

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

**«МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ
МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА С 12%СR**

Выпускная квалификационная работа

обучающегося по направлению подготовки

22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

очной формы обучения,

группы 07001639

Борисовой Юлии Игоревны

Научный руководитель
к.т.н., с.н.с. Дудко В.А.

БЕЛГОРОД, 2018

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	6
1.1 История развития и основные аспекты разработки теплотехнических 9-12% Cr сталей	6
1.2 Влияние легирующих элементов на микроструктуру и фазовый состав..	12
1.3 Микроструктура и механические свойства 9-12% Cr сталей после термической обработки	15
1.4 Эволюция микроструктуры 12% Cr сталей при ползучести и отжиге	20
1.5 Постановка задач исследования	29
Глава 2. Материал и методики исследования	30
2.1 Материал исследования.....	30
2.2 Методы исследования.....	31
2.2.1 Металлографический анализ.....	31
2.2.2 Электронно-микроскопический анализ	31
2.2.3 Методика испытания на ударную вязкость.....	33
2.2.4 Методика испытания на статический изгиб.....	34
2.2.5 Методика испытания на растяжение.....	34
2.2.6 Методика испытания на ползучесть.....	35
2.3 Техника безопасности.....	36
2.3.1 Техника безопасности при работе с кислотами и щелочами	36
2.3.2 Техника безопасности при работе с электрическим оборудованием	37
Глава 3. Результаты исследования и их обсуждение	39
3.1 Микроструктура стали после термической обработки	39
3.2 Механические свойства при растяжении	42
3.3 Механические свойства при статическом и динамическом изгибе.....	44
3.4 Механические свойства при ползучести	47
3.5 Микроструктурные изменения исследуемой стали при ползучести и длительном отжиге.....	50
3.6 Обсуждение результатов	56
3.7 Расчет и оценка показателей эффективности.....	60

Выводы	63
Список литературы	64

Введение

В 21 веке защита окружающей среды вместе с энергетической безопасностью всё чаще выходит на передний план. Уголь является относительно недорогим топливом для тепловых электростанций. Однако традиционные угольные электростанции выбрасывают в атмосферу большое количество экологически вредных газов, таких как CO_2 , NO_x и SO_x . Повышение коэффициента полезного действия (КПД) угольных электростанций имеет ключевое значение для сокращения выбросов в атмосферу и повышения экономичности энергетических установок [1-5]. Повышение КПД угольных электростанций невозможно без увеличения рабочей температуры и давления пара, вырабатываемого в котельной установке и подаваемого в турбину, которая приводит в движение ротор генератора электрического тока. Переход на повышенные параметры пара требует разработки новых сталей, которые смогут выдерживать высокие температуры и давления на протяжении всего срока эксплуатации энергетических установок. Применение в Японии, США, странах Евросоюза и Китае для строительства угольных энергоблоков высокохромистых жаропрочных сталей позволило повысить параметры пара с традиционных $538^\circ\text{C}/18,5$ МПа до $593^\circ\text{C}/30$ МПа, что привело к увеличению КПД энергоблоков на 6% [2,5]. На современных электростанциях в различных участках энергоблоков используются несколько типов жаропрочных сталей [3]. Стали ферритного/бейнитного класса с 2 – 3% Cr применяют для изготовления труб в низкотемпературных секциях котлов, а мартенситные стали с 9 – 12% Cr используют в качестве материала для компонентов котлов и турбин, таких как главный паропровод, роторы и лопатки турбин. Помимо этого, высокопрочные аустенитные стали используют для труб пароперегревателей.

Известно, что высокое сопротивление ползучести высокохромистых сталей мартенситного класса достигается комплексным легированием, которое обеспечивает твердорастворное и дисперсионное упрочнение отпущенного мартенсита, что само по себе также способствует увеличению прочности из-за внутренних напряжений, присущих мартенситу [3-6]. Данный класс сталей обладает высокой вязкостью разрушения и низкой температурой хрупко-вязкого перехода (ХВП) после отпуска [7-10]. Дальнейшее повышение максимальной температуры эксплуатации этих сталей подразумевает увеличение как сопротивления ползучести, так и стойкости к окислению [3]. Высокое сопротивление окислению имеет особенно важное значение для высокохромистых сталей, применяемых для лопаток паровых турбин. Хром является наиболее эффективным легирующим элементом для повышения стойкости к окислению [11,12]. Однако увеличение содержания хрома выше 10% может привести к образованию δ -феррита, из-за которого происходит понижение жаропрочности и вязкости разрушения [8]. Таким образом большой интерес представляет разработка такого подхода к легированию, который бы обеспечивал высокую жаропрочность, и вместе с этим обладал бы удовлетворительной вязкостью разрушения. В настоящей работе представлено исследование стали с 12% Cr и повышенным содержанием Co и Cu, разработанной с учетом указанных особенностей.

Цель выпускной квалификационной работы оценить возможность использования стали 12%Cr-4Co-2,2W-0,6Mo-0,22V-0,05Nb в качестве конструкционного материала для роторов и лопаток турбин тепловых энергоблоков.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 История развития и основные аспекты разработки теплотехнических 9-12% Cr сталей

Принцип устройства угольных теплоэлектростанций остается неизменным уже долгое время. Тепло, получаемое при сжигании угля, используется для нагрева воды, которая нагреваясь, превращается в пар с высокой температурой и давлением. По системе труб перегретый пар поступает в турбину, соединённую с генератором, вырабатывающим электроэнергию (рис. 1.1).

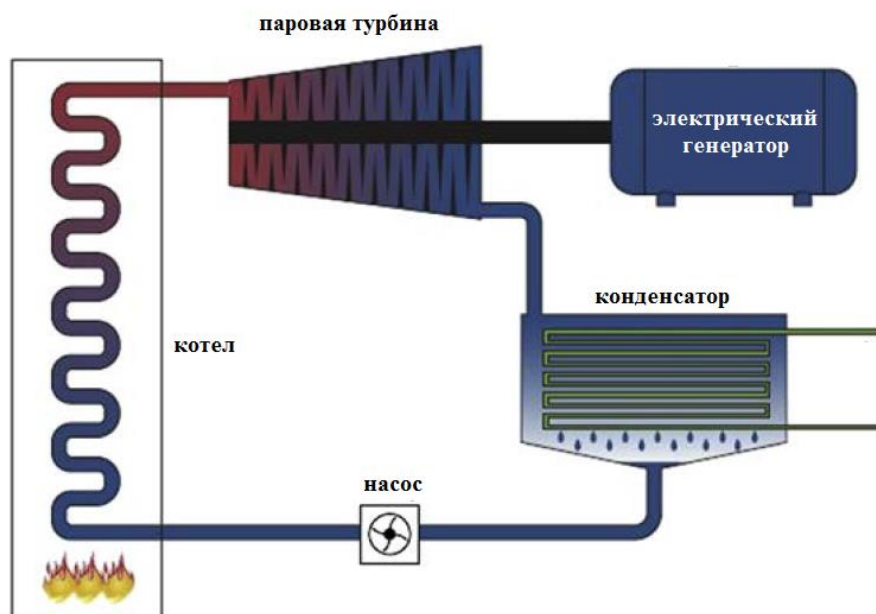


Рис. 1.1 Принципиальная схема выработки электроэнергии на угольных теплоэлектростанциях

Отработавший в турбине пар остывает, поступает в конденсатор, где он конденсируется в воду, которая заново подается в котел. Такая система представляет собой термодинамический цикл Ренкина, в котором преобразование тепла в работу происходит с помощью двухфазного рабочего

тела и включает испарение и конденсацию. КПД такого цикла, а значит и энергоэффективность теплоэлектростанций зависит от максимальных параметров пара на входе в турбину. Таким образом, строительство и ввод в эксплуатацию теплоэлектростанций с повышенными параметрами пара предполагает разработку подходящих материалов для труб паропроводов, роторов и лопаток турбин, и других деталей подвергающихся воздействию напряжений при высоких температурах.

Разработка легированных сталей для теплоэнергетики берет начало с 1920-х годов, когда повышение температуры пара до 450°C привело к необходимости внедрения новых сталей, обладающих повышенной жаропрочностью [3]. На то время для оценки жаропрочности сталей использовались обычные испытания на растяжение при повышенных температурах. Однако такой подход оказался не состоятелен по причине возникновения преждевременного разрушения при длительной эксплуатации, что связано с явлением ползучести. С 1930-х годов для оценки жаропрочности сталей стали проводить кратковременные испытания на ползучесть с дальнейшей экстраполяцией полученных результатов на длительные времена. Множественные исследования жаропрочных характеристик сталей с различным содержанием Mo, Cr, Ni, V, CrMo, CrV, MnSi, MoMnSi, CrSiMo, CrNiMo, привело к формированию общих представлений о концепциях легирования и началу применения низколегированных сталей, в частности сталей 0,15%C–0,3–0,5%Mo, 0,13%C–1%Cr–0,5%Mo, которые используются и в настоящее время.

С 1950-х годов на смену кратковременным тестам на ползучесть пришли длительные испытания. Было обнаружено, что молибден является важнейшим элементом, повышающим жаропрочность [13]. Так при добавлении 0,5% Mo предел ползучести стали при 450°C увеличивается более чем в 3 раза с 70 МПа до 260 МПа [14]. Совместное легирование сталей молибденом и хромом позволило повысить максимальную температуру эксплуатации до 500-550°C. Повышенная жаропрочность этих сталей

объясняется комплексным вкладом нескольких механизмов упрочнения, а именно твердорастворным и дисперсионным. Дисперсионное упрочнение этих сталей связано с образованием таких частиц карбидов как M_3C , M_7C_3 , Mo_2C и $M_{23}C_6$ [15]. Разработанные стали нашли свое применение в качестве конструкционного материала для различных частей в теплоэлектростанциях, в том числе для роторов, турбин, клапанов, болтов и т.д. Дальнейшее увеличение жаропрочности низколегированных сталей стало возможным благодаря дополнительному легированию ванадием. Ванадий является сильным карбидо- и нитридо-образующим элементом, и после термической обработки формирует стабильные частицы $V_x(C,N)_y$, тем самым обеспечивая дополнительное дисперсионное упрочнение [16]. Последние модификации низколегированных жаропрочных сталей, такие как HCM2S (0,06%С–2,25%Cr–2%Mo–1,6%W–0,25%V–0,05%Nb–0,02%N–0,003%B) и 7CrMoVTiB (0,07%С–2,4%Cr–1,0%Mo–0,25%V–0,07%Ti–0,01%N–0,004%B) способны выдерживать эксплуатацию при температурах до 565°C (рис. 1.2) и в настоящее время используются для изготовления труб и деталей в низкотемпературных секциях энергоблоков [17,18].

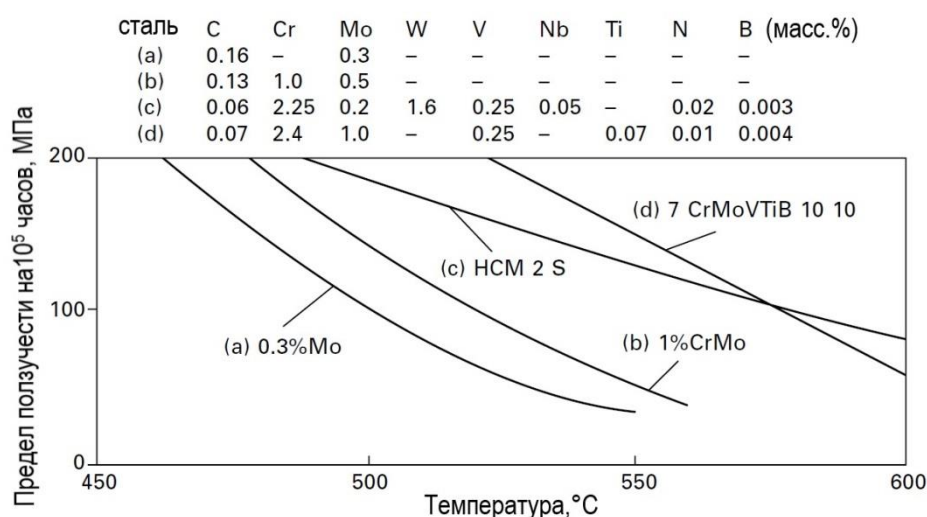


Рис. 1.2 Зависимость предела ползучести от температуры испытаний на базе 100 000 часов для низколегированных жаропрочных сталей

Появление высокохромистых сталей мартенситного класса связано с 2-мя основными событиями. Во-первых, в 1950-х годах началось интенсивное внедрение теплоэлектростанций, работающих при температурах пара от 540 до 570°C, а во-вторых, в связи с ужесточением экологических требований, с 1980-х годов в теплоэнергетике возникла потребность в материалах способных выдерживать эксплуатацию при сверхкритических параметрах пара (температура выше 600°C, давление выше 350 бар).

Первой сталью мартенситного класса с 12% Cr, получившей широкое применение для тонко- и толстостенных элементов угольных теплоэлектростанций стала сталь X22CrMoV12-1. Данная сталь была разработана в 1950-х годах и успешно эксплуатировалась на протяжении нескольких десятков лет. Высокая жаропрочность данной стали связана с выделением большой объемной доли частиц специальных карбидов $M_{23}C_6$ после отпуска. В дальнейшем в высокохромистые стали начали добавлять Nb [3]. Такое легирование позволяет увеличить жаропрочность сталей за счет дополнительного дисперсионного упрочнения от частиц карбонитридов типа MX, а именно VN и Nb (C,N). Однако использование сталей с большим содержанием Nb оказалось ограничено размером изготавливаемых элементов, так как в больших слитках ниобий склонен к сегрегации.

В конце 1970-х годов, в рамках крупного американского национального исследовательского проекта, была разработана сталь 9Cr1Mo или P91. Уменьшение хрома до 9%, углерода до 0,1% и удачный баланс легирующих элементов обуславливает высокую ударную вязкость этой стали, её удовлетворительную свариваемость и высокую жаропрочность. Испытания на длительную прочность показали, что предел ползучести данной стали на 100 000 часов при температуре 600°C составляет 94 МПа [19]. Эта сталь широко используется и по настоящее время для различных деталей в угольных энергоблоках, вводящихся в эксплуатацию в Японии и Европе [20]. Продолжением развития этой стали мартенситного класса являются 9% Cr стали P911 P92 и 12% Cr сталь P122 [21-23]. Эти стали обладают

повышенной жаропрочностью за счет сбалансированного содержания Мо/W и дополнительного легирования бором (таблица 1.1).

Таблица 1.1

Пределы длительной прочности на базе 100 000 часов, рассчитанные по критерию Ларсена-Миллера [19, 21-23], и стандартный режим термической обработки традиционных и новых теплотехнических сталей мартенситного класса

Сталь	550°C	575°C	600°C	620°C	650°C	Термическая обработка
P9	80 МПа	58 МПа	45 МПа	-	-	-
P91	141 МПа	124 МПа	98 МПа	68 МПа	-	Закалка 1040-1090°C + средний отпуск 730-780°C
P911	182 МПа	150 МПа	108 МПа	83 МПа	53 МПа	Закалка 1040-1080°C + средний отпуск 750-780°
P92	180 МПа	164 МПа	120 МПа	101 МПа	72 МПа	Закалка 1040-1080°C + средний отпуск 750-780°
P122	190 МПа	100 МПа	68 МПа	46 МПа	27 МПа	Закалка 1040-1060°C + средний отпуск 760-780°

Максимальная температура эксплуатации этих сталей составляет 600-620°C и они успешно используются для изготовления различных компонентов в современных улучшенных угольных теплоэлектростанциях.

Поиск оптимальных составов высокохромистых сталей на основе множественных исследований сформировал следующие основные принципы легирования:

- 1) Высокое содержание хрома для улучшенного сопротивления окислению
- 2) Уменьшение содержание примесей Si, Mn и Ni для повышения сопротивления ползучести
- 3) Дополнительное легирование 3–6% Co для уменьшения содержания дельта-феррита в структуре после термической обработки

- 4) Легирование 0.002–0.018% В для повышения стабильности частиц карбидов $M_{23}C_6$
- 5) Повышенное содержание W и/или Mo для улучшения твердорастворного упрочнения и снижения скорости коагуляции частиц
- 6) Выбор оптимального содержания углерода и азота для контроля скорости выделения специальных карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов типа MX

Не смотря на большой опыт исследователей и широкое разнообразие модификаций, на настоящее время ни одна из существующих высокохромистых сталей не способна выдерживать эксплуатацию при температурах около или выше $650^{\circ}C$ (рис. 1.3) [2].

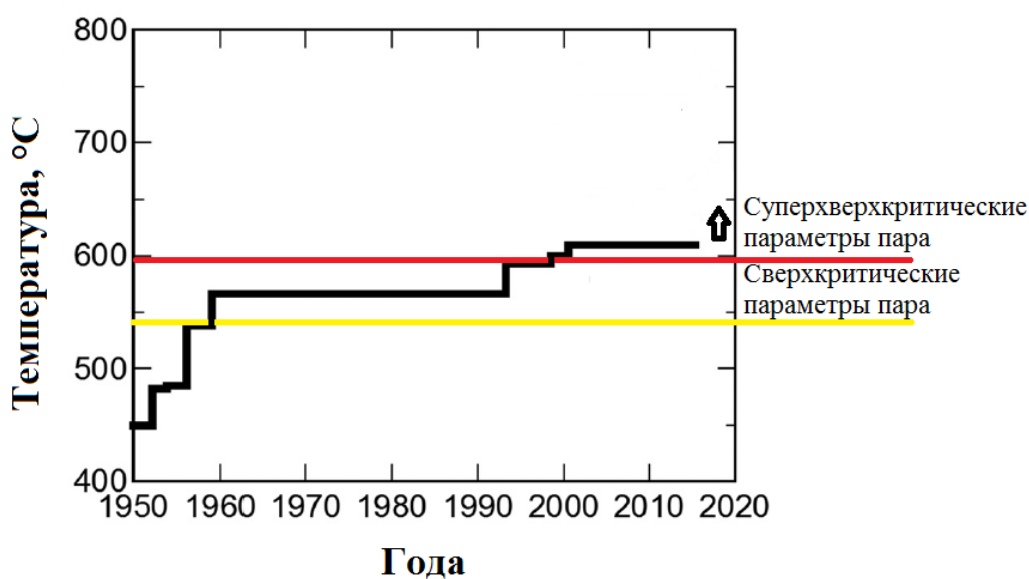


Рис. 1.3 Максимальная температура пара в угольных тепловых электростанциях с 1950-х годов по настоящее время

Тем не менее, существует большое количество крупных проектов в различных странах, направленных на разработку таких сталей и у большинства исследователей нет сомнений, что внедрение стали

мартенситного класса с пределом ползучести в 100 МПа на базе 10^5 часов при 650°C остается вопросом времени.

1.2 Влияние легирующих элементов на микроструктуру и фазовый состав

Для повышения температуры эксплуатации современных сталей необходимо обеспечить высокую коррозионную стойкость и высокое сопротивление ползучести. Именно это послужило толчком к повышению содержания хрома с 9 до 12%. Однако повышенное содержание хрома способствует образованию δ -феррита, избыточное количество которого понижает жаропрочность стали. Для подавления образования δ -феррита вместе с хромом было увеличено содержание кобальта [24]. Такое легирование привело к тому, что после нормализации, которая одновременно является закалкой для современных высокохромистых сталей, формируется мартенситная структура. Основными легирующими элементами сталей мартенситного класса являются: углерод, азот, хром, вольфрам, молибден, ванадий, ниобий, тантал, бор, фосфор, никель, марганец, кобальт, медь [4,25,26].

Углерод и Азот. Углерод и азот относятся к наиболее сильным стабилизаторам аустенитной фазы и имеют относительно высокую растворимость в аустените. Однако их растворимость в феррите очень мала, что приводит к повышенной склонности к образованию карбидов, нитридов и карбонитридов.

Хром. Хром стабилизирует феррит и обычно добавляется в сталь для повышения сопротивления окислению и коррозии. Известно, что он обеспечивает низкое твердорастворное упрочнение, когда добавляется в железо [24]. Будучи карбидообразующим элементом, хром взаимодействует с

углеродом и образует карбиды. В сталях, содержащих 2-12% Cr, обычно встречаются карбиды M_7C_3 и $M_{23}C_6$. Специальный карбид $M_{23}C_6$ преобладает в сталях с 9-12% Cr; он образуется при отпуске и сохраняется при длительном отжиге и ползучести при повышенных температурах. Также в сталях, с повышенным содержанием азота, могут формироваться богатые хромом нитриды Me_2X (Cr_2N).

Вольфрам, Молибден и Кремний. Молибден и вольфрам стабилизируют феррит. Предельное содержание этих элементов ограничивается количеством, при котором начинается образование δ – феррита. Вольфрам и молибден эффективно упрочняют твердый раствор. После отпуска сталей мартенситного класса следы Mo и W были обнаружены в карбидах и карбонитридах [27]. Молибден диффундирует быстрее, чем вольфрам. Оба элемента обеспечивают сравнительно высокое твердорастворное упрочнение железа [24,28,29]. По данным работ [30,31] W эффективно замедляет процессы возврата главным образом за счет выделения частиц фазы Лавеса.

Хорошо известно, что Si может улучшить сопротивление окислению [12,32]. Недавно было обнаружено [33], что кремний ускоряет выделение частиц фазы Лавеса.

Ванадий, Ниобий и Тантал. Карбиды, нитриды и карбонитриды обогащенные ванадием и ниобием являются одними из главных вторичных фаз в сталях с 9-12% Cr. Несмотря на то, что долгое время считалось, что упрочнение ванадием связано с образованием карбидов, недавно было показано, что ванадий образует преимущественно нитриды [30]. Большая часть карбонитридов Nb сохраняется при температурах аустенитизации, что сдерживает рост аустенитных зерен. Поэтому стали содержащие Nb имеют уменьшенный размер исходных аустенитных зерен, по сравнению со сталями без Nb. Легирование танталом так же приводит к образованию карбидов в мартенситных сталях, а его влияние на структуру аналогично ниобию.

Бор и Фосфор. Бор является поверхностно активным элементом с низкой растворимостью в феррите, что часто используют для повышения

прокаливаемости стали. С углеродом, хромом и другими карбидообразующими элементами бор дает различные соединения в виде боридов и карбоборидов. Введение небольшого количества бора значительно повышает твердость и износостойкость сталей, но резко снижает вязкость. В стали с 9-12% Cr добавляют около 0,003 – 0,01% В. Бор может осаждаться на поверхности $M_{23}C_6$ во время охлаждения после аустенизации, что способствует уменьшению скорости коагуляции этих карбидов [34,35]. Известно, что фосфор также может сегрегировать на поверхности $M_{23}C_6$, но его содержание в сталях строго ограничивается, так как этот элемент повышает температуру хрупко-вязкого перехода.

Никель, Марганец и Кобальт. Поскольку Ni, Mn и Co являются эффективными стабилизаторами аустенита, их добавляют в стали мартенситного класса для подавления образования δ -феррита. По данным работы [36] эти элементы повышают вязкость мартенситных сталей. Так же было обнаружено, что Ni и Mn оказывают негативное влияние на сопротивление долговременной ползучести за счет ускорения роста частиц карбидов $M_{23}C_6$ [37]. Поскольку кобальт не способствует быстрому увеличению размеров карбидов $M_{23}C_6$, он является главным элементом, который добавляют в стали мартенситного класса при высоком содержании хрома и вольфрама, для подавления образования δ -феррита при аустенитизации.

Медь. Медь имеет относительно низкую растворимость в феррите, и является элементом, стабилизирующим аустенит [38]. Она сохраняется в твердом растворе при аустенитизации и может выделяться в виде частиц при отпуске и старении. По данным работы [38] на выделениях меди могут выделяться другие фазы. С этим можно связать более мелкое распределение частиц фазы Лавеса в сталях, легированных медью.

1.3 Микроструктура и механические свойства 9-12% Cr сталей после термической обработки

Стандартная термическая обработка жаропрочных сталей представляют собой закалку с последующим средним отпуском. Большое количество легирующих элементов в жаропрочных сталях мартенситного класса приводит к тому, что мартенситное превращение в них происходит при охлаждении на воздухе, т.е. фактически нормализация является закалкой (рис. 1.4).

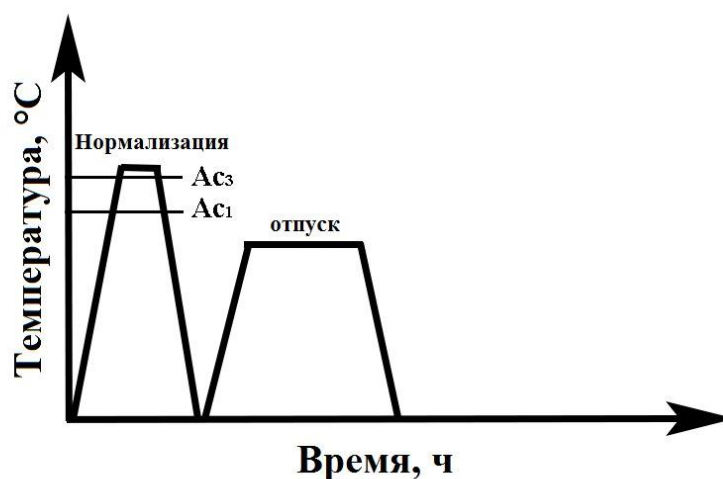


Рис. 1.4 Схема стандартной термической обработки теплотехнических сталей мартенситного класса

После нормализации в стали формируется сложная иерархическая структура речного мартенсита с пересыщенным твердым раствором. Следующей и окончательной операцией термообработки является средний отпуск, при котором происходит возврат дислокационной структуры и распад пересыщенного твердого раствора с выделением карбидов, нитридов и/или интерметаллидных фаз, обеспечивающих дисперсионное упрочнение [39]. При этом развитие процессов полиганизации и рекристаллизации не

начинается [4]. Сдерживание процессов полигонизации и рекристаллизации связано с влиянием легирующих элементов, во-первых, из-за замедления диффузионных процессов переползания дислокаций, и, во-вторых, в результате закрепления дислокаций, малоугловых и высокоугловых границ дисперсными частицами специальных карбидов с низкой скоростью коагуляции.

Типичная микроструктура жаропрочных сталей с 9 - 12% Cr после термической обработки представляет собой троостит отпуска. Исходные аустенитные зерна при мартенситном превращении разделяются на пакеты, каждый пакет разделен на блоки, а блоки в свою очередь на вытянутые мартенситные рейки (рис. 1.5) [40-42].

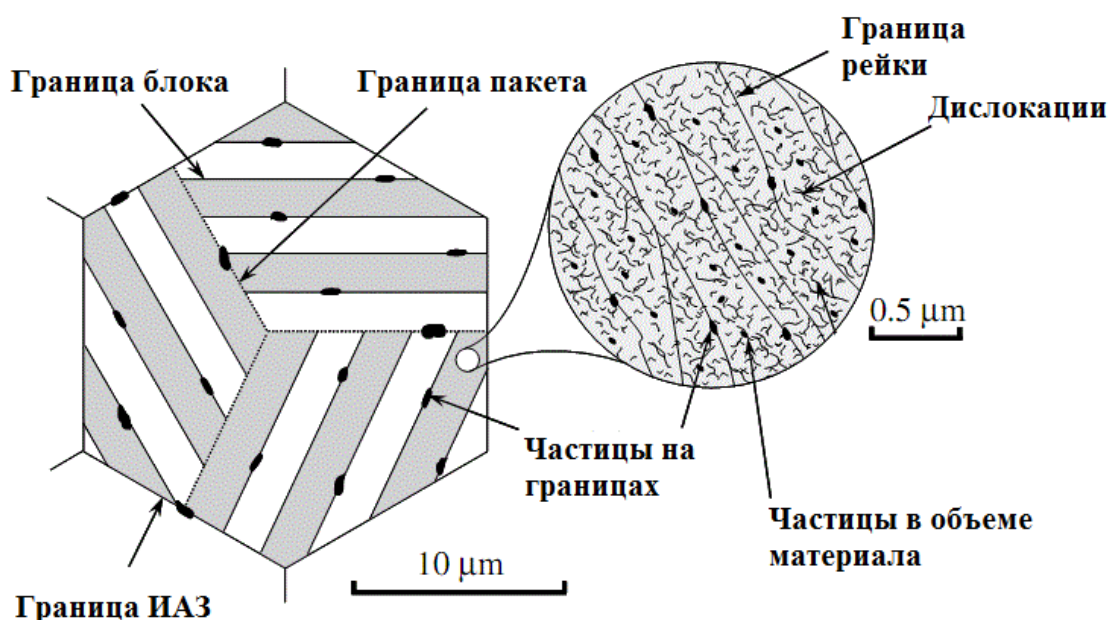


Рис. 1.5 Схема структуры современных 9-12% Cr сталей после термообработки

В состоянии после нормализации, в результате мартенситного превращения, внутри реек наблюдается высокая плотность дислокаций ($\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$). При нагреве и выдержке под отпуск плотность дислокаций снижается

приблизительно на порядок до 10^{14} м⁻², что связано с развитием процессов возврата [40,42].

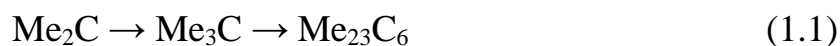
Структура троостита отпуска считается оптимальной для жаропрочных сталей. Прежде всего, троостит отпуска представляет собой однородную фазу с хорошим сочетанием прочности и высокой вязкости. Однородная однофазная структура является фундаментальной предпосылкой для достижения высокого сопротивления ползучести [43]. Во-вторых, мелкодисперсная структура троостита отпуска обуславливает высокое зернограничное упрочнение. Хорошо известно, что границы субзерен представляют собой препятствия для движения дислокаций во время ползучести [44-47]. Зернограничное упрочнение в субзеренной структуре более эффективно по сравнению с упрочнением от частиц по механизму Орована, и, таким образом, является самым важным механизмом упрочнения, определяющим высокие характеристики жаропрочности [45]. Для того, чтобы в полной мере использовать зернограничное упрочнение, очень важно сохранить устойчивость субзерен путем закрепления границ субзерен дисперсными частицами. Было показано, что карбидостабилизированная субзеренная структура демонстрирует на несколько порядков меньшую скорость ползучести по сравнению со схожей структурой без частиц, это означает, что данные стали могут иметь высокое сопротивление ползучести, если в микроструктуре присутствуют тонкие субзерна, стабилизированные частицами [44]. Обычно, равноосная субзеренная структура в сталях данного класса формируется в процессе ползучести. Такая структура обладает меньшим сопротивлением ползучести, чем речная структура, формирующаяся после термической обработки, и её формирование обычно предшествует ускоренной стадии ползучести и разрушению. В этой связи главным механизмом упрочнения в этих сталях принято считать зернограничное упрочнение от речной структуры троостита отпуска [45].

Отпуск сталей мартенситного класса сопровождается интенсивным выделением углерода и азота из мартенситной матрицы в виде частиц карбидов и карбонитридов. Существенная доля частиц выделяется по границам блоков, пакетов, реек и исходных аустенитных зерен. Распад мартенсита в зависимости от температуры и продолжительности отпуска может проходить через непосредственное выделение частиц их и укрупнение или через предвыделение промежуточных метастабильных карбидов [48].

Выделение промежуточных карбидов из мартенсита при отпуске начинается примерно с температуры 100°C. При этой температуре экспериментально обнаруживается метастабильный ϵ -карбид (Fe_2C), отличающийся от цементита типом решетки. В сталях, содержащих <0,2% C, ϵ -карбид не обнаруживается. Образование цементита Fe_3C в данных сталях наблюдается при температурах выше 250°C. В легированном цементите доля Fe преобладает и составляет не менее 75% от металлических атомов [49,50].

Как указывалось ранее, при отпуске мартенсита возможны два механизма образования специальных карбидов:

- 1) Через промежуточный карбид \rightarrow легированный цементит:



- 2) Путем непосредственного зарождения из твердого раствора.

По второму механизму формируются все карбиды типа MeC (VC , NbC , TiC , ZrC и другие), карбиды молибдена и вольфрама (MoC , WC , Mo_2C , W_2C), а также карбиды хрома $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$, и $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$. Известно, что карбиды Me_7C_3 и Me_{23}C_6 выделяются в специальных ориентационных соотношениях с мартенситной матрицей [51]. Это говорит о том, что они зарождаются как частицы с когерентными границами. Карбид Me_7C_3 содержит более 80% атомов хрома [49] и по своему химическому составу близок к составу карбида Me_{23}C_6 , но эти два карбида различаются кристаллической решеткой и свободной энергией. Это является причиной того, что менее стабильные карбиды Me_7C_3 растворяются с образованием карбидов Me_{23}C_6 [50].

Отпуск сталей, предназначенных для длительной эксплуатации, обычно проводят при более высоких температурах (на 100—150°С выше, чем рабочая температура соответствующих деталей), чтобы обеспечить стабильность структуры и, следовательно, свойства стали на весь ресурс их использования. По данным различных авторов, в 12%Cr теплотехнических сталях при отпуске формирование карбидов $M_{23}C_6$ происходит через следующие превращения (1.2):



А в сложнелегированных сталях образуются также специальные карбиды (Mo_2C , W_2C , NbC , VC) и карбонитриды типа $Nb(C, N)$ и $V(C, N)$ [52].

Как правило, частицы карбонитрида $Nb(C, N)$ не растворяются в стали при температуре закалки, и тем самым обеспечивают сдерживание роста аустенитных зерен [52]. Размер и объемная доля этих карбонитридов определяются содержанием ниобия в стали.

Механические свойства высокохромистых сталей существенно зависят от температуры отпуска. С увеличением температуры отпуска наблюдается снижение прочностных характеристик и повышение пластичности. Изменения в механических свойствах при разных температурах отпуска в первую очередь связаны с дисперсностью и распределением частиц вторых фаз [53]. Еще одним важным микроструктурным параметром, определяющим механические свойства, является размер исходных аустенитных зерен после нормализации. В работе [54] было показано, что уменьшение размера с 44 до 28 мкм в стали 9Cr-1Mo-0.1C позволяет увеличить энергию разрушения образцов шарпи на 70 Дж и снизить температуру хрупко-вязкого перехода на 25°С. При этом сопротивление ползучести осталось на том же уровне, а пластичность стали выросла.

