

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

**ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

**КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПРИЛОЖЕННЫХ НАПРЯЖЕНИЙ НА  
СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЯХ  
МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ**

**Выпускная квалификационная работа бакалавра**

**очной формы обучения**

**направления подготовки 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов**

**4 курса группы 07001212**

**Никитина Ивана Сергеевича**

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

**БЕЛГОРОД, 2016**

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	4
1.1 Высокохромистые стали мартенситного класса.....	4
1.2 Влияние легирующих элементов на структуру и свойства мартенситных сталей.....	4
1.3. Характерная структура мартенситных сталей. Фазовый состав.....	8
1.4 Общие понятия ползучести. Особенности поведения мартенситных сталей в процессе ползучести. ....	13
1.5. Цели и задачи.....	18
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ .....	20
2.1 Материал исследования и термическая обработка.....	20
2.2 Методика проведения испытания на длительную прочность и ползучесть .....	20
2.3 Методы подготовки образцов.....	21
2.4 Методы исследования структуры.....	22
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	24
3.1 Структура стали после нормализации и отпуска.....	24
3.2 Анализ равновесного фазового состава стали 10X9V2MФБР при температурах 600°C и 650°C.....	26
3.3 Механическое поведение стали 10X9V2MФБР в процессе ползучести .....	29
3.4 Микроструктура стали 10X9V2MФБР после длительного старения .....	31
3.5 Микроструктура стали 10X9V2MФБР поле испытания на длительную прочность при температуре 600°C и напряжении 140МПа.....	34
3.6 Микроструктура стали 10X9V2MФБР поле испытания на длительную прочность при температуре 650°C и напряжении 80 МПа.....	38
ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	44
4.1 Влияние температуры длительного старения на кинетику роста частиц вторых фаз.....	44
4.2 Влияние ползучести на фазовый состав исследуемой стали.....	45
4.3 Движущие и тормозящие силы динамической полигонизации .....	46
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	53
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	55

## ВВЕДЕНИЕ

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

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

В настоящее время в РФ идет реализация ряда крупных научно-исследовательских проектов по разработке и освоению сталей мартенситного класса. Машиностроительные и металлургические предприятия РФ начинают осваивать производство этих сталей и деталей из них [1]. Главная проблема при разработке сталей нового поколения заключается в обеспечении длительной прочности при достаточных жаростойкости, вязкости разрушения, сопротивлении малоцикловой усталости и технологичности изготовления.

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

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Высокохромистые стали мартенситного класса

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

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

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

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

## 1.2 Влияние легирующих элементов на структуру и свойства мартенситных сталей.

а) Углерод и азот;

Сталь 10X9B2MФБР содержит 0,1% углерода и 0,05% азота. Эти элементы являются сильными аустенит-стабилизирующими элементами и имеют хорошую растворимость в  $\gamma$ -Fe, при этом они имеют малую растворимость в феррите, что приводит к образованию карбидов, нитридов и карбонитридов [4].

б) Хром;

Хром является феррит-стабилизирующим элементом, его добавляют в стали для увеличения сопротивления окислению и коррозии, также он обеспечивает твердорастворное упрочнение стали. Хром, взаимодействуя с углеродом, образует карбиды. Обогащенные хромом карбиды обычно образуются в сталях с содержанием хрома 2-12% в виде  $M_7C_3$  и  $M_{23}C_6$ .

$M_7C_3$  образуются в сталях с низким содержанием хрома (меньше 7%), хотя  $M_{23}C_6$  также могут образовываться в этих сталях после длительной выдержки при повышенных температурах. Также хром может реагировать с азотом с образованием нитридов  $M_2X$  ( $Cr_2N$ ) [4,5].

в) Вольфрам и молибден;

Два данных элемента являются взаимозаменяемыми. Молибден и вольфрам являются феррит-стабилизирующими элементами, но в отличие от других феррит-стабилизирующих элементов, их количество должно быть ограничено, чтобы избежать образование  $\delta$ -феррита. В отпущенном состоянии W и Mo распределены между твердым раствором, а также входят в состав карбидов  $M_{23}C_6$  и фазу Лавеса  $Fe_2(W,Mo)$ . Эти элементы обеспечивают высокое твердорастворное упрочнение за счет замедления скорости всех диффузионно-контролируемых процессов [1, 4, 6].

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

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

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

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

г) Ванадий и ниобий;

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

д) Бор и фосфор;

Бор является поверхностно активным элементом с низкой растворимостью в феррите, поэтому часто используется для повышения прокаливаемости стали. Во многие стали с 9-12% Cr добавляют около 0,005-0,01% В.

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

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

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

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

е) Кобальт, никель и марганец;

Все эти элементы являются аустенит-стабилизирующими элементами, повышающими твердо-растворное упрочнение мартенситной стали.

Никель способствует формированию  $M_6C$ , таким образом, дестабилизируя  $M_{23}C_6$ , который стабилизируют субграницы. Марганец является слабым аустенит-стабилизирующим элементом, чем никель, он так же способствует укрупнению карбидов. Кобальт имеет преимущество над никелем и марганцем – он не снижает линию  $A_1$ .

ж) Медь;

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

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

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

### 1.3. Характерная структура мартенситных сталей. Фазовый состав.

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

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

Типичная микроструктура сталей мартенситного класса представлена на рис. 1.1.

Рис. 1.1 Типичная микроструктура мартенситных сталей.

Структура представляет собой пакетный мартенсит. Границы исходных аустенитных зерен, границы пакетов, блоков и реек декорированы частицами карбида  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  и фазой Лавеса. В объеме реек находятся частицы карбонитридов  $\text{MX}$  [1, 5, 6, 9].

Основной структурной составляющей данного класса сталей является мартенсит.

Мартенсит является упорядоченным пересыщенным твердым раствором внедрения углерода в  $\alpha$ -железе.

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

Следовательно, чем больше в мартенсите углерода, тем больше отношение  $c/a$ , т.е. больше тетрагональность решетки. Отношение



$c/a=1+0,046[C]$ , где  $[C]$ - концентрация углерода в аустените, % (по массе) [10].

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

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

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

В мартенсите присутствует небольшое количество остаточного аустенита.

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

а) Карбид  $Cr_{23}C_6$  образуется в высоколегированных хромистых сталях при высоком содержании хрома (выше 5-8%). Он имеет сложную Г.Ц.К.

решетку, элементарная ячейка которой содержит 116 атомов, в том числе металла 92 атома и углерода 24. В сталях карбид  $Cr_{23}C_6$  в чистом виде не встречается, а часть атомов металла в нем будет замещаться элементами, входящими в состав стали (Fe, Mo, W).

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

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

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

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

Исследование большого числа фаз Лавеса показало, что основным фактором, определяющим их образование, является соотношение атомных

размеров компонентов. Несмотря на главную роль размерного фактора при образовании фаз Лавеса, важное значение в их стабильности играет электронная концентрация, которая определяет, какая из возможных структур образуется, а так же каковы размеры их областей гомогенности, хотя последние, как правило, незначительны.

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

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

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

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

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

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

Вследствие этого фазы MX не имеют строгого стехиометрического состава и формулы в общем виде будут иметь вид  $MX_x$ , где  $x \leq 1$ . Такие фазы

имеют область гомогенности, т.е. их кристаллическая решетка и тип фазы сохраняются в определенной области концентраций, отличающейся от стехиометрического состава.

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

Карбонитриды в мартенситных сталях чаще всего имеют бинарное разделение на карбонитриды  $V(C,N)$  и  $Nb(C,N)$ . Карбонитриды  $Nb(C,N)$  не растворяются при температуре аустенизации, за счет чего обеспечивают наследственную мелкозернистость. Карбонитриды  $V(C,N)$  выделяются в процессе отпуска стали [5, 6, 13]. Размер карбонитридов после отпуска составляет около 5 – 20 нм [6]. Карбонитриды  $MX$  предотвращают миграцию большеугловых границ, как общего, так и специального типа при ползучести. Эти карбонитриды практически не коагулируют в процессе деформации [1].

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

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

Z-фаза образуется из карбонитридов обогащенных ванадием  $V(C,N)$  за счет диффузионных процессов, в результате которых из твердого раствора карбонитриды обогащаются хромом [14]. Высокое содержание в стали Cr, V,

Nb и N повышает вероятность образования данного типа частиц в мартенситных сталях[6].

