

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

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ СТАЛИ
ТИПА 10X11K3B3DMФБРА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
очной формы обучения,
группы 07001748
Шокишаловой Алтынай Маликқызы

Научный руководитель
д. ф.-м. н., Беяков А.Н.

БЕЛГОРОД 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	7
1.1 Хромистые стали мартенситного класса.....	7
1.2 Принципы легирования сталей.....	9
1.3 Термическая обработка	10
1.4 Влияние химических элементов.....	15
1.5 Структура и свойства высокохромистых сталей.....	21
1.6 Фазовый состав высокохромистых сталей.....	24
1.7 Перспективы развития жаропрочных сталей.....	28
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	31
2.1 Материал исследования	31
2.2 Методики подготовки образцов	32
2.3 Методика дифференциальной сканирующей калориметрии	32
2.4 Методика испытания на твердость.....	33
2.5 Методика испытания на ударную вязкость.....	34
2.6 Методика испытания на одноосное растяжение.....	35
2.7 Подготовка образцов для исследования просвечивающей электронной микроскопии (фольг и реплик)	36
2.8 Электронно-микроскопический анализ	37
2.9 Метод математического моделирования	38
2.10 Техника безопасности при работе с химическими веществами и электроприборами.....	39
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .	44
3.1 Результаты математического моделирования фазового состава	44
3.2 Положение точек фазовых переходов.....	47
3.3 Влияние температуры нормализации на структуру исследуемой стали...	49
3.4 Кратковременные механические свойства исследуемой стали	51

3.5 Фрактографические исследования после испытания на ударную вязкость	57
3.6 Структура после нормализации и отпуска при 750°C.....	60
3.7 Структура после нормализации и отпуска при 770°C.....	67
3.8 Структура после нормализации и отпуска при 800°C.....	72
3.9 Связь между структурой и механическими свойствами при различных режимах термообработок	77
3.10 Анализ экономической целесообразности проведения работ	79
ВЫВОДЫ	81
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	83

ВВЕДЕНИЕ

Угольные паровые электростанции производят около 40% мирового электричества. Ожидается, что их использование будет расти в течение ближайших 30 лет в связи с ростом глобального спроса на электроэнергию. Работающие на угле электростанции являются интенсивными источниками глобальных выбросов CO₂. Любое улучшение эффективности работы угольных электростанций имеет большое влияние на условия окружающей среды в мире [1-3]. КПД угольных паровых электростанций в значительной степени контролируется достигаемой температурой и давлением, которые ограничены свойствами конструкционных материалов [4,5]. Потенциальными материалами для изготовления основных компонентов котлов и турбин в энергоблоках являются мартенситные 9-12% Cr стали [6,7]. Стали мартенситного класса обладают определенным набором свойств, обеспечивающих их работоспособность при высоких температурах под давлением: высокое сопротивление ползучести, устойчивость к термической усталости, стойкость к окислению, а также низкую стоимость и хорошую технологичность [8-10]. Использование данного класса сталей позволит осуществить переход на новые суперсверхкритические параметры пара (температура 620-630°C, давление 30 МПа.), что приведет к увеличению КПД угольных электростанций с 30 до 44-47% и снижению удельных выбросов CO₂ в атмосферу примерно на 30% [11].

В настоящее время исследования по повышению сопротивления ползучести 9-12% Cr мартенситных сталей при рабочих температурах 650°C показали важность учета микроструктурных изменений при ползучести, например, укрупнение карбонитридов и интерметаллических соединений, а также укрупнение субзерен [12,13]. Стали с содержанием хрома 9-10%, дополнительно легированные V, Nb и N для образования мелких карбонитридов MX, демонстрируют высокие значения долговременной

ползучести до 100,000 часов при температуре 600°C [14,15]. Однако, 9-10% Cr стали имеют ограниченную стойкость к окислению, и с целью повышения рабочей температуры пара выше 600°C, более высокое содержание Cr до 11-12% является обязательным фактором для повышения стойкости к окислению [16]. Однако, 11-12% Cr стали демонстрируют более низкие значения долговременной ползучести, что связано с выделением Z-фазы (Cr(V,Nb)N нитриды), которая растворяет мелкодисперсные нитриды MX [17,18]. Недавние исследования показали, что выделение Z-фазы вызвано высоким содержанием Cr в этих сталях [19-21], и ускоряется при добавлении в химический состав стали кобальта. Избежать образования вредной фазы Cr(V,Nb)N можно путем снижения содержания азота, однако, при этом снижается и доля MX карбонитридов [22,23]. В этом случае, в качестве альтернативы, необходимо исследовать влияние других упрочняющих фаз на сопротивление ползучести. Таким образом, исследование новых 11-12Cr сталей с низким содержанием азота становится актуальным для развития класса мартенситных сталей.

Цель работы: Целью данной работы является установление связи между механическими свойствами и структурными изменениями стали типа 10X11K3B3DMФБРА при различных термических обработках.

Для достижения поставленной цели решались следующие частные задачи:

1. Выявить влияние температуры нормализации на характеристики структуры стали: размер ИАЗ и содержание δ -феррита.
2. Выявить влияние температуры отпуска на механические свойства: ударную вязкость, твердость, свойства при растяжении.
3. Выявить влияние температуры отпуска на микроструктуру стали: размер мартенситных реек и частиц вторичных фаз.

4. Определить зависимость изменений структуры и механических свойств исследуемой стали от проведенной термической обработки.

Научная новизна: Исследование новых экспериментальных плавок 11-12% Cr сталей мартенситного класса с низким содержанием азота, отвечающих требованиям, предъявляемым к котельным сталям: высокая ударная вязкость более 40 Дж/см², невысокая твердость (около 220 НВ) и высокое сопротивление ползучести.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Хромистые стали мартенситного класса

К высокохромистым сталям мартенситного класса относятся стали с содержанием хрома от 5 до 13%, дополнительно легированные такими элементами, как молибден, вольфрам, ниобий, ванадий, при содержании 0,02-0,10% углерода. Эти стали рассматриваются более теплоустойчивыми и жаростойкими, чем низколегированные стали. Они также более жаростойки в продуктах сгорания жидкого и твердого топлива, чем хромоникелевые аустенитные стали. Хромистые стали этой группы обладают хорошими технологическими качествами, высокой прочностью, пластичностью, ударной вязкостью. Кроме того, некоторые стали этой группы имеют высокую демпфирующую способность и удовлетворительную релаксационную стойкость.

Указанные стали применяют для различных деталей энергетического машиностроения (лопатки, трубы, крепежные детали, детали турбин и др.), в основном работающих длительное время при температурах 600-650°C [24].

Для параметров пара 30 МПа, 600°C требуются улучшенные жаропрочные стали с содержанием хрома 9-12%. В отличие от стандартных 12% хромистых сталей, улучшенные стали легируются дополнительно ниобием и вольфрамом, в них уменьшается в 2 раза содержание углерода и молибдена. Такие стали разработаны в Японии и в рамках европейской программы COST как для поковок роторов, так и для литых элементов арматуры. Сегодня созданы все основные необходимые материалы для уровня температур 600°C. На рисунке 1 показано различное применение сталей 9-12% Cr в теплоэнергетике [25].

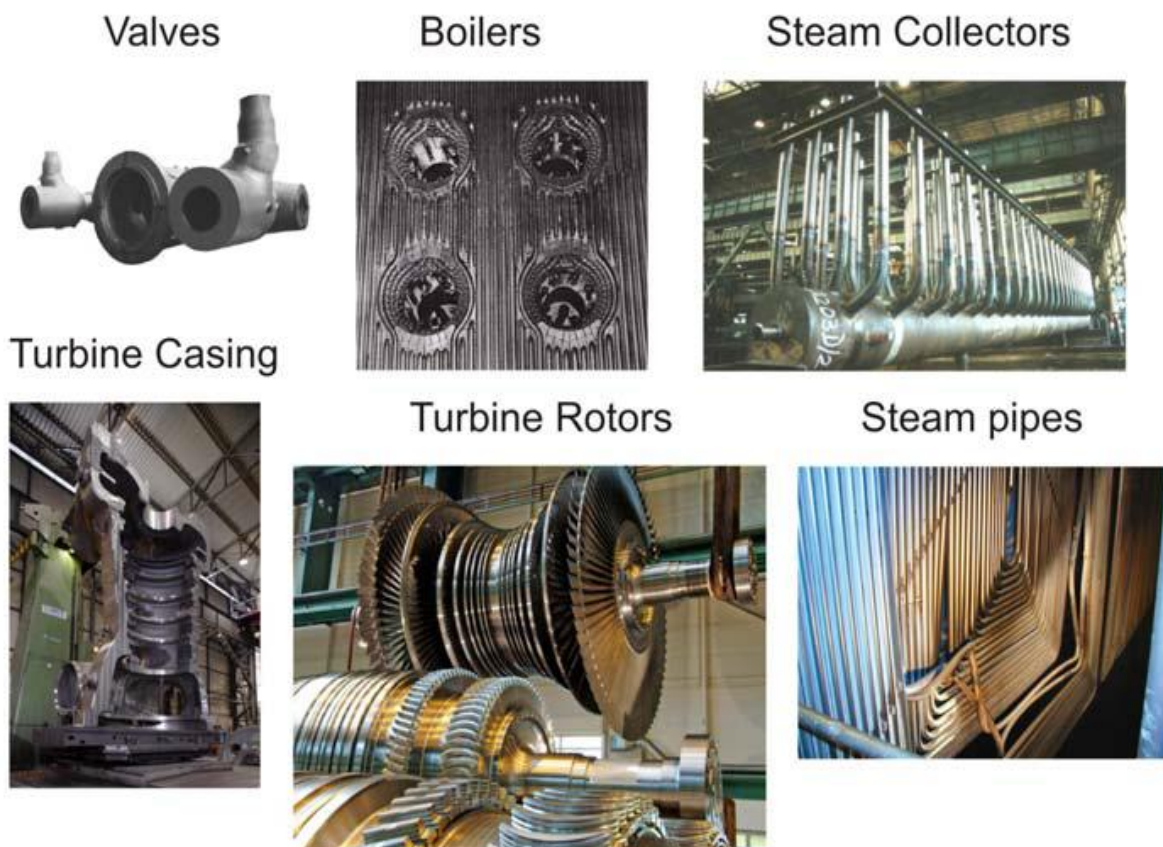


Рис. 1.1 Примеры различных применений сталей с 9-12% Cr [25]

Температура подводимого пара в паропроводе составляет 590°C (в то время как температура металла труб может достигать 620°C), давление около 30 МПа к турбине. Коллекторы, включающие в себя множество труб, предназначены для отвода и подвода пара, т. е. являются системой распределения и накопления пара. По пароперегревательным трубам проходит пар для нагрева до рабочей температуры. Топочные экраны сконструированы из труб, в которых течет вода. Для изготовления перечисленных компонентов материал должен обладать низким коэффициентом термического расширения, повышенным сопротивлением ползучести, хорошей теплопроводностью и достаточным сопротивлением к термомеханической усталости [25].

В отличие от аустенитных сталей, мартенситные стали имеют лучшую свариваемость, большую теплопроводность, а также более низкий

коэффициент термического расширения. Следовательно, последнее десятилетие научный интерес направлен на разработку дешевых и высокопрочных мартенситных сталей, которые заменили бы аустенитные стали при рабочих температурах до 620°C.

1.2 Принципы легирования сталей

Увеличение жаропрочности хромистых сталей достигается посредством комплексного легирования за счет следующих основных видов упрочнения:

а) Мартенситное упрочнение. Необходимый уровень прочности и теплоустойчивости этих сталей в значительной степени определяется упрочнением вследствие фазового наклепа при мартенситном превращении и последующем дисперсионном твердении при отпуске или в процессе ползучести [24].

б) Твердорастворное упрочнение. Такие легирующие элементы как Мо, W действуют как элементы, замедляющие диффузионно-контролируемые процессы, что подавляет процессы перераспределения дислокаций за счет скольжения и переползания. Вольфрам является самым эффективным элементом для подавления диффузионных процессов. Уход таких элементов как W и Мо из твердого раствора в частицы вторичных фаз при эксплуатации приводит к ускорению ползучести [26].

в) Дисперсионное твердение. Введение ванадия, ниобия, тантала совместно с углеродом и азотом приводят к образованию карбидных, нитридных и карбонитридных фаз высокой стабильности. Введение ванадия (0,1-0,3%), ниобия (0,1-1,0%) и тантала (0,1-1,0%) обеспечивает формирование нанодисперсных карбонитридов типа MX, где М означает ванадий, ниобий, тантал или их комбинацию, а X – углерод, азот или их комбинацию, которые могут сопротивляться укрупнению при T выше 570°C

[24]. Введение хрома (9-12%) и углерода приводит к формированию карбидов $M_{23}C_6$ со сложной г.ц.к. решеткой, элементарная ячейка которой содержит 116 атомов, в том числе металла 92 атома и углерода 24. Этот карбид проявляет заметную склонность к выделению по границам фаз. Обычно это неравномерно расположенные прерывистые выделения округлой формы, хотя наблюдали и геометрически правильные пластины [24,27]. Интерметаллические соединения состава A_2B называют фазами Лавеса. Эти фазы обычно имеют кубическую или гексагональную структуру. Их присутствие часто сопровождается охрупчиванием при комнатной температуре, но менее опасно при повышенных температурах. Во многих теплостойких и жаропрочных сплавах удается использовать фазы Лавеса для упрочнения без существенного снижения вязкости и хрупкой прочности.

г) Упрочнение поверхностно–активными элементами. Малые добавки Zr и В существенно улучшают характеристики ползучести и вязкости разрушения.

Усложнение состава сталей благодаря введению дополнительных легирующих элементов в оптимальных количествах, т. е. проведение комплексного легирования, позволяет повысить их жаропрочные свойства.

1.3 Термическая обработка

Операции термообработки сталей представляют собой закалку на воздухе с последующим высокотемпературным отжигом. Закалка, которая традиционно для теплотехнических сталей называется нормализацией, приводит к формированию мартенсита. Окончательной операцией термообработки является средний отпуск, при котором происходит дисперсионное твердение за счет выделения карбидных и интерметаллидных фаз [28].

Кристаллы в зависимости от состава сплава, а, следовательно, в зависимости от температуры своего образования, могут иметь различную морфологию и субструктуру. Различают два вида мартенсита: пластинчатый (игольчатый) и пакетный (речный).

Метастабильность мартенсита при нагреве под напряжением делает очень важным процессы, протекающие при отпуске и старении рассматриваемых сталей [28]. Характер этих процессов определяется тремя важнейшими особенностями строения закаленной стали: сильной пересыщенностью твердого раствора – мартенсита, повышенной плотностью в нем дефектов кристаллической решетки и присутствием во многих сталях значительного количества остаточного аустенита. Распад мартенсита с выделением карбидов – главный процесс при отпуске сталей. Распад мартенсита в зависимости от температуры и продолжительности отпуска проходит через стадии предвыделения, выделения промежуточных метастабильных карбидов, выделения цементита и его укрупнения. Структурные изменения при отпуске могут осложняться распадом остаточного аустенита. Повышенная плотность дислокаций из-за аккомодационной деформации во время мартенситной перестройки решетки делает субструктуру мартенсита похожей на субструктуру наклепанного металла. В результате при отпуске создается стимул к развитию полигонизации и рекристаллизации [29].

1) Сегрегация углерода в кристаллах мартенсита является первым структурным изменением при отпуске углеродистых сталей. Дефекты кристаллической решетки – энергетически более выгодные места для атомов углеродов, чем нормальные позиции этих атомов в решетке мартенсита. Атомы углерода упруго притягиваются к дислокациям и дислокационным стенкам [27].

2) Выделение промежуточных карбидов из мартенсита – следующая после сегрегации углерода стадия структурных изменений при отпуске.

Начиная примерно с температуры 100°C экспериментально обнаруживается метастабильный ϵ -карбид (Fe_2C), отличающийся от цементита типом решетки. В сталях, содержащих $<0,2\%$ C, ϵ -карбид не обнаруживается.

3) Образование цементита Fe_3C происходит при температурах выше 250°C.

4) Образование специальных карбидов и их коагуляция. При отпуске мартенсита возможны два механизма образования специальных карбидов: через промежуточный карбид – легированный цементит; путем непосредственного зарождения в твердом растворе. По второму механизму формируются все карбиды типа MC (VC , NbC , TiC , ZrC и другие), карбиды молибдена и вольфрама (MoC , WC , Mo_2C , W_2C), а также карбиды хрома (Fe , Cr) $_7\text{C}_3$, и $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ [24].

Термическая обработка является самым распространенным в современной технике способом изменения таких механических свойств, как прочность, твердость, пластичность, вязкость, коррозионная стойкость сплавов и металлов.

При этом термообработку применяют как промежуточную операцию, улучшающую технологические свойства (обрабатываемость давлением, резанием и кручение и др.), так и окончательную операцию для придания металлу или сплаву такого комплекса свойств механических, физических или же химических, которые обеспечивают необходимые эксплуатационные характеристики изделия.

Стандартная термическая обработка 9-12% Cr сталей состоит из нормализации и отпуска. Нормализация обычно проводится при высоких температурах, выше температуры A_{c3} [30], с целью растворить большинство карбидов и нитридов и получить полностью аустенитную микроструктуру [31]. После охлаждения на воздухе до комнатной температуры микроструктура становится полностью мартенситной с высокой плотностью дислокаций [32]. Обычно охлаждение на воздуха 9-12% Cr сталей достаточно

для мартенситного превращения, так как высокий уровень Cr замедляет диффузию С, тем самым предотвращая образование феррита [32] .

На рисунке 1.2 [33] представлена микроструктура стали Р92 после аустенизации в течение 2 ч. при температуре 970°С.

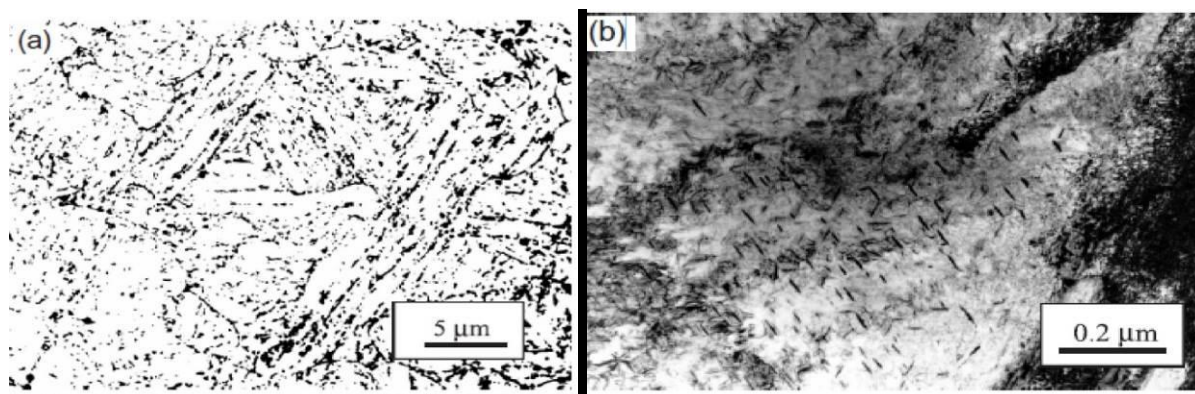


Рис. 1.2 Микроструктура стали Р92 после аустенизации при температуре 970°С в течение 2 часов: а) оптическая микрофотография мартенсита с малой частью остаточного аустенита; б) микрофотография, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) [33]

Высокохромистые стали после нормализации имеют структуру закаленного мартенсита с высокой плотностью дислокаций внутри реального пространства и небольшим количеством остаточного аустенита. Во время аустенизации при температурах более 1000°С не все частицы карбонитридов М(С,N) (где М – Nb, V, Ti, Та и др.) растворяются, присутствие этих частиц препятствует росту аустенитного зерна. Чем выше температура нормализации, тем меньше объемная доля нерастворенных карбонитридов МХ. Размер исходных аустенитных зерен (ИАЗ) определяется объемной долей нерастворенных карбонитридов МХ при аустенизации. Чем больше остается нерастворенных частиц МХ в стали при температуре нормализации, тем мельче формируется размер ИАЗ. Итак, размер ИАЗ увеличивается с 10 мкм при 970°С до 20 мкм при 1070°С и 60 мкм при 1145°С.

Микроструктура Р92 стали после нормализации при 1070°C и отпуска при 715°C, 775°C и 835°C показана на рисунке 3 [33].

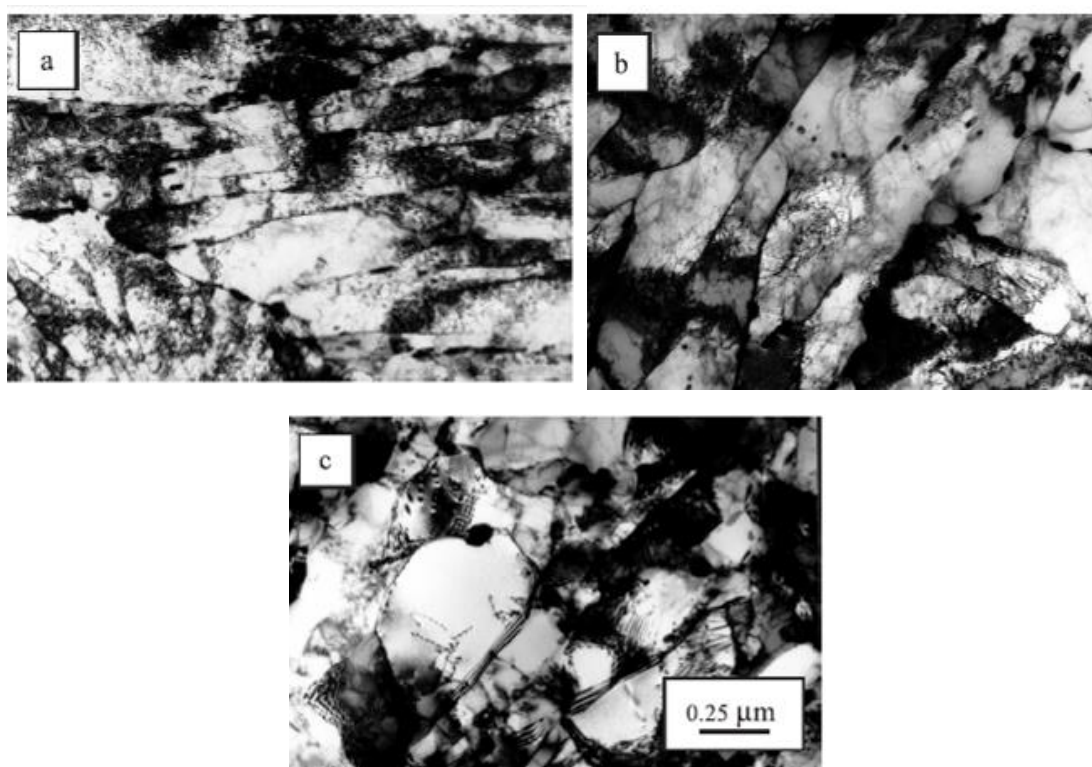


Рис. 1.3 ПЭМ-микрофотографии стали Р92. Аустенизация проводилась при 1070°C в течение 2 ч и отпуск в течение 2 ч при (а) 715 °С, (б) 775°C и (с) 835°C [33]

В процессе мартенситного распада влияние большинства легирующих элементов очень сильно, они замедляют рост карбидных частиц, при этом сохранив пересыщенность α -раствора углеродом, т. е. сохраняет состояние отпущенного мартенсита до температур 450-500°C. Данное свойство присуще Co, Cr, Mo, W, Si и V. Задержку при распаде мартенсита можно охарактеризовать следующими причинами. Во-первых, хром, ванадий и молибден, как легирующие элементы, уменьшают в α -растворе скорость диффузии углерода. Это не объясняет задерживающего влияния кремния и кобальта, не уменьшающих в α -железе коэффициент диффузии углерода. Иная причина заключается в том, что элементы Co, Si, Cr, Mo и W повышают

в решетке α -раствора прочность межатомных связей, который затрудняет распад мартенсита [25].

