

**Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого**

**Институт «Машиностроения, материалов и транспорта»  
Высшая школа физики и технологий материалов**

На правах рукописи

Кондратьева Анастасия Муратовна

**Тема научно-квалификационной работы (диссертации)  
«Исследование особенностей микроструктуры и кристаллического строения  
конструкционных сталей»**

Направление подготовки 22.06.01 «Технологии материалов»

---

*Код и наименование*

Направленность 22.16.01\_01 «Металловедение и термическая обработка  
металлов и сплавов»

---

*Код и наименование*

## **НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Кондратьева Анастасия  
Муратовна  
Научный руководитель: доцент, к.т.н., Зотов  
Олег Геннадьевич

Санкт-Петербург – 2021

Научно-квалификационная работа выполнена в Высшей Школе «Физики и технологий материалов» Института «Машиностроения, материалов и транспорта» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВШ/зав. кафедрой:

*- к.х.н. Семенча А.В.*

Научный руководитель:

*- к.т.н., доцент, Зотов О.Г.*

Рецензент:

*- к.т.н., зам. технического  
директора по науке ООО  
«Бизнес Тренд», Сулягин Р.В.*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Конструктивные элементы оборудования реакторных установок на быстрых нейтронах (РУ БН) эксплуатируются при рабочей температуре до 550 °С в течение длительного периода времени. Основным конструкционным материалом этих элементов является аустенитная нержавеющая сталь марки 10X18Н9. Известно, что в этих условиях эксплуатации сталь проявляет склонность к тепловому старению, приводящему к деградации материала.

Аустенитные хромоникелевые нержавеющие стали типа X18Н9 (типа 304 - стандарт ASTM) претерпевают существенные структурные изменения в процессе длительного старения при температурах свыше 450 °С, поскольку в начале эксплуатации эти стали находятся в метастабильном состоянии и эволюционируют во время эксплуатации к более стабильному структурному состоянию. Это приводит к заметным изменениям их механических свойств, причем определенные особенности на процесс старения накладывает действующая в процессе эксплуатации приложенная статическая или циклическая нагрузка.

Проектный ресурс оборудования РУ БН, изготавливаемого из стали марки 10X18Н9, может составлять 480 тысяч часов. Очевидно, что в ограниченный по времени период исследований и/или проектирования экспериментальные результаты, обосновывающие столь длительные сроки эксплуатации материалов можно получить только за счет их ускоренного старения при повышенных температурах. При этом желательно обеспечить такое сочетание температуры и времени выдержки, чтобы при эксплуатационном и ускоренном старении был единый механизм изменения микроструктуры и свойств.

Для прогнозирования ресурса целесообразно проводить старение фрагментов оборудования эксплуатирующихся установок при повышенной температуре, т.е. фактически достаривание ранее отработавшего при рабочих температурах материала с целью моделирования более длительной эксплуатации. В этом случае

сокращается длительность исследований за счет эксплуатационной выдержки, а также, что важно, исследуется натуральный металл фрагментов установки.

К деградации механических свойств аустенитных сталей в процессе длительной эксплуатации приводит изменение структуры материалов (как следствие выделения, коагуляции и растворения различных фаз), что предопределяется термодинамическими и кинетическими факторами. Для выявления структурных изменений сталей в процессе старения обычно строятся диаграммы структурных превращений, так называемые ТТР-диаграммы (time-temperature-precipitation-diagrams).

Наиболее типичными выделениями в этой стали являются карбиды типа  $Me_{23}C_6$  и интерметаллидная  $\sigma$ -фаза. При этом старение под нагрузкой может увеличивать количество образовавшихся вторичных фаз и смещать температурный интервал их образования (С-образные кривые) в область более низких температур.

Нельзя не отметить, что проблема неметаллических включений (НВ) в стали относится к числу старейших проблем металлургии, причем важность этой проблемы с развитием техники все более возрастает. Развитие техники значительно расширило инструментальные возможности исследователей, например появление современной аппаратуры (электронных микроскопов, микроанализаторов и т.д.) в сочетании с вычислительной техникой и методологией расчетов позволяет более подробно изучать динамику взаимодействия неметаллической фазы и металлической матрицы и, тем самым, вплотную подойти к прогнозированию влияния содержания включений на свойства стали.