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

Рис. 1.4 Кристаллическая структура Z – фазы.

В результате формирования Z – фазы происходит снижение характеристик ползучести стали[14].

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

Ползучесть – явление непрерывной деформации под действием постоянного напряжения.

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

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

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

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

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

Рис. 1.5 Основные виды ползучести.

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

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

Рис. 1.6 График зависимости скорости ползучести от времени.

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

Изменение скорости высокотемпературной ползучести на неустановившейся стадии подчиняется уравнению

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

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

Уменьшение  $n$  при переходе от логарифмической к неустановившейся высокотемпературной ползучести можно понять с позиции модели

истощения. Если процессы возврата успевают проходить более полно, то часть дислокаций после первой активации может стать способной к повторному перемещению, что вызовет дополнительную деформацию и прирост  $\dot{\epsilon}$ .

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

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

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

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

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

происходит легко, то ступеньки на краевых участках не могут двигаться консервативно и переползание так же является процессом определяющим скорость.

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

Установившаяся стадия рассматривается как равновесное состояние, подготовленное неустановившейся ползучестью.

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

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

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

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

где  $K_0$  – постоянная, определяемая уровнем напряжений;

$Q$  – энергия активации ползучести, также зависящая от уровня напряжения.

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

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

Где коэффициент  $n$  при разных температурах и напряжениях меняется от 1 до  $\sim 4$  [15].

Ползучесть, подчиняющаяся степенному закону, контролируется возвратом и только косвенно активируется температурой – через процесс,



который управляет возвратом, и главную роль в котором играет диффузия [16].

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

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

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

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

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

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

Существует несколько способов оценки длительной прочности мартенситных сталей, одним из них является метод Orr – Sherby – Dorn. Метод включает в себя построение кривых длительной прочности с помощью линейной экстраполяции  $\log t_r - 1/T$ , где  $t_r$  время до разрушения и  $T$  температура испытания, из которого мы ищем энергию активации  $Q$  (рис. 1.8а). Другими словами, кривая  $\log t_r - \log \sigma$ , построенная по данным измеренным при одной температуре  $T_1$  является кривой, сдвинутой на более длительный срок эксплуатации в соответствии с энергией активации  $Q$  (рис. 1.8б). Линейная экстраполяция основывается на предположении, что энергия активации не меняется в процессе ползучести при кратковременных и долговременных испытаниях.

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

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

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

Два из этих участков Н<sub>1</sub> и Н<sub>2</sub> имеют одинаковую энергию активации  $Q_H \sim 700 - 800$  кДж/моль, в то время, как участок L имеет энергию активации  $Q_L \sim 400 - 450$  кДж/моль.

Данные участки отображены на рис. 1.9, и являются характерными для мартенситных сталей содержащих порядка 9% Cr.

Рис. 1.9. Зависимость напряжения от времени до разрушения для 9%Cr стали [18].

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

## 1.5. Цели и задачи

Целью работы являлось исследование влияния ползучести и длительного старения на микроструктуру стали 10X9B2MФБР – российского

аналога стали Р92, а также на фазовый состав при различных температурах и приложенных напряжениях.

Задачи для достижения поставленной цели:

- 1) исследование микроструктуры стали 10Х9В2МФБР после нормализации с температуры 1050°С и отпуска при 780°С;
- 2) проведение испытания на длительную прочность при  $T = 650^{\circ}\text{C}$  и напряжении 80МПа;
- 3) проведение испытания на длительную прочность при температуре 600°С и напряжении 140МПа;
- 4) проведение длительного старения при температурах 600°С и 650°С;
- 5) исследование микроструктурных изменений в стали 10Х9В2МФБР после длительного старения при 600°С и 650°С.
- 6) исследование микроструктурных изменений в стали 10Х9В2МФБР после ползучести при 650°С под напряжением 80 МПа и при 600°С под напряжением 140 МПа в области однородного удлинения и в зоне образования шейки.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

### 2.1 Материал исследования и термическая обработка

Материалом в данной исследовательской работе являлась мартенситная сталь 10X9B2MФБР после термической обработки. Данная сталь является российским аналогом широко используемой стали P92 [19, 20]. Химический состав стали представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Химический состав стали 10X9B2MФБР (масс. %)

	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	B	N	Al	Ni
10X9B2MФБР (P92)	осн.	0,097	0,17	0,54	8,75	0,51	1,6	0,23	0,07	0,003	0,04	0,013	0,21

Горячекованный пруток квадратного сечения со стороной квадрата 13 мм был подвергнут стандартной термической обработке, состоящей из нормализации и отпуска. Нормализация для высокохромистых сталей является закалкой. Температура нагрева под закалку составляла 1050°C, охлаждение проводилось на воздухе. Температура отпуска составляла 780°C. Время отпуска составляло 3 часа. Охлаждение производилось на воздухе.

### 2.2 Методика проведения испытания на длительную прочность и ползучесть

Стандартные испытания на длительную прочность ползучесть при растяжении (ГОСТ 3248-60) проводят с целью определения предела длительной прочности и предела ползучести. Предел длительной прочности – наибольшее условное растягивающее напряжение, при котором происходит разрушение образца за определенное время. Предел ползучести – наибольшее условное растягивающее напряжение, при котором скорость или деформация

ползучести за определенное время достигает заданной величины. В случае высокотемпературной ползучести имеется в виду скорость на установившейся стадии.

Испытания на длительную прочность проводили до разрушения при температуре 600°C и номинальном напряжении 142 МПа с использованием машины рычажного типа АТС2330 на гладких круглых образцах диаметром 6 мм и длиной рабочей части 130 мм, изготовленных согласно стандарту ASTM139–00 по стандартной методике.

## 2.3 Методы подготовки образцов

### 2.3.1 Методика изготовления фольг

Вырезанные из образцов тонкие пластины утонялись на установке механического шлифования-полирования «LaboPol-5» фирмы «Struers» с использованием наждачной бумаге 320 до толщины 80-100мкм, после чего из них выбивались диски диаметром 3мм. Диски подвергались струйной полировке на установке «TenuPol-5» фирмы «Struers» с использованием электролита состава 10% хлорной кислоты в уксусной, при напряжении 25В и температуре 20°C, после чего образцы промывались в дистиллированной воде и высушивались на фильтровальной бумаге.

### 2.3.2 Методика изготовления реплик

На протравленную поверхность образца с помощью вакуумного поста «JeolJee-400» напылялась тонкая углеродная пленка. В качестве травителя использовали раствор 97%Н<sub>2</sub>О, 2%ННО<sub>3</sub>, 1%НF, образец выдерживали в травителе в течение 15 сек.

Образцы с нанесенной на них пленкой выдерживались под напряжением 2-5В в электролите состава 10% НСl в этиловом спирте в

течение 15-20 с (до отделения пленки от образца). Образец опускался под углом  $\approx 45^\circ$  в емкость с дистиллированной водой таким образом, чтобы углеродистая пленка оказалась на поверхности воды. После чего пленка помещалась на медную сеточку диаметром 3 мм и просушивалась на фильтровальной бумаге.

## 2.4 Методы исследования структуры

### 2.4.1 Электронно-микроскопический анализ.

Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEMJEOL-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

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

$$\bar{d}_i = \frac{l}{m}, \quad (2.1)$$

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

Удельный объем структурных составляющих рассчитывали по формуле:

$$\Sigma V = \frac{\Sigma L}{\Sigma L} \times 100 \%, \quad (2.2)$$

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

Плотность решеточных дислокаций оценивали по формуле:

$$\rho = \frac{N}{2F}, \quad (2.3)$$

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

## 2.4.2 Методика идентификации фаз.

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

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

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

$$d_i = \frac{R}{r_i}, \quad (2.4)$$

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

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

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

– для кубической решетки

$$\cos \phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)]^{1/2}}, \quad (2.5)$$

где  $h, k, l$  – индексы Миллера

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

### 2.4.3 Методика определения разориентировок

Определение разориентировки малоугловых границ проводилось методом анализа линий Кикучи.

Рис. 2.1 Схема расчета угла разориентировки с помощью Кикучи линий: а – реечная структура, б – микродифракция рейки А, в – микродифракция рейки В, г – наложение Кикучи-картин, полученных от реек А и В (отрезок АВ пропорционален углу разориентировки).