После нормализации (с охлаждением на воздухе) и отпуска (с охлаждением на воздухе) структура стали состоит из пластичного феррита и карбидов, обладающего высокой твердостью и хрупкостью [21]. Включения карбидов оказывают упрочняющее действие. Как утверждают авторы [34], образование карбидов типа $M_{23}C_6$ во время отпуска при температуре 525°C , идет по механизму гетерогенного зарождения на границах $M(C,N)$ /мартенсит или на межфазных границах M_3C /мартенсит. При температуре 625°C добавляется независимое зарождение карбида $M_{23}C_6$ в мартенситной матрице. Карбонитриды ванадия $V(C,N)$ выделяются только при 750°C , в то время как карбонитриды $Nb(C,N)$ присутствуют в стали и при более низких температурах $525\text{-}625^\circ\text{C}$.

1.4 Влияние химических элементов

При разработке 9-12% Cr мартенситных сталей важно соблюдать баланс между феррит- и аустенит-стабилизирующими элементами, с целью получения 100%-ой аустенитной структуры при аустенизации и 100%-ой мартенситной структуры после закалки (нормализации). Однако в 10-12% Cr сталях, кроме мартенсита в структуре стали также не исключено присутствие $<5\%$ δ -феррита, а также нерастворенных при температуре аустенизации крупных MX карбонитридов [35].

Свойства и структура сталей определяется ее химическим составом. В таблице 1.1 [36], приведен химический состав мартенситных сталей нового поколения.

Таблица 1.1

Химический состав мартенситных сталей нового поколения (в вес.%) [36]

Сталь	C, %	N, %	Cr, %	W, %	Mo, %
P9	<0,15	-	8-10	-	0,9-1,1
P91	0,08-0,12	-	8-9,5	-	0,85-1,05
P911	0,09-0,13	0,04-0,09	8,5-9,5	0,9-1,1	0,9-1,1
P92	0,07-0,1	0,03-0,07	8,5-9,5	1,5-2	0,3-0,6
Сталь	V, %	Nb, %	Si, %	Mn, %	B, %
P9	-	-	0,25-1	0,3-0,6	-
P91	0,18-0,25	0,06-0,1	0,25-0,5	0,3-0,6	-
P911	0,18-0,25	0,04-0,09	0,1-0,5	0,3-0,6	0,0003-0,006
P92	0,15-0,25	0,03-0,07	0,5	0,3-0,6	0,001-0,006

Для сталей мартенситного класса базовыми легирующими элементами являются: углерод, азот, хром, вольфрам, молибден, ванадий, ниобий, бор, фосфор, никель, кобальт, медь. Постоянные примеси – это марганец, кремний, сера и фосфор.

Углерод (C) и азот (N). Содержание углерода в сталях мартенситного класса колеблется от 0,002% до 0,1%. С увеличением содержания углерода в стали повышаются ее твердость и прочность. Стандартным содержанием азота в мартенситных сталях считается ~0,05%, которые сталь «черпает» из атмосферы при выплавке. Углерод и азот – сильные стабилизаторы аустенита с более высокой растворимостью в аустените. Они обладают очень низкой растворимостью в феррите, что приводит к образованию карбонитридов MX, нитридов MN и/или карбидов MC, соответственно.

Хром (Cr) – феррит-стабилизирующий легирующий элемент. Он ограничивает рост зерна во время нагрева стали, повышает механические и режущие свойства, улучшает коррозионную стойкость и прокаливаемость, помогает лучшей работе на истирание. Если содержания хрома более 10 %,

то сталь становится нержавеющей, однако теряет способность к закалке. Хром при добавлении в α -железо дает низкое твердорастворное упрочнение. Хром, взаимодействуя с углеродом, образует карбиды; часто встречающиеся карбиды с содержанием 2-12% Cr: $M_{23}C_6$ и M_7C_3 (где M – Cr и Fe). Карбиды $Me_{23}C_6$ преобладают в сталях с содержанием Cr 9-12%; образуется во время отпуска и сохраняется при повышенных температурах во время эксплуатации. В низкохромистых сталях (<7% Cr), происходит образование последнего карбида, хотя образование $Me_{23}C_6$ в этих сталях не исключено при повышенных температурах и длительной выдержке [37,38].

Марганец (Mn) вводится в процессе выплавки стали для раскисления, его относят к постоянным примесям, если содержание его менее 1%. При содержании более 1 % марганец является легирующим компонентом. Он повышает ее прочность, износостойкость и прокаливаемость, улучшает режущие свойства стали. Однако ударная вязкость при этом снижается. Марганец способствует укрупнению карбидов, но в отличие от никеля он слабый стабилизатор аустенита [39,40].

Кремний (Si) является раскислителем стали, освобождающий сталь от излишков кислорода, а также легирующим элементом, если содержание кремния более 0,8 %. Он увеличивает предел упругости, коррозионную стойкость и жаростойкость, однако снижает ее ударную вязкость. Растворяясь в феррите, кремний повышает прочность стали, особенно увеличивается предел текучести, $\sigma_{0.2}$. Однако происходит некое снижение пластичности, в свою очередь ведущее к уменьшению способности стали к вытяжке.

Сера (S) и фосфор (P) - вредные примеси. Сера делает сталь «красноломкой», т.е. сера образует с железом легкоплавкую эвтектику FeS, (Тпл.-988°C) обычно располагающуюся вокруг зерен, закристаллизовавшихся ранее этой эвтектики. При горячей обработке (прокатка, ковка) происходит плавление эвтектики, которое вызывает потерю

связи между зернами стали слиток или же поковка разваливается на части. Фосфор повышает твердость, но снижает ударную вязкость стали и железа, особенно заметно проявляется это вредное влияние фосфора при повышенном содержании углерода в стали и при низких температурах. Это вызывает «хладноломкость» (хрупкость при температурах ниже 50°C). Повышая содержания фосфора на каждую 0,01 %, повышается порог «хладноломкости» около 20-25°C. Значимым является то, что сера и фосфор во время кристаллизации стального слитка хорошо ликвируют, после чего образуются участки с резкой повышенной концентрацией данных вредных элементов от среднего их содержания в стали. Также фосфор сегрегирует на поверхности $Me_{23}C_6$, в фазе Лавеса обнаружено небольшое его количество[41].

Кислород (O) и водород(H) представляют собой, скрытые примеси, частично растворенные в сталях и присутствующие в виде неметаллических включений, таких как окислы нитридов. Являясь вредными примесями, они разрыхляют металлы во время горячей обработке, и вызывают в металлах надрывы.

Кобальт (Co) и никель (Ni) повышают прочность стали и сохраняют высокую вязкость, задерживают рост зёрен при нагреве, уменьшают коробление при закалке, повышают коррозионную стойкость и прокаливаемость стали. Кобальт, марганец и никель – стабилизаторы аустенита. На основании работ [38,39,42] определено, что главной причиной, добавления их в стали с содержанием Cr 12%, является предотвращение образования δ -феррита. Никель и кобальт в феррито-мартенситных сталях увеличивают вязкость [38].

Ванадий (V), ниобий (Nb) и тантал (Ta) образуют мелкозернистую структуру в стали, препятствуют росту зерна при нагреве, улучшают ударную вязкость, устойчивость против вибрационных нагрузок, также прокаливаемость и стойкость при отпуске. Ванадий, ниобий и тантал

являются феррит-стабилизирующими элементами [43]. Nb и V – сильные карбидо-, нитридо- и карбонитридо-образующие элементы. В сталях с 9-12% Cr образуются фазы MX, где M – это V или Nb, а X – азот или углерод, или их комбинация [44]. В работах [44] показано, что карбонитриды MX, обогащенные ванадием, также обогащены азотом. Нагрев до температур нормализации не приводит к полному растворению карбидов ниобия. Формирование более мелких исходных аустенитных зерен в сталях с ниобием по сравнению со сталями, не содержащих ниобий, обосновано торможением роста зерен во время аустенизации из-за нерастворенного карбида ниобия. Поведение тантала в сталях схоже с ниобием. Однако, в работе [45] было показано, что в стали 9Cr-2WVTa после нормализации в твердом растворе сохраняется 75-90% тантала. Как и в сталях, содержащих ниобий, тантал способствует измельчению зерен аустенита [46].

Вольфрам (W) и молибден (Mo). Вольфрам является феррит-стабилизирующим элементом, который способствует образованию фазы Лавеса [47]. При увеличении содержания вольфрама [48,49] замедляется процесс выделения фаз Лавеса и происходит замедление возврата. Растворимость Mo и W в твердом растворе ограничена, поэтому, содержание этих элементов определяется в совокупности с другими феррит- (Cr, Nb, V) и аустенит-стабилизаторами (C, N, Co, Ni, Cu), чтобы избежать образования δ -феррита. После отпуска вольфрам и молибден присутствуют в твердом растворе, небольшая часть входит в состав карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов MX [38]. В низко-хромистой стали (2,25Cr-1Mo) с Mo и W, не исключено образование карбидов M_2C (Mo_2C или W_2C) [40,50].

При молибденовом эквиваленте менее 1,5%, который можно определить как $Mo_{eq} = C_{Mo} + 0,5C_W$, где C_{Mo} и C_W концентрации молибдена и вольфрама в вес.%, соответственно [39,51], в сталях с 9-12% Cr можно достичь наибольшего твердорастворного упрочнения. Но как показано в работе [52], концентрация Mo_{eq} не должна превышать 1% чтобы избежать

выделения частиц фазы Лавеса. В работах [49,53] показано, что в новых теплотехнических сталях мартенситного класса с вольфрамом и/или молибденом при содержании $Mo_{eq} > 1\%$ происходит выделение фазы Лавеса, что обедняет твердый раствор Mo и W, и уменьшает твердорастворное упрочнение при температурах 600-650°C. Как показано в работе [54] после старения в течение 10000 часов при температуре 600°C исходное содержание Mo_{eq} уменьшается с 0,84% до 0,5%. Авторами работы [49] показано, что преимущественно выделение частиц Fe_2Mo сосредоточено по границам зерен и блоков исходного аустенита, Fe_2W частицы расположены по границам реек, что замедляет возврат реечной структуры в стали TAF650, которая содержит 0,15 (масс.%) Mo и 2,59 (масс.%) W, в отличие от стали мод. 9Cr - 1Mo, которая не содержит W. В работе [53] отмечено, что в стали P911+3%Co выделение частиц фазы Лавеса, преимущественно, происходит по границам исходных аустенитных зерен.

Бор (В) повышает в сталях прокаливаемость, циклическую вязкость, уменьшает склонность стали к отпускной хрупкости. Он считается поверхностно-активным элементом, растворимость которого в феррите низка, его чаще используют для повышения твердости. Во многих сталях с 9-12% Cr содержания бора варьируется в пределах 0,005-0,01%. В работах [41-50,54,55] обнаружено, что благодаря сегрегациям бора по поверхности карбидов $M_{23}C_6$ скорость укрупнения карбидов уменьшается, что приводит к стабилизации микроструктуры [56,57]. В работе [50] было показано, что после нормализации во время охлаждения к границам зерен сегрегирует бор, после чего в первые несколько минут отпуска происходит его включение в состав карбидов $M_{23}C_6$. При ползучести и старении до 10000 часов скорость укрупнения карбидов значительно замедляется. При содержании бора в стали 9%Cr-3W-3Co-VNb около 0,0092 и 0,0139% обнаружено крупное выделение боридов [50]. Обнаружить бор в других выделениях с концентрацией 0,005% не удалось [41].

Медь (Cu) повышает коррозионную стойкость стали. Медь стабилизирует аустенит, но в отличие от Co, Mn, Ni обладает низкой растворимостью в феррите [58]. Может выделяться при старении и отпуске, но сохраняться при закалке или нормализации в твердом растворе. Кластеры меди при ползучести или старении играют роль зародышей других фаз и упрочняют сталь. Авторами [58] показано, что в стали P122 кластеры меди формируют более мелкое размерное распределение частиц фазы Лавеса, что оказывает положительное воздействие на сопротивление ползучести.

1.5 Структура и свойства высокохромистых сталей

9-12% Cr стали мартенситного класса имеют структуру мартенсита, образующуюся при термической обработке, состоящей из нормализации с температур 1050-1100°C и среднетемпературного отпуска в интервале 750-850°C, с целью получения реечной структуры троостомартенсита, которая обладает высокой длительной прочностью и удовлетворительной пластичностью и ударной вязкостью (рис. 1.4).

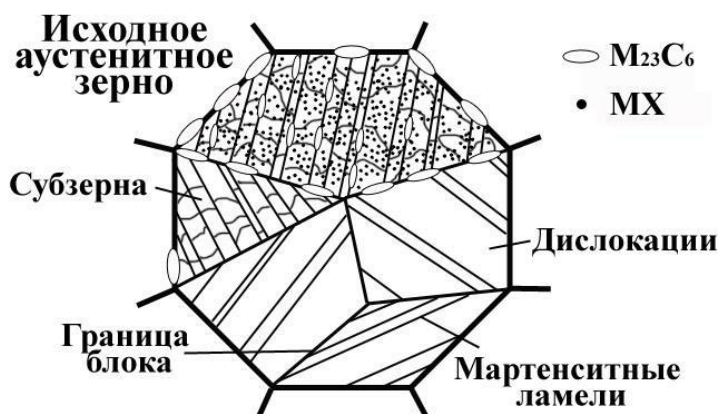


Рис. 1.4 – Схематичное изображение микроструктуры 9-12 % Cr сталей после отпуска [59]

Структура отпущенного мартенсита состоит из аустенитных зерен, разделенных большеугловыми границами [59]. Речная структура троостомартенсита имеет строго иерархическую структуру, состоящую из исходных аустенитных зерен, которые делятся на пакеты, пакеты делятся на блоки, блоки, в свою очередь, состоят из набора рек. Речная микроструктура образуется во время нормализации (закалки) и отпуска с охлаждением на воздухе. Плотность дислокаций закаленной мартенситной стали высокая ($\approx 10^{14} \text{ м}^{-2}$). В процессе отпуска происходит выделение частиц карбидов M_{23}C_6 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$) и карбонитридов MX ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ $\text{X} = \text{C}, \text{N}$). Карбиды M_{23}C_6 могут препятствовать движению дислокаций и тормозят миграцию границ рек и зерен, обеспечивая тем самым усиление к ползучести. Структура отпущенного троостомартенсита выбрана как оптимальная микроструктура для жаропрочных сталей. Во-первых, структура отпущенного троостомартенсита является однофазной с хорошим сочетанием высокой прочности и высокой ударной вязкости. Гомогенная однофазная микроструктура является основной предпосылкой достижения высокой ползучести [60]. Во-вторых, в отпущенном троостомартенсите присутствуют частицы. Известно, что данные частицы, располагаясь по границам, представляют собой препятствия для движения дислокации во время ползучести [61-63]. Для того, чтобы в полной мере использовать дисперсионное упрочнение, очень важно сохранить стабильность субзерен, закрепив их границы дисперсными частицами. Субзерна, границы которых стабилизированы карбидными частицами, снижают скорость ползучести на несколько порядков [61]. Следует заметить, что, особого эффекта формирования субзерен во время закалки не ожидается [60]. Это означает, что для мартенситных сталей речная структура мартенсита является основным упрочняющим фактором [62].

Как говорится в работах [64,65], регулируя параметры термической обработки мартенситных сталей, имеется возможность значительно

модифицировать структурно-фазовое состояние данных сталей и управлять величиной положительного и/или отрицательного воздействия различных факторов на упрочняющие свойства при различных температурах.

Авторами работы [66] показана зависимость прочности, предела текучести и микротвердости от температуры нормализации (рис. 1.5) для стали 9Cr-1,0W-0,6Ta. Данные характеристики тем выше, чем выше температура закалки.

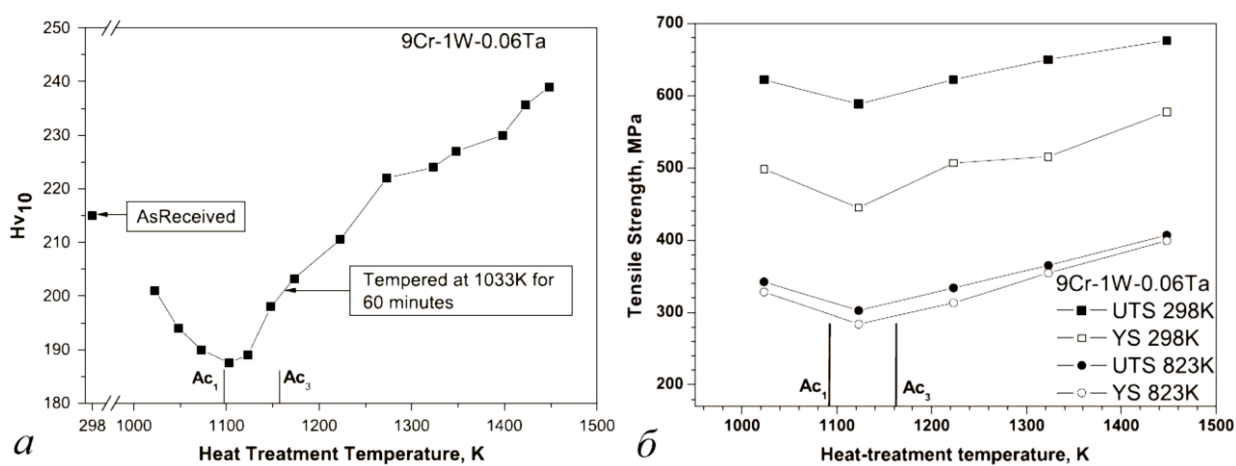


Рис. 1.5 Изменение микротвердости (а), пределов текучести и прочности (б) стали 9Cr-1,0W-0,6Ta в зависимости от температуры нагрева под закалку [66]. Закалка от разных температур + отпуск при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$

Для 9 % Cr сталей характерно снижение прочности и твердости во время закалки из межкритического интервала температур (A_3-A_1) это объясняется, во-первых, уменьшением в мартенсите плотности дислокаций и формированием δ -феррита, во-вторых с укрупнением частиц MX и $M_{23}C_6$. При повышении температуры аустенизации выше A_{c3} начинается растворение частиц карбидных фаз, в результате чего при охлаждении обогащенный карбидообразующими элементами аустенит превращается в мартенсит при более низкой температуре. Известно, что чем больше степень переохлаждения аустенита, тем более дисперсный и прочный образуется мартенсит. Авторами [66] также показано, что размер зерна бывшего

аустенита оказывает незначительное влияние на характеристики кратковременной прочности.

1.6 Фазовый состав высокохромистых сталей

Отпуск при температуре $T=720-760^{\circ}\text{C}$ приводит к выделению карбидов $M_{23}C_6$ (где, $M - \text{Cr, Fe, Mo, Mn}$) и карбонитридов MX (где, $M - \text{V, Nb, Ti, Zr; X - C, N}$) (рис. 1.6) [35].

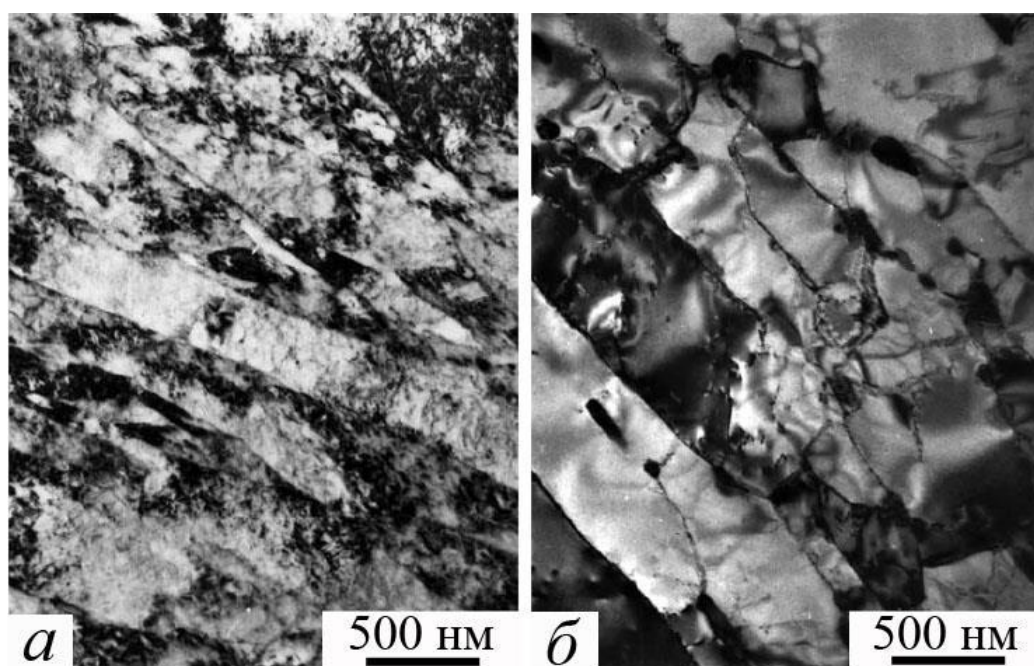


Рис. 1.6 Дефектная структура мартенситной стали 12%Cr в нормализованном (а) и отпущенном (б) состояниях [35]

Размеры частиц карбидов $M_{23}C_6$ составляют 60-200 нм, частицы располагаются в частности по границам мартенситных реек и бывших ИАЗ. Карбонитриды MX имеют размер 20-80 нм. Для высокохромистых сталей характерно присутствие частиц фазы Лавеса (например, Fe_2Mo и Fe_2W в сталях, содержанием Mo и W , соответственно) только после испытаний на ползучесть. Согласно [67], их выделение происходит в процессе

высокотемпературных, длительных отжигов и испытаний на ползучесть, преимущественно, по границам субзерен и зерен. При отпуске сталей происходит частичный возврат дислокационной структуры. При этом средняя ширина реек мартенсита увеличивается от 0,15-0,2 мкм до 0,25-0,5 мкм (рис. 1.6б).

Примером типичной последовательности вторичных фаз в 9-12% Cr стали выглядит следующим образом [68]:



Существует большая разница во времени существования различных фаз, ранние карбиды типа M_3C и M_7C_3 могут существовать только несколько часов и растворяться с увеличением температуры испытания, в то время как формирование Z-фазы может занять несколько десятилетий, при этом MX может присутствовать в течение всего срока эксплуатации некоторых сталей.

В 9-12% Cr жаропрочных сталях могут присутствовать следующие основные фазы.

$M_{23}C_6$ карбиды, обогащенные Cr, также могут содержать W, Mo, V, Fe и B [69,70]. $M_{23}C_6$ имеет сложную ГЦК структуру с параметром решетки примерно от 1,057 нм и 1,068 нм. Карбиды $M_{23}C_6$ зарождаются на ранних стадиях отпуска, потому что они легко зарождаются на границах ИАЗ и мартенсита или границ блоков. После закалки средний размер карбидов составляет около 100 нм [71]. В бор-содержащих сталях, бор способен замещать часть атомов углерода, тем самым растворяясь в карбиде $M_{23}C_6$, но лишь в очень небольших количествах [71]. На основании работы [58], карбиды $M_{23}C_6$ интенсивно растворяются в интервале температур от 950°C до 1050°C.

Фаза Лавеса – это тип интерметаллического соединения $(Fe,Cr)_2(W,Mo)$, который чаще проявляется в сталях с содержанием Mo или

W. Фаза Лавеса также содержит незначительные количества Si. Фаза Лавеса имеет гексагональную кристаллическую структуру с параметрами решетки $a = 0,473$ и 9.772 нм [72]. Фаза Лавеса не образуется во время отпуска, так как имеют очень узкую зону гомогенности $550-650^{\circ}\text{C}$. Скорость укрупнения частиц фазы Лавеса гораздо быстрее, чем карбидов M_{23}C_6 [12,73,74] в процессе ползучести.