В настоящее время, благодаря возможности автоматизированного поиска и анализа частиц, для получения детальной информации о содержащихся в исследуемом металле включениях, может быть использован растровый электронный микроскоп (РЭМ), оснащенный приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Такой подход позволяет определить состав каждой обнаруженной частицы, достаточно точно определить размеры каждого включения, а также его

морфологические признаки. В результате у исследователя появляется возможность для формирования базы данных, содержащей детальную информацию о каждой частице. Дальнейшая работа с базой данных позволяет получить детальную классификацию каждого обнаруженного типа включений по размерам, морфологическим признакам и составу, рассчитать объемную долю, распределение частиц каждого типа по размерам и т.д. По уровню представительности предлагаемый метод не уступает оптической металлографии, обеспечивая при этом количественные оценки размеров, состава и морфологических признаков. Накопленная информация содержит изображения высокого разрешения для каждого обнаруженного включения и соответствующий рентгеновский спектр, что при необходимости позволяет провести детальный анализ каждого обнаруженного включения, определить комплексные включения (агрегаты, состоящие из нескольких типов включений). При анализе полученного массива данных можно получить информацию о механизме и последовательности формирования неметаллических включений, на основе которой возможно выработать рекомендации по технологии выплавки и раскисления стали, позволяющие повысить чистоту металла и, соответственно, металлургическое качество производимой продукции.

Методика автоматизированного поиска и анализа частиц, базирующаяся на использовании растрового электронного микроскопа (РЭМ), оснащенного приставкой для рентгеноспектрального микроанализа нашла свое применение, в частности, в НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», для исследования низколегированных конструкционных сталей и аустенитной стали типа X18H10T с целью улучшения их металлургического качества.

В настоящей работе была использована методика автоматизированного поиска и анализа частиц для количественного анализа НВ в аустенитных сталях с целью оценки влияния содержания неметаллических включений на деградацию механических свойств стали 10X18H9 при тепловом старении.

## **Цель и задачи исследования**

Целью настоящей работы является исследование влияния длительного теплового старения (до 170 тыс. ч при температурах 500-550 °С) на изменение различных механических свойств стали марки 10X18H9, отработавших в составе промежуточного теплообменника (ПТО) РУ БН-600, изучение механизмов, обуславливающих изменение механических свойств исследуемого материала, а также прогнозирование деградации свойств металла в зависимости от температуры и времени эксплуатации.

Задачи, поставленные в данной работе:

1. Анализ изменения кратковременных механических свойств стали 10X18H9 в процессе теплового старения;
2. Выявление взаимосвязи изменения ударной вязкости с механизмами разрушения и морфологией карбидных выделений;
3. Адаптация и апробация методики автоматизированного поиска и анализа частиц неметаллических включений (НВ) к исследованиям сталей типа 10X18H9;
4. Проведение количественного анализа НВ в сталях с различной склонностью к тепловому старению.
5. Поиск корреляционных зависимостей между качественным и количественным составом НВ в сталях и их механическими свойствами после теплового старения;
6. Выбор и оценка значений параметров НВ, влияющих на деградацию механических свойств исследуемой стали в процессе теплового старения.

## **Научная новизна**

Для стали 10X18H9 получены зависимости, описывающие относительное снижение пластичности, ударной вязкости и трещиностойкости в зависимости от температурно-временного параметра Холомона. Данные зависимости позволяют

оценивать характеристики материала для действующих и проектируемых реакторных установок (РУ) типа БН.

Деградация свойств при тепловом старении стали 10X18N9 происходит вследствие формирования зернограничных карбидов хрома, снижающих когезивную прочность материала. Формирование сплошного слоя пластинчатых карбидов приводит к квазихрупкому разрушению по механизму межслойного отрыва, причем трещина развивается внутри тонкого слоя пластинчатых карбидов.

Фрактографические исследования показали, что изменения механических свойств при достаривании непосредственным образом связаны с реализуемыми механизмами разрушения. Повышение ударной вязкости на начальном этапе достаривания сопровождается отсутствием участков квазихрупкого разрушения (фасеток), наблюдаемых на фактурах металла в состоянии после эксплуатации, что связано с частичным растворением пластинчатых карбидов. По-видимому, при переходе от эксплуатационных условий к достариванию при повышенной температуре создаются условия для растворения карбидов, что приводит к частичному восстановлению свойств исследуемой стали. Снижение ударной вязкости при более длительных временах достаривания связано с ростом новых карбидов и, как следствие, появлением вновь фасеток квазихрупкого разрушения. Таким образом, изменение направления процесса, частичное растворение карбидов на первой стадии достаривания и возврат к их росту при более длительном времени, обуславливает формирование максимума на графике зависимости «ударная вязкость – время достаривания».