Рис. 2.1 иллюстрирует схему измерения угла разориентировки между двумя рейками А и В. От каждой выбранной рейки получали картину микродифракции с помощью техники сходящегося электронного пучка (рисунок 2.1 б, в), при этом на каждой фотопластинке с помощью указки фиксировалось положение центрального пятна. Картины микродифракции, полученные от соседних участков, накладывали до полного совпадения (рисунок 2.1 г). Измерив расстояние между центральными рефлексами АВ на общей Кикучи-карте, можно рассчитать угол разориентировки

$$\theta = 2 \arctg\left(\frac{d}{2L}\right), \quad (2.6)$$

где  $d$  – расстояние между центральными рефлексами,  $L$  – эффективная длина камеры микроскопа. Погрешность метода составляет порядка  $0,1^\circ$ .

## ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 3.1 Структура стали после нормализации и отпуска



Перед проведением испытания на ползучесть образцы стали 10X9B2MФБР были подвергнуты термической обработке, заключающейся в нормализации с 1050°C и отпуске при 780°C в течение 3 час с охлаждением на воздухе. Структура, полученная после термической обработки, представлена на рис. 3.1, параметры структуры просуммированы в таблице 3.1.

Рис. 3.1. Микроструктура стали 10X9B2MФБР после термической обработки

Таблица 3.1

Параметры структуры после термической обработки

Норм. 1050°C+ отпуск 780°C (3 ч.)	$\rho_{\perp} \times 10^{14}, \text{ м}^{-2}$	$h_{\text{реек}}, \text{ мкм}$	$d_{\text{субз.}}, \text{ мкм}$	$d(\text{M}_{23}\text{C}_6),$ нм	$d(\text{V}(\text{C},\text{N})),$ нм	$d(\text{Nb}(\text{CN})),$ нм
	2,50±1,00	0,46± 0,16	0,40 ±0,10	73±10	17±5	-

Полученная структура представляет собой смешанную структуру троостомартенсита с поперечным размером реек 0,46 мкм с субзеренной структурой со средним размером субзерна 0,40 мкм (таблица 3.1). Границы исходных аустенитных зерен (ИАЗ), блоков и мартенситных реек/субзерен декорированы специальными карбидами  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  со средним размером 73 нм (таблица 3.1 и рис. 3.2а и б).

Рис. 3.2. Частицы вторых фаз в стали 10X9B2MФБР после отпуска при температуре 780°C: а) частицы карбидов  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  на малоугловых границах, числа на рисунке означают разориентировку между соседними субзернами; б) частицы на фольге с дифракцией от  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  и матрицы; в) частица карбида  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  в темном поле; г) частица карбонитрида  $\text{V}(\text{C}, \text{N})$  в темном поле

Внутри реек были обнаружены мелкие частицы карбонитридов  $\text{MX}$ , где  $\text{M}$  –  $\text{V}$  и/или  $\text{Nb}$ ,  $\text{X}$  –  $\text{C}$  и/или  $\text{N}$ . Отметим, что мелкие частицы  $\text{MX}$  были обогащены ванадием и имели пластинчатую форму, частицы равномерно

распределены по объему матрицы. Средний размер карбонитридов МХ составил 17 нм. Карбонитридов Nb(C,N) обнаружено не было. Внутри рек наблюдается высокая плотность дислокаций  $2,50 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ .

Частицы карбидов  $M_{23}C_6$  препятствуют миграции границ ИАЗ, пакетов, блоков и рек и субзерен, что приводит к стабилизации структуры в процессе ползучести. Частицы карбонитридов М(C,N), располагающиеся в объеме рек, препятствуют перемещению дислокаций внутри рек, а также образованию дислокационных стенок, что также способствует стабилизации структуры в условиях ползучести.

### 3.2 Анализ равновесного фазового состава стали 10X9B2MФБР при температурах 600°C и 650°C

Влияние температур ползучести (600°C и 650°C) на фазовый состав стали 10X9B2MФБР было изучено с помощью программы Thermo-Calc с использованием базы данных TCFE7. Химический состав задавался в соответствии с таблицей 2.1. Выбранные фазы: ВСС, FCC,  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ , Lavesphase,  $M_6C$ , остальные фазы были заблокированы, в том числе и Z-фаза, поскольку в электронно-микроскопических исследованиях они не были обнаружены.

Было выяснено, что в равновесных условиях в исследуемой стали при температуре 600°C присутствуют фазы, химический состав которых представлен в таблице 3.2.

Из таблицы 3.2 видно, что при температуре 600°C присутствуют шесть фаз: легированная матрица, два типа карбидов  $M_{23}C_6$ , фаза Лавеса и карбонитриды V(C,N) и Nb(C,N).

В твердом растворе легированной матрицы растворено большое количество хрома: до 7,5%, остальные элементы находятся в интервале от 0,18 до 0,58%. Элементы, добавленные в сталь для карбонитридного упрочнения, полностью связаны в карбонитриды.

Таблица 3.2

Химический состав фаз (масс%) стали 10X9B2MФБР при температуре  
600°C

	BCC_A2#1 (матрица)	M23C6#1	M23C6#2	LAVES_PHASE_ C14#1	FCC_A1#2 V(C,N)	FCC_A1#1 Nb(C,N)
Fe	90	10,42	47,62	33,91	0,1	–
C	–	5,04	0,84	–	1,16	9,19
N	–	–	–	–	16,58	2,25
Si	0,18	–	–	–	–	–
Mn	0,56	0,11	0,18	0,11	–	–
Cr	7,50	61,32	47,12	5,41	0,21	1,14
Ni	0,22	0,01	0,03	0,02	–	–
Mo	0,18	14,67	–	5,15	0,01	–
W	0,58	5,54	–	55,08	–	0,01
V	0,18	2,8	–	–	74,10	1,52
Nb	–	–	–	0,31	7,84	85,89
B	–	–	4,22	–	–	–

Химический состав фаз, которые находятся в равновесном состоянии при температуре 650°C, представлен в таблице 3.3.

При обеих температурах наблюдается двухфазное разделение карбонитридов на (V и N)- и (Nb и C)-обогащенные частицы. Считается [Kluh], что именно данное разделение карбонитридов приводит к существенному повышению сопротивления ползучести за счет постепенной трансформации в Z-фазу

Также было обнаружено двухфазное разделение карбидов  $M_{23}C_6$  на частицы, которые не содержат в своем составе бора, и те, в состав которых входит его около 4%. Некоторые исследователи считают, что наличие в рассматриваемой стали бора замедляет процесс коагуляции выделений карбидов  $M_{23}C_6$  [источник]. На основании этого можно предположить, что

карбиды, включающие в свой состав бор, будут коагулировать с меньшей скоростью.

Таблица 3.3

Химический состав фаз (масс%) стали 10X9B2MФБР при температуре 650°C

	BCC_A2#1 (матрица)	M23C6#1	M23C6#2	LAVES_PHASE_ C14#1	FCC_A1#2 V(C,N)	FCC_A1#1 Nb(C,N)
Fe	90,14	13,57	50,81	34,52	0,12	0,01
C	–	4,96	1,07	–	1,66	9,11
N	–	–	–	–	16,19	2,53
Si	0,18	–	–	0,01	–	–
Mn	0,55	0,27	0,19	0,10	–	–
Cr	7,59	57,81	43,89	4,95	0,37	1,57
Ni	0,22	0,02	0,03	0,02	–	–
Mo	0,26	11,87	–	5,51	0,01	–
W	0,87	8,87	–	54,62	–	0,03
V	0,19	2,64	0,01	–	71,87	2,14
Nb	–	–	–	0,27	9,78	84,62
B	–	–	4,00	–	–	–

Из равновесного химического состава фаз видно, что фаза Лавеса при обеих температурах содержит в своем составе большое количество вольфрама, который добавляется в данную марку стали для понижения скорости диффузии, таким образом, зарождение и рост фазы Лавеса нежелателен, так как в результате матрица обедняется вольфрамом.