Формирование *MX карбонитридов* происходит при наличие сильных карбидо- и/или нитридо-образующих элементов, таких как V, Nb, Ta, Ti [75]. *MX карбонитриды* имеют кубическую структуру типа NaCl. Параметры решетки некоторых *MX карбонитридов* приведены в табл. 1.2. Часто параметры решетки имеют промежуточные значения, что указывает на существование твердого раствора между различными карбонитридами [76]. Частицы *MX* обычно образуются во время отпуска на дислокациях в матрице или на границах субзерна. Авторы работы [66], указывали, что полное растворение частиц карбонитридов *MX* в стали P122 происходит при температуре $\approx 1408^{\circ}\text{C}$. Они увеличивают сопротивление ползучести, закрепив свободные дислокации и границы субзерен [77]. Однако, *MX карбонитриды* являются нестабильной фазой в мартенситных сталях.

Таблица 1.2

Параметры решетки *MX* в 9-12% Cr сталей

Тип Частиц	NbN	NbC	TiN	TiC	VN	VC
a (нм)	0.439	0.447	0.424	0.433	0.413	0.417

Напротив, *Z-фаза* является стабильной в 9-12% Cr сталей при длительной эксплуатации в интервале температур $600-700^{\circ}\text{C}$ [52]. Она имеет эмпирическую формулу CrXN , где X может быть Nb, V или Ta [78] в работе [79] выявлено, что V-содержащая модифицированная *Z-фаза* обладает

кубической структурой типа NaCl. Дальнейшие исследования [80] показали, что орторомбическая структура Z-фазы преобладает в образцах с более длительным временем эксплуатации. Содержание Cr в стали оказывает сильное влияние на Z-фазу. В 11-12% Cr сталях скорость зарождения Z-фазы гораздо более высокая, чем в 9% Cr сталях [20]. Частицы Z-фазы влияют на растворение MX карбонитридов, которые повышают ползучесть [52]. Следовательно, прогрессивный рост Z-фазы является причиной разупрочнения сталей при ползучести [52].

Отметим, что отпуск стали P92 и P92+3%Co при 750-770°C может привести к нетипичной структуре отпущенного троостомартенсита. На рис. 1.7 [81] представлена структура высокохромистой стали после отпуска при температуре 750°C. Данная структура не типична для мартенсита, из-за нахождения в ней участков с ярко выраженной субзеренной и речной структурой.

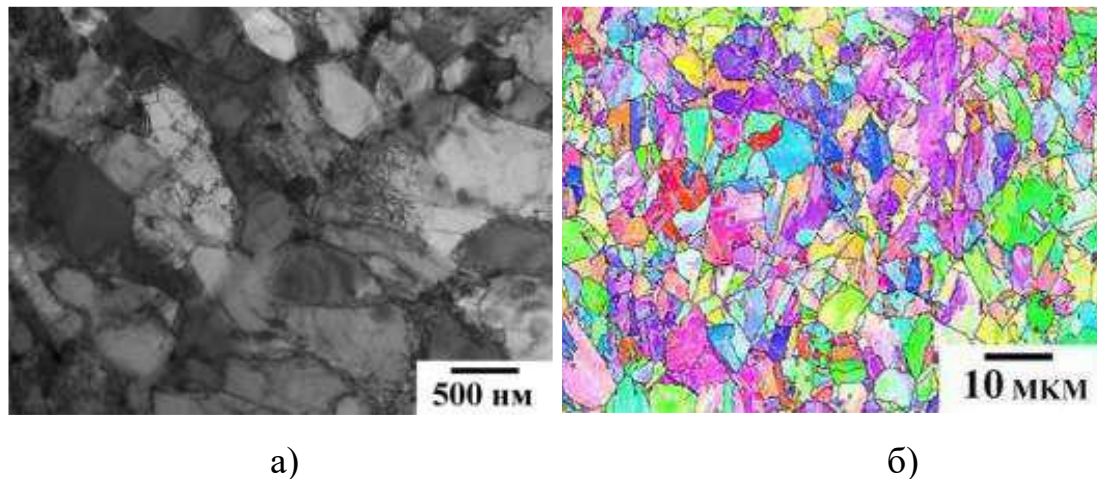


Рис. 1.7 – Микроструктура стали 10X9K3V2MФБР после закалки с $T=1050^{\circ}\text{C}$ и отпуска при $T=750^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов: а) просвечивающая электронная микроскопия, б) карта разориентировок [81]

Результатами ПЭМ и РЭМ исследователей [81] показано, расположение вторичных фаз по границам пакетов и блоков, в большинстве

случаев, $M_{23}C_6$, размером около 90 нм (20%W, 25%Fe и 50%Cr). Средний размер карбонитридов $V(C,N)$ варьируется от 20 до 36 нм. Частицы, преимущественно, наблюдаются внутри реек.

1.7 Перспективы развития жаропрочных сталей

Основными путями улучшения жаропрочных сталей являются следующие варианты [69,82]:

а) Повышение твердорастворного упрочнения.

Механизм упрочнения заключается в растворении атомов одного элемента в другом, в результате чего вызываются искажения кристаллической решетки, что препятствует движению дислокаций, повышается предел текучести материала. Растворенные атомы имеют поля упругих напряжений вокруг них, которые могут взаимодействовать с дислокациями. Присутствующие атомы растворенного вещества создают сжимающие или растягивающие напряжения в решетки, в зависимости от размера растворенного вещества, которые создают помехи для соседних дислокаций, в результате чего атомы растворенного вещества играют роль потенциальных барьеров на пути движения дислокаций [83]

Такие атомы растворенного вещества, как Mo и W, которые имеют большие размеры атомов, чем у матрицы железа, являются эффективными твердорастворными упрочнителями. Следует отметить, что вклад Mo и W к общей прочности на ползучесть жаропрочных сталей накладывается на другие упрочняющие механизмы [82].

б) Повышение дисперсионного упрочнения

Как показали авторы работ [32,38,39,55], свойства нового поколения высокохромистых сталей определяются дисперсионным упрочнением от зернограницных карбидов $M_{23}C_6$ и особенно от равномерно распределенных карбонитридов MX, имеющих размер менее 100 нм. Дисперсные карбиды

препятствуют движению дислокаций и границ субзерен, блокируя развитие в дислокационной структуре рекристаллизации и полигонизации [2,15,37].

В работе [84] показано, что размер частиц, их распределение и удельный объем влияют на эффективность дисперсионного упрочнения. Жаропрочные стали, как правило, содержат несколько типов карбонитридов (например, $M_{23}C_6$, MX) и фазу Лавеса в матрице и на границах зерен [82]. Дисперсионные частицы стабилизируют свободные дислокации и субзеренную структуру, что усиливает дислокационное и субграницное упрочнение, соответственно [85].

Для определения порогового напряжения, необходимого для дислокации, чтобы пройти через дисперсионные частицы, был предложен Орованом [6]. Напряжение Орована или σ_{or} задается следующим образом:

$$\sigma_{or} = 0.8MGb/\lambda \quad (2.1)$$

где M – это фактор Тейлора ($= 3$), G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса и λ – среднее расстояние между частицами [82].

Укрупнение мелких частиц типа MX и/или их трансформация в Z-фазу приводит к увеличению λ в уравнении (2.1) и, следовательно, уменьшению напряжения Орована в течение длительного времени [69,82]. Укрупнение и растворение мелких частиц имеет место, преимущественно, вблизи границ зерен при ползучести, что способствует формированию локализованных слабых зон и способствует локализованной деформационной ползучести вблизи границ зерен [86]. Это приводит к преждевременному разрыву при ползучести.

в) Изменение термической обработки

Регулируя параметры термической обработки, можно управлять размерами структурных составляющих. После закалки в стали формируются ИАЗ [57], размер которых определяется содержанием ниобия. На основе [88]

при горячей деформации метастабильного аустенита в высокопрочных сталях происходит значительное упрочнение мартенсита. Данный процесс называется аусформинг. Например, в исследовании стали 13% Cr, 0,3% C [87] показано, что обработка с аусформингом изменяет стадию отпуска мартенсита и помогает выделению мелкодисперсных карбидов. Поэтому в ряде работ [35,66] в последние годы для повышения высокотемпературной прочности 9-12% Cr мартенситных сталей предлагается использовать термомеханическую обработку.

г) Легирование новыми элементами, типа бора, тантала, рения, меди.

Тантал, как и Nb, является феррита стабилизирующим элементом, который образует устойчивые частицы MX [87]. Было обнаружено, что Ta-обогащенные частицы MX более стабильны при ползучести, повышают прочность на разрыв [75]. Z-фаза с Ta демонстрирует более медленные темпы укрупнения, чем с V и Nb. Бор стабилизирует реечную структуру мартенсита путем снижения скорости укрупнения мелких карбидов $M_{23}C_6$, обогащенных В, в непосредственной близости от границ аустенитных зерен [89,90]. Медь может помочь избежать образование δ -феррита, который оказывает негативное влияние на механические свойства стали [91]. При концентрациях выше, чем 0,5%, Си предотвращает дальнейшее резкое снижение температуры A_{c1} [47]. Си имеет низкую растворимость в феррит и образует Си-обогащенные частицы, которые являются центрами зародышеобразования для частиц фазы Лавеса [92]. Это обеспечит формирование узкого размерного распределения из мелких частиц фазы Лавеса, что даст дисперсионное упрочнение в процессе ползучести. Рений, как упоминается в литературе, способен расширить область растворимости вольфрама в α -железе, что повысит твердо-растворное упрочнение высокохромистых сталей.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материал исследования

В качестве материала исследования использовали экспериментальную сталь 10X11K3B3DMФБРА, полученную на основе хромистой стали P92 (10X9B2MФБР). Химический состав сталей для сравнения представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Химический состав стали P92 и исследуемой стали

Плавка	Содержание элементов, масс. %														
	C	Si	Mn	Cr	Co	Mo	W	V	Nb	Ta	B	Ni	Cu	Al	N
Иssl. сталь	0,11	0,02	0,04	11,4	3,0	0,62	2,5	0,23	0,04	0,07	0,01	0,03	0,76	≤0,01	0,003
P92	0,1	0,5	0,5	9,0	-	0,5	2,0	0,20	0,05	-	0,003	0,21	-	≤0,01	0,05

Исследуемая сталь была выплавлена в вакуумно-индукционной печи, что позволило получить низкое содержание серы и фосфора (менее 0,01%) и алюминия (менее 0,01%). Вырезанная из слитка заготовка стали прямоугольного сечения размером 150×150 мм² и высотой 50 мм была подвергнута гомогенизации при температуре 1150°С в течение 16 часов, после чего была проведена двойная осадка в разных направлениях при температуре 1150°С с охлаждением на воздухе, между проходами заготовка подогревалась до температуры 1150°С. Термическая обработка производилась с использованием печи электросопротивления с термоконтроллером фирмы NaberthermGmbH (Германия). Осадка проводилась с использованием гидравлического пресса фирмы DEVR 4000. Температуры нагрева под закалку составляли 1050°С, 1070°С, 1100°С и 1150°С с выдержкой при этой температуре в течение часа и охлаждением на воздухе. Время выдержки в печи отсчитывается с момента установления в

печи необходимой температуры, после помещения образца. Время выдержки заготовки при температуре нагрева под закалку определяется из расчета нагрева 1 мм минимального сечения заготовки за 1 минуту [93]. Температуры отпуска составляли 750°C, 770°C, 800°C. Время выдержки составляло 3 часа. Охлаждение производилось на воздухе.

2.2 Методики подготовки образцов

Для проведения механических испытаний и металлографических исследований необходимо получение на образце поверхности высокой чистоты без неровностей, рисок и других неоднородностей. Для этого применяется две операции: шлифование и полирование. Шлифование проводилось на установке механического шлифования-полирования «LaboPol-5» фирмы «Struers». При шлифовании использовалась наждачная бумага следующей зернистости: 220→320→500→800→1000. После шлифования проводилась полировка на той же установке механического шлифования-полирования. Сначала использовали круг для суспензии 3мкм «MDMol», фирмы «Struers» и суспензию «DiaDuo-2», фирмы «Struers», после чего использовали специальный круг для суспензии 1 мкм «MDChem» фирмы «Struers» и суспензию «OP-S». Для металлографического анализа проводилось химическое травление отшлифованных и отполированных образцов. В качестве травителя использовали раствор 97% H₂O, 2% HNO₃ и 1% HF, образец выдерживали в травителе в течение 5-6 минут.

2.3 Методика дифференциальной сканирующей калориметрии

Для определения изменения длины образцов в данной работе использовался прибор DSC-TGA Q600 (фирмы «Netzsch», Германия).

Образцы представляли собой тонкие шайбы с диаметром 2 мм. Предварительная термическая обработка – закалка на воздухе после выдержки при температуре 1200°С в течение 1 часа. Измерения проводили при нагреве до 1050°С со скоростью 10 К/мин и охлаждении до 35°С со скоростью 10 К/мин.

2.4 Методика испытания на твердость

Под твердостью понимается свойство поверхностного свойства материала сопротивляться упругой и пластической деформации или разрушению при местных контактных воздействиях со стороны другого, более твердого и не получающего остаточной деформации тела (индентора) определенной формы и размера.

При стандартном (ГОСТ 9012–59) измерении твердости по Бриннелю стальной шарик диаметром D вдавливают в испытываемый образец под приложенной определенной время нагрузкой P ; после снятия нагрузки измеряют диаметр d оставшегося на поверхности образца отпечатка.

Диаметр отпечатка получается тем меньше, чем выше сопротивление материала образца деформации, производимой индентором. Число твердости по Бриннелю (НВ) есть отношение нагрузки P , действующей на шаровой индентор диаметром D , к площади F шаровой поверхности отпечатка.[94]

$$HB = \frac{P}{\frac{\pi D}{2} (D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (1.2)$$

При определении твердости нами использовался цифровой твердомер по Бриннелю модель Wolpert 3000BLD. В качестве образцов использовались плоскопараллельные образцы размерами 10×15×15 мм³ со шлифованной

рабочей поверхностью. Согласно ГОСТ были выбраны нагрузка и диаметр индентора. В качестве индентора использовался шарик $D = 5$ мм и нагрузка 750 кгс. В прибор заносились данные о диаметре отпечатка, измеренного на оптическом микроскопе. Расчет значения твердости производился прибором автоматически.

2.5 Методика испытания на ударную вязкость

Ударная вязкость характеризует надежность материала, его способность сопротивляться хрупкому разрушению. Испытание проводят на образцах с надрезами определенной формы и размеров. Образец устанавливают на опорах копра надрезом в сторону, противоположную удару ножа маятника, который поднимают на определенную высоту [94]. Схема испытания представлена на рис. 2.1.

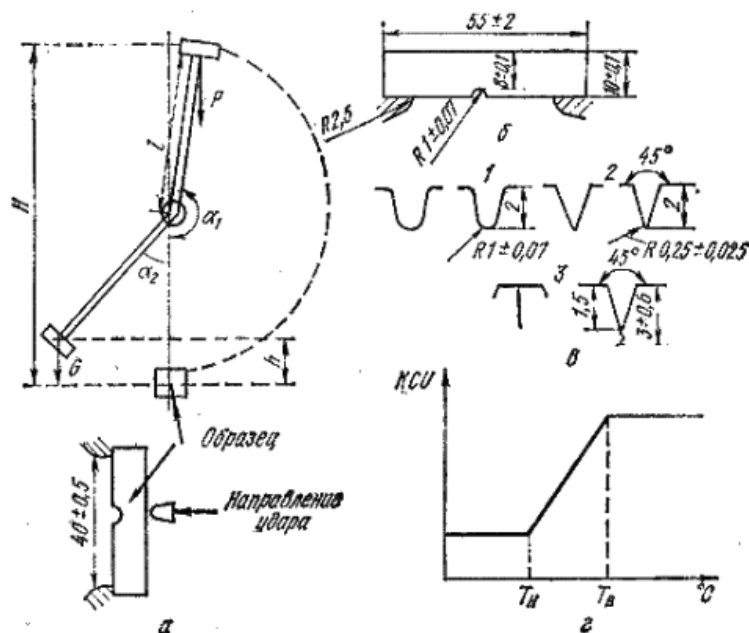


Рис. 2.1 Схема испытания на ударную вязкость: а – схема маятникового копра; б – стандартный образец с надрезом; в – виды концентраторов напряжений; г – зависимость вязкости от температуры

На разрушение образца затрачивается работа:

$$A = P(H - h) \quad (2.2)$$

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

Характеристикой вязкости является удельная работа разрушения:

$$a_n = \frac{A}{F_0} \quad (2.3)$$

где F_0 - площадь поперечного сечения в месте надреза [94].

Ударную вязкость KCV определяли на стандартных образцах сечением 10×10 мм и длиной 55 мм с использованием маятникового копра «InstronIMP460». При испытании использовалось по два образца на каждую температуру, для более точного определения ударной вязкости стали.

2.6 Методика испытания на одноосное растяжение

Испытание на одноосное растяжение – это наиболее распространенный вид испытаний для оценки механических свойств металлов и сплавов. При проведении этого испытания, образец материала растягивают вдоль продольной оси с помощью растягивающего приспособления испытательной машины. Испытание проводят с постоянной скоростью, (т.е. с постоянной скоростью растяжения образца), а нагрузку измеряют с помощью датчика нагрузки. Одновременно с этим измеряют удлинение, соответствующее прилагаемой нагрузке. Напряжение и соответствующая ему деформация могут быть рассчитаны по формулам. По этим данным можно построить

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

Механические испытания на растяжение проводили на плоских образцах с длиной рабочей части 16 мм и поперечным сечением $3 \times 1,5 \text{ мм}^2$ с помощью универсальной испытательной машины «Instron 5882» при комнатной температуре согласно стандарту ГОСТ 1497-84. Скорость деформирования 2 мм/мин, скорость деформации составляла 10^{-3} с^{-1} .

2.7 Подготовка образцов для исследования просвечивающей электронной микроскопии (фольг и реплик)

Различаются самоподдерживающиеся и несамоподдерживающиеся образцы для ПЭМ. Самоподдерживающийся образец состоит из одного материала. При этом образец помимо тонкой части должен иметь достаточно прочный край или обод, поддерживающий прозрачный участок. Механическая прочность – критический параметр самоподдерживающегося образца. Несамоподдерживающиеся образцы крепятся на сетке или тонкой шайбе с одним отверстием [95].

Для выявления тонкой структуры сплава готовили фольги из массивных образцов. Заготовкой для получения фольг служила пластина толщиной 0,3–0,5 мм, вырезанная на электроискровом станке. После механической шлифовки пластины до толщины 0,1–0,2 мм вырезался диск диаметром 3 мм, и на нем проводилось окончательное утонение фольг в 10%-м растворе хлорной кислоты в уксусной при напряжении 23 В с использованием специальной установки Struers TENUPOL–5. Готовые фольги промывали в дистиллированной воде и тщательно просушивали.

Для определения типа частиц вторых фаз использовался метод реплик. Образец подвергается металлографической полировке, чтобы частицы были на поверхности. Далее используются травитель 10% HCl в 90% C₂H₅OH при напряжении 2 В, в течение 1 мин, чтобы удалить, не растворяя частицы, матрицу на некоторую глубину, достаточную чтобы частицы обнажились. Затем испарением наносится углеродная пленка, поверхность бороздками размечается на квадраты ~ 2мм и травление продолжается. По мере того как матрица растворяется, квадратики пленки вместе с частицами всплывают к поверхности жидкости, где их можно выловить на медную сетку.

2.8 Электронно-микроскопический анализ

Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

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

$$\bar{d}_l = \frac{l}{m}, \quad (4.2)$$

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

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

$$\sum V = \frac{L}{\sum L} \times 100\% \quad (5.2)$$

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

Плотность решеточных дислокаций оценивали по формуле:

$$\rho = \frac{N}{2F}, \quad (6.2)$$

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

2.9 Метод математического моделирования

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

В основе программы Thermo-Calc заложена модель классической термодинамики, которая имеет дело с системами, находящимися в состоянии равновесия, то есть в состоянии стабильном относительно внутренних флуктуаций и числа параметров, таких как температура и состав. Эти параметры, которые определяют свойства в состоянии равновесия, называются переменными состояния. Термодинамика предусматривает численную зависимость между переменными состояния, что позволяет производить расчет любых термодинамических параметров в состоянии равновесия [96].

Фазовый состав экспериментальной стали 10X11K3B3DMФБРА исследовался в интервале температур 600 – 1200°C. Задавался следующий состав сталей (вес.%): 0.11C-11.4Cr-2.98Co-0.62Mo-2.47W-0.23V-0.04Nb-0.07Ta-0.76Cu-0.01B-0.003N.. Во избежание возможного замещения более стабильными фазами менее стабильных, самостоятельно выбирались

возможные фазы: FCC A1, BCC A2, CEMENTITE, M₂₃C₆, M₇C₃, M₆C, Laves phase_C14.

2.10 Техника безопасности при работе с химическими веществами и электроприборами

Научная сфера деятельности является достаточно важным аспектом успешности определённых предприятий и государства в целом. На сегодняшний день существует целый пакет документов, которые содержат в себе основные правила и условия по охране и безопасности труда для работников лабораторий. Главным нормативным правовым актом по организации и проведению инструктажа по охране труда является ГОСТ 12.0.004-90. Сама организация труда в лаборатории целиком и полностью возлагается на уполномоченного руководителя. Именно он следит за чётким следованием государственных предписаний. Каждый работник должен находиться в безопасности. С учётом специфики представленной деятельности, можно сделать вывод о том, что без индивидуальных и коллективных средств защиты, представители лаборатории попросту не имеют права приступать к выполнению своих функциональных обязанностей.

Работники лаборатории в обязательном порядке также должны проходить предварительное обучение технике безопасности на рабочем месте.

Обучение и проверка знаний по охране труда рабочих проводятся в соответствии с нормативными документами по охране труда. Непосредственные руководители обязуются возложить на себя процедуру организации данного обучения. К самой работе в лаборатории допускаются

исключительно граждане, достигшие 18-летнего возраста, а также прошедшие предварительно соответствующее медицинское обследование.

Сама процедура обучения в обязательном порядке должна быть подтверждена документально. После предоставления соответствующей документации работодатель может приступать к проведению инструктажа для потенциального сотрудника лаборатории со специфической направленностью деятельности. В то же время, при работе с агрессивными опасными средствами лаборанты должны соответствовать правилам техники безопасности.

Что касается средств индивидуальной защиты для сотрудников лаборатории, то каждый такой специалист должен в обязательном порядке быть обеспечен резиновыми перчатками, специально изготовленными очками, а также хлопчатобумажным халатом. Только с помощью такого профессионального внешнего вида, специалисты могут без особых проблем приступать к выполнению своих прямых функциональных обязанностей.

Кроме того, не стоит забывать о самом помещении, которое предназначается для лабораторных работ. Оно в любом случае должно быть оборудовано противопожарным инвентарём. Ответственным за выполнения данных условий труда становится тот сотрудник, который был специально назначен руководителем лаборатории.

При работе с химическими веществами необходимо выполнять следующие правила:

1. Следует знать, где находятся средства индивидуальной защиты, аптечка, средства для тушения пожара (огнетушитель, противопожарное полотно). Проходы для доступа к противопожарному оборудованию и водопроводной раковине всегда должны быть свободны, не заставлены никакими предметами.

2. Запрещается заносить в лабораторию верхнюю одежду и держать на лабораторном столе посторонние предметы (сумки, пакеты и т. д.).

3. С любым веществом в лаборатории следует обращаться как с более или менее ядовитым. Запрещается пробовать на вкус химические вещества. Нюхать химические вещества следует осторожно, направляя к себе газ или пар движением руки.

4. Нагревать реакционную смесь в пробирке следует постепенно, направляя отверстие пробирки в сторону от себя и от работающих рядом сотрудников, так как вследствие частичного перегрева возможно выбрасывание смеси. Нельзя наклоняться над нагреваемой пробиркой.

5. Нельзя проводить опыты в загрязненной посуде. Химическую посуду следует тщательно мыть сразу же после опыта. Хранить концентрированные кислоты и щелочи следует в вытяжном шкафу в прочной посуде на поддоне. Большие бутылки с концентрированными кислотами и аммиаком держат в корзинах.

6. Все работы с концентрированными кислотами и щелочами нужно проводить в вытяжном шкафу.