Одноступенчатая лабораторная тепловая выдержка отработавшего в составе РУ БН-600 металла в состоянии после дополнительной аустенизации, приводит к резкому снижению ударной вязкости на начальном этапе, а затем наступает насыщение в изменении характеристики. И в этом случае уровень ударной вязкости также не опускается ниже величин, соответствующих состоянию металла после эксплуатации.

В процессе сопоставительного исследования образцов металла методом автоматизированного поиска и анализа частиц на базе растрового электронного микроскопа было выдвинуто предположение о том, что за счет образования карбидов, являющихся неотъемлемой частью процесса теплового старения аустенитной стали, в теле зерна (предположительно на неметаллических включениях, являющихся стабилизирующей подложкой для роста карбидной фазы), снижается количество карбидов, образующихся на межзеренных границах, из-за которых в дальнейшем и происходит преимущественное разрушение материала по межзеренному механизму.

В результате была установлена и доказана корреляция между количеством НВ и устойчивостью исследуемой стали к тепловому старению (т.е. деградацией свойств, в частности ударной вязкости). Это говорит о том, что повышение устойчивости исследуемой стали к тепловому старению при увеличении содержания НВ связано с тем, что при образовании карбидов на межфазных границах в теле зерна снижается количество карбидов, образующихся на границах кристаллитов и приводящих к межзеренному разрушению.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Теоретическая значимость данной работы заключается в комплексном анализе имеющихся данных о процессах, протекающих в аустенитных сталях под воздействием теплового старения и основана на детальном изучении поведения механических свойств и структуры стали марки 10X18H9 в процессе ее эксплуатации в качестве конструктивных элементов оборудования реакторных установок (РУ) на быстрых нейтронах (БН) в течение длительного времени.

Практическая значимость заключается в проведении ряда лабораторных испытаний для прогнозирования деградации свойств исследуемого металла на длительной временной базе. Прикладная часть работы включает результаты механических испытаний, металлографических и электронно-микроскопических

исследований, а также математические расчеты, направленные на формирование стратегии и проверку выдвигаемых гипотез данного исследования.

### **Апробация работы**

Методика автоматизированного поиска и анализа частиц, базирующаяся на использовании растрового электронного микроскопа (РЭМ), оснащенного приставкой для рентгеноспектрального микроанализа нашла свое применение, в частности, в ЦНИИ КМ «Прометей», для исследования низколегированных конструкционных сталей и аустенитной стали типа X18H10T с целью улучшения их металлургического качества.

В настоящей работе эта методика адаптирована для количественного анализа неметаллических включений (НВ) в аустенитной стали 10X18H9 с целью оценки влияния содержания неметаллических включений на деградацию механических свойств стали при тепловом старении.

Результаты данной работы были представлены на 4 международных научных конференциях.

### **Публикации**

Результаты проведенных исследований отражены в 2 научных публикациях в журналах, входящих в наукометрическую базу Scopus/ВАК

### **Представление научного доклада: основные положения**

Особенностью условий эксплуатации ряда элементов оборудования реакторных установок (РУ) на быстрых нейтронах (БН), в том числе теплообменного оборудования, является наличие повышенной рабочей температуры (500-550 °С) в течение длительного периода времени (более 200 тыс. ч) в условиях полного отсутствия или незначительного нейтронного облучения. Для изготовления оборудования этих конструкций применяются аустенитные нержавеющие стали. Одной из них является сталь марки 10X18H9. Известно, что подобные материалы в этих условиях эксплуатации проявляют склонность к

тепловому старению. В процессе эксплуатации некоторые узлы оборудования находятся под действием статической или циклической нагрузки, что может повлиять на кинетику старения и, следовательно, на уровень механических свойств.

В связи с этим, был проведен ряд работ, направленных на исследование материалов элементов теплообменного оборудования реактора БН-600, эксплуатировавшегося при температуре 500-550 °С в течение 130÷170 тыс. часов, с целью прогнозирования деградации механических свойств исследуемого материала на длительной временной базе. Было рассмотрено влияние длительного старения на изменение характеристик прочности и пластичности, ударной вязкости и трещиностойкости стали марки 10X18H9. Для оценки влияния теплового старения на деградацию свойств исследуемой стали была проведена аустенизация состаренного при эксплуатации металла и определены его свойства и структура. Аустенизированный металл рассматривался как металл в имитированном исходном состоянии перед эксплуатацией.