Программное обеспечение Thermo-Calc позволяет вычислить объемные доли всех имеющихся в стали фаз при заданных температурах. В таблице 3.4 представлены объемные доли частиц вторых фаз в стали 10X9B2MФБР при температурах 600°C и 650°C. Следует отметить, что объемные доли частиц карбида  $M_{23}C_6$  и карбонитридов  $M(C,N)$  при данных температурах приблизительно равны, при этом объемная доля частиц фазы Лавеса

уменьшается на 37% при повышении температуры на 50°C. Отметим, что при расчете объемной доли частиц карбонитридов и карбидов не предполагалось разделения фаз в зависимости от их химического состава, и рассчитывается их суммарная доля.

Таблица 3.4

Объемная доля частиц вторых фаз при температурах 600°C и 650°C

	600°C	650°C
$M_{23}C_6$	0,019174	0,018975
$Fe_2(W,Mo)$	0,01088	0,006909
$M(C,N)$	0,002711	0,002737

Уменьшение объемной доли частиц фазы Лавеса с увеличением температуры связано с большей растворимостью вольфрама в твердом растворе легированной матрицы. Так, при 600°C твердый раствор может содержать не более 0,58 масс% вольфрама, в то время как при 650°C 0,87 масс% вольфрама может раствориться в твердом растворе. Аналогичное происходит и с растворимостью молибдена в твердом растворе: повышение температуры с 600°C до 650°C приводит к увеличению растворимости молибдена в твердом растворе с 0,18 до 0,26 масс%.

### 3.3 Механическое поведение стали 10X9V2МФБР в процессе ползучести

Испытания на длительную прочность проводились по двум режимам: при температуре 600°C под напряжением 140МПа и температуре 650°C под напряжением 80МПа. Графики зависимости степени деформации от времени до разрушения

Из рис. 3.3 хорошо видно, что при двух разных режимах испытания зависимость степени деформации от времени эквивалентны, основным отличием является время наступления стадий ползучести. При обоих

режимах наблюдается отсутствие установившейся стадии ползучести, что является характерным для жаропрочных сталей мартенситного класса [источник]. для двух режимов представлены на рис. 3.3.

Рис. 3.3. Кривые зависимости степени деформации от времени до разрушения для стали 10X9B2MФБР при различных режимах ползучести

Для 600°C и напряжения 140МПа характерно, что неустановившаяся стадия протекает до ~5800 часов, следом сразу наступает стадия ускоренного роста, заканчивающаяся разрушением образца. Образец разрушился через 6876 часов.

При температуре 650°C и напряжения 80МПа неустановившаяся стадия ползучести заканчивается на отметке ~8000 часов, после наступает стадия ускоренного роста и следующее за ней разрушение. Время до разрушения составило 9273 часа.

С течением времени испытания наблюдается изменение скорости деформации, что хорошо отображено на рис. 3.4. При обоих режимах испытания наблюдается снижение скорости деформации на неустановившейся стадии, и следующий за ним стремительный рост скорости на стадии ускоренного роста.

Интересно, что при разных режимах испытания зависимость скорости деформации от степени деформации несколько различается, что хорошо видно на рис. 3.4б, в частности различия в изменении скорости деформации до 4%.

Рис. 3.4. Графики зависимости скорости деформации от времени (а) и от степени деформации(б)

При режиме испытания 650°C и напряжении 80МПа наблюдается более плавное снижение скорости деформации, чем при режиме 600°C и напряжении 140МПа. Минимальная скорость деформации, равная значению  $10^{-9} \text{ с}^{-1}$  для двух режимов, смещается в сторону больших степеней деформации с уменьшением температуры и увеличением напряжения режима ползучести с ~1% до ~4%. Напротив время достижения минимальной скорости деформации повышается с увеличением температуры и уменьшением приложенных напряжений.

#### 3.4 Микроструктура стали 10X9B2MФБР после длительного старения

Микроструктура, сформировавшаяся в результате длительного старения стали 10X9B2MФБР при температурах 600°C в течение 6876 час и 650°C в течение 9273 час, представлена на рис. 3.5 и 3.6.

Рис. 3.5. Микроструктура стали 10X9B2MФБР после длительного старения при 600°C в течение 6876 ч

Основные параметры структуры после старения, исследованные с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии, представлены в таблице 3.5.

На рис. 3.5 и 3.6 видно, что длительное старение при температурах 600°C и 650°C не привело к существенным изменениям морфологии структуры по сравнению с отпущенным состоянием. Размер субзерен после длительного старения не существенно отличается от исходного размера. Величина плотности дислокаций с учетом погрешности не изменилась по сравнению с отпущенным состоянием. Такие несущественные изменения в структуре свидетельствуют об устойчивости исследуемой стали к термическим воздействиям, иначе говоря, сталь 10X9B2MФБР является

термически стабильной при 600°C и 650°C.

Рис. 3.6. Микроструктура стали 10Х9В2МФБР после длительного старения при 650°C в течение 9273 ч

Такие несущественные изменения в структуре свидетельствуют об устойчивости исследуемой стали к термическим воздействиям, иначе говоря, сталь 10Х9В2МФБР является термически стабильной при 600°C и 650°C. Существенным изменением после длительного старения является выделение



фазы Лавеса и укрупнение частиц карбидов  $M_{23}C_6$  и карбонитридов  $MX$  (рис. 3.5 и 3.6 б).

Таблица 3.5

Параметры микроструктуры после длительного старения при температурах  $600^{\circ}C$  и при  $650^{\circ}C$

Температура старения	$600^{\circ}C$	$650^{\circ}C$
Время старения, ч	6876	9273
$h_{\text{рек}}, \text{ мкм}$	$0,514 \pm 0,07$	$0,446 \pm 0,09$
$D_{\text{субз}}, \text{ мкм}$	$0,503 \pm 0,08$	$0,416 \pm 0,10$
$\rho_{\perp} \times 10^{14}, \text{ м}^{-2}$	$2,40 \pm 0,49$	$1,9 \pm 0,50$
$d(M_{23}C_6), \text{ нм}$	$116 \pm 8$	$273 \pm 11$
$d(Fe_2(W,Mo)), \text{ нм}$	$213 \pm 29$	$671 \pm 34$
$d(V(C,N)), \text{ нм}$	$52 \pm 10$	$53 \pm 10$
$d(Nb(C,N)), \text{ нм}$	$24 \pm 3$	$236 \pm 20$

После длительного старения при  $600^{\circ}C$  в течение 6876 час были обнаружены частицы фазы Лавеса со средним размером 213 нм (табл. 3.5). Размер карбидов изменился несущественно с 73 нм после отпуска до 116 нм после длительного старения, в то время как карбонитриды  $V(C,N)$  укрупнились почти в 2 раза по сравнению с отпущенным состоянием. Были обнаружены мелкие частицы  $Nb(C,N)$  со средним размером 24 нм.

После длительного старения при  $650^{\circ}C$  в течение 9273 час наблюдаются очень крупные частицы фазы Лавеса с размером более 600 нм, что сопоставимо с размерами субзерен (табл. 3.5). Карбиды  $M_{23}C_6$  и карбонитриды  $V(C,N)$  укрупнились почти в 3 и 2 раза по сравнению с отпущенным состоянием.  $Nb(C,N)$  частицы были обнаружены в двух состояниях: крупные частицы с размером более 250 нм и мелкие частицы с размером около 50 нм. Предполагается, что крупные частицы остались нерастворенными в процессе выдержки под нормализацию, в то время как

мелкие частицы выделились либо в процессе отпуска (но не были обнаружены), либо в процессе ползучести.

### 3.5 Микроструктура стали 10X9B2MФБР поле испытания на длительную прочность при температуре 600°C и напряжении 140МПа

Для анализа микроструктурных изменений, происходящих в процессе ползучести, были выбраны две области с различной степенью пластической деформации: зона однородного удлинения со степенью деформации ~7% и шейка образца, где вследствие локализации деформации степень деформации достигает более 50% (рис. 3.7).