Основные усилия при разработке новых составов мартенситных сталей прилагаются к повышению жаропрочных характеристик. Однако к этим сталям предъявляется и ряд других требований по механическим свойствам.

Так, помимо высокой жаропрочности важную роль играет ударная вязкость стали после термической обработки. При изготовлении элементов и деталей невозможно избежать появления различных дефектов в структуре материала, связанных с металлургическим процессом или с процессами обработки. Ударная вязкость определяет, насколько хорошо сталь может сопротивляться ускоренному разрушению при эксплуатации с такими дефектами. Это имеет большую важность для деталей, работающих под воздействием динамических нагрузок и при воздействии вибрации. Именно поэтому жесткие требования по ударной вязкости предъявляются к 12% Cr сталям, используемым для изготовления лопаток и роторов турбин. Относительно низкие значения ударной вязкости в этих сталях по сравнению с 9% Cr сталями обычно связывают с наличием δ -феррита в структуре или воздействием большого содержания кобальта и хрома в твердом растворе [8].

Ещё одной важной механической характеристикой 9 - 12% Cr сталей является твердость. Известно, что высокохромистые стали мартенситного класса при сварке склонны к подкалке с возможностью образования трещин в околошовной зоне и шве. Для удовлетворительной свариваемости твердость мартенситных сталей после термической обработки должна быть меньше 250 НВ, тогда, при правильном выборе режима, в процессе сварки и послесварочной термической обработки в структуре не будут появляться горячие и холодные трещины [55].

1.4 Эволюция микроструктуры 12% Cr сталей при ползучести и отжиге

Важнейшей характеристикой высокохромистых теплотехнических сталей является их сопротивление ползучести. Повышенное сопротивление ползучести этих сталей достигается комплексным легированием, обеспечивающим твердорастворное и дисперсионное упрочнение троостита отпуска, структура которого вносит дополнительный вклад в упрочнение из-

за высокой плотности межкристаллитных границ и наличия в нем внутренних напряжений. Известно, что уменьшение сопротивления ползучести всегда связано с укрупнением исходных структурных элементов [45]. Помимо твердорастворного и дисперсионного упрочнения, легирование мартенситных сталей направлено на формирование однородного распределения дисперсных частиц, стабилизирующих дислокационную структуру мартенсита. Дисперсные частицы играют ключевую роль в обеспечении стабильности дислокационной структуры мартенсита при отжиге и ползучести [44]: выделение частиц вторых фаз на границах замедляет их миграцию и предотвращают рекристаллизацию, существенно уменьшая скорость ползучести. Очевидно, что стабильность дислокационной структуры мартенсита и, следовательно, мартенситных сталей с 9-12% Cr контролируется способностью частиц вторых фаз препятствовать миграции большеугловых и малоугловых границ при ползучести. Эффективность закрепления границ различными дисперсными частицами зависит от их размера и распределения. В соответствии с множеством моделей роста зерен в дисперсионно упрочненных сплавах, тормозящая сила уменьшается с увеличением размера частиц [44].

Для оптимизации начальной микроструктуры и разработки подходов направленных на замедление процессов деградации микроструктуры необходимо понимание механизмов эволюции микроструктуры, развивающихся в стали при ползучести. Троостит отпуска не является термодинамически равновесной структурой, поэтому под воздействием температуры и напряжения в нем происходят необратимые изменения, связанные с уменьшением внутренней энергии. Эволюция микроструктуры проявляется в виде расширения мартенситных реек, уменьшения протяженности границ исходных аустенитных зерен, формирования субзерен, роста имеющихся частиц и выделения частиц новых фаз. Все эти микроструктурные изменения подробно рассмотрены ниже.

Мартенситные рейки и субзерна. В работе [56] представлены результаты прямого наблюдения эволюции микроструктуры стали 9Cr2W4Co при 667°C под нагрузкой 98 Н. Было показано, что миграция реек происходит через выгибание локальной части границы рейки и её миграции. Повторное выгибание и миграция локальных частей в дальнейшем приводит к миграции всей реечной границы. Еще одно интересной особенностью является то, что относительно небольшие рейки уменьшались в размерах до полного исчезновения, а крупные рейки становилась шире. Известно, что отжиг структуры после отпуска не приводит к существенному росту ширины реек по сравнению с отжигом структуры мартенсита после нормализации [57-58]. Таким образом, движущая сила увеличения мартенситных реек заключена как в деформации, накапливаемой при мартенситном превращении так и в деформации, развивающейся при ползучести [56].

Несмотря на то, что исследование эволюции структуры сталей при испытаниях на ползучесть не позволяет точно спрогнозировать изменения в микроструктуре при длительной эксплуатации в реальных условиях, можно привести следующие важные закономерности:

- 1) Увеличение ширины мартенситных реек в первую очередь зависит от степени деформации.
- 2) Рост более крупных реек приводит к уменьшению ширины тонких реек.

Очевидно, что, при описанном выше механизме миграции реечной границы, она может быть предотвращена путем декорирования границ реек частицами [56]. Частицы, выделяющиеся на границах реек и зерен чаще всего, представляют собой частицы карбида $M_{23}C_6$. При выгибании реечная граница попадает в объем материала, где тормозить её миграцию могут только частицы карбонитридов типа MX. Межкристаллитным границам намного легче преодолевать такие частицы из-за их маленького размера. Следовательно, рост мартенситных реек не прекратится, пока они не

достигнет других препятствий, таких как другая речная граница или граница исходного аустенитного зерна.

Известно, что деформация, развивающаяся при ползучести, способствует росту частиц. Если ранние исследования были направлены на изучение влияния деформации и напряжений на характеристики ползучести, то сейчас исследователи проявляют основной интерес к процессам образования и роста частиц при ползучести. Фактически эти процессы непосредственно связаны с характеристиками ползучести. Воздействие напряжения и деформации приводит к ускорению роста частиц и тем самым к уменьшению сил, сдерживающих миграцию субзеренных границ, что способствует росту субзерен. При кратковременных испытаниях на ползучесть деформация оказывает существенное влияние на укрупнение субзерен, а при длительных испытаниях важную роль в укрупнении субзерен имеет стабильность частиц вторых фаз. Следует отметить, что при длительной ползучести степень деформации должна сохраняться на таком уровне, на котором она бы не приводила к существенному росту субзерен. Тогда рост частиц будет иметь определяющее значение для сопротивления ползучести при долговременных испытаниях.

В общем случае в процессе длительной ползучести мартенситная речная структура постепенно трансформируется в субзеренную структуру, как схематически показано на рис. 1.6 [53].

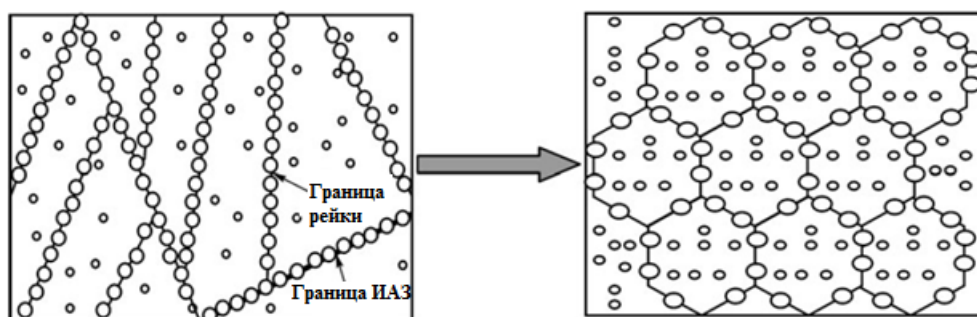


Рис. 1.6 Схема эволюции структуры троостита отпуска в субзеренную структуру

Таким образом, в области кратковременной ползучести решающий вклад в упрочнение вносит реечная структура, стабилизированная частицами карбидов, в то время как при долговременной ползучести основное сопротивление деформации обеспечивается за счет межкристаллитных границ в образовавшейся субзеренной структуре.

В жаропрочных сталях мартенситного класса с 9-12% Cr встречаются частицы различных фаз, образующихся как после термической обработки, так и в процессе эксплуатации при повышенных температурах. Частицы различных фаз различаются по химическому составу, морфологии, распределению по структуре и характеризуются различной кинетикой укрупнения.

Карбид $M_{23}C_6$. В сталях мартенситного класса частицы карбида $M_{23}C_6$ обычно формируются после отпуска по границам реек, блоков, пакетов и исходных аустенитных зерен. Частицы этого карбида играют очень важную роль в закреплении границ реечной структуры после отпуска и субзеренной структуры, образующейся при ползучести. Недостатком при стабилизации структуры частицами $M_{23}C_6$ является относительно большая скорость коагуляции при длительной ползучести.

Панайт в своей работе [59] наблюдал существенный рост карбидов $M_{23}C_6$ в стали P91. После ползучести в течение более чем 100 000 часов при 600°C, их средний размер увеличился с 150-180 нм до 300 нм. Несмотря на то, что такая скорость роста не представляется очень большой, известно, что для стабилизации границ субзерен средний размер частиц $M_{23}C_6$ не должен быть больше 100-200 нм. Это указывает на то, что при разработке высокохромистых жаропрочных сталей для длительной эксплуатации усилия должны быть направлены на стабилизацию частиц карбидов $M_{23}C_6$.

Высокая скорость укрупнения частиц $M_{23}C_6$ при ползучести связана с совместным воздействием высокой температуры и развитием деформации. В работе [45] представлена разница в размерах частиц карбида $M_{23}C_6$ после

отжига и ползучести, что объяснялось влиянием деформации в области долговременной ползучести.

Помимо изменения размера частиц $M_{23}C_6$, в процессе отжига и ползучести наблюдаются изменения в их химическом составе. Было обнаружено, что с увеличением времени ползучести содержание Cr в $M_{23}C_6$ увеличивается, а содержание Fe уменьшается.

Следует отметить, что рост карбидов $M_{23}C_6$ может быть замедлен дополнительным легированием Co [60] и В [61,62].

Карбонитриды MX. В отличие от частиц карбида $M_{23}C_6$, наноразмерные частицы карбонитридов MX намного более стабильны. Существенных изменений в размере частиц этих карбонитридов не наблюдается как при длительном отжиге, так и при ползучести. В работе [33] было показано, что в условиях ползучести их объемная доля, химический состав так же остаются практически неизменными. Панайт в своей работе [63] также не наблюдал значительного изменения в форме этих частиц после долговременной ползучести. Современные теплотехнические стали с низким содержанием хрома, упрочненные карбонитридами VX, например, модернизированная сталь 2,25Cr–1Mo, обладают очень хорошим сопротивлением ползучести до температур около 550°C [64,65]. Это связано с высокой стабильностью мелких частиц карбидов. Тем не менее, скорость роста частиц карбонитридов MX также увеличивается под воздействием деформации при ползучести [45]. Важным аспектом является стабилизация частиц этих карбонитридов в сталях с высоким содержанием хрома, где существует термодинамический стимул для трансформации частиц этих карбонитридов в крупные частицы Z-фазы.

Фаза Лавеса. Во время длительного отжига и ползучести в высокохромистых сталях мартенситного класса происходит выделение частиц фазы Лавеса. Частицы фазы Лавеса в основном содержат в себе такие элементы как Cr, W, Mo и Fe. От частиц фазы Лавеса наблюдается более

яркий контраст, чем от карбидов, поскольку такие элементы, как W и Mo, являются атомами с большим порядковым номером. Фаза Лавеса впервые была обнаружена в магниевых сплавах, она характеризуется стехиометрией типа AB_2 с удельным отношением радиусов атомов от 1,1 до 1,6 [33].

В жаропрочных 9-12% Cr сталях мартенситного класса частицы фазы Лавеса обычно обогащены W или Mo и определяются как Fe_2W , Fe_2Mo или $(Fe, Cr)_2(W, Mo)$ [59]. Они выделяются в виде частиц вытянутых вдоль границ мартенситных реек, а затем быстро растут, принимая сложную форму. После долговременной высокотемпературной ползучести частицы фазы Лавеса обычно представлены в виде крупных темных частиц, тесно прикрепленных к границам субзерен и исходных аустенитных зерен.

Следует отметить, что частицы фазы Лавеса различаются по форме в зависимости от места зарождения. Например, в δ -феррите частицы фазы Лавеса имеют иглоподобную или сферическую форму [66,67]. В δ -феррите частицы фазы Лавеса также имеют более высокую плотность и однородность по форме и размерам, чем в отпущенном мартенсите [68]. Более высокая плотность связана с тем, что δ -феррит богат W и Mo, поскольку они являются элементами, стабилизирующими феррит. Гомогенный размер и распределение частиц в δ -феррите связаны с тем, что в нем отсутствуют такие дефекты подструктуры как границы реек в отпущенном мартенсите. При наличии межкристаллитных границ, W и Mo сегрегируют на них, поэтому частицы фазы Лавеса в отпущенном мартенсите распределены преимущественно по границам, особенно вдоль границ исходных аустенитных зерен.

Существует несколько точек зрения о влиянии выделения частиц фазы Лавеса на сопротивление ползучести. Обоеднение твердого раствора вольфрамом и молибденом, вследствие выделения фазы Лавеса, однозначно рассматривается как негативный фактор. Наряду с этим стоит учитывать положительное влияние дополнительного дисперсионного упрочнения на сопротивление ползучести. Важным вопросом, на который до настоящего

момента не найдено однозначного ответа: может ли выделение частиц фазы Лавеса компенсировать обеднение твердого раствора вольфрамом и молибденом? Одни исследователи [69] полагают, что выделение крупных частиц Fe_2W на границах исходных аустенитных зерен вызывает преждевременное разрушение и существенно уменьшает длительную прочность материала. Другие исследователи [70-72] полагают, что выделение частиц фазы Лавеса вдоль мартенситных реек существенно уменьшает скорость ползучести и изменяет формы кривых зависимости скорости деформации от времени с V-образных на U-образные с кажущейся установившейся стадией ползучести. Однако, в лучшем случае, выделение частиц фазы Лавеса может компенсировать уменьшение жаропрочности из-за обеднения твердого раствора ($W+Mo$) в течение короткого времени ползучести [70]. Длительная ползучесть сопровождается коагуляцией частиц фазы Лавеса и, следовательно, приводит к деградации сопротивления ползучести [70,73,74].

Z-фаза. Исследования Даниэльсена и Халда [75] показали, что при длительной высокотемпературной выдержке нитриды $(V,Nb)N$ могут быть заменены термодинамически более стабильными частицами фазы $Cr(V,Nb)N$, которую называют Z-фазой. Впервые Z-фазу обнаружили авторы работ [75] в жаропрочной аустенитной стали, легированной ниобием. Было установлено, что в теплотехнических высокохромистых сталях образование этой фазы является главной причиной снижения сопротивления ползучести при длительных испытаниях. Формирование и рост частиц этой фазы приводит к растворению частиц карбонитридов MX , обеспечивающих дисперсионное упрочнение. Таким образом, трансформация карбонитридов MX в Z-фазу является главным препятствием при разработке 12% Cr сталей с повышенным сопротивлением окислению.

В последнее время были проведены систематические исследования содержания частиц Z-фазы в сталях с 9 - 12% Cr после ползучести [75]. Была

обнаружена явная корреляция между содержанием Cr в сталях и количеством Z-фазы. Сравнение ряда сталей после испытаний на ползучесть показывает, что при содержании Cr выше 10,5% происходит интенсивное выделение частиц Z-фазы, которое приводит к преждевременному разрушению при долговременной ползучести. В сталях с содержанием Cr менее 9% выделение Z-фазы происходит настолько медленно, что они в значительной степени не подвержены воздействию этого явления при долговременных испытаниях при температурах 600-650°C [75].

Модель термодинамического равновесия может быть использована для оценки скорости выделения Z-фазы путем расчета термодинамической движущей силы. Движущей силой является разница в свободной энергии между сталью с карбонитридами MX и сталью с частицами Z-фазы. Исходя из этого можно оценить влияние химического состава на скорость зарождения частиц Z-фазы. Такие расчеты наглядно демонстрируют, что Cr является элементом, оказывающим наибольшее влияние на движущую силу образования Z-фазы. Так же было установлено, что такие элементы, как C или Co, которые не входят в состав Z-фазы, также влияют на его движущую силу. Углерод образует с хромом частицы карбидов $M_{23}C_6$, уменьшая его содержание в твердом растворе, тогда как кобальт способствует уменьшению растворимости хрома в твердом растворе, облегчая выделение частиц Z-фазы. Несмотря на то, что термодинамические расчеты не подтверждают никакого влияния содержания Ni на формирование Z-фазы, в работе [76] было выявлено, что Ni существенно ускоряет выделение частиц Z-фазы.

χ-фаза. Частицы интерметаллидной χ -фазы ($Fe_{36}Cr_{12}W_{10}$) были обнаружены в жаропрочных 15% Cr феррито-мартенситных сталях с повышенным содержанием W наряду с частицами других интерметаллидных фаз: μ -фазой (Fe_7W_6) и фазой Лавеса [77,78,79]. Формирование этой фазы так же имеет место в двухфазных нержавеющей сталях, где она является термодинамически не стабильной и заменяется σ -фазой [80]. Частицы χ -фазы

были обнаружены как в ферритной так и в мартенситной фазе. Тем не менее, растворимость вольфрама и молибдена в мартенситной фазе существенно ниже, чем в ферритной. Поэтому при увеличении объемной доли мартенсита в феррите повышается содержание вольфрама и молибдена, а вслед за ним увеличивается объемная доля частиц χ -фазы [79]. Скорость укрупнения частиц этой фазы и их влияние на сопротивление ползучести в целом коррелирует с соответствующими характеристиками и влиянием частиц фазы Лавеса.