Результаты испытаний показали, что старение оказывает более сильное влияние на ударную вязкость (KCV), по сравнению с другими механическими характеристиками.

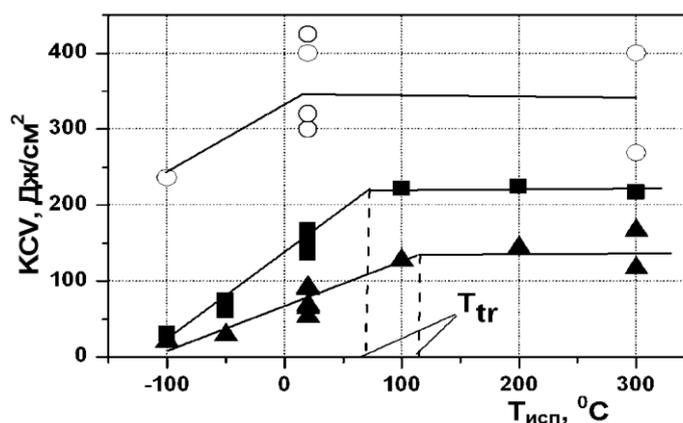


Рис. 1.1. Температурная зависимость ударной вязкости стали 10X18H9 после теплового старения в составе различных элементов ПТО РУ БН-600:

○ - имитированное исходное состояние (эксплуатация + аустенизация);

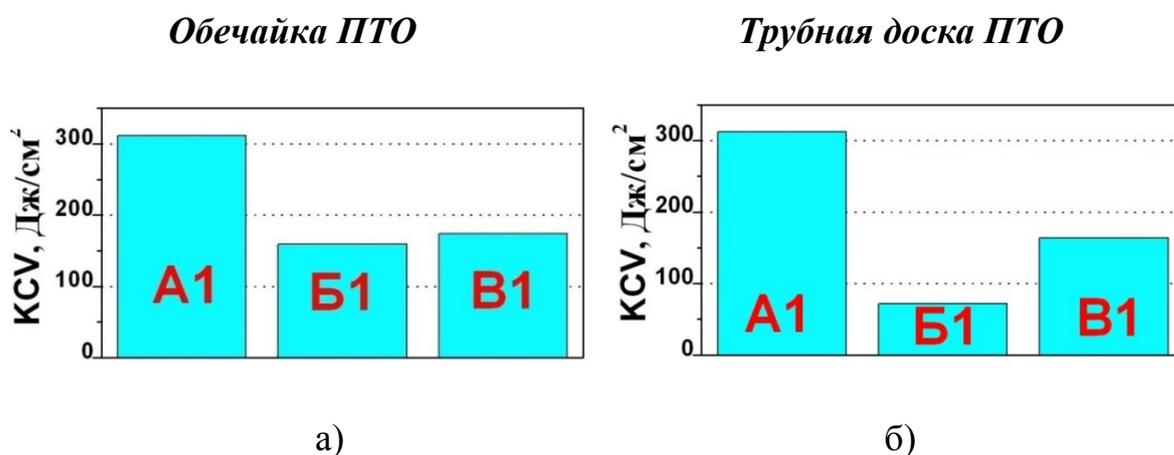
■, ▲ - металл обечайки и трубной доски соответственно.

Как видно из рисунка, старение приводит к снижению ударной вязкости во всем исследованном температурном диапазоне исследуемого металла. Как и в случае испытаний на растяжение, наиболее сильное влияние длительного термического воздействия отмечается для металла трубной доски, в котором выявлены наибольшие структурные изменения.

Считается, что снижение KCV в высокотемпературной области испытаний после теплового старения обусловлено увеличением концентрации мест зарождения пор за счет образования карбидов в теле зерна, а в низкотемпературной области разрушением по границам зерен, ослабленным выделением карбидов.

В результате исследований свойств материалов элементов теплообменного оборудования реактора БН-600 (обечайка и трубная доска) было установлено, что металл этих двух конструктивных элементов, при эксплуатации в идентичных условиях, старится по-разному.

