

На правах рукописи



**Вершинина Татьяна Николаевна**

**Закономерности формирования и эволюции структурно-фазового  
состояния ферритно-мартенситной стали**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Белгород 2013**

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»)

Научный руководитель: **Колобов Юрий Романович**, доктор физико-математических наук профессор

Научный консультант **Леонтьева-Смирнова Мария Владимировна**, кандидат технических наук

Официальные оппоненты: **Перевезенцев Владимир Николаевич**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Институт проблем машиностроения РАН Российской академии наук, директор

**Павленко Вячеслав Иванович**, доктор технических наук, профессор, Институт строительного материаловедения и техноферной безопасности ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», директор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук

Защита состоится: «28» ноября 2013 г. в 15:30 на заседании диссертационного совета: Д **212.015.04** при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»). Адрес: 308015, г. Белгород, ул. Победы, д.85.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», по адресу: 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

Автореферат разослан «25» октября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.015.04  
кандидат физико-математических наук



В.А. Беленко

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы.

В настоящее время в ведущих экономически развитых странах мира реализуются программы по разработке и последующему вводу в эксплуатацию новых атомных электростанций с реакторами на быстрых нейтронах. Одной из таких стран, активно развивающих деятельность в указанном направлении, является Российская Федерация. Согласно энергетической стратегии России на период до 2030 года в атомной энергетике будет расширено серийное производство и ввод в эксплуатацию реакторов на быстрых нейтронах (БН).

При создании реакторов повышенной мощности перед разработчиками ставится задача не только улучшения экономических показателей и повышения безопасности, но и необходимости учета экологического аспекта. Для элементов конструкций, работающих в условиях активной зоны реактора, разрабатываются материалы, элементный состав которых обеспечивает быстрый спад наведенной активности вышедших из эксплуатации конструктивных элементов.

Высокохромистые стали ферритно-мартенситного класса, такие как например ЭП823, ЭП450, показали высокие физические, механические и радиационные свойства при их эксплуатации в качестве конструктивных материалов оболочек ТВЭЛов и чехлов тепловыделяющих систем реакторов типа БН. Существенным недостатком указанных сталей является чрезмерно высокий уровень и длительный период спада наведенной активности (до 1000 лет). Поэтому в ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» была разработана жаропрочная сталь ЭК-181 ферритно-мартенситного класса, содержащая 12% хрома, из ее базового состава для обеспечения условия быстрого спада наведенной активности выведены наиболее активизируемые элементы, такие как молибден, ниобий, никель и другие.

Сталь ЭК-181 по уровню длительной прочности превосходит зарубежные 8-9% хромистые стали (EUROFER, F82H) и не уступает дисперсно-упрочненной оксидами известной европейской стали EUROFER ODS.

Достижение высокого уровня жаропрочности обеспечивается структурой матричной фазы, составом, распределением, морфологией вторичных фаз, состоянием границ зерен и другими структурными особенностями сталей. В связи с этим исследование закономерностей формирования и эволюции структурно-фазового состояния в условиях воздействия высоких температур и нагрузок, кратковременной и длительной прочности жаропрочных сталей с различным типом термической и термомеханической обработок является важным этапом в разработке новых и улучшении

свойств существующих конструкционных материалов. Более того, полученные знания могут быть использованы в качестве фундаментальных основ в направлении создания материалов с заданными параметрами структуры, а следовательно обладающими определенным набором эксплуатационных характеристик.

Таким образом, изучение структурно-фазового состояния, его взаимосвязи с механическими свойствами, выявление физических механизмов и факторов, определяющих развитие пластической деформации и сопротивление разрушению стали при высокотемпературной ползучести в зависимости от режима предварительной механо-термической обработки, является важнейшим этапом дореакторных испытаний и позволяет намечать новые пути улучшения служебных характеристик обсуждаемых сталей.

**Целью работы** является установление закономерностей и физических механизмов эволюции структуры и фазового состава высокохромистой ферритно-мартенситной стали в условиях отжига при одновременном воздействии температуры и нагрузки (при ползучести).

#### **Научная новизна.**

Впервые проведен комплексный анализ закономерностей и физических механизмов эволюции структурно-фазового состояния высокохромистой ферритно-мартенситной стали (на примере стали ЭК-181) в процессе термической обработки и при одновременном воздействии температуры и нагрузки (при ползучести). Проанализирована роль параметров зеренной, дислокационной и зернограничной структуры, а также фазового состава вторичных дисперсных фаз в проявлении физических механизмов деформации. Проведены количественные оценки влияния параметров структуры на предел прочности стали и сопротивление высокотемпературной ползучести. Установлены факторы и механизмы, определяющие разрушение исследованной стали в процессе испытания на длительную прочность.

#### **Практическая значимость.**

Установленные закономерности эволюции структурно-фазового состояния могут быть использованы в качестве основы формирования заданных параметров структуры, и, следовательно, требуемых эксплуатационных характеристик сталей ферритно-мартенситного класса.

Результаты диссертационной работы были использованы в ОАО «ВНИИНМ» при разработке режимов термической обработки изделий атомной техники из ферритно-мартенситной стали ЭК-181 применительно к реакторам на быстрых нейтронах, при выполнении НИОКР по теме: «Разработка технологии изготовления трубы холоднодеформированной  $\varnothing 9,3 \times 0,6$  мм из ферритно-мартенситных сталей ЧС139, ЭК-

181. Опробование разработанной технологии с изготовлением пробных партий труб из этих сталей», № гос. регистрации 01201176275.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Физические механизмы эволюции структуры закаленного мартенсита в высокохромистой ферритно-мартенситной стали в процессах термической обработки и высокотемпературной ползучести.

2. Закономерности эволюции зернограничного ансамбля и дислокационной структуры стали в процессе свободного высокотемпературного отжига и одновременного влияния температуры и нагрузки (при ползучести).

3. Факторы и механизмы, определяющие разрушение стали в процессе испытания на длительную прочность.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Материаловедение, технологии и экология в III тысячелетии, г. Томск, 2003; Ультрадисперсные (нано-) материалы, научная сессия МИФИ-2005, г. Москва, 2005; XVI Международная конференция "Физика прочности и пластичности материалов", г. Самара, 2006; Вторая международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов", г. Москва, 2007.

**Публикации.** Основное содержание диссертации отражено в 8 печатных работах, опубликованных в научных и научно-технических журналах, сборниках трудов конференций (из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК).

**Личный вклад автора** в проведение исследований и получение результатов является определяющим. Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов, и списка цитируемой литературы, включающего 122 наименования. Диссертация содержит 116 страниц, 56 рисунков и 5 таблиц.

**Основное содержание диссертации**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель исследования.

**Первая глава** посвящена анализу состояния вопроса. Как известно, получение заданных механических свойств основывается на формировании оптимальной микроструктуры стали или сплава. В литературном обзоре приведены основные факторы, определяющие эксплуатационные характеристики жаропрочных ферритно-мартенситных 9-12% хромистых сталей. Проведен детальный анализ данных по влиянию таких элементов микроструктуры как границы зерен, дислокации, вторичные дисперсные фазы на упрочнение сталей указанного класса. Поскольку при высоких температурах

эксплуатации активизируются такие диффузионно-контролируемые процессы как рекристаллизация, зарождение и рост вторичных фаз, то значительное внимание уделено вопросу эволюции структуры ферритно-мартенситных сталей с точки зрения их стабильности по отношению к этим процессам.

Во **второй главе** приведены задачи исследования, направленные на достижение поставленной цели

В **третьей главе** описаны материалы и методы исследования, использованные для решения поставленных задач.

В работе проведено исследование ферритно-мартенситной 12%-ной хромистой стали ЭК-181 (Таблица 1) в состояниях, представленных в таблице Таблица 2<sup>1</sup>.

Таблица 1 Химический состав стали ЭК-181

Химические элементы	Fe	C	Cr	W	V	Ta	B	Si	Mn	P	S	N
Вес. %	85.728	0.14	11.2	1.1	0.29	0.17	0.004	0.37	0.94	0.007	0.007	0.044

Образцы для исследования эволюции микроструктуры в процессе длительного отжига и отжига под нагрузкой вырезались электроискровым методом соответственно из областей захватов и деформированной базы образцов стали ЭК-181, испытанных на высокотемпературную ползучесть.