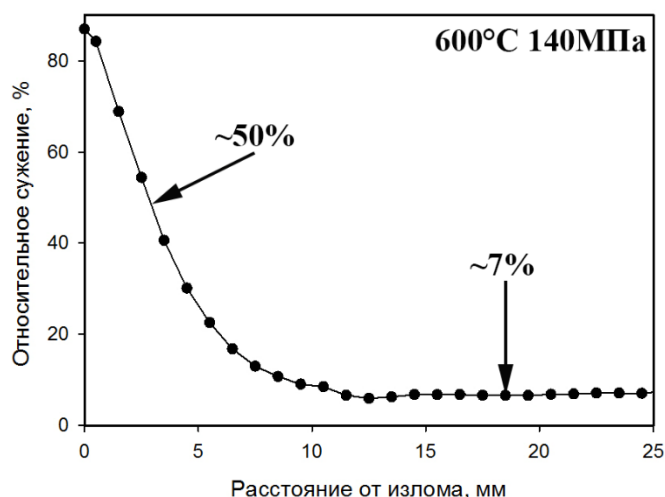


Рис. 3.7. График зависимости относительного сужения от расстояния от излома образца после испытания на длительную прочность стали 10X9B2MФБР при 600°C и напряжении 140МПа

За степень пластической деформации было принято относительное сужение. Необходимость анализа структурных изменений двух областей на деформированном образце заключается в выявлении зависимости изменений тонкой структуры, предшествующих разрушению образца.

Микроструктура стали 10X9B2MФБР сформировавшаяся в процессе испытания на длительную прочность в области однородной деформации и шейки представлена на рис. 3.8 и 3.9.

Рис. 3.8. Микроструктуры стали после ползучести в области равномерной деформации(600°С и 140 МПа):а – микроструктура, б,в – частиц вторых фаз

Параметры микроструктуры после испытания на длительную прочность при температуре 600°С и напряжении 140 МПа представлены в таблице 3.6.

Из рис. 3.8а и 3.9а видно, что в процессе ползучести сформировалась полностью субзеренная структура со средним размером субзерен 0,68 и 0,73 мкм в однородной части и в шейке, соответственно, хотя полигонизованная субзеренная структура в области шейки развита значительно, чем в области однородного удлинения, что связано с локализацией деформации в этой части.

Рис. 3.9.Микроструктура стали 10X9B2MФБР после ползучести (600°С и 140 МПа) в шейке образца: а – микроструктура, б,в – частицы вторых фаз

Наблюдается снижение плотности дислокаций в 2-2,5 раза в области шейки, в то время как в однородной части плотность дислокаций не меняется по сравнению с длительным старением при 600°С. Данные результаты согласуются с предположением о протекании полигонизационных процессов в процессе ползучести. В то время как динамическая рекристаллизация не развивается ни в однородной части, ни в шейке образца.

Таблица 3.6

Параметры микроструктуры стали 10X9B2MФБР после ползучести при температуре 600°C и напряжении 140МПа в однородной части и в шейке образца

	Однородная часть	Шейка
$\rho_{\perp} \times 10^{14}, \text{ м}^{-2}$	2,0±1	0,64±0,1
$D_{\text{субз}}, \text{ мкм}$	0,68±0,1	0,73±0,1
$d(\text{M}_{23}\text{C}_6), \text{ нм}$	170±15	170±15
$d(\text{Fe}_2(\text{W}, \text{Mo})), \text{ нм}$	220±20	200±20
$d(\text{V}(\text{C}, \text{N})), \text{ нм}$	69±10	68±10
$d(\text{Nb}(\text{C}, \text{N})), \text{ нм}$	65±10	100±20

Карбиды  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  и карбонитриды  $\text{VX}$  укрупнились после испытания на длительную прочность по сравнению с длительным старением с 116 нм до 170 нм и с 52 до 70 нм, соответственно, что свидетельствует о том, что пластическая деформация способствует значительному укрупнению частиц. Особенно сильно укрупнение, вызванное пластической деформацией, было обнаружено для карбонитридов  $\text{NbX}$ : с 24 нм после длительного старения до 65 и 100 нм в области однородного удлинения и в области шейки, соответственно. Напротив, укрупнение, вызванное пластической деформацией, частиц фазы Лавеса не было обнаружено. Размеры частиц карбидов  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , фазы Лавеса и карбонитридов  $\text{V}(\text{C}, \text{N})$  в области однородного удлинения (рис. 3.9) и в области шейки практически одинаковы, в то время как карбонитриды  $\text{NbX}$  немного крупнее в области шейки.

Химический состав частиц после испытаний на длительную прочность при 600°C и напряжении 140 МПа представлен в таблице 3.7.

При анализе химического состава частиц карбидов  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  в рабочей части и в шейке образца было выявлено, что в состав частиц входит около 65-67% Cr, что можно считать близким к равновесному содержанию при данной температуре для частиц карбида  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , не содержащих в своем составе бора (таблица 3.2). Стоит отметить, что содержание железа в частицах

в 2,5-3 раза превышает равновесное при этой температуре в обеих частях образца. Содержание молибдена и вольфрама в рабочей части образца гораздо ниже равновесного значения в соответствии с таблицей 3.2, однако в шейке образца содержание вольфрама стремится к равновесному значению. Также следует отметить, что содержание ванадия в карбидах  $M_{23}C_6$  ниже равновесного значения в обеих частях образца (таблица 3.2).

Таблица 3.7

Химический состав частиц (масс.%) вторых фаз стали 10X9B2MФБР после испытания на длительную прочность при температуре 600°C и напряжении 140МПа в однородной части и в шейке образца

	V	Cr	Fe	Nb	Mo	W
Рабочая часть образца						
$M_{23}C_6$	1,00	65,79	27,82	0,27	4,78	0,34
$Fe_2(W,Mo)$	0,80	14,41	40,60	0,34	11,86	31,98
V(C,N)	62,77	18,34	3,65	12,48	2,77	–
Nb(C,N)	5,56	6,35	2,90	84,13	1,06	–
Шейка образца						
$M_{23}C_6$	0,33	67,16	25,65	0,07	3,31	3,48
$Fe_2(W,Mo)$	–	10,83	40,10	–	13,44	35,63
V(C,N)	70,80	15,70	–	13,50	–	–
Nb(C,N)	5,40	4,41	0,30	88,93	0,96	–

Химический состав частиц фазы Лавеса в области равномерной деформации и шейке образца имеет незначительные различия. При сравнении экспериментального состава частиц с теоретически рассчитанным составом было выявлено, что в химическом составе частиц фазы Лавеса содержание вольфрама ниже предсказанного (32-35% против 55% в таблице 3.2), а содержание хрома выше предсказанного значения.

Поскольку частицы карбидов  $M_{23}C_6$  и фазы Лавеса содержат пониженное количество вольфрама и молибдена по сравнению с равновесным

значением, то можно сделать вывод, что после испытания на ползучесть в матрице сохраняется повышенное количество вольфрама и молибдена, что свидетельствует о том, что термодинамическое равновесие в твердом растворе матрицы не достигается.

Было обнаружено повышенное содержание хрома (15 и 18%) в частицах карбонитрида V(C,N) как в рабочей части, так и в шейке образца. Также было замечено, что частицы содержат повышенное содержание ниобия (12 и 13,5%) напротив 7,8%, которое должно содержаться в равновесных условиях (таблица 3.2) при температуре 600°C.

После испытания на длительную прочность при температуре 600°C и напряжении 140 МПа частицы карбонитридов Nb(C,N) не имеют особых различий в химическом составе в разных частях образца, содержание ниобия достигает 88%, что близко к равновесному, равному 86%, основным отличием от равновесного состава является наличие 5-6% ванадия, в то время, как его равновесное содержание ограничивается 1,5% (таблица 3.2).

### 3.6 Микроструктура стали 10X9B2MФБР поле испытания на длительную прочность при температуре 650°C и напряжении 80МПа

При анализе микроструктурных изменений после испытания на длительную прочность при температуре 650°C и напряжении 80МПа были выбраны две области, подвергшиеся деформации до разных степеней (рис. 3.10). Из рис. 3.10 видно, что в рабочей части образца пластическая деформация составила 8,5%, в то время как в зоне исследуемой в районе шейки составляла 46%.

Необходимость выбора двух областей образца, подвергнутых деформации до разных степеней заключается в предположении о разных микроструктурных изменениях, происходящих в структуре образца в процессе ползучести в зависимости от степени деформации.

Микроструктурные изменения, предшествующие разрушению образца, имеют ключевое значение в анализе поведения материала в процессе испытания на длительную прочность.