Также принципиально различается изменение ударной вязкости металла обечайки и трубной доски ПТО после проведения достаривания (рис. 1.2 а) и б) и лабораторного старения (рис. 1.2 в) и г).



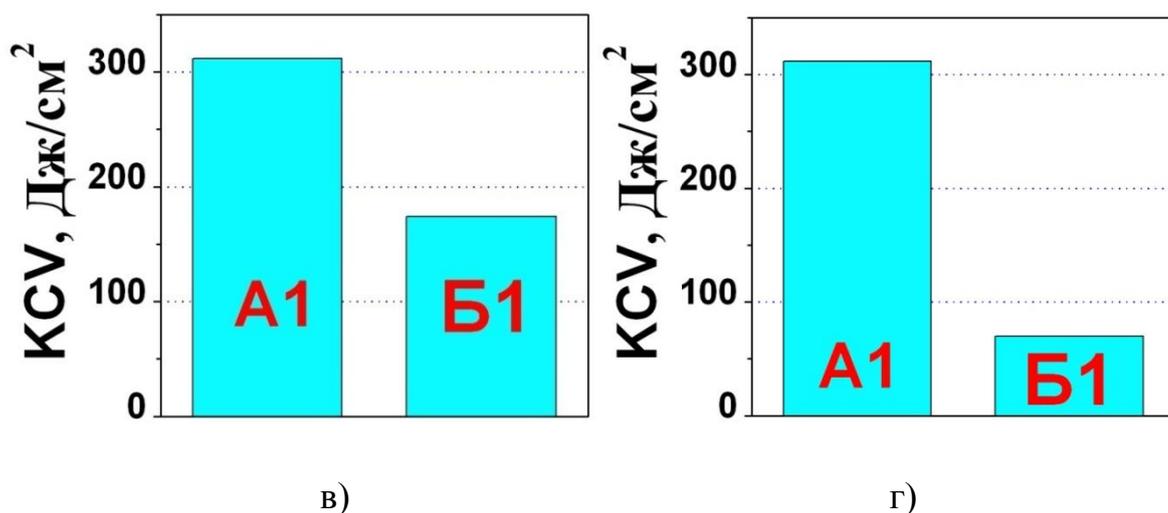


Рис.1.2. Изменение ударной вязкости металла обечайки ПТО (а, в) и трубной доски ПТО (б, г) после двухступенчатого (эксплуатация + достаривание) и одноступенчатого (аустенизация + лабораторное старение) теплового старения.

A1 – имитированное исходное состояние;

B1 – первая ступень старения (эксплуатация для а), б), лабораторное старение для в), г);

B1 – вторая ступень старения (ускоренное достаривание).

Установлено, что при достаривании не произошло ожидаемого снижения ударной вязкости: для металла обечайки ПТО (относительно низкая степень старения) значения практически не изменились (рис. 1.2-а), а для металла трубной доски ПТО (относительно высокая степень старения) полученные значения ударной вязкости выросли более чем в 2 раза (рис. 1.2-б). В то же время, эксперименты по одноступенчатому лабораторному старению подтвердили сделанное ранее заключение о различной степени старения этих материалов (рис. 1.2 в, г).

Тенденция к более сильному проявлению эффекта старения трубной доски сохранилась, несмотря на устранение «структурной памяти» после аустенизации. При этом, существенной разницы в размерах зерен сравниваемых материалов не выявлено, также как и в образующихся при старении типах вторичных фаз.

Химический состав металла исследуемых элементов практически идентичен (Таблица 1). При структурных исследованиях образцов в состоянии после лабораторного старения было установлено, что в металле обечайки наблюдается гораздо большее количество карбидов, выделившихся в теле зерна, по сравнению с трубной доской (Рис. 1.3). Это наводит на мысль о принципиально различном содержании неметаллических включений, являющихся стабилизирующей подложкой для роста карбидной фазы, в металле этих двух элементов.

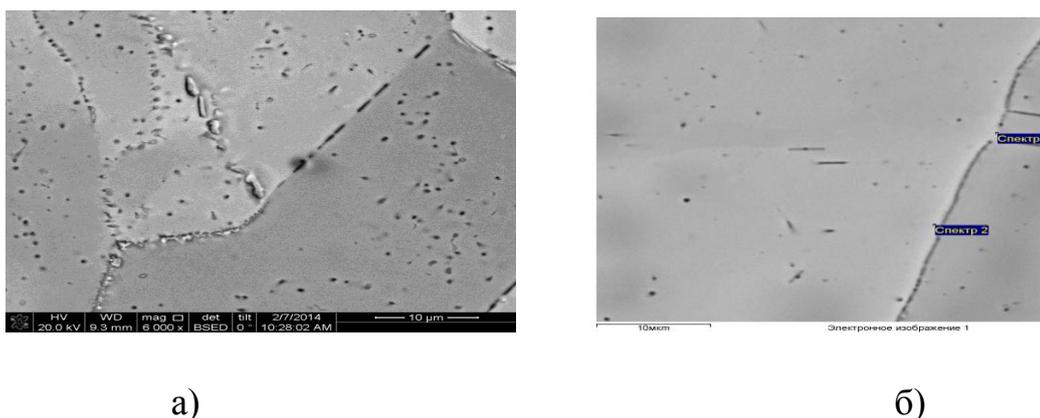


Рис. 1.3. Электронное изображение структуры металла а) обечайки и б) трубной доски после лабораторного старения (аустенизация + 6500 ч при 700°C.

Итак, экспериментальные данные исследований фрагментов, отработавших в составе реактора БН-600, и результаты лабораторного старения при повышенных температурах подтвердили, что основной структурной составляющей, образующейся в стали 10X18Н9 и влияющей на деградацию ее свойств в процессе старения, являются карбиды.

Ярко выраженный вязкий межзеренный характер фактур металла после длительной эксплуатации (Рис. 1.4), а также наблюдаемые микроструктуры шлифов с характерной локализацией карбидных частиц на границах (Рис. 1.5) свидетельствуют о том, что карбиды формируются и растут преимущественно на границах (межзеренных и межфазных), что, несомненно, связано со стабилизацией зародышей карбидной фазы на дефектных участках и малой скоростью реакции. Таким образом, реакционный фронт карбидообразования сосредоточен на границах.

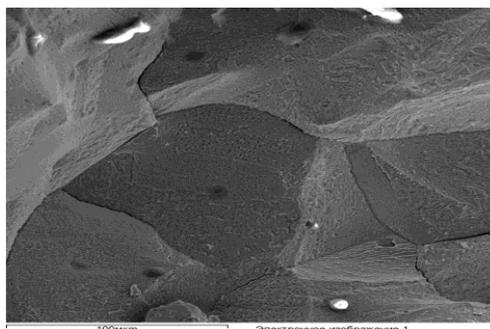


Рис. 1.4. Поверхность разрушения после испытаний на ударную вязкость образца металла трубной доски после эксплуатационного старения. Изображение в режиме вторичных электронов.

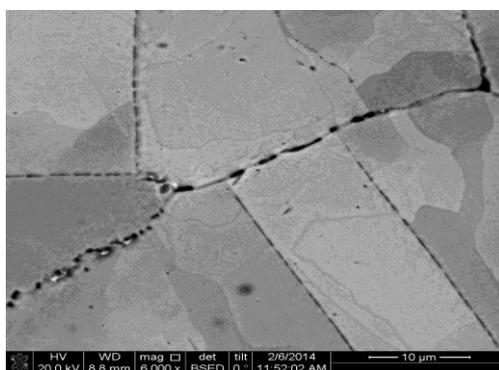


Рис. 1.5. Изображение поверхности нетравленого шлифа образца металла трубной доски после эксплуатационного старения в режиме обратно отраженных электронов (Z-контраст).

Следует отметить, что существенное различие в деградации материалов трубной доски и обечайки после эксплуатационного старения в составе реактора БН-600 повторяется и после проведения дополнительной аустенизации и теплового старения в лабораторных условиях при температуре 700 °С (Рис. 1.6).

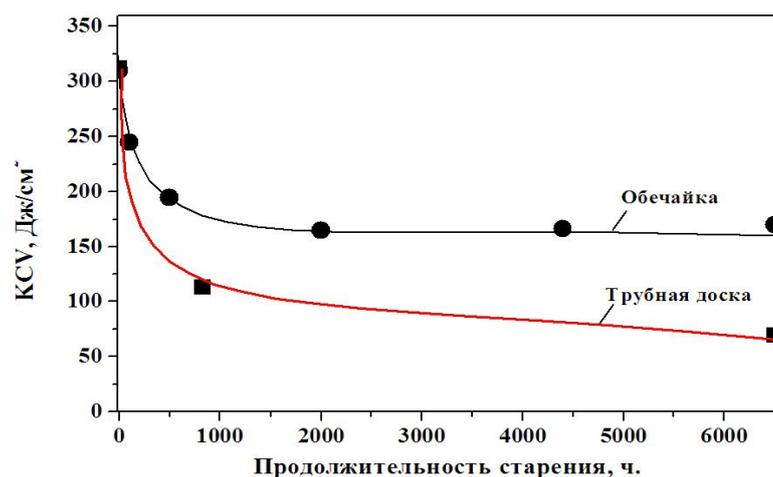


Рис. 1.6. Изменение ударной вязкости металла обечайки и трубной доски после лабораторного старения (аустенизация + 6500 ч при 700°C)

При анализе всех вышеизложенных наблюдений появилось предположение, что за счет образования карбидов (являющихся неотъемлемой частью процесса теплового старения аустенитной стали) именно в теле зерна (предположительно на неметаллических включениях, являющихся стабилизирующей подложкой для роста карбидной фазы), снижается количество карбидов, образующихся на межзеренных границах, из-за которых в дальнейшем и происходит преимущественное разрушение материала по межзеренному механизму. Для проверки этой гипотезы проведены детальные исследования неметаллических включений в образцах металла обечайки и трубной доски, что позволило подтвердить выдвинутую гипотезу.

Количественные представительные определения объемной доли и распределения по размерам НВ, выполненные методом автоматизированного поиска и анализа частиц программно-аналитическим комплексом Feature на базе растрового электронного микроскопа Vega II и рентгеновского спектрометра INCA X-Max-50, показали, что в более теплоустойчивой стали объемная доля НВ практически на порядок больше, причем преобладают НВ субмикронного размера. При расчете соотношения площадей межфазных и межзеренных границ в обоих исследуемых образцах установлено, что эта величина составляет 17 % для более теплоустойчивой стали, а в стали, более склонной к тепловому старению – 1

%.

Повышение устойчивости к тепловому старению при увеличении содержания НВ, являющихся стабилизирующей подложкой для роста карбидной фазы, связано с тем, что при образовании карбидов на межфазных границах в теле зерна снижается количество карбидов, образующихся на границах кристаллитов и приводящих к межзеренному разрушению. Для повышения устойчивости аустенитных сталей к тепловому старению может быть рекомендована корректировка технологии процесса выплавки, направленная на увеличение содержания субмикронных НВ.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Объекты, (предмет) и методы исследования

Исследования проведены на металле конструктивных элементов теплообменного оборудования реакторной установки на быстрых нейтронах РУ БН-600 - обечайки и трубной доски из стали 10X18H9.

Поскольку основной целью исследования является прогнозирование состояния материала к концу срока эксплуатации проектируемых в настоящее время реакторов (45 и 60 лет), для моделирования теплового старения использовали два подхода:

1-й – двухступенчатое тепловое старение – эксплуатационное старение при рабочих температурах, затем ускоренное старение при повышенной температуре (700 °С) в течение 100÷2000 часов (достаривание);

2-й – одноступенчатое лабораторное тепловое старение при температуре 700 °С в течение 100÷6500 часов.

2-й подход использован для моделирования процессов теплового старения металла в состоянии поставки. Для этого металл после эксплуатационного старения подвергали аустенизирующему отжигу при температуре 1050 °С в течение 0.5 часа, имитирующему исходное состояние (чтобы растворить избыточные фазы, выделившиеся в процессе эксплуатации). Затем проводили ускоренное лабораторное старение при температуре 700 °С.

Химический состав исследуемого металла приведен в Таблице 1.

Таблица 1

Химический состав металла исследуемых фрагментов РУ БН-600

Материал	Наименование фрагмента								
	C	Cr	Ni	Mn	Si	S	P	Ti	
	0,08	17,7	9,5	1,48	0,56	0,007	0,016	0,09	Обечайка
	0,09	17,8	8,9	1,36	0,63	0,008	0,010	0,05	Трубная доска

В настоящее время не существует нормативных документов, регламентирующих расчеты и прогнозирование влияния длительных тепловых выдержек на комплекс механических свойств материалов. Естественно, что

оценка деградации механических свойств для столь длительных сроков эксплуатации возможна лишь путем моделирования процессов теплового старения за счет ускоренного старения материалов при температурах, превышающих рабочие, и использования температурно-временного параметра, в частности параметра Холломона  $P$ , объединяющего температуру и время в одну переменную.

При этом относительное снижение ударной вязкости, пластичности и трещиностойкости в результате термического старения может быть представлено как функция  $P = T \cdot (5,15 + \lg \tau)$  в виде (1.1) - (1.3)

$$\frac{KCV^{\text{стар}}}{KCV^{\text{исх}}} = \begin{cases} 1, & \text{если } P \leq P_{\text{th}} \\ f^{KCV}(P), & \text{если } P \geq P_{\text{th}} \end{cases} \quad (1.1)$$

$$\frac{\varepsilon_f^{\text{стар}}}{\varepsilon_f^{\text{исх}}} = \begin{cases} 1, & \text{если } P \leq P_{\text{th}} \\ f(P), & \text{если } P \geq P_{\text{th}} \end{cases}, \quad (1.2)$$

$$\frac{J_C^{\text{стар}}}{J_C^{\text{исх}}} = \begin{cases} 1, & \text{если } P \leq P_{\text{th}} \\ f(P), & \text{если } P \geq P_{\text{th}} \end{cases} \quad (1.3)$$

где  $KCV^{\text{стар}}$ ,  $KCV^{\text{исх}}$  и  $\varepsilon_f^{\text{стар}}$ ,  $\varepsilon_f^{\text{исх}}$ ,  $J_C^{\text{стар}}$ ,  $J_C^{\text{исх}}$  - ударная вязкость, критическая деформация и трещиностойкость металла в состаренном и исходном состояниях, соответственно; значение  $\varepsilon_f$  рассчитывается по уравнению  $\varepsilon_f = -\ln(1-\psi)$ ; параметр  $P_{\text{th}}$  определяет пороговое значение параметра Холломона, ниже которого какие-либо структурные изменения в металле в процессе старения не происходят. Для оценки параметра  $P_{\text{th}}$  принято такое состояние стали, при котором структурные изменения за счет теплового старения устраняются. Это состояние отвечает состоянию металла после аустенизации по режиму:  $T=1050$  °C,  $\tau=0,5$  час. Введя эти значения температуры и времени в уравнение  $P = T \cdot (5,15 + \lg \tau)$ , получим  $P_{\text{th}} = 6415$ . Функция влияния старения  $f^{KCV}(P)$  задается экспоненциальной зависимостью, а функция  $f(P)$  линейной зависимостью.

Расчет режимов и параметров при двухступенчатой тепловой выдержке (эксплуатация в БН-600 + лабораторное достаривание ( $T=700^{\circ}\text{C}$ )) более сложный, так как используются разные температуры старения. Для определения продолжительности достаривания ( $T=700^{\circ}\text{C}$ ) материала рассчитывается:

- остаточное время эксплуатации до 60 лет, ч-  $\tau_{\text{ост.}} = 480000 - \tau_{\text{эксп.}}$  ;
- параметр остаточной эксплуатации при  $550^{\circ}\text{C}$  до 60 лет -  $P_{550 \text{ ост.}} (\tau_{\text{ост.}})$ ;

продолжительность достаривания при  $700^{\circ}\text{C}$  при условии  $P_{\text{ост.}} = P_{700}$

Термическое старение заготовок в лабораторных условиях проводилось в лабораторных печах марки СНОЛ-1.6.2.5.1/11-42. Контроль температуры в печи проводился с помощью термопары типа ХА, расположенной в центре загрузки. Информация от термопары поступала на измеритель-регистратор "Термодат-17", с помощью которого поддерживалась температура в печи с точностью  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

## Методы исследования

Оценку структурных превращений в состаренных материалах проводили на основании металлографических, фрактографических и электронно-микроскопических исследований.

Металлографический анализ проводили при различных увеличениях с использованием микроскопа "AxioObserver" (Zeiss), оснащенного цифровой видеокамерой и системой ввода изображений на травленных электролитическим методом (в 10 % щавелевой кислоте) шлифах. Шлифы для анализа изготавливались и подготавливались в соответствии с РД 5.9555-74 с использованием комплексной лаборатории пробоподготовки фирмы АТМ.

Идентификация выделений по химическому составу выполнялась с использованием микрорентгеноспектрального анализа шлифов и поверхностей разрушения обломков испытанных образцов (EDS-анализ), а также по данным, полученным с использованием автоматизированного анализа дифