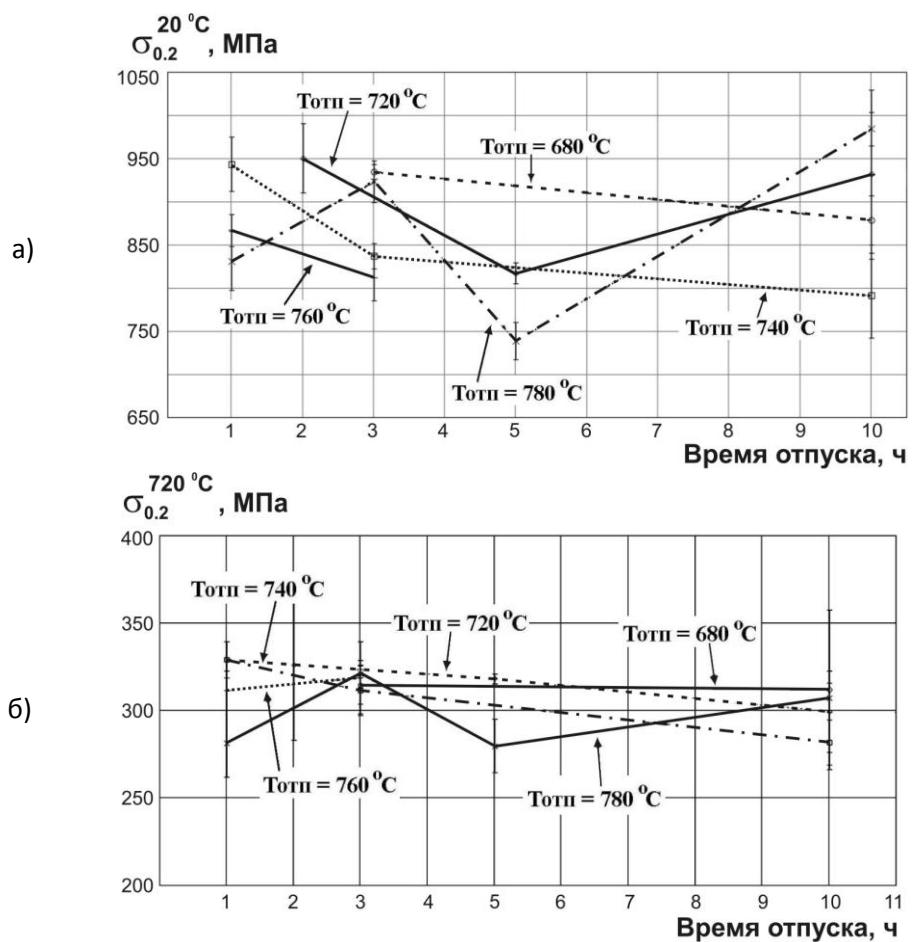


Рисунок 50 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие при 20 °C (а) и 720 °C (б) от времени отпуска для образцов стали плавки 13 с различной температурой отпуска

Анализ зависимостей, представленных на рисунках 49 и 50, свидетельствует об отсутствии значимой связи предела текучести стали плавки 13 мартенситного класса как при испытаниях при 20 °C, так и при 720 °C от параметров отпуска.

3.1.3.3. Стали ферритно-мартенситного класса

Исследование влияния параметров отпуска на предел текучести сталей ферритно-мартенситного класса проводили на примере двух сталей: стали плавки 8 (содержание δ -феррита $\sim 70\%$) и стали плавки 20 (содержание δ -феррита $\sim 50\%$). Полученные результаты, представленные на рисунках 51-53, свидетельствуют об отсутствие какой-либо общей и в то же время значимой по проявлению закономерности.

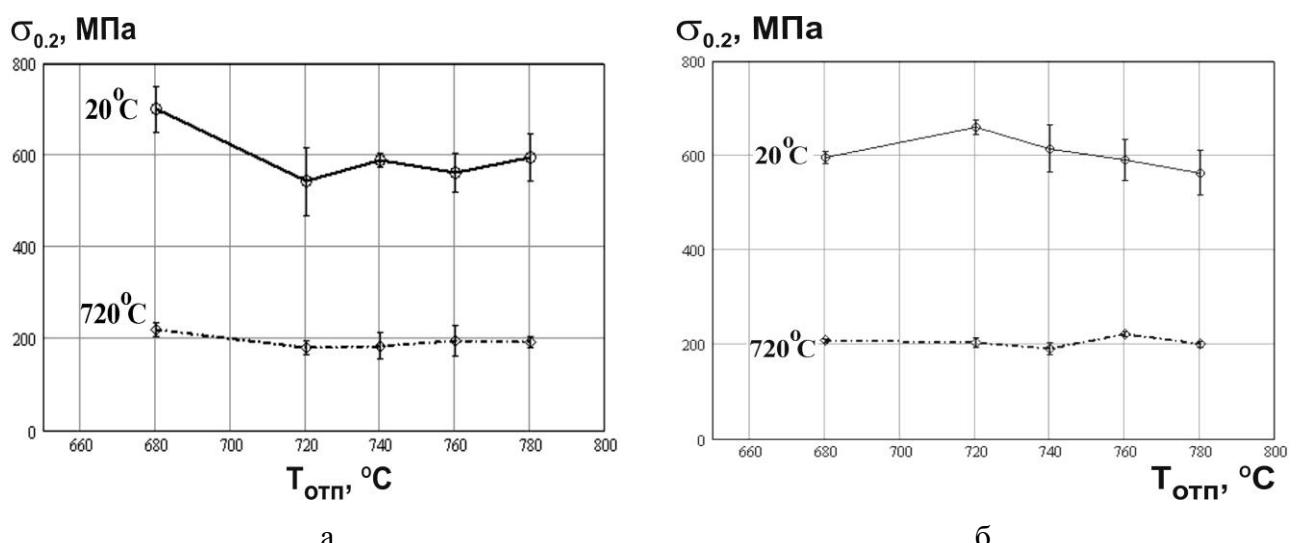
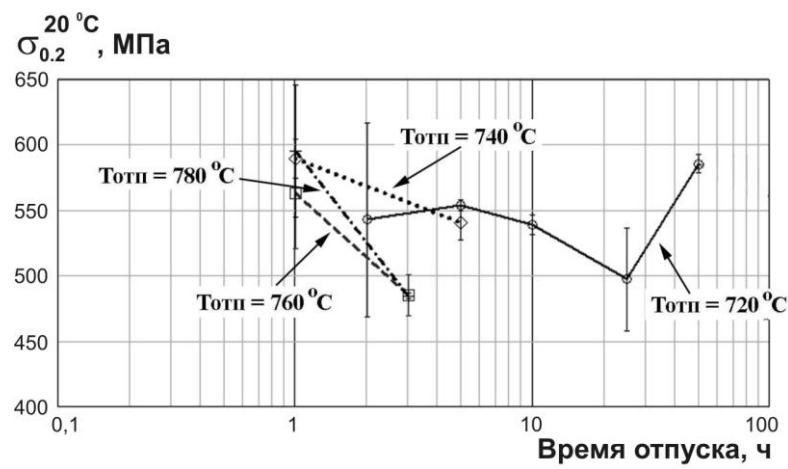
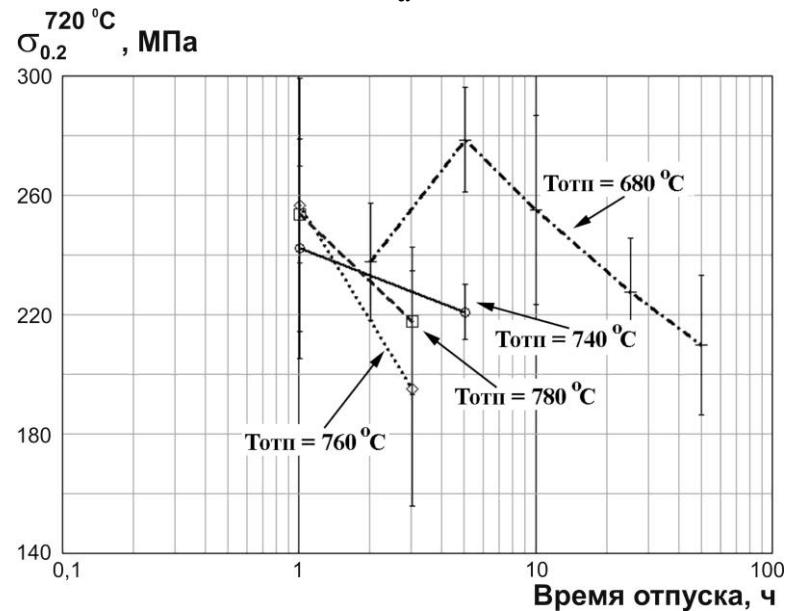


Рисунок 51 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие при 20 °C и 720 °C сталей плавок 20 (а) и 8 (б) ферритно-мартенситного класса от температуры отпуска

На рисунке 52 представлено влияние продолжительности выдержки на предел текучести при 20 °C и 720 °C для образцов стали плавки 8, обработанных по различным температурным режимам отпуска. Если для испытаний при 720 °C данные можно охарактеризовать как имеющие общую тенденцию по снижению предела текучести с увеличением времени отпуска, то в испытаниях при комнатной температуре для образцов, имеющих длительность выдержки при отпуске более 25 ч, наблюдается повышение их прочностных свойств, что связано с образованием вторичных фаз в виде мелкодисперсных упрочняющих частиц различного стехиометрического состава.



а



б

Рисунок 52 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие при 20 °С (а) и 720 °С (б) стали плавки 8 (содержание δ -феррита $\sim 70\%$) от времени отпуска

Качественно аналогичный результат, характеризующий поведение предела текучести при варьировании времени отпуска, был получен и для стали плавки 20 с содержанием δ -феррита на уровне 50 % (рис. 53). С увеличением времени отпуска до 10 ч наблюдается снижение предела текучести при двух температурах испытания 20 °С и 720 °С, а при достижении времени отпуска выше 10 ч обнаруживается повышение.

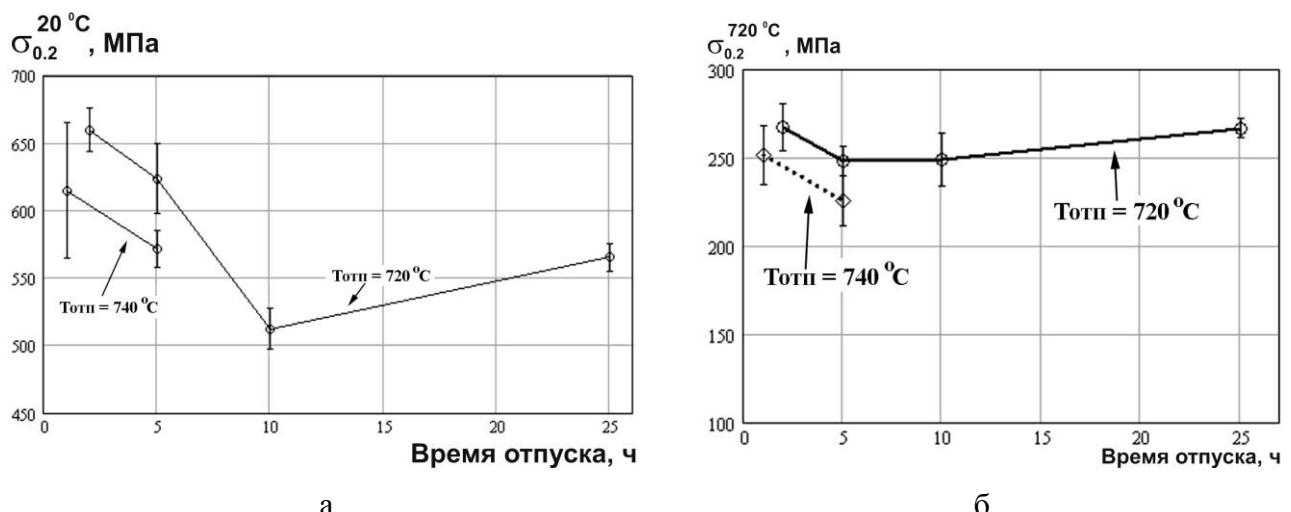


Рисунок 53 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие при 20°C (а) и 720°C (б) стали плавки 20 (содержание δ -феррита $\sim 50\%$) от времени отпуска

Общее заключение по влиянию параметров отпуска на предел текучести сталей ферритно-мартенситного класса состоит в следующем. Изменение температуры отпуска в интервале $680\text{--}720^{\circ}\text{C}$ значимо не влияет на прочность этих сталей как при комнатной температуре, так и при 720°C . Увеличение времени отпуска начинает снижать предел текучести при температурах отпуска 740°C и выше. При температуре отпуска 720°C увеличение времени выдержки свыше 10 ч приводит к повышению предела текучести.

3.1.3.4. Стали ферритного класса

Зависимость пределов текучести от параметров отпуска для сталей ферритного класса анализировались на примере характерной стали этого класса – стали плавки 9, имеющей полностью ферритную структуру после любого вида термической обработки. Полученные результаты приведены на рисунках 54 и 55.

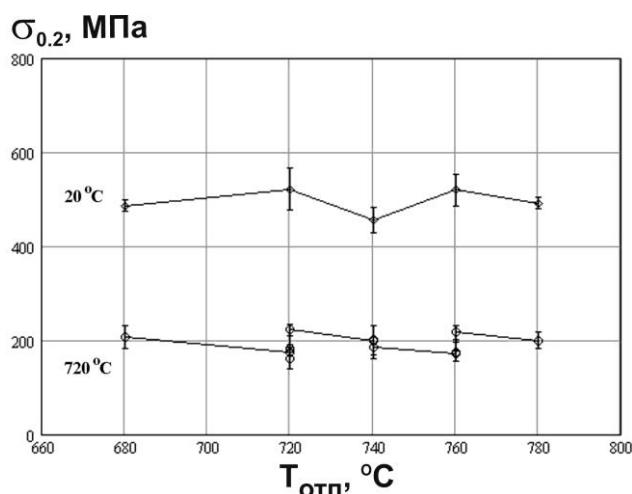
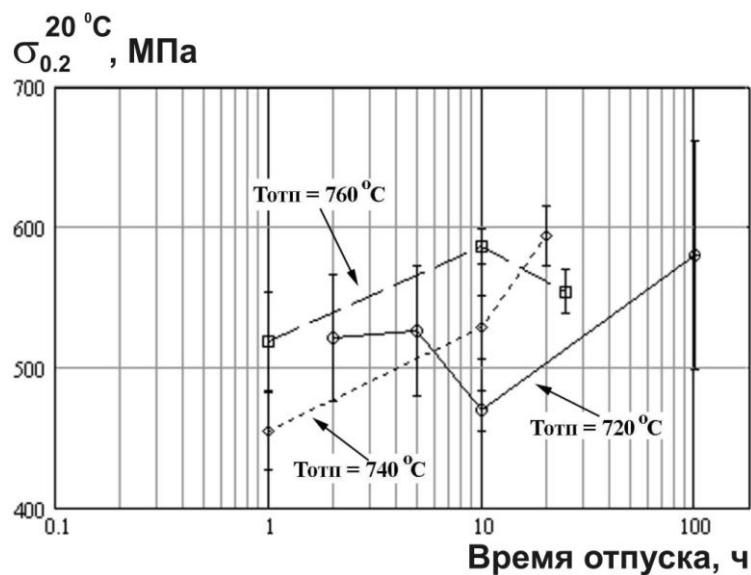
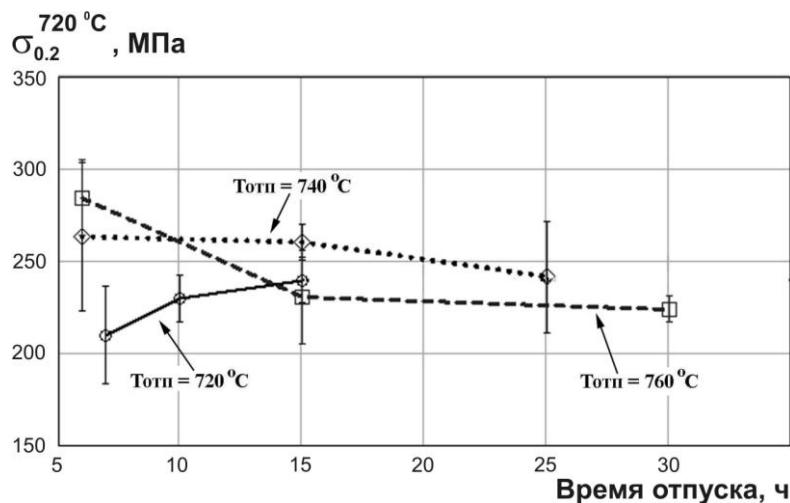


Рисунок 54 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие при 20°C и 720°C стали плавки 9 от температуры отпуска



а



б

Рисунок 55 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие при 20 °C (а) и 720 °C (б) стали плавки 9 от времени отпуска

Анализ зависимостей, представленных на рисунках 54 и 55, показывает, что предел текучести как в испытаниях при 20 °C, так и в испытаниях при 720 °C образцов стали плавки 9 с полностью ферритной структурой не зависит от температуры отпуска. Испытания при комнатной температуре фиксируют повышение предела текучести с увеличением времени отпуска во всем интервале исследуемых температур его проведения 720-760 °C. В испытаниях при 720 °C наблюдается смена временной зависимости предела текучести: повышение прочности с увеличением времени отпуска при температуре отпуска 720 °C, незначительное снижение прочности при температуре отпуска 740 °C и существенное снижение (от 280 МПа до 225 МПа) при температуре отпуска 760 °C.

3.1.4. Анализ сталей сравнения

Результаты исследования по определению степени влияния термической обработки на структуру и механические свойства экспериментальных сталей были сопоставлены с данными, полученными для специально выплавленных сталей сравнения, химический состав которых отвечал промышленному и соответствовал двум сталим разработки АО «ВНИИНМ им. ак. А.А. Бочвара»: ЭП-450 (12Х12М2БФР) и ЭК-181 (16Х12В2ФТаР). Исследование проводили на сталях плавок 1, 5 (прототипы стали ЭП-450) и 21 (прототип стали ЭК-181), химический состав которых представлен в таблице 22.

Таблица 22. Химический состав промышленных сталей ЭП-450 [14, 15] и ЭК-181 [14, 19], а также сталей сравнения

Элемент	C	Ni	Mn	Cr	Si	V	Mo	W
Сталь ЭП-450	0,10 - 0,15	≤ 0,30	≤ 0,60	12,0 - 14,0	≤ 0,60	0,1-0,3	1,2-1,4	-
Сталь плавки 1	0,17	0,11	0,26	12,3	0,23	0,11	1,24	-
Сталь плавки 5	0,12	0,11	0,30	12,2	0,17	0,12	1,28	-
Сталь ЭК-181	0,10 - 0,20	< 0,01	0,50 -	10,0 - 12,0	0,30 - 0,50	0,20 - 1,00	< 0,01	1,0 - 2,0
Сталь плавки 21	0,17	0	1,1	10,9	0,42	0,33	0	1,2

Элемент	Nb	Ta	Zr	Ti	B	Cu	S	P
Сталь ЭП-450	0,25 - 0,55	-	-	-	0,004	-	≤ 0,015	≤ 0,025
Сталь плавки 1	0,24	-	-	-	0,0048	-	0,004	< 0,001
Сталь плавки 5	0,26	-	-	-	0,009	-	0,005	< 0,001
Сталь ЭК-181	< 0,01	0,05 - 0,2	0,05 - 0,2	0,03 - 0,2	0,003 -	< 0,01	-	-
Сталь плавки 21	0	0,2	0,02	0,025	0,001	-	0,006	0,001

Микроструктура, характерная для сталей сравнения после термической обработки по режиму закалки с охлаждением от температуры 1100 °С в масле, представлена на рисунке 56. Исследование структуры показывает, что в сталях плавок 1 и 21 содержание δ-феррита не превышает 5 %, а в стали плавки 5 находится на уровне 20 %. В результате чего данные стали соответственно относятся к мартенситному и мартенситно-ферритного классу.

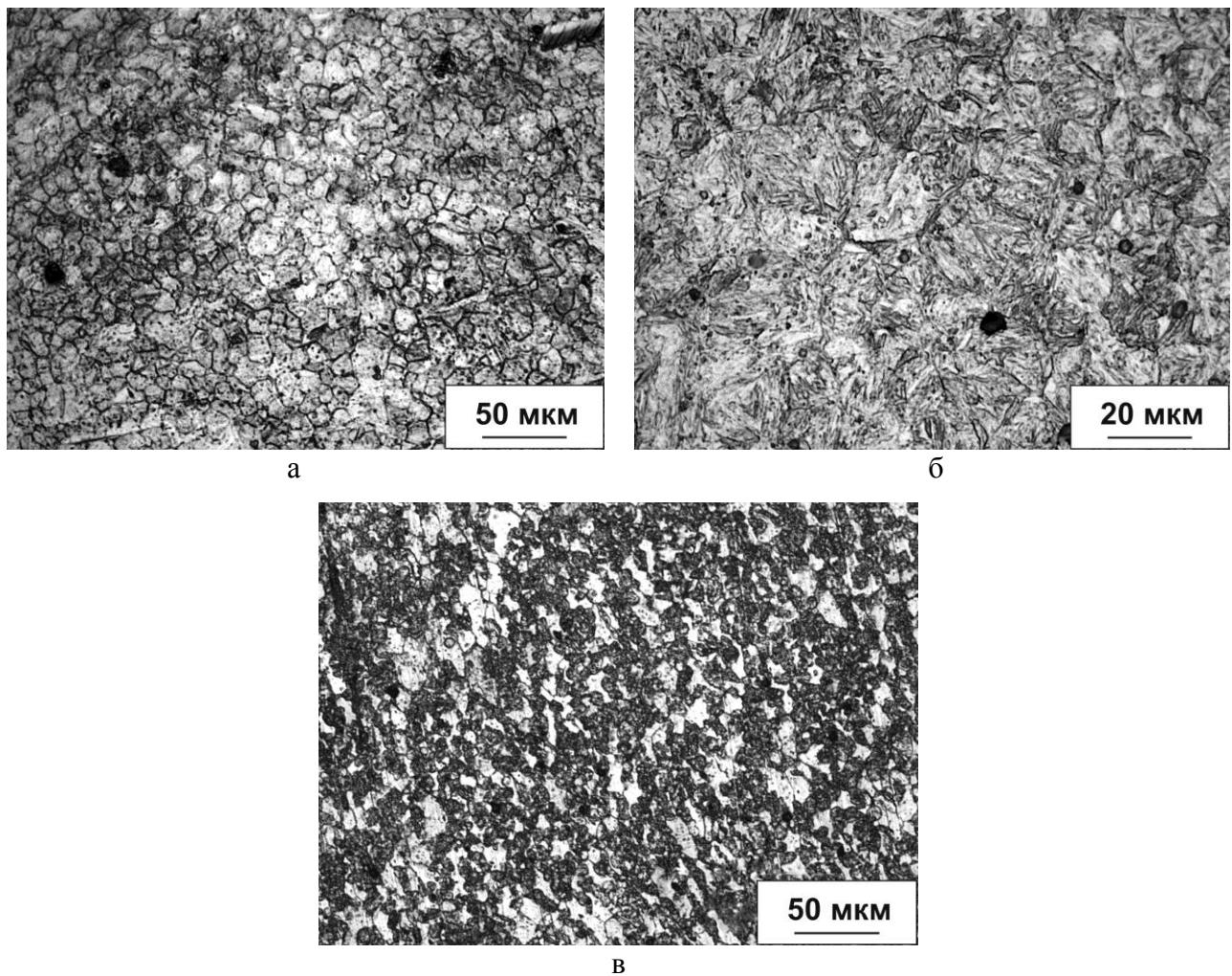
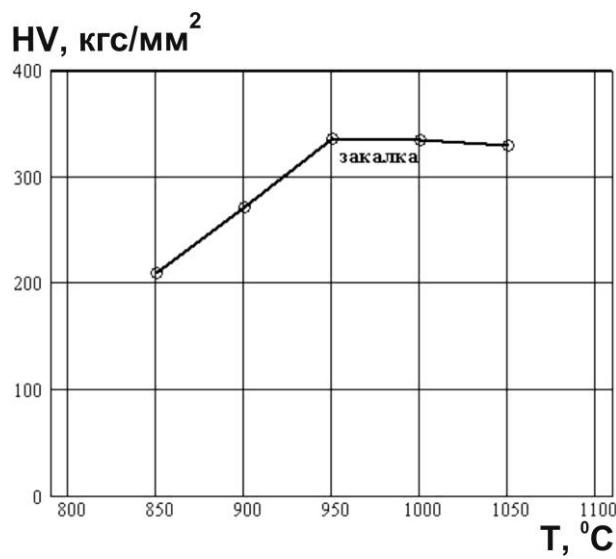
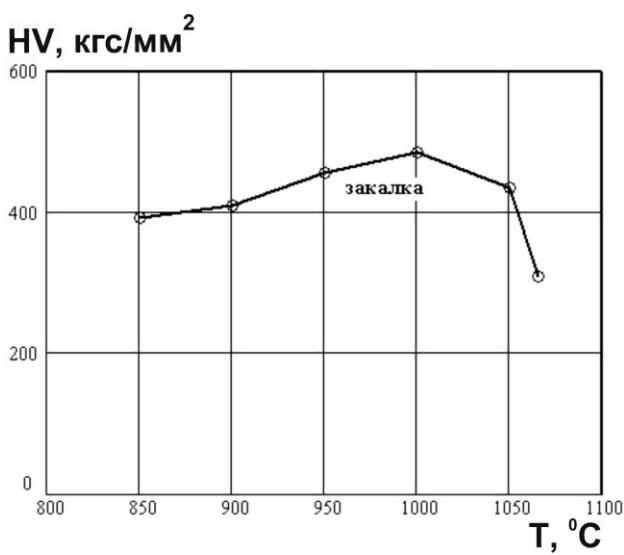


Рисунок 56 – Микроструктура сталей плавок 1 (а) и 21 (б) с содержанием δ -феррита не более 5 %, а также стали плавки 5 (в) с содержанием δ -феррита на уровне 20 % после закалки от температуры нагрева 1100 °С в масло

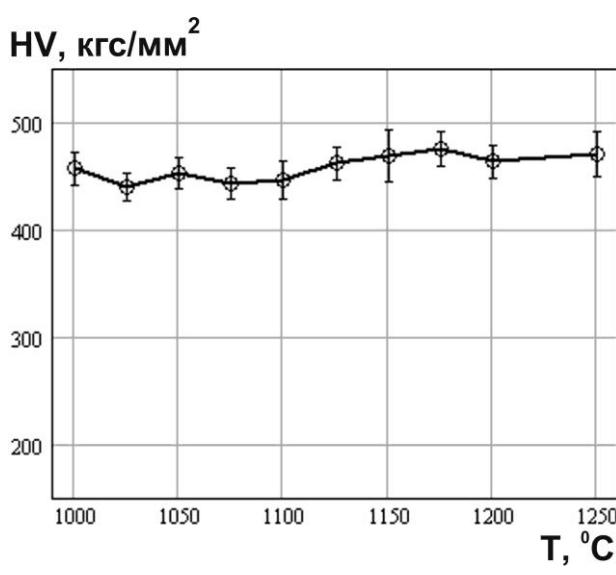
Исследование влияния параметров закалки на сталях плавок 1, 5 и 21 проводили путем определения микротвердости. На рисунках 57-59 приведены зависимости микротвердости сталей плавок 1 (95 % мартенсита), 5 (85 % мартенсита) и 21 (100 % мартенсита) в зависимости от температуры нагрева под закалку в сравнении с аналогичными зависимостями, построенными для экспериментальных сталей с различным содержанием структурно-фазовых составляющих: стали плавок 12 (90 % мартенсита) и 6 (75 % мартенсита) мартенситно-ферритного класса, сталь плавки 13 (95 % мартенсита) мартенситного класса, сталь плавки 8 (30 % мартенсита) ферритно-мартенситного класса, сталь плавки 9 (100 % феррита) ферритного класса.