Рис. 3.10. График зависимости относительного сужения от расстояния от излома образца стали 10X9B2MФБР после испытания на длительную прочность при 650°C и напряжении 80МПа

Структура стали, сформировавшаяся в процессе испытания при температуре 650°C и напряжении 80МПа в области равномерной деформации и в зоне шейки, представлены на рис. 3.11 и рис. 3.12. Параметры структуры, полученные в области равномерной деформации и в зоне шейки, представлены в таблице 3.8.

На рис. 3.11 хорошо различима субзеренная структура, при этом размер субзерен составляет 0,6 мкм. Наблюдается снижение плотности дислокаций до уровня  $1,10 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  по сравнению с отпущенным состоянием, во время которого плотность дислокаций составляла  $2,50 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . По сравнению с рабочей частью образца, в зоне образования шейки наблюдается гораздо более развитая субзеренная структура, в которой средний размер субзерен достигает 1,3 мкм, что хорошо видно на рис. 3.12.

В результате исследования структуры после испытания на длительную прочность были обнаружены частицы таких фаз, как карбид  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , фаза Лавеса и карбонитриды  $\text{V}(\text{C},\text{N})$  и  $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ .

Было обнаружено, что пластическая деформация не вызывает дополнительного укрупнения карбидов  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  и частиц фазы Лавеса ни в области равномерной деформации, ни в области шейки. Размер карбидов  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  и частиц фазы Лавеса после испытания на длительную прочность и после длительного старения остается одинаковым.

Напротив, карбонитриды  $\text{V}(\text{C},\text{N})$  заметно укрупнились по сравнению с длительным старением с 53 нм до 80-90 нм. Были обнаружены достаточно

крупные частицы карбонитрида Nb(C,N), размеры которых составляют 178 нм и 161 нм в области равномерной деформации и в области образования шейки. При этом после длительного старения также были обнаружены довольно крупные частицы NbX. Из-за крупного размера данные частицы можно отнести к первичным частицам, которые выделились во время разливки стали.

Рис. 3.11 Микроструктура стали после ползучести (650°C и 80МПа) в области равномерной деформации: а – субзеренная структура, б – частицы вторых фаз

Рис. 3.12. Микроструктура стали после ползучести (650°C и 80МПа) в зоне образования шейки: а – субзеренная структура, б – частицы вторых фаз

Таблица 3.8

Параметры микроструктуры стали 10X9B2MФБР после ползучести при температуре 650°C и напряжении 80МПа в однородной части и в шейке образца

	Однородная часть	Шейка
$\rho_{\perp} \times 10^{14}, \text{ м}^{-2}$	1,10±1	0,43±0,1
$D_{\text{субз}}, \text{ мкм}$	0,6±0,1	1,3±0,1
$d(\text{M}_{23}\text{C}_6), \text{ нм}$	274±15	304±15
$d(\text{Fe}_2(\text{W}, \text{Mo})), \text{ нм}$	524±20	704±20
$d(\text{V}(\text{C}, \text{N})), \text{ нм}$	90±8	77±10



d(Nb(C,N)), нм	178±10	161±20
----------------	--------	--------

Химический состав частиц после испытаний на длительную прочность при 650°C и напряжении 80 МПа представлен в таблице 3.9.

Таблица 3.9

Химический состав частиц (масс.%) вторых фаз стали 10X9B2MФБР после испытания на длительную прочность при температуре 650°C и напряжении 80МПа в однородной части и в шейке образца

	V	Cr	Fe	Nb	Mo	W
Рабочая часть образца						
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	2,53	67,12	21,27	1,03	6,60	1,46
Fe <sub>2</sub> (W,Mo)	–	6,39	23,57	–	11,73	58,32
V(C,N)	55,37	17,15	4,53	22,96	–	–
Nb(C,N)	3,78	3,75	0,89	91,58	–	–
Шейка образца						
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	3,36	66,37	22,03	–	8,24	–
Fe <sub>2</sub> (W,Mo)	–	9,71	21,65	–	11,55	57,092
V(C,N)	51,15	16,33	–	32,52	–	–
Nb(C,N)	5,55	–	–	94,45	–	–

Из таблицы 3.9 видно, что химический состав частиц карбидов M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> после испытания на длительную прочность при температуре 650°C и напряжении 80 МПа в рабочей части и в шейке образца различается незначительно. Основным элементом является хром, его содержание достигает 66-67%, также в составе содержится около 21% железа, около 6-9% молибдена и 3% ванадия. Однако в частицах, обнаруженных в рабочей части образца, дополнительно содержится около 1% ниобия и 1,5% вольфрама, в то время как в шейке образца этих элементов в составе частиц нет. По сравнению с равновесным составом при температуре 650°C, рассчитанным с

помощью программы Thermo-Calc, отметим следующее: содержание железа в частицах превышает равновесное почти в два раза, в то время как содержание Mo и W ниже равновесного. Равновесное содержание W в  $M_{23}C_6$  8,8% (таблица 3.3), хотя в рабочей части его содержится около 1,5%, а в шейке образца его не было обнаружено вовсе. Стоит отметить, что содержание молибдена в частицах  $M_{23}C_6$  в шейке образца 8,8% близко к равновесному значению 11,9% (таблица 3.3).

Из таблицы 3.9 видно, что химический состав частиц фазы Лавеса в рабочей части и в шейке практически одинаков, несущественные различия заключаются в содержании хрома. В частицах фазы Лавеса в обеих зонах образца содержится около 57% W, 11,6% Mo и 22% Fe. Стоит отметить, что по сравнению с равновесным состоянием при данной температуре, экспериментальный химический состав фазы Лавеса в обеих частях образца содержит пониженное содержание Fe и повышенное содержание Mo. Поскольку частицы фазы Лавеса содержат в своем составе содержание W и Mo, близкое к равновесному, можно сказать, что содержание вольфрама и молибдена в твердом растворе матрицы близкое к равновесному.

При сравнении химических составов карбонитридов  $V(C,N)$  было выявлено, что химический состав этих частиц значительно отличается в рабочей части и шейке образца, содержанием ниобия и железа. Содержание ниобия составляет 23% и 33% в рабочей части и в шейке образца, соответственно. В рабочей части, в отличие от шейки, частицы  $V(C,N)$  содержат 4,5% Fe. Важно заметить, что в равновесных условиях в состав может входить только 0,4% хрома, однако в экспериментальных данных его содержание достигает 16% (таблица 3.3). Содержание ниобия также намного превышает равновесное значение (таблица 3.3).

Частицы карбонитридов  $Nb(C,N)$  имеют схожий химический состав в рабочей части и шейке образца. Основные отличия заключаются в наличии 4% Cr и около 1% Fe в частицах, обнаруженных в рабочей части. Было

замечено, что в карбонитридах Nb(C,N) после ползучести содержится в два раза больше ванадия, чем в равновесных условиях (таблица 3.3).

## ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 4.1 Влияние температуры длительного старения на кинетику роста частиц вторых фаз

При анализе текущих размеров частиц в мартенситной стали 10X9B2MФБР после длительного старения при температурах 600°C в течение 6876 часов и 650°C в течение 9273 часов было обнаружено, что по сравнению с отпущенным состоянием материала происходит выделение частиц фазы Лавеса и укрупнение карбидов  $M_{23}C_6$  и карбонитридов МХ.

Увеличение размеров частиц происходит по механизму Оствальдовского созревания (Ostwaldreping) [23]. Данный механизм заключается в том, что даже когда движущая сила образования новой фазы из матрицы исчерпана, частицы при данных условиях не могут находиться в термодинамическом равновесии, в результате чего система может уменьшить свободную энергию Гиббса системы за счет уменьшения общей площади поверхности раздела между частицами и матрицей [23]. При этом уменьшение общей площади поверхности происходит в результате процесса, при котором крупные частицы растут за счет частиц меньшего размера.

Укрупнение частиц по механизму Оствальдовского созревания описывается уравнением вида:

$$d^3 - d_0^3 = K_d(t - t_0), \quad (4.1)$$

где  $d$  и  $d_0$ [м] – средние размеры частиц во время  $t$  и  $t_0$ [с] соответственно,  $K_d$ [м<sup>3</sup>/с] – скорость укрупнения частиц [23].

При расчете скорости укрупнения частиц время  $t_0$  было принято за 0, а за размеры  $d_0$  были приняты размеры частиц после термической обработки.