7. Разбавление кислот следует проводить в тонкостенной стеклянной или фарфоровой посуде, при этом кислоту следует приливать к воде небольшими порциями. Нельзя приливать воду к концентрированной кислоте, так как в этом случае выделяется большое количество теплоты. Вода, как менее плотное вещество, вскипает на поверхности кислоты, и жидкость может быть выброшена из сосуда. Разливать кислоты следует обязательно через воронку, предохраняя глаза с помощью защитных очков. Наклонять большую бутылку с концентрированной кислотой следует, приподняв ее с пола вдвоем.

8. Разбивание кусков гидроксидов натрия и калия следует производить в специально отведенном месте, предохраняя глаза с помощью

защитных очков. При растворении куски щелочи можно брать только пинцетом или шпателем, но не руками. Растворение этих веществ следует проводить небольшими порциями.

9. Ацетон относится к классу кетонов и представляет собой легколетучий растворитель. В пожарном отношении чрезвычайно опасен. Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси. При работе с ацетоном следует соблюдать особые меры предосторожности: не допускать попадания паров в атмосферу, не применять в качестве источника нагревания открытый огонь. По действию на организм ацетон относится к сильным наркотикам, поражающим нервную систему. Опасно вдыхание паров в течение длительного времени или в высокой концентрации.

10. Уксусная кислота относится к классу карбоновых кислот и является легковоспламеняющейся жидкостью. Обладает сильным раздражающим действием. Растворы с концентрацией кислоты выше 30 % вызывают ожоги кожи.

11. Все пролитое, разбитое или просыпанное на рабочих столах, мебели или полу следует тотчас убрать. Не разрешается бросать в раковину бумагу, вату, стекло от разбитой химической посуды, металлические образцы. Запрещается выливать в раковину остатки кислот и щелочей, легковоспламеняющихся жидкостей. Для слива таких веществ в вытяжном шкафу должны находиться специальные сосуды с плотно закрывающимися крышками и соответствующими этикетками: «Слив кислот», «Слив щелочей», «Слив органики».

Промышленное электрооборудование требует особого внимания по той причине, что оно содержит в своем устройстве множество различных элементов, контакт с которыми может серьезно травмировать человека. По этой причине важно соблюдать правила техники безопасности во время эксплуатации электрооборудования.

1. Нельзя переносить с места на место включенные в электросеть приборы, а также ремонтировать электрооборудование, находящееся под током.

2. В случае перерыва в подаче тока все электроприборы следует немедленно выключить.

3. В лабораториях, где проводятся работы с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями, допускается применять электронагревательные приборы только с закрытой спиралью с асбестовым покрытием.

4. Все электронагревательные приборы (электроплитки, сушильные шкафы, муфельные печи) должны быть размещены на термоизоляционном материале – асбестовом покрытии, керамических плитках и т.д.

5. При возникновении пожара нужно быстро убрать все огнеопасные вещества подальше от места возгорания, отключить электроприборы и прекратить активный доступ кислорода в лабораторию. Пламя следует тушить песком или противопожарным полотном. Тушение пламени водой может привести к расширению очага пожара. В случае обширной площади возгорания следует использовать огнетушители и вызвать пожарных.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Результаты математического моделирования фазового состава

Моделирование фазового состава экспериментальной стали 10X11K3B3DMΦБPA было проведено в температурном интервале от 600°C до 1200°C для следующего модельного химического состава (в вес.%): 0.11C-11.4Cr-2.98Co-0.62Mo-2.47W-0.23V-0.04Nb-0.07Ta-0.76Cu-0.01B-0.003N.

На рисунках 3.1-3.3 представлены температурные зависимости фазового состава экспериментальной стали 10X11K3B3DMΦБPA.

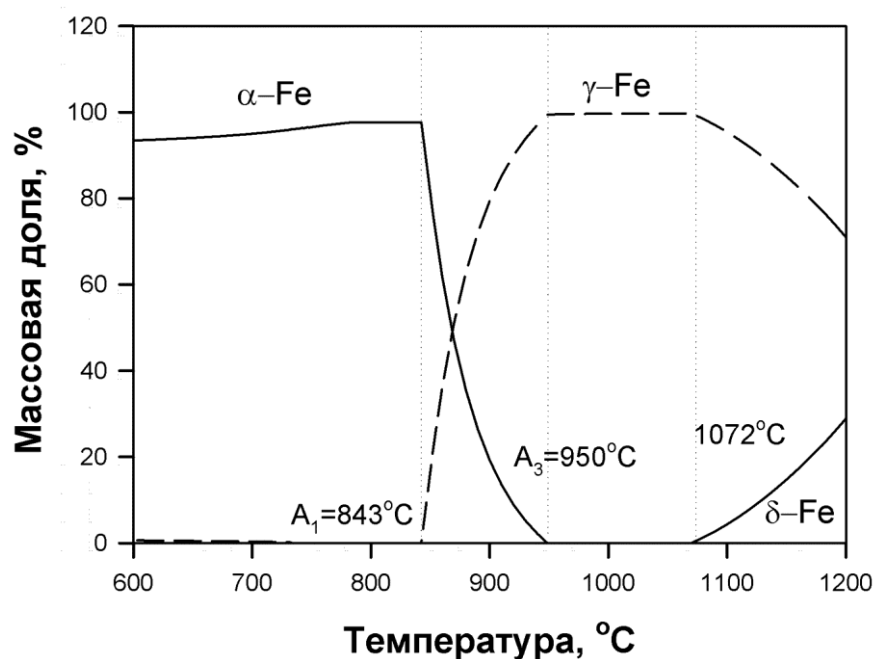


Рис 3.1 Изменение массовой доли альфа-феррита, аустенита и дельта-феррита в интервале температур 600 – 1200°C

Из рис. 3.1 видно, что фазовый переход феррит-аустенит протекает в интервале температур от 843 до 950°C. При этом образование дельта-феррита предсказывается после 1072°C. При этом аустенизация при температурах

950-1072°C не обеспечивает полностью аустенитную структуру, поскольку карбиды $M_{23}(C,B)_6$ и карбонитриды $(Ta,Nb)(C,N)$ не растворяются вплоть до 1200°C (рис. 3.2 и 3.3). Температурная зависимость массовой доли карбидов $M_{23}C_6$, которые в программе Thermo-Calc подразделяются на два вида: обогащенные бором $M_{23}(C,B)_6$ и обогащенные углеродом $M_{23}C_6$, и фазы Лавеса представлена на рис. 3.2.

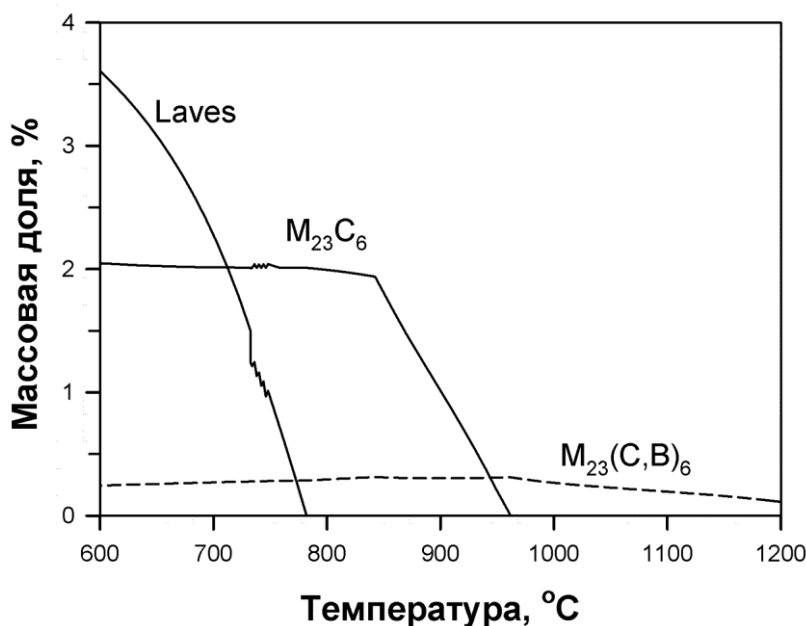


Рис 3.2 Изменение массовой доли частиц вторичных фаз (карбиды $M_{23}C_6$, $M_{23}(C, B)_6$ и фаза Лавеса) в интервале температур 600 – 1200°C

Из рис. 3.2 видно, что с увеличением температуры массовая доля вторичных фаз (карбида $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса) снижается вплоть до полного растворения при температурах 780°C и 960°C для фазы Лавеса и карбида $M_{23}C_6$, соответственно. Напротив, частицы $M_{23}(C, B)_6$, обогащенные бором, остаются стабильными вплоть до 1200°C, при этом их массовая доля незначительно снижается после 1000°C.

Температурная зависимость массовой доли карбидов $M_{23}C_6$, карбонитридов MX (программа Thermo-Calc не делит карбонитриды MX на обогащенные ниобием и ванадием) и фазы Лавеса представлена на рис. 3.3.

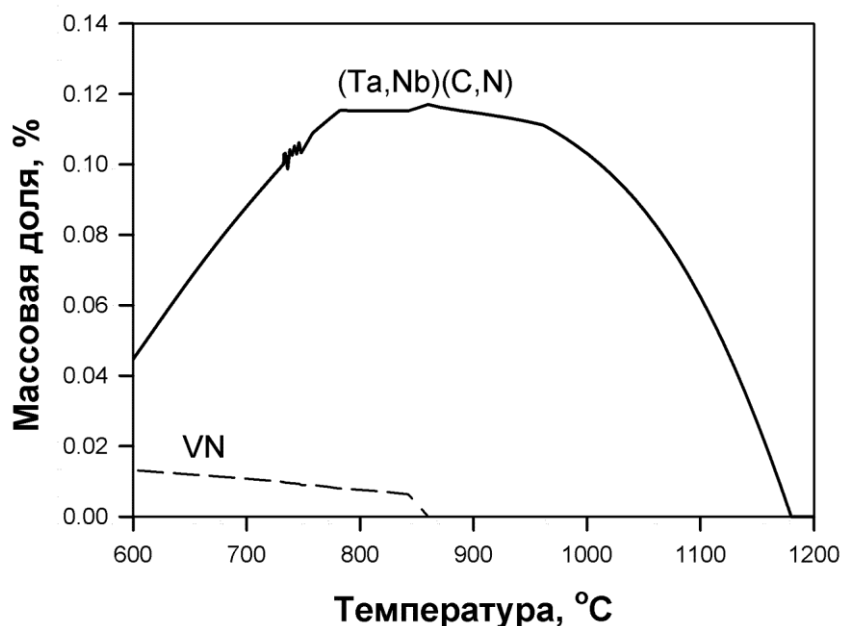


Рис. 3.3 Изменение массовой доли частиц вторичных фаз (карбонитриды (Ta, Nb)(C,N) и VN) в интервале температур 600 – 1200°C при условии, что Z-фаза была заблокирована

Из рис. 3.3 видно, что с увеличением температуры массовая доля карбонитрида (Ta, Nb)(C,N) вначале увеличивается с 0,05% при 600°C до 0,12% при 800°C, после чего массовая доля этого карбонитрида не меняется вплоть до 950°C, затем резко снижается вплоть до растворения при температуре 1175°C. Массовая доля нитридов VN постепенно снижается с увеличением температуры вплоть до полного растворения при температуре 850°C.

3.2 Положение точек фазовых переходов

Рис. 3.4 и 3.5 показывает положение основных точек фазовых переходов для экспериментальной стали 10X11K3B3ДМФБРА, полученных с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии при нагреве (рис. 3.4) и охлаждении (рис. 3.5). Испытания проводились при нагреве и охлаждении образцов.

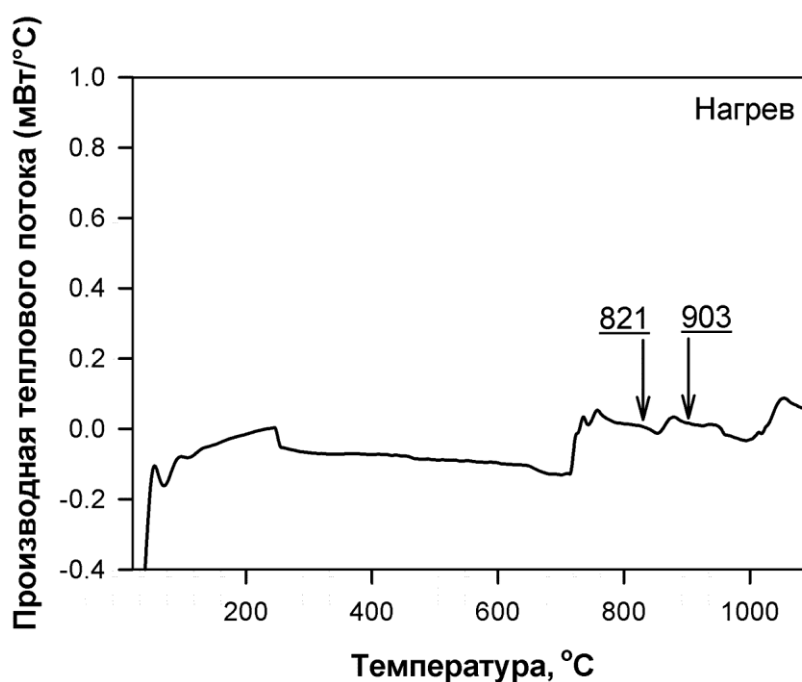


Рис. 3.4 Фазовые превращения в исследуемой стали методом дифференциальной сканирующей калориметрии при нагреве

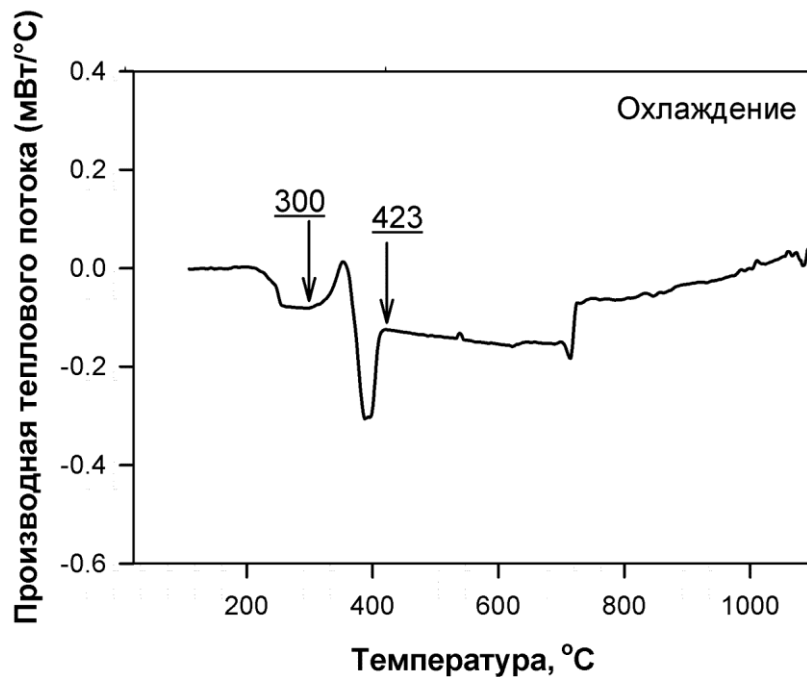


Рис. 3.5 Фазовые превращения в исследуемой стали методом дифференциальной сканирующей калориметрии при охлаждении

Точки фазового перехода альфа-феррит \rightarrow аустенит, A_{c1} и A_{c3} , в экспериментальной стали 10X11K3B3DMФБРА составили 821°C и 903°C, соответственно. Температура начала превращения аустенит \rightarrow дельта-феррит составляет около 1010°C. Точки начала и конца мартенситного превращения, M_n и M_k , в экспериментальной стали 10X11K3B3DMФБРА составили 423°C и 300°C, соответственно. Для сравнения точки фазового перехода феррит \rightarrow аустенит, A_1 и A_3 , полученные методом математического моделирования с использованием программы Thermo-Calc, составляют 843°C и 950°C, соответственно, при этом температура начала превращения аустенит \rightarrow дельта-феррит составляет около 1072°C. Видно, что математическое моделирование завышает точки фазового перехода альфа-феррит \rightarrow аустенит, а также начало превращения аустенит \rightarrow дельта-феррит.

3.3 Влияние температуры нормализации на структуру исследуемой стали

Структура стали 10X11K3B3ДМФБРА была исследована после нормализации с температур 1050°C, 1070°C, 1100°C и непосредственно после осадки при 1150°C, образцы выдерживались при температуре аустенизации в течение 1 ч.

Структура после нормализации с различных температур представлена на рис. 3.6. На рис. 3.6 видно, что структура стали после охлаждения на воздухе с различных температур закалки представлена исходными аустенитными зёрнами (ИАЗ), пространство внутри которых заполнено пакетами и блоками мартенситных пластин, а также крупными зёрнами δ -феррита. Анализ структуры после нормализации показал, что увеличение температуры нормализации сопровождается ростом ИАЗ и снижением доли δ -феррита, как показано в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Структурные параметры исследуемой стали после нормализации с различных температур

Температура нормализации, °C	1050	1070	1100	1150
Размер ИАЗ, мкм	44±2	48±3	58±4	68±5
Доля δ -феррита, %	12	11	14	9

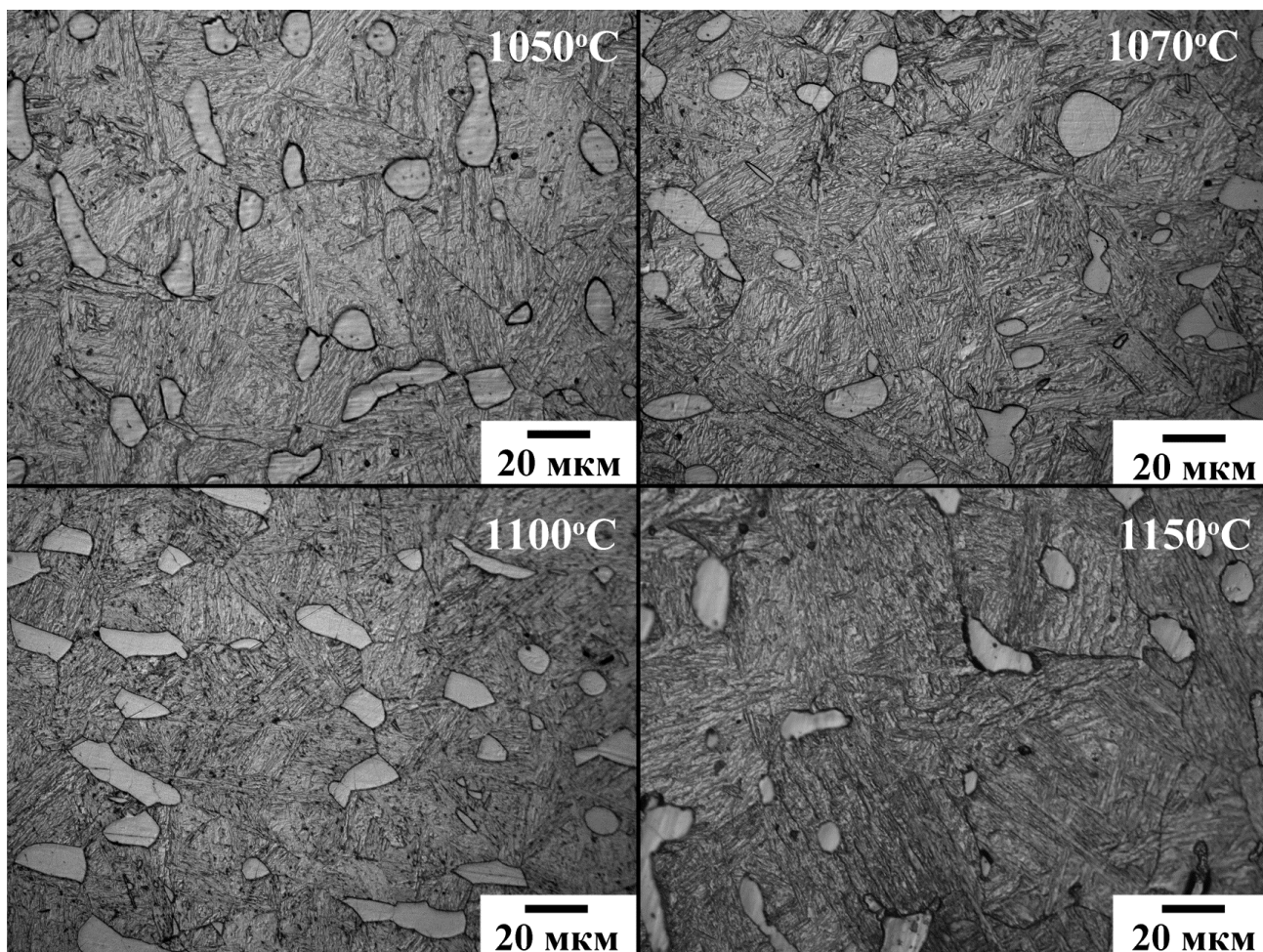


Рис. 3.6 Структура исследуемой стали 10X11K3V3DMFBRA после нормализации с температур 1050°C (а), 1070°C (б), 1100°C (в) и после осадки при 1150°C (без нормализации) (г)

Следует отметить, что в структуре стали δ -феррит был обнаружен после нормализации при всех исследуемых температурах.

Из таблицы 3.1 видно, что увеличение температуры нормализации с 1050°C до 1150°C повышает размер исходного аустенитного зерна с 44 до 68 мкм, соответственно (рис. 3.6, табл. 3.1).

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

$$Cr_{eq} = Cr + 6Si + 4Mo + 1.5W + 11V + 5Nb - 40C - 30N - 4Ni - 2Mn - 2Co \quad (1.3)$$

Значение Cr_{eq} в изучаемой 10%Cr стали с Re составил 9,7. Обычно δ -феррит не формируется в сталях со значением Cr_{eq} менее 10. Однако, в исследуемой стали при всех температурах нормализации доля δ -феррита свыше 5% (рис. 3.6, табл. 3.1). Таким образом, согласно экспериментальным наблюдениям, в качестве температуры нормализации была выбрана температура 1070°C, что обеспечило формирование ИАЗ со средним размером 48 мкм и долей δ -феррита 11 % в структуре.

3.4 Кратковременные механические свойства исследуемой стали

Кратковременные механические свойства исследуемой стали после были исследованы после нормализации с 1050°C в течение 1 ч и отпуска при температурах 750°C, 770°C и 800°C в течение 3 часов, охлаждение на воздухе.

В результате испытаний на растяжения образцов исследуемой стали, отпущенных при различных температурах, были построены кривые деформации, которые представлены на рис. 3.7.

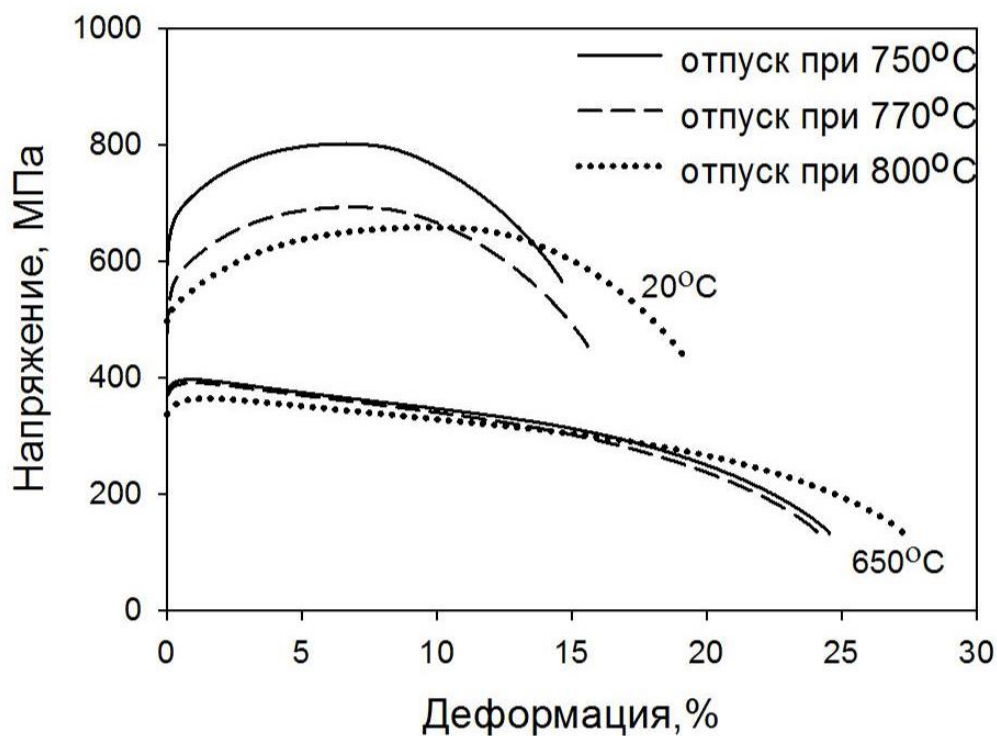


Рис. 3.7 Инженерные кривые после одноосного растяжения при 20°C и 650°C для стали 10X11K3B3DMFBR после нормализации с 1050°C и отпуска при различных температурах (750°C, 770°C и 800°C) в течение 3 ч

Из рис. 3.7 видно, что характер кривых не изменяется от температуры отпуска, однако сильно зависит от температуры испытания. При 20°C испытании хорошо различимы три стадии: стадия деформационного упрочнения, стадия кажущегося установившегося течения и последующий спад напряжений вплоть до разрушения. При 650°C испытании, стадии деформационного упрочнения и кажущегося установившегося течения сокращаются, в то время как стадия образования шейки сильно расширяется.

Из кривых деформации хорошо видно, что повышение температуры отпуска снижает прочностные характеристики рассматриваемой стали, однако стоит заметить, что с ростом температуры наблюдается рост величины деформационного упрочнения как при 20°C, так и 650°C

испытаниях, о чем свидетельствует увеличение отношения $\sigma_B/\sigma_{0,2}$ (рис. 3.8 и табл. 3.2 и 3.3).

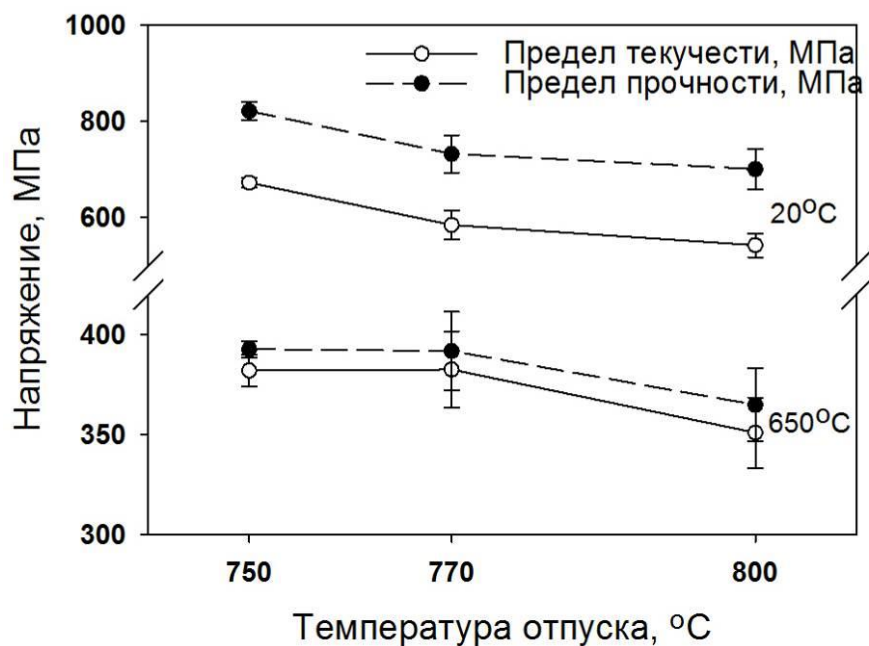
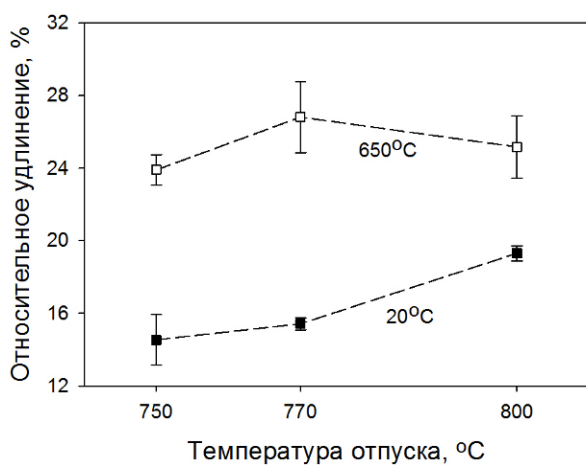
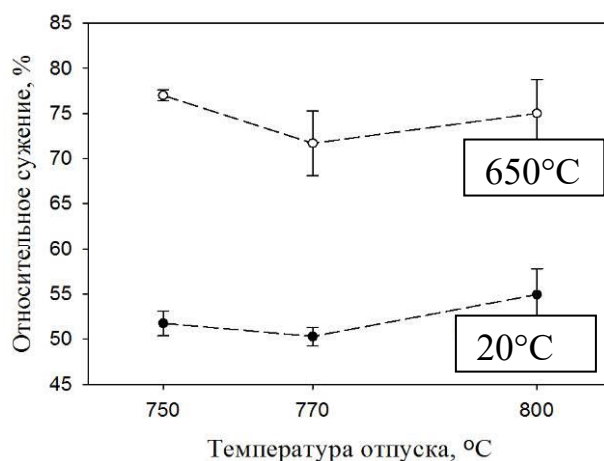


Рис. 3.8 Зависимость прочностных свойств при одноосном растяжении при 20°C и 650°C для стали 10X11K3B3DMFBPA от температуры отпуска

На рис. 3.9 приведены зависимости изменений пластических свойств при растяжении от температуры отпуска.



а)



б)

Рис. 3.9 Зависимость пластических свойств при одноосном растяжении при 20°C и 650°C для стали 10X11K3B3DMFBRA от температуры отпуска

Таблица 3.2

Кратковременные механические свойства стали при 20°C

Механические свойства	Температура отпуска, °C		
	750	770	800
σ_B , МПа	820	730	700
$\sigma_{0,2}$, МПа	640	560	520
δ , %	15	16	20
ψ , %	53	50	55
$\sigma_B/\sigma_{0,2}$	1,28	1,30	1,35
НВ	250	238	217
KCV, Дж/см ²	37	38	44

Таблица 3.3

Кратковременные механические свойства стали при 650°C

Механические свойства	Температура отпуска, °C		
	750	770	800
σ_B , МПа	390	390	365
$\sigma_{0,2}$, МПа	367	365	335
δ , %	24	28	24
ψ , %	77	72	75
$\sigma_B/\sigma_{0,2}$	1,06	1,07	1,09

После 20°C испытания, увеличение температуры отпуска с 750°C до 800°C ведет к снижению предела текучести с 640 до 520 МПа и временного сопротивления с 820 до 700 МПа (рис. 3.8 и табл. 3.2). После 650°C испытания, увеличение температуры отпуска с 750°C до 800°C ведет к снижению предела текучести с 367 до 335 МПа и временного сопротивления с 390 до 365 МПа (рис. 3.8 и табл. 3.3).

После 20°C испытания, увеличение температуры отпуска с 750°C до 800°C повышает относительное удлинение с 15 до 20% и практически не влияет на относительное сужение (рис. 3.9 и табл. 3.2). После 650°C испытания, увеличение температуры отпуска с 750°C до 800°C практически не влияет ни на относительное удлинение, оно сохраняется в интервале 24-28%, ни относительное сужение, оно сохраняется в интервале 72-77% (рис. 3.9 и табл. 3.3).

Результаты измерения твердости отражены в таблице 3.2 и приведены на рис. 3.10.

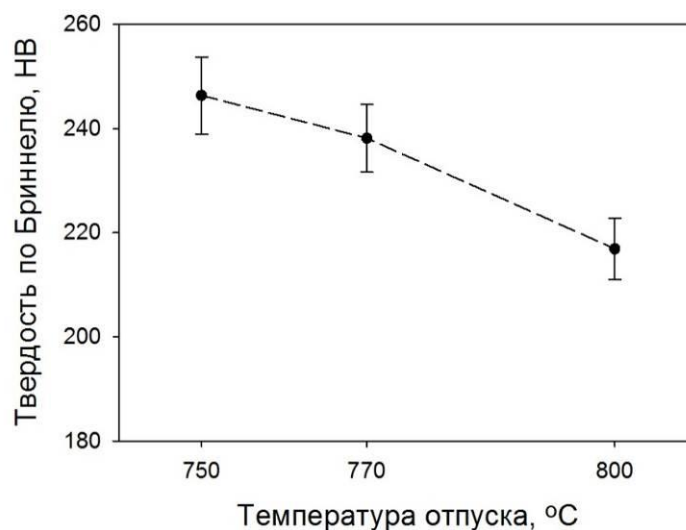


Рис. 3.10 Зависимость твердости по Бринеллю при 20°С для стали 10Х11К3В3ДМФБРА от температуры отпуска

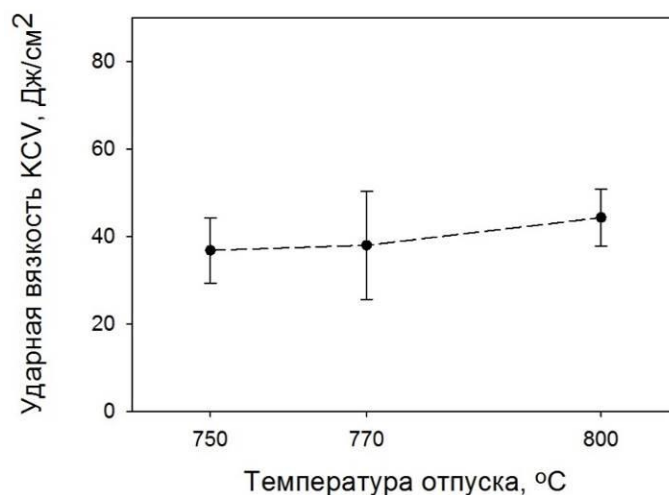


Рис. 3.11 Зависимость ударной вязкости для стали 10Х11К3В3ДМФБРА от температуры отпуска

Из полученных данных на рис. 3.10 и в табл. 3.2 видно, что увеличение температуры отпуска с 750°С до 770°С сопровождается снижением твердости на 5%, а при увеличении с 750°С до 800°С снижением на 9%.

При проведении испытаний на ударную вязкость было выявлено (рис. 3.11), что в увеличение температуры отпуска от 750 до 800°C приводит к повышению ударной вязкости от 37 до 44 Дж/см², что сопровождалось хорошей повторяемостью данных в результате трех измерений.

3.5 Фрактографические исследования после испытания на ударную вязкость

Фрактографические исследования экспериментальной стали 10X11КЗВЗДМФБРА были проведены после испытания на ударную вязкость. Поскольку характер разрушения был типичен для всех образцов, подвергнутых различным режимам термической обработки, то в работе представлен фрактографический анализ только для состояния: нормализация с 1070°C с последующим отпуском 770°C. Общий вид образца представлен на рис. 3.12.

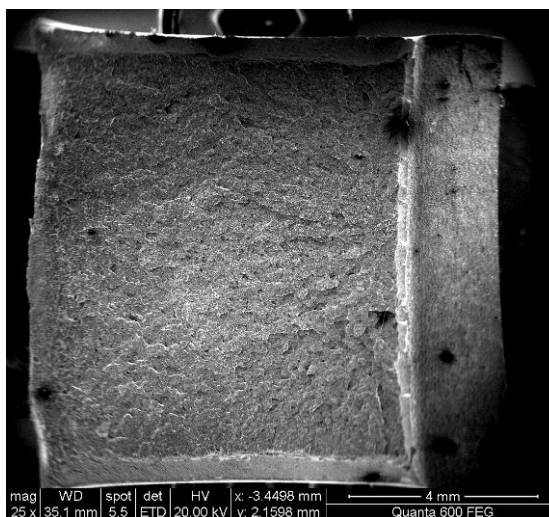


Рис. 3.12 Общий вид образца, подвергнутого отпуску при 770°C в течение 3 ч, после испытания на ударную вязкость при комнатной температуре

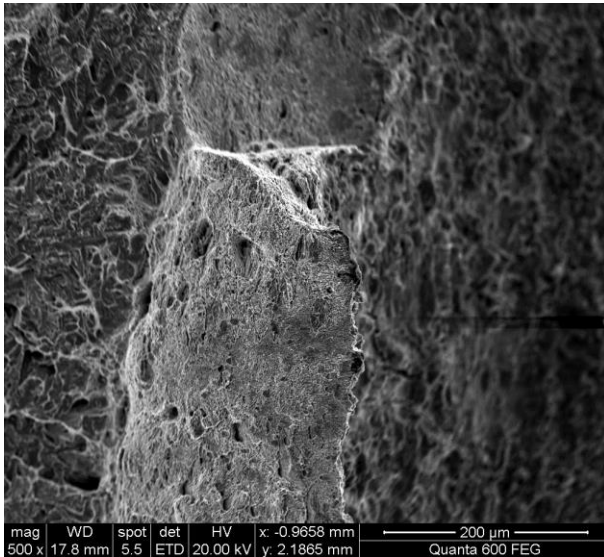
По общему виду образца можно оценить долю вязкого излома согласно стандарту ASTM 23-5 по соотношениям сторон А и В хрупкого излома (табл. 3.4). Из таблицы видно, что доля вязкого излома составляет 21-30%.

Таблица 3.4

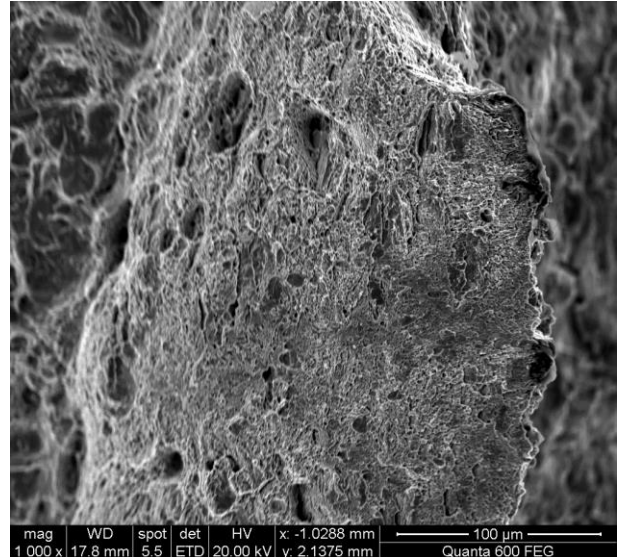
Величина доли вязкой составляющей при температуре отпуска 770°С

Количество измерений	А, мм	В, мм	Доля вязкой составляющей, %
1	8,0	7,0	30
2	8,6	6,7	30
3	9,0	7,0	21

Из рис. 3.12 можно выделить 3 ярко-выраженные зоны на изломе испытанного образца: зону зарождения трещин, зону нестабильного распространения трещины и зону сдерживания нестабильного распространения трещины (сдвиговые выступы). Отметим, что зоны стабильного распространения трещины обнаружено не было. На рис. 3.13-3.15 представлены изображения различных зон на изломе испытанного образца.

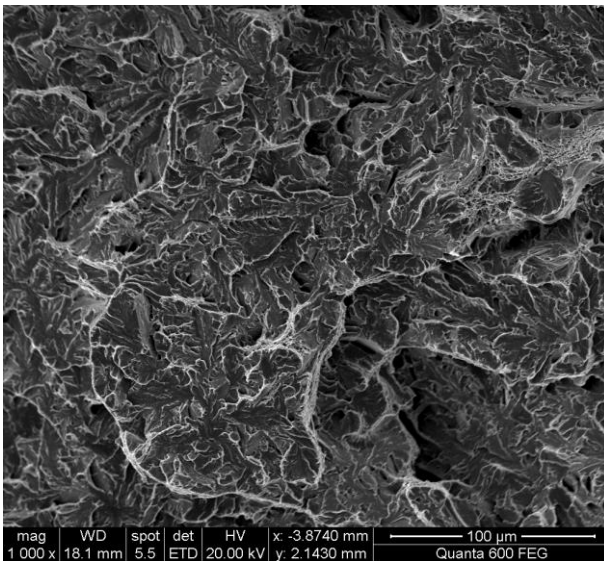


а)

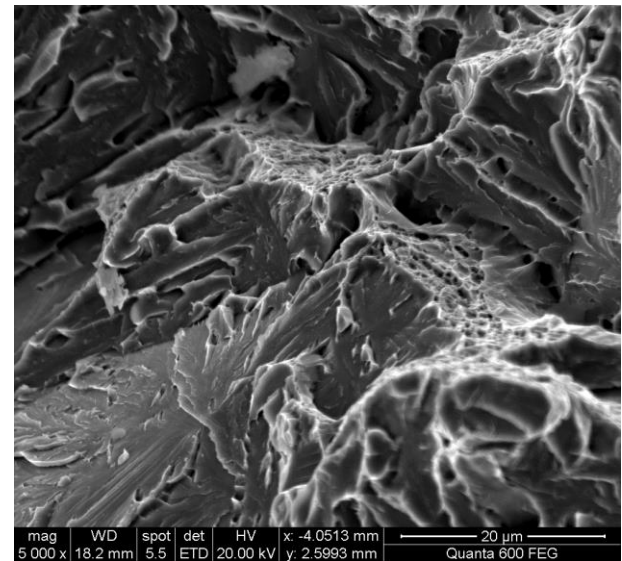


б)

Рис. 3.13 Различные зоны на изломе образца, подвергнутого отпуску при 770°C в течение 3 ч, после испытания на ударную вязкость при комнатной температуре: (а,б) зона зарождения трещин

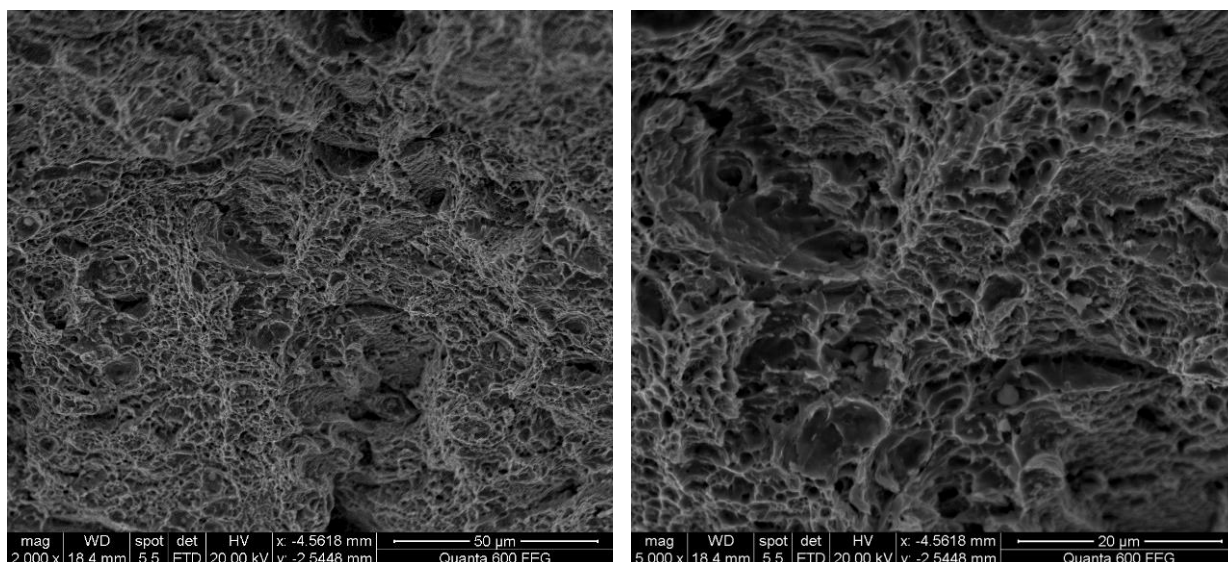


а)



б)

Рис. 3.14 Различные зоны на изломе образца, подвергнутого отпуску при 770°C в течение 3 ч, после испытания на ударную вязкость при комнатной температуре: (а,б) зона нестабильного распространения трещины



а)

б)

Рис. 3.15 Различные зоны на изломе образца, подвергнутого отпуску при 770°C в течение 3 ч, после испытания на ударную вязкость при комнатной температуре: (а,б) зона сдерживания нестабильного распространения трещины (сдвиговые выступы)

Из рис. 3.13-3.15 видно, что излом имеет элементы как квазискола, так и фасетки скола, что свидетельствует о хрупком внутризеренном разрушении после отпуска в интервале температур 750-800°C.

3.6 Структура после нормализации и отпуска при 750°C

Микроструктура экспериментальной стали 10X11К3В3ДМФБРА после нормализации с 1070°C и последующего отпуска при температуре 750°C представлена на рис. 3.16 и 3.17, а также в табл. 3.5.