а



б



в

Рисунок 57 – Зависимость микротвердости образцов сталей плавок 1 (а), 5 (б), 21 (в) от температуры нагрева под закалку с охлаждением в масле без последующего отпуска

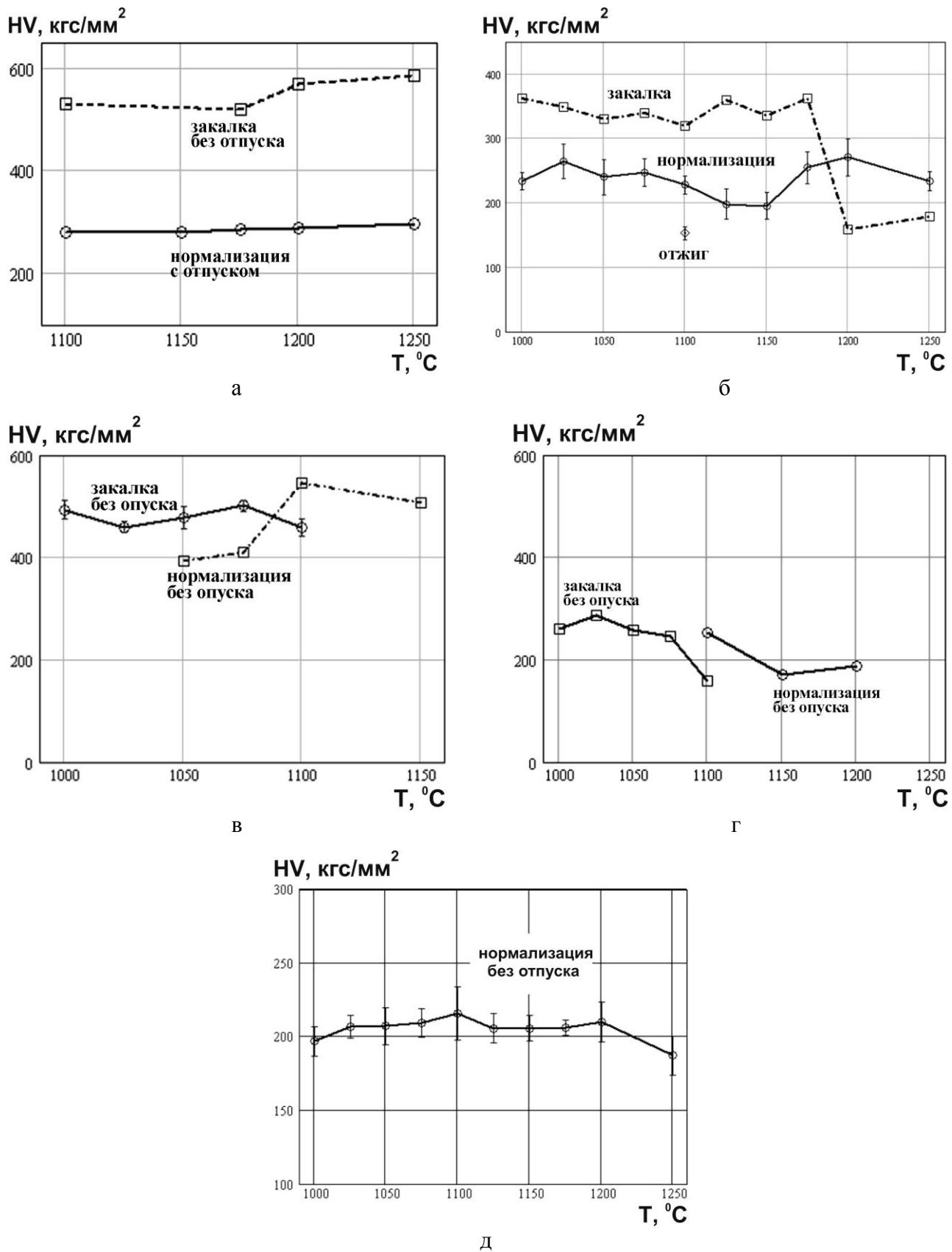


Рисунок 58 – Зависимость микротвердости образцов экспериментальных сталей различного структурного класса от температуры нагрева под «закалку»: стали плавок 12 (а) и 6 (б) мартенситно-ферритного класса, сталь плавки 13 (в) мартенситного класса, сталь плавки 8 (г) ферритно-мартенситного класса и сталь плавки 9 (д) ферритного класса.

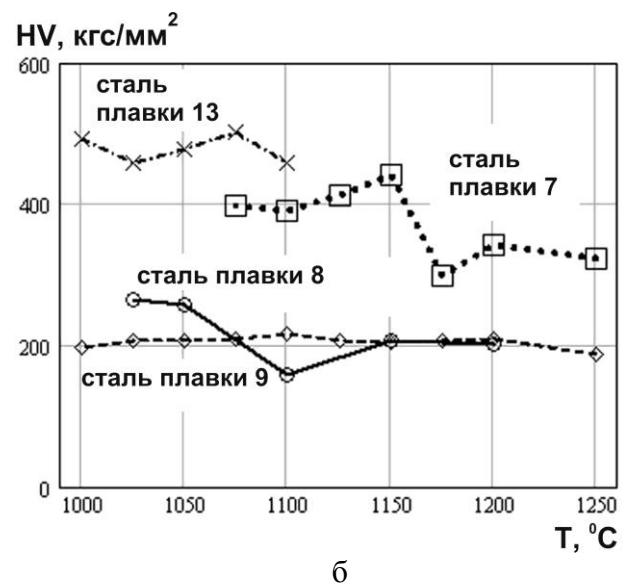
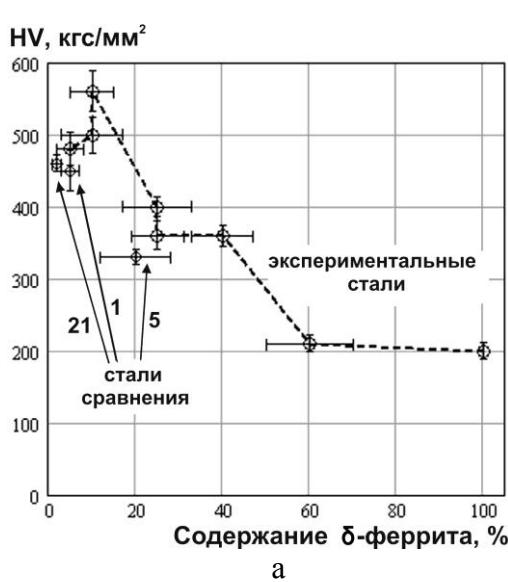


Рисунок 59 – Зависимость микротвердости исследуемых сталей после «закалки» от содержания в их структуре д-феррита (таблица 13)

Анализ приведенных зависимостей микротвердости сталей различного структурного класса от температуры «закалки» (рис. 57-59) показывает, что в первом приближении варьирование данной температуры не оказывает какого-либо существенного влияния на достигаемые значения микротвердости. При этом с увеличением содержания д-феррита в структуре экспериментальных сталей наблюдается снижение уровня микротвердости. Для сталей сравнения также проявляется аналогичная структурная зависимость.

Влияние скорости охлаждения после высокотемпературного нагрева на микротвердость сталей сравнения и экспериментальных сталей представлено на рисунке 60. Видно, что увеличение скорости охлаждения вызывает рост микротвердости.



Рисунок 60 – Влияние скорости охлаждения от температуры нагрева 1050-1125 °C на микротвердость экспериментальных сталей плавок 1 (прототип ЭП-450), 5 (прототип ЭП-450), 21 (прототип ЭК-181), 6 (а) и 9, 12, 13 (б) различного структурного класса

Влияние параметров отпуска (температуры нагрева и времени выдержки) на механическое поведение сталей сравнения проведено на сталях плавок 1 и 5. Температурные и временные зависимости предела текучести приведены на рисунках 61 и 62.

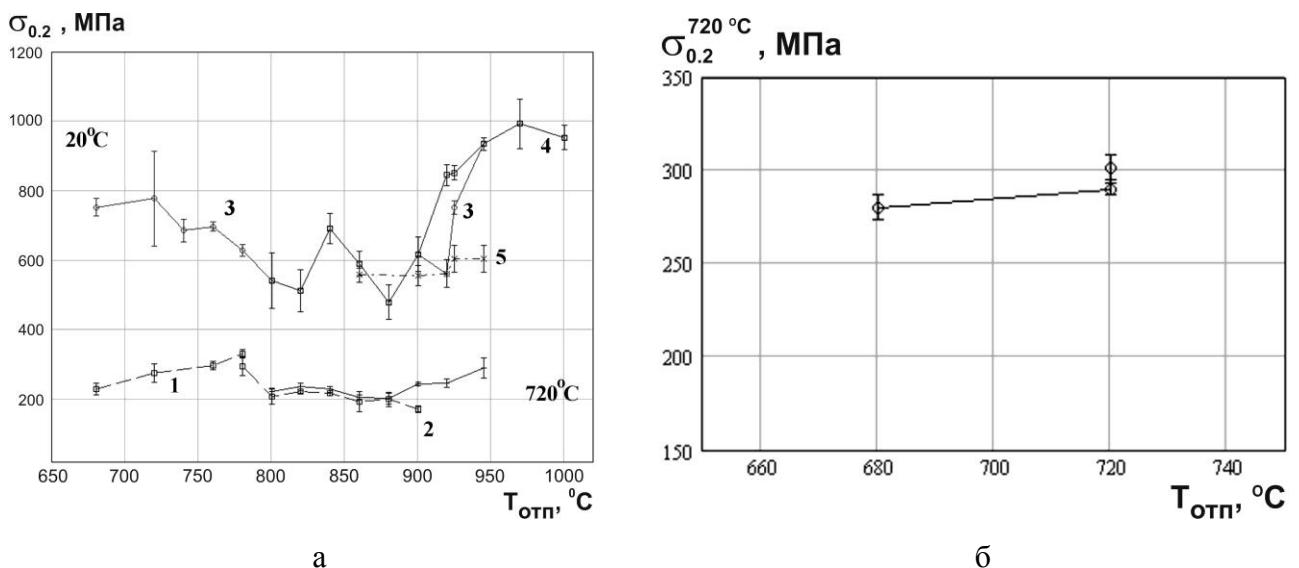


Рисунок 61 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие при 20 °C и 720 °C сталей плавок 5 (а) и 1 (б) от температуры отпуска (время выдержки при отпуске 0,5-2 ч с охлаждением в масле). Цифры на графике а) соответствуют температуре проведения испытания: 20 °C (кривые 3, 4, 5) и 720 °C (кривые 1, 2), а также обозначают вид режима термической обработки: 1, 3, 4 – закалка от 1065 °C + отпуск при заданной температуре; 2, 5 – закалка от 1065 °C + отпуск при заданной температуре + отпуск при 720 °C, 2 ч.

Кривые 3 и 4 – опыты разных плавок.

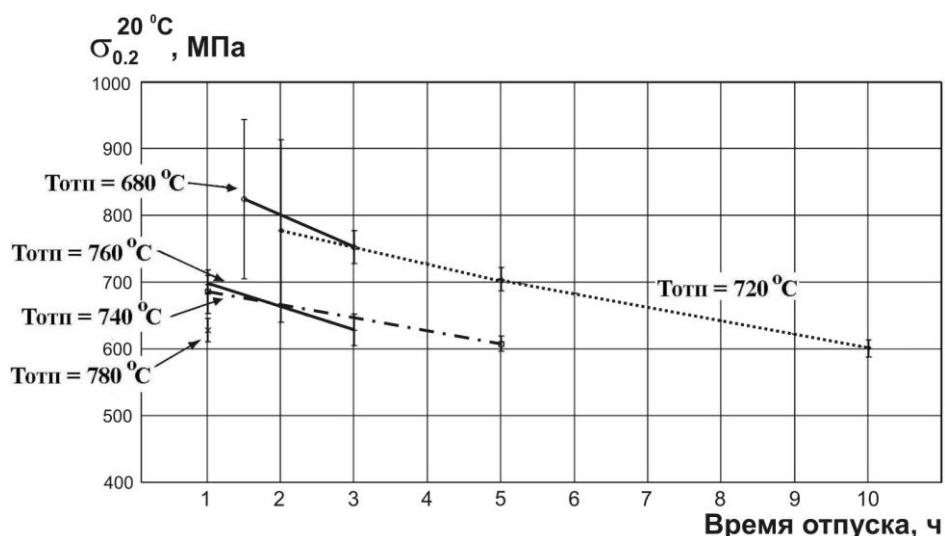


Рисунок 62 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие при 20 °C образцов стали плавки 5 от времени выдержки при отпуске в условиях фиксированных температур его проведения

Анализ приведенных данных показывает следующее. Обе исследуемые стали сравнения 1 и 5 при повышении температуры отпуска с 680 °С до 720 °С изменяют свои пределы текучести в сторону их увеличения как при температурах испытания 20 °С, так и при 720 °С (рис. 61). Отпуск стали плавки 5 в диапазоне температур от 720 °С и до критической температуры A_{c1} , по данным дилатометрического анализа составляющей 760-795 °С, проявляется на пределе текучести по разному в зависимости от температур проведения испытаний: снижается в испытаниях при 20 °С и возрастает в испытаниях при 720 °С, что не поддается объяснению. В интервале температур 800-875 °С предел текучести изменяется бессистемно и колеблется примерно на одном уровне, но при температурах выше 850 °С наблюдается рост предела текучести при любой температуре испытания. Это повышение однозначно связано с образованием аустенита при нагреве на эти температуры отпуска и последующим его превращением в мартенсит при охлаждении в масле после отпуска (правые ветви кривых 1, 3, 4 рис. 61а). Повторный отпуск при более низкой температуре в 720 °С такое повышение предела текучести ликвидирует (кривые 2 и 5 на рис. 61а), что объясняется отпуском образовавшегося мартенсита. Определенные из зависимостей на рисунке 61 критические температуры A_{c1} и A_{c3} для стали плавки 5 составляют 880 °С и 970 °С, что значительно превосходит те же температуры, определенные методами дилатометрии и калориметрии.

С увеличением длительности выдержки при отпуске стали плавки 5 ее предел текучести при 20 °С снижается при всех исследовавшихся температурах отпуска (680-760 °С) и временах выдержки (1-10 ч) (рис. 62).

3.1.5. Исследования остальных сталей различных структурных классов

По аналогии с приведенными выше примерами, в которых рассматривали структурно-механическое поведение только некоторых отдельных экспериментальных сталей для каждого из четырех структурных классов, в настоящей работе также был проведен полный комплекс исследования механических свойств и характеристик структуры для всех остальных выплавленных сталей как функции параметров термической обработки. Полученные результаты оказались качественно близки к представленным выше. Данный факт дал возможность сформулировать основные закономерности, выявленные при исследовании влияния параметров и видов термической обработки на структуру и механические свойства экспериментальных 12 %-ных хромистых сталей.

3.1.6. Заключение по влиянию параметров термической обработки на кратковременные механические свойства экспериментальных сталей

1. В диапазоне температур нагрева 1050-1150 °С показатели механических свойств (предел текучести при испытании на сжатие при 20 °С и 720 °С, микротвердость поверхности) экспериментальных сталей слабо зависят от скорости охлаждения, т.е. от вида применяемой термической обработки, и от температуры нагрева.

2. Показатели упрочнения экспериментальных сталей (предел текучести при испытании на сжатие при 20 °С и 720 °С, микротвердость поверхности) слабо, неочевидно и бессистемно зависят от показателей микроструктуры, формирующейся в образцах экспериментальных сталей при варьировании параметров термической обработки.

3. Использование способа охлаждения в виде нормализации с естественным охлаждением на воздухе представляется наиболее предпочтительным, поскольку позволяет снижать уровень внутренних напряжений, обусловленных протеканием процесса мартенситного превращения в структуре, что в свою очередь должно способствовать снижению риска коробления длинномерных тонкостенных изделий в условиях данного технологического передела.

4. Представляется целесообразным ввести технологические ограничения на параметры термической обработки изделий из разрабатываемых сталей: температура нагрева под все технологические переделы не должна превышать 1150 °С вне зависимости от вида защитной инертной атмосферы, наличие которой обязательно для сталей с таким комплексом легирующих элементов. Использование в качестве безокислительной атмосферы вакуума нежелательно, поскольку обуславливает повышенную скорость обезуглероживания поверхности.

5. Кратковременный высокотемпературный отпуск (1,5-2 ч при температурах в интервале 680-720 °С) образцов, подвергнутых закалке или нормализации (т.е. после достаточно быстрого охлаждения), приводит к существенному снижению предела текучести и микротвердости в сталях с преобладанием мартенситной структуры. Данное обстоятельство делает необходимым проведение дополнительных исследований по влиянию длительных термических выдержек при предполагаемых температурах эксплуатации на характеристики структуры, прочности и ползучести экспериментальных сталей, по результатам которых можно будет судить об их перспективности.

6. Для всех исследованных сталей изменение температуры отпуска в пределах 680-780 °С существенно не влияет на прочностные характеристики как при 20 °С, так и при 720 °С. В сталях с преобладанием мартенситной составляющей увеличение времени отпуска

от 1 ч до 10 ч также не приводит к значимому изменению предела текучести. Для сталей с содержанием в структуре δ -феррита выше 40 % увеличение длительности отпуска при повышенных температурах выдержки (от 740 °C и выше) приводит к некоторому незначительному снижению характеристик прочности.

7. Можно считать доказанным следующее важное утверждение. Кратковременные механические характеристики, полученные как при комнатной, так и при повышенных температурах испытания, экспериментальных сталей различных структурных классов с широким интервалом варьирования легирующих элементов являются, в первую очередь, функцией их химического состава. Параметры термической обработки (температуры, времени выдержки, скорости охлаждения, среды нагрева) имеют второстепенное подчиненное значение.

3.1.7. Исследование сопротивления ползучести

Результаты проведенных исследований по изучению кратковременных механических характеристик экспериментальных сталей с содержанием хрома на уровне 12 % в концепции их зависимости от параметров применяемой термической обработки позволили перейти к следующему важному разделу механических свойств – выявлению факторов термической обработки, оказывающих влияние на поведение данных сталей при повышенных температурах с приложением нагрузок. Определение характеристик сопротивления ползучести (главным образом скорости ползучести на стадии постоянной скорости деформации) проводили при 700 °C в условиях небольшой базы испытаний до 12 ч и напряжениях, как правило, не выше 0,85 от предела текучести, но для возможно более полного круга экспериментальных сталей всех структурных классов от чисто ферритного до полностью мартенситного.

По результатам испытаний на сжатие с определением пределов текучести и результатам анализа структурного состояния в качестве материалов исследования на ползучесть были отобраны следующие стали: 1) сталь плавки 9 ферритного класса с содержанием δ -феррита 100 %, 2) сталь плавки 20 ферритно-мартенситного класса с содержанием δ -феррита 50 % и мартенсита 50 %, 3) стали плавки 5, 6, 12, 10, 22 мартенситно-ферритного класса с содержанием δ -феррита от 10 до 30 % и мартенсита от 90 до 70 % соответственно, 4) стали плавки 13, 15 мартенситного класса с содержанием мартенсита не менее 95 %. Стали плавок 5 и 22 и по своему химическому составу являются аналогами промышленных сталей ЭП-450 и ЭК-181 соответственно.

Образцы исследуемых сталей перед проведением испытаний подвергались термической обработке по оптимальным режимам.

3.1.7.1. Результаты испытаний на ползучесть

На рисунке 63 приведены примеры первичных кривых ползучести, представляющих собой зависимость деформации от времени при постоянной температуре и различном приложенном напряжении, для образцов стали плавки 9 после обработки по схеме «закалка + отпуск». Данный тип кривых является характерным для испытаний по определению сопротивления ползучести. На всех указанных зависимостях присутствуют три стадии: стадия мгновенной деформации, стадия неустановившейся (замедляющейся) ползучести и стадия (равномерной, установившейся) ползучести. Видно, что изменение скорости ползучести, определяемое через наклон кривых прироста деформации, хорошо согласуется с известными закономерностями – при уменьшении напряжения наблюдается замедление процессов ползучести.

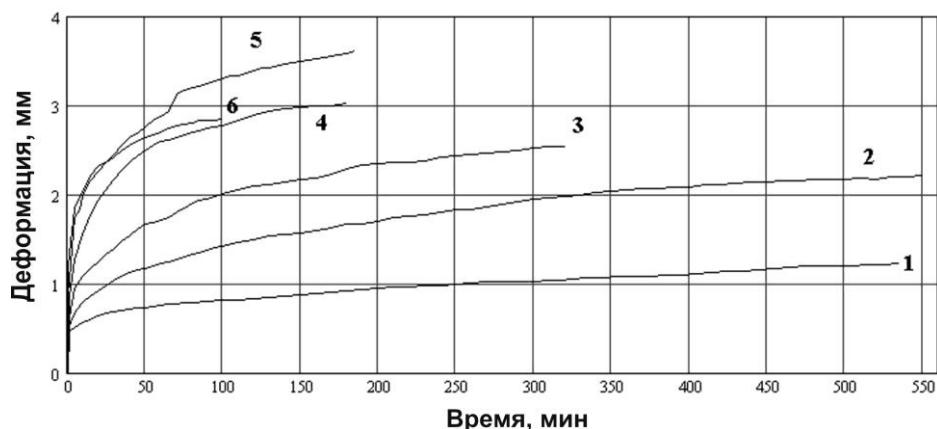


Рисунок 63 – Первичные кривые ползучести стали плавки 9 при постоянной температуре испытания 700 °C и различных начальных напряжениях: 120 МПа (1), 140 МПа (2), 160 МПа (3), 180 МПа (4), 200 МПа (5), 220 МПа (6)

Анализ линейного участка первичных кривых ползучести экспериментальных сталей позволило определить условные скорости ползучести на установившейся стадии ($\dot{\varepsilon}_{II}$) в %/час для каждого исследуемого уровня напряжений. Рассчитанные по этим и аналогичным кривым скорости ползучести на установившейся стадии в зависимости от условий проведения испытаний на ползучесть представлены в таблице 23.

Таблица 23. Параметры процессов ползучести экспериментальных сталей при 700 °C

№ плавки (стали)	Схема термической обработки	Начальное напряжение, МПа	Скорость ползучести условная, %/ч	Отношение начального напряжения к пределу текучести при 700 °C
5	закалка + отпуск	140	0,84	0,46
		161	2,24	0,53
		181	5,81	0,59
		201	7,64	0,66
		220	23,34	0,72
		242	33,55	0,79
6	нормализация + отпуск	141	0,18	0,41
		160	0,40	0,46
		180	1,35	0,52
		200	1,08	0,58
		220	8,53	0,64
		239	11,40	0,69
9	закалка + отпуск	120	1,45	0,67
		140	0,92	0,79
		160	1,59	0,90
		180	1,58	1,01
		200	2,28	1,12
		220	2,55	1,24
12	нормализация + отпуск	140	0,47	0,42
		160	1,56	0,48
		187	2,10	0,56
		196	6,87	0,58
		221	6,32	0,66
		238	7,88	0,71
20	закалка + отпуск	120	0,87	0,56
		140	2,03	0,65
		160	1,26	0,74
		200	2,71	0,93
		220	2,50	1,02
10	закалка + отпуск	140	0,30	0,40
		160	0,24	0,46
		180	1,01	0,51
		200	1,84	0,57
		220	7,35	0,63
		240	7,28	0,68
13	закалка + отпуск	140	0,03	0,42
		160	0,37	0,45
		180	0,31	0,54
		200	0,58	0,60
		220	1,24	0,66
		240	3,52	0,72
22	закалка + отпуск	120	1,39	0,56
		140	3,26	0,65
		160	1,23	0,74
		180	1,13	0,82
		200	4,45	0,93
		220	18,21	1,02
15	закалка + отпуск	120	1,12	0,62
		140	2,60	0,73
		160	5,62	0,83
		176	3,99	0,91
		200	9,32	1,04
55	закалка + отпуск	120	0,06	0,48
		140	0,19	0,56
		160	2,22	0,64
		180	4,08	0,72
		200	1,89	0,80
		220	12,55	0,88

Зависимости скорости ползучести на установившейся стадии от приложенного напряжения приведены на рисунке 64. Уровень напряжений составлял 0,4-0,8 от предела текучести при 700 °C (для сталей с низким пределом текучести максимум этого отношения немного превышал 1,0). Поскольку в процессе испытания на ползучесть в условиях сжатия напряжение в образце непрерывно уменьшается за счет увеличения площади его поперечного сечения, в работе также рассчитывали истинные значения напряжений, соответствующие некоторым выбранным моментам времени, и для этих же моментов определяли скорость ползучести. Примеры данных скорости ползучести, рассчитанные для выбранных моментов времени с учетом истинных напряжений, приведены в таблице 24.

Таблица 24. Примеры набора значений истинных напряжений и соответствующих им скоростей ползучести для стали плавки 13

№ плавки (стали)	Схема термической обработки	Истинное напряжение, МПа	Скорость ползучести, %/ч
13	закалка + отпуск	136	0,14
		137	0,14
		137	0,23
		158	0,24
		158	0,40
		175	0,34
		177	0,42
		180	0,38
		195	0,49
		200	0,48
		201	1,98
		214	1,48
		220	1,48
		228	5,31
		240	3,46

3.1.7.2. Определение характеристик кратковременной ползучести

Полученный массив данных скорости установившейся ползучести ($\dot{\varepsilon}_{II}$) от приложенного напряжения (σ) был представлен в виде зависимостей двух типов, соответствующих двойным логарифмическим координатам « $lg(\dot{\varepsilon}_{II}) - lg(\sigma)$ » и полулогарифмическим координатам « $lg(\dot{\varepsilon}_{II}) - (\sigma)$ ». В зависимости от условий испытания и стали, исследование которой проводили, предпочтение отдавали той системе координат, в которой экспериментальные точки лучше аппроксимировались прямой. В соответствии с этим, экспериментальные точки графиков описаны уравнениями вида $lg(\dot{\varepsilon}) = A + B \cdot lg(\sigma)$ либо

$\lg(\dot{\epsilon}) = A + B \cdot (\sigma)$. Стоит отметить, что для дальнейшего анализа будут приводиться именно такие зависимости, несмотря на то, что по ГОСТ 3248-81 «Металлы. Метод испытания на ползучесть» надлежит давать описание экспериментальных данных по ползучести обратного типа: по оси ординат приводить значения напряжений, а по оси абсцисс – скоростей ползучести. Отступление от требований ГОСТа обусловлено удобством восприятия информации и необходимостью избежать путаницы между реальными следственными зависимостями (скорость есть функция и она зависит от аргумента, т.е. напряжения), и формальными требованиями ГОСТа при последующих математических преобразованиях.

На рисунке 64 представлены зависимости скорости ползучести от напряжений в условных и истинных переменных для двух сталей плавок 12 и 13, обработанных по режиму закалки с последующим отпуском. Представленные данные свидетельствуют, что анализ данных по ползучести, проводимый по условным и истинным параметрам дает схожие результаты – экспериментальные точки расположены в одном поле значений переменных, хотя линии аппроксимации, описывающие их, не совсем совпадают. Почти всегда описание экспериментальных данных в истинных значениях дает более консервативные зависимости, т.е. полученные по ним данные пределов ползучести имеют более низкие значения, чем вычисленные по условным данным. В связи с этим дальнейшее представление данных будет проводиться без учета их разделения по критерию «условные» и «истинные». В то же время предпочтение при анализе будет отдаваться зависимостям на основе истинных данных.

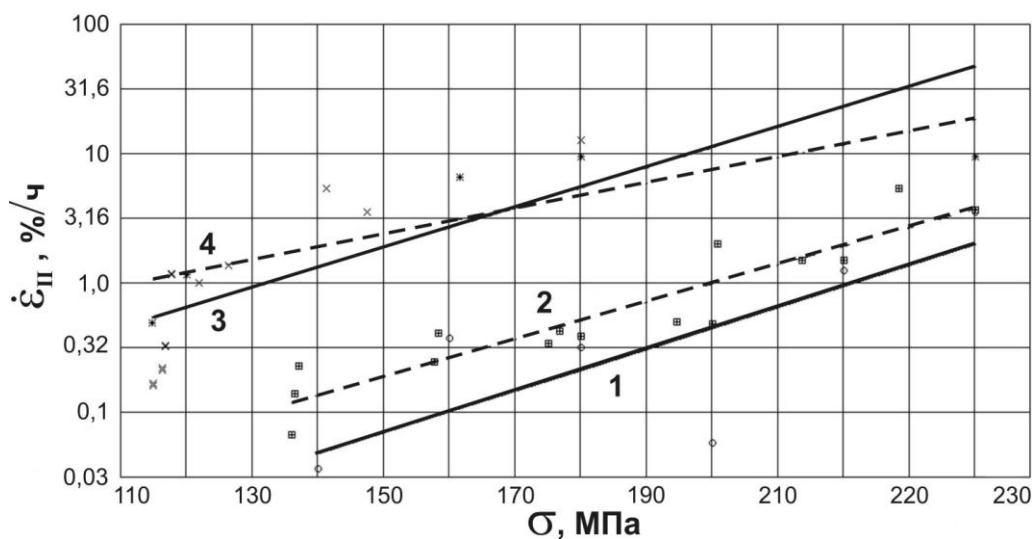


Рисунок 64 – Зависимость скорости установившейся ползучести при 700 °C от напряжений в полулогарифмических координатах $\lg(\dot{\epsilon}_II) - (\sigma)$ для образцов сталей плавок 12 (зависимости 1, 2) и 13 (зависимости 3, 4), обработанных по режиму закалки с отпуском.

Зависимости 1 и 3 – представление данных в условных координатах.

Зависимости 2 и 4 – представление данных в истинных координатах.

В таблице 25 приведены параметры уравнений, описывающих закономерности ползучести экспериментальных сталей при температуре испытания 700 °C в полулогарифмических и двойных логарифмических координатах.

Таблица 25. Параметры линейных зависимостей уравнений ползучести при температуре испытания 700 °C для экспериментальных сталей при представлении данных в полулогарифмических и двойных логарифмических координатах. Задаваемые переменные: скорость ползучести $\dot{\epsilon}$ (%/ч) и напряжение σ (МПа).

№ плавки (стали)	Схема термической обработки	Параметры линейных зависимостей					
		Двойная логарифмическая			Полулогарифмическая		
		$\lg(\dot{\epsilon}) = A_1 + B_1 \cdot \lg(\sigma)$			$\lg(\dot{\epsilon}) = A_2 + B_2 \cdot \sigma$		
		A_1	B_1	S_1^*	A_2	B_2	S_2^*
5	закалка + отпуск	-14,78 (-0,04)**	6,86 (-0,04)	2,84	-2,23 (-0,05)	0,016 (-0,0005)	4,47
6	нормализация + отпуск	-18,03 (-0,10)	8,01 (-0,09)	1,72	-3,41 (-0,09)	0,019 (-0,001)	1,64
9	закалка + отпуск	-2,58 (-0,05)	1,26 (-0,05)	0,33	-0,37 (-0,05)	0,003 (-0,0005)	0,30
10	закалка + отпуск	-15,80 (-0,10)	7,02 (-0,10)	1,55	-3,00 (-0,09)	0,017 (-0,001)	1,82
12	нормализация + отпуск	-11,55 (-0,08)	5,28 (-0,08)	2,03	-1,86 (-0,09)	0,012 (-0,001)	2,33
13	закалка + отпуск	-13,51 (-0,06)	5,88 (-0,10)	0,93	-2,89 (-0,06)	0,014 (-0,0009)	0,85
15	закалка + отпуск	-7,84 (-0,07)	3,82 (-0,06)	1,38	-1,11 (-0,07)	0,010 (-0,0009)	1,42
20	закалка + отпуск	-3,27 (-0,07)	1,58 -0,06	0,52	-0,44 (-0,07)	0,004 (-0,0008)	0,54
22	закалка + отпуск	-6,24 (-0,18)	3,01 (-0,18)	6,05	-1,00 (-0,17)	0,009 (-0,002)	5,57

* Приведены значения дисперсий при описании экспериментальных данных соответствующими зависимостями; дисперсии вычислены по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum(\dot{\epsilon}_{\text{эксп}} - \dot{\epsilon}_{\text{расч}})^2}{(n - 2)}}, \text{ где } n - \text{ число опытов, } \dot{\epsilon}_{\text{эксп}} - \text{ определенные экспериментально}$$

значения скоростей ползучести, $\dot{\epsilon}_{\text{расч}}$ – скорости ползучести, рассчитанные на основе полученных зависимостей.

** В скобках приведены ошибки (в абсолютных значениях) определения соответствующих коэффициентов; ошибки вычислены по формулам: $S_a = \frac{S}{\sqrt{n}}$, $S_b = \frac{S}{\sqrt{n \cdot [(x^2)_{\text{ср}} - (x_{\text{ср}})^2]}}$, где

S – дисперсия функции (равная S_1 либо S_2 соответственно), n – число опытов, $x_{\text{ср}}$ – среднее значение аргумента, $(x^2)_{\text{ср}}$ – среднее значение квадрата аргумента.

Значения дисперсий, приведенные в таблице 25, показывают, что способ описания данных по ползучести с использованием либо двойных логарифмических, либо полулогарифмических координат должен выбираться для каждой конкретной стали индивидуально с учетом минимума дисперсии. Вместе с тем стоит отметить, что по данным дисперсионного анализа вероятности различия двух способов описания по критерию Фишера едва превышают 50 % для подавляющего большинства сталей (таблица 26), что по существу не является значимым различием.

Таблица 26. Дисперсионный анализ данных, приведенные в таблице 25

№ плавки (стали)	S_1	S_2	число опытов	S_{MAX}^2 / S_{MIN}^2	Вероятность различия для данных условий, %	Критерий Фишера, необходимый для вероятности различия 95 %
5	2,84	4,47	6	2,45	80	6,388
6	1,72	1,64	6	1,10	54	6,388
9	0,33	0,30	6	1,23	58	6,388
10	1,55	1,82	6	1,38	62	6,388
12	2,02	2,33	6	1,33	60	6,388
13	0,93	0,85	15	1,19	61	2,577
15	1,38	1,42	6	1,06	52	6,388
20	0,52	0,54	5	1,07	52	9,277
22	6,05	5,57	6	1,18	55	6,388

На следующих рисунках 65-67 представлены графические зависимости, соответствующие табличным значениям. Для удобства восприятия табличных данных в графической форме проведено их разделение на две категории, характеризующие стали с наибольшей (рис. 65 – стали плавок 5, 6, 10, 12, 13) и наименьшей (рис. 66 – стали плавок 9, 15, 20, 22) степенью жаропрочности, а также сравнение сталей из первой и второй категории (рис. 67 – стали плавок 10, 13, 22, 15).

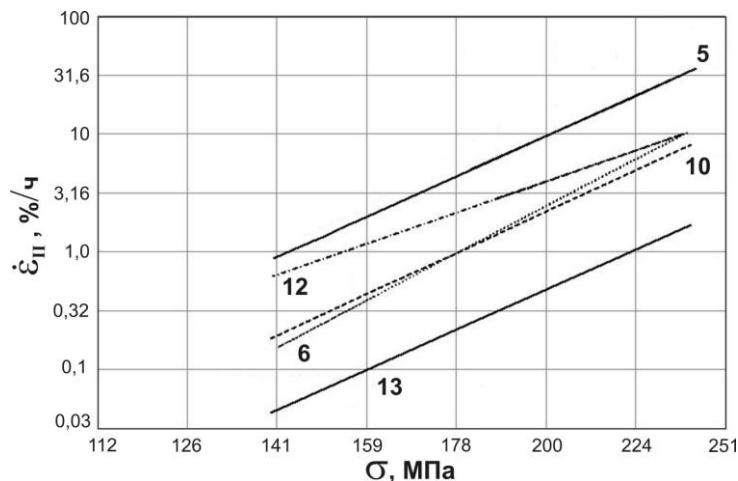


Рисунок 65 – Зависимость скорости ползучести при температуре 700 °С от напряжения для образцов сталей плавок 5 и 12 (после нормализации), а также 6, 10 и 13 (после закалки), характеризующихся максимальным уровнем жаропрочности. Описание данных дано в двойных логарифмических координатах.

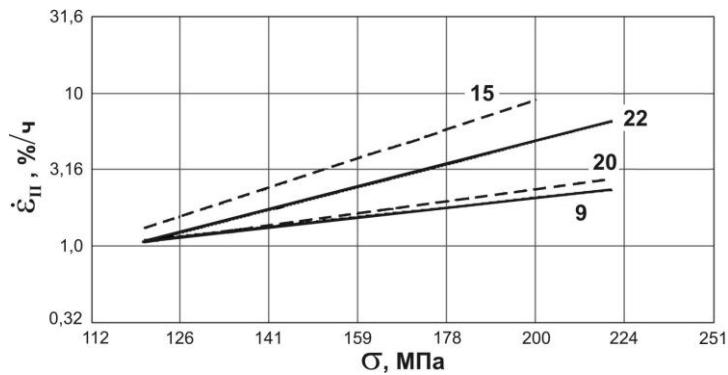


Рисунок 66 – Зависимость скорости ползучести при температуре 700 °С от напряжения для образцов сталей плавок 9, 15, 20 и 22, обработанных по режиму закалки и характеризующихся минимальным уровнем жаропрочности. Описание данных дано в двойных логарифмических координатах.

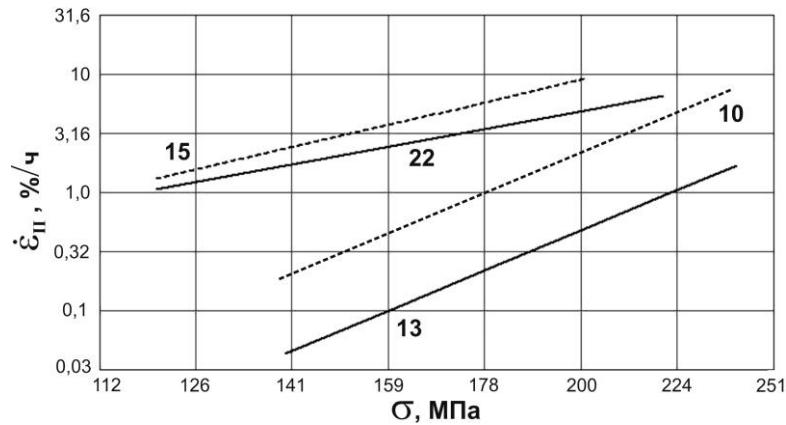


Рисунок 67 – Сравнение зависимостей ползучести при 700 °С для наиболее жаропрочных сталей (плавки 10, 13) и наименее жаропрочных сталей (плавки 15, 22) при использовании двойных логарифмических координат

Полученные математические зависимости связи скорости ползучести и напряжения позволили рассчитать условные пределы ползучести сталей при 700 °C по допуску на скорость деформации на установившейся стадии 1 %/ч, 0,1 %/ч, 0,01 %/ч и 0,001 %/ч. Эти данные приведены в таблице 27. В качестве аппроксимирующей использовалась та зависимость, дисперсия которой была меньше. Использование в качестве уравнения аппроксимации зависимости в виде $\dot{\epsilon}_{II} = f(\sigma)$ при расчете пределов ползучести по заданному допуску на скорость ползучести, полученных в двойных логарифмических и полулогарифмических координатах показывает, что экстраполяция за пределы области варьирования экспериментальных значений напряжений более чем на два порядка в некоторых случаях при использовании полулогарифмических координат дает отрицательные значения напряжений. Это означает автоматическое выполнение ограничений ГОСТа [180], по которому не рекомендуется проводить экстраполяцию за пределы области изменения напряжений более чем на полтора порядка. В этих случаях в таблице либо стоят пропуски, либо приводятся значения, полученные с использованием описания двойной логарифмической зависимости, что обозначено в уточняющей сноске.

Таблица 27. Пределы ползучести исследованных сталей при 700 °C

Структурный класс	Номер плавки (стали)	Тип использованной аппроксимации	Пределы ползучести в МПа по допуску на скорость ползучести, %/ч			
			0,001	0,01	0,1	1
Ферритный	9	log - lin	-	2,9*	18*	107
Ферритно-мартенситный	20	log - log	-	6,3	27	116
Мартенситно-ферритный	5	log - log	52	73	102	143
	6	log - lin	75*	100*	128	181
	10	log - log	67	92	128	178
	12	log - log	42	64	99	154
Мартенситный	13	log - lin	61*	91*	131	200

- * Значения получены при использовании описания двойной логарифмической зависимости.
 ** Серым цветом выделены результаты, полученные экстраполяцией на два и более порядка от минимально наблюдаемого экспериментального значения скорости ползучести $\dot{\epsilon}_{II}$.

Анализ данных таблицы 27 показывает, что стали плавок 6, 10 и 13 обладают более высокой жаропрочностью, чем сталь плавки 5 (аналог промышленной стали ЭП-450) во всем исследованном диапазоне скоростей ползучести. Максимальный выигрыш в допустимом диапазоне экстраполяций составляет от 25 % до 40 % (для стали плавки 13).

3.1.7.3. Исследование влияния параметров термической обработки на характеристики ползучести

Изучение механической прочности при повышенных температурах в условиях нагружения целого ряда экспериментальных сталей с различным структурно-фазовым составом позволил провести их сравнение по достигаемому уровню сопротивления ползучести и выявить наилучшие из числа исследуемых. В результате влияние параметров термической обработки на характеристики ползучести исследовали на двух экспериментальных сталях, показавших наиболее высокий уровень сопротивления ползучести, а именно сталях плавок 13 и 6 с мартенситной и мартенситно-ферритной структурой соответственно.

Первой частью варьирования параметров термической обработки являлось исследование зависимости скорости ползучести при 700 °C от условий охлаждения с температуры аустенитации (для стали плавки 13 от 1125 °C, для стали плавки 6 от 1100 °C). В таблице 28 приведены характеристики, полученные в результате данных опытов, а соответствующие графические зависимости представлены на рисунке 68.

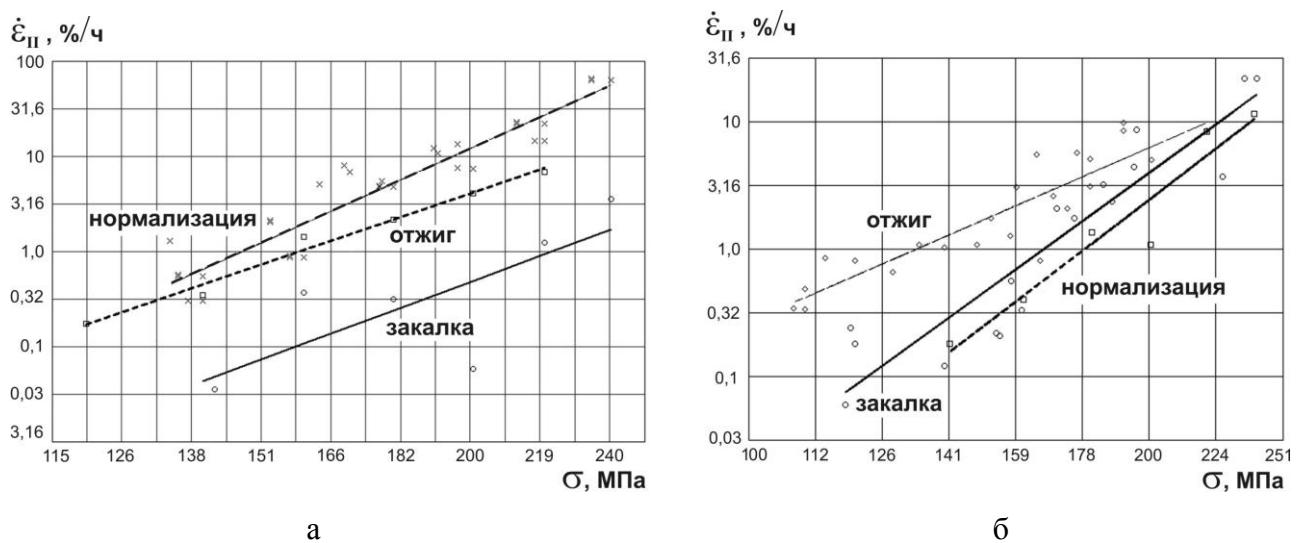


Рисунок 68 – Влияние вида термической обработки на зависимость скорости установившейся ползучести от напряжения при 700 °C для сталей плавок 13 (а) и 6 (б) мартенситного и мартенситно-ферритного класса при описании данных в двойных логарифмических координатах

Таблица 28. Параметры процессов ползучести при температуре испытания 700 °C экспериментальных сталей 13 и 6, подвергнутых различным термическим обработкам

Сталь плавки 13			Сталь плавки 6		
Схема термической обработки	Истинное напряжение, МПа	Скорость ползучести, %/ч	Схема термической обработки	Истинное напряжение, МПа	Скорость ползучести, %/ч
закалка + отпуск	140	0,03	закалка + отпуск	118	0,06
	160	0,37		119	0,24
	180	0,31		120	0,18
	200	0,58		140	0,12
	220	1,24		153	0,22
	240	3,52		154	0,21
нормализация + отпуск	134	1,28	нормализация + отпуск	157	0,57
	136	0,55		160	0,33
	136	0,57		170	2,08
	137	0,30		175	1,75
	137	0,30		184	3,21
	140	55,00		187	2,34
	140	0,30		194	4,39
	157	0,87		195	8,62
	157	0,89		226	3,70
	158	2,03		235	21,82
	158	2,12		240	21,82
	160	0,87		141	0,18
	163	5,04		160	0,40
	169	8,00		180	1,35
	170	6,77		200	1,08
	177	4,74		220	8,53
	177	4,83		239	11,40
отжиг + отпуск	177	5,47	отжиг + отпуск	108	0,34
	180	4,74		110	0,48
	190	12,13		114	0,84
	191	10,82		120	0,80
	196	7,56		128	0,65
	196	13,23		134	1,08
	200	7,41		140	1,03
	212	22,85		148	1,07
	212	22,04		152	1,74
	217	14,54		157	1,26
	217	14,35		159	3,05
	220	22,04		164	5,53
	220	14,35		165	0,81
	234	64,80		169	2,61
	234	63,20		173	2,08
	240	63,20		176	5,66
отжиг + отпуск	120	0,17		180	5,05
	140	0,35		180	3,08
	160	1,43		191	8,50
	180	2,16		191	9,81
	200	4,08		200	4,97
	220	6,82		220	8,50

Проведенные исследования показали, что в отличие от кратковременных механических свойств (предела текучести при 20 °C и 720 °C, а также микротвердости) скорость ползучести оказалась более чувствительной к виду применяемой термической обработки. Однако единой закономерности, позволяющей описать зависимость сопротивления ползучести всех экспериментальных сталей от этого параметра термической обработки, выявлено не было. В сталях с большим содержанием мартенсита (85-100 %) преимущества имеют образцы после закалки (рис. 68а), в сталях с содержанием δ -феррита на уровне 25 % высокое сопротивление ползучести обеспечивает охлаждение с любой скоростью (режим закалки или нормализации), кроме медленного охлаждения с печью (режим отжига) (рис. 68б). В целом выбор оптимального вида термической обработки должен назначаться для каждой конкретной стали индивидуально на основе экспериментально полученных данных. При этом необходимо учитывать, что обработка по типу нормализации с охлаждением на воздухе вызывает меньшие внутренние напряжения по сравнению с закалкой в масло.

Данные, характеризующие влияние второго важного параметра термической обработки – температуры нагрева под закалку свидетельствуют, что для большинства экспериментальных сталей оптимальная температура нагрева под закалку, обеспечивающая минимальную скорость ползучести при 700 °C, находится в области близкой к 1100 °C (рис. 69). При этом как и в предыдущем случае по варьированию скорости охлаждения сопротивление ползучести также в большей степени зависит от температуры нагрева под закалку, чем предел текучести.

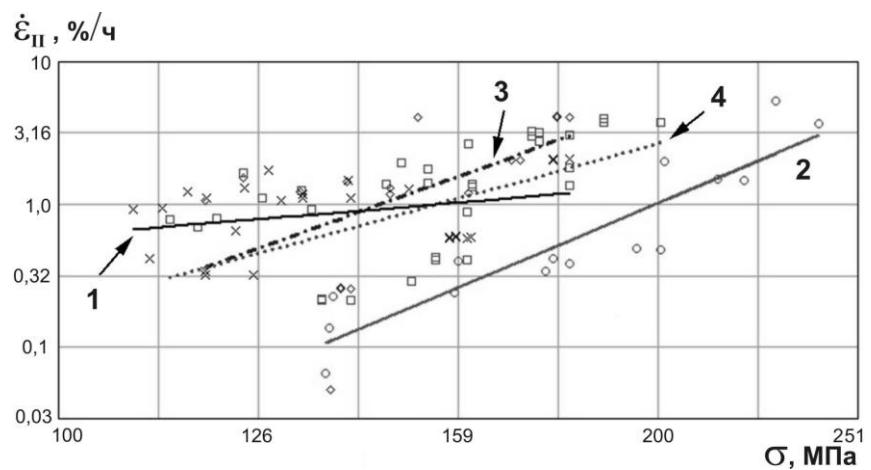


Рисунок 69 – Влияние температуры нагрева под «закалку» на зависимость скорости установившейся ползучести от напряжения при 700 °C для стали плавки 13 в двойных логарифмических координатах. Цифрами на графике обозначены:

1 – $T_{\text{нагр}} = 1030 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – $T_{\text{нагр}} = 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – $T_{\text{нагр}} = 1180 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

4 – двойная закалка последовательно от 1100 °C и 1175 °C.