Скорости укрупнения частиц вторых фаз в процессе длительного старения при температурах 600°C и 650°C представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Скорости укрупнения частиц вторых фаз при длительном старении стали  
10X9B2MФБР при температурах 600°C и 650°C

Температура старения	$K_d, 10^{-28} \text{ м}^3/\text{с}$		
	$M_{23}C_6$	$Fe_2(W,Mo)$	$V(C,N)$
600°C	0,473	3,903	0,055
650°C	5,978	90,499	0,043

Из полученных данных можно сделать вывод, что повышение температуры старения с 600°C до 650°C приводит к увеличению скорости коагуляции частиц фазы Лавеса в 30 раз. Это можно объяснить, связав малую объемную долю частиц при температуре 650°C (таблица 3.4) и большой размер частиц (таблица 3.5).

Увеличение температуры в меньшей степени оказывает влияние на рост частиц карбидов  $M_{23}C_6$ , в данном случае наблюдается увеличение скорости укрупнения в 12,5 раз, что связано с увеличением скорости диффузии Cr и Fe по границам зерен и по дислокациям.

С другой стороны, повышение температуры старения на 50°C не влияет на скорость коагуляции частиц карбонитридов  $V(C,N)$ , карбонитриды  $V(C,N)$  практически не коагулируют с течением времени в температурном интервале 600-650°C.

Таким образом, увеличение температуры длительного старения сильно влияет на характер выделения частиц фазы Лавеса и карбидов  $M_{23}C_6$ .

#### 4.2 Влияние ползучести на фазовый состав исследуемой стали

Полученные данные показывают, что испытания на длительную прочность способствуют существенным микроструктурным изменениям, что приводит к разупрочнению стали.

Выделение частиц фазы Лавеса происходит при длительных выдержках при повышенных температурах [15]. Частицы фазы Лавеса, декорирующие различные границы, образуются из сегрегаций вольфрама и молибдена, которые скапливаются по границам ИАЗ и реек в процессе отпуска за счет повышения диффузионной активности атомов W и Mo [22]. Фаза Лавеса «забирает» из твердого раствора такие элементы, как W и Mo, которые замедляют скорость всех диффузионно-контролируемых процессов [16]. В результате образования частиц фазы Лавеса происходит снижение твердо-растворного упрочнения.

При сравнении равновесных рассчитанных в программе Thermo-Calc и экспериментальных химических составов частиц, обогащенных вольфрамом, можно сделать вывод о том, что в процессе ползучести при 600°C/140 МПа содержание вольфрама и молибдена в твердом растворе не достигает равновесного содержания, в то время как в условиях ползучести 650°C и 80 МПа достигается.

В процессе испытания происходит укрупнение всех имеющихся после термической обработки типов частиц. Процесс их укрупнения заключается в росте крупных частиц за счет растворения мелких частиц [17]. Вероятнее всего, быстрая коагуляция частиц  $M_{23}C_6$  связана с активацией трубочной и зернограничной диффузией углерода и хрома по дислокациям у реечных границ [14]. Укрупнение частиц, расположенных по границам, уменьшает тормозящие миграцию границ силы, так как происходит увеличение размера частиц и уменьшение их объемной доли. В результате снижения тормозящих сил облегчается миграция границ и появляется возможность их миграции [19].

#### 4.3 Движущие и тормозящие силы динамической полигонизации

Снижение сопротивляемости ползучести данного класса сталей связано с развитием динамической полигонизации в процессе ползучести. Известно,

что возможность протекания динамической полигонизации зависит от величин движущих и тормозящих сил [25].

Одной из движущих сил динамической полигонизации является накопленная энергия деформации, которая определяется плотностью дислокаций. В данном случае накопленная энергия деформации определяется плотностью дислокаций, образовавшейся в результате мартенситного превращения. В результате динамической полигонизации, протекающей в процессе ползучести в стали, происходят значительные изменения микроструктуры. Обычно динамическая полигонизация приводит к понижению плотности решеточных дислокаций за счет их захвата мигрирующими малоугловыми границами [20], а также частичной аннигиляции в процессе возврата. Однако, из-за сложности измерения локальной плотности дислокаций вокруг растущего субзерна и внутри него, и предполагая, что уход дислокаций происходит равномерно по объему материала, расчет движущей силы  $P_1$  затруднителен, и данная сила не учитывалась при дальнейших расчетах.

Другой движущей силой является энергия границ зерен/субзерен и определяется выражением:

$$P_2 = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2\gamma}{\alpha D}, \quad (4.2)$$

где  $r$  радиус кривизны границы субзерна [мкм] который пропорционален размеру субзерна  $D$  [мкм],  $\gamma$  – поверхностная энергия [Дж/см<sup>2</sup>],  $\alpha$  – постоянная, была принята равной 4.

Тормозящую миграцию границ силу, или силу Зинера, можно рассчитать из расчета того, что она вызвана гомогенно расположенными частицами  $M_{23}C_6$ ,  $M(C,N)$  и фазы Лавеса по формуле:

$$P_z = 3\gamma \frac{F_v}{d}, \quad (4.3)$$

где  $\gamma$  – поверхностная энергия [Дж/см<sup>2</sup>],  $F_v$  – объемная доля частиц вторых фаз,  $d$  – средний размер частиц [м]. Движущие и тормозящие силы

полигонизации действующие в процессе ползучести представлены в таблице 4.2

Таблица 4.2

Движущие и тормозящие силы динамической полигонизации в процессе ползучести при температуре 600°C и напряжении 140МПа

	P <sub>2</sub> , МПа	P <sub>z</sub> (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ), МПа	P <sub>z</sub> (Fe <sub>2</sub> (W,Mo)), МПа	P <sub>z</sub> (V(C,N), МПа	P <sub>z</sub> (сумм), МПа
Рабочая часть	0,1125	0,0518	0,0228	0,0180	0,0923
Шейка	0,1047	0,0518	0,0249	0,0183	0,0947

При анализе тормозящих сил от различных типов частиц было выявлено, что наибольший вклад в торможение границ оказывают карбиды M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, при этом в области равномерной деформации и области образования шейки тормозящая сила от этого типа частиц приблизительно одинакова. Вклад в суммарную силу Зинера от фазы Лавеса и частиц карбонитрида V(C,N) на 2,5 порядка ниже.

Приравнивая (4.2) и (4.3), можно определить максимальный размер субзерен, который может быть достигнут в процессе ползучести:

$$D = 2/[3\alpha \sum(F_{vi}/d_i)], \quad (4.4)$$

где  $F_{vi}$  и  $d_i$  – объемные доли и размеры частиц M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, фазы Лавеса и M(C,N) [26]. Равновесные объемные доли фаз были рассчитаны в программе Thermo-Calc (таблица 3.4). Коэффициент пропорциональности  $\alpha$  был принят равным 4. Рассчитанные по формуле 4.4 равновесные размеры субзерен D и реальные значения, измеренные после испытания, представлены в таблице 4.3.

Существует также несколько эмпирических формул позволяющих оценить размер субзерна при задании определенных условий.



Рассчитанные и экспериментальные размеры субзерен в стали  
10X9B2MФБР после ползучести при 600°C и 140МПа

	$D_{\text{эксп}}$ , мкм	$D_{P_2=P_z}$ , мкм (по ф-ле 4.4)	$D_{\infty}$ , мкм (по ф-ле 4.5)	$D$ , мкм (по ф-ле 4.6)
Рабочая часть	0,68	0,87	0,99	0,60
Область шейки	0,73	0,74	0,71	0,70

Некоторые исследователи связывают размер субзерен со степенью пластической деформации и прикладываемого напряжения при бесконечном времени испытания. Данная зависимость описывается выражением:

$$D_{\infty} = 10Gb / [\sigma(1 + \varepsilon)], \quad (4.5)$$

где  $G$  – модуль сдвига [МПа],  $b$  – вектор Бюргерса [м],  $\sigma$  – приложенное напряжение [МПа],  $\varepsilon$  – накопленная степень деформации [27].