Таблица 2 Исследованные состояния

Состояние	Режим термической обработки
1	закалка от 1100оС (охлаждение воздух)
2	закалка от 1100оС (охлаждение воздух) + отпуск при 720оС, 3 часа
3	закалка от 1100оС + отпуск 720оС, 3 часа + ползучесть Тисп=650оС, $\sigma=100$ МПа, тисп=9657 часов (область захвата)
4	закалка от 1100оС + отпуск 720оС, 3 часа + ползучесть Тисп=650оС, $\sigma=120$ МПа, тисп=2935 часов (область захвата)
5	закалка от 1100оС + отпуск 720оС, 3 часа + ползучесть Тисп=650оС, $\sigma=100$ МПа, тисп=9657 часов (область деформированной базы)

Исследования методом оптической металлографии проводились на микроскопе Olympus GX-71.

Изучение микроструктуры стали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводилось в режимах обратно-рассеянных и вторичных электронов на

<sup>1</sup> Образцы для исследования были получены во ВНИИНМ им. А.А. Бочвара

микроскопах Quanta 600FEG и Philips SEM 515. В качестве объектов исследований использовались химически травленные шлифы и угольные реплики с экстракцией частиц.

Исследования методом дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ) проводились на растровом электронном микроскопе Quanta 600 FEG. Данный микроскоп оснащен интегрированной системой Pegasus 2000, которая позволяет определять кристаллографические характеристики зерен при рабочих увеличениях 200 – 30000 крат. Съемка велась при ускоряющем напряжении 20 кВ, и токе электронного пучка 26 нА с шагом 0,1 мкм. Автоматический анализа картин дифракции обратно-рассеянных электронов осуществлялся с помощью программного обеспечения TechSEM Lab (TSL). Минимальный определяемый угол разориентировки между соседними точками для метода ДОРЭ составляет 2°.

Для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовали электронные микроскопы ЭМ-125К с ускоряющим напряжением 120 кВ и JEOL JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Готовилось два типа объектов: тонкие фольги и угольные реплики.

Изменение элементного состава матрицы и вторичных дисперсных фаз проводили с помощью интегрированной в растровый электронный микроскоп Quanta 600FEG системы Pegasus 2000 (рентгеновский детектор Sapphire со сверх ультратонким окном – диапазон элементов Be-U, разрешение по (K $\alpha$  Mn) лучше 132 эВ). В растровом электронном микроскопе энергодисперсионные спектры  $\alpha$  и  $\delta$  феррита регистрировались непосредственно с поверхности образцов. Для анализа элементного состава вторичных фаз готовили угольные реплик. Полученная реплика осаждалась на графит, что позволяло максимально снизить уровень фонового сигнала характеристического рентгеновского излучения (повысить соотношение сигнал/шум для анализа малых частиц) с сохранением требуемой электропроводности подложки.

В просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 регистрацию характеристического рентгеновского излучения осуществляли с помощью приставки проведения энергодисперсионного анализа INCA.

Для исследований методами рентгеноструктурного анализа (РСА) использовали порошковый дифрактометр ARL X'TRA на CuK $\alpha$ -излучении. Расчет параметров кристаллической решетки  $\alpha$ -Fe выполнялся с помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм в программе MAUD. Анализ дефектной структуры

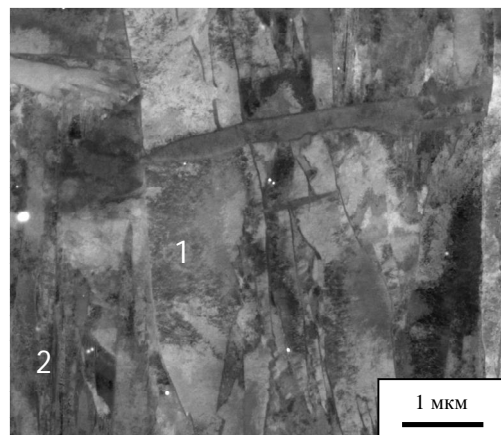
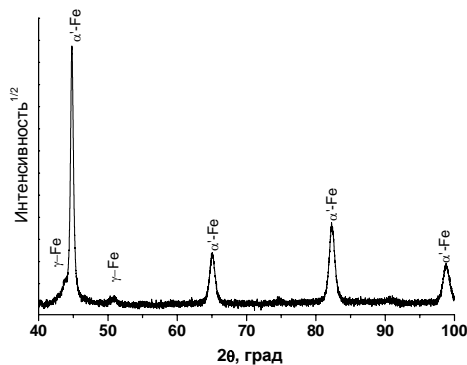


Рисунок 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры стали ЭК-181, закаленной от 1100°С: 1 – пластинчатый мартенсит; 2 – пакетный (речный) мартенсит.

проводился на объемных образцах с применением модифицированных методов Уильямсона-Холла и Уоррена-Авербаха. Съемку рентгенограмм вели в угловом диапазоне  $2\theta=35\div 145^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$  с целью охватить пики, соответствующие плоскостям (110), (200), (211), (220), (310) и (222).



Для рентгенофазового анализа вторичных дисперсных фаз в стали ЭК-181 проводилось электролитическое выделение анодного осадка. В качестве электролита был выбран 5%-ый спиртовой раствор соляной кислоты. Образец стали, выступающий в качестве анода, помещался в электролит.

Рисунок 2. Рентгенограмма стали ЭК-181 в состоянии после закалки от  $1100^\circ\text{C}$ .

Электролиз проводился при  $20^\circ\text{C}$  и плотности тока  $0,02\text{-}0,10\text{ А/см}^2$ . Осаждение осадка после анодного растворения и последующих промывок в дистиллированной воде проводилось с помощью центрифуги СМ-12.

В четвертой главе приведены результаты исследования эволюции структуры мартенсита в ферритно – мартенситной стали ЭК-181 в процессе штатной термической обработки, длительного отжига при  $650^\circ\text{C}$  в течение 9657 часов и высокотемпературной ползучести при  $650^\circ\text{C}$  в течение 9657 часов и нагрузке 100 МПа.

В результате закалки от  $1100^\circ\text{C}$  формируется следующая структура (Рисунок 1): в пределах границ бывших аустенитных зерен, средний размер которых составляет  $38,7\pm 0,7\text{ мкм}$ , выделяются кристаллы мартенсита, представленного пакетным (реечным) мартенситом (~80% объема материала) и пластинчатым мартенситом (~20% объема материала). Как показали исследования структуры стали методом, средний поперечный размер кристаллов мартенсита в стали ЭК-181, закаленной от  $1100^\circ\text{C}$  на воздух составляет  $216\pm 20\text{ нм}$ .

В объеме стали в состоянии после закалки наблюдается  $\delta$ -феррит, образовавшийся в процессе нормализации. Распределение зерен  $\delta$ -феррита по сечению образца существенно не однородно. Его наибольшая объемная доля наблюдается на поперечном шлифе в центральной части образца диаметром ~5 мм. Размеры зерен  $\delta$ -феррита в этой области достигают величины ~ 15 мкм. Как показывают исследования методом энергодисперсионного микроанализа по сравнению с мартенситом  $\delta$ -феррит обогащен по своему составу хромом и вольфрамом.

Согласно результатам, полученным методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2), помимо мартенсита и  $\delta$ -феррита после закалки от  $1100^\circ\text{C}$  в структуре стали сохранился аустенит в количестве не более 2%.



Анализ эволюции структуры в процессе термообработки показал, что в результате отпуска стали произошел рост поперечных размеров кристаллов мартенсита до значений  $260 \pm 20$  нм. Выявлено два механизма протекания данного процесса. Один из них, характерный для пакетного мартенсита, заключается в рассыпании малоугловых границ, разделяющих кристаллы (Рисунок 3).

Также при отпуске стали имел место процесс рекристаллизации мартенситной структуры стали, который реализовался путем зарождения и последующего роста центров рекристаллизации, расположенных в стыках зерен, пакетов и пластин мартенсита.

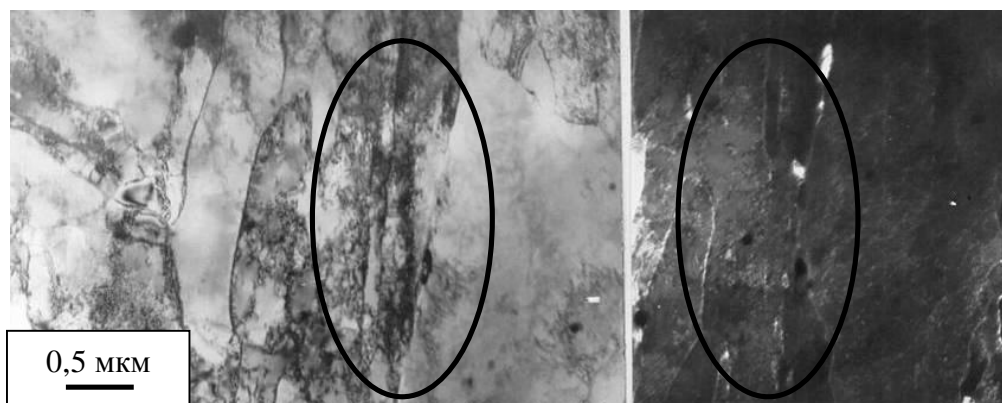


Рисунок 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры стали ЭК-181, закаленной от температуры  $1100^\circ\text{C}$  (воздух) и отпущенной при температуре  $720^\circ\text{C}$ , 3 ч: а, – светлопольное изображение, б – темное поле в рефлексе  $[224] M_6C$ . На (а) и (б) выделена область пакета с рассыпающимися границами реек.

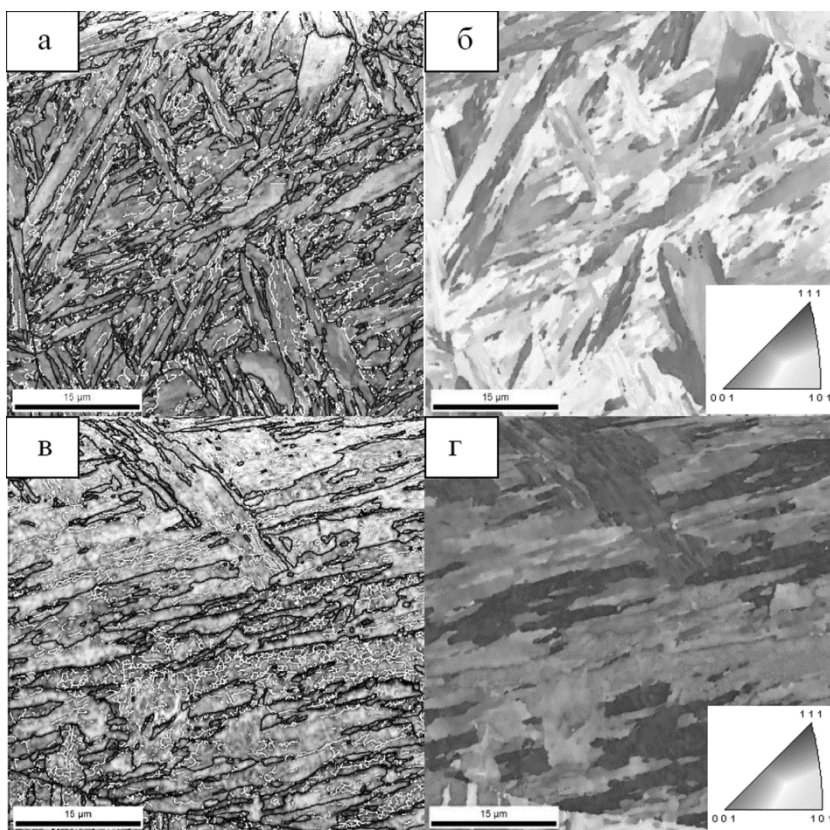


Рисунок 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры стали ЭК-181, закаленной от  $1100^\circ\text{C}$  (а) и отпущенной при температуре  $720^\circ\text{C}$  в течение 3 часов (в), и соответствующие карты распределения кристаллографических ориентировок (б, г). Черными линиями отмечены БУГ, белыми – МУГ.

В результате длительной выдержки и высокотемпературной ползучести произошел дальнейший рост средних поперечных размеров кристаллов мартенсита до значений  $306 \pm 25$  нм и  $386 \pm 25$  нм соответственно.

В пятой главе приведены результаты исследования параметров зернограничного ансамбля исследуемой стали.

Анализ данных, полученных методом ДОРЭ (Рисунок 4а, б) показал, что доля малоугловых границ (МУГ) в структуре закаленного от  $1100^\circ\text{C}$  мартенсита составляет 39%, а большеугловых (БУГ) – 61%. То есть соотношение БУГ и МУГ составляет 3:2. Причем, как можно видеть из рисунка 5а, для данного состояния характерно наличие двух максимумов углов разориентировок, в связи с чем их можно дифференцировать на три

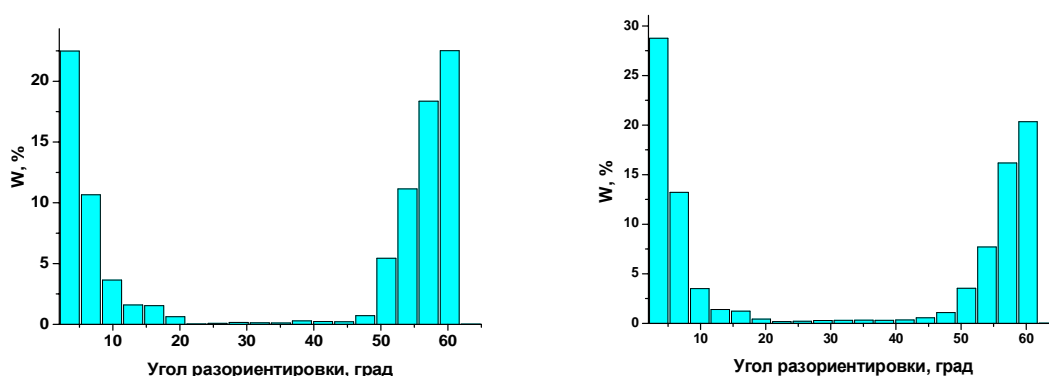


Рисунок 5. Распределения углов разориентировок в состояниях после закалки от  $1100^\circ\text{C}$  (а) и после последующего отпуска при температуре  $720^\circ\text{C}$  в течение 3 часов (б).

группы: I – с углами  $1,5 \div 20^\circ$ , II – с углами  $20-45^\circ$  и III - с углами  $45 \div 65^\circ$ . Согласно литературным данным, большеугловые границы, соответствующие группе II, при рекристаллизации обладают высокими скоростями миграции. Как можно видеть, в стали ЭК-181 в закаленном состоянии их доля незначительна.

Что касается границ специального типа, то их доля составляет 34%, причем основная их масса представлена двойниковыми границами. На рисунке б приведено распределение осей разориентировок в стандартном стереографическом треугольнике (ССТ). Можно заметить, что в области 1 ССТ располагаются оси разориентировок, соответствующие границам с  $\Sigma=3$  и 33, в области 2 – с  $\Sigma=11, 33$  и 41, в области 3 – только с  $\Sigma=25$ . Таким образом, после закалки сформировались низкоэнергетические когерентные двойниковые границы.

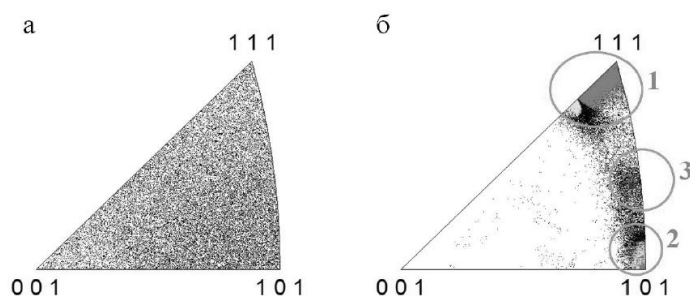


Рисунок 6. Распределение осей разориентировок в ССТ. Углы разориентир(овок: а –  $0-15^\circ$ , б –  $45-65^\circ$ .