В работе также была опробована двойная закалка, применение которой по литературным данным [181] в некоторых случаях оказывает благоприятное влияние на жаропрочность в результате дополнительного измельчения структурных элементов. Однако для экспериментальных сталей значимого изменения сопротивления ползучести по сравнению с одинарной закалкой от той же температуры не наблюдается (рис. 69, линия 2), что свидетельствует об определяющей роли режима последней термической обработки. Аналогичный результат был получен и при исследовании образцов стали плавки 10, термически обработанных по режиму двойной нормализации последовательно от 1090 °С и 1180 °С с последующим высоким отпуском (рис. 70).

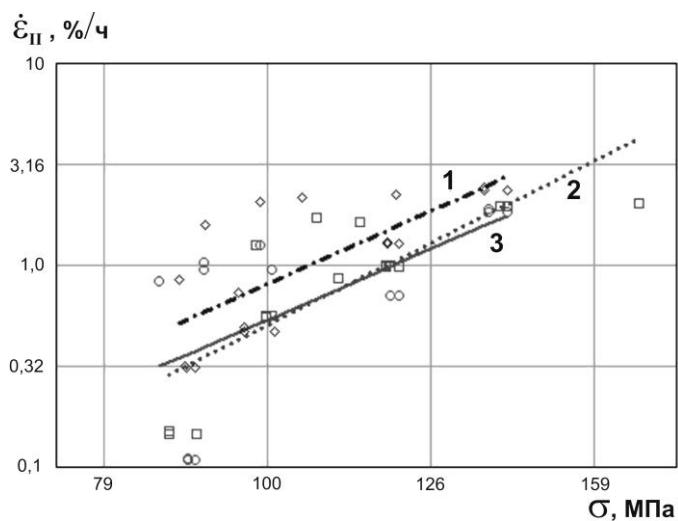


Рисунок 70 – Зависимость скорости установившейся ползучести от напряжения при температуре испытания 700 °С стали плавки 10 в двойных логарифмических координатах для различных режимов термической обработки: 1 – нормализация от 1125 °С + отпуск 720 °С; 2 – двойная нормализация последовательно от 1100 °С и 1175 °С + отпуск 720 °С; 3 – нормализация от 1125 °С + отпуск 680 °С

Исследование влияния параметров отпуска на характеристики ползучести экспериментальных сталей показало качественно аналогичный результат что и для предела текучести – варьирование температуры отпуска в пределах 670-780 °С существенно не изменяет сопротивления ползучести. Хотя в отдельных случаях с увеличением температуры отпуска может наблюдаться некоторое незначительное ухудшение сопротивления ползучести с последующим постепенным повышением (рис. 71).

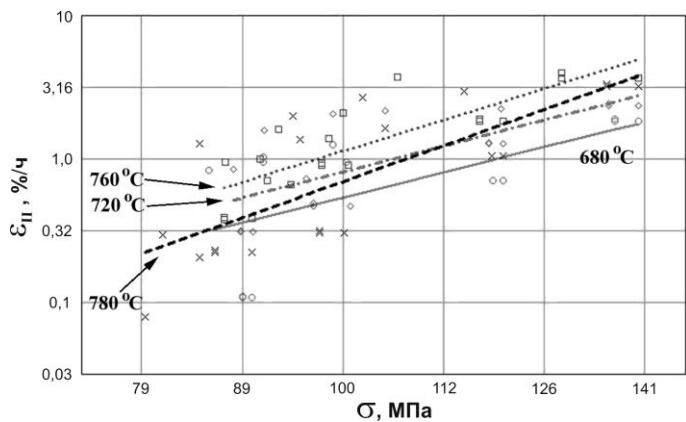


Рисунок 71 – Скорость ползучести при 700 °C образцов, обработанных по режиму нормализации от 1125 °C, стали плавки 10 в двойных логарифмических координатах в зависимости от температуры отпуска в интервале 680-780 °C

3.1.7.4. Заключение по влиянию параметров термической обработки на характеристики ползучести

1. Лучшие из разработанных экспериментальных сталей, структурно-фазовое состояние которых характеризуется значительным преобладанием мартенситной составляющей, показывают более высокие показатели по сопротивлению ползучести, чем стали сравнения, химический состав которых соответствует промышленным сталим ЭП-450 и ЭК-181.

2. Варьирование основных параметров термической обработки, состоящей из закалки и последующего высокого отпуска, не позволяет значимо влиять на сопротивление ползучести экспериментальных сталей.

3. Для сталей мартенситно-ферритного и мартенситного класса не существует единого вида термической обработки, позволяющей достигать наиболее высоких значений сопротивления ползучести. В результате оптимальную термическую обработку для каждой конкретной стали следует подбирать в индивидуальном порядке на основе экспериментально полученных данных по варьированию условий охлаждения.

4. Вся совокупность данных, полученных при испытании экспериментальных сталей на ползучесть, не позволяет определить оптимальное соотношение мартенсита и δ -феррита, обеспечивающее максимальное сопротивление ползучести. Данная характеристика является функцией в первую очередь химического состава и во вторую – термической обработки. Стали ферритного и ферритно-мартенситного класса, в структуре которых присутствует достаточно значительное (более 40 %) содержание ферритной фазы показывают меньший уровень сопротивления ползучести по сравнению с мартенситными и мартенситно-ферритными сталью.

3.1.8. Общее заключение по влиянию параметров термической обработки на структурно-механические характеристики экспериментальных 12 %-ных хромистых сталей с последующим обоснованием выбора оптимальных режимов

Подробный анализ влияния параметров термической обработки, состоящей из двух основных стадий – закалки и последующего отпуска, на характеристики экспериментальных 12 %-ных хромистых сталей позволил установить их следующие особенности поведения. Оказалось, что структурно-механические свойства большинства экспериментальных сталей, за их редким исключением, характеризуются весьма слабой чувствительностью к варьированию параметров термической обработки (температуры, времени выдержки, скорости охлаждения, среды нагрева). Даже сопротивление ползучести, характеристика которая крайне чувствительна к изменению условий термической обработки, не показала какой-либо явно выраженной зависимости к этим параметрам. В результате для экспериментальных ферритно-мартенситных сталей не существует единого оптимального режима термической обработки, позволяющего достигать максимальных значений сопротивления ползучести. В сталях с большим содержанием мартенсита в структуре (85-100 %) преимущество имеет обработка в виде закалки, как обеспечивающая наиболее высокие значения сопротивления ползучести, в сталях с содержанием δ -феррита на уровне 25 % и выше максимальное сопротивление ползучести достигается охлаждением с любой скоростью (режим закалки или нормализации), кроме медленного охлаждения с печью (режим отжига). Однако в этом случае при выборе условий охлаждения предпочтение следует отдавать обработке по типу нормализации с охлаждением на воздухе, как вызывающей меньшие внутренние напряжения по сравнению с закалкой в масло. При этом стали, обладающие высоким уровнем сопротивления ползучести могут характеризоваться достаточно посредственными кратковременными свойствами (пределом текучести и твердостью). Также установлено, что температура нагрева в аустенитную область может варьироваться в пределах от 1050 °C до 1150 °C, а температура и время последующего отпуска – в интервале 680-780 °C и от 2 ч до 10 ч без значимого влияния на характеристики жаропрочности.

Проведенные металлографические исследования показали, что количественное соотношение феррита и мартенсита в структуре экспериментальных сталей слабо зависит от параметров термической обработки, на которой формируется высокопрочное состояние с образованием мартенсита, и по существу является только функцией химического состава. Даже очень медленное охлаждение в результате отжига со скоростью 0,5 °C/мин не предотвращает появления мартенситной составляющей в структуре, определяя тем самым

соответствующее механическое поведение. В результате структура остается неизменной и представляет собой смесь δ -феррита, высокотемпературной модификации ферритной фазы и мартенсита. При этом для большинства экспериментальных сталей варьирование скорости охлаждения и температуры нагрева под закалку в интервале 1000-1175 °С также не приводит к значимому изменению размера зерна структурных составляющих, что может быть связано с наличием дисперсных упрочняющих частиц, препятствующих протеканию процессов миграции границ зерен при повышенных температурах.

Учитывая, что кратковременная прочность как при комнатной, так и при повышенных температурах непосредственно зависит от степени содержания в структуре ферритной фазы, приоритет следует отдавать сталим с максимально большим содержанием в исходной структуре продуктов мартенситного превращения. Однако благоприятное влияние закаленной структуры может исчезать при повышенных температурах и в отдельных случаях некоторые стали с ферритной структурой показывают более высокие показатели жаропрочности, чем стали мартенситного класса (рис. 72). В частности, для стали плавки 9 с полностью ферритной структурой предел текучести при испытании на сжатие при 720 °С может достигать 195 МПа, в то время как сталь плавки 15 с содержанием мартенсита на уровне 95 % при тех же условиях испытания показывает значение, равное 189 МПа.

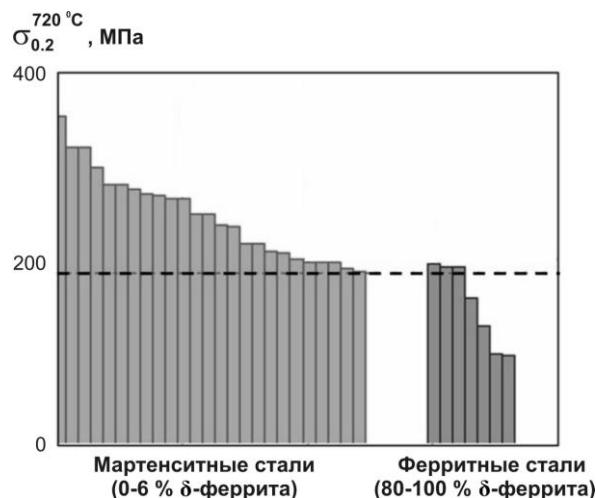


Рисунок 72 – Сопоставление пределов текучести при сжатии при 720 °С экспериментальных сталей с мартенситной и ферритной структурами

То обстоятельство, что мартенситные и мартенситно-ферритные стали с низким содержанием феррита обладают более высокими механическими свойствами, чем стали ферритного и ферритно-мартенситного класса, свидетельствует о том, что важную роль играет тип структуры.

Таким образом, обобщая приведенные выше данные, можно сказать, что варьирование основных параметров классической термической обработки, состоящей из

закалки и высокого отпуска, не позволяет значимо влиять на характеристики прочности, структурное состояние и размер зерна исследуемых сталей. Из этого можно сделать вывод, что прочность экспериментальных сталей определяется, главным образом, их химическим составом и в значительно меньшей степени исходным структурным состоянием и термической обработкой. Кроме того, главным условием, обеспечивающим высокое сопротивление ползучести является получение стабильной структуры, неизменной в течение длительного промежутка времени.

Отдельно стоит отметить, что такое поведение экспериментальных сталей является их важной отличительной особенностью, не характерной, например, для базовых промышленных сталей ЭП-450 (12Х12М2БФР) и ЭП-823 (16Х12МВС2ФБР), для которых изменение параметров термической обработки приводит к значимому изменению характеристик жаропрочности. Для поиска причин данного противоречия была проделана следующая часть работы.

3.2. Исследование термической стабильности структуры и свойств экспериментальных сталей с 12 % хрома в условиях изотермических отжигов

Важной выявленной особенностью, оказавшейся характерной для большинства экспериментальных сталей с 12 % хрома и возможной при определенном сочетании и процентном содержании легирующих элементов в их химическом составе, является высокая стабильность переохлажденного аустенита. В связи с этим изменение основных параметров термической обработки, таких как температуры нагрева под закалку в интервале 1000-1175 °С и последующей скорости охлаждения от 300 °С/сек до 0,3 °С/сек в ряду закалка – нормализация – отжиг, не приводит к распаду аустенита по диффузионному механизму с образованием ферритно-карбидной смеси, а способствуют протеканию только сдвигового превращения. В результате после охлаждения в структуре таких сталей содержание мартенситной составляющей всегда сохраняется на постоянном уровне, максимально возможном для данного химического состава.

Это обстоятельство определяет термическую стабильность сталей с точки зрения возможности сохранять структуру неизменной вне зависимости от параметров кратковременного температурного воздействия. В то же время высокая стабильность переохлажденного аустенита служит ограничивающим фактором, не позволяющим использовать термическую обработку в качестве способа получения заданного структурно-фазового состояния и, как следствие, требуемых характеристик жаропрочности без изменения химического состава стали.

Количественно варьировать соотношение феррита и мартенсита в сталях с длительным инкубационным периодом распада аустенита вплоть до получения полностью граничных (0 % или 100 %) структурных состояний возможно, применяя нестандартную термическую обработку в виде изотермической закалки.

Кроме того, знание особенностей распада переохлажденного аустенита в условиях длительных термических выдержек с реализацией технологической схемы изотермической закалки позволяет прогнозировать поведение материалов в нештатных условиях работы атомного реактора с кратковременным нагревом активной зоны в область существования аустенита, т.е. выше температуры A_{c1} (~ 850 °C), последующим охлаждением ниже температуры начала мартенситного превращения M_h ($\sim 300-350$ °C) и восстановлением нормального режима эксплуатации в интервале 630-650 °C.

Диаграммы изотермического распада переохлажденного аустенита строились путем определения температурно-временных данных для двух состояний, характеризующих начало и конец протекания превращения аустенита по диффузионному механизму с образованием в структуре ферритно-карбидной смеси. Для этого образцы опытных сталей массой около 10 г нагревали в аустенитную область до температуры 1100 °C, что заведомо было выше их температуры A_{c3} , выдерживали 30 мин и быстро в течение 6-8 сек переносили в другую печь с температурой 600-900 °C, где и выдерживали время, обеспечивающее протекание превращения до заданной степени, после чего образцы вместе с кварцевой колбой извлекали из печи и охлаждали на воздухе до комнатной температуре. Все операции термической обработки проводили в защитной атмосфере аргона с использованием герметично замкнутой кварцевой колбы, что сводило к минимуму степень выгорания легирующих элементов в поверхностном слое толщиной 0,1-0,4 мм.

Структурные изменения, происходящие в результате изотермических выдержек, фиксировали с помощью металлографического анализа на предварительно пропаренных шлифах с применением реактива Виллела ($5\text{ см}^3\text{ HCl} + 2\text{ г пикриновой кислоты} + 100\text{ см}^3\text{ метилового спирта}$). В качестве дополнительного контроля степени протекания превращений проводили измерение микротвердости.

Если продолжительность выдержки менее инкубационного периода, то распад аустенита при итоговом охлаждении вне печи происходит по бездиффузионному механизму с образованием мартенсита (рис. 73а). Если время выдержки достаточно для протекания превращения аустенита в феррит диффузионным методом, то при исследовании микроструктуры обнаруживают ферритно-карбидную смесь с отчетливой зеренной фрагментацией, характеризующейся пониженной микротвердостью на уровне 220 HV (рис. 73в). В случае промежуточной стадии превращения (рис. 73б) наблюдается смешанный

тип структуры – наряду с участками, внутри которых расположены ламели мартенсита, существуют области, соответствующие продуктам диффузионного превращения аустенита. Выделение этих структурных фаз происходит как по границам, так и в теле бывшего зерна аустенита размером 10-40 мкм с возможным полным его заполнением в зависимости от степени превращения. Поскольку разделение δ -феррита, изначально существующего в структуре стали, и α -феррита, образующегося в результате распада аустенита по диффузионному механизму, металлографическим способом затруднительно ввиду их качественно схожего структурного состояния, исследование структурно-механического поведения экспериментальных сталей проводили на основе анализа их общего содержания.

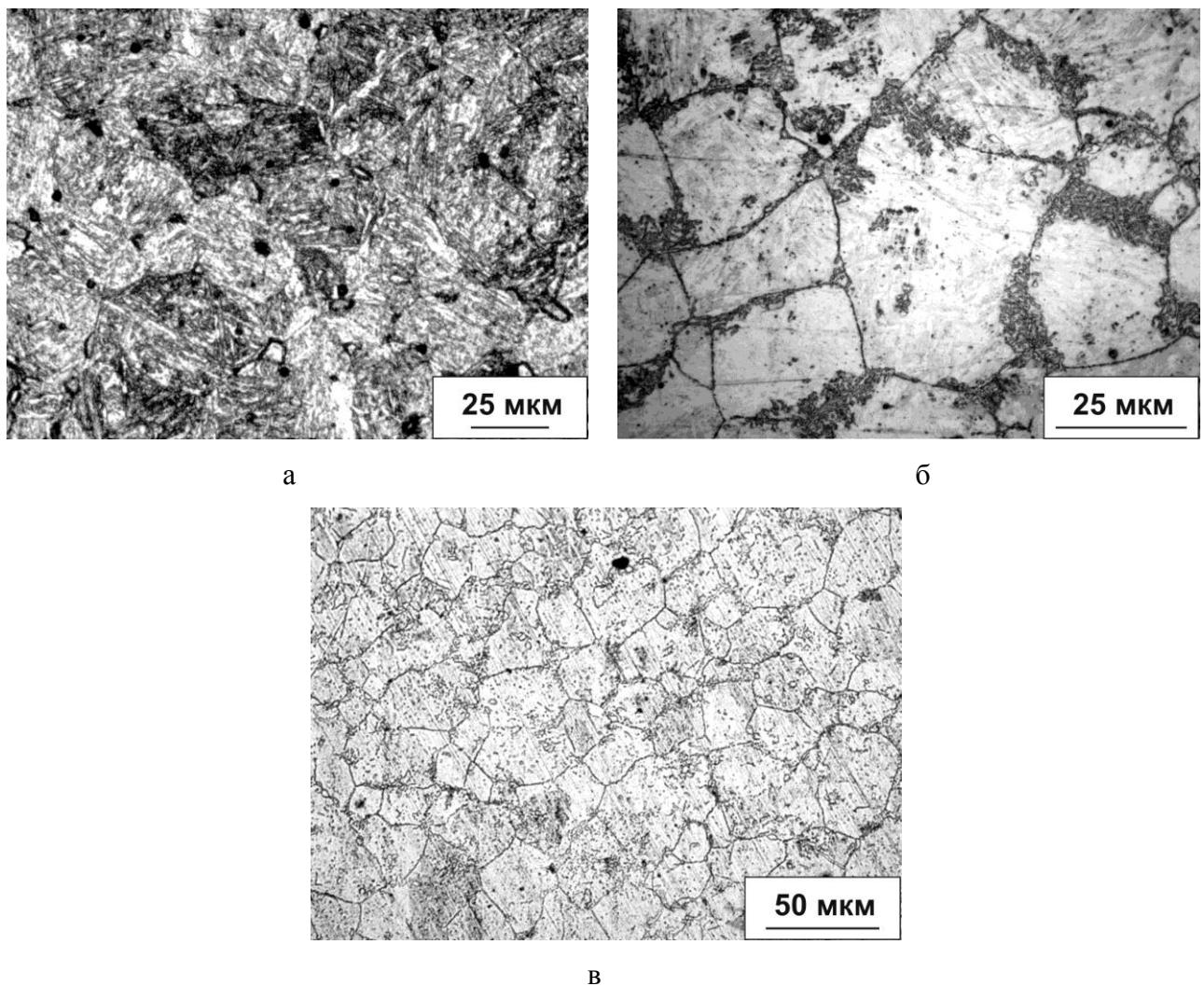


Рисунок 73 – Изменение микроструктуры экспериментальной стали плавки 13 (90 % мартенсита, 5 % δ -феррита) от мартенситной (а) после нормализации 1100 °С и отпуска 720 °С к полностью ферритной (в) в результате изотермической закалки в течение 600 ч при 720 °С; б – промежуточная стадия превращения (темные области – мартенсит, светлые – ферритно-карбидная смесь)

С увеличением времени выдержки постепенно растет объемная доля продуктов диффузионного распада аустенита, а содержание мартенситной составляющей закономерно уменьшается. Изменение структурного состояния экспериментальных сталей в процессе изотермических выдержек также сказывается на их микротвердости, значения которой варьируются в пределах 300-450 HV для мартенситной составляющей, снижаясь до 200-220 HV для ферритной фазы.

Экспериментально полученные температурно-временные данные с подсчитанной объемной долей структурных составляющих позволили построить диаграммы изотермического превращения аустенита для большого числа исследуемых сталей. На рисунке 74 представлены примеры диаграмм изотермического распада аустенита для некоторых из экспериментальных сталей, а также сталей сравнения плавок 1 и 55, химический состав которых соответствовал промышленным сталим ЭП-450 и ЭП-823 соответственно.

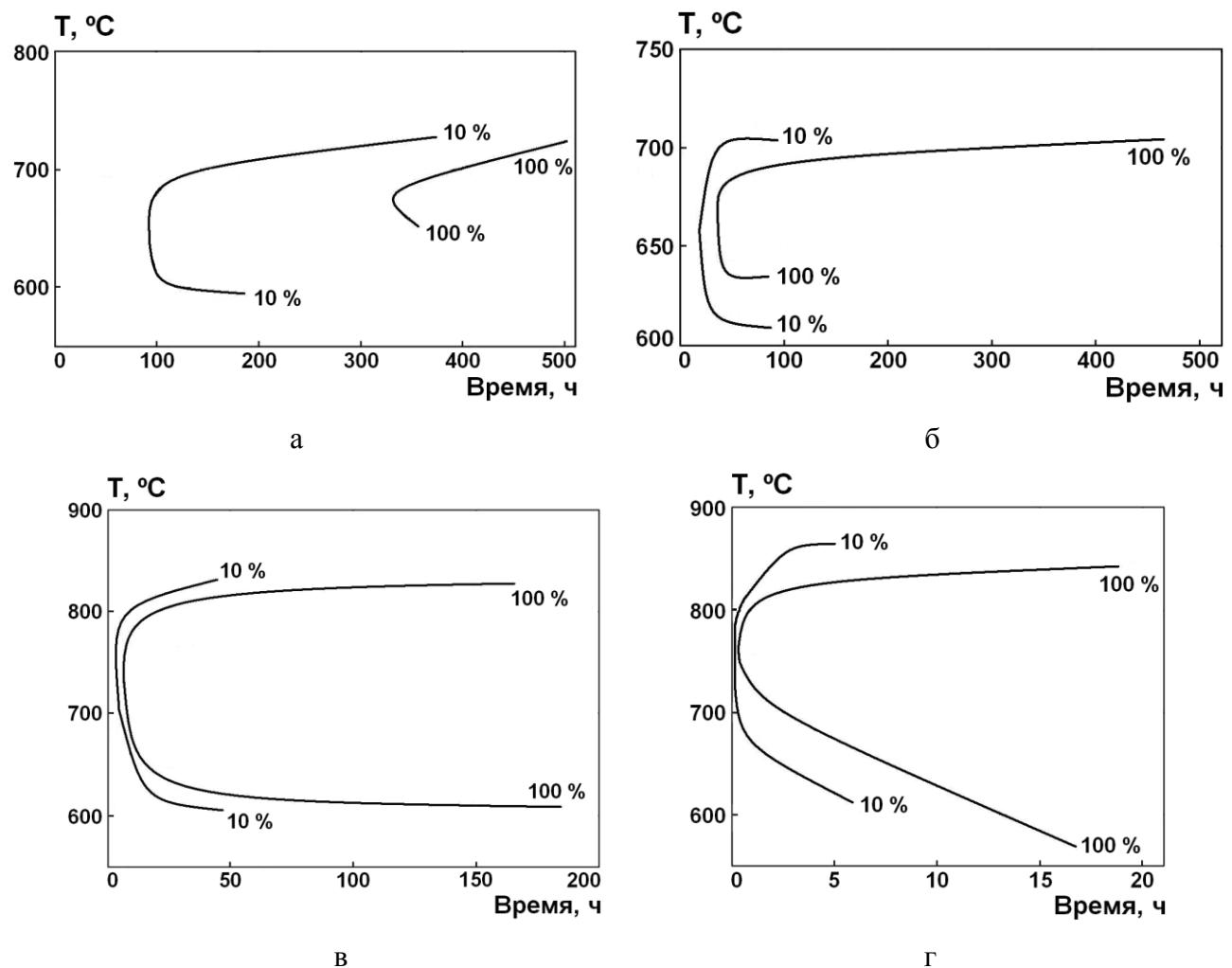


Рисунок 74 – Пример диаграмм изотермического превращения аустенита для экспериментальных сталей плавок 13 (а) и 6 (б) мартенситного и мартенситно-ферритного класса, а также сталей сравнения плавок 1 (аналог стали ЭП-450) и 55 (аналог стали ЭП-823)

Изотермы превращения, построенные для исследуемых сталей, имеют качественно однотипный характер без какого-либо явного изменения формы их кривых. Единственное важное отличие заключается в продолжительности инкубационного периода начала распада γ -фазы по диффузионному механизму. Установлено, что температура минимальной устойчивости переохлажденного аустенита 12 %-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей, характеризуемая положением «носа» С-образной кривой, находится в интервале 665-790 °С, а минимальное время устойчивости составляет от десятков минут для стали плавки 1 (аналог стали ЭП-450) (рис. 74в) до десятков часов для стали плавки 55 (аналог стали ЭП-823) (рис. 74г) и сотен часов для некоторых из экспериментальных сталей с почти полностью мартенситной структурой (рис. 74а), что в десятки раз превышает аналогичный параметр для указанных выше сталей сравнения.