Более точно равновесный размер субзерен можно рассчитать, учитывая помимо степени деформации и прикладываемого напряжения еще и исходные параметры структуры до испытания на ползучесть с помощью выражения:

$$\text{Log}D = \text{log}D_{\infty} + \text{log} \left( \frac{D_0}{D_{\infty}} \right) \exp \left[ -\frac{\varepsilon}{k(\sigma)} \right], \quad (4.6)$$

где  $D_0$  – размер субзерен до испытания [м],  $D_{\infty}$  – рассчитывается из выражения 4.5,  $\varepsilon$  – накопленная степень деформации,  $k(\sigma)$  – постоянная роста, равная 0,12 [28].

Размеры субзерен, рассчитанные по формулам 4.5 и 4.6 представлены в таблице 4.3

В области шейки реальные значения размеров субзерен (0,73 мкм) хорошо коррелируют с теоретически рассчитанными значениями (0,74, 0,71 и

0,7 мкм), что говорит о том, что в процессе ползучести при 600°C в области шейки формируется равновесная субзеренная структура, размер которой определяется одновременно и балансом между тормозящими и движущими силами, и степенью деформации и внешним напряжением. Однако, в рабочей части измеренный размер субзерен 0,68 мкм значительно отличается от рассчитанного (0,87 мкм), зависящего от равенства тормозящих и движущих сил, а также от равновесного размера, зависящего от степени деформации и приложенного напряжения. С другой стороны, экспериментальный размер субзерен имеет хорошую корреляцию с расчетом, учитывающим начальный размер субзерен, что говорит о том, что равновесный размер субзерен определяется степенью деформации и напряжением, а не балансом между движущими и тормозящими силами.

В соответствие с выражениями 4.2 и 4.3 были рассчитаны движущая сила  $P_2$  и тормозящая сила Зинера  $P_z$  от всех типов частиц для стали после испытания на длительную прочность при температуре 650°C и напряжении 80МПа, рассчитанные параметры представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4

Движущие и тормозящие силы динамической полигонизации в процессе ползучести при температуре 650°C и напряжении 80МПа

	$P_2$ , МПа	$P_z(M_{23}C_6)$ , МПа	$P_z(Fe_2(W,Mo))$ , МПа	$P_z(V(C,N))$ , МПа	$P_z(сумм)$ , МПа
Рабочая часть	0,1275	0,0317	0,0061	0,0140	0,0516
Шейка	0,0588	0,0286	0,0045	0,0163	0,0492

При сопоставлении величин движущей силы  $P_2$  и тормозящей суммарной силы  $P_z$ , было замечено, что в рабочей части образца движущая сила в два раза превышает тормозящую, из чего можно заключить, что в рабочей части образца на момент окончания испытания динамическая полигонизация не была завершена. Другая ситуация наблюдается в шейке

образца, где величины движущей и тормозящей сил приблизительно равны, что свидетельствует об окончании процесса динамической полигонизации.

Относительно тормозящих сил Зинера от различных типов выделений было выявлено, что наибольшей тормозящей силой обладают частицы карбидов  $M_{23}C_6$ . Фаза Лавеса обеспечивает минимальную силу Зинера за счет своего большого размера (таблица 3.7) и малой объемной доли (таблица 3.4).

Для более точного исследования микроструктурных изменений в стали 10X9B2MФБР после испытания на длительную прочность (650°C и 80МПа) помимо измерения реальных параметров структуры были рассчитаны равновесные значения, зависящие от соотношения сил  $P_2$  и  $P_z$  в соответствии с выражением 4.4 и зависящие от прикладываемого напряжения и степени пластической деформации по формулам 4.5 и 4.6. Реальные и равновесные параметры структуры отображены в таблице 4.5

Таблица 4.5

Рассчитанные и реальные параметры структуры стали 10X9B2MФБР  
после ползучести при 650°C и 80МПа

	$D_{\text{эксп}}$ , мкм	$D_{P_2=P_z}$ , мкм (по ф-ле 4.4)	$D_{\infty}$ , мкм (по ф-ле 4.5)	$D$ , мкм (по ф-ле 4.6)
Рабочая часть	0,60	0,74	1,72	0,84
Область шейки	1,30	1,54	1,28	1,25

При анализе реальных и рассчитанных изменений микроструктуры в шейке образца можно заключить, что в данной области деформации достигается равновесный размер, зависящий от степени деформации и прикладываемого напряжения, стоит отметить, что добавление в расчеты такого параметра, как начальный размер субзерна незначительно влияет на конечную величину.

Из таблицы 4.5 видно, что в рабочей части не достигается ни один из равновесных размеров субзерен, ни зависящий от равенства движущих и тормозящих сил, ни зависящий от степени деформации и прикладываемого напряжения, но стоит отметить, что наиболее близкое значение к реальной величине имеет размер субзерен зависящий от равенства сил  $P_1$  и  $P_z$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1) В результате проведения отпуска при  $780^{\circ}\text{C}$  структура стали 10X9B2MФБР представляет собой смешанную структуру троостомартенсита с субзеренной со следующими параметрами структуры: размер рек  $0,46$  мкм, размер субзерен  $0,40$  мкм, размер карбидов  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  составил  $73$  нм, карбонитридов  $\text{V}(\text{C},\text{N})$   $17$  нм.
- 2) Было установлено, что сталь 10X9B2MФБР является термически стабильной на основании испытаний на длительное старение при  $600^{\circ}\text{C}$  в течение  $6876$  часов и при  $650^{\circ}\text{C}$  в течение  $9273$  часов. Размеры рек и субзерен меняются незначительно после длительного старения.
- 3) Повышение температуры старения с  $600^{\circ}\text{C}$  до  $650^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению скорости коагуляции карбидов  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  в  $12,5$  раз и частиц фазы Лавеса в  $30$  раз. Большая скорость коагуляции части фазы Лавеса связана с малой объемной долей при  $650^{\circ}\text{C}$ . Однако, температура не влияет на скорость коагуляции частиц  $\text{V}(\text{C},\text{N})$ , скорость составляет  $0,05 \times 10^{-28} \text{ м}^3/\text{с}$ .
- 4) После проведения испытаний на длительную прочность при  $600^{\circ}\text{C}$  и  $140$  МПа и при  $650^{\circ}\text{C}$  и  $80$  МПа было обнаружено, что образуется  $100\%$  субзеренная структура в результате протекания процессов возврата и полигонизации.
- 5) После проведения испытаний на длительную прочность при  $600^{\circ}\text{C}$  и  $140$  МПа в рабочей части образца достигается равновесный размер субзерен, зависящий от прикладываемых напряжений, степени деформации и начальных размеров субзерен, и он составляет  $0,60$  мкм. В шейке образца размер субзерен соответствует равновесному размеру, зависящему от баланса тормозящих и движущих сил и от прикладываемого напряжения, деформации и начальных размеров субзерен и составляет  $0,70$  мкм.

- 6) После проведения испытаний на длительную прочность при 650°C и 80 МПа в рабочей части образца не достигается равновесного размера субзерна, в то время как в шейке образца достигается равновесный размер субзерна, зависящий от прикладываемого напряжения и степени деформации, и он составляет 1,30 мкм.
- 7) Пластическая деформация при 650°C не оказывает влияния на укрупнение частиц  $M_{23}C_6$ , поскольку размер частиц после длительного старения и после испытания на длительную прочность практически одинаковый и составляет 270-300 нм. Напротив, при 600°C, пластическая деформация сильно влияет на рост частиц, что приводит к увеличению их среднего размера до 170 нм, при этом величина пластической деформации не играет существенной роли, поскольку размер частиц в области равномерной деформации и в области шейки остается одинаковым.
- 8) Пластическая деформация не влияет на рост частиц фазы Лавеса ни при 600°C, ни при 650°C. Размер частиц фазы Лавеса одинаковый после длительного старения и после испытаний на длительную прочность и составляет 200-220 нм и 600-700 нм при режимах ползучести 600°C, 140 МПа и 650°C, 80 МПа, соответственно.
- 9) Пластическая деформация ускоряет рост карбонитридов VXc 50 нм до 70-90 нм, при этом повышение температуры с 600°C до 650°C не оказывает негативного влияния на рост этих частиц.
- 10) Наибольшие тормозящие силы, вызывающие сопротивление миграции границ субзерен, обеспечивают частицы карбида  $M_{23}C_6$ , которые при ползучести 600°C и 140 МПа составляют 0,05 МПа, а при 650°C и 80 МПа равны 0,03 МПа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