По данным ДОРЭ (Рисунок 4 в, г) в структуре стали, подвергнутой отпуску при 720°C в течение 3 часов, наблюдаются зерна с высокой плотностью малоугловых границ, доля которых выросла до 47% (Рисунок 5 б). Причиной этого стало протекание фрагментации в отдельных кристаллах пакетного мартенсита. Данный процесс характеризуется снижением плотности дислокаций и их выстраиванием в дислокационные стенки (МУГ).

Что касается границ специального типа, то в результате отпуска их общая доля незначительно снизилась до 30%. При этом количественное соотношение между границами с разными  $\Sigma$  и характер распределения осей разориентировок в ССТ не изменились.

Влияние длительного отжига и деформации при высоких температурах на зернограницный ансамбль изучалось на примере образца стали ЭК-181, прошедшего испытание на ползучесть при 650°C и нагрузке  $\sigma = 100$  МПа в течение 9657 часов. То есть исследования проводили как в области деформированной базы, так и в зоне захвата. В результате длительной выдержки и ползучести при 650°C произошло увеличение доли БУГ. При этом как на захвате, так и в области деформированной базы их доля достигла значения 66%.

Доля границ специального типа в области захвата составила 38%, в области деформированной базы – 31%. Причем, разница в 7% обеспечивается практически полностью границами двойникового типа с  $\Sigma=3$ . Для стали, подвергнутой длительному отжигу, характер распределения осей разориентировок в стандартном стереографическом треугольнике (ССТ) для границ специального типа по сравнению с состояниями после штатной термообработки не изменился. В случае же деформированной базы, появились двойниковые границы с осью разориентировки отличной от направления  $\langle 111 \rangle$ , энергия которых уже не соответствует минимальному значению.

В **шестой главе** приведены результаты исследований эволюции дислокационной структуры стали ЭК-181 в процессе штатной термической обработки и последующего воздействия высокой температуры с приложением нагрузки (при ползучести) и без неё.

Анализ дислокационной структуры (количественная оценка плотности дислокаций, соотношения краевых и винтовых дислокаций) проводился методами РСА и ПЭМ.

Результаты анализа рентгеновских максимумов (Рисунок 7), проведенного с использованием модифицированных методов Уильямсона-Холла и Уоррена-Авербаха, приведены в таблице 3. Как можно видеть в процессе отпуска при 720°C в течение 3 часов и последующих отжигов и высокотемпературной ползучести при 650°C произошло снижение скалярной плотности дислокаций.

Если сравнить экспериментально полученные значения параметра  $q$ , величина которого определяется соотношением долей краевых и винтовых компонент дислокаций

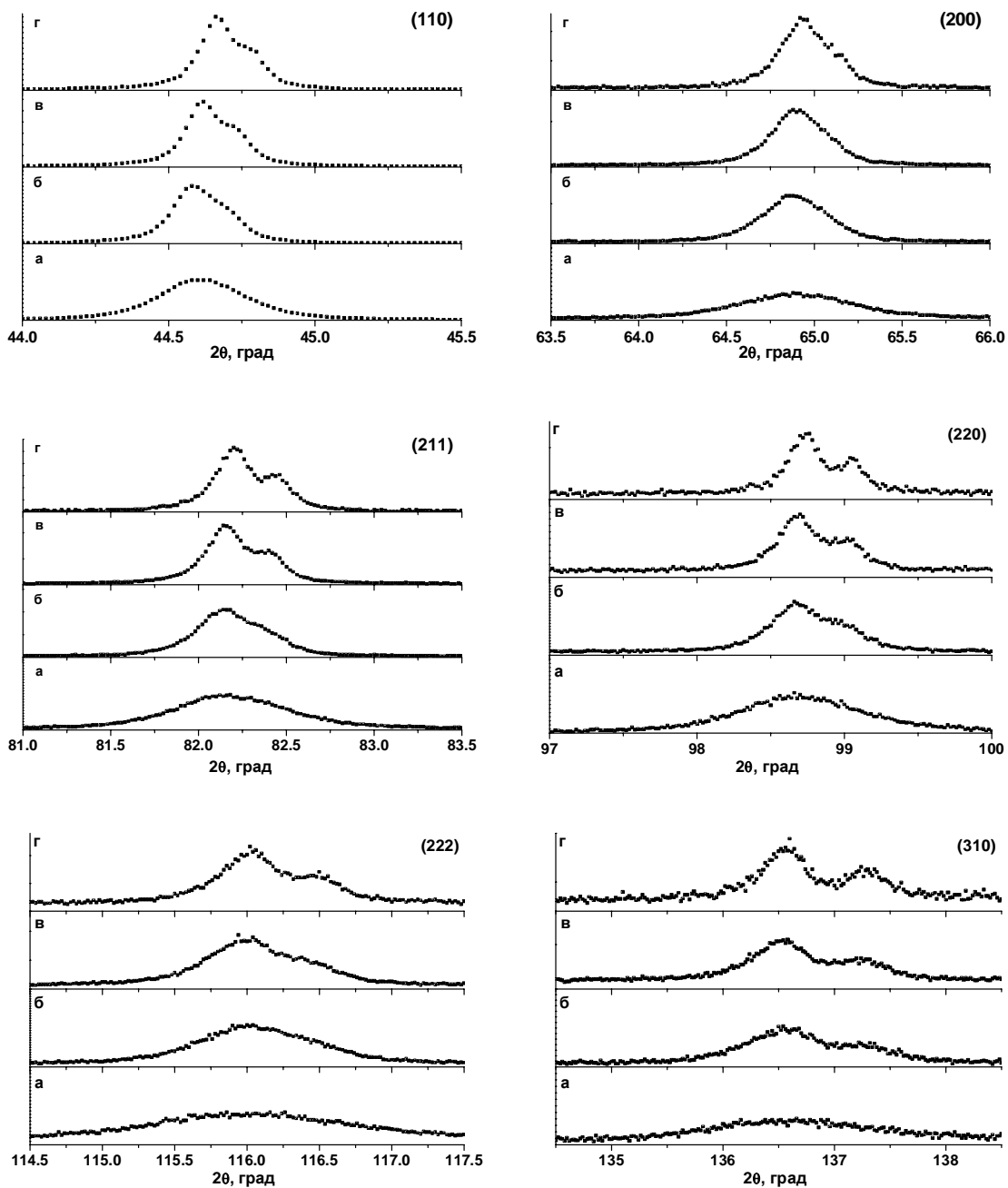


Рисунок 7. Рентгенограммы стали в состояниях: а – закалка от 1100°С; б – штатная обработка; в – штатная обработка +650°С в течение 9657 часов; г - штатная обработка +ползучесть при 650°С и нагрузке  $\sigma=100$  МПа в течение 9657 часов.

Таблица 3. Плотность дислокаций и параметр  $q$

Состояние	$\rho, 10^{11} \text{ см}^{-2}$	$q$
1	2.6	2.33
2	1.2	2.25
3	1.0	2.5
4	0.8	2.6

(таблица 3), с рассчитанными теоретически для краевых ( $q_{кр}=1.28$ ) и винтовых ( $q_{винт}=2.67$ ) дислокаций, то можно сделать заключение, что в стали ЭК-181 во всех исследованных состояниях преобладают винтовые дислокации. Оценка долей винтовых и краевых дислокаций была проведена согласно формулам:

$$q = hq_{кр} + (1 - h)q_{винт}$$

$$f = \frac{h\overline{C}_{h00}^{винт}}{(1 - h)\overline{C}_{h00}^{кр} + h\overline{C}_{h00}^{винт}}$$

где  $f$  – доля краевых дислокаций;  $\overline{C}_{h00}^{кр}$  и  $\overline{C}_{h00}^{винт}$  – средние факторы дислокационного контраста для краевых и винтовых дислокаций в  $\alpha$ -Fe. Как показали расчеты, в состояниях после закалки и штатной термообработки доля краевых дислокаций составляет порядка ~30% от общего количества. В результате длительного высокотемпературного отжига и ползучести доля винтовых дислокаций возрастает до значений 86 и 94% соответственно.

Существенное уменьшение доли краевых компонент дислокаций может быть связано еще и с тем, что согласно литературным данным, полученным в результате моделирования с использованием методов молекулярной динамики и молекулярной статики, винтовые дислокации в ОЦК железе по сравнению с краевыми дислокациями являются преимущественными местами для зародышеобразования вторичных высокодисперсных фаз. Таким образом винтовые дислокации ввиду более эффективного закрепления частицами должны быть менее подвижны по сравнению с краевыми.

Также необходимо отметить, что поскольку движение винтовых дислокаций в ОЦК материалах в первую очередь определяется процессом диффузии вакансий, то таким образом, с течением времени в процессе высокотемпературной ползучести можно ожидать увеличение вклада диффузионных механизмов деформации.

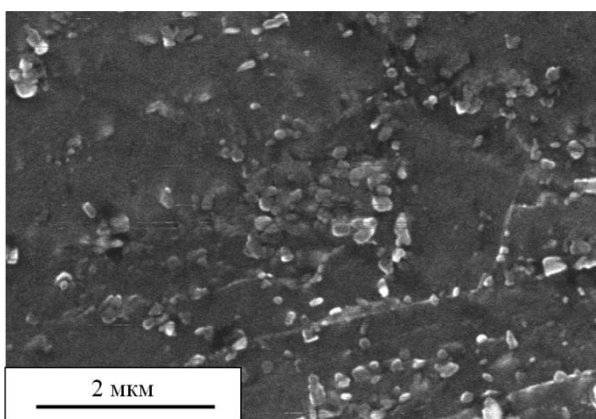


Рисунок 8. Микроструктура стали ЭК-181 в состоянии после закалки от 1100°C и отпуска при 720°C в течение 3 часов.

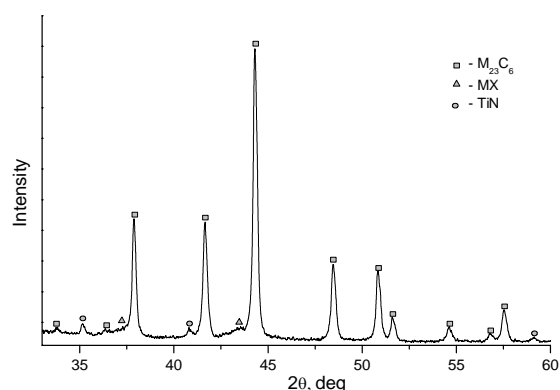


Рисунок 9. Рентгенограмма анодного осадка стали ЭК-181 в состоянии после штатной термической обработки

В **седьмой** главе рассмотрен вопрос роли дисперсионного упрочнения в повышении сопротивления высокотемпературной деформации стали.

Отпуск стали ЭК-181 сопровождается выделением частиц специальных карбидов. Основными из них являются частицы карбида типа  $M_{23}C_6$  на основе хрома, и частицы карбонитридов типа  $MX$  (Рисунки 8-10).

Частицы карбидов типа  $M_{23}C_6$  располагаются преимущественно на внутрифазных границах (границах фрагментов, кристаллов мартенсита, пакетов и зерен) и имеют средний размер  $116 \pm 20$  нм.

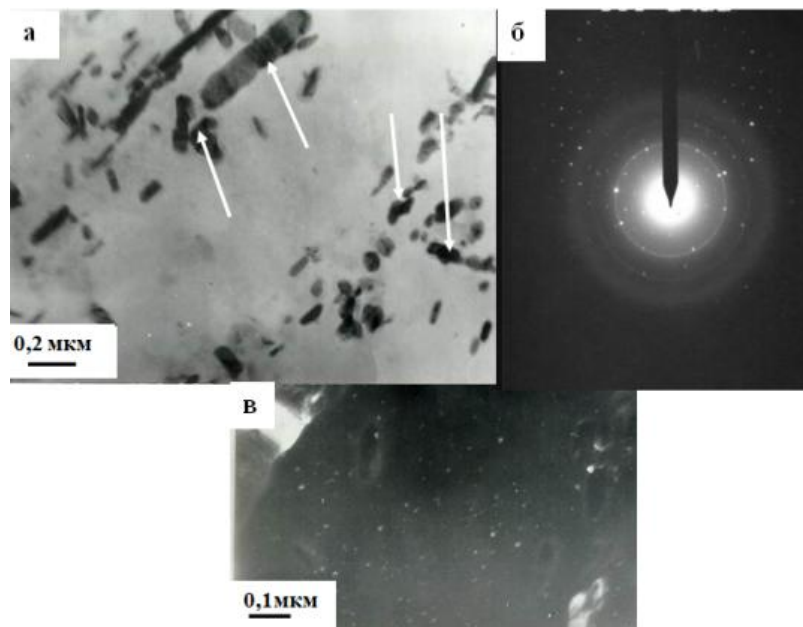


Рисунок 10. Электронно-микроскопическое изображение частиц карбидной фазы, образующихся в стали ЭК-181, термообработанной по режиму закалка от  $1100^\circ\text{C}$ , отпуск при  $720^\circ\text{C}$ , 3 часа (метод угольных реплик с экстракцией карбидной фазы). Частицы  $M_{23}C_6$  указаны стрелками; микроэлектроннограммы. Область выделения карбонитридов  $MX$  обозначена овалом.

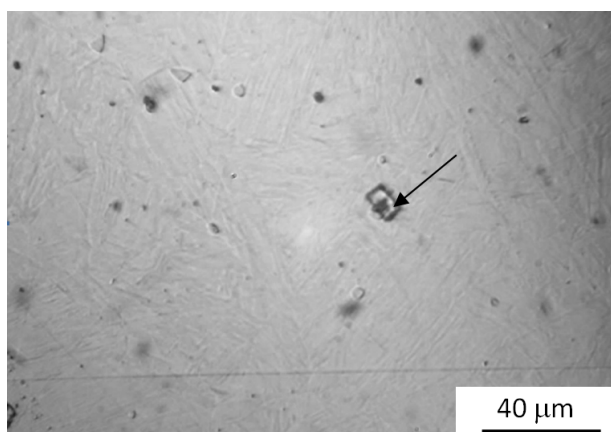


Рисунок 11. Структура стали ЭК-181 после закалки от  $1100^\circ\text{C}$ . Поперечное сечение.

По данным энергодисперсионного микроанализа углеродных реплик с экстракцией частиц в стали ЭК-181, закаленной от  $1100^\circ\text{C}$  и отпущенной при  $720^\circ\text{C}$  в течении 3 часов, основой большинства частиц является хром и железо в соотношении  $\text{Cr}:\text{Fe} \sim 2:1$ , что соответствует фазе  $M_{23}C_6$ , и подтверждается данными дифракционного анализа, проведенного методом ПЭМ. При этом фаза  $M_{23}C_6$  в незначительной степени легирована W (атомная доля не более 10% от

металлической составляющей частиц).

Исследования методом ПЭМ показывают, что в объеме кристаллов мартенсита на дислокациях располагаются исключительно частицы карбонитридов типа  $MX$  размерами 3-5 нм (Рисунок 10). Их выделение стало причиной сохранения высокой плотности свободных дислокаций в объеме реек отпущенного мартенсита. Также фаза  $MX$  выделяется в виде крупных частиц на границах зерен (Рисунок 10).

Из представленной рентгенограммы анодного осадка (Рисунок 9) можно видеть, что в материале помимо выделений  $M_{23}C_6$  и  $MX$  присутствуют частицы TiN. Данная фаза в структуре стали обнаруживаются в виде крупных частиц с размерами, достигающими ~ 10 мкм и наблюдаются во всех исследуемых состояниях стали (Рисунок 11). Они равномерно распределены по сечению стержня; и их расположение хаотично, мелкие частицы (~1-2 мкм) иногда выстраиваются в цепочки вдоль оси стержня. Предположительно данные частицы являются нитридами указанных элементов. Объемная доля таких частиц  $\leq 1.5\%$ .

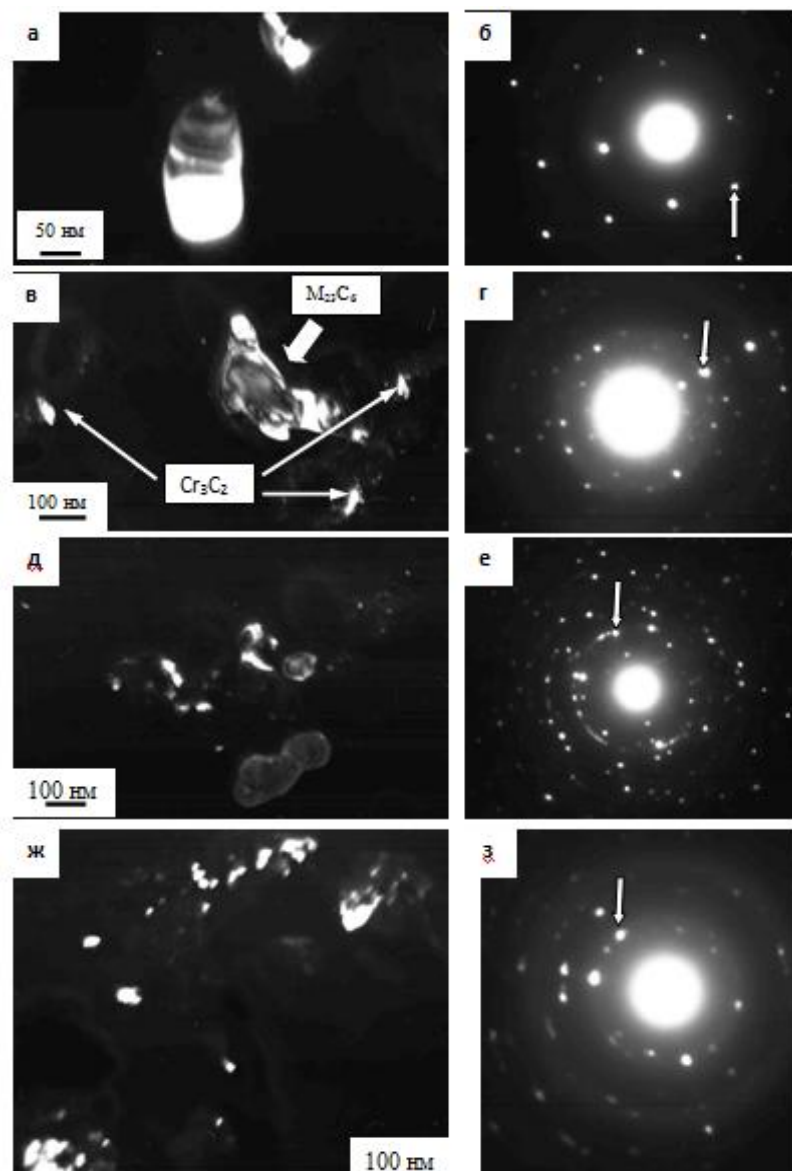


Рисунок 12. Электронно-микроскопические изображения частиц карбидной фазы, присутствующих в стали ЭК-181 в состоянии после закалки от 1100°C и отпуска при 720°C в течение 3 часов (метод экстрактивных угольных реплик) и дополнительного отжига при 650°C в течение 2935 часов: а, в, д – темные поля, полученные в рефлексах [402]Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (а), [240]Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + [115]M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (в), [320]CrN (д), [800]V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> (ж); б, г, е, з – микроэлектроннограммы, соответственно (стрелками указаны рефлексы темного поля)

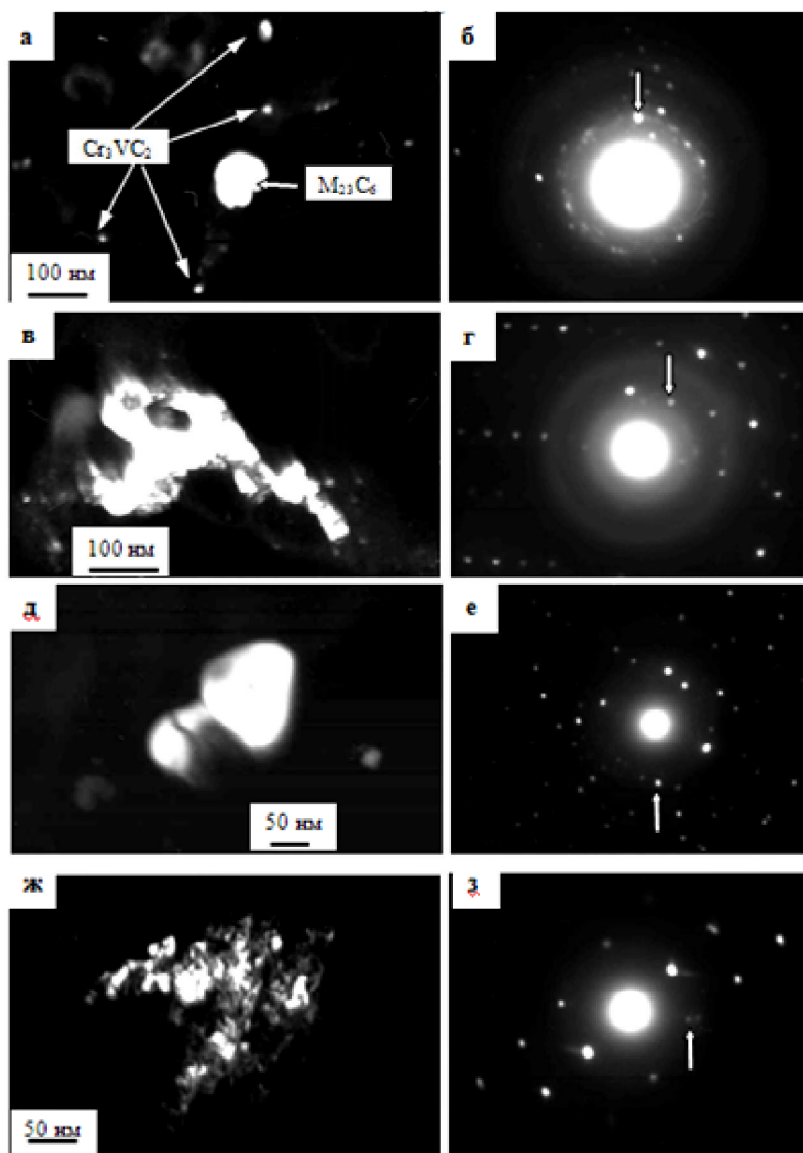


Рисунок 13. Электронно-микроскопические изображения частиц карбидной фазы, присутствующих в стали ЭК-181 в состоянии после закалки от 1100°C и отпуска при 720°C в течение 3 часов (метод экстрактных угольных реплик) и дополнительного отжига при 650°C в течение 9657 часов: а, в, д – темные поля, полученные в рефлексах [115]M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> + [320]CrN (а), [332]V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> (в), [230]Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (д), [321]Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (ж); б, г, з – микроэлектроннограммы, соответственно (стрелками указаны рефлексы темного поля).

Помимо основных карбидов типа  $M_{23}C_6$  и карбонитридов типа  $MX$  в стали ЭК-181 наблюдается незначительное количество карбидов на основе хрома  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_3C_2$  и  $M_6C$ . Частицы располагаются преимущественно вдоль внутрифазных границ, имеют глобулярную форму, их средние размеры ~ 40 нм.

Методом ПЭМ угольных реплик с экстракцией частиц стали ЭК-181, подвергнутой после штатной термообработки дополнительному отжигу при температуре 650 °С, 2935 часов, выявлены частицы следующих фаз:  $M_{23}C_6$ ,  $V_8C_7$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $M_6C$ ,  $Cr_7C_3$  (Рисунок 12). Анализ РЭМ изображений реплик с экстракцией частиц, располагающиеся преимущественно вдоль границ кристаллов мартенсита, пакетов и зерен, свидетельствует об увеличении их среднего размера до значений  $160 \pm 20$  нм.

Увеличение продолжительности отжига при температуре 650°C до 9657 часов не изменяет фазовый состав стали. Наблюдаются частицы следующих вторичных фаз:  $M_{23}C_6$ ,  $V_8C_7$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $M_6C$ ,  $Cr_7C_3$  (Рисунок 13) Основной карбидной фазой, являются частицы карбида  $M_{23}C_6$  (Рисунок 13 к-м), имеющие форму прослоек и располагающиеся



преимущественно вдоль границ кристаллов мартенсита, пакетов и зерен. Также в результате анализа микроэлектроннограмм были выявлены фазы  $Fe_3W_3C$  (Рисунок 13 к-м ж-и) и  $V_8C_7$  (Рисунок 13 к-м а-е).

Увеличение продолжительности отжига при температуре  $650^\circ C$  от 2935 до 9657 часов не приводит к дальнейшему росту частиц второй фазы.

Анализ частиц в стали ЭК-181 в состоянии после высокотемпературной ползучести при  $650^\circ C$  и  $\sigma=100$  МПа в течение 9657 часов показал, что их фазовый состав остается практически неизменным по сравнению с состоянием после длительного отжига. По-прежнему основными фазами являются  $M_{23}C_6$  и МХ.

Согласно данным энергодисперсионного анализа в элементном составе карбидов  $M_{23}C_6$  произошло изменение элементного состава. Так соотношение атомных процентов Cr:Fe в них составляет приблизительно 4:1. При этом наблюдается уменьшение концентрации вольфрама до ~6 ат.%.

Как известно, легирование вольфрамом частиц  $M_{23}C_6$ , обнаруженное в настоящей работе, способствует сдерживанию процесса их коагуляции. Действительно, после длительной ползучести при  $650^\circ C$  и  $\sigma=100$  МПа в течении 9657 ч размеры карбидов увеличиваются незначительно (средний размер  $239\pm 30$  нм). Этому способствует то, что в процессе ползучести не происходит выделение фазы Лавеса. Данный факт можно объяснить малой концентрацией вольфрама 1.1 вес.%, недостаточной для образования большого числа частиц  $Fe_2W$  за время ~10000 часов. Z-фаза также не обнаруживается, что согласно литературе связано с малым значением соотношения N:V=0,54. Таким образом в структуре стали в состоянии после высокотемпературной ползучести отсутствуют частицы, характеризующиеся высокими скоростями роста, что положительно сказывается на жаропрочности стали ЭК-181.

**Восьмая глава** посвящена анализу факторов, определяющих сопротивление высокотемпературной деформации (ползучести)

Высокое сопротивление высокотемпературной деформации в стали ферритно-мартенситного класса обуславливается одновременной реализацией ряда механизмов упрочнения: зернограницного, дислокационного и дисперсионного.

Известно, что величину вклада зернограницного упрочнения при высоких температурах можно оценить согласно формуле

$$\sigma_d = 10Gb/d,$$

где  $G=64,4$  ГПа для температуры  $650^\circ C$ ,  $b=2,58 \cdot 10^{-10}$  м - вектор Бюргерса для  $\alpha$ -Fe,  $d=260$  нм - средний поперечный размер кристаллов мартенсита, для состояния после штатной термообработки. Проведенная оценка величины предела текучести, обусловленного зернограницным упрочнением ( $\sigma_d$ ), дает величину ~640 МПа. В процессе длительной выдержки при  $650^\circ C$  в течение 9657 часов происходит рост

средних поперечных размеров кристаллов мартенсита до значений  $306 \pm 25$  нм, что приводит к снижению эффективности зернограничного упрочнения на 32% до значений  $\sim 431$  МПа.

Оценки вклада в предел текучести, обусловленный наличием свободных дислокаций по формуле

$$\sigma_p = 0,5MGb\sqrt{\rho_f},$$

где  $M=2,75$  - фактор Тейлора для ферритных сталей,  $\rho_f = 1,2 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>, показали, что для состояния после штатной термообработки, он составляет  $\sim 802$  МПа. Деформация при температуре  $650^\circ\text{C}$  (ползучесть) приводит к уменьшению эффективности дислокационного упрочнения до значений  $\sim 650$  МПа.

Оценка эффективности дисперсионного упрочнения частицами карбонитрида *МХ* была проведена согласно формуле

$$\sigma_p = 0,85M \frac{Gb}{4\pi(l-\bar{d})} \frac{\mu}{1-\mu} \ln\left(\frac{l-\bar{d}}{2b}\right),$$

где  $\mu = 0,28$  – коэффициент Пуассона,  $l = 80$  нм – среднее расстояние между частицами,  $\bar{d} \sim 5$  нм - средний размер частиц типа *МХ*. Расчеты показали что вклад высокодисперсных частиц карбонитридов в дисперсионное упрочнения  $\sigma_p$  составляет  $\sim 390$  МПа. Поскольку в процессе высокотемпературной ползучести данные частицы не претерпевают рост и объемная доля их остается неизменной, и также ввиду того, что модуль сдвига частиц *МХ* значительно больше модуля сдвига матрицы (следовательно при повышении температуры не будет происходить перерезание частиц), то расчетное значение предела текучести можно считать неизменным.

Для оценки возможности совместного движения границ с выделившимися на них частицами, были проведены расчеты по соотношению

$$\frac{\gamma R \nu_1}{\bar{d}_1^2} + \frac{3\gamma \nu_2}{\bar{d}_2} \geq \frac{2\gamma}{R},$$

где  $\gamma$  - энергия границы зерна;  $R$ - радиус кривизны границы;  $\nu_1$  - доля частиц, выделившихся на границе;  $\bar{d}_1$  - средний размер частиц, выделившихся на границе;  $\nu_2$  - доля частиц, выделившихся в объеме субзерен;  $\bar{d}_2$  - средний размер частиц, выделившихся в объеме субзерен. Для расчета радиуса кривизны границ кристаллов мартенсита из данных ДОРЭ были определены средние продольные и поперечные размеры кристаллов мартенсита, которые составили значения  $1,92 \pm 0,02$  и  $0,26 \pm 0,02$  мкм соответственно. Полученное значение радиуса кривизны составило  $\sim 3,6$  мкм. Также были использованы следующие параметры вторичных фаз: объемная доля частиц, выделяющихся на границах зерен -  $\sim 2\%$ ; средний размер частиц на границах зерен  $\sim 0,12$

мкм; объемная доля частиц, выделяющихся в объеме зерен на дислокациях -  $\sim 0,2\%$ ; средний размер частиц в объеме зерен -  $\sim 5$  нм, энергия границы зерна в ОЦК железе  $0,78$  Дж/м<sup>2</sup>. Было получено, что сила сопротивления движению границы со стороны частиц и движущая сила миграции границы составили  $4,8 \cdot 10^6$  и  $0,43 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup> соответственно. Таким образом, частицы карбидов  $M_{23}C_6$  и карбонитридов  $MX$  эффективно стабилизируют границы зерен и препятствуют их миграции.

Аналогичные оценки, проведенные для состояния после высокотемпературной ползучести, показали, что движущая сила миграции незначительно (в  $\sim 1,1$  раза) меньше силы сопротивления движению границы со стороны частиц. Таким образом, основным механизмом рекристаллизации стали является парная коалесценция субзерен, реализующаяся посредством рассыпания малоугловых границ.

Как следует из изложенного выше, все механизмы упрочнения эффективно реализуются при деформации исследуемой стали. Необходимо отметить, что сделанные оценки величин пределов текучести, обусловленные отдельно зернограницным, дислокационным и дисперсионным упрочнением, для состояния после деформации под нагрузкой (ползучесть) по прежнему сохраняют высокие значения. В связи с этим является необходимым оценка факторов, определяющих разрушение стали в процессе деформации при высокой температуре.

Сталь ЭК-181 после термообработки под закалку от  $1100^\circ\text{C}$  с последующим отпуском в результате одновременного действия температуры и нагрузки была исследована в состоянии после высокотемпературной ползучести при и при  $650^\circ\text{C}$  в течении 9657 часов при нагрузке  $\sigma=100$  МПа.

Металлографические исследования показывают, что разрушение образцов происходило посредством роста и коагуляции пор. При этом поры с наибольшими размерами и максимальной плотностью наблюдаются в средней области по сечению образца (вдоль оси стержня). Следует отметить, что поры в большинстве случаев зарождаются в областях расположения  $\delta$ -феррита (Рисунок 14а) и крупных частиц (Рисунок 14б).

В главе 4 было показано, что зерна  $\delta$ -феррита по сравнению с  $\alpha$ -ферритом обогащены феррито-стабилизирующими элементами. Как известно, повышенное содержание хрома и вольфрама и одновременно пониженное содержание углерода способствуют выделению на границах  $\delta$ -феррита в процессе длительного отжига охрупчивающих фаз Лавеса и  $\sigma$ -фазы. Тем не менее методом ПЭМ данные фазы не были обнаружены, следовательно основной причиной образования пор на границах раздела  $\delta$ - и  $\alpha$ -феррита может быть отличие в состоянии самих границ раздела фаз. Как известно, наследованные из высокотемпературной области границы зерен (в том числе, границы  $\delta$ -феррит/мартенсит) обладают более высокой энергией по сравнению с границами,

образовавшимися в процессе мартенситного превращения, и потому являются местами преимущественного порообразования.

Образование пор на границах раздела крупных нитридов титана и феррита может быть обусловлено несовместностью деформации матрицы и вторичной фазы.

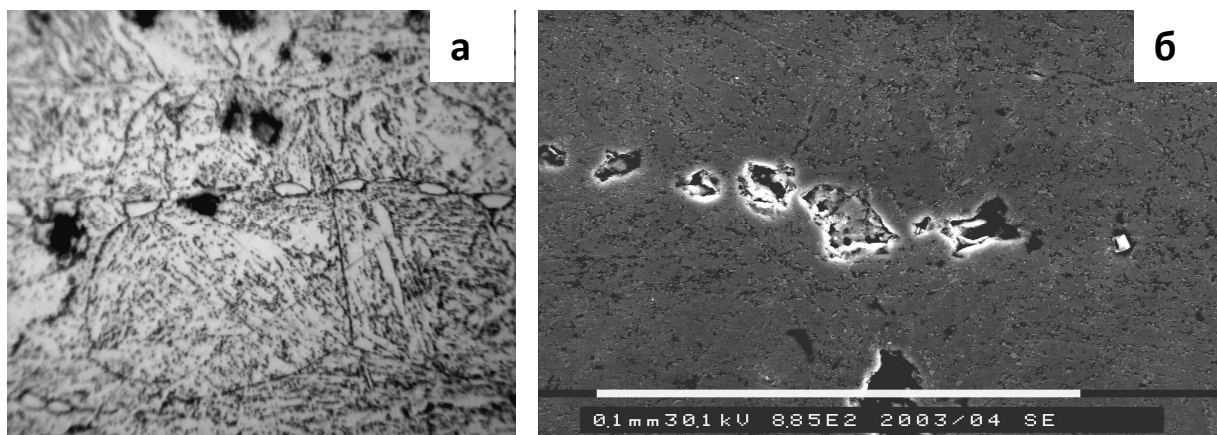


Рисунок 14. Расположение пор в стали ЭК-181 после длительной ползучести при температуре 650°C, 9657 часов (предварительная термообработка по режиму закалка от 1100°C в воду и последующий отпуск 720°C 3 часа):

- а) в области расположения зерен  $\delta$ -феррита;
- б) на частицах нитрида титана.

### Выводы

1. Показано, что в результате закалки в структуре исследованной стали формируются мартенсит пластинчатой и пакетной морфологий,  $\delta$ -феррит и остаточный аустенит. После последующего отпуска мартенсит преобразуется в  $\alpha$ -феррит, аустенит полностью исчезает,  $\delta$ -феррит продолжает существовать в том же количестве, что и до отпуска. Для данного структурного состояния определены основные механизмы рекристаллизации при отжиге и в условиях одновременного воздействия температуры и нагрузки (при высокотемпературной ползучести). Установлено, что рост поперечных размеров кристаллов мартенсита происходит путем рассыпания малоугловых границ. Формирование и дальнейший рост центров рекристаллизации реализуется на стыках зерен, пакетов и пластин мартенсита.

2. Выявлены основные закономерности эволюции зернограничного ансамбля исследованной стали в процессах отжига и высокотемпературной ползучести. В состоянии после закалки и последующего отпуска сталь характеризуется преобладанием большеугловых границ. Наблюдается высокая доля границ специального типа, основная масса которых относится к низкоэнергетическим когерентным границам двойникового типа. В процессе длительных отжигов и высокотемпературной ползучести происходит увеличение доли большеугловых границ.

3. Показано, что в результате закалки и последующего отпуска в исследованной стали формируется структура, обладающая высокой скалярной плотностью дислокаций,

основная часть которых относится к винтовому типу. Обнаружено, что отжиг и одновременное воздействие температуры и нагрузки (ползучесть) приводят к снижению плотности дислокаций, сопровождающемуся дальнейшим ростом доли винтовой компоненты. Предполагается, что основными причинами увеличения доли винтовых дислокаций могут быть более низкая, чем у краевых дислокаций подвижность и более предпочтительное, по сравнению с краевыми дислокациями, зародышеобразование вторичных дисперсных фаз.

4. Проведен анализ влияния дисперсионного упрочнения на сопротивление высокотемпературному деформированию, согласно которому основными карбидами и карбонитридами, выделяющимися в стали после проведения закалки и последующего отпуска, являются  $M_{23}C_6$  и  $MX$ . Оценки показывают, что карбиды  $M_{23}C_6$  эффективно стабилизируют структуру стали, сдерживая миграцию границ зерен при рекристаллизации. Высокодисперсные частицы карбонитрида ванадия преимущественно выделяются на дислокациях, что приводит к их эффективному закреплению и таким образом повышает сопротивление высокотемпературной деформации стали. Обнаружено, что в процессе высокотемпературной ползучести не происходит выделение склонных к быстрому росту частиц фаз Лавеса и Z-фазы.

5. Определены основные физические механизмы разрушения исследованной стали. Обнаружено, что в условиях одновременного воздействия температуры и нагрузки (при ползучести) разрушение стали происходит посредством роста и коагуляции пор, зарождающихся в местах расположения зерен  $\delta$ -феррита и крупных частиц на основе нитрида титана. Предполагается, что порообразование на границах раздела  $\delta$ -феррита и  $\alpha$ -феррита может быть связано с более высокой энергией границ зерен, сформированных при высокотемпературной обработке по сравнению с границами, образующимися при более низких температурах в результате протекания мартенситного превращения. Порообразование на границах раздела нитрид титана /  $\alpha$ -феррит связано с несовместностью деформации имеющих различные кристаллические решетки частиц и матрицы

**Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:**

1. Ваганова Т.Н., Иванов М.Б. Исследование структурно- фазового состояния 12%-ых хромистых сталей в зависимости от режимов термообработки и деформирования. Материалы II Всероссийской конференции молодых ученых "Материаловедение, технологии и экология в III тысячелетии", г. Томск, 2003, с. 16.

2. Колобов Ю.Р., Найденкин Е.В., Иванов М.Б., Раточка И.В., Ваганова Т.Н. Зернограничные диффузионно-контролируемые процессы и ползучесть материалов с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками // Вопросы атомной науки и техники. Материаловедение и новые материалы. –2004. – Выпуск 2(63). – С. 156-162.
3. Иванов М.Б., Ваганова Т.Н., Колобов Ю.Р., Иванов Ю.Ф., Леонтьева-Смирнова М.В. Структура и фазовый состав малоактивируемой стали 16X12B2ФТaP. Сборник научных трудов "Научная сессия МИФИ-2005", г. Москва, 2005, С. 234-235.
4. Вершинина Т.Н., Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Леонтьева-Смирнова М.В. Влияние структурно-фазового состояния на жаропрочность 12%-й хромистой стали. Сборник тезисов XVI Международной конференции "Физика прочности и пластичности материалов", г. Самара, 2006, С. 258.
5. Т.Н. Вершинина, М.Б. Иванов, Ю.Р. Колобов и др. Исследование структурно-фазового состояния и его роли в формировании жаропрочных свойств 12%-ной хромистой стали // Изв. вузов. Физика. – 2007. –№11. –С. 36-42.
6. Вершинина Т.Н., Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Иванов Ю.Ф., Леонтьева-Смирнова М.В. Анализ механизмов разрушения стали ЭК-181 при ползучести. Материалы второй международной конференции "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов", г. Москва, 2007. - С. 276.
7. Вершинина Т.Н., Колобов Ю.Р., Леонтьева-Смирнова М.В. Анализ характеристик зернограничного ансамбля в хромистой феррито-мартенситной стали ЭК-181 // Изв.вузов. Черная металлургия. 2012. №8. С. 57-60.
8. Вершинина Т.Н., Колобов Ю.Р., Леонтьева-Смирнова М.В. Исследование дислокационной структуры ферритно-мартенситной стали ЭК-181 методом рентгеноструктурного анализа // Деформация и разрушение материалов. 2013. №5. С. 32-37.