Видно, что исследуемые стали сильно различаются по их устойчивости к процессам распада аустенита по диффузионному механизму, значимо выделяя экспериментальные стали с выгодной позиции с точки зрения формирования их структуры и механических свойств при нештатных ситуациях, схема которых была предложена выше.

3.2.1. Сопоставление некоторых структурно-механических характеристик для сталей с различной устойчивостью аустенита

Полученные результаты позволили объяснить обнаруженное различие во влиянии термической обработки на разные стали с принципиально однотипным по хрому и другим основным легирующим элементам химическим составом, а именно: в сталях с длительным инкубационным периодом любая скорость охлаждения будет приводить к появлению только мартенсита, в то же время малый инкубационный период даст классическое влияние термической обработки на структуру и механические свойства, заключающееся в их непосредственной взаимосвязи. Так, для стали плавки 1, химический состав которой отвечал промышленной стали ЭП-450, замедление скорости охлаждения с температуры аустенизации способствует образованию в ее структуре феррита и, как следствие, снижению всех прочностных характеристик. В экспериментальных сталях с большой устойчивостью переохлажденного аустенита прочность и твердость меняются незначительно при замедлении охлаждения в ряду «закалка → нормализация → отжиг», а в структуре сохраняется исходно присущее данным сталим высокое содержание мартенсита. Знание особенностей кинетики превращения аустенита, полученное на основе диаграмм изотермического превращения переохлажденного аустенита, имеет технологическое значение и дает возможность назначать схему и параметры термической обработки для конкретной стали.

На следующих рисунках 75-77 приведено сопоставление некоторых структурно-механических характеристик для стали плавки 1 (аналога промышленной стали ЭП-450), которой присуща классическая картина влияния скорости охлаждения на структуру и механические свойства, и сталей, имеющих длительный (более 10 ч) инкубационный период на диаграмме изотермического распада аустенита.

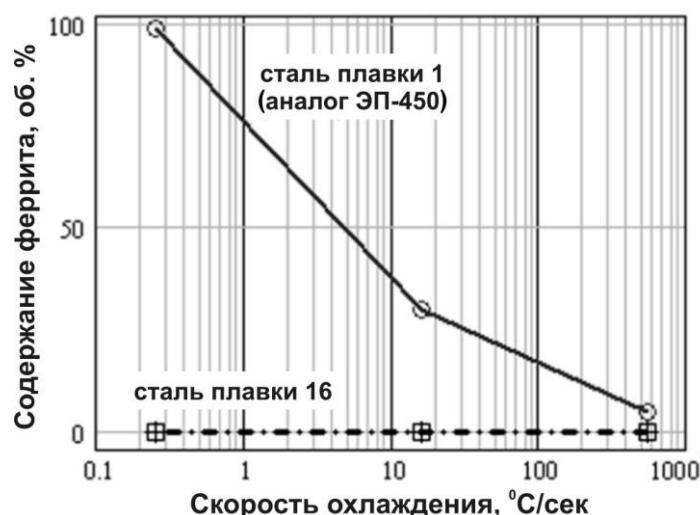


Рисунок 75 – Содержание феррита в стали плавки 5 (аналог ЭП-450, 5 % δ-феррита) и стали плавки 16 (0 % δ-феррита) от скорости охлаждения в верхнем интервале температур (1100-700 °C) при закалке

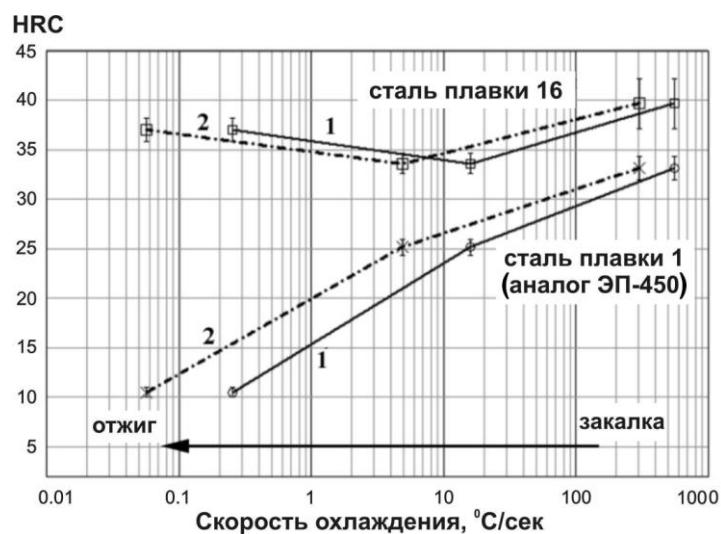
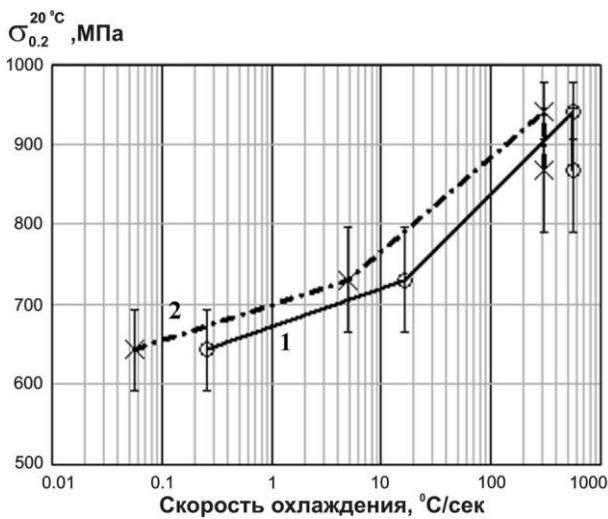


Рисунок 76 – Зависимость твердости HRC стали плавки 5 (аналог ЭП-450, 5 % δ-феррита) и стали плавки 16 (0 % δ-феррита) от скорости охлаждения в верхнем (1100-700 °C) (1) и нижнем (600-300 °C) (2) диапазоне температур при закалке



а



б

Рисунок 77 – Зависимость предела текучести сталей плавок 1 (аналог ЭП-450) (а) и 13 (б) с содержанием δ -феррита на уровне 5 % от скорости охлаждения в верхнем (1150-700 °C) (1) и нижнем (600-300 °C) (2) диапазоне температур при закалке

Полученные результаты по выявлению особенностей распада переохлажденного аустенита экспериментальных сталей в условиях длительных изотермических выдержек позволяют уточнить методологию выбора материала для элементов горячих зон энергетических установок с позиции оценки стабильности структуры и механических свойств сталей при их эксплуатации.

1. Исходным пунктом анализа при отборе материала являются значения предела текучести при температуре 20 °C, необходимые для изготовления разрабатываемого узла. Сопутствующими на этом этапе являются требования, обеспечивающие заданный уровень технологической пластичности при ковке и прокатке, а также сохранение способности к свариваемости.

2. а) Основными критериями на этапе работы изделия являются штатная температура эксплуатации, а также соответствующие ей характеристики кратковременной прочности при повышенных температурах и показатели сопротивления ползучести – допуски на изменение размеров и формы изделия через задание пределов ползучести.

б) Для некоторых условий эксплуатации (наличие агрессивной среды, облучения) критическими явлениями, определяющими предельный ресурс работы изделия, могут являться процессы изменения физико-химического и механического состояния материала: коррозия, охрупчивание, распухание, термическое разупрочнение и т.п.

3. Главным нежелательным событием в нештатных условиях работы атомного реактора является кратковременное повышение температуры, не приводящее к срабатыванию аварийной защиты, т.е. с исключением случая расплавления активной зоны. В

таких условиях должна быть проанализирована ситуация с возможным нагревом стали до уровня, соответствующего температурам фазовых переходов, т.е. выше температуры A_{c1} , и последующим медленным охлаждением ниже температур начала мартенситного превращения M_n с восстановлением нормального режима эксплуатации в 630-650 °C.

Стали, характеризующиеся малым временем инкубационного периода начала распада аустенита по диффузионному механизму, неизбежно будут приобретать структуру на основе феррита, что экспериментально смоделировано путем реализации технологической схемы изотермической закалки. При этом стали с ферритной структурой обладают пониженной прочностью (в два раза) по сравнению со структурой высокоотпущеного мартенсита. В то же время такая нештатная ситуация менее опасна для сталей с высокой термической устойчивостью аустенита к распаду по диффузионному механизму – при охлаждении изделие приобретает структуру мартенсита, а при последующем повышении температуры до нормального режима эксплуатации реализуется операция отпуска.

3.2.2. Исследование влияния содержания ферритной фазы

Поскольку применение нестандартной термической обработки в виде изотермической закалки явилось инструментом, с помощью которого оказалось возможным не просто изменять, а целенаправленно варьировать соотношение феррита и мартенсита в исследуемых сталях, характеризующихся достаточно продолжительным инкубационным периодом распада аустенита по диффузионному механизму, вплоть до получения 100 % ферритной структуры, в работе были проведены исследования, связанные с изучением влияния ферритной составляющей на характеристики жаропрочности. Вопрос о степени влияния феррита в структуре 12 %-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей на их жаропрочность относится к числу дискуссионных и постоянно подвергающихся проверке. При этом большинство выводов делается на основании сравнения жаропрочности сталей с различным химическим составом и, как следствие, с различным соотношением мартенсита и δ -феррита, что по существу не является полностью корректным.

В диссертационной работе данный вопрос изучался как на группе сталей, т.е. по определению имеющих разный химический состав, так и на образцах конкретно выбранной стали одной и той же плавки с неизменным составом.

На рисунке 78 представлено влияние содержания δ -феррита в структуре различных экспериментальных сталей на их предел текучести. Очевидным является факт закономерного снижения характеристик прочности по мере увеличения в структуре содержания δ -феррита.

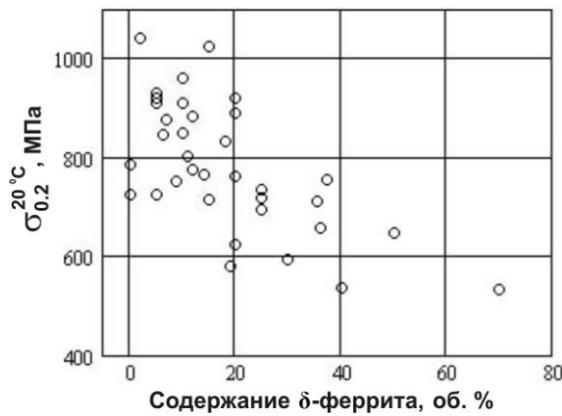


Рисунок 78 – Влияние содержания δ-феррита в структуре экспериментальных сталей на предел текучести при испытании на сжатие при 20 °C

Результаты проведенных опытов на стали фиксированного химического состава также экспериментально показали, что сформулированный вывод о прямой зависимости жаропрочности от содержания в структуре стали δ-феррита, справедлив и по отношению только к α-ферриту. В частности, для стали плавки 13 мартенситного класса предел текучести на сжатие при 720 °C снижается по зависимости близкой к линейной от 315 МПа до 155 МПа при увеличении количества феррита в структуре от 5 % после базовой термической обработки до 100 % после полной изотермической закалки (рис. 79).



Рисунок 79 – Зависимость предела текучести при 720 °C стали с неизменным химическим составом плавки 13 мартенситного класса (95 % мартенсита) от содержания феррита в структуре. Цифрами на графике обозначены:
1 – стандартная термическая обработка (закалка, 1100 °C + отпуск 720 °C, 2 ч);
2, 3, 4 – изотермическая закалка при 700 °C в течение 200 ч, 350 ч и 450 ч.

Таким образом, во всех сталях ферритная фаза предсказуемо и негативно воздействует на характеристики жаропрочности и тем сильнее, чем больше ее количество содержится в структуре стали.

Степень распада аустенита по диффузионному механизму также определяет сопротивление экспериментальных сталей ползучести – увеличение в структуре содержания феррита способствует активации процессов, ответственных за ползучесть (рис. 80).

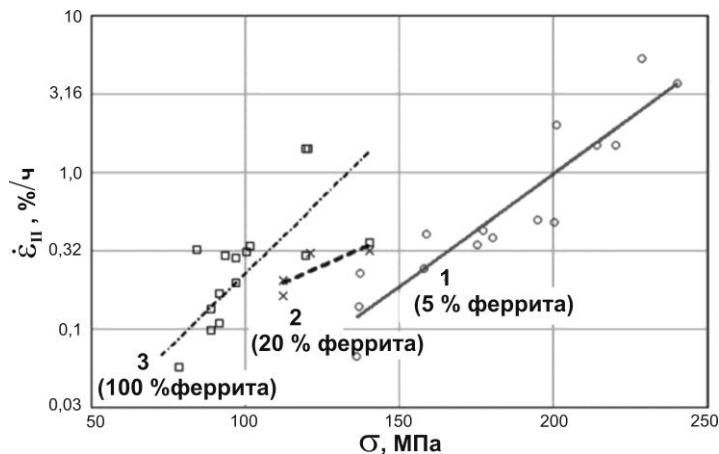


Рисунок 80 – Сопоставление влияния изотермических закалок (2, 3) на зависимость скорости установившейся ползучести стали плавки 13 от напряжения при 700 °C в сравнении со стандартной термической обработкой (1). Цифрами на графике обозначены:

1 – закалка 1125 °C + отпуск 720 °C, 2 ч (исходное состояние);
 2, 3 – изотермическая закалка 720 °C, 200 ч и 500 ч.

В скобках указано содержание феррита после соответствующего режима обработки.

Данные приведены для зависимости в полулогарифмических координатах « $\lg(\dot{\varepsilon}_\text{II}) - (\sigma)$ ».

В частности, проведенные испытания на стали плавки 13 с содержанием ферритной составляющей 5 %, 30 % и 100 % показали, что предел ползучести по допускаемой скорости ползучести 0,1 %/ч при температуре 720 °C ($\sigma_{0,1\%/\text{ч}}^{720\text{ °C}}$) уменьшается с ростом содержания феррита и составляет 190 МПа, 170 МПа и 120 МПа соответственно (рис. 81). Причем сохранение мартенситной структуры в стали плавки 13 при малых временах изотермической закалки (до 100 ч при 660 °C) не снижает ее предел ползучести $\sigma_{0,1\%/\text{ч}}^{720\text{ °C}}$ в сравнении с состоянием после простой закалки с последующим высоким отпуском и имеет значения $190,3 \pm 8,6$ МПа и $188,4 \pm 7,8$ МПа соответственно.

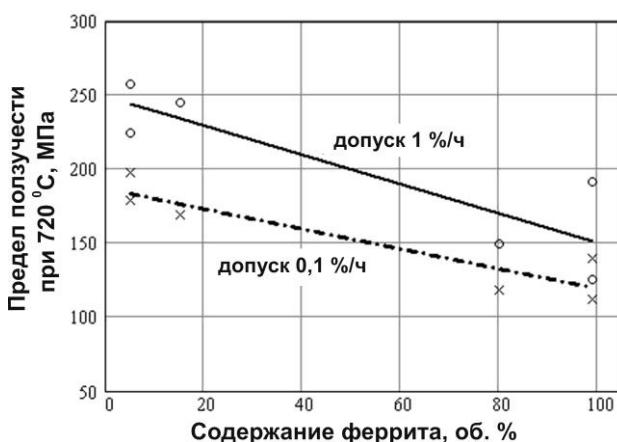


Рисунок 81 – Влияние содержания феррита в структуре стали плавки 13 на пределы ползучести при 720 °C по допуску на скорость ползучести 1 %/ч и 0,1 %/ч

Таким образом, поведение экспериментальных сталей в условиях длительных термических выдержек с реализацией технологической схемы изотермической закалки является не только важным показателем, характеризующим жаропрочность, но и может предоставить сведения об исходной прочности самого твердого раствора в случае распада аустенита полностью по диффузионному механизму. Так, полученные данные свидетельствуют (рис. 79 и 81), что в стали с фиксированным химическим составом различие в механических свойствах для полностью мартенситной и ферритной структуры может достигать нескольких раз: в испытаниях при 720 °C предел текучести отличается до двух раз, а сопротивление ползучести – в 1,5 раза.

Явление снижения жаропрочности не зависит от того, каким именно способом термического воздействия добиваются изменения количества феррита в структуре (рис. 82). Так, длительные отжиги (в литературе [181] для такой термической обработки применялся термин «длительное старение») закаленных сталей с ферритно-мартенситной структурой при температурах 700-720 °C также приводят к распаду мартенсита с образованием сорбикообразной структуры в виде зерен феррита и распределенных в них многочисленных частиц карбидов и интерметаллидов и формированию подобной же зависимости снижения прочности при увеличении времени старения (рис. 83).

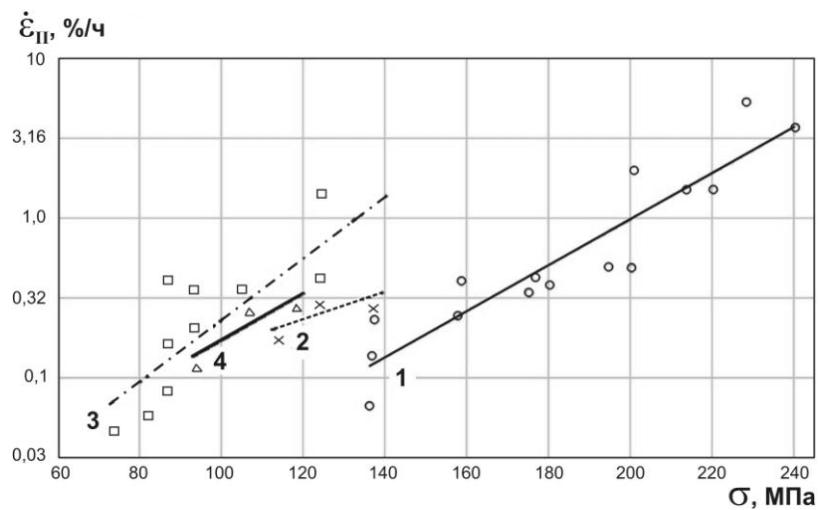


Рисунок 82 – Зависимость скорости установившейся ползучести по испытаниям на сжатие при 700 °C от напряжения в полулогарифмических координатах $\lg(\dot{\varepsilon}_{II}) - (\sigma)$ для образцов стали плавки 13, обработанных по режимам: 1 – закалка 1125 °C + отпуск 720 °C, 2 ч (исходное состояние); 2 – изотермическая закалка 720 °C, 200 ч; 3 – изотермическая закалка 720 °C, 500 ч; 4 – длительное старение 700 °C, 1600 ч

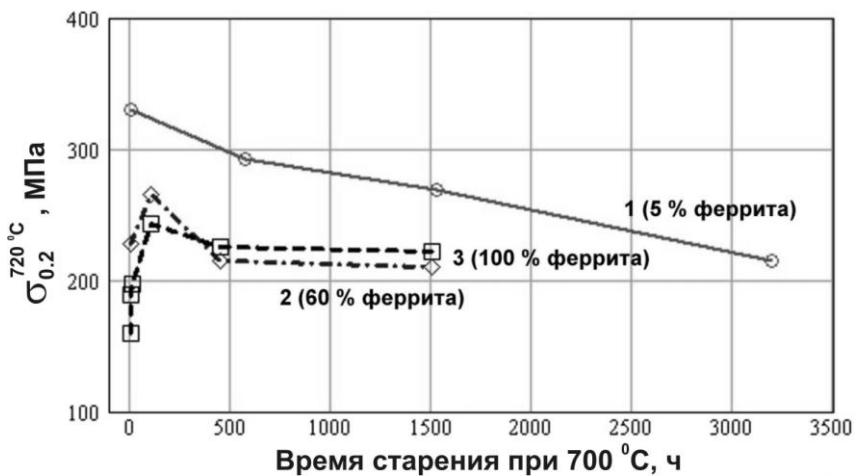


Рисунок 83 – Влияние длительного старения при 720 °C на горячий предел текучести при 720 °C для экспериментальных 12 %-ных хромистых сталей с содержанием феррита в их структуре 5 % (1), 60 % (2) и 100 % (3)

Снижение прочностных свойств экспериментальных сталей в результате длительного термического воздействия связано с постепенной деградацией исходной структуры и образованием ферритно-карбидной смеси. Такое изменение механических характеристик есть результат двух, иногда противоположенных, процессов: продолжающегося распада твердого раствора мартенсита (начальная фаза этого процесса – при отпуске после закалки) и образования частиц второй фазы. Приводимые в литературе данные [67] о неизменности механических свойств ферритно-мартенситных сталей при старении получали при «низких» температурах (500-600 °C), при которых мартенситная структура оказалась чрезвычайно устойчивой термически. Повышение температуры старения до 700 °C [67] показало, что процессы разупрочнения делятся с заметным снижением прочностных свойств до 30 000 ч.

В результате проведенных исследований по определению степени стабильности экспериментальных ферритно-мартенситных сталей в условиях длительного старения при температурах до 720 °C установлено, что мартенситная составляющая в структуре всех сталей не может быть охарактеризована как абсолютно устойчивая к процессам разупрочнения. При этом в сталях с исходно большим содержанием феррита (после применения только стандартной термической обработки) снижение жаропрочности в сопоставимых опытах по длительным высокотемпературным выдержкам меньше по сравнению со сталями с преобладанием мартенситной составляющей, а в экспериментальных полностью ферритных сталях снижение горячей прочности вообще не наблюдается (рис. 83). Такое поведение ферритно-мартенситных сталей не зависит от их химического состава и, как следствие, характерно для сталей с любой исходной жаропрочностью. Основным фактором, определяющим степень устойчивости структуры стали в условиях длительного старения, является только количественное содержание δ -феррита в их исходной структуре (рис. 84).

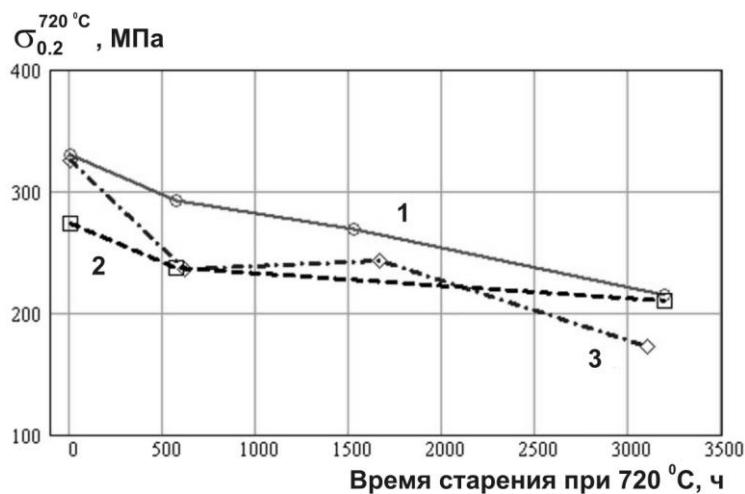


Рисунок 84 – Сравнение поведения экспериментальной стали плавки 13 (1), а также сталей плавок 55 (аналог ЭП-823) (2) и 5 (аналог ЭП-450) (3) с содержанием δ -феррита в них 5 %, 7 % и 20 % в условиях длительного термического старения при $720 \text{ } ^\circ\text{C}$

До настоящего момента при анализе всех механических характеристик не делалось различия между δ - и α -ферритом, а анализировалось их общее содержание. Работы, в которых описывается влияние феррита на механические свойства в зависимости от его вида (α или δ) в литературе отсутствуют. Экспериментально накопленный большой массив данных для плавок опытных 12 %-ных хромистых сталей разного химического состава показывает, что сформулированный вывод о прямой зависимости жаропрочности от содержания в структуре стали α -феррита, также справедлив и по отношению к δ -ферриту, который является высокотемпературной аллотропической модификацией α -железа (рис. 85).

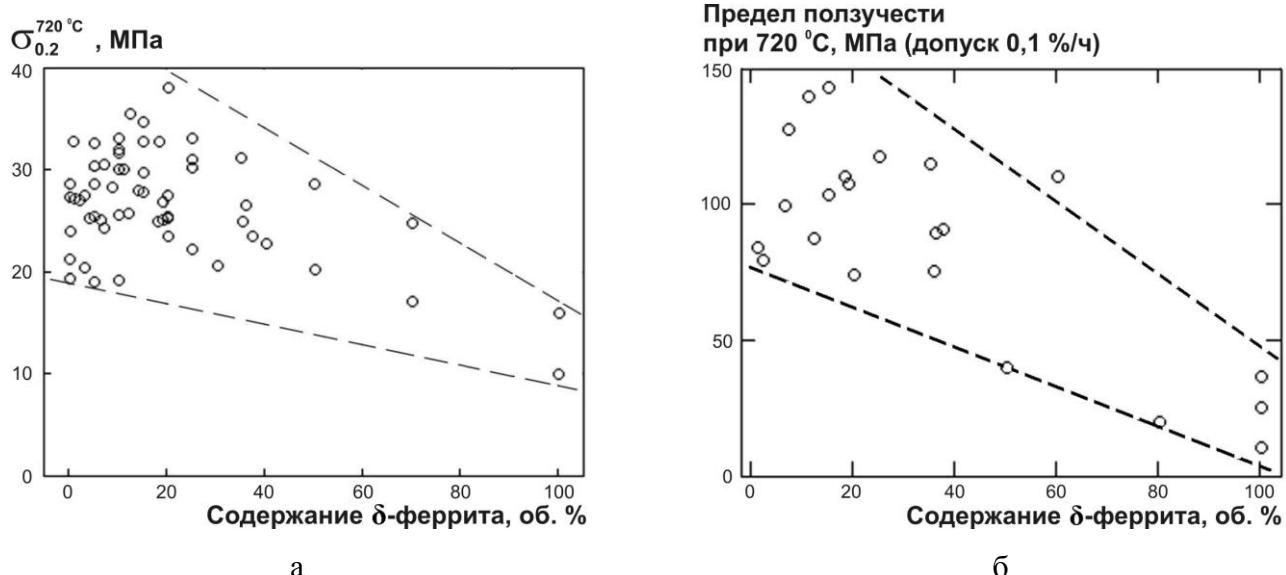


Рисунок 85 – Зависимость предела текучести (а) и предела ползучести по допускаемой скорости ползучести $0,1 \text{ } \%/\text{ч}$ (б) при испытаниях на сжатие при $720 \text{ } ^\circ\text{C}$ экспериментальных 12 %-ных хромистых сталей от содержания δ -феррита в их структуре

3.2.3. Зависимость характеристик жаропрочности от особенностей процесса изотермического распада переохлажденного аустенита

Выявленная зависимость характеристик жаропрочности от особенностей процессов изотермического распада аустенита явилась основой для более подробного анализа. В качестве характерных параметров диаграммы изотермического распада аустенита были приняты следующие величины: температура «носа» С-образной кривой начала распада (T_{min}), время инкубационного периода (τ_{min}) и критическая температура A_{c1} (рис. 86).

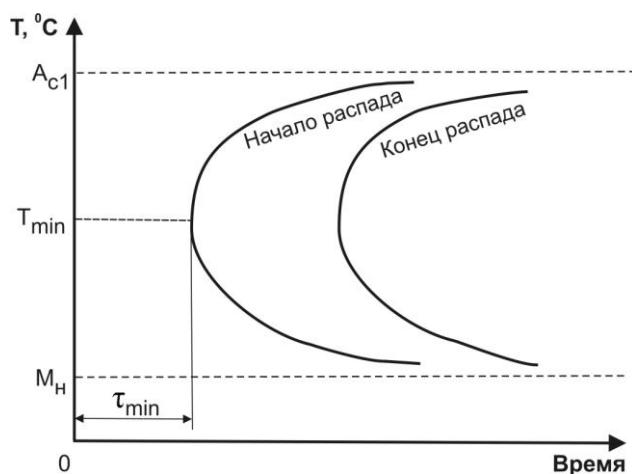


Рисунок 86 – Схематичное изображение диаграммы изотермического превращения переохлажденного аустенита с обозначенными характерными температурно-временными параметрами: температурой «носа» С-образной кривой начала распада (T_{min}), временем инкубационного периода (τ_{min}) и критической температурой A_{c1}

В результате проведенных исследований в условиях изотермических выдержек установлено, что кинетика распада переохлажденного аустенита имеет функциональный характер и может быть описана связью типа «один ко многим». Такая специфика взаимосвязи обуславливает равномерное влияние каждого параметра, без явного выделения какой-либо одной иерархической составляющей. В то же время для большого числа факторов, определяющих воздействие процесса изотермического распада аустенита на жаропрочность, четкая корреляционная зависимость с явно выраженной функцией прослеживается лишь в отдельных случаях, а в основном выявляется как некоторая тенденция, характеризующая только тип зависимости – увеличение либо снижение изучаемой величины от определяющего его параметра. Вследствие этого в настоящей работе к рассмотрению приводятся только данные с малым диапазоном разброса значений.

Изучение свойств при испытаниях на сжатие микрообразцов экспериментальных сталей позволило выявить две наиболее важные связи: повышение пределов текучести при 20 °C и 720 °C, во-первых, по мере снижения температуры «носа» С-образной кривой (рис. 87а) и, во-вторых, по мере увеличения инкубационного периода начала распада переохлажденного аустенита (рис. 87б). Соответствующие зависимости могут быть описаны следующими формулами: $\sigma_{0.2}^{20^\circ\text{C}} = -0,86 \cdot T_{\min} + 1444$, $\sigma_{0.2}^{720^\circ\text{C}} = -0,09 \cdot T_{\min} + 333$, $\sigma_{0.2}^{20^\circ\text{C}} = 1,59 \cdot \tau_{\min} + 763$, $\sigma_{0.2}^{720^\circ\text{C}} = 0,38 \cdot \tau_{\min} + 252$.

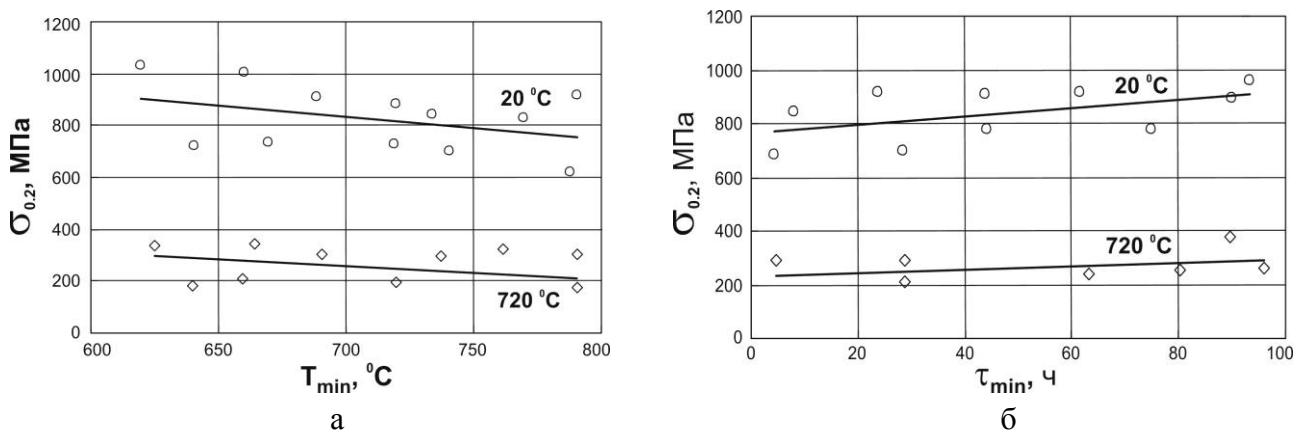


Рисунок 87 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие экспериментальных сталей при 20 °C и 720 °C от температуры «носа» С-образной кривой (а) и времени инкубационного периода начала распада переохлажденного аустенита (б)

При этом установлено, что между температурой «носа» С-образной кривой и критической температурой A_{c1} существует линейная зависимость (рис. 88), что является причиной снижения характеристик кратковременной прочности с увеличением температуры A_{c1} (рис. 89). Уравнения для описания этих зависимостей следующие: $T_{\min} = 0,86 \cdot A_{c1} + 5,7$ и $\sigma_{0.2}^{20^\circ\text{C}} = -1,79 \cdot A_{c1} + 2320$, $\sigma_{0.2}^{720^\circ\text{C}} = -0,74 \cdot A_{c1} + 903$.

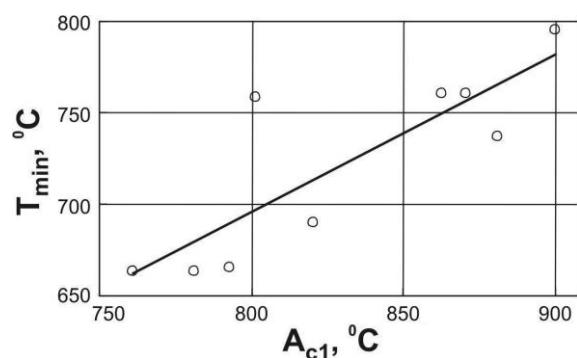


Рисунок 88 – Взаимосвязь температуры «носа» С-образной кривой распада аустенита (T_{\min}) и критической температуры A_{c1}

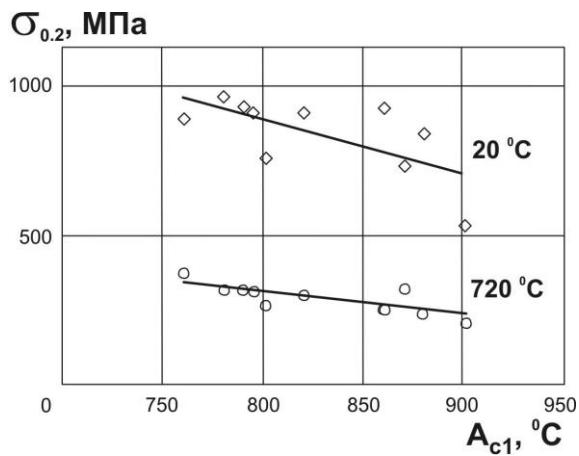


Рисунок 89 – Зависимость предела текучести при испытании на сжатие при 20°C и 720°C от температуры A_{c1} экспериментальных сталей

Полученные результаты показывают, что повышение кратковременной прочности, как одного из критериев жаропрочности, непосредственно определяется степенью воздействия факторов, приводящих к затруднению распада аустенита по диффузионному механизму.

При исследовании данных по сопротивлению ползучести были получены качественно аналогичные зависимости. Однако в этом случае стандартная процедура классического статистического анализа не выявила какого-либо значимого влияния характерных параметров диаграммы изотермического распада аустенита на сопротивление ползучести – все коэффициенты корреляции не превышали 0,20-0,30, что позволяет говорить о них только как о тенденции. В частности, для пределов ползучести по допускаемой скорости ползучести 0,01 %/ч при температуре испытания 700°C наблюдается незначительное увеличение этого показателя с уменьшением температур A_{c1} и T_{min} (рис. 90).

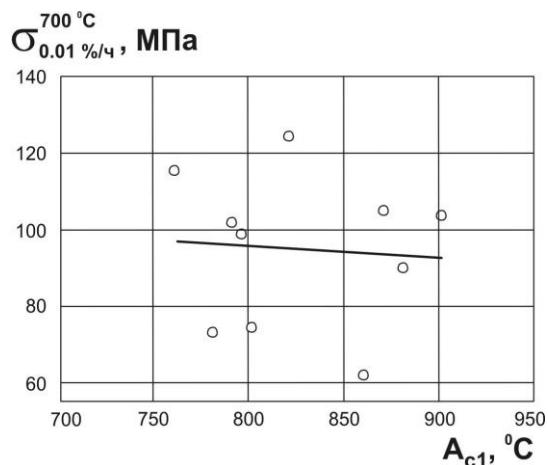


Рисунок 90 – Влияние критической температуры A_{c1} экспериментальных сталей на значения их предела ползучести при 700°C по допускаемой скорости ползучести 0,01 %/ч

В работе также сделана попытка связать анализируемые параметры устойчивости переохлажденного аустенита (T_{\min} , τ_{\min} , а также A_{c1}) с характеристиками структуры и химического состава экспериментальных сталей. Установлено, что с увеличением в структуре экспериментальных сталей содержания δ -феррита наблюдается тенденция к повышению температуры A_{c1} , характеризующей начало протекания $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения при нагреве (рис. 91).

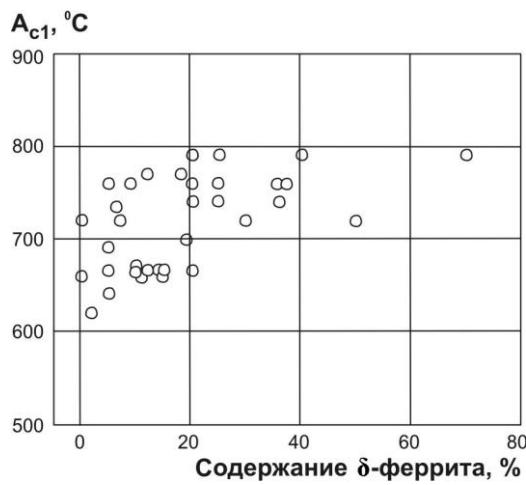


Рисунок 91 – Зависимость температуры A_{c1} экспериментальных сталей от содержания δ -феррита в их структуре

При этом само содержание δ -феррита в сталях имеет непосредственную связь в виде сигмаидальной функции с обобщенным хромо-никелевым эквивалентом, рассчитываемым как разница хромового и никелевого эквивалентов, определяемых на основе стандартной методики Шеффлера. Данная зависимость характеризуется следующим уравнением связи:

$$(\%) \text{ } \delta\text{-феррита} = \frac{e^{0,5 \cdot EQ - 4,5} - e^{-0,5 \cdot EQ + 4,5}}{e^{0,5 \cdot EQ - 4,5} + e^{-0,5 \cdot EQ + 4,5}} \cdot 50 + 50, \text{ где } EQ - \text{ значение обобщенного Cr-Ni эквивалента}$$

С увеличением значения никелевого эквивалента и, как следствие, уменьшением обобщенного хромо-никелевого эквивалента в структуре наблюдается снижение доли δ -феррита (рис. 92), что оказывает благоприятное воздействие на жаропрочность сталей. Зависимость подобного вида получена и авторами [182], однако их исследования были проведены преимущественно на сталях с содержанием хрома на уровне 8 % и, кроме того, граничные значения несколько отличаются от тех, что получены в настоящей работе.

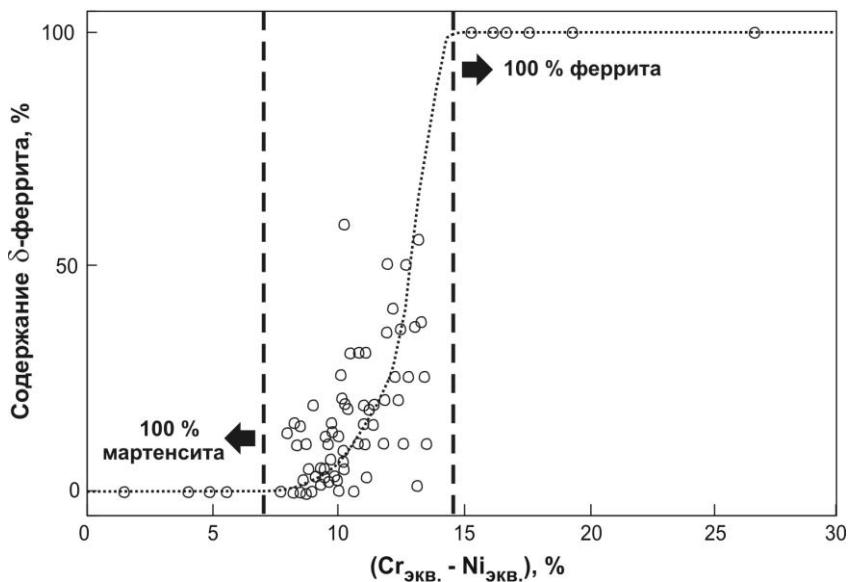
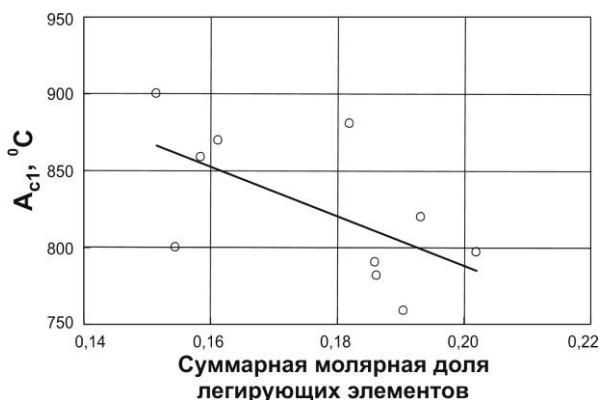


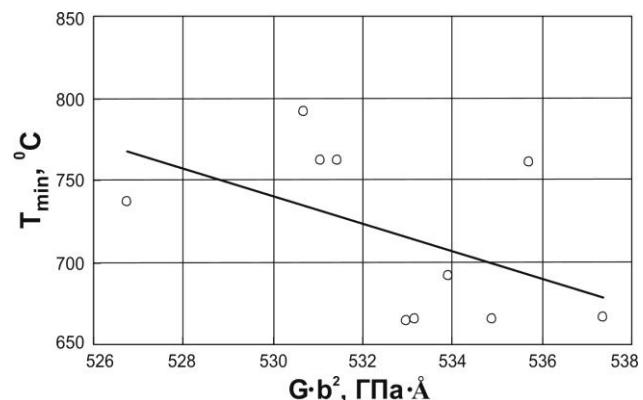
Рисунок 92 – Зависимость содержания д-феррита в экспериментальных сталях от значения обобщенного Cr-Ni эквивалента

Для достижения граничных пределов по сочетанию структурных составляющих в экспериментальных сталях необходимо придерживаться определенных значений обобщенного Cr-Ni эквивалента. Критическим значением обобщенного Cr-Ni эквивалента, обеспечивающим в стали получение полностью ферритной структуры, является величина, превышающая 14-17 масс. %. В случае, если значение обобщенного Cr-Ni эквивалента менее 7-10 масс. %, то структура стали полностью мартенситная. В области промежуточных значений градация на более частные области нецелесообразна из-за большого разброса структурных показателей.

Анализ многочисленных параметров, характеризующих уровень легирования и электронное состояние сталей, таких как суммарная доля легирующих элементов, сумма валентных электронов на один атом, показатель баланса легированности, сумма электронов связи, стандартные решеточные константы, показал, что по отношению к характерным показателям диаграммы изотермического превращения связь существует всего для нескольких из перечисленных выше параметров. Так, обнаружено, что температуры «носа» С-образной кривой (T_{min}) и A_{c1} снижаются с увеличением суммарной доли легирующих элементов (f) и с ростом показателя решеточной единицы энергии $G \cdot b^2$, которая представляет собой комбинацию модуля сдвига G и кратчайшего межатомного расстояния b , рассчитываемых для каждой стали по правилу аддитивности (рис. 93). Соответствующие уравнения для описания полученных зависимостей следующие: $A_{c1} = -1607 \cdot f + 1109$ и $T_{min} = -8,38 \cdot (G \cdot b^2) + 5184$.



а



б

Рисунок 93 – Зависимость двух характерных температур экспериментальных сталей A_{c1} и «носа» С-образной кривой начала распада аустенита (T_{\min}), имеющих по отношению друг к другу прямо пропорциональную линейную функцию, от степени легирования через суммарную молярную долю легирующих элементов (а) и решеточной константы энергии $G \cdot b^2$ (б), интерпретирующей электронное состояние стали

Таким образом, на основании проведенных исследований экспериментально установлено, что активацию процесса распада переохлажденного аустенита по диффузионному механизму с образованием в структуре стали ферритно-карбидных участков облегчает исходно повышенное содержание δ -феррита, определяемое долей ферритостабилизирующих элементов в составе стали, а также снижение общего уровня легированности, что в совокупности отрицательно влияет на характеристики жаропрочности. В то же время все воздействия, приводящие к затруднению диффузионного распада аустенита, а именно: снижение температуры «носа» С-образной кривой и температуры A_{c1} , увеличение инкубационного периода распада, повышение сил связи в кристаллической решетке через увеличение решеточных констант способствуют повышению жаропрочности.

В заключение необходимо также отметить, что кинетика изотермического распада переохлажденного аустенита в значительной степени определяется диффузионными процессами, что подтверждается изменением вида соответствующих С-образных кривых в зависимости от степени протекания превращения. Так, после прохождения инкубационного периода распад аустенита на ферритно-карбидную смесь развивается с ускорением некоторый промежуток времени, а затем начинает затухать. При этом по мере развития превращения наблюдается постепенное уменьшение наклона верхней и нижней ветвей С-образных кривых вплоть до их полного выхода на горизонтальный уровень. Таким образом, скорость изотермического превращения аустенита, определяется не только химическим составом стали, но также зависит от технологических параметров термической обработки – температуры выдержки и времени нагрева.

3.2.4. Заключение о связи высокотемпературной прочности от особенности распада переохлажденного аустенита в изотермических условиях

Анализ изложенных выше данных по поведению 12 %-ных хромистых сталей с ферритно-мартенситной структурой в изотермических условиях позволил сформулировать следующее заключение.

1. В качестве своеобразного индикатора меры стабильности структуры ферритно-мартенситных сталей при повышенных температурах является распад переохлажденного аустенита по диффузионному механизму. Стали с малой термической устойчивостью аустенита к диффузионному распаду неизбежно приобретают структуру с ферритно-карбидной составляющей, образование которой обуславливает резкое уменьшение их прочностных характеристик. Так, в стали с фиксированным химическим составом различие в механических свойствах для двух структурных состояний с полностью мартенситной и ферритной основой может достигать нескольких раз: в испытаниях при 720 °С предел текучести отличается до двух раз, а сопротивление ползучести – в 1,5 раза. В то же время в сталях, характеризующихся длительным инкубационным периодом распада аустенита по диффузионному механизму, даже очень медленное охлаждение в результате отжига со скоростью 0,5 °С/мин приводит к появлению только мартенсита в количестве максимально возможном для данного химического состава стали, определяя тем самым соответствующее механическое поведение с высокой жаропрочностью.

Таким образом, ускоренный распад аустенита по диффузионному механизму при повышенных температурах обуславливает эффект разупрочнения, поэтому длительный инкубационный период стали интенсифицирует более высокую жаропрочность ферритно-мартенситных сталей с позиции их структурной стабильности.

2. За осуществление процессов структурной изменчивости в результате изотермической закалки ответственно достаточно большое число факторов, в совокупности имеющих, хотя и слабую, но непосредственную взаимосвязь. К таким выявленным в работе факторам, ускоряющим распад аустенита по диффузионному механизму и, как следствие, приводящим к разупрочнению стали, можно отнести: исходно высокое содержание δ -феррита в структуре, повышение температуры «носа» С-образной кривой и критической температуры A_{c1} , уменьшение инкубационного периода распада, ослабление сил связи в кристаллической решетке, что в конечном итоге определяется степенью и формой легирования, а также природой металлического состояния через электронное строение. Все воздействия, затрудняющие распад аустенита 12 %-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей по диффузионному механизму, способствуют росту характеристик их жаропрочности.

3.3. Исследование влияния условий проведения испытаний

Заключительным этапом работы являлось экспериментальное обоснование применимости экспрессных методов испытаний, проведенных по схеме сжатия с использованием цилиндрических микрообразцов. С этой целью были сопоставлены механические характеристики, полученные при испытаниях на сжатие, с результатами контрольных испытаний на растяжение и проанализированы их воспроизводимость в различных условиях.

На рисунке 94 на примере стали плавки 13 мартенситного класса представлено сопоставление результатов опытов по определению пределов текучести в зависимости от условий проведения испытаний, отличающихся схемой нагружения. Видно, что кривые зависимости пределов текучести от температуры проведения испытаний имеют однотипный характер, однако значения пределов текучести, полученные при растяжении, во всем интервале температур всегда расположены ниже подобных же значений, полученных при сжатии. Аналогичный результат был получен и при исследовании остальных экспериментальных сталей.

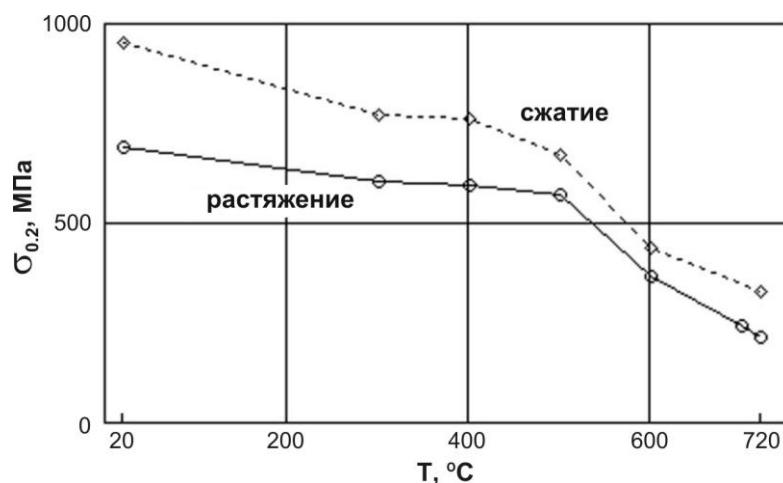


Рисунок 94 – Сопоставление результатов измерения пределов текучести стали плавки 13 в зависимости от схемы нагружения (сжатия и растяжения) в интервале температур проведения испытаний 20-720 °C

Обобщение полной базы данных для всех экспериментальных сталей позволило установить (рис. 95), что между пределами текучести, измеренными в испытаниях на сжатие и растяжение в интервале температур 20-720 °C, на образцах после идентичных термических обработок существует линейная зависимость с коэффициентом пропорциональности 1,3:

$$\sigma_{0.2} \text{ при сжатии} = 1,3 \cdot \sigma_{0.2} \text{ при растяжении}. \quad (21)$$

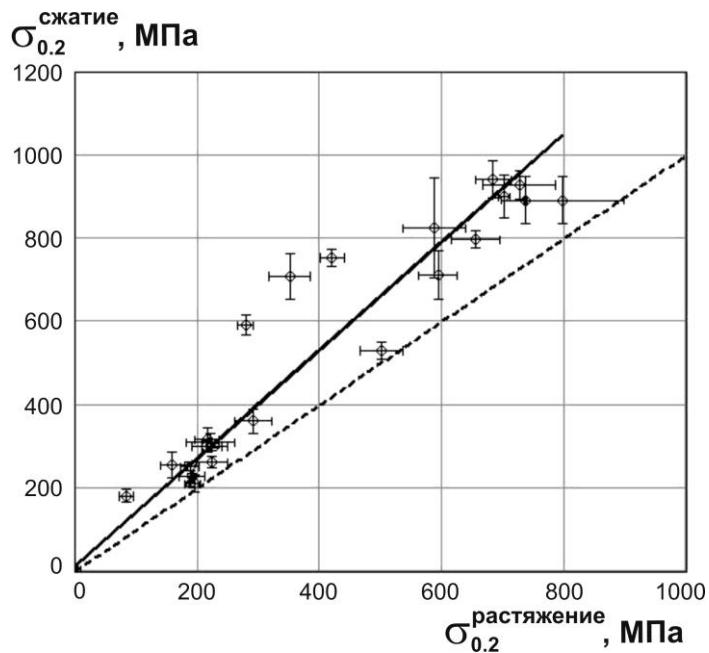


Рисунок 95 – Соотношение результатов по измерению предела текучести экспериментальных сталей при испытаниях на сжатие и растяжение в интервале температур 20-720 °C

При этом по совокупности полученных данных абсолютная разница между испытанием на сжатие и растяжение зависит от уровня прочности: с ростом предела текучести она нарастает (рис. 96). В то же время относительное различие, т.е. абсолютная разница, нормированная на значение предела текучести при испытании на сжатие, является постоянной величиной с дисперсией распределения 0,126 (рис. 97).

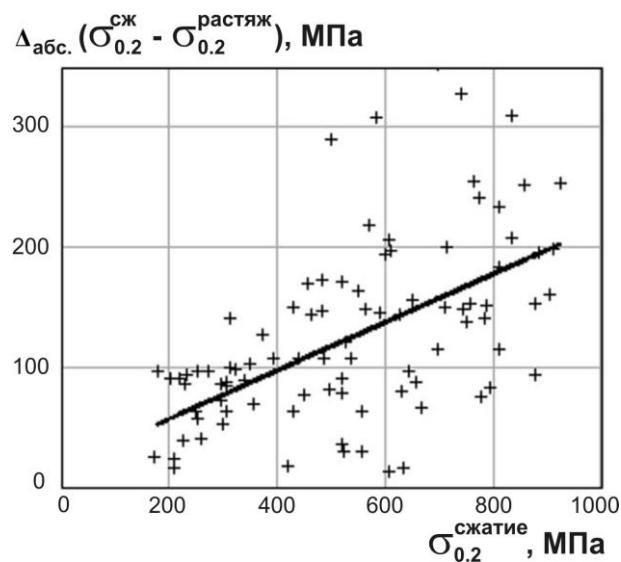


Рисунок 96 – Сопоставление величины абсолютной разницы между испытанием на сжатие и растяжение по определению предела текучести от соответствующего уровня прочности экспериментальных сталей

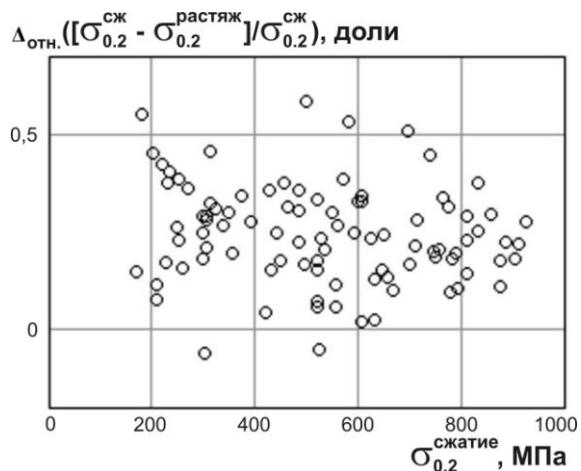


Рисунок 97 – Величина относительного различия определения пределов текучести экспериментальных сталей в испытаниях на сжатие и растяжение в зависимости от уровня достигаемой прочности на сжатие

Результаты механических испытаний по определению предела текучести на исследуемых сталях показали их хорошую воспроизводимость как в условиях наших экспериментов, так и в сравнении с данными, полученными в других лабораториях на металле других плавок (но того же марочного состава) и на образцах другого типа – цилиндрических (рис. 98). Причем сходимость результатов улучшается с повышением температуры проведения испытания.

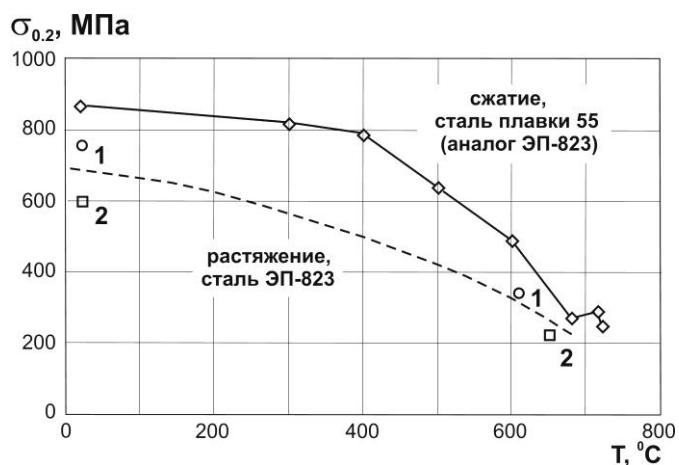


Рисунок 98 – Сопоставление результатов по измерению предела текучести в интервале температур 20-720 °C на образцах экспериментальной стали плавки 55 (аналог ЭП-823) для нашего сжатия и на образцах промышленной стали ЭП-823 в опытах на растяжение других авторов: 1 – [183], 2 – [15]

Сопоставление результатов механических испытаний на ползучесть, проведенных по схеме сжатия и растяжения, также показали достаточно хорошую сходимость (таблица 29, позиции 1 и 2; рис. 99 данные для стали плавки 6). Однако в отличие от предела текучести

данные по ползучести сопоставимы только в условиях, отвечающих металлу одной и той же плавки (таблица 29, позиции 1-2 и 3-5). Если плавки разные, то сопоставимость и повторяемость результатов для стали одной и той же марки непредсказуемы (таблица 29, позиции 6-8; рис. 99 данные для стали ЭП-450 и ее аналога стали плавки 1).

Таблица 29 – Характеристики ползучести при напряжении 120 МПа и температуре 700 °С при испытаниях на сжатие и растяжение сталей плавок 6 (09Х12В3БР) и 13 (15Х13Г2СФР), а также сталей трех повторных плавок (55-1, 55-2 и 55-3) с химическим составом, соответствующим промышленной стали ЭП-823

№ п/п	Материал	Метод испытания	Длительность испытания, ч	Скорость установившейся ползучести, %/ч
1	Сталь плавки 6 (09Х12В3БР)	Сжатие	10	0,057
2	Сталь плавки 6 (09Х12В3БР)	Растяжение	45	0,033
3	Сталь плавки 13 (15Х13Г2СФР), опыты 2012 г.	Сжатие	10	0,083
4	Сталь плавки 13 (15Х13Г2СФР), опыты 2015 г.	Сжатие	11	0,081
5	Сталь плавки 13 (15Х13Г2СФР), опыты 2016 г.	Сжатие	8	0,113
6	Сталь плавки 55-1 (аналог ЭП-823)	Сжатие	9,5	2,47
7	Сталь плавки 55-2 (аналог ЭП-823)	Сжатие	10	0,264
8	Сталь плавки 55-3 (аналог ЭП-823)	Сжатие	7,2	1,06

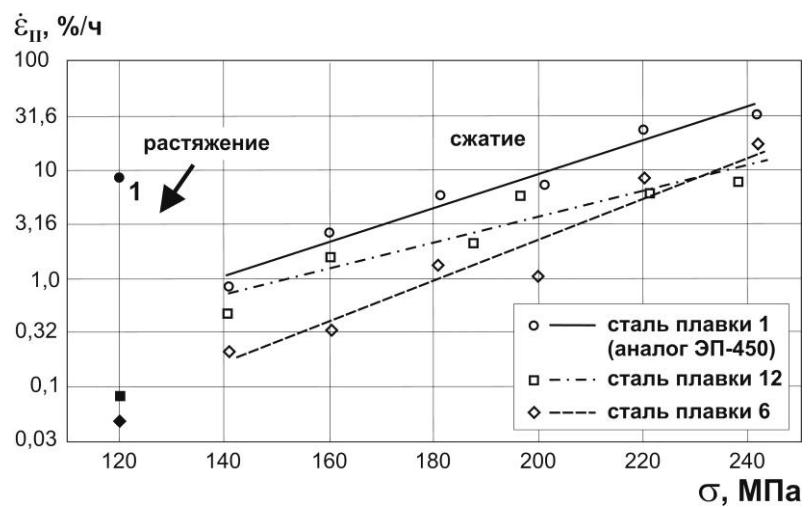


Рисунок 99 – Соотношение результатов на ползучесть при температуре 700 °С на сжатие (длительность испытания до 10 ч) и растяжение (длительность испытания 500-1000 ч) для сталей плавок 6 и 12 мартенситно-ферритного класса, а также стали плавки 1 (аналог ЭП-450) в сравнении со справочными данными (точка под номером 1 – по данным [15]).

Черные точки – результаты длительных испытаний на растяжение.

Светлые точки и описывающие их линии – результаты испытаний на сжатие.

Данные представлены в полулогарифмических координатах $\lg(\dot{\varepsilon}_{II}) - (\sigma)$.

В заключение было проведено исследование влияния схемы вырезки образцов из кованых заготовок на получаемые механические характеристики. Структура образцов в зависимости от ориентировки их вырезки по отношению к оси деформации характеризуется анизотропией в зеренном строении в их поперечном либо продольном виде (рис. 100). Так, образцы характеризуются структурой с выраженной ориентацией зерна в виде его вытянутости вдоль направления прикладываемой деформации, в то же время в поперечном сечении зеренная структура имеет более равномерное расположение.

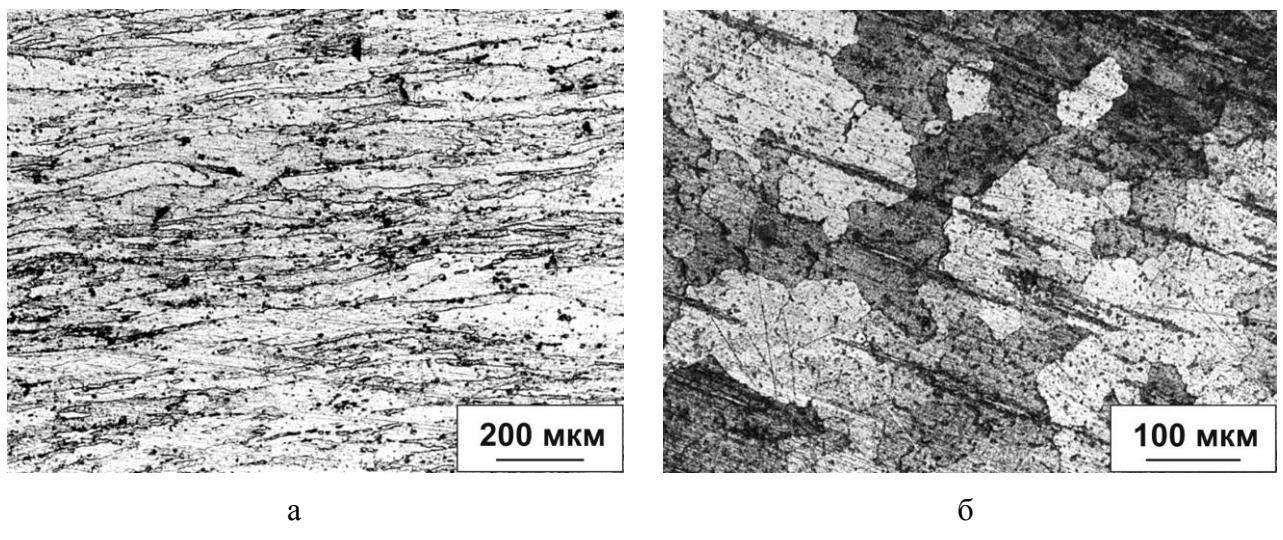


Рисунок 100 – Структура стали плавки 40 (10Х26ТД) ферритного класса, обработанной по стандартному режиму термической обработки (закалка + отпуск) после горячей ковки со степенью укова 3, с продольной (а) и поперечной (б) ориентировкой вырезки по отношению к оси деформации

Сопоставление значений пределов текучести и характеристик сопротивления ползучести на образцах, отличающихся продольной и поперечной ориентировкой вырезки по отношению к оси деформации, показало преимущество поперечных образцов на 15-20 % перед образцами продольного типа (табл. 30, рис. 101). Полученные данные позволили учесть технологические параметры изготовления образцов при проведении испытаний – ось сжатия образца всегда располагали вдоль оси прутка.

Таблица 30 – Сопоставление результатов по измерению предела текучести и сопротивления ползучести в зависимости от ориентировки образцов экспериментальных сталей

Сталь плавки 5 (12Х12М2БФР)	Температура испытания			
	20 °C		720 °C	
Тип образцов	Поперечные	Продольные	Поперечные	Продольные
Предел текучести, МПа	824,4	729,8	246,2	207,7
Среднеквадратичное отклонение, МПа	10,4	19,7	9,97	9,27
Сталь плавки 40 (10Х26ТД)	Температура испытания 700 °C			
Тип образцов	Поперечные		Продольные	
Скорость ползучести (%/ч) для напряжения 65 МПа	0,56		0,61	
Предел ползучести (МПа) при скорости ползучести 0,1 %/ч	55		47	

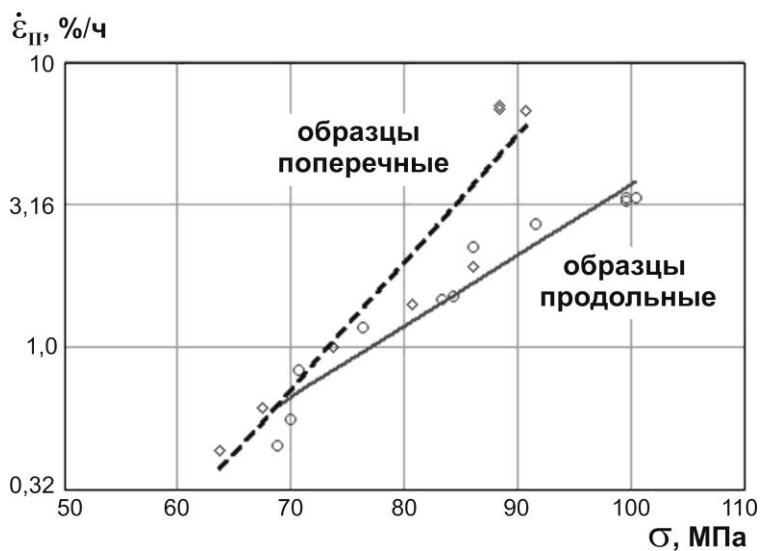


Рисунок 101 – Зависимость сопротивления ползучести при 700 °C образцов

стали плавки 40 (10Х26ТД) ферритного класса от продольного и
поперечного типа ориентировки при проведении испытаний.

Данные представлены в полулогарифмических координатах $\lg(\dot{\varepsilon}_\Pi) - (\sigma)$.

Выводы

1. Влияние всех видов и режимов термической обработки на структуру и механические свойства 12 %-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей определяется стабильностью переохлажденного аустенита, данные о кинетике превращения которого могут быть получены из анализа диаграмм изотермического распада. При длительном инкубационном периоде распада аустенита любая скорость охлаждения приводит к появлению только мартенсита, что не позволяет значимо влиять на предел текучести таких сталей путем изменения параметров термической обработки. В то же время малый инкубационный период дает классическое влияние термической обработки на структурно-механические характеристики.

2. В сталях с большим содержанием мартенсита (85-100 %) максимальное сопротивление ползучести имеют образцы после закалки, в сталях с содержанием δ -феррита на уровне 25 % и выше высокое сопротивление ползучести обеспечивает охлаждение с любой скоростью (режим закалки или нормализации), кроме медленного охлаждения с печью (режим отжига). При этом температура нагрева в аустенитную область может варьироваться в пределах от 1050 °C до 1150 °C, а температура и время последующего отпуска – в интервале 680-780 °C и от 2 до 10 ч без значимого влияния на характеристики жаропрочности.

3. Кратковременные механические свойства экспериментальных сталей с длительным инкубационным периодом распада аустенита (более 10 ч) являются преимущественно функцией их химического состава и в значительно меньшей степени функцией исходного структурного состояния и термической обработки.

4. Уменьшение прочностных характеристик экспериментальных сталей пропорционально повышению содержания феррита в их структуре. В стали с фиксированным химическим составом различие в механических свойствах для полностью мартенситной и ферритной структуры может достигать до двух раз.

5. Распад переохлажденного аустенита по диффузионному механизму облегчается с повышением в структуре сталей содержания δ -феррита, снижением уровня легированности и увеличением доли ферритостабилизирующих элементов в их составе, что в совокупности приводит к снижению жаропрочности.

6. Все воздействия, приводящие к затруднению диффузионного распада аустенита, а именно: снижение температуры «носа» С-образной кривой и критической температуры A_{c1} , увеличение времени инкубационного периода, повышение сил связи в кристаллической решетке через увеличение решеточных констант будут приводить к повышению жаропрочности.

7. Испытание микрообразцов по схеме сжатия позволяет определять предел текучести стали в интервале температур 20-720 °С и пересчитывать полученные значения в предел текучести, измеряемый при растяжении, по формуле: $\sigma_{0,2}^{\text{при сжатии}} = 1,3 \cdot \sigma_{0,2}^{\text{при растяжении}}$.

8. Скорости ползучести для образцов стали одной марки и одной плавки при разных способах нагружения (растяжение или сжатие) имеют сходные значения, в то же время значения скорости ползучести для образцов стали одной марки, но разных плавок, даже при одном способе нагружения (сжатии) могут различаться на порядок.

9. Отработанная методика проведения испытаний на микрообразцах по схеме сжатия и ее аппаратурное оформление обеспечивают получение воспроизводимых во времени характеристик жаропрочности.

Список литературы

1. Приданцев М.В., Ланская К.А. Стали для котлостроения. М.: Металлургиздат, 1959, 304 с.
2. Осовский С. Нейронные сети для обработки информации. М.: Финансы и статистика, 2002, 344 с.
3. Самойлов А.Г., Волков В.С., Солонин М.И. Тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1996, 312 с.
4. Усынин Г.Б., Кусмарцев Е.В. Реакторы на быстрых нейтронах: Учеб. пособ. для вузов / Под ред. Ф.М. Митенкова. М.: Энергоатомиздат, 1985, 288 с.
5. Решетников Ф.Г., Бибилашвили Ю.Х., Головин И.С. и др. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов / Под ред. Ф.Г. Решетникова. Кн. 1. М.: Энергоатомиздат, 1995, 320 с.
6. Калин Б.А., Скоров Д.М., Якушин В.Л. Проблемы выбора материалов для термоядерных реакторов: радиационная эрозия. М.: Энергоатомиздат, 1985, 184 с.
7. Ма Б.М. Материалы ядерных энергетических установок / Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1987, 408 с.
8. Фрост Б. Твэлы ядерных реакторов / Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1986, 248 с.
9. Уайэтт Л.М. Материалы ядерных энергетических установок. / Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1979, 256 с.
10. Баландин Ю.Ф., Марков В.Г. Конструкционные материалы для установок с жидкокометаллическими теплоносителями. Ленинград.: СУДПРОМ ГИЗ, 1961, 208 с.
11. Паршин А.М., Тихонов А.Н., Бондаренко Г.Г. и др. Радиационная повреждаемость конструкционных материалов / Под ред. Паршина А.М. и Тихонова А.Н. СПб.: СПбГТУ, 2000, 296 с.
12. Решетников Ф.Г., Бибилашвили Ю.Х., Головин И.С. и др. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов / Под ред. Ф.Г. Решетникова. Кн. 2. – М.: Энергоатомиздат, 1995, 336 с.
13. Lindau R., Moslang A., Rieth M. Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts. Fusion Eng Des. 75-79 (2005), pp. 989-996
14. IAEA nuclear energy series № NF-T-4.2 / Structural materials for liquid metal cooled fast reactor fuel assemblies – operational behaviour. International atomic energy agency. Vienna. 2012. 103 p.
15. Марочник сталей и сплавов под общей ред. Ю.Г. Драгунова и А.С. Зубченко. 4-е изд., М.: 2014 г, 1216 с.
16. Солонин М. И., Иолтуховский А. Г., Бибилашвили Ю. К., Леонтьева-Смирнова М. В., Медведева Е. А., Митрофанова Н. М., Буданов Ю. П., Чернов В. М., Целищев А. В. Проблемы создания и модификации нержавеющих сталей для деталей активных зон ядерных реакторов на быстрых нейтронах и термоядерного реактора синтеза. Физика и химия обработки материалов, 2001, №5, с. 5-13
17. Zinkle S.J. Advanced materials for fusion technology. Fusion engineering and design. 1 (2005), pp. 31-40
18. Emilie van Osch, Marc Horsten – Mechanical properties of four 7-9 % Cr reduced activation martensitic steels after 2.5 dpa, 300 ⁰C irradiation. Effects of radiation on materials: 19th international symposium. American Society for testing and materials, West Conshohocken, PA, 2000
19. Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Чернов В.М., Цвелев В.В., Солонин М.И., Голованов В.М., Шамардин В.К. Разработка жаропрочной 12 % хромистой стали

16X12B2ФTaР нового поколения с быстрым спадом наведенной активности для нужд атомной энергетики России. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. № 6. (84), 2003, с. 60-64

- 20.** Bo Huang , Qunying Huang, Yanfen Li, Chunjing Li, Qingsheng Wu. Mechanical properties and microstructure evolution of CLAM steel in tube fabrication and test blanket module assembly, FDS Team Journal of Nuclear Materials. 442 (2013), pp. 71-76
- 21.** Klueh R.L., Shingledecker J.P., Swindeman R.W., Hoelzer D.T. Oxide dispersion-strengthened steels: a comparison of some commercial and experimental alloys. Journal of Nuclear Materials. 341 (2005), pp. 103-114
- 22.** Ukai S., Ohtsuka S., Kaito T., Sakasegawa H., Chikata N., Hayashi S., Ohnuki S. High-temperature strength characterization of advanced 9Cr-ODS ferritic steels. Materials Science and Engineering: A. 510-511 (2009), pp. 115-120
- 23.** Fournier B., Steckmeyer A. et al. Mechanical behaviour of ferritic ODS steels – Temperature dependancy and anisotropy. Journal of Nuclear Materials. 430 (2012), pp. 142-149
- 24.** Ageev V.S., Vil'danova N.F., Kozlov K.A., Kochetkova T.N., Nikitina A.A., Sagaradze V.V., Safronov B.V., Tsvelev V.V., Chukanov A.P. Structure and thermal creep of the oxide dispersion-strengthened EP-450 reactor steel. Phys Metals Metallogr. 106 (2008), pp. 318-325
- 25.** Sagaradze V.V., Shalaev V.I., Arbuzov V.L., Goshchitskii B.N., Yun Tian, Wan Qun, Sun Jiguang Radiation resistance and thermal creep of ODS ferritic steels. J. of Nuclear Materials. 2-3 (2001), pp. 265-272
- 26.** Ghassemi-Armaki H., Chen R.P., Maruyama K., Yoshizawa M., Igarashi M. Static recovery of tempered lath martensite microstructures during long-term aging in 9–12 % Cr heat resistant steels. Mater Lett. 63 (2009), pp. 2423-2425
- 27.** Ukai S., Fujiwara M. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments. Journal of nuclear materials. 307-311 (2002), pp. 749-757
- 28.** Chen-yang Lu, Zheng Lu, Chun-ming Liu. Microstructure of nano-structured ODS CLAM steel by mechanical alloying and hot isostatic pressing. Journal of nuclear materials. 442 (2013), pp. 148-152
- 29.** Inoue M., Kaito T., Ohtsuka S. Research and development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for sodium cooled fast breeder reactor fuels. Materials issues for generation IV systems. 2008, pp. 311-325
- 30.** Ukai S, Nishida T, Okada H, Okuda T, Fujiwara M, Asabe K. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for FBR core application (I). Improvement of mechanical properties by recrystallization processing. Journal of nuclear science and technology. 34 (1997), pp. 256-263
- 31.** Ukai S., Harada M., Okada H., Inoue M., Nomura S., Shikakura S., Asabe K., Nishida T., Fujiwara M. Journal of nuclear materials. 204 (1993), pp. 65-73
- 32.** Miller M.K., Russell K.F., Hoelzer D.T. Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys. Journal of nuclear materials. 351 (2006), pp. 261-268
- 33.** Narita T., Ukai S., Kaito T., Ohtsuka S., Kobayashi T. Development of two-step softening heat treatment for manufacturing 12Cr-ODS ferritic steel tubes. Journal of nuclear science and technology. 41 (2004), pp. 1008-1012
- 34.** Ukai S., Nishida T., Okuda T., Yoshitake T. R&D of oxide dispersion strengthened ferritic martensitic steels for FBR. Journal of nuclear materials. 258-263 (1998), pp. 1745-1749
- 35.** Arzt E. Creep of dispersion strengthened materials: a critical assessment. Res mechanica. 31 (1991), pp. 399-453
- 36.** Schneibel J.H., Heilmair M., Blum W., Hasemann G., Shanmugasundaram T. Temperature dependence of the strength of fine- and ultrafine-grained materials. Acta Materialia. 59 (2011), pp. 1300-1308

- 37.** Allen T.R., Gan J., Cole J.I., Miller M.K., Busby J.T., Shuthananand S., Thevuthasan S. Radiation response of a 9 chromium oxide dispersion strengthened steel to heavy ion irradiation. *Journal of nuclear materials.* 375 (2008), pp. 26-37
- 38.** Monnet I., Dubuisson P., Serruys Y., Ruault M.O., Kaitasov O., Jouffrey B. Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels. *Journal of nuclear materials.* 335 (2004), pp. 311-321
- 39.** Certain A., Kuchibhatla S., Shuthananand V., Hoelzer D.T., Allen T.R. Radiation stability of nanoclusters in nano-structured oxide dispersion strengthened (ODS) steels. *Journal of nuclear materials.* 434 (2013), pp. 311-321
- 40.** Ribis J., Lescoat M-L., Carlan Y., Costantini J-M., Monnet I., Cozzika T., Delabrouille F., Malaplate J. Stability of nano-oxides upon heavy ion irradiation of an ODS material. *Journal of nuclear materials.* 417 (2011), pp. 262-265
- 41.** Monnet I., Grygiel C., Lescoat M.L., Ribis J. Amorphization of oxides in ODS steels/ materials by electronic stopping power. *Journal of nuclear materials.* 424 (2012), pp. 12-16
- 42.** Chen J., Pouchon M.A., Kimura A., Jung P., Hoffelner W. Irradiation creep and microstructural changes in an advanced ODS ferritic steel during helium implantation under stress. *Journal of nuclear materials.* 386-388 (2009), pp. 143-146
- 43.** Chen J., Jung P., Hoffelner W., Ullmaier H. Dislocation loops and bubbles in oxide dispersion strengthened ferritic steel after helium implantation under stress. *Acta Materialia.* 56 (2008), pp. 250-258
- 44.** Toloczko M.B., Gelles D.S., Garner F.A., Kurtz R.J., Abe K. Irradiation creep and swelling from 400 to 600 °C of the oxide dispersion strengthened ferritic alloy MA957. *Journal of nuclear materials.* 329-333 (2004), pp. 352-355
- 45.** Alamo A., Bertin J.L., Shamardin V.K., Wident P. Mechanical properties of 9Cr martensitic steels and ODS-FeCr alloys after neutron irradiation at 325 °C up to 42 dpa. *Journal of nuclear materials.* 367-370 (2007), pp. 54-59
- 46.** Sagardze V.V., Shalaev V.I., Arbuzov V.L., Goshchitskii B.N., Yun Tian, Wan Qun, Sun Jiguang. Radiation resistance and thermal creep of ODS ferritic steels. *Journal of nuclear materials.* 295 (2001), pp. 265-272
- 47.** Goshchitskii B.N., Sagardze V.V., Shalaev V.I., Arbuzov V.L., Yun Tian, Wan Qun, Sun Jiguang. Structure, radiation resistance and thermal creep of ODS ferritic steels. *Journal of nuclear materials.* 307-311 (2002), pp. 783-787
- 48.** Yamashita S., Oka K., Ohnuki S., Akasaka N., Ukai S. Phase stability of oxide dispersion-strengthened ferritic steels in neutron irradiation. *Journal of nuclear materials.* 307-311 (2002), pp. 283-288
- 49.** Odette G.R., Alinger M.J., Wirth B.D. Recent developments in irradiation-resistant steels. *Annual review of materials research.* 38 (2008), pp. 471-503
- 50.** Chen J., Jung P., Pouchon M.A., Rebac T., Hoffelner W. Irradiation creep and precipitation in a ferritic ODS steel under helium implantation. *Journal of nuclear materials.* 373 (2008), pp. 22-27
- 51.** Tofaute W., Sponheuer A., Bennek H. *Archiv für Eisenhüttenwesen*, 8, (1935), p. 499
- 52.** Bungardt K. u. a. Untersuchungen über den aufbau des systems eisen-chrome-kohlenstoff. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 29 (1958), s. 193/203. (Werkstoffaussch. 1118)
- 53.** Мосалева Е.Н. сб. Жаропрочные материалы для энергомашиностроения, Л., Машиностроение, 1965 (Труды ЦКТИ, Вып. 53), с. 34-39
- 54.** Меськин В.С. Основы легирования стали. М.: Металлургиздат, 1959. 688 с.
- 55.** Калин Б.А., Платонов П.А., Тузов Ю.В., Чернов И.И., Штромбах Я.И. Физическое материаловедение: учебник для вузов. Т. 6. М.: МИФИ, 2008. 672 с.

- 56.** Irvine K.J., Crowe D.J., Pickering F.B. The physical metallurgy of 12 % chromium steels. J. Iron Steel Inst. 195 (1960), pp. 386-405
- 57.** Дзугутов М.Л. Пластическая деформация высоколегированных сталей и сплавов. М.: Металлургия, 1977. 749 с.
- 58.** Briggs J.Z., Parker T.D. The super 12 % Cr steels. New York: Climax Molybdenum Company, 1965, p. 220
- 59.** Schirra M. Historical-empirical development of the microstructural diagram of Cr-Ni steels. Stahl und Eisen. 112 (1992), p. 117
- 60.** Klueh R.L., Harries D.R. High-chromium ferritic and martensitic steels for nuclear applications. ASTM, West Conshohocken, PA, 2001, p. 220
- 61.** Потак Я.М. Высокопрочные стали. М.: Металлургия, 1972, 208 с.
- 62.** Зюзин В.И., Садовский В.Д., Баранчук С.И. Влияние легирующих элементов на положение мартенситной точки, количество остаточного аустенита и стойкость его при отпуске. Металлург, № 10-11, 1939. с. 12-16
- 63.** Irvine K.J., Crowe D.J., Pickering F.B. The physical metallurgy of 12 % steels. J. Iron steel inst., 195 (1960), pp. 386-405
- 64.** Пикеринг Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей. М.: Металлургия, 1982. 184 с.
- 65.** Finkler H., Schirra M. Transformation behaviour of the high temperature martensitic steels with 8-14 % chromium. Materials technology, Steel research, 67 (1996), pp. 328-342
- 66.** Alamo A., Brachet J.C., Castaing A., Lepoittevin C., Barcelo F. Physical metallurgy and mechanical behaviour of FeCrW_{1-x}Ta_x low activation martensitic steels: effects of chemical composition. J. Nucl. Mater., 258-263 (1998), pp. 1228-1235.
- 67.** Ланская К.А. Высокохромистые жаропрочные стали. М.: Металлургия, 1976, 216 с.
- 68.** Морозов А.Н. Водород и азот в стали. М.: Металлургия, 1968, 280 с.
- 69.** Королев М.Л. Азот как легирующий элемент стали. М.: Металлургиздат, 1961, 162 с.
- 70.** Hättestrand M., Andrén H-O. Evaluation of particle size distributions of precipitates in a 9 % chromium steel using energy filtered transmission electron microscopy. Micron, 32 (2001), pp. 789-797
- 71.** Golpayegani A., Andrén H.-O., Danielsen H., Hald J. A study on Z-phase nucleation in martensitic chromium steels. Materials science and engineering: A. 489 (2008), pp. 310-318
- 72.** Abe F., Horiuchi T., Taneike M., Sawada K. Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steels during creep at high temperature. Materials science and engineering: A. 378 (2004), pp. 299-303.
- 73.** Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М.: Металлургия, 1969, 752 с.
- 74.** Позняк Л.А., Скрипченко Ю.М., Тимошаев С.И. Штамповые стали. М.: Металлургия, 1980, 244 с.
- 75.** Kadoya Y., Dyson B.F., McLean M. Microstructural stability during creep of Mo- or W-bearing 12 Cr steels. Metallurgical and materials transactions: A. 33 (2002), pp. 2549-2557
- 76.** Abe F. Coarsening behavior of lath and its effect on creep rates in tempered martensitic 9Cr-W steels. Materials science and engineering: A. 387-389 (2004), pp. 565-569
- 77.** Силаев А.Ф., Федорцов-Лутиков Г.П., Шешенев М.В. Хромистые жаропрочные стали для энергомашиностроения. М.: Металлургиздат, 1963, 184 с.
- 78.** Klueh R.L., Alexander D.J., Sokolov M.A. Effect of chromium, tungsten, tantalum and boron on mechanical properties of 5-9Cr-WVTaB steels. Journal of nuclear materials. 304 (2002), pp. 139-152
- 79.** Химушин Ф.Ф. Легирование, термическая обработка и свойства жаропрочных сталей и сплавов. М.: Оборонгиз, 1962, 336 с.

- 80.** Fujita T., Asakura K., Sawada T., Takamatsu T., Otoguro Y. Creep rupture strength and microstructure of low C-10Cr-2Mo heat-resisting steels with V and Nb. Metallurgical transactions A. 12 (1981), pp. 1071-1079
- 81.** Jayaram R., Klueh R. L. Microstructural characterization of 5 to 9 pct Cr-2 pct W-V-Ta martensitic steels. Metallurgical and Materials Transactions A. 29 (1998), pp. 1551-1558
- 82.** Косма Д., Константинеску О. МИТОМ, 1968, № 12, с. 31-34
- 83.** Гудремон Э. Специальные стали. М.: Металлургия, т. 1, 1966. 734 с.
- 84.** Hayashi K., Kojima T., Minami Y. Advanced heat resistant steel for power generation. Eds. Viswanathan R., Nutting J. The Institute of materials. London, 1999, pp. 51-64
- 85.** Leslie W.C. Iron and its dilute substitutional solid solutions. Metallurgical transactions. 3 (1972), pp. 5-26
- 86.** Toda Y., Seki K., Kimura K., Abe F. Effects of W and Co on long-term creep strength of precipitation strengthened 15Cr ferritic heat resistant steels. ISIJ International. 43 (2003), pp. 112-118
- 87.** Бескоровайный Н.М., Калин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995. 704 с.
- 88.** Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Лаппо С.И. Борсодержащие стали и сплавы. М.: Металлургия, 1986. 192 с.
- 89.** Качанов Н.Н. Прокаливаемость стали. М.: Металлургия, 1978. 192 с.
- 90.** Hättestrand M., Andrén H-O. Boron distribution in 9-12% chromium steels. Materials science and engineering: A. 270 (1999) 33-37
- 91.** Liu F., Fors D.H., Golpayegani A., Andrén H-O., Wahnström G. Effect of boron on carbide coarsening at 873 K (600 °C) in 9 to 12 pct chromium steels. Metallurgical and materials transactions: A. 43 (2012), pp. 4053-4062
- 92.** Abe F. Behavior of boron in 9Cr heat resistant steel during heat treatment and creep deformation. Key engineering materials. 345-346 (2007), pp. 569-572
- 93.** Fujitsuna N., Igarashi M., Booker G.R. Acceleration of Fe₂W precipitation and its effects on creep deformation behavior of 8.5Cr-2W-VNb steels with Si. Key engineering materials. 171-174 (2000), pp. 469-476
- 94.** Aghajani A., Richter F., Somsen C., Fries S.G., Steinbach I., Eggeler G. On the formation and growth of Mo-rich Laves phase particles during long-term creep of a 12% chromium tempered martensite ferritic steel. Scripta Materialia. 61 (2009), pp. 1068-1071
- 95.** Ku B. S., Yu J. Effect of Cu additions on the creep rupture properties of 12% Cr steels. Scripta Materialia. 45 (2001), pp. 205-211
- 96.** Меськин В.С. Основы легирования стали. М.: Металлургиздат, 1959. 688 с.
- 97.** Вязников Н.Ф. Легированная сталь. М.: Металлургиздат, 1963. 272 с.
- 98.** Hättestrand M., Andrén H-O. Microstructural development during ageing of an 11 % chromium steel alloyed with copper. Materials science and engineering: A. 318 (2001), pp. 94-101
- 99.** Abe F., Igarashi M., Fujitsuna N., Kimura K., Muneki S. Advanced heat resistant steel for power generation. Eds. Viswanathan R., Nutting J. The Institute of materials. London, 1999, pp. 84-95
- 100.** Finkler H., Schirra M. Behavior of transformation the high-temperature martensitic steels with 8-14 percent chromium. Steel Research. 67 (1996), pp. 328-342
- 101.** Lindau R., Schirra M. First results on the characterization of the reduced-activation-ferritic-martensitic steel EUROFER. Fusion Engineering and Design. 58-59 (2001), pp. 781-785
- 102.** Zheng S., Wu Q., Huang Q., Liu S., Han Y. Influence of different cooling rates on the microstructure of the HAZ and welding CCT diagram of CLAM steel. Fusion Engineering and Design. 86 (2011), pp. 2616-2619

- 103.** Alamo A., Brachet J-C., Castaing A., Lepoittevin C., Barcelo F. Physical metallurgy and mechanical behaviour of FeCrW₁TaV low activation martensitic steels: effects of chemical composition. *Journal of Nuclear Materials*. 258-263 (1998), pp. 1228-1235
- 104.** Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. М.: Металлургия, 1985, 408 с.
- 105.** Ланская К.А. Жаропрочные стали. М.: Металлургия, 1969. 245 с.
- 106.** Klueh R.L., Nelson A.T. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors. *J. of Nucl. Mater.*, 371 (2007), pp. 37-52
- 107.** Yin Song Shen, Sung Ho Kim, Chang Hee Han, Hai Dong Cho, Woo Seog Ryu. TEM investigations of MN nitride phases in a 9 % chromium ferritic/martensitic steel with normalization conditions for nuclear reactors. *J. of Nucl. Mater.*, 384 (2009), pp. 48-55
- 108.** Yoshizawa M, Igarashi M. Long-term creep deformation characteristics of advanced ferritic steels for USC power plants. *Int J Press Vessels Pip.* 84 (2007), pp 37-43
- 109.** Раузин Я.Р. Термическая обработка хромистой стали. М.: Машгиз, 1963, 383 с.
- 110.** Daum E., Ehrlich K., Schirra M. Proceedings of the second milestone meeting of european laboratories on the development of ferritic / martensitic steels for fusion technology. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH. Karlsruhe, 1997, pp. 24-28
- 111.** Шевяко Н.А., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н. и др. Влияние режимов термообработки на микроструктуру малоактивируемой ферритно-маргленситной стали ЭК-181. *Известия вузов. Физика*. 2013. Т. 56, № 5, с. 51-54
- 112.** Klueh R.L., Hashimoto N., Maziasz P.J. New nano-particle-strengthened ferritic / martensitic steels by conventional thermo-mechanical treatment. *Journal of Nuclear Materials*. 367-370 (2007), pp. 48-53
- 113.** Hollner S., Piozin E., Mayr P. et al. Characterization of a boron alloyed 9Cr3W3CoVNbBN steel and further improvement of its high-temperature mechanical properties by thermomechanical treatments. *Journal of Nuclear Materials*. 441 (2013), pp. 16-23
- 114.** Cahn R.W., Haasaen P., Kramer E.J. Materials science and technology, v. 7. Constitution and properties of steels. F.B. Pickering (volume editor). VCH, Weinheim (1992)
- 115.** Gupta V.P., Dhar D.R. Effect of creep stress on carbide reactions during of high-chromium steels. *J. Iron and Steel Institute*. 201 (1963), pp. 213-216.
- 116.** Hu X., Xiao N., Luo X., Li D. Effects of δ-ferrite on the microstructure and mechanical properties in a tungsten-alloyed 10% Cr ultra-supercritical steel. *Acta Metall Sinica*. 45 (2009), pp. 553-558
- 117.** Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Агеев В.С. и др. Влияние исходного структурного состояния на склонность 12 %-ых хромистых сталей к охрупчиванию под облучением. Сб. докладов III Межотраслевой конференции по реакторному материаловедению. Т.2, Димитровград, 1994, с. 56-68
- 118.** Klueh R.L. Reduced-activation steels: Future development for improved creep strength. *J. of Nuclear Materials*, 378 (2008), pp. 159-166
- 119.** Abe F., Taneike M., Sawada K. Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides. *Int J Press Vessels Pip.* 84 (2007), pp. 3-12
- 120.** Yan W., Hu P., Deng L., Wang W., Sha W., Shan Y., Yang K. Effect of carbon reduction on the toughness of 9CrW₁TaN steels. *Metall Mater Trans A*. 43 (2012), pp. 1921-1933
- 121.** Dronhofer A., Pesicka J., Dlouhy A., Eggeler G. On the nature of internal interfaces in tempered martensitic ferritic steels, *Z. Metallkd.* 94 (2003), pp. 511-20
- 122.** Schaublin R., Spatig P., Victoria M. Microstructure assessment of the low activation ferritic/martensitic steel F82H. *J. of Nuclear Materials*. 258-263 (1998), pp. 1178-1182

- 123.** Леонтьева-Смирнова М.В., Иолтуховский А.Г., Чернов В.М., Колобов Ю.Р., Козлов Э.Н. Структурные особенности жаропрочных 12 %-ных хромистых сталей с быстрым спадом активности. ВАНТ, серия Материаловедение и новые материалы, 2004, вып. 2, т. 63, с. 142-155
- 124.** Колобов Ю.Р., Найденкин Е.В., Иванов М.Б., Раточка И.В., Ваганова Т.Н., Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Чернов В.М. Зернограничные диффузионно-контролируемые процессы и ползучесть материалов с ОЦК и ГПК кристаллическими решетками. ВАНТ, серия Материаловедение и новые материалы, 2004, вып. 2, т. 63, с. 156-162
- 125.** Полехина Н.А., Литовченко И.Ю., Астафурова Е.Г., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Андреев А.В. Влияние температуры отпуска на фазовые превращения в ферритно-мартенситной 12 %-ной хромистой стали ЭК-181. Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез. 2014, № 1, с. 41-46
- 126.** Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Потапенко М.М., Полехина Н.А., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., Астафурова Е.Г., Хромова Л.П. Структурно-фазовые превращения и физические свойства ферритно-мартенситных 12 %-ных хромистых сталей ЭК-181 и ЧС-139. Журнал технической физики. 2016, вып. 1, т. 86, с. 99-104
- 127.** Шевяко Н.А., Астафурова Е.Г., Тюменцев А.Н., Леонтьева-Смирнова М.В., Чернов В.М. Влияние термической обработки на структуру и фазовый состав жаропрочной стали ЭК-181. Известия вузов. Физика, 2009, №12/2, с. 137-141
- 128.** Тюменцев А.Н., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Астафурова Е.Г., Шевяко Н.А., Литовченко И.Ю. Особенности микроструктуры феррито-мартенситной (12 % Cr) стали ЭК-181 после термообработок по разным режимам. Журнал технической физики, 2012, т. 82, вып. 1, с. 52-58
- 129.** Пигрова Г.Д. Влияние длительной эксплуатации на карбидные фазы в хромомолибденованадиевых сталях. Металловедение и термическая обработка металлов, № 3, 2003, с. 6-9
- 130.** Yan W., Wang W., Shan Y., Yang K. Microstructural stability of 9-12 % Cr ferrite/martensite heat-resistant steels. Frontiers of materials science. 7 (2013), pp. 1-27
- 131.** Розенберг В.М. Основы жаропрочности металлических материалов. М.: Металлургия, 1973, 328 с.
- 132.** Sawada K., Kubo K., Abe F. Creep behavior and stability of MX precipitates at high temperature in 9Cr-0.5Mo-1.8W-VNb steel. Materials science and engineering: A. 319-321 (2001), pp. 784-787
- 133.** Gustafson A., Agren J. Possible effect of Co on coarsening of $M_{23}C_6$ carbide and Orowan stress in a 9 % Cr steel. ISIJ international. 41 (2001), pp. 356-360
- 134.** Panait C.G., Zielinska-Lipiec A., Koziel T., Czyska-Filemonowicz A., Gourges-Lorenzon A-F., Bendick W. Evolution of dislocation density, size of subgrains and MX-type precipitates in a P91 steel during creep and during thermal ageing at 600 °C for more than 100000 h. Materials science and engineering: A. 527 (2010), pp. 4062-4069
- 135.** Aghajani A., Richter F., Somsen C., Fries S.G., Steinbach I., Eggeler G. On the formation and growth of Mo-rich Laves phase particles during long-term creep of a 12 % chromium tempered martensite ferritic steel. Scripta Materialia. 61 (2009), pp. 1068-1071
- 136.** Dimmler G., Weinert P., Kozeschnik E., Cerjak H. Quantification of the Laves-phase in advanced 9-12 % Cr steels using a standard SEM. Materials characterization. 51 (2003), pp. 341-352
- 137.** Hu P., Yan W., Sha W., Wang W., Guo Z., Shan Y., Yang K. Study on laves phase in an advanced heat-resistant steel. Frontiers of materials science in china. 3 (2009), pp. 434-441

- 138.** Cui J., Kim I-S., Kang C-Y., Miyahara K. Creep stress effect on the precipitation behavior of Laves phase in Fe-10 %Cr-6 %W alloys. *ISIJ International*. 41 (2001), pp. 368-371
- 139.** Lee J.S., Ghassemi-Armaki H., Maruyama K., Muraki T., Asahi H. Causes of breakdown of creep strength in 9Cr-1.8W-0.5Mo-VNb steel. *Materials Science and Engineering: A*. 428 (2006), pp. 270-275
- 140.** Danielsen H.K., Hald J. Behaviour of Z phase in 9-12 % Cr steels. *Energy materials*. 1 (2006), pp. 49-57
- 141.** Sawada K., Kushima H., Kimura K., Tabuchi M. TTP diagrams of Z phase in 9-12 % Cr heat-resistant steels. *ISIJ international*. 47 (2007), pp. 733-739
- 142.** Danielsen H.K., Hald J. On the nucleation and dissolution process of Z-phase Cr(V, Nb)N in martensitic 12 % Cr steels. *Materials science and engineering: A*. 505 (2009), pp. 169-177
- 143.** Yin F., Jung W., Chung S. Microstructure and creep rupture characteristics of an ultra-low carbon ferritic/martensitic heat-resistant steel. *Scripta materialia*. 57 (2007), pp. 469-472
- 144.** Шоек Г. Теория ползучести. В кн.: ползучесть и возврат. М.: Металлургиздат, 1961, с. 227-260
- 145.** Тайра С., Отани Р. Теория высокотемпературной прочности материалов. М: Металлургия, 1986, 280 с.
- 146.** Золоторевский В. С. Механические свойства металлов. М.: МИСиС, 1998, 400 с.
- 147.** Гладштейн В.И. Микроповреждаемость металла высокотемпературных деталей энергооборудования. М.: Машиностроение, 2014, 364 с.
- 148.** Дорн Дж.Э. Спектр энергий активации ползучести. В кн.: ползучесть и возврат. М.: Металлургиздат, 1961, с. 291-326
- 149.** Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972, 408 с.
- 150.** Салли А. Ползучесть металлов и жаропрочных сплавов. М.: Оборонгиз, 1953, 292 с.
- 151.** Туляков Г.А., Скоробогатых В.Н., Гриневский В.В. Конструкционные материалы для энергомашиностроения. М.: Машиностроение, 1991, 240 с.
- 152.** Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации. Челябинск: Металлургия, 1989, 328 с.
- 153.** Куманин В.И., Ковалева Л.А., Алексеев С.В. Долговечность металла в условиях ползучести. М.: Металлургия, 1988, 224 с.
- 154.** Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин, Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов. М.: Металлургия, 1986, 312 с.
- 155.** Kim J.H., Byun T.S., Hoelzer D.T., Park C.H., Yeom J.T., Hong J.K. Temperature dependence of strengthening mechanisms in the nanostructured ferritic alloy 14YWT: Part II – Mechanistic models and predictions. *Materials Science and Engineering: A*. 559 (2013), pp. 111-118
- 156.** Гладштейн В.И. Физика прочности и механические свойства материалов. М. МГВМИ, 2005, 250 с.
- 157.** Abe F., Creep rates and strengthening mechanisms in tungsten-strengthened 9 Cr steels. *Mater. Sci. Eng. A*. 319-321 (2001), pp. 770-773
- 158.** Maruyama K., Sawada K., Koike J. Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel P92 for advanced power plant. *ISIJ Int.* 41 (2001), pp. 641-653
- 159.** Гляйтер Х., Хорнбоген Е. Упрочнение при образовании твердых растворов и дисперсионном твердении. Статическая прочность и механика разрушения сталей: Сб. науч. трудов. Пер. с нем./ Под ред. Даля В., Антона В. М.: Металлургия, 1986, 566 с.
- 160.** Гольдштейн М.И., Фарбер В.М. Дисперсионное упрочнение стали. М.: Металлургия, 1979, 208 с.
- 161.** Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967, 644 с.

- 162.** Мартин Дж. Микромеханизмы дисперсионного твердения сплавов. М.: Металлургия, 1983, 167 с.
- 163.** Келли А., Николсон Р. Дисперсионное твердение: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1966, 300 с.
- 164.** Трефилов В.И. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов, 1987, 248 с.
- 165.** Полухин П.И., Гун Г.Я., Галкин А.М. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1983, 352 с.
- 166.** Ridley N., Maropoulos S., Paul J. D. H. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Cr-Mo-3.5Ni-V steel. Mater. Sci. Tech. 10 (1994), pp. 239-249
- 167.** Приходько В.М., Петрова Л.Г., Чудина О.В. Металлофизические основы разработки упрочняющих технологий. М.: Машиностроение, 2003, 384 с.
- 168.** Hall E.O. The deformation and ageing of mild steel. Proc. Phys. Soc. Series B. 64 (1951), pp. 747-753
- 169.** Petch N.J. The cleavage strength of polycrystals. J. Iron and Steel Inst. 174 (1953), pp. 25-28
- 170.** Hansen N. Hall-Petch relation and boundary strengthening. Scr. Mater. 51 (2004), pp 801-806
- 171.** Тушинский Л.И. Теория и технология упрочнения металлических сплавов. Новосибирск: Наука, 1990, 306 с.
- 172.** Гордиенко Л.К. Субструктурное упрочнение металлов и сплавов. М.: Наука, 1973, 233 с.
- 173.** Klueh R.L. Elevated-temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 2004, p. 56
- 174.** Нержавеющие и жаропрочные стали. Атлас микроструктур под. ред. А.Т. Туманова. М.: ОНТИ, 1970, 206 с.
- 175.** ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников»
- 176.** ГОСТ 25.503-97 «Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытания на сжатие.»
- 177.** ГОСТ 11701-84 «Металлы. Методы испытаний на растяжение тонких листов и лент.»
- 178.** ГОСТ 1497-84 «Металлы. Методы испытаний на растяжение.»
- 179.** ГОСТ 9651-84 «Металлы. Методы испытаний на растяжение при повышенных температурах.»
- 180.** ГОСТ 3248-81 «Металлы. Метод испытания на ползучесть.»
- 181.** Борзыка А.М., Цейтлин В.З. Термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов. М.: Машиностроение, 1964, 248 с.
- 182.** Ryu S.H., Jin Yu. A new equation for the Cr equivalent in 9 to 12 pct Cr steels. Metallurgical and materials transactions: A. 29 (1998), pp. 1573-1578
- 183.** Байль Т.И. Исследование структурного состояния и механических свойств различной металлопродукции из стали ЭП823-Ш. Выпускная квалификационная работа магистра. М.: МИСиС, 2015