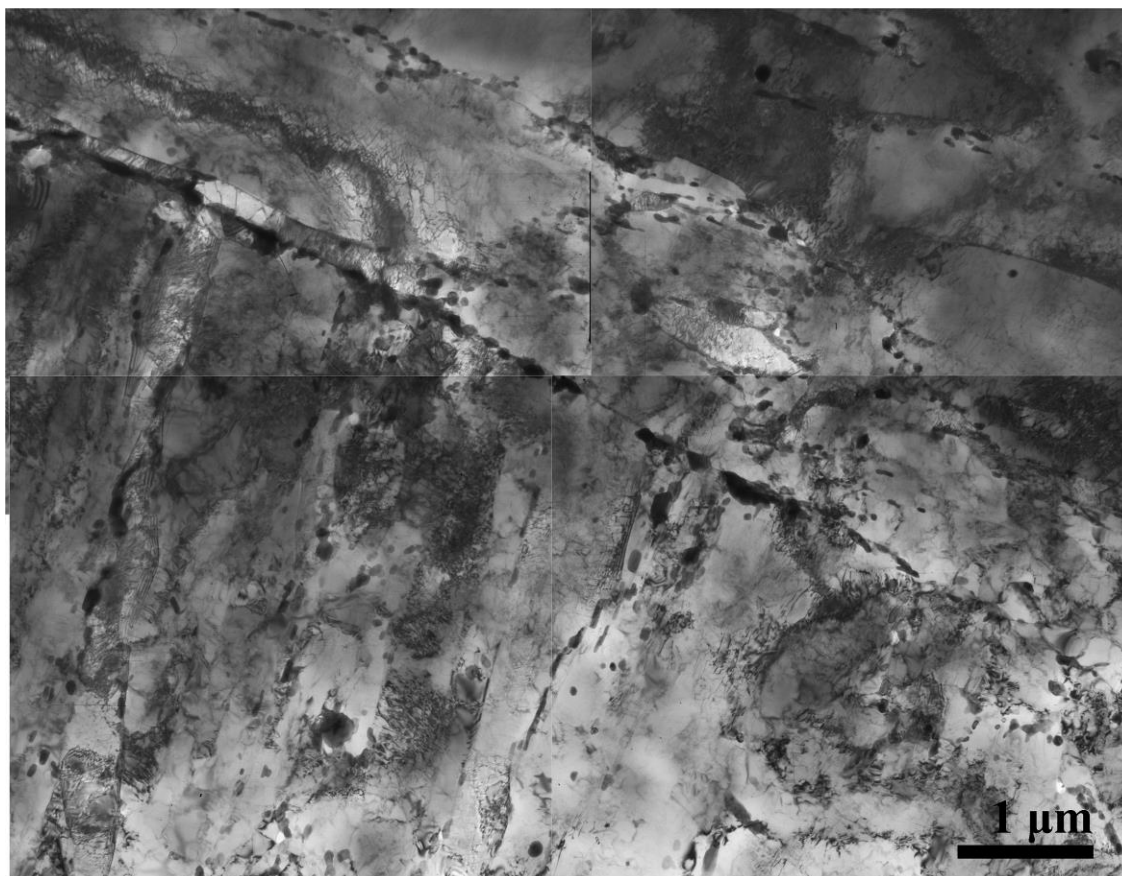
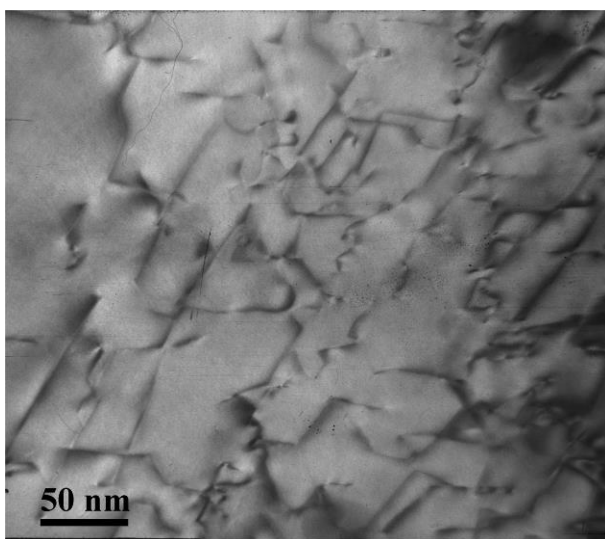
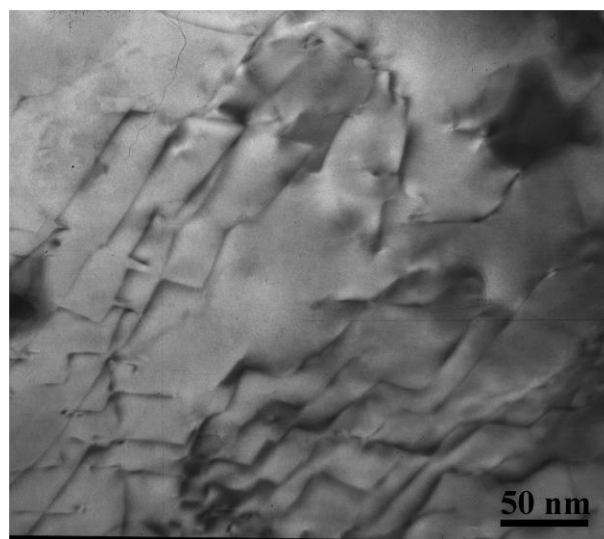


Рис. 3.16 Микроструктура экспериментальной стали
10X11K3V3DMFBRA после нормализации с 1070°C с последующим
отпуском при температуре 750°C



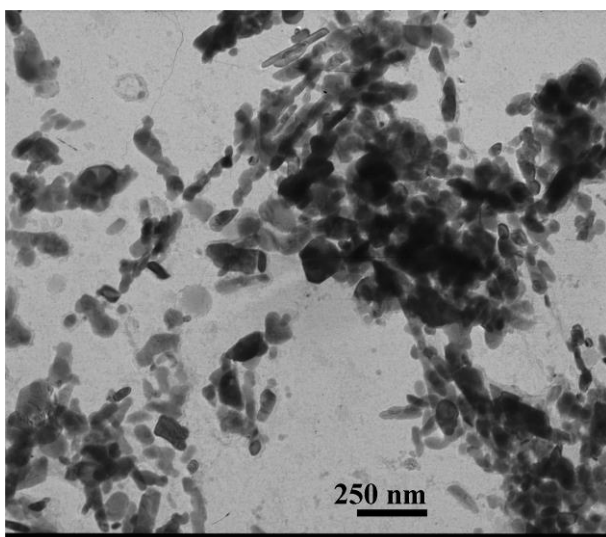
а)



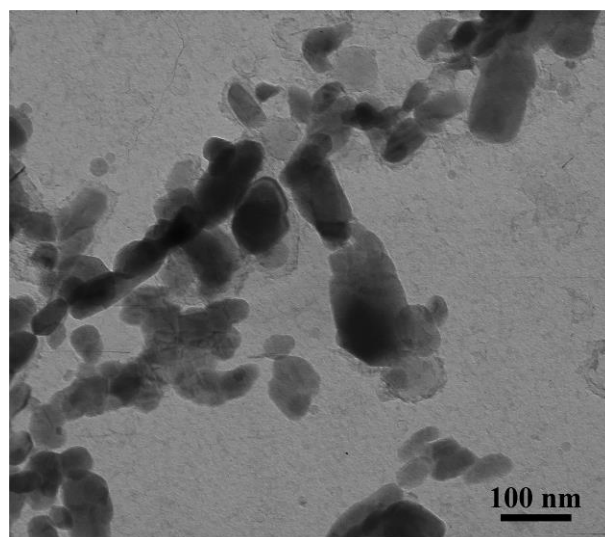
б)

Рис. 3.17 Дислокационная структура экспериментальной стали 10X11K3V3DMFBRA после нормализации с 1070°C с последующим отпуском при температуре 750°C

При температуре отпуска 750°C микроструктура экспериментальной стали 10X11K3V3DMFBRA представляет собой троостит отпуска со средним размером мартенситных реек 280 нм. Внутри мартенситных реек обнаружена высокая плотность дислокаций около $5.2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Границы как исходных аустенитных зерен, так и мартенситных реек декорированы частицами карбидов M_{23}C_6 со средним размером 136 и 100 нм, соответственно. Изображения частиц представлены на рис. 3.18.



а)



б)

Рис. 3.18 Изображения частиц карбидов $M_{23}C_6$ в экспериментальной стали 10X11K3B3DMФБРА после нормализации с $1070^{\circ}C$ с последующим отпуском при температуре $750^{\circ}C$

Средний химический состав карбидов $M_{23}C_6$ составляет 70,92 вес.%Cr-23,55 %Fe-5,53 %Mo. Гистограммы распределения частиц карбидов $M_{23}C_6$ по размерам, расположенных по большеугловым границам (БУГ) исходных аустенитных зерен и по малоугловым границам (МУГ) мартенситных реек, представлены на рис. 3.19.

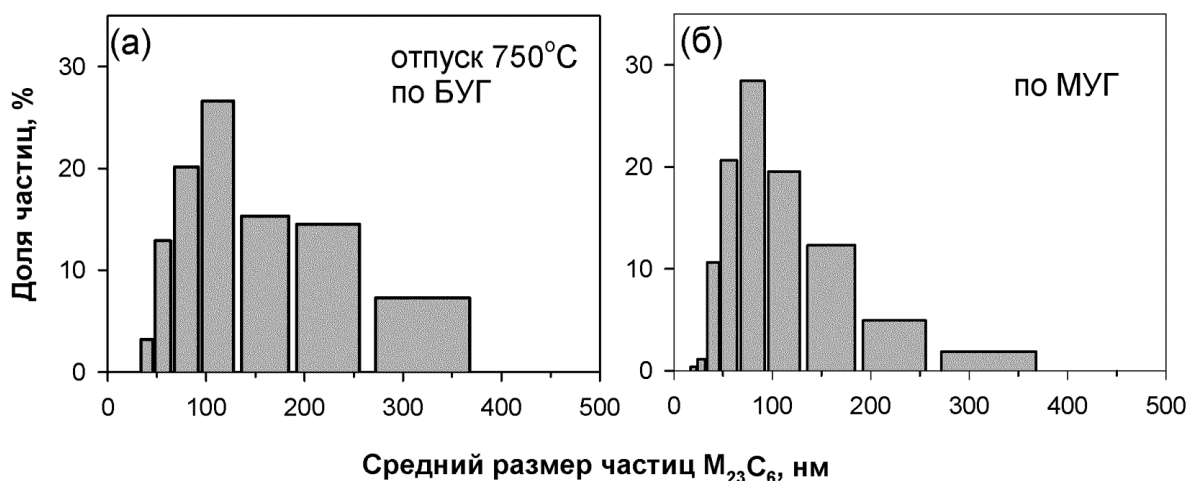


Рис. 3.19 Распределение частиц карбидов $M_{23}C_6$ по большеугловым границам (БУГ) ИАЗ (а) и малоугловым границам (МУГ) мартенситных реек (б) в структуре троостита отпуска экспериментальной стали 10X11К3В3ДМФБРА после отпуска при $750^{\circ}C$

Из рис. 3.19 видно, что характер распределения частиц карбидов $M_{23}C_6$ по большеугловым границам ИАЗ и малоугловым границам мартенситных реек схож, при этом средний размер частиц по большеугловым границам ИАЗ почти на 40% выше, чем по малоугловым границам мартенситных реек. Плотность частиц $M_{23}C_6$ по большеугловым границам исходных аустенитных зерен, оцененная по изображениям ПЭМ (рис. 3.16), составляет $13,55 \text{ мкм}^{-1}$, в то время как плотность этих же частиц по малоугловым границам мартенситных реек и субзерен почти в 3 раза ниже и составляет $4,73 \text{ мкм}^{-1}$. Отметим, что доля мелких частиц с размером менее 50 нм малоугловым границам мартенситных реек почти в 2 раза выше, чем по большеугловым границам ИАЗ. Напротив, на большеугловых границах ИАЗ выделяются более крупные частицы, присутствуют частицы с размером более 300 нм, в то время как несмотря на то что на малоугловых границах такие частицы также присутствуют, доля крупных частиц по малоугловым границам существенно ниже. В целом, можно выделить, что доля частиц с размером от

50 до 70 нм на большеугловых границах ИАЗ ниже, чем на малоугловых границах, и составляет 20% и 30%, соответственно.

Таблица 3.5

Параметры структуры при различных температурах отпуска

Параметры структуры	Температура отпуска, °С		
	750	770	800
Размер ИАЗ, мкм	48	48	48
Размер мартенситных реек, нм	283±50	250±50	250±50
Размер субзерен, нм	-	-	500±50
Плотность дислокаций, м ⁻²	5.2×10 ¹⁴	4.4×10 ¹⁴	3.7×10 ¹⁴
Размер карбидов М ₂₃ С ₆ по БУГ, нм	136±15	100±10	100±10
Размер карбидов М ₂₃ С ₆ по МУГ, нм	100±10	93±10	94±10
Размер карбонитридов МХ, нм	55±5	58±5	67±7

Помимо карбидов М₂₃С₆ в структуре экспериментальной стали после отпуска при 750°С также присутствуют частицы карбонитридов МХ, которые можно условно разделить на 2 группы: обогащенные танталом и ниобием типа: 38.58 вес. %Cr-15.24 %Fe-0.47 %Nb-45.71 %Ta и 45.03 вес.%Cr-17.72 %Fe-3.33 %Nb-33.92 %Ta, и обогащенные ниобием 6.97 вес.%V-44.85 %Cr-14.73 %Fe-33.45 %Nb. Эти частицы были обнаружены внутри мартенситных реек на дислокациях в очень небольшом количестве. Средний размер

карбонитридов МХ, обогащенных Та, составляет 60 нм, средний размер карбонитридов МХ, обогащенных Nb, составляет 50 нм.

На рис. 3.20 приведено сравнение химических составов вторичных фаз, полученных методами ПЭМ реплик и математическим моделированием в программе Thermo-Calc.

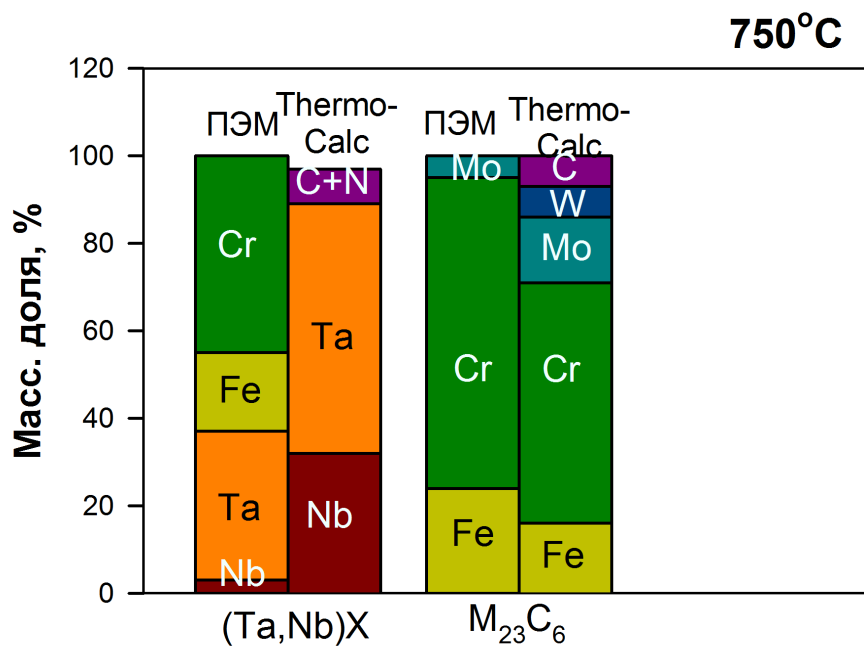


Рис. 3.20 Химические составы вторичных фаз, полученные методами ПЭМ реплик и математическим моделированием в программе Thermo-Calc.

Из рис. 3.20 видно, что химические составы вторичных частиц, выделяемых в процессе 750°C отпуска далеки от равновесных химических составов, смоделированных в программе Thermo-Calc. Так, карбонитриды (Ta,Nb)(C,N) согласно энергодисперсионному анализу частиц по репликам содержат хром и железо, а также меньшее количество тантала и ниобия по сравнению с смоделированными химическими составами. Карбиды M₂₃C₆ согласно энергодисперсионному анализу частиц по репликам содержат большее количество железа и не содержат вольфрама по сравнению с

моделированными химическими составами. Более того, программа ThermoCalc предсказывает выделение нитрида VN и фазы Лавеса, которые не были обнаружены на углеродных репликах.

3.7 Структура после нормализации и отпуска при 770°C

Микроструктура экспериментальной стали 10X11K3B3DMФБРА после нормализации с 1070°C и последующего отпуска при температуре 770°C представлена на рис. 3.21 и 3.22, а также в табл. 3.5.

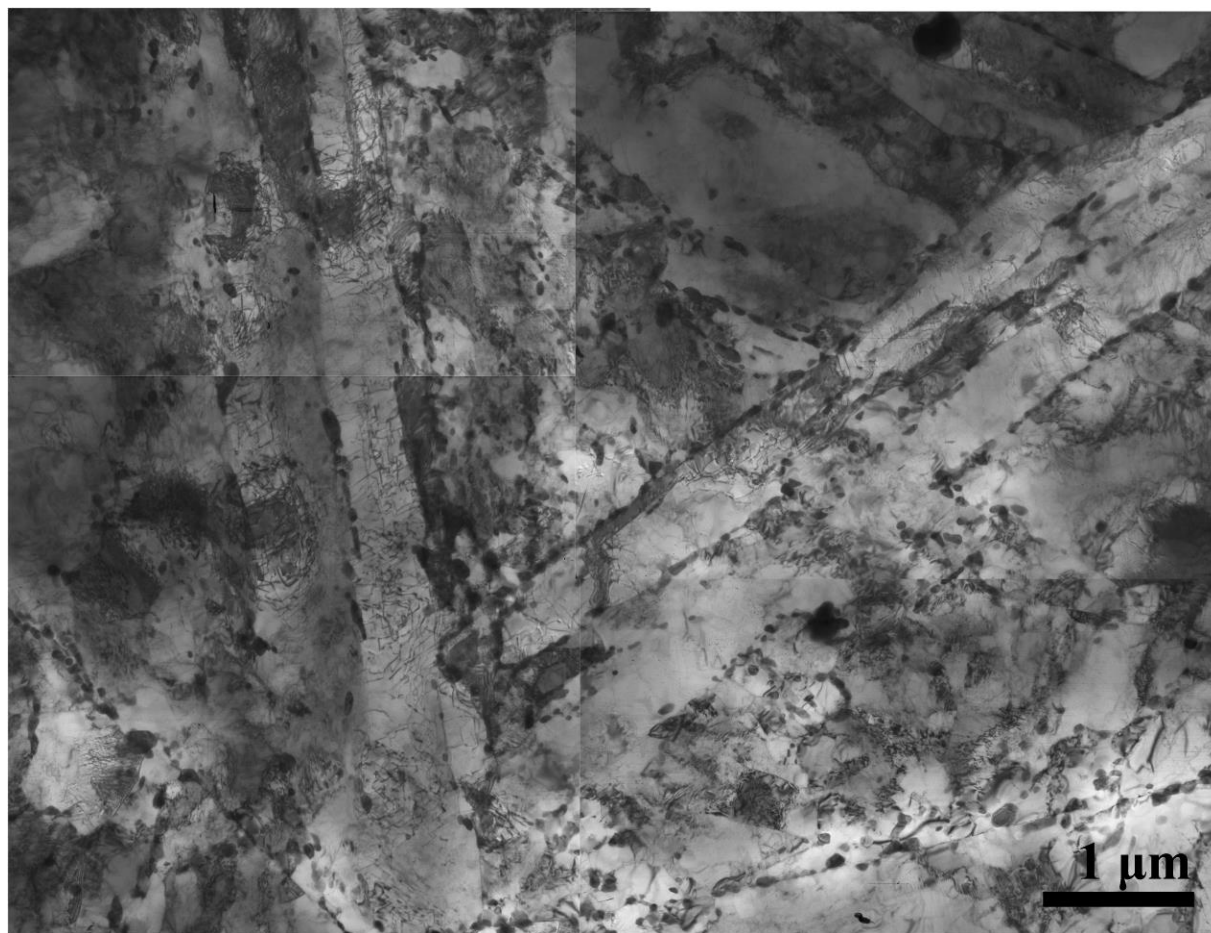
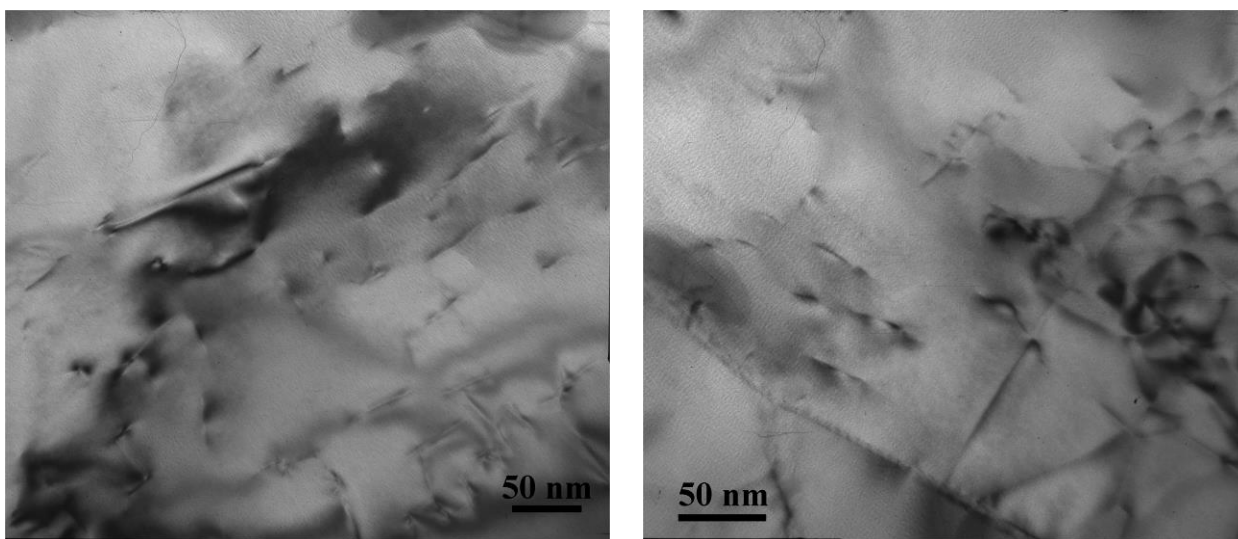


Рис. 3.21 Микроструктура экспериментальной стали 10X11K3B3DMФБРА после нормализации с 1070°C с последующим отпуском при температуре 770°C

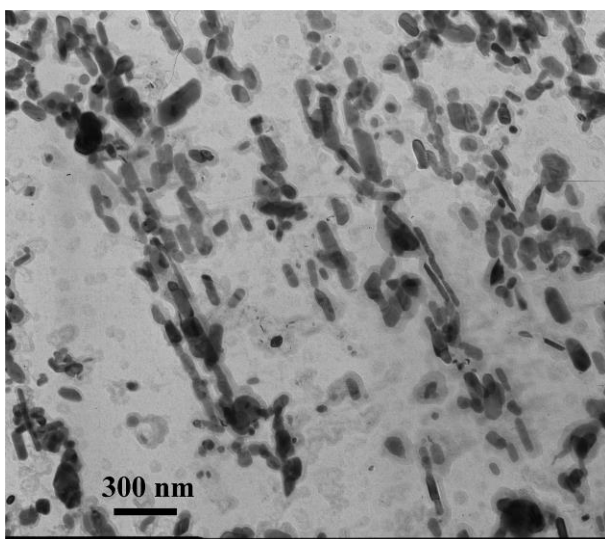


а)

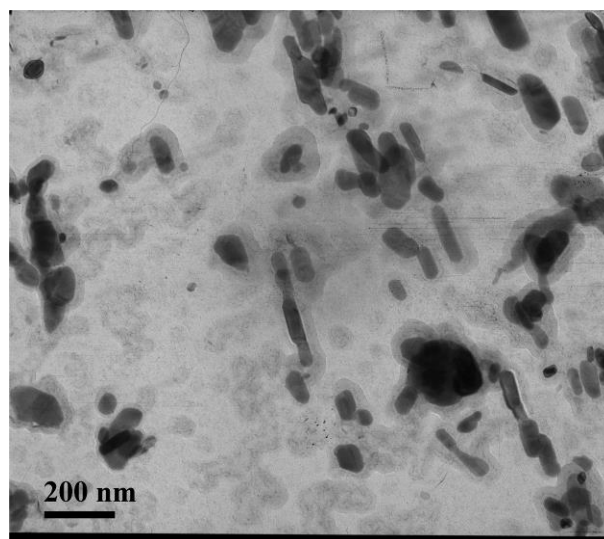
б)

Рис. 3.22 Дислокационная структура экспериментальной стали 10X11K3V3DMFBRA после нормализации с 1070°C с последующим отпуском при температуре 770°C

При температуре отпуска 770°C микроструктура экспериментальной стали 10X11K3V3DMFBRA представляет собой троостит отпуска со средним размером мартенситных реек 250 нм. Внутри мартенситных реек обнаружена высокая плотность дислокаций около $4.4 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Границы как исходных аустенитных зерен, так и мартенситных реек декорированы частицами карбидов M_{23}C_6 со средним размером 93 нм, соответственно. Изображения частиц представлены на рис. 3.23.



а)



б)

Рис. 3.23 Изображения частиц карбидов $M_{23}C_6$ в экспериментальной стали 10X11K3B3DMФБРА после нормализации с $1070^{\circ}C$ с последующим отпуском при температуре $770^{\circ}C$

Средний химический состав карбидов $M_{23}C_6$ составляет 69,24 вес.%Cr-26,48 %Fe-4,28 %Mo. Гистограммы распределения частиц карбидов $M_{23}C_6$ по размерам, расположенных по малоугловым границам (МУГ) мартенситных реек, представлены на рис. 3.24.