1.5 Постановка задач исследования

Цель выпускной квалификационной работы оценить возможность использования стали 12%Cr-4Co-2,2W-0,6Mo-0,22V-0,05Nb в качестве конструкционного материала для роторов и лопаток турбин тепловых энергоблоков.

Для достижения цели исследования последовательно решались следующие задачи:

1. Исследовать микроструктуру и фазовый состав стали после термической обработки.
2. Определить температуру хрупко-вязкого перехода стали при статических и динамических испытаниях.
3. Определить сопротивление ползучести стали при 650°C.
4. Исследовать закономерности изменения микроструктуры и фазового состава стали при ползучести.

Глава 2. Материал и методики исследования

2.1 Материал исследования

В данной работе исследована модифицированная 12% Cr сталь мартенситного класса с добавлением 4% Co и 0,8% Cu. Сталь 12Cr–0,6Mo–2,2W–4Co–0,8Cu–VNb была изготовлена методом электрошлакового переплава в Центральном научно-исследовательском институте технологии машиностроения (ЦНИИТМАШ), Москва, Россия. Химический состав данной стали приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Химический состав стали 12Cr–0,6Mo–2,2W–4Co–0,8Cu–VNb, используемой в работе (Fe – основа), в масс.%

C	Cr	Co	Cu	Mo	W	V	Nb	Ni	Si	Mn	B	N
0,1	11,9	4,0	0,8	0,59	2,2	0,22	0,05	0,065	0,05	0,05	0,012	0,012

Из отливки была вырезана заготовка диаметром 110 мм, толщиной 30 мм, которая была гомогенизирована при температуре 1150°C в течение 16 часов, затем охлаждена на воздухе. Ковка при начальной температуре поковки 1150°C проводилась на холодных бойках с использованием гидравлического пресса фирмы DEVR 4000. Охлаждение поковки производилось в спокойном воздухе. Поковка термообработана по режиму: нормализация с 1070°C (время выдержки 60 мин.) и последующий отпуск при 770°C в течение 3 часов, охлаждение на воздухе. Нагрев для операцийковки и термической обработки производился с использованием печи электросопротивления Nabertherm (Германия).

2.2 Методы исследования

2.2.1 Металлографический анализ

Количественный и качественный анализ микроструктуры, изучаемой стали проводили на оптическом микроскопе Olympus GX71 с программами для количественного анализа изображения.

Для оптической металлографии исследуемую поверхность образцов механически шлифовали на шлифовальной бумаге SiC с постепенным уменьшением зернистости и полировали алмазной суспензией с размером абразивных частиц ~ 3 мкм. Микроструктуру выявляли химическим травлением в растворе следующего состава: HF – 1%, HNO₃ – 2%, H₂O – 97%.

Размеры структурных элементов оценивали методом случайных секущих. Средний размер частиц (d) определяли в соответствии с ГОСТ 21.073.3–75 по формуле 2.1:

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

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

2.2.2 Электронно-микроскопический анализ

Исследование тонких фольг и реплик проводилось с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенного приставкой INCA для энергодисперсионного анализа химического состава частиц.

Для просвечивающей электронной микроскопии были изготовлены фольги толщиной 0,5 мм. Для исследования микроструктуры после термической обработки пластинки из образца были вырезаны вдоль рабочей части образца. Далее, с использованием установок механического шлифования LaboPol-5 пластины были утонены с помощью наждачной бумаги до толщины 80...100 мкм. Из утоненных пластин были вырезаны фольги диаметром 3 мм, которые далее подвергались струйной электролитической полировке на установке Struers Tenipol-5. В качестве электролита использован 10%-ый раствор хлорной кислоты в уксусной, при температуре 20°C и напряжении 25 В. После электрохимической полировки готовые фольги промывали в дистиллированной воде и тщательно просушивали. Фольги исследовали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol JEM-2100, оборудованном приставкой INCA для энергодисперсионного анализа химического состава.

Для определения химического состава и размера частиц избыточных фаз использовались углеродные реплики. Процесс изготовления реплик можно разделить на несколько этапов. На первом этапе образец был подвергнут металлографической полировке (шлифовка на наждачной бумаге с постепенным уменьшением зернистости вплоть до 6 - 10 мкм, с последующей полировкой с использованием алмазной суспензии с размером частиц 3 мкм). На втором этапе поверхность полированного шлифа протравливалась реактивом следующего состава HF – 1%, HNO₃ – 2%, H₂O – 97% для растворения матрицы. На третьем этапе с помощью установки Quorum Q150R испарением на поверхность протравленного шлифа наносилась углеродная пленка. На четвертом этапе для отделения готовых реплик проводилось электролитическое травление образца в растворе 10% соляной кислоты и 90% этилового спирта при напряжении 3 В. Затем протравленный образец опускался в воду под углом 45°, пленка вместе с прикрепленными частицами всплывала к поверхности жидкости, где ее вылавливали на специальную медную сетку.

Размеры реек были измерены по фотографиям, сделанным с помощью ПЭМ, методом секущих. Плотность дислокаций была определена путем подсчета отдельных дислокаций внутри зерен по произвольно выбранным фотографиям с ПЭМ. Плотность решеточных дислокаций оценивали по формуле 2.2:

$$\rho = \frac{N}{2F} \quad (2.2)$$

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

2.2.3 Методика испытания на ударную вязкость

Испытания на ударную вязкость проводились в соответствии с ГОСТ 9454-60 [81] с использованием образцов типа 11 (образец Шарпи – KCV, ширина 10 мм, высота 10 мм, высота рабочего сечения 8 мм). Концентратор на образцах получен с помощью проволочного электроэрозионного станка. Измерения геометрических размеров готовых образцов проводилось с помощью оптического измерительного микроскопа Olympus STM6 с погрешностью $\pm 3,5$ мкм. Испытания проводились на копре Instron модели SI-1M с максимальной энергией удара 450 Дж. Для испытаний при повышенных температурах образец нагревался в температурной камере Memmert. Образцы перегревались на 5°C . Погрешность измерения температуры при нагреве составляла $\pm 5^\circ\text{C}$. Охлаждение образцов проводилось в термостате LAUDA Proline модели RP890. В качестве среды охлаждения использовался этиловый спирт. Погрешность измерения температуры при охлаждении составляла $\pm 0,02$ К. Образцы переохлаждались на 5°C . Выдержка образцов при заданной температуре составляла не менее 20 мин. Доля вязкого излома определялась в соответствие со стандартом ASTM 23-5.

2.2.4 Методика испытания на статический изгиб

Испытания на статический изгиб проводили на универсальной испытательной машине «Instron 5882». Для испытаний были использованы образцы Шарпи по ГОСТ 9454-60, тип 11. Испытания проводились по схеме трехточечного изгиба.

Образцы поддерживались на двух роликовых опорах диаметром 10 мм, нагрузка прилагалась к центральной части образца с обратной стороны от выреза роликовым пуансоном диаметром 10 мм. Расстояние между осями опор составляло 40 мм. При пониженных температурах испытания проводились в температурной камере Instron SFL 3119-408, позволяющей охлаждать образец вместе с оснасткой до температуры вплоть до -150°C . Погрешность измерения температуры внутри камеры составляла $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Перед испытаниями образцы выдерживались при заданной температуре в течение 30-60 мин. Скорость движения траверсы составляла 2 мм/мин. По результатам испытаний были получены зависимости нагрузки от прогиба образца. Работа, затраченная на разрушение, рассчитывалась графическим интегрированием зависимости “нагрузка – прогиб”. Энергия разрушения при статическом изгибе оценивалась как отношение работы к площади поперечного сечения в области надреза.

2.2.5 Методика испытания на растяжение

Механические испытания на растяжение проводили на плоских образцах с длиной рабочей части 35 мм и поперечным сечением 7×3 мм с помощью универсальной испытательной машины «Instron 5882» при комнатной температуре согласно ГОСТ 1497-84 и при пониженных температурах согласно ГОСТ 11150-84. Скорость деформирования составляла 2 мм/мин, а скорость деформации 10^{-3} с^{-1} .

Каждый образец перед испытанием маркировали, измеряли с помощью микрометра МК-25 с погрешностью $\pm 0,01$ мм и размечали. Маркировку наносили вне пределов рабочей длины образца. Измерения проводили не менее чем в трех местах – в средней части и на границе рабочей длины. Для определения относительного удлинения δ и равномерного относительного удлинения δ_r по рабочей длине образца нанесли риски. Расстояние между метками до и после испытания замеряли на инструментальном микроскопе Olympus STM6 с погрешностью $\pm 3,5$ мкм..

2.2.6 Методика испытания на ползучесть

Испытания были проведены в соответствии с ГОСТ 3248-81 [82] и ГОСТ 10145-81 [83], которые устанавливают методы испытания на ползучесть и длительную прочность черных и цветных металлов и сплавов при температурах до 1200°C. Испытания на ползучесть проводились на машине рычажного типа АТS модели 2330 до разрушения при температуре 650°C. Соотношение плеч рычага составляло 3:1. Начальные напряжения составляли 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 и 220 МПа. Были испытаны плоские образцы сечением 7×3 мм² и длиной рабочей части 25 мм, а также круглые образцы диаметром рабочей части 6 мм и длиной рабочей части 60 мм. Пластическая деформация измерялась с помощью высокотемпературного экстензометра с погрешностью ± 2 мкм. Температура контролировалась с помощью 3-х термопар, закрепленных на рабочей части образца. Градиент температуры не превышал 1°C.

2.3 Техника безопасности

2.3.1 Техника безопасности при работе с кислотами и щелочами

Многие из веществ, используемых в органической химии, являются в той или иной мере воспламеняющимися, или токсичными, или теми и другими одновременно. Поэтому при работе с кислотами необходимо строго соблюдать основные правила техники безопасности независимо от того, какой выполняют эксперимент.

1. Хранить концентрированные кислоты и щелочи следует в вытяжном шкафу в прочной посуде на поддоне.

2. Все работы с кислотами и щелочами нужно проводить в защитных очках.

3. Концентрированную соляную и азотную кислоты можно переливать только в вытяжном шкафу. Разбавление кислот следует проводить в жаростойкой посуде, при этом кислоту необходимо приливать к воде небольшими порциями, при перемешивании (нельзя приливать воду к концентрированной кислоте, так как в этом случае выделяется большое количество теплоты, воды, как менее плотное вещество, вскипает на поверхности кислоты, и жидкость может быть выброшена из сосуда).

4. При растворении гидроксидов натрия и калия кусочки щелочи можно брать только пинцетом или шпателем, но не руками; растворение этих веществ следует проводить небольшими порциями.

Оказание первой медицинской помощи при ожогах и отравлениях химическими веществами

1. При термических ожогах первой степени (краснота и припухлость) обожженное место надо обработать спиртовым раствором танина, 96%-ным

этиловым спиртом или раствором перманганата калия. При ожогах второй и третьей степени (пузыри и язвы) допустимы только обеззараживающие примочки из раствора перманганата калия, после чего необходимо обратиться к врачу.

2. При ожогах кислотами необходимо промыть пораженное место большим количеством проточной воды, а затем 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия, после чего – снова водой.

3. При ожогах щелочами нужно промыть очаг поражения проточной водой, а затем разбавленным раствором борной или уксусной кислоты.

4. При попадании щелочи или кислоты в глаза необходимо промыть их проточной водой (3 – 5 мин), а затем раствором борной кислоты (в случае попадания щелочи) или гидрокарбоната натрия (в случае попадания кислоты), после чего обратиться к врачу.

2.3.2 Техника безопасности при работе с электрическим оборудованием

Электрические установки и устройства должны быть в полной исправности, для чего в соответствии с правилами эксплуатации их нужно периодически проверять. Нетокопроводящие части, которые могут оказаться под напряжением в результате пробоя изоляции, должны быть надежно заземлены.

Запрещается проводить работы или испытания электрического оборудования и аппаратуры, находящихся под напряжением, при отсутствии или неисправности защитных средств, блокировки ограждений или заземляющих цепей. Для местного переносного освещения должны применяться специальные светильники с лампами на напряжение 12 В.

Пользоваться неисправным или непроверенным электроинструментом (электродрелями, паяльниками, сварочным и другими трансформаторами) запрещается. В помещениях с повышенной опасностью поражения электрическим током (сырые, с токопроводящими полами, пыльные) работы должны выполняться с особыми предосторожностями. Большое значение уделяется защитным средствам.

Глава 3. Результаты исследования и их обсуждение

3.1 Микроструктура стали после термической обработки

Характерная тонкая микроструктура стали 12Cr–0,6Mo–2,2W–4Co–0,8Cu–VNb после термической обработки, включающей нормализацию и отпуск, представлена на рис. 3.1.

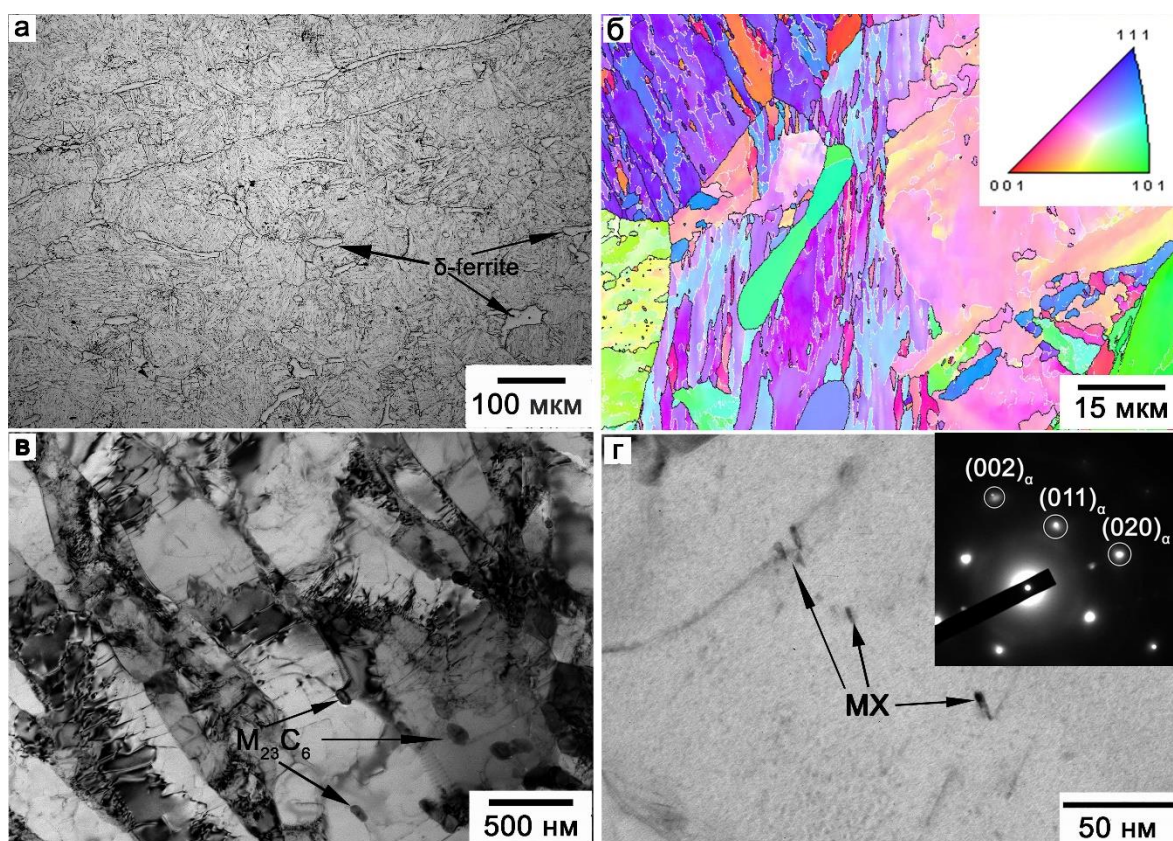


Рис. 3.1 Микроструктура исследуемой 12% Cr стали мартенситного класса после отпуска при 770°C в течение 3 ч: (а) оптическая фотография, (б) карта разориентировок границ зерен (белые линии – границы с углом разориентировки < 15°, а черные - >15°), (в) речная структура, (г) карбонитриды MX в объеме мартенситной рейки

Видно, что термическая обработка привела к формированию типичной структуры речного мартенсита. В пределах исходных аустенитных зерен (ИАЗ) располагаются пакеты, блоки и рейки мартенсита. Размер ИАЗ, оцененный с помощью оптической микроскопии, составил ~38 мкм. На границах ИАЗ и пакетов был обнаружен δ -феррит вытянутой формы, его объемная доля составила 2,8% (рис. 3.1 а). Расстояние между высокоугловыми границами после стандартной термической обработки, рассчитанное по EBSD картам составило 6,6 мкм (рисунок 3.1 б). Поперечный размер реек составил 286 нм (рис. 3.1 в). Внутри реек наблюдалась высокая плотность дислокаций, составляющая $2,2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Частицы карбидов M_{23}C_6 и карбонитридов MX имеют относительно маленькие размеры. Частицы карбида M_{23}C_6 со средним размером 83 нм располагаются преимущественно по границам ИАЗ, пакетов, блоков и реек (рис. 3.1 в). Также по объему материала однородно выделяются частицы карбонитридов MX пластинчатой формы со средним размером 7 нм (рис. 3.1 г).

На рис. 3.2 представлена зависимость равновесного фазового состава исследуемой стали от температуры, рассчитанная в программе Thermo-Calc (версия 5, база данных TCFE7). Вертикальными штриховыми линиями на графике указаны температуры ковки (1150°C), нормализации (1150°C) и отпуска (770°C). Видно, что при температуре ковки в исследуемой стали присутствует равновесная доля δ -феррита, которая составляет приблизительно 10%. Следует отметить, что при температуре нормализации относительно большая доля карбонитридов Nb(C,N) остается нерастворенной, что обуславливает относительно небольшой размер ИАЗ.

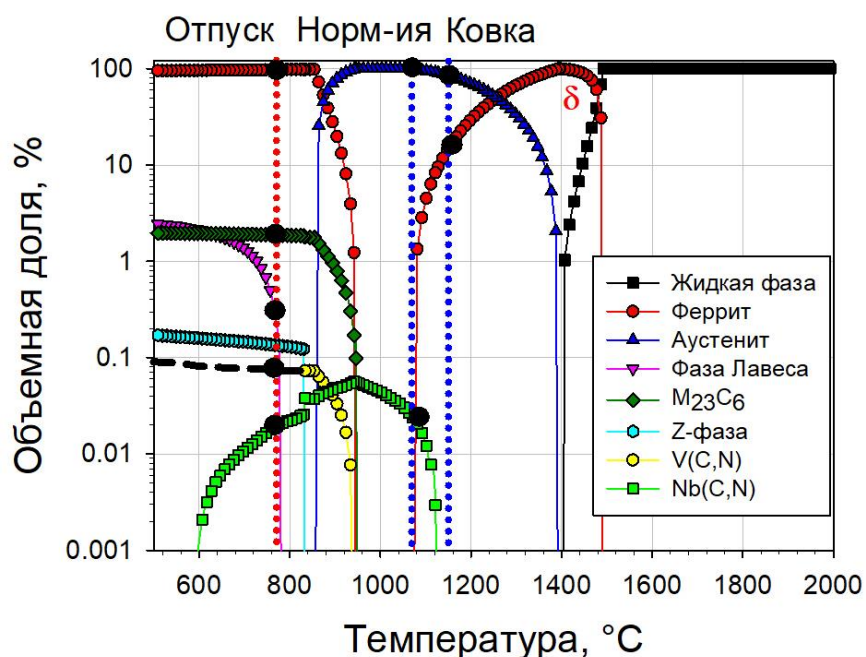


Рис. 3.2 Равновесный фазовый состав исследуемой стали при различных температурах, рассчитанный в программе Thermo-Calc

Термодинамические расчеты в программе Thermo-Calc при 770°C предсказывают присутствие в структуре стали частиц карбидов $M_{23}C_6$, карбонитридов MX, частиц Z-фазы и фазы Лавеса. Исследование углеродных реплик после отпуска (рис. 3.3) выявило, что в структуре стали присутствуют частицы карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов типа MX. Это указывает на то, что времени выдержки при отпуске недостаточно для выделения частиц Z-фазы и фазы Лавеса.

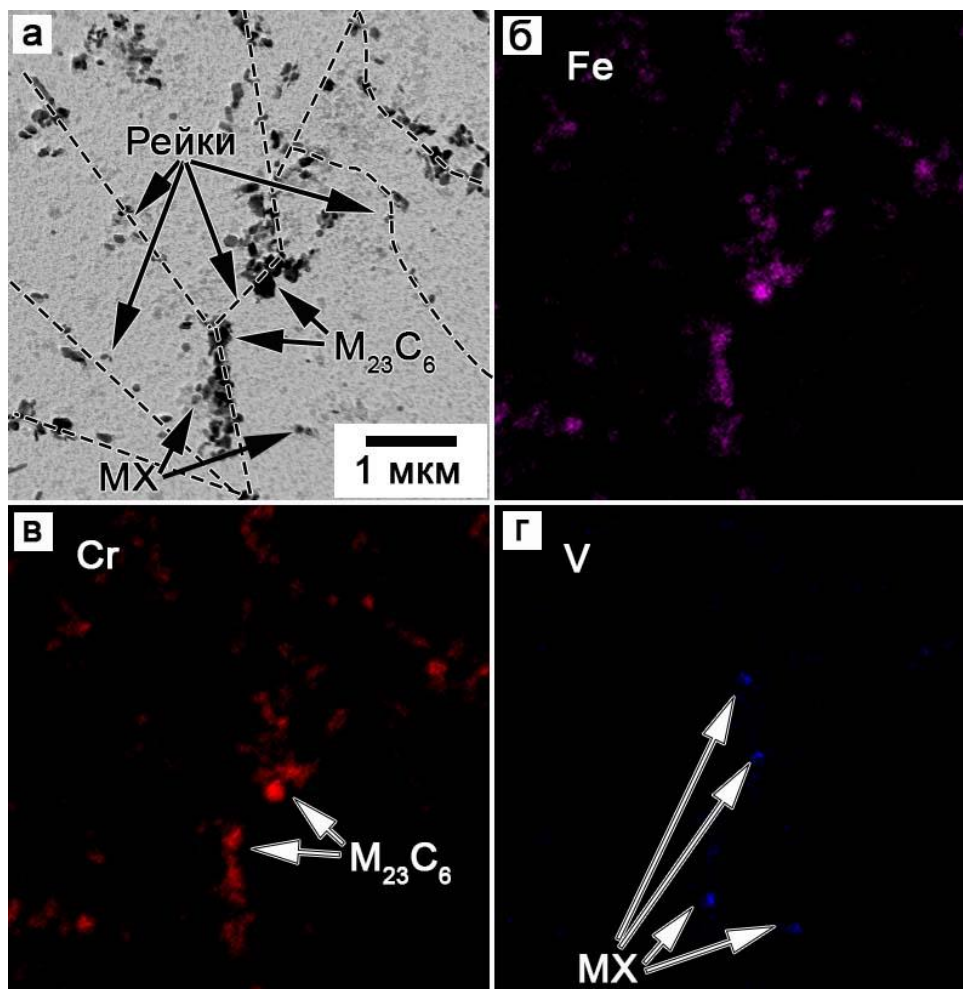


Рис. 3.3 Элементное картирование углеродных реплик исследуемой стали после нормализации (1150°C) и отпуска (770°C)

3.2 Механические свойства при растяжении

На рис. 3.4 представлены полученные графики зависимости напряжения от пластической деформации при различных температурах.

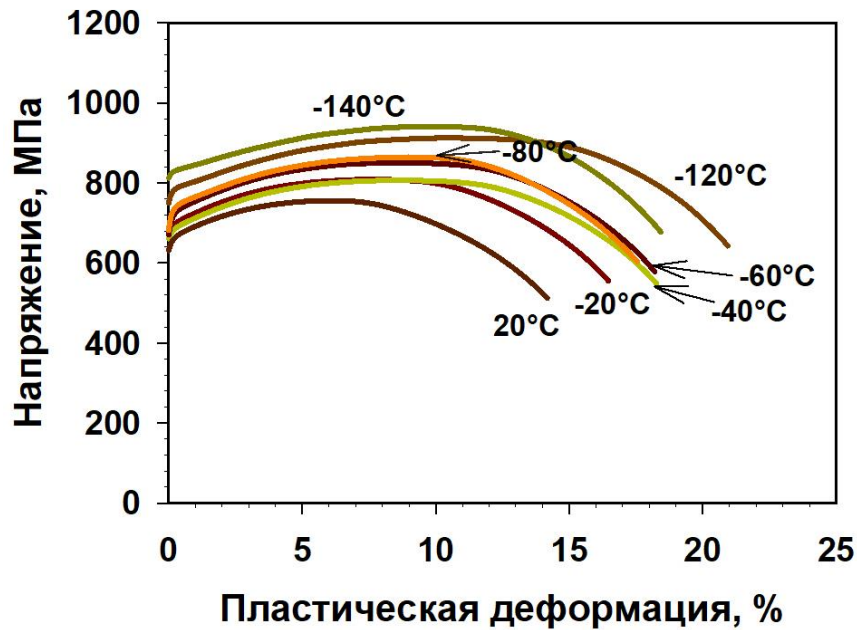


Рис. 3.4 Зависимости напряжений течения от степени деформации для исследуемой стали при различных температурах

Значения пределов текучести $\sigma_{0.2}$, прочности σ_B , истинного напряжения при разрыве S_K , которое было рассчитано как отношение напряжения при разрушении к площади поперечного сечения разрушенного образца в области шейки, равномерного удлинения δ_p и общего удлинения δ приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Значения механических свойств исследуемой 12% Cr мартенситной стали при различных температурах

	Температура, °C						
	-140	-120	-80	-60	-40	-20	20
$\sigma_{0.2}$, МПа	829	782	734	720	684	696	661

σ_B, МПа	1033	1009	944	922	877	869	803
S_K, МПа	1395	1319	1257	1246	1193	1211	1139
δ_p, %	9,8	10,6	9,2	8,5	8,8	7,5	6,1
δ, %	18,4	20,9	17,5	18,2	18,2	16,4	14,2

Статические механические свойства исследуемой 12% Cr стали мартенситного класса коррелируют со свойствами традиционной стали 10X9B2MФБР (сталь P92 по американской классификации ASME) [7]. Форма графиков напряжения от пластической деформации практически одинакова во всем температурном интервале испытаний от -140 до 20°C. Непрерывное течение наблюдается при температурах до -60°C. При более низких температурах происходит переход к прерывистому течению. Можно различить слабо выраженную площадку текучести с последующей стадией упрочнения. Длительная равномерная пластическая деформация сопровождается заметным деформационным упрочнением, величина которого увеличивается при понижении температуры. При температурах ниже -120°C прочность и продолжительность стадии равномерного удлинения постепенно возрастают с уменьшением температуры. При -140°C пластичность уменьшается незначительно. Никаких признаков хрупко-вязкого перехода по результатам испытаний на статическое растяжение обнаружено не было. Сталь сохраняет высокую пластичность до температуры -140°C.

3.3 Механические свойства при статическом и динамическом изгибе

Энергия разрушения и доля вязкой составляющей в исследуемой 12% Cr стали при динамическом и статическом изгибе представлена на рис. 3.5.

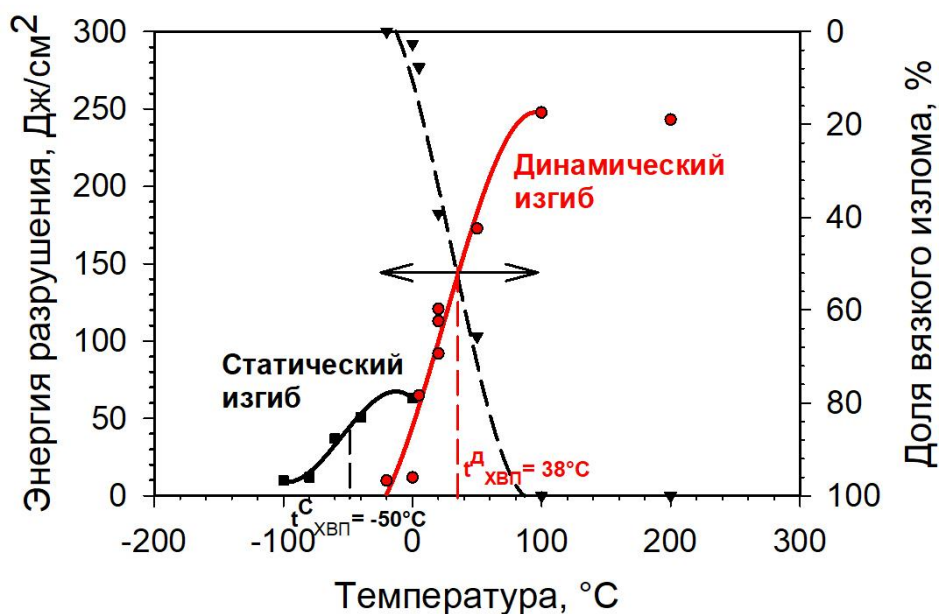


Рис. 3.5 Температурная зависимость энергии разрушения и доли вязкой составляющей в 12% Cr стали мартенситного класса при статическом и динамическом изгибе

Следует отметить, что по результатам динамических испытаний энергия верхней и нижней полки зависимости не выражена явно. Тем не менее, для оценки были использованы самые высокие и самые низкие значения ударной вязкости во всем интервале температур 250 и 9 Дж/см² соответственно. За температуру хрупко-вязкого перехода (ХВП) при динамическом изгибе была принята температура, соответствующая среднему переходному значению ударной вязкости, она составила ~ 38°C. Эта температура также соответствует ~50% доле вязкой составляющей на поверхности излома. При температуре 20°C, ниже температуры ХВП, сталь сохраняет достаточно высокое значение ударной вязкости равное 110 Дж/см². При температуре -20°C ударная вязкость падает до 9 Дж/см².

С помощью металлографического анализа было обнаружено небольшое количество вторичных трещин в разрушенных при комнатной температуре образцах Шарпи (рис. 3.6). Поверхность излома состоит из зоны зарождения, зоны стабильного распространения трещины, зоны нестабильного

распространения трещины и зоны долома (рис. 3.6 а). На рис. 3.6 (б) показан профиль распространения трещины через зону зарождения и зону стабильного распространения трещины. Рост трещины в зоне стабильного распространения происходит преимущественно вязким способом. На металлографическом шлифе можно различить вытянутые зерна с крупными порами в ферритной матрице. Трещины или поры в δ -феррите не были обнаружены. На рис. 3.6 (в) показан профиль распространения трещины в области хрупкого разрушения соответствующий зоне нестабильного разрушения. Распространение трещины происходит посредством механизма транскристаллитного разрушения. Видно, что трещина меняет свое направление на границах блоков и ИАЗ. Вторичные трещины в основном наблюдаются в ферритной матрице.

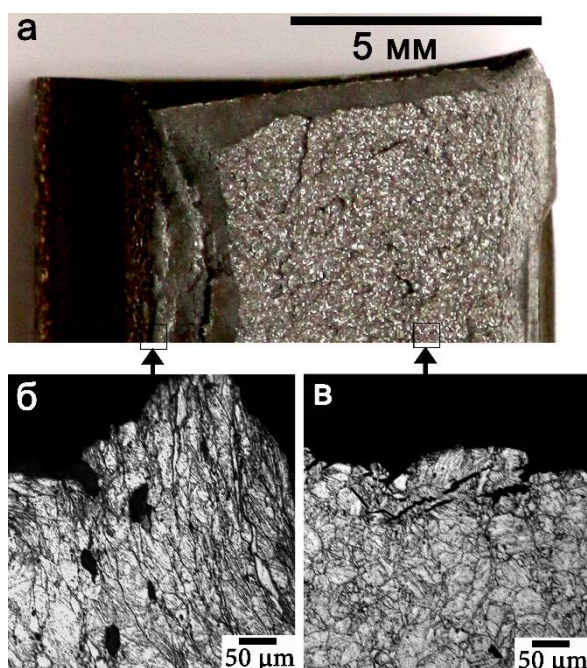


Рис. 3.6 Поверхность разрушенного образца на ударный изгиб из исследуемой 12%Cr стали, испытанного при комнатной температуре: фото излома (а), оптическое фото излома в зоне зарождения и зоне стабильного распространения трещины (б), оптическое фото зоны нестабильного разрушения (в). Обрамленные области на рисунке (а) указывают места б и в

При статическом изгибе самая высокая энергия разрушения, равная 63 Дж/см², наблюдается при температуре 20°C, а самая низкая, равная 9 Дж/см², наблюдается при -100°C. Температура ХВП при статическом изгибе соответствует среднему значению энергии разрушения в исследованном интервале температур и составляет -50°C, что значительно ниже температуры ХВП, рассчитанной по результатам динамических испытаний.

3.4 Механические свойства при ползучести

После термической обработки образцы исследуемой стали были подвержены испытаниям на ползучесть при температуре 650°C. На рисунке 3.7 показаны кривые скорости ползучести исследуемой стали в зависимости от времени до разрушения, которые были получены при приложенных напряжениях от 220 до 80 МПа. Форма кривых скорости ползучести аналогична форме кривых скорости ползучести современных жаропрочных сталей с содержанием хрома 9-12% [84].

Кривые ползучести исследуемой стали можно разделить на 3 стадии: неустановившейся, установившейся и ускоренной ползучести. Следует отметить что вторая стадия не выражена явно. Скорость деформации уменьшается до минимума на начальной стадии ползучести и затем постепенно увеличивается с увеличением степени деформации. При напряжениях 220 и 80 МПа минимальные скорости ползучести составили $2 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ и $1,06 \times 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ соответственно.

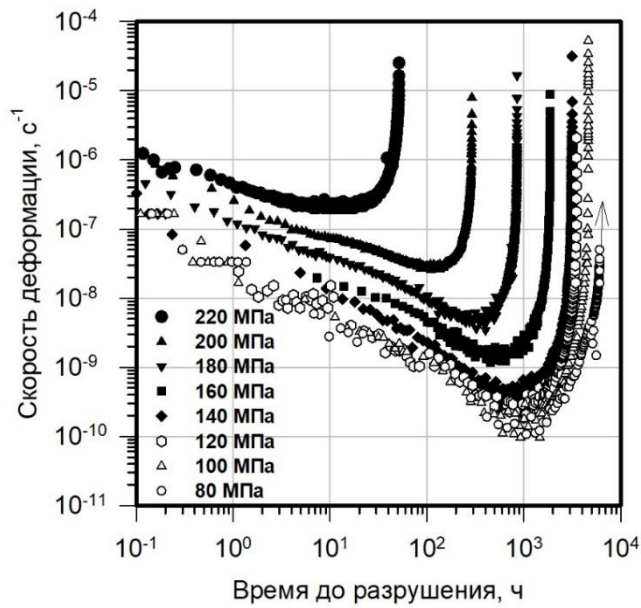


Рис. 3.7 Кривые зависимости скорости ползучести от времени для стали 12Cr–0,6Mo–2,2W–4Co–0,8Cu–VNb при 650°C

На рис. 3.8 представлена зависимость приложенных напряжений от времени до разрушения исследуемой стали при температуре 650°C. Для сравнения приведены данные для сталей Gr.122 (P122) с 10% Cr и 12% Cr [85].

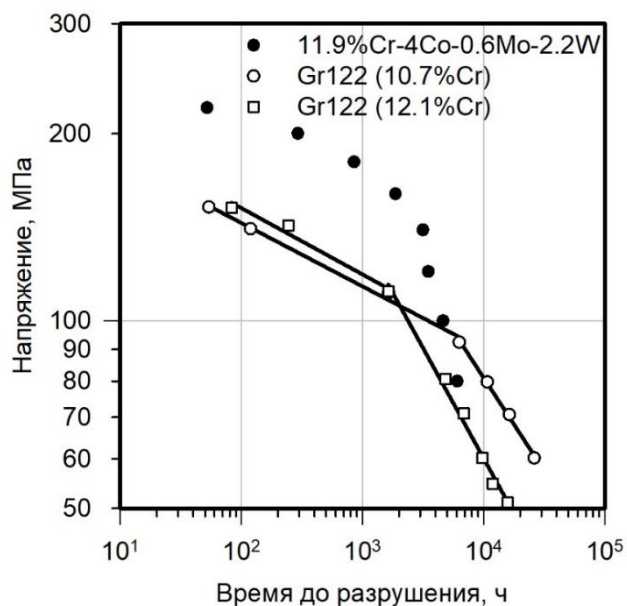


Рис. 3.8 Зависимость напряжения от времени до разрушения для исследуемой стали. Для сравнения приведены данные для стали Gr.122

Из рис. 3.8 видно, что на всех трех зависимостях напряжения от времени до разрушения наблюдается перелом. Для сталей с 12% Cr перелом наблюдается при 1600 – 1800 часов, а при уменьшении содержания хрома до 10% в стали Gr.122 точка перелома смещается в область длительной ползучести и соответствует 6000 часам. Следовательно, подобные кривые можно разбить на 2 участка: первый участок соответствует кратковременным испытаниям/высоким напряжениям, а второй участок – долговременным испытаниям/низким напряжениям. Следует отметить, что между исследуемой сталью и сталью Gr.122 существенная разница во времени до разрушения наблюдается только при высоких напряжениях, в то время как при низких напряжениях разница между 12% Cr сталями уже не столь существенна. Например, при напряжениях 160 - 150 МПа (эти напряжения относятся к кратковременным испытаниям на ползучесть), время до разрушения для стали 12Cr–0,6Mo–2,2W–4Co–0,8Cu–VNb составляет 1887 часов, для стали Gr.122 с 12% Cr – 83 часа, а для стали Gr.122 с 10% Cr – около 53 часов. При напряжении 80 - 70 МПа (эти напряжения относятся к области длительных испытаний на ползучесть), время до разрушения для стали 12Cr–0,6Mo–2,2W–4Co–0,8Cu–VNb составляет более 6000 часов, для стали Gr.122 с 12% Cr – около 5000 часов. При уменьшении Cr на ~2% в стали Gr.122 происходит увеличение времени до разрушения при длительных испытаниях приблизительно в 2 раза.

В исследуемой стали перелом на кривой длительной прочности наблюдается при напряжении 160 МПа. Для исследования структуры стали на установившейся стадии ползучести при данном напряжении испытания были остановлены через 643 часа на степени деформации ~1% (рис. 3.9).

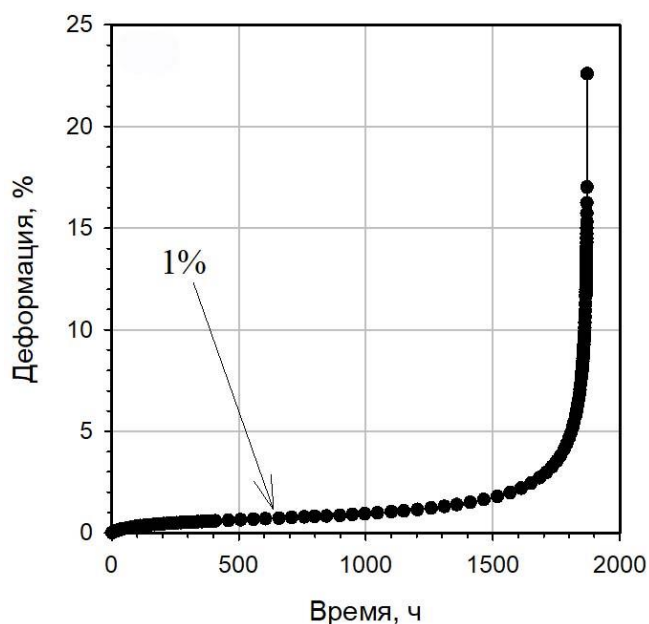


Рис. 3.9 Зависимость деформации от времени до разрушения для исследуемой стали при 650°C под приложенным напряжением 160 МПа. Стрелка указывает степень деформации, при которой испытание было остановлено для микроструктурных исследований

3.5 Микроструктурные изменения исследуемой стали при ползучести и длительном отжиге

Исследование микроструктуры стали в области захвата позволило установить, что длительный отжиг не приводит к существенным изменениям параметров речной структуры (рис. 3.10; таблица 3.2). Количественный анализ показал, что после 1886 часов отжига происходит небольшое уменьшение плотности дислокаций до $8,9 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$, и увеличение поперечного размера реек до 474 нм. Средний размер частиц карбида Me_{23}C_6 после отжига увеличился до 93 нм, а карбонитридов МХ до 40 нм.

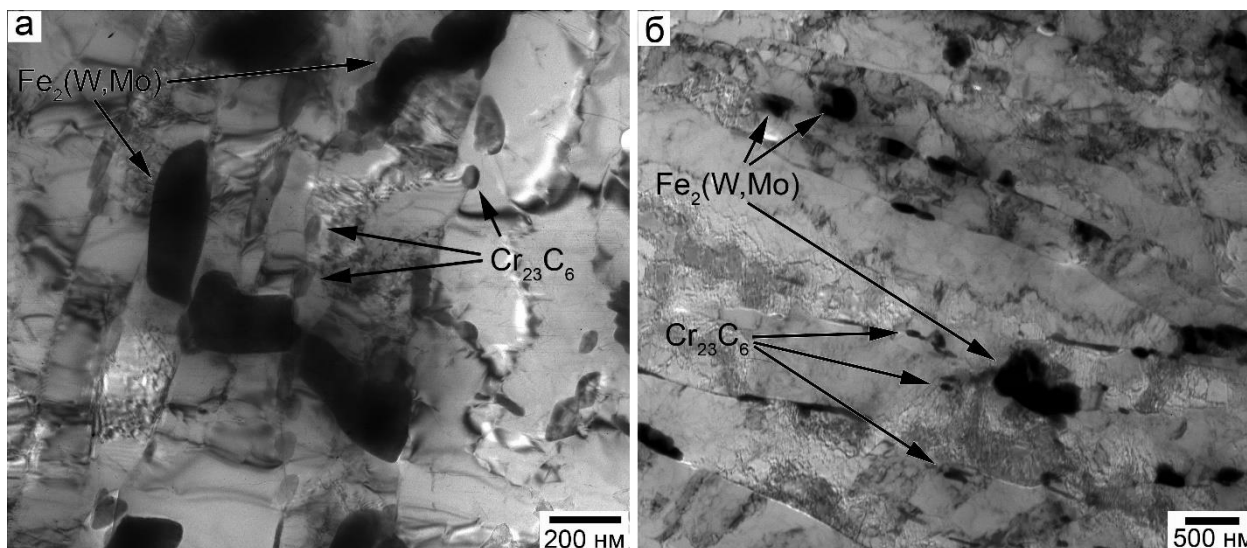


Рис. 3.10 Характерная микроструктура исследуемой стали после отжига при 650°C, ПЭМ: (а) 643 часа и (б) 1886 часов

Следует заметить, что помимо существенного укрупнения частиц карбонитридов МХ после 1886 часов отжига происходит их трансформация в Z-фазу. Так же происходит выделение частиц фазы Лавеса и χ -фазы. Частицы χ -фазы ($\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{W}_{10}$) имеют вытянутую форму со средним размером 793 нм в продольном направлении и 59 нм в поперечном направлении.

Ползучесть приводит к более существенным изменениям микроструктуры исследуемой стали. Анализ карт разориентировок показал, что при ползучести происходит постепенное уменьшение расстояния между высокоугловыми границами до 4,8 мкм при степени деформации 23% в разрушенном образце (таблица 3.2). При этом ползучесть приводит к значительному увеличению ширины рек (рис. 3.11).

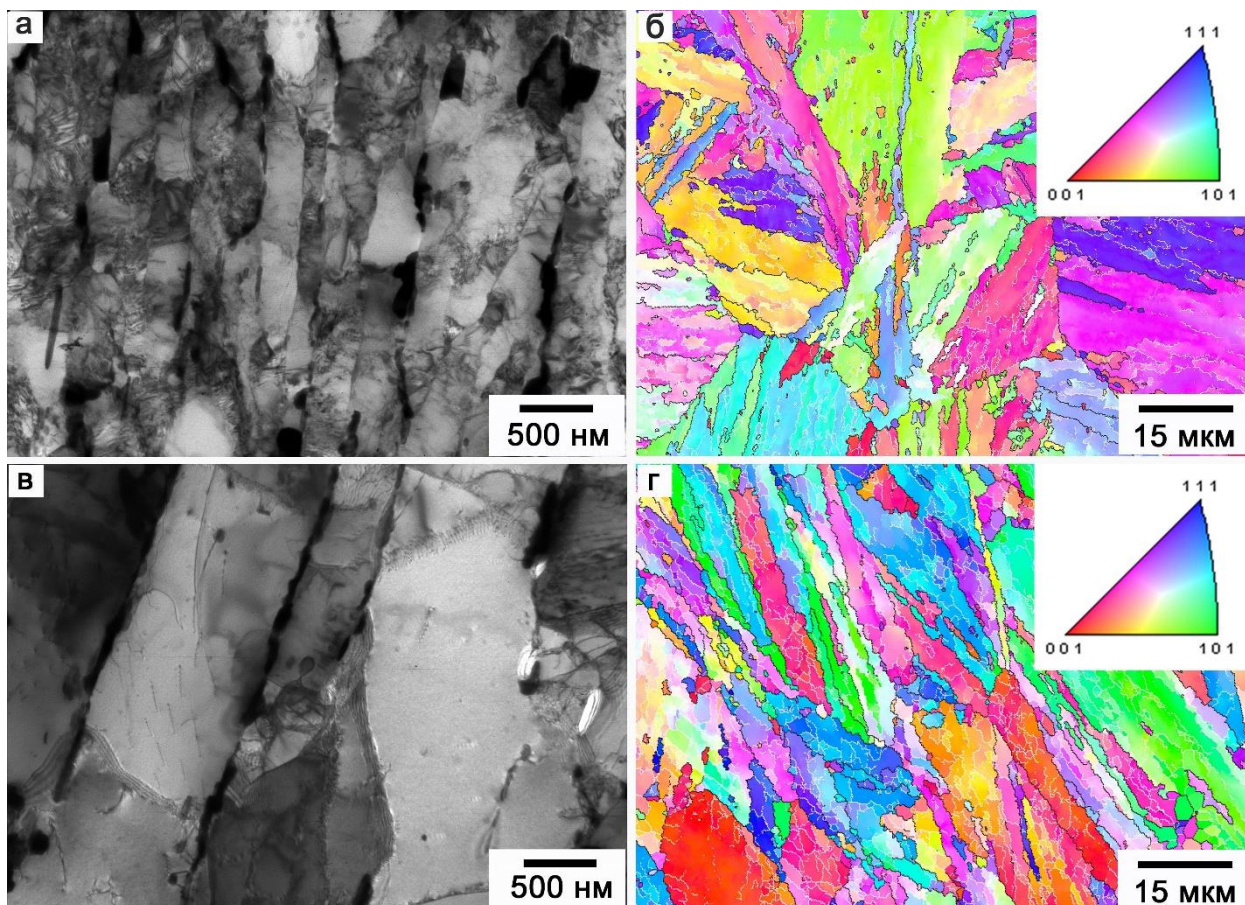


Рис. 3.11 Изображение структуры исследуемой стали ПЭМ (а,в) и карты разориентировок (б,г,) после ползучести при 650°С до $\epsilon=1\%$ (а,б) и до разрушения, $\epsilon=28\%$ (в,г)

Поперечный размер реек составляет 396 и 771 нм после деформации при ползучести 1% и в образце после разрушения соответственно. Более того, если при ползучести до степени деформации 1% речная структура ещё сохраняется, то, дальнейшая деформация при ползучести приводит к трансформации мартенситных реек в субзерна. Увеличению размеров реек/субзерен сопутствует уменьшение плотности дислокаций, которая уменьшается до $3,1 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$ в разрушенном образце.

Ползучесть сопровождается значительным ростом частиц вторых фаз (рис. 3.12 и 3.13; таблица 3.2). Гистограммы распределения частиц M_{23}C_6 и частиц фазы Лавеса по размерам показаны на рис. 3.14. При укрупнении

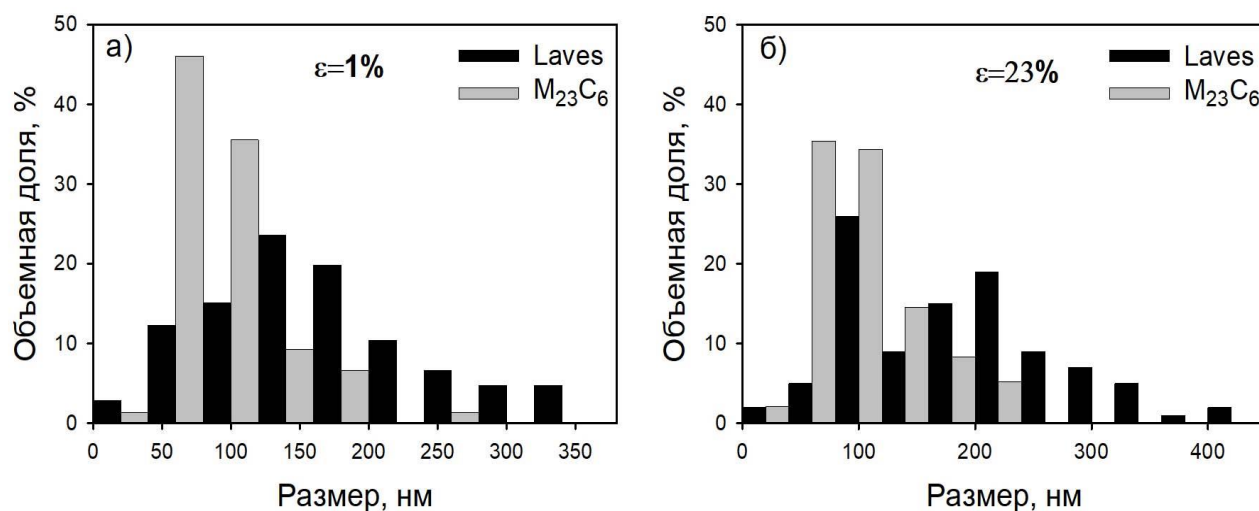


Рис. 3.14 Гистограммы распределения частиц карбида M₂₃C₆ и фазы Лавеса по размерам в исследуемой стали после ползучести (а) ε=1% и (б) ε=23%

Скорость роста частиц карбонитридов MX при ползучести и длительном отжиге практически совпадает. После ползучести в течение 1886 часов их средний размер составляет 36 нм. Основные структурные параметры исходных образцов после отпуска, длительного отжига и испытаний на ползучесть приведены в таблице 3.2.

В исследуемой стали трансформация мелких ванадиевых частиц в Z-фазу наблюдается после 1886 часов ползучести. Средний размер обнаруженных частиц Z-фазы составляет 84 нм. В этом состоянии в структуре были обнаружены как частицы VN, так и частицы Z-фазы (рис. 3.13 б,в). Необходимо отметить, что количество обнаруженных частиц Z-фазы гораздо меньше, чем частиц нитридов VN.

Таблица 3.2

Параметры микроструктуры стали 12Cr–0,6Mo–2,2W–4Co–0,8Cu–VNb после термической обработки, испытаний на ползучесть и длительного отжига при температуре 650°C

	Отпуск	Ползучесть		Длительный отжиг	
		$\varepsilon=1\%$ 643 ч	$\varepsilon=23\%$ 1886 ч	643 ч	1886 ч
Расстояние м/у БУГ, мкм	6,6	5,8	4,8	-	-
Средний размер реек, нм	286±56	396±92	771±71	371±52	474±56
Плотность дислокаций, м ⁻²	(2,2±0.9)×10 ¹⁴	(1,3±0.2)×10 ¹⁴	(3,1±0.2)×10 ¹³	(1,0±0.9)×10 ¹⁴	(8,9±2,1)×10 ¹³
Средний размер M ₂₃ C ₆ , нм	83±36	95±32	105±32	90±23	92±25
Средний размер MX, нм	16±1	34±19	36±19	36±16	40±16
Средний размер Fe ₂ (W,Mo), нм	-	160±75	184±69	170±48	191±55
Средний размер χ -фазы, нм	-	787±399 57±19	948±615 79±47	573±62 68±18	793±290 59±3
Средний размер Z-фазы, нм	-	-	84±36	-	85±35

Выделение вытянутых частиц χ -фазы наблюдается в исследуемой стали уже после ползучести до $\varepsilon=1\%$ и происходит преимущественно внутри δ -феррита. Частицы χ -фазы (Fe₃₆Cr₁₂W₁₀) при ползучести укрупняются в обоих направлениях, в образце после разрушения их размер в поперечном и продольном направлении составляет 79 и 948 нм соответственно. Объемная доля частиц χ -фазы после ползучести больше, чем после длительного отжига.

3.6 Обсуждение результатов

Механические свойства при статических и динамических испытаниях.

Исследование экспериментальных данных показывает, что при статическом растяжении сталь 12Cr–0,6Mo–2,2W–4Co–0,8Cu–VNb сохраняет достаточно высокую пластичность до температуры -140°C . Однако сталь становится полностью хрупкой при температуре -20°C при испытании на ударную вязкость. Хорошо известно, что предел текучести возрастает с уменьшением температуры испытаний, а напряжение при разрушении не зависит от температуры. Разрушение сопровождается пластической деформацией в температурном интервале, в котором напряжение при разрушении выше предела текучести, поскольку сначала происходит пластическая деформация материала. В температурном интервале, в котором напряжения при разрушении ниже предела текучести разрушение происходит до пластической деформации. Температура ХВП не была достигнута во время испытаний на растяжение из-за отсутствия концентраторов напряжений. Хрупкое разрушение не происходит из-за того, что для зарождения магистральной трещины затрачивается большая энергия. Так же существует разница между скоростями деформации при статических и динамических испытаниях. При испытаниях на растяжение и статический изгиб скорость деформации составляет 10^{-3} с^{-1} , а испытаниях на ударный изгиб 10^3 с^{-1} . Разница в скорости деформации так же обуславливает то, что температура ХВП, рассчитанная по результатам испытаний на статический изгиб оказалась на 88°C ниже температуры ХВП при испытаниях на ударную вязкость.

Напряжения при разрушении при испытаниях на растяжение значительно ниже, чем при испытаниях на ударную вязкость из-за более низкой скорости деформации и отсутствия концентратора напряжений на образцах на растяжение. Однако значения напряжений при разрушении

почти одинаковы при статическом и динамическом нагружении. Таким образом, разрушение образца при растяжении происходит после значительной пластической деформации. В образцах на ударный изгиб V-образный надрез играет роль концентратора трещины с критическим размером, восприимчивым к нестабильному распространению при температуре ниже -20°C .

По результатам проведенных испытаний на ударную вязкость температура ХВП в исследуемой 12% Cr стали мартенситного класса составила 38°C , что на 100°C выше, чем в стандартной 9% Cr стали P92 [7]. В исследуемой стали и в стандартной стали P92 не было обнаружено существенных различий в размере и распределении частиц вторых фаз. Более того, в 12% Cr стали размер зернограницных карбидов M_{23}C_6 и карбонитридов MX , расположенных в ферритной матрице существенно меньше, что должно благоприятно отражаться на ударной вязкости. В обеих сталях параметры речной структуры очень близки. Основное различие в микроструктуре этих сталей заключается в наличии δ -феррита и различном содержании Cr и Co. Принято считать, что частицы карбидов, формирующиеся вдоль границ δ -феррита, имеют большие размеры по сравнению с такими же карбидами, выделяющимися в речной структуре мартенсита. Крупные частицы карбидов являются благоприятным местом для зарождения микротрещин, что может приводить к повышению температуры ХВП. Однако в настоящей работе следов зарождения трещин и образования пор вдоль границ δ -феррита обнаружено не было. Эти результаты указывают на то, что различие в температуре ХВП не может быть связано с наличием δ -феррита, размером зерен и частиц. Следовательно, увеличение температуры ХВП в 12% Cr стали связано с дополнительным содержанием 3% Cr и 4% Co, которое приводит к снижению ударной вязкости ферритной матрицы за счет изменения параметров ближнего порядка атомов. Именно это может являться причиной сильной зависимости ударной вязкости стали от содержания Cr и Co в твердом растворе.

Несмотря на относительно высокую температуру ХВП, при комнатной температуре вязкость разрушения исследуемой стали при статическом и динамическом нагружении находится на достаточно высоком уровне, что допускает возможность использования этой стали как конструкционного материала для изготовления деталей паровых турбин в современных теплоэлектростанциях.

Микроструктура и механические свойства при ползучести.

Исследуемая сталь характеризуется высоким сопротивлением ползучести по сравнению со стандартной 12% Cr сталью Gr.122. Особенно большая разница во времени до разрушения наблюдается при напряжениях выше 160 МПа. При переходе к долговременным испытаниям происходит снижение сопротивления ползучести. Для того чтобы выявить причины этого явления была исследована структура стали после длительного отжига и ползучести до $\varepsilon=1\%$ и $\varepsilon=23\%$ при напряжении 160 МПа. Степень деформации образца $\varepsilon=1\%$ в прерванном испытании на ползучесть соответствует началу установившейся стадии ползучести. Микроструктуры в образцах, деформированных до $\varepsilon=1\%$ и $\varepsilon=23\%$ (рис. 3.11), были рассмотрены в сравнении с исходной структурой после отпуска с целью определить последовательность структурных изменений и их взаимосвязь с соответствующей деформацией при ползучести.

Основные механизмы, приводящие к деградации сопротивления ползучести в этих сталях, к настоящему моменту достаточно тщательно изучены. К ним относят: выделение и рост фазы Лавеса (Fe_2W), сопровождающиеся уходом подавляющих диффузию элементов (W и Mo) из твердого раствора; укрупнение карбидов M_{23}C_6 и частиц фазы Лавеса, обеспечивающих стабилизацию троостомартенситной структуры; образование Z-фазы, приводящее к уменьшению объемной доли мелкодисперсных карбонитридов Nb(C,N) и V(C,N) [86].

Выделение частиц фазы Лавеса приводит к уменьшению содержания вольфрама и молибдена в твердом растворе и тем самым вызывает уменьшение твердорастворного упрочнения и ускорение объемной диффузии. В исследуемой стали содержание W в твердом растворе уменьшается приблизительно в 3 раза уже на начальной стадии ползучести (рис. 3.15).

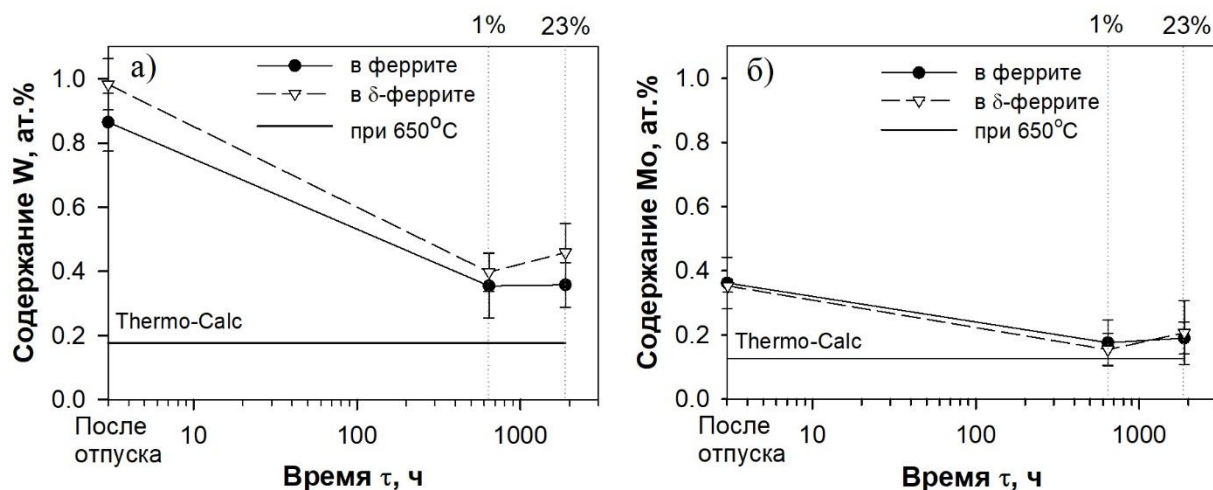


Рис. 3.15 Изменение содержания (а) вольфрама и (б) молибдена в структуре исследуемой стали в процессе ползучести при температуре 650°C

В δ -феррите уменьшение содержания W происходит с меньшей скоростью, что может быть связано с выделением частиц χ -фазы и отсутствием частиц фазы Лавеса. Таким образом, в исследуемой стали уход W и Mo из твердого раствора с образованием частиц фазы Лавеса и χ -фазы происходит уже на начальной стадии ползучести и не может служить основной причиной уменьшения сопротивления ползучести при долговременных испытаниях. Увеличение размера частиц карбида $M_{23}C_6$ в исследуемой стали в процессе ползучести происходит относительно медленно и так же не может служить причиной резкого снижения сопротивления ползучести.

После термической обработки в структуре исследуемой стали образуется большое количество наноразмерных частиц карбонитридов MX.

Частицы этого семейства вносят значительный вклад в дисперсионное упрочнение высокохромистых сталей мартенситного класса. Исследование структуры показало, что на начальной стадии ползучести происходит рост частиц этих карбонитридов, а при длительных режимах отжига и ползучести происходит их трансформация в частицы Z-фазы.

Необходимо отметить, что ползучесть в течение 1886 часов соответствует только началу трансформации, поскольку количество обнаруженных частиц Z-фазы гораздо меньше, чем частиц нитридов VN, и они имеют небольшие размеры. Однако, известно, что частицы Z-фазы подвержены быстрому укрупнению при ползучести [87]. Это приводит к значительному снижению дисперсионного упрочнения и, как следствие, может служить причиной снижения сопротивления ползучести при длительных испытаниях.

Микроструктурные исследования так же показали, что ползучесть приводит к трансформации реечной структуры в субзеренную. Известно, что существенная пластическая деформация приводит к резкому изменению микроструктуры мартенсита отпуска [88,89]. Наибольшая степень пластической деформации сконцентрирована в области шейки образца. Этим объясняется формирование субзеренной структуры при степени деформации $\varepsilon=23\%$ в разрушенном образце исследуемой стали.

3.7 Расчет и оценка показателей эффективности

Жаропрочная сталь 12%Cr-4Co-2,2W-0,6Mo-0,22V-0,05Nb обладает высокими параметрами сопротивления ползучести, однако эти характеристики ограничены стабильностью структуры в процессе эксплуатации. Для перехода на более высокие параметры эксплуатации необходимо проводить исследования стабильности структуры в процессе

ползучести, а также подбор оптимального химического состава и термической обработки.

Комплексная модификация химического состава, включающая повышение содержания кобальта позволяет увеличить характеристики ползучести 12% Cr стали P122. Определение структурных изменений в процессе ползучести позволяет выявить основные механизмы разупрочнения, и ряд структурных изменений приводящих к разрушению материала. Полученные результаты планируется использовать при разработке жаропрочных сталей мартенситного класса.

Экспериментальная жаропрочная сталь мартенситного класса нового поколения 12%Cr-4Co-2,2W-0,6Mo-0,22V-0,05Nb рассматривается в качестве конструкционного материала для роторов и лопаток турбин тепловых энергоблоков, работающих при суперсверхкритических параметрах (ССКП) пара (температура пара 600°C – 630°C, давление 30-35 МПа).

Испытания на длительную прочность стали P122 показали, что предел ползучести данной стали на 100 000 часов при температуре 575°C составляет 100 МПа (таблица 1.1). Уход от традиционных энергоблоков на угольные энергоблоки нового поколения с ССКП пара позволит поднять КПД энергоблоков. Рассчитанная с помощью параметра Ларсона-Миллера температура, при которой происходит разрушение исследуемой жаропрочной стали 12%Cr-4Co-2,2W-0,6Mo-0,22V-0,05Nb после 100 000 часов при напряжении 100 МПа составляет 617. Это говорит о том, что исследуемая сталь может эксплуатироваться при значительно большей температуре пара, что повышает КПД на ~7% [90].

При использовании энергоблоков, работающих на ССКП пара, реализуется экономия топлива, уменьшаются транспортные расходы, улучшаются экологические характеристики из-за уменьшения вредных выбросов и углекислого газа CO₂ 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.

Оценим экономию использования угольного топлива при эксплуатации угольной теплоэлектростанции, в которой детали турбин будут изготавливаться из исследованной стали. Так, энергоблоки, работающие при сверхкритических параметрах пара, потребляют 443 млн. тонн угля в год, а энергоблоки, работающие при ССКП пара, – 412 млн. тонн угля в год. Стоимость угля составляет около 10000 руб./тонна. Следовательно, экономия составляет 31 млн. тонн (7%) угля в год или 310 000 млн. руб. в год.

Выводы

По результатам работы могут быть сделаны следующие выводы:

1. После термической обработки сталь имеет структуру троостита отпуска. Поперечный размер реек составляет 286 нм, плотность дислокаций внутри реек составляет $2,2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Границы реек декорированы частицами карбида M_{23}C_6 со средним размером 83 нм. Внутри реек однородно распределены частицы карбонитридов MX со средним размером 16 нм.

2. Температура ХВП, рассчитанная по значениям ударной вязкости составляет 38°C и соответствует 50% доле вязкой составляющей на поверхности излома. Температура ХВП при статическом изгибе образцов Шарпи составила -50°C .

3. При высоких напряжениях (от 220 до 160 МПа) время до разрушения исследуемой стали при температуре 650°C в 10 раз больше, чем в стандартной стали Gr122. Однако при напряжениях ниже 160 МПа сопротивление ползучести резко уменьшается и время до разрушения исследуемой стали соответствует уровню стали Gr.122.

4. Ползучесть и длительный отжиг приводят к существенным микроструктурным изменениям. В процессе ползучести при напряжении 160 МПа и температуре 650°C размер реек/субзерен увеличивается более чем в 2 раза, происходит уменьшение плотности дислокаций в 10 раз, средний размер частиц карбида M_{23}C_6 увеличивается до 105 нм. Как при ползучести, так и при длительном отжиге происходит выделение и быстрый рост частиц фазы Лавеса. В δ -феррите происходит выделение вытянутых частиц χ -фазы, после ползучести в течение 1886 часов их длина составила 948 нм, а ширина 79 нм. Ползучесть до 1886 часов также приводит к трансформации мелких частиц карбонитридов MX в крупные частицы Z-фазы со средним размером 84 нм.

Список литературы

1. Саломатов, В. В. "Состояние и перспективы угольной и ядерной энергетик России." Теплофизика и аэромеханика 16.4 (2009): 531-544.
2. Abe, Fujio. Progress in creep-resistant steels for high efficiency coal-fired power plants. Journal of Pressure Vessel Technology 138.4 (2016): 040804.
3. Abe F., Kern T. U., Viswanathan R. (ed.). Creep-resistant steels. – Elsevier, 2008.
4. Кайбышев, Р. О., В. Н. Скоробогатых, И. А. Щенкова. Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства. Физика металлов и металловедение 109.2 (2010): 200-215.
5. Viswanathan, R., and W. Bakker. Materials for ultrasupercritical coal power plants—Boiler materials: Part 1. Journal of Materials Engineering and Performance 10.1 (2001): 81-95.
6. Mitsuhara, M., et al. Creep strengthening by lath boundaries in 9Cr ferritic heat-resistant steel. Philosophical Magazine Letters 96.2 (2016): 76-83.
7. Dudko, V., Fedoseeva A., and Kaibyshev R. Ductile-brittle transition in a 9% Cr heat-resistant steel. Materials Science and Engineering: A 682 (2017): 73-84.
8. Abe, F., Nakazawa, S., Araki, H., & Noda, T. (1992). The role of microstructural instability on creep behavior of a martensitic 9Cr-2W steel. Metallurgical Transactions A, 23(2), 469-477.
9. Chatterjee, A., Chakrabarti, D., Moitra, A., Mitra, R., & Bhaduri, A. K. (2015). Effect of deformation temperature on the ductile–brittle transition behavior of a modified 9Cr–1Mo steel. Materials Science and Engineering: A, 630, 58-70.
10. Harrelson, K. J., Rou, S. H., & Wilcox, R. C. (1986). Impurity element effects on the toughness of 9Cr-1Mo steel. Journal of Nuclear Materials, 141, 508-512.
11. Viswanathan, R., Sarver, J., & Tanzosh, J. M. (2006). Boiler materials for ultra-supercritical coal power plants—steamside oxidation. Journal of Materials Engineering and Performance, 15(3), 255-274.

12. Ennis, P. J., & Quadackers, W. J. (2007). Mechanisms of steam oxidation in high strength martensitic steels. *International journal of pressure vessels and piping*, 84(1-2), 75-81.
13. Wellinger, K. Beanspruchung und Werkstoff. VGB-Werkstofftagung, Essen (1969): 9.
14. Fabritius, H. Entwicklungsstand von warmfesten und korrosionsbeständigen Stählen für die Erdöl-und Erdgasindustrie. *Mannesmannforschungsbericht*, 610. (1973).
15. Florin C, 'Ferritische warmfeste Stähle', in *Werkstoffkunde der gebräuchlichen Stähle*, Teil 2, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 96–105, (1977).
16. Foldyna F, Purmensky J, Prnka T and Kadulova M, Einfluß des Molybdängehaltes auf die Zeitstandfestigkeit von Chrom-Molybdän-Vanadinstählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, *Arch. Eisenhüttenwesen*, 42, 927–932 (1971).
17. Masuyama F, Steam plant material development in Japan, 6th Liège COST Conference, Materials for Advanced Power Engineering 1998, Liège, Belgium, September 1998, Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany (1998).
18. Husemann R U, Werkstoffe und Werkstoffentwicklung für die Komponenten Membranwände und Überhitzerrohre für zukünftige Dampferzeuger, *Proceedings of TAM-Fachtagung Kohlekraftwerke im Jahre 2000/2015*, 30–31 März Dresden, expert verlag Renningen-Malmsheim, Germany, (1995).
19. Brinkmann C R, Gieseke B, Alexander J and Maziasz P J, Modified 9Cr-1Mo Steel for Advanced Steam Generator Applications, *ASME/IEEE Power Generation Conference*, 21–25 October, Boston, MA, USA, ASME/IEEE, ASME New York, NY, USA, (1991).
20. Thornton D V and Mayer K H, New materials for advanced steam turbines, *Proceedings of the Fourth International Charles Parsons Conference, Advances in Turbine Materials, Design and Manufacturing*, 4–6 November, Newcastle upon Tyne, UK, Institute of Materials London, (1997).

21. Orr J, Buchanan L W and Everson H, The commercial development and evaluation of E 911, a strong 9%CrMoWVNbN steel for boiler tubes and headers, International Conference Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation, 27–29 April, San Sebastian, Spain, Electric Power Research Institute Palo Alto CA, (1998).
22. Iseda A, Sawaragi Y, Kato S and Masuyama F, Development of a new 0.1C–11Cr–2W–0.4Mo–1Cu steel for large diameter and thick wall pipe for boilers, 5th International Conference on Creep of Materials, 18–21 May 1992, Lake BuenaVista, Florida, USA, ASM International, Materials Park, Ohio, (1992).
23. Kimura K, Assessment of Long-Term Creep Strength and Review of Allowable Stress for High Cr Ferritic Creep Resistant Steels, ASME PVP2005-71039, ASME New York NY, USA, pp. 237-244 (2005).
24. Klueh, R. L. Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors. International Materials Reviews, 50(5), 287-310, (2005).
25. Дудко В. А. Роль дислокационной структуры мартенсита и вторичных фаз в жаропрочности стали 10Х9В2МФБР // В. А. Дудко // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Москва – 2014.
26. Vaillant, J. C., Vandenberghe, B., Hahn, B., Heuser, H., & Jochum, C. T/P23, 24, 911 and 92: New grades for advanced coal-fired power plants—Properties and experience. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 85(1-2), 38-46, (2008).
27. Дудко, В. А., Беляков, А. Н., Скоробогатых, В. Н., Щенкова, И. А., & Кайбышев, Р. О. Структурные изменения в жаропрочной стали 10Х9В2МФБР в процессе ползучести при 650° С. Металловедение и термическая обработка металлов, (3), 26-32, (2010).
28. Leslie, W. C. Iron and its dilute substitutional solid solutions. Metallurgical and Materials Transactions B, 3(1), 5-26, (1972).
29. Hald, J. Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 85(1-2), 30-37, (2008).

30. Yoshizawa, M., Igarashi, M., Moriguchi, K., Iseda, A., Armaki, H. G., & Maruyama, K. Effect of precipitates on long-term creep deformation properties of P92 and P122 type advanced ferritic steels for USC power plants. *Materials Science and Engineering: A*, 510, 162-168, (2009).
31. Sawada, K., Takeda, M., Maruyama, K., Ishii, R., Yamada, M., Nagae, Y., & Komine, R. Effect of W on recovery of lath structure during creep of high chromium martensitic steels. *Materials Science and Engineering: A*, 267(1), 19-25, (1999).
32. Ishitsuka, T., Inoue, Y., & Ogawa, H. Effect of silicon on the steam oxidation resistance of a 9% Cr heat resistant steel. *Oxidation of Metals*, 61(1-2), 125-142, (2004).
33. Aghajani, A., Somsen, C., & Eggeler, G. On the effect of long-term creep on the microstructure of a 12% chromium tempered martensite ferritic steel. *Acta Materialia*, 57(17), 5093-5106, (2009).
34. Abe, F. Effect of boron on creep deformation behavior and microstructure evolution in 9% Cr steel at 650° C. *International Journal of Materials Research*, 99(4), 387-394, (2008).
35. Tkachev, E., Belyakov, A., & Kaibyshev, R. Creep behavior and microstructural evolution of a 9% Cr steel with high B and low N contents. *Materials Science and Engineering: A*, 725, 228-241, (2018).
36. Ланская, К. А. Высокочромистые жаропрочные стали / К. А. Ланская – М: Металлургия. 216 с, (1976).
37. Kaibyshev, R., Mishnev, R., Tkachev, E., & Dudova, N. Effect of Ni and Mn on the creep behaviour of 9–10% Cr Steels with low N and high B. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 69(2), 203-210, (2016).
38. Hättestrand, M., & Andrén, H. O. Microstructural development during ageing of an 11% chromium steel alloyed with copper. *Materials Science and Engineering: A*, 318(1-2), 94-101, (2001).
39. Гуляев А. П. *Металловедение*. М.: Металлургия, - 544с. (1977).

40. Kitahara, H., Ueji, R., Tsuji, N., & Minamino, Y.. Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel. *Acta Materialia*, 54(5), 1279-1288, (2006).
41. Morito, S., Huang, X., Furuhashi, T., Maki, T., & Hansen, N. The morphology and crystallography of lath martensite in alloy steels. *Acta Materialia*, 54(19), 5323-5331, (2006).
42. Yoshida, F., Terada, D., Nakashima, H., Abe, H., Hayakawa, H., & Zaefferer, S. Microstructure change during creep deformation of modified 9 Cr-1 Mo steel. In 3 rd Conference on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants (pp. 143-151), (2001).
43. Yoshizawa, M., & Igarashi, M. Long-term creep deformation characteristics of advanced ferritic steels for USC power plants. *International journal of pressure vessels and piping*, 84(1-2), 37-43, (2007).
44. Kostka, A., Tak, K. G., Hellmig, R. J., Estrin, Y., & Eggeler, G. On the contribution of carbides and micrograin boundaries to the creep strength of tempered martensite ferritic steels. *Acta Materialia*, 55(2), 539-550, (2007).
45. Armaki, H. G., Chen, R., Maruyama, K., & Igarashi, M. 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*, 42(10), 3084-3094, (2011).
46. Blum W. In: Mughrabi H, ed. *Plastic Deformation and Fracture of Materials*. In: Cahn R W, Haasen P, Kramer E J, eds. *Materials Science and Technology* (Volume. 6). Weinheim: VCH, 359–405, (1993).
47. Eggeler, G., & Blum, W. Coarsening of the dislocation structure after stress reduction during creep of NaCl single crystals. *Philosophical Magazine A*, 44(5), 1065-1084, (1981).
48. Кипелова, А. Ю., Беляков, А. Н., Скоробогатых, В. Н., Щенкова, И. А., & Кайбышев, Р. О. Структурные изменения при отпуске в стали 10Х9К3В1М1ФБР и их влияние на механические свойства. *Металловедение и термическая обработка металлов*, (3), 14-25, (2010).

49. Thomson, R. C., & Bhadeshia, H. K. D. H. Carbide precipitation in 12Cr1MoV power plant steel. *Metallurgical Transactions A*, 23(4), 1171-1179, (1992).
50. Kobayashi, S., Toshimori, K., Nakai, K., Ohmori, Y., Asahi, H., & Muraki, T. Effects of boron addition on tempering processes in an Fe-9Cr-0.1 C alloy martensite. *ISIJ international*, 42(Suppl), S72-S76, (2002).
51. Fujita, T. Advances in 9-12% Cr heat resistant steels for power plants. In 3rd Conference on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants (pp. 33-65), (2001).
52. Лашко, Н. Ф., Заславская, Л. В., Козлова, М. Н., Морозова, Г. И., Сорокина, К. П., & Яковлева, Е. Ф. Физико-химический фазовый анализ сталей и сплавов. *М. Металлургия*, 336, (1978).
53. Yan, W., Wang, W., Shan, Y., Yang, K., & Sha, W. 9-12Cr Heat-Resistant Steels. Springer, (2015).
54. Karthikeyan, T., Dash, M. K., Mythili, R., Selvi, S. P., Moitra, A., & Saroja, S. Effect of prior-austenite grain refinement on microstructure, mechanical properties and thermal embrittlement of 9Cr-1Mo-0.1 C steel. *Journal of Nuclear Materials*, 494, 260-277, (2017).
55. Brett, S. J. Cracking experience in steam pipework welds in national power. In Proc. of VGB Conf. on Materials and Welding Technology in Power Plants, (1994).
56. Sawada, K., Taneike, M., Kimura, K., & Abe, F. In situ observation of recovery of lath structure in 9% chromium creep resistant steel. *Materials science and technology*, 19(6), 739-742, (2003).
57. Sawada, K., Maruyama, K., Hasegawa, Y., & Muraki, T. Creep life assessment of high chromium ferritic steels by recovery of martensitic lath structure. In *Key Engineering Materials* (Vol. 171, pp. 109-114). Trans Tech Publications, (2000).
58. Abe, F., Nakazawa, S., Araki, H., & Noda, T. The role of microstructural instability on creep behavior of a martensitic 9Cr-2W steel. *Metallurgical Transactions A*, 23(2), 469-477, (1992).

59. Panait, C. G., Bendick, W., Fuchsmann, A., Gourgues-Lorenzon, A. F., & Besson, J. Study of the microstructure of the Grade 91 steel after more than 100,000 h of creep exposure at 600 C. *International journal of pressure vessels and piping*, 87(6), 326-335, (2010).
60. Gustafson, Å., & Ågren, J. Possible effect of Co on coarsening of M₂₃C₆ carbide and Orowan stress in a 9% Cr steel. *ISIJ international*, 41(4), 356-360, (2001).
61. Abe, F. Behavior of boron in 9Cr heat resistant steel during heat treatment and creep deformation. In *Key Engineering Materials* (Vol. 345, pp. 569-572). Trans Tech Publications, (2007).
62. Hättestrand, M., & Andrén, H. O. Boron distribution in 9–12% chromium steels. *Materials Science and Engineering: A*, 270(1), 33-37, (1999).
63. Panait, C. G., Zielińska-Lipiec, A., Koziel, T., Czyrska-Filemonowicz, A., Gourgues-Lorenzon, A. F., & Bendick, W. Evolution of dislocation density, size of subgrains and MX-type precipitates in a P91 steel during creep and during thermal ageing at 600 C for more than 100,000 h. *Materials Science and Engineering: A*, 527(16-17), 4062-4069, (2010).
64. Aghajani, A., Somsen, C., Pesicka, J., Bendick, W., Hahn, B., & Eggeler, G. Microstructural evolution in T24, a modified 2 (1/4) Cr–1Mo steel during creep after different heat treatments. *Materials Science and Engineering: A*, 510, 130-135, (2009).
65. Bendick, W., Gabrel, J., Hahn, B., & Vandenberghe, B. New low alloy heat resistant ferritic steels T/P23 and T/P24 for power plant application. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 84(1-2), 13-20, (2007).
66. Bhandarkar, M. D., Bhat, M. S., Parker, E. R., & Zackay, V. F. Creep and fracture of a Laves phase strengthened ferritic alloy. *Metallurgical Transactions A*, 7(5), 753-760, (1976).
67. Abe, F., Araki, H., & Noda, T. The effect of tungsten on dislocation recovery and precipitation behavior of low-activation martensitic 9Cr steels. *Metallurgical Transactions A*, 22(10), 2225-2235, (1991).

68. Cui, J., Kim, I. S., Kang, C. Y., & Miyahara, K. Creep stress effect on the precipitation behavior of Laves phase in Fe–10% Cr–6% W alloys. *ISIJ international*, 41(4), 368-371, (2001).
69. Lee, J. S., Armaki, H. G., Maruyama, K., Muraki, T., & Asahi, H. Causes of breakdown of creep strength in 9Cr–1.8 W–0.5 Mo–VNb steel. *Materials Science and Engineering: A*, 428(1-2), 270-275, (2006).
70. Li, Q. Precipitation of Fe₂W laves phase and modeling of its direct influence on the strength of a 12Cr-2W steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37(1), 89-97, (2006).
71. Abe, F. Creep rates and strengthening mechanisms in tungsten-strengthened 9Cr steels. *Materials Science and Engineering: A*, 319, 770-773.72. F.Abe, *Metall.Mater.Trans.A36(2012)321–332*, (2001).
73. Dudko, V., Belyakov, A., Molodov, D., & Kaibyshev, R. Microstructure evolution and pinning of boundaries by precipitates in a 9 pct Cr heat resistant steel during creep. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44(1), 162-172, (2013).
74. Kipelova, A., Kaibyshev, R., Belyakov, A., & Molodov, D. Microstructure evolution in a 3% Co modified P911 heat resistant steel under tempering and creep conditions. *Materials Science and Engineering: A*, 528(3), 1280-1286, (2011).
75. Danielsen, H. K., & Hald, J. Behaviour of Z phase in 9–12% Cr steels. *Energy Materials*, 1(1), 49-57, (2006).
76. Strang, A., & Vodarek, V. Z phase formation in martensitic 12CrMoVNb steel. *Materials science and technology*, 12(7), 552-556, (1996).
77. Shibuya, M., Toda, Y., Sawada, K., Kushima, H., & Kimura, K. Effect of nickel and cobalt addition on the precipitation-strength of 15Cr ferritic steels. *Materials Science and Engineering: A*, 528(16-17), 5387-5393, (2011).
78. Shibuya, M., Toda, Y., Sawada, K., Kushima, H., & Kimura, K. Effect of precipitation behavior on creep strength of 15% Cr ferritic steels at high temperature between 923 and 1023 K. *Materials Science and Engineering: A*, 592, 1-5, (2014).

79. Shibuya, M., Toda, Y., Sawada, K., Kushima, H., & Kimura, K. Improving the high-temperature creep strength of 15Cr ferritic creep-resistant steels at temperatures of 923–1023 K. *Materials Science and Engineering: A*, 652, 1-6, (2016).
80. Pohl, M., Storz, O., & Glogowski, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials characterization*, 58(1), 65-71, (2007).
81. ГОСТ 9454-60 Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах.
82. ГОСТ 3248-81 Металлы. Метод испытания на ползучесть.
83. ГОСТ 10145-81 Металлы. Метод испытания на длительную прочность
84. Klueh, R. L., & Maziasz, P. J. The microstructure of chromium-tungsten steels. *Metallurgical Transactions A*, 20(3), 373-382, (1989).
85. Maruyama, K., Armaki, H. G., Chen, R. P., Yoshimi, K., Yoshizawa, M., & Igarashi, M. Cr concentration dependence of overestimation of long term creep life in strength enhanced high Cr ferritic steels. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 87(6), 276-281, (2010).
86. Danielsen, H. K., & Hald, J. A thermodynamic model of the Z-phase Cr (V, Nb) N. *Calphad*, 31(4), 505-514, (2007).
87. Fedoseeva, A., Nikitin, I., Dudova, N., & Kaibyshev, R. Strain-induced Z-phase formation in a 9% Cr-3% Co martensitic steel during creep at elevated temperature. *Materials Science and Engineering: A*, 724, 29-36, (2018).
88. Kimura, K., Sawada, K., Kushima, H., & Kubo, K. Effect of stress on the creep deformation of ASME Grade P92/T92 steels. *International Journal of Materials Research*, 99(4), 395-401, (2008).
89. Agamennone, R., Blum, W., Gupta, C., & Chakravartty, J. K. Evolution of microstructure and deformation resistance in creep of tempered martensitic 9–12% Cr–2% W–5% Co steels. *Acta materialia*, 54(11), 3003-3014, (2006).
90. Di Gianfrancesco, A. (Ed.). *Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants*. Woodhead Publishing, (2016).