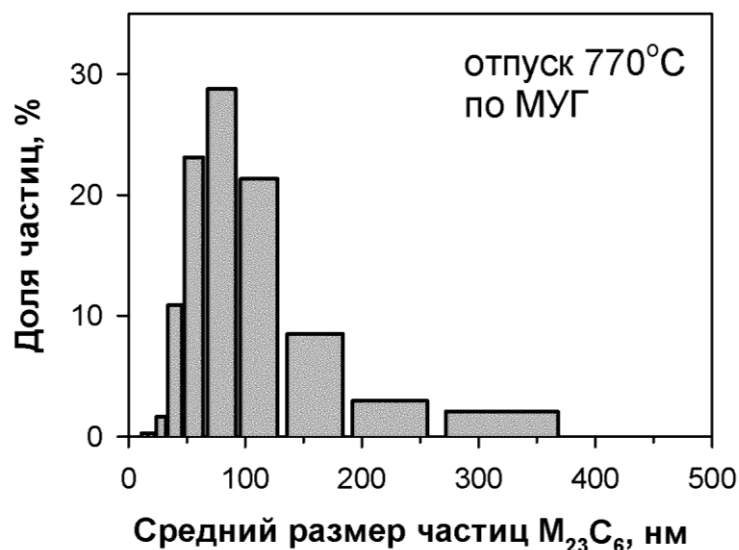


Рис. 3.24 Распределение частиц карбидов $M_{23}C_6$ по малоугловым границам (МУГ) реек в структуре стали после отпуска при $770^{\circ}C$

Из рис. 3.24 видно, что существенных изменений в распределении частиц карбидов $M_{23}C_6$ по размерам по сравнению с отпуском при $750^{\circ}C$ не обнаружено. По малоугловым границам выделяется около 10% мелких частиц с размерами до 50 нм, около 50% частиц с размерами от 50 нм до 100 нм, и 40% частиц с размерами более 100 нм. При этом по малоугловым границам были обнаружены очень крупные частицы с размерами более 300 нм, доля таких частиц составила менее 5%.

Помимо карбидов $M_{23}C_6$ в структуре экспериментальной стали после отпуска при $770^{\circ}C$ также присутствуют частицы карбонитридов MX , которые можно условно разделить на следующие группы: обогащенные только танталом: 9.05 вес.%Cr-3.55 %Fe-87.41 %Ta, обогащенные хромом и танталом: 23.30 вес.%Cr-8.87 %Fe-67.83 %Ta, обогащенные ниобием и танталом 0.97 вес.%V-9.12 %Cr-3.56 %Fe-9.25 %Nb-77,10 %Ta. Эти частицы были обнаружены внутри мартенситных реек на дислокациях в большем количестве, чем после отпуска при $750^{\circ}C$.

Средний размер карбонитридов МХ, обогащенных только Та, составляет 57 нм, средний размер карбонитридов МХ, обогащенных Cr и Та, составляет 70 нм, и средний размер карбонитридов МХ, обогащенных Nb и Та, составляет 44 нм.

На рис. 3.25 приведено сравнение химических составов вторичных фаз, полученных методами ПЭМ реплик и математическим моделированием в программе Thermo-Calc.

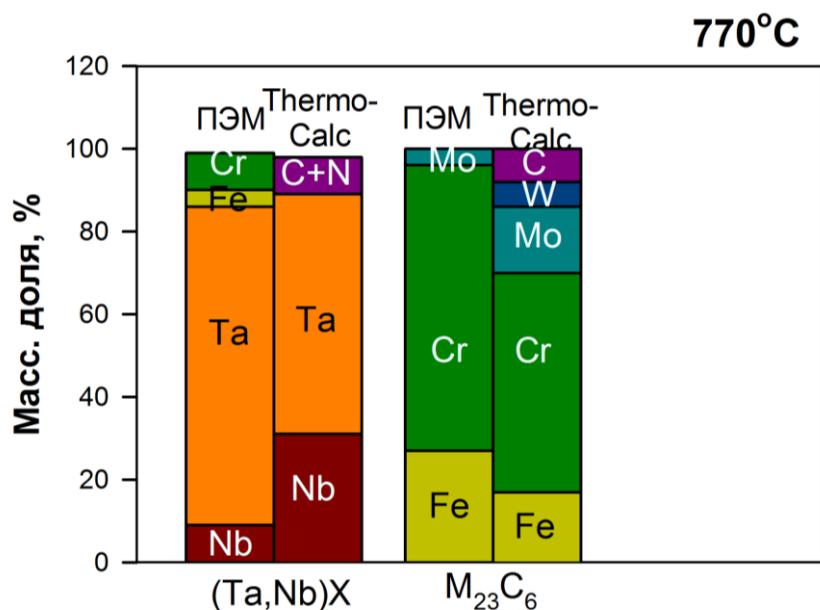


Рис. 3.25 Химические составы вторичных фаз, полученные методами ПЭМ реплик и математическим моделированием в программе Thermo-Calc.

Из рис. 3.25 видно, что химические составы вторичных частиц, выделяемых в процессе 770°C отпуска также далеки от равновесных химических составов, смоделированных в программе Thermo-Calc. Так, карбонитриды (Ta,Nb)(C,N) согласно энергодисперсионному анализу частиц по репликам содержат большее количество тантала и меньшее количество ниобия, а также содержат хром и железо по сравнению с смоделированными химическими составами. Карбиды M₂₃C₆ согласно энергодисперсионному

анализа частиц по репликам содержат большее количество железа и хрома и не содержат вольфрама по сравнению с моделированными химическими составами. Более того, программа Thermo-Calc предсказывает выделение нитрида VN и фазы Лавеса, которые не были обнаружены на углеродных репликах.

3.8 Структура после нормализации и отпуска при 800°C

Микроструктура экспериментальной стали 10X11K3B3ДМФБРА после нормализации с 1070°C и последующего отпуска при температуре 800°C представлена на рис. 3.26 и 3.27, а также в табл. 3.5.

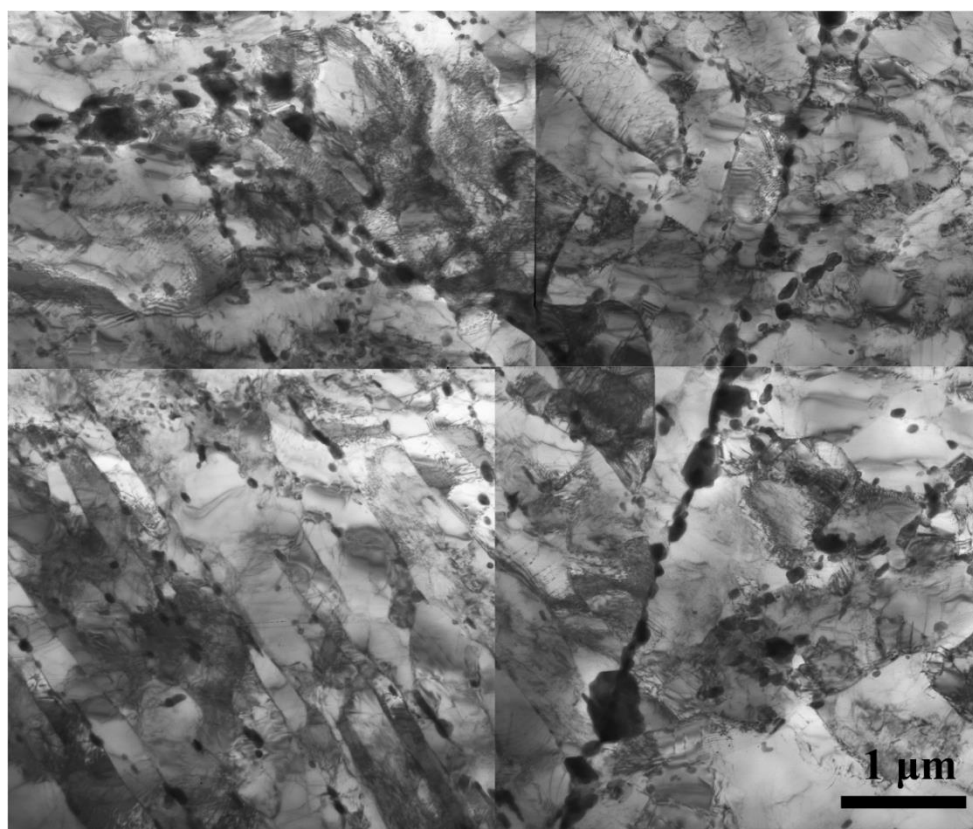
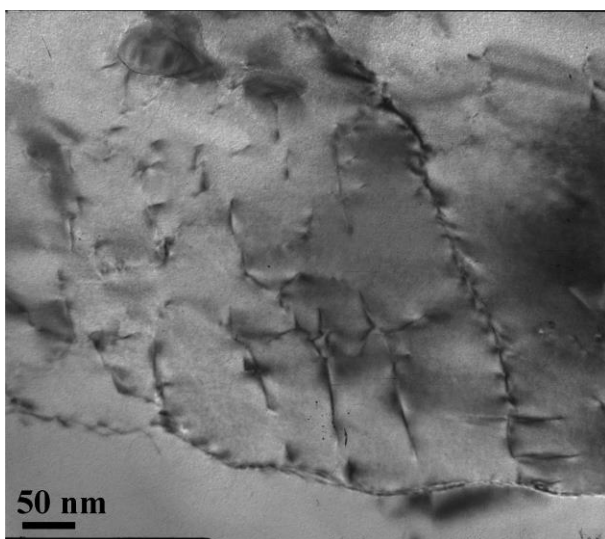
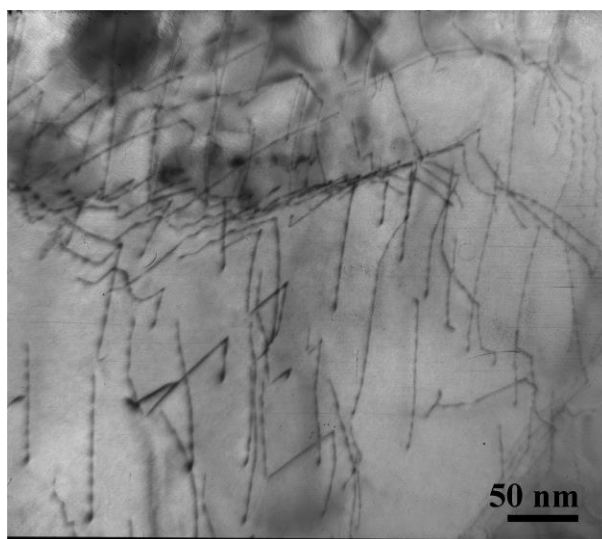


Рис. 3.26 Микроструктура экспериментальной стали 10X11K3B3ДМФБРА после нормализации с 1070°C с последующим отпуском при температуре 800°C



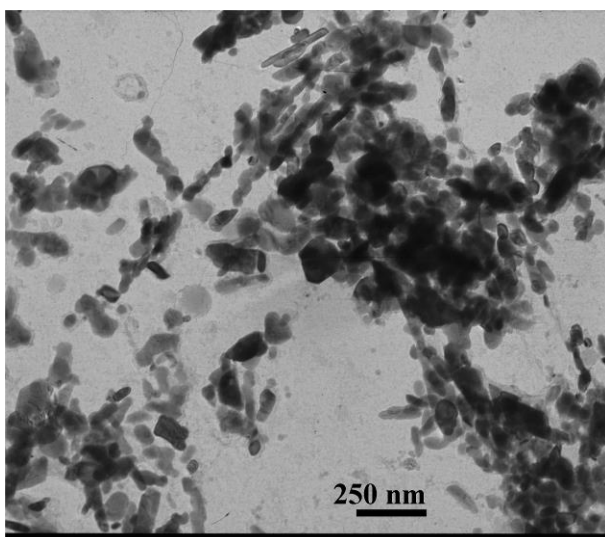
а)



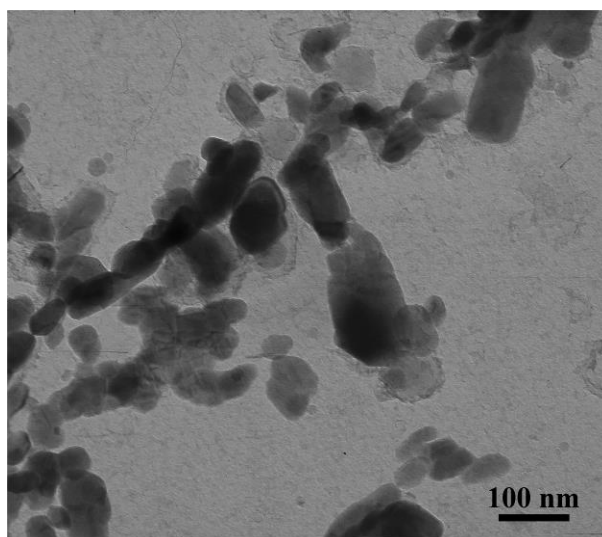
б)

Рис. 3.27 Дислокационная структура экспериментальной стали 10X11K3V3DMFBRA после нормализации с 1070°C с последующим отпуском при температуре 800°C

При температуре отпуска 770°C микроструктура экспериментальной стали 10X11K3V3DMFBRA представляет собой троостит отпуска со средним размером мартенситных реек 250 нм. Внутри мартенситных реек обнаружена высокая плотность дислокаций около $3.7 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Помимо речной структуры троостита отпуска были обнаружены отдельные округлые субзерна со средним размером около 500 нм. Границы как исходных аустенитных зерен, так и мартенситных реек декорированы частицами карбидов M_{23}C_6 со средним размером 100 и 94 нм, соответственно. Изображения частиц представлены на рис. 3.28.



а)



б)

Рис. 3.28 Изображения частиц карбидов $M_{23}C_6$ в экспериментальной стали 10X11K3B3DMФБРА после нормализации с $1070^{\circ}C$ с последующим отпуском при температуре $770^{\circ}C$

Средний химический состав карбидов $M_{23}C_6$ составляет 70,50 вес.%Cr-22,79 %Fe-6,49 %Mo. Гистограммы распределения частиц карбидов $M_{23}C_6$ по размерам, расположенных по большеугловым границам (БУГ) исходных аустенитных зерен и по малоугловым границам (МУГ) мартенситных реек, представлены на рис. 3.29.

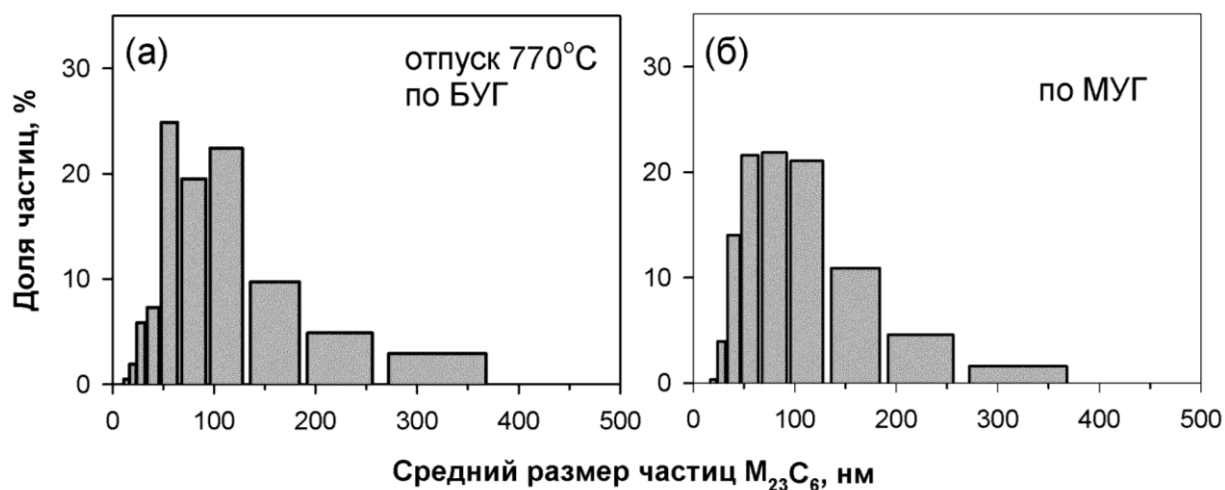


Рис. 3.29 Распределение частиц карбидов $M_{23}C_6$ по большеугловым границам (БУГ) ИАЗ (а) и малоугловым границам (МУГ) мартенситных реек (б) в структуре экспериментальной стали 10X11K3B3DMФБРА после отпуска при $800^{\circ}C$

Из рис. 3.29 видно, что характер распределения частиц карбидов $M_{23}C_6$ по большеугловым границам ИАЗ и малоугловым границам мартенситных реек схож, при этом средние размеры частиц по большеугловым границам исходных аустенитных зерен и по малоугловым границам мартенситных реек почти одинаковы. Отметим, что доля мелких частиц с размером менее 50 нм по малоугловым границам мартенситных реек почти такая же, как по большеугловым границам ИАЗ. Однако, по большеугловым границам ИАЗ выделяются 9% частиц в размерами до 30 нм и 7% частиц с размерами от 30 до 50 нм, в то время как по малоугловым границам мартенситных реек выделяются 4% частиц в размерами до 30 нм и 14% частиц с размерами от 30 до 50 нм. На большеугловых границах ИАЗ выделяются более высокая доля крупных частиц, присутствуют частицы с размером более 300 нм, в то время как несмотря на то что на малоугловых границах такие частицы также присутствуют, доля крупных частиц по малоугловым границам существенно ниже.

Помимо карбидов $M_{23}C_6$ в структуре экспериментальной стали после отпуска при 800°C также присутствуют частицы карбонитридов MX , которые обогащены танталом и ниобием: 1.10 вес.%V-5.28 %Cr-6.65 %Nb-83,31 %Ta. Эти частицы были обнаружены внутри мартенситных реек на дислокациях. Средний размер частиц карбонитридов MX , которые обогащены танталом и ниобием, составляет 67 нм.

На рис. 3.30 приведено сравнение химических составов вторичных фаз, полученных методами ПЭМ реплик и математическим моделированием в программе Thermo-Calc.

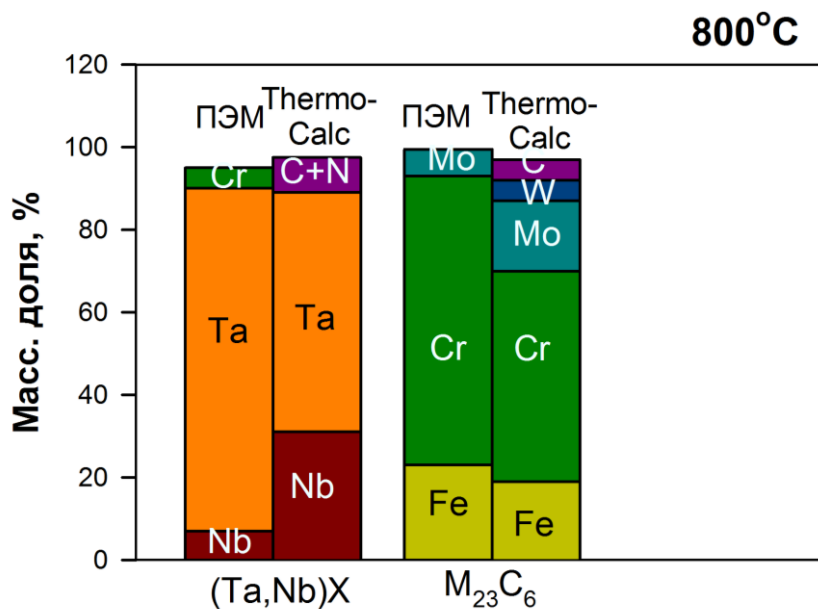


Рис. 3.30 Химические составы вторичных фаз, полученные методами ПЭМ реплик и математическим моделированием в программе Thermo-Calc.

Из рис. 3.30 видно, что химические составы вторичных частиц, выделяемых в процессе 800°C отпуска также далеки от равновесных химических составов, смоделированных в программе Thermo-Calc. Так, карбонитриды $(Ta,Nb)(C,N)$ согласно энергодисперсионному анализу частиц по репликам содержат большее количество тантала и меньшее количество

ниобия, а также содержат хром и железо по сравнению с моделированными химическими составами. Карбиды $M_{23}C_6$ согласно энергодисперсионному анализу частиц по репликам содержат большее количество железа и хрома и не содержат вольфрама по сравнению с моделированными химическими составами. Более того, программа Thermo-Calc предсказывает выделение нитрида VN и фазы Лавеса, которые не были обнаружены на углеродных репликах.

3.9 Связь между структурой и механическими свойствами при различных режимах термообработок

Основными структурными изменениями, происходящими при термообработке экспериментальной стали 10X11K3V3ДМФБРА, заключающейся в нормализации с 1070°C в течение 1 часа с охлаждением на воздухе с последующим среднетемпературным отпуском при температурах 750 , 770 и 800°C в течение 3 часов, охлаждение на воздухе, являются формирование структуры троостита отпуска с высокой плотностью дислокаций внутри речного пространства и выделение частиц вторичных фаз типа карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов $(\text{Ta},\text{Nb})(\text{C},\text{N})$. Отметим, что формирование такой структуры является достаточно типичным явлением в 9-12% Cr сталях мартенситного класса [1,6,7,12,15,23,26,48,55,58]. При температурах отпуска 750 и 770°C речная структура троостита отпуска отличалась достаточной однородностью в экспериментальной стали, элементов субзеренной структуры обнаружено не было, в то время как при температуре отпуска 800°C формируется смешанная структура, состоящая, преимущественно, из мартенситных реек и небольшого количества округлых субзерен. В литературе встречается мнение [1,6,7,23,26], что формирование субзерен приводит к исчезновению дальнедействующих полей упругих

напряжений, действующих от неупорядоченных дислокаций в реечной границе. Дальнодействующие поля упругих напряжений повышают внутреннюю энергию, что повышает прочностные характеристики ферритной матрице как при краткосрочных испытаниях на растяжение, так и при длительных испытаниях на ползучесть. Таким образом, формирование субзеренной структуры с одновременным снижением плотности дислокаций в процессе 800°С-отпуска может способствовать снижению прочностных свойств и повышению пластических свойств.

С другой стороны, известно [12,15,26,40,46,48,55,58], что на механические свойства 9-12%Cr мартенситных сталей влияет характер выделения по границам зерен карбидов и карбонитридов, дисперсность продуктов распада твердого раствора в теле зерен, которые в свою очередь зависят от температурно-временных режимов отпуска. Несмотря на то, что средний размер карбидов $M_{23}C_6$ не зависит от температуры отпуска, выделение при 800°С-отпуске крупных частиц по малоугловым границам мартенситных рек может привести к снижению прочностных свойств при растяжении как при комнатной температуре, так и повышенной. При этом увеличение температуры отпуска приводит к изменениям в химическом составе карбонитридов (Ta,Nb)(C,N) и к их росту. Так, средний размер карбонитридов (Ta,Nb)(C,N) увеличивается с 55 до 67 нм, что снижает дисперсионное упрочнение от этих частиц.

Таким образом, совокупность факторов (формирование субзерен, снижение плотности дислокаций, крупные частицы карбидов $M_{23}C_6$ по малоугловым границам мартенситных рек, рост карбонитридов (Ta,Nb)(C,N) приводят к снижению временного сопротивления с 820 до 700 МПа при комнатной температуре и с 390 до 365 МПа при температуре испытания 650°С, а также к снижению предела текучести с 640 до 520 МПа при комнатной температуре и с 367 до 335 МПа при температуре испытания

650°С, при этом относительное удлинение повышается с 15 до 20% при комнатной температуре и не меняется при температуре испытания 650°С, относительное сужение не зависит от структурных изменений в процессе термообработок.

По результатам проведенной работы был установлен оптимальный режим проведения термической обработки экспериментальной стали 10X11K3B3DMФБРА, который заключается в нормализации с 1070°С в течение 1 часа с охлаждением на воздухе с последующим среднетемпературным отпуском при температуре 770°С в течение 3 часов, охлаждение на воздухе. Такой режим термообработки позволит обеспечить комплекс механических свойств сталей, а именно: твердость около 240 НВ, ударная вязкость около 40 Дж/см² и хорошие прочностные свойства: предел текучести = 560 МПа, временное сопротивление – 730 МПа, $\delta = 16\%$.

3.10 Анализ экономической целесообразности проведения работ

Экспериментальная жаропрочная сталь мартенситного класса нового поколения типа 10X11K3B3DMФБРА, созданная на основе хромистой стали Р92 (10X9B2MФБР) планируется использовать как материал для изготовления энергоблоков нового поколения, работающих на суперсверхкритических параметрах (ССКП) пара (температура пара 600°С – 630°С, давление 35 МПа). Уход от традиционных энергоблоков на угольные энергоблоки нового поколения с ССКП пара позволит поднять КПД энергоблоков с 35% до 50%.

При использовании энергоблоков, работающих на ССКП пара, реализуется экономия топлива (сокращение потребляемого угля достигает 133 млн. тонн в год), уменьшаются транспортные расходы, улучшаются

экологические характеристики из-за уменьшения вредных выбросов и углекислого газа CO_2 в окружающую среду.

Все выше приведенные эффекты связаны с повышением температуры и давления пара внутри энергоблока, что влечет за собой более эффективное сгорание угольного топлива и меньшее количество выделяемых побочных продуктов. Здесь необходимо отметить, что рабочая температура экспериментальной стали достигает 630°C , в то время как рабочая температура стали –аналога Р92 на 30°C ниже,

При оценке эффективности научно-исследовательской работы могут использоваться несколько основных показателей: сравнение с услугами конкурентных фирм, срок окупаемости работ, экономия рабочей силы, времени, топлива и т.д. Оценим экономию использования угольного топлива при изготовлении энергоблока из исследованной стали. Так, энергоблоки, работающие при сверхкритических параметрах пара, потребляют 443 млн. тонн угля в год, а энергоблоки, работающие при ССКП пара, – 310 млн. тонн угля в год. Стоимость угля составляет около 10000 руб./тонна. Следовательно, экономия составляет 133 млн. тонн (30%) угля в год или 1 330 000 млн. руб. в год.

ВЫВОДЫ

1) Проведенный ДСК анализ показал, что температура нормализации для экспериментальной стали должна быть выше температуры 903°C и температура отпуска должна быть ниже температуры 821°C . На основе полученных результатов в качестве температур нормализации были выбраны температуры: 1050°C , 1070°C , 1100°C и 1150°C и в качестве температур отпуска были выбраны температуры: 750°C , 770°C и 800°C .

2) Были проведены структурные исследования после нормализации с различных температур (1050°C , 1070°C , 1100°C и 1150°C). Было установлено, что увеличение температуры нормализации с 1050°C до 1150°C повышает размер исходного аустенитного зерна и снижает долю дельта-феррита с 12 до 9% в структуре, исследуемой стали. Оптимальной температурой нормализации была выбрана температура 1070°C , обеспечивающая размер исходного аустенитного зерна 48 мкм и долю дельта-феррита 11%.

3) Были проведены механические испытания на ударную вязкость, твердость и растяжение после нормализации с 1070°C и отпуска при различных температурах (750°C , 770°C и 800°C). Увеличение температуры отпуска привело к снижению прочностных свойств (твердости, предела прочности и предела текучести при 20°C и 650°C испытаний) и к повышению пластических свойств (относительное удлинение, относительное сужение, ударная вязкость).

4) Анализ структурных изменений в процессе отпуска показал, что в процессе отпуска при температурах 750°C и 770°C формируется однородная структура троостита отпуска, в то время как при 800°C отпуске формируется смешанная структура троостита отпуска с округлыми субзернами. Увеличение температуры отпуска приводит к снижению плотности

дислокаций, выделению более крупных частиц карбидов $M_{23}C_6$ по малоугловым границам мартенситных реек и росту карбонитридов (Ta,Nb)(C,N).

5) Был установлен оптимальный режим проведения термической обработки экспериментальной стали 10X11K3B3DMФБРА, который заключается в нормализации с 1070°C в течение 1 часа с охлаждением на воздухе с последующим среднетемпературным отпуском при температуре 770°C в течение 3 часов, охлаждение на воздухе. Такой режим термообработки позволит обеспечить комплекс механических свойств сталей, а именно: твердость около 240 НВ, ударная вязкость около 40 Дж/см² и хорошие прочностные свойства: предел текучести = 560 МПа, временное сопротивление – 730 МПа, $\delta = 16\%$.

Список литературы

1. K. Muramatsu, “Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation”, University Press Cambridge, Great Britain (1999).
2. M. Staubli, B. Scarlin, K.-H. Mayer, T.-U. Kern, W. Bendick, P. Morris, A. Di Gianfrancesco, H. Cerjak, “Materials for Advanced Steam Power Plants: The European COST 522 Action”, in: A. Strang, R.D. Conroy, W.M. Banks, M. Blackler, J. Leggett, G.M. McColvin, S. Simpson, M. Smith, F. Starr, R.W. Vanstone (Eds.), Proc. 6th Intern. Charles Parsons Turbine Conf., Maney, Dublin (2003), pp. 305–324.
3. G. Scheffknecht, Q. Chen, G. Weissinger, “Design and Materials Aspects of Advanced Boilers”, in: A. Strang, R.D. Conroy, W.M. Banks, M. Blackler, J. Leggett, G.M. McColvin, S. Simpson, M. Smith, F. Starr, R.W. Vanstone (Eds.), Proc. 6th Intern. Charles Parsons Turbine Conf., Maney, Dublin (2003), pp.114-128.
4. M. Staubli, K.-H Mayer, T.-U. Kern, R.W. Vanstone, R. Hanus, J. Stief, K.-H Schönfeld, “COST 522 - Power Generation into the 21st Century”, in: R. Viswanathan, W.T. Bakker, J.D. Parker (Eds.), Proc. Advanced Steam Power Plant, University of Wales and EPRI (2001), pp. 15-32.
5. C. Scheu, F. Kauffmann, G. Zies, K. Maile, S. Straub, and K. H. Mayer, “Requirements for microstructural investigations of steels used in modern power plants”, Z. Metallkd. 96 (2005) 653-659.
6. F. Abe, T. U. Kern, and R. Viswanathan, “Creep-resistant steels”, Woodhead Publishing, CRC Press Cambridge, England (2008).
7. R. Blum, R. W. Vanstone, “Materials development for boilers and steam turbines operating at 700 °C”, in: J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert and P.J. Ennis (Eds.), Proc. 8th Liege Conf. Materials for Advanced Power Engineering, Liege, Belgium (2006), pp. 41-60.

8. P. D. Clarke, P. F. Morris, N. Cardinal, M. J. Worrall, "Factors influencing the creep resistance of martensitic alloys for advanced power plant applications", in: A. Strang, R.D. Conroy, W. M. Banks, M. Blackler, J. Leggett, G. M. McColvin, S. Simpson, M. Smith, F. Starr, and R. W. Vanstone (Eds.), Proc. 6th Intern. Charles Parsons Turbine Conf., Maney, Dublin (2003), pp. 333-345.
9. J. Hald, "Development status and future possibilities for martensitic creep resistant steels", in: J. Lecomte-Beckers, Q Contrepois, T. Beck, B. Kuhn, Proc. 9th Liege Conf. Materials for Advanced Power Engineering, Liege, Belgium (2010), pp. 55-66.
10. G. Vigneron, A. Vanderschaeghe, and J. Lecoq, "A metallurgical contribution to the industrial-development of 12% chromium martensitic steels for pressure-vessels", Int. J. Press. Vessels Pip. 32 (1988) 389-413.
11. Y. Kadoya, T. Goto, S. Date, T. Yamauchi, T. Saida, and T. Sada, "Assessment of remaining life of fossil power plant parts by means of a miniature creep-rupture test", ISIJ Int. 30 (1990) 854-861.
12. J. Hald, L. Korcakova, "Precipitates stability in creep resistant ferritic steels - experimental investigations and modelling", ISIJ int. 43 (2003) 420-427.
13. Y. Qin, G. Götz, W. Blum, "Subgrain structure during annealing and creep of the cast martensitic Cr-steel G-X12CrMoWVNbN 10-1-1", Mater. Sci. Eng. A 341 (2003) 211- 215.
14. A. Kimura, R. Kasada, A. Kohyama, H. Tanigawa, T. Hirose, K. Shiba, S. Jitsukawa, S. Ohtsuka, S. Ukai, M. A. Sokolov, R. L. Klueh, T. Yamamoto, G. R. Odette, "Recent progress in US-Japan collaborative research on ferritic steels R&D", J. Nucl. Mater. 367 (2007) 60-67.
15. S. K. Albert, M. Kondo, M. Tabuchi, F. X. Yin, K. Sawada, F. Abe, "Improving the creep properties of 9Cr-3W-3CoNbV steels and their weld joints by the addition of boron", Metall. Mater. Trans. A 36A (2005) 333-343

16. R. Blum, J. Hald, "Benefit of Advanced Steam Power Plants, Materials of Advanced Power Engineering", in: Lacomte-Becker (Eds.), European Commission and University of Liège 21 Part II (2002), pp. 1007-1015.
17. I. Letofsky-Papst, P. Warbichler, F. Hofer, E. Letofsky, H. Cerjak, "On the occurrence of Z-phase in a creep-tested 10% Cr steel", Z. Metallkd. 95 (2004) 18-21.
18. L. Cipolla, H. K. Danielsen, D. Venditti, P. E. Di Nunzio, J. Hald, M. A. J. Somers, "Conversion of MX nitrides to Z-phase in martensitic 12% Cr steels", Acta Mater. 58 (2010) 669-679.
19. H. K. Danielsen, J. Hald, "A thermodynamic model of the Z-phase Cr(V,Nb)N", Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 31 (2007) 505-514.
20. H. K. Danielsen, J. Hald, "Behaviour of the Z-phase in 9-12%Cr steels", Energy Mater. 1 (2006) 49-57
21. A. Strang, V. Vodarek, "Z phase precipitation in martensitic 12CrMoVNb steels", Mater. Sci. Technol. 12 (1996) 552-556
22. F. Abe, "Analysis of creep rates of tempered martensitic 9% Cr based on microstructure evolution", Mater. Sci. Eng., A 510-511 (2009) 64-69.
23. F. Abe, "Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steels for ultra-supercritical power plants", Sci. Technol. Adv. Mater. 9 (2008) 013002 (15pp.)
24. Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали. М.: Металлургия, 1985. 408 с
25. R. Hanus, "Casting", COST summer school, Lanzarote October 27-28 (2008).
26. Кайбышев Р. О., Скоробогатых В. Н., Щенкова И. А. Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства // ФММ. 2010. Т.105, № 8. С. 1 – 14.

27. Новиков И. И., Золоторевский В. С., *Металловедение: Учебник*. В 2-ух т. Т. II. – М.: Издательский дом МИСиС, 2009. –528с.
28. Гуляев А. П. *Металловедение*. М.: *Металлургия*, 1977. - 544с.
29. Новиков И. И., Золоторевский В. С., Портной К. К., Белов Н. А., Ливанов Д.В., Медведева С. В., Аксенов А. А., Евсеев Ю. В. *Металловедение: Учебник*. Т. II. – М.: Издательский дом МИСиС, 2009. – 528 с.
30. J. Hald, “Metallurgy and creep properties of new 9-12%Cr steels”, *Steel Res.* 67 (1996) 369-374.
31. T. A. Tchizhik, T. A. Tchizhik, A. A. Tchizhik, “Optimization of the heat treatment for steam and gas turbine parts manufactured from 9-12% Cr steels”, *J. Mater. Process. Tech.* 77 (1998) 226-232.
32. H. K. D. N. Bhadeshia, “Design of ferritic creep-resistant steels”, *ISIJ Int.* 41 (2001) 626-640
33. Ennis P J, Zielińska-Lipiec A, Wachter O, Czyrska-Filemonowicz A 1997 *Acta Mater.* 45: 4901–4907
34. Кипелова А. Ю. Структурные изменения при отпуске в стали 10X9K3B1M1ФБР и их влияние на механические свойства / А. Ю. Кипелова, А. Н. Беляков, В. Н. Скоробогатых, И. А. Щенкова, Р. О. Кайбышев // *МиТОМ*. – 2010. – №3. – С. 14-25.
35. Jara D.R. 9-12 % Cr heat resistant steels: alloy design, TEM characterization of microstructure evolution and creep response at 650 °C: dissertation for the degree of doctor of engineering / D.R. Jara. – Bochum, 2011. – 133 p.
36. Кайбышев, Р. О. Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства // Р. О. Кайбышев, В. Н. Скоробогатых, И. А. Щенкова // *ФММ*. –2010. – Т. 109. – №2. – С. 200-215.

37. Гольдштейн, М. И. Специальные стали / М. И. Гольдштейн, С. В. Грачев, Ю. Г. Векслер – М.: Металлургия. 1985. 408 с.
38. Ланская, К. А. Высокохромистые жаропрочные стали / К. А. Ланская – М: Металлургия. 1976. 216 с.
39. Abe, F. Creep-resistant steels / Edited by F. Abe, T.-U. Kern, R. Viswanathan – Cambridge // Woodhead publishing limited – 2008. – 679 с.
40. Maruyama, K. Strengthening Mechanisms of Creep Resistant Tempered Martensitic Steel / K. Maruyama, K. Sawada, J.-I. Koike // ISIJ International. – 2001. – V. 41. – pp. 641-653.
41. Hättestrand, M. Microanalysis of two creep resistant 9 – 12 % chromium steels / M. Hättestrand, M. Schwind, H. –O. Andrén // Mater. Sci. Eng. A. –1998. – V. 250. – pp. 27-36.
42. Vodárec, V. Effect of Nickel on the Precipitation processes in 12CrMoV steels during Creep at 550°C / V. Vodárec, A. Strang // Scripta Mater. – 1998. – V. 38. – pp. 101-106.
43. T. Onizawa, T. Wakai, M. Ando, K. Aoto, “Effect of V and Nb on precipitation behavior and mechanical properties of high Cr steels”, Nucl. Eng. Des. 232 (2008) 408-416.
44. Foldyna, V. How to Improve Creep Rupture Strength of Advanced Chromium Steels in Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants / V. Foldyna, Z. Kubon, V. Vodarek, J. Purmensky; R. Viswanathan, W. T. Bakker, J. D. Parker, eds. – London, UK: The Institute of Materials. 2001. pp. 89-98.
45. Jayaram, R. Microstructural Characterization of 5 to 9 pct Cr-2 pct W-V-Ta Martensitic Steels / R. Jayaram R. L. Klueh // Metal. Mater. Trans. A. – 1998. – V. 29A. – pp. 1551-1558.
46. Klueh, R. L. The Microstructure of Chromium-Tungsten Steels / R. L. Klueh, P. J. Maziasz // Metal. Trans. A. – 1989. – V. 20A. – pp. 373-382. Klueh,

R. L. The Microstructure of Chromium-Tungsten Steels / R. L. Klueh, P. J. Maziasz // *Metal. Trans. A.* – 1989. – V. 20A. – pp. 373-382.

47. V. Knezevic, J. Balun, G. Sauthoff, G. Inden, A. Schneider, “Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650°C with supporting thermodynamic modeling”, *Mater. Sci. Eng. A* 477 (2008) 334-343.

48. Yoshizawa, M. Effect of precipitates on long-term creep deformation properties of P92 and P122 type advanced ferritic steels for USC power plants / M. Yoshizawa, M. Igarashi, K. Moriguchi, A. Iseda, H. Armaki, K. Maruyama // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2009. – V. 510-511. - P. 162-168.

49. Sawada, K. Effect of W on recovery of lath structure during creep of high chromium martensitic steels / K. Sawada, M. Takeda, K. Maruyama, R. Ishii, M. Yamada, Y. Nagae, R. Komine // *Mater. Sci. Eng. A.* 1999. V. 267. – pp. 19-25.

50. Horiuchi, T. Improved Utilization of Added B in 9Cr Heat-Resistant Steels Containing W / T. Horiuchi, M. Igarashi, F. Abe // *ISIJ Int.* – 2002. – V. 42. pp. S67-S71.

51. Klueh, R. L. Elevated-Temperature Ferritic and Martensitic Steels and Their Application to Future Nuclear Reactors: report ORNL/TM-2004/176 / R. L. Klueh – Oak Ridge, Tennessee, USA: Oak Ridge National Laboratory. 2004. – 56 pages.

52. C. Berger, A. Scholz, Y. Wang, K.-H. Mayer, “Creep and creep rupture behaviour of 650°C ferritic/martensitic super heat resistant steels”, *Z. Metallkd.* 96 (2005) 668-674.

53. Kipelova, A. Laves phase evolution in a modified P911 heat resistant steel during creep at 923 K / A. Kipelova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2012. – V. 532. – pp. 71-77.

54. Foldyna, V. How to Improve Creep Rupture Strength of Advanced Chromium Steels in *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants* /

V. Foldyna, Z. Kubon, V. Vodarek, J. Purmensky; R. Viswanathan, W. T. Bakker, J. D. Parker, eds. – London, UK: The Institute of Materials. 2001. pp. 89-98.

55. Abe, F. Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature / F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike, K. Sawada // Mater. Sci. Eng. A – 2004. – V. 378. – pp. 299-303.

56. Klueh R.L. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors / R.L. Klueh, A.T. Nelson // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – № 371. – P. 37-52.

57. Физическое материаловедение: учебник для вузов / под ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2008. – Т.6. – 672 с

58. Hättestrand, M. Microstructural development during ageing of an 11% chromium steel alloyed with copper / M. Hättestrand, H. –O. Andrén // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – V. 318. – pp. 94-101.

59. F. Abe: Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004, 8, 305-311

60. Yoshizawa M, Igarashi M. Long-term creep deformation characteristics of advanced ferritic steels for USC power plants. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2007, 84(1– 2): 37–43

61. Kostka A, Tak K G, Hellmig R J, et al. On the contribution of carbides and micrograin boundaries to the creep strength of tempered martensite ferritic steels. Acta Materialia, 2007, 55(2): 539–550

62. Ghassemi Armaki H, Chen R P, Maruyama K, et al. Creep behavior and degradation of subgrain structures pinned by nanoscale precipitates in strength-enhanced 5 to 12% Cr ferritic steels. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42(10): 3084–3094

63. Eggeler G, Blum W. Coarsening of the dislocation-structure after stress reduction during creep of NaCl single-crystals. Philosophical Magazine, 1981, 44(5): 1065–1084

64. Ланская К.А. Высокохромистые жаропрочные стали / К.А. Ланская. – М.: Металлургия, 1967. – 216 с.
65. High-temperature mechanical properties improvement on modified 9Cr-1Mo martensitic steel through thermomechanical treatments / S. Hollner [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – № 405. – P. 101-105.
66. Effect of isothermal heat treatment on microstructure and mechanical properties of reduced activation ferritic martensitic steel / K. S. Chandravathi [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2013.– Vol. 435. – P. 128-136.
67. Maruyama K. Strengthening Mechanisms of Creep Resistant Tempered Martensitic Steel / K.Maruyama, K. Sawada, J. Koike. // ISIJ International. – 2001. – № 6. – P. 641-653
68. R. W. Cahn and P. Haasen, “Physical metallurgy”, North-Holland Physics Pub.; Sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co. New York, USA (1983).
69. V. Thomas Paul, S. Saroja, M Vijayalakshmi, “Microstructural stability of modified 9Cr-1Mo steel during long term exposures at elevated temperatures”, J. Nucl. Mater. 378 (2008) 273-281
70. M. Hättteststrand, M. Schwing, H.-O. Andrén, “Microanalysis of two creep resistant 9-12% chromium steels”, Mater. Sci. Eng. A 250 (1998) 27-36.
71. M. Hättteststrand, H.-O. Andrén, “Evaluation of particle size distribution of precipitates in a 9% chromium steels using energy filtered transmission electron microscopy”, Micron 32 (2001) 789-797.
72. Q.A. Li, “Precipitation of Fe₂W Laves phase and modelling of its direct influence on the strength of a 12Cr-2W steel”, Metall. Mater. Trans. A 37A (2006) 89-97.
73. L. Korcakova, J. Hald, “Quantification of Laves phase particle size in 9CrW steel”, Mater. Charact. 47 (2001) 111-117.

74. O. Prat, J. Garcia, D. Rojas, C. Carrasco, G. Inden, “Investigations on the growth kinetics of Laves phase precipitates in 12% Cr creep-resistant steels: Experimental and DICTRA calculations”, *Acta Mater.* 58 (2010) 6142-6153
75. M. Taneike, F. Abe, and K. Sawada, “Creep-strengthening of steel at high temperatures using nano-sized carbonitride dispersions”, *Nature* 424 (2003) 294-296.
76. D. A. Skobir, F. Vodopivec, S. Spaic, B. Markoli, “Effect of tempering on the chemical and phase composition of M_xC_y precipitates in low carbon chromium-molybdenumvanadium steel”, *Z. Metallkd.* 95 (2004) 1020-1024
77. M. Taneike, K. Sawada, F. Abe, “Effect of carbon concentration on precipitation behavior of $M_{23}C_6$ carbides and MX carbonitrides in martensitic 9Cr steel during heat treatment”, *Metall. Mater. Trans. A* 35A (2004) 1255-1262.
78. D. H. Jack, K. H. Jack, “Carbide and nitrides in steels”, *Mater. Sci. Eng* 11 (1973) 386-405.
79. H. K. Danielsen, J. Hald, F. B. Grumsen, M. A.J. Somers, “On the crystal structure of Zphase $Cr(V,Nb)N$ ”, *Metall. Mater. Trans. A* 37A (2006) 2633-2640.
80. H. K. Danielsen, J. Hald, “On the nucleation and dissolution process of Z-phase $Cr(V,Nb)N$ in martensitic 12%Cr steels”, *Mater. Sci. Eng A* 505 (2009) 169-177.
81. N. Dudova, A. Plotnikova, D. Molodov, A. Belyakov, R. Kaibyshev Structural changes of tempered martensitic 9%Cr-2%W-3%Co steel during creep at 650C // *Materials Science and Engineering A* 534 (2012) 632-639
82. K. Maruyama, K. Sawada, J. Koike, “Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel P92 for advanced power plant”, *ISIJ Int.* 41 (2001) 641-653.
83. R. E. Reed-Hill, “Physical Metallurgy Principles”, D. Van Nostrand Company New Jersey, USA (1964).

84. Chilukuru, H. Coarsening of precipitates and degradation of creep resistance in tempered martensite steels / H. Chilukuru, K. Durst, S. Wadekar et al // Mater. Sci. Eng. – A 2009. – V. 510-511. – P. 81-87.
85. M. Taneike, F. Abe, and K. Sawada, “Creep-strengthening of steel at high temperatures using nano-sized carbonitride dispersions”, Nature 424 (2003) 294-296
86. K Kimura, H Kushima, F Abe, K Suzuki, S Kumai, A Satoh, “Microstructural change and degradation behaviour of 9Cr-1Mo-V-Nb steel in the long term”, in: A. Strang, W. M. Banks, R. D. Conroy, G. M. McColvin, J. C. Neal. S. Simpson (Eds.), Proc. 5th International Charles Parsons Turbine Conference, Cambridge, UK (2000), pp. 590–602.
87. Kipelova, A. Effect of Co on Creep Behavior of a P911 Steel / A. Kipelova, M. Odnobokova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Metal. Mater. Trans. A – 2013, – V. 44, – pp. 577-583.
88. Металловедение и термическая обработка стали: справочник: в 3 т. / под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта. – М.: Металлургия, 1983. – Т. 3. – 215 с
89. M. Hättestrand, H.-O. Andrén, “Boron distribution in 9-12% chromium steels”, Mater. Sci. Eng. A 270 (1999) 33-37.
90. F. Abe, “Bainitic and martensitic creep-resistant steels”, Curr. Opin. Solid St. M. 8 (2004) 305-311.
91. J. Z. Brigggs, T. D. Parker, “The super 12% Cr steels”, Climax Molybdenum Company, U.S.A (1982).
92. B. S. Ку, J. Yu, “Effect of Cu additions on the creep rupture properties of 12% Cr steels”, Scripta Mater. 45 (2001) 205-211.
93. Новиков И.И. Теория термической обработки: Учебник для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1986.

94. Золоторевский С.В. Механические испытания и свойства металлов, под ред. И.И. Новикова – М.: Металлургия. 1974. 303 с.

95. Колесников Д.А., Жеребцов С.В., Беляков А.Н. Учебно-методическое пособие по электронной микроскопии, Белгородский государственный университет.

96. Thermo-Calc Software: Thermocalc State Variables and State Variables. –Stockholm, Sweden. – 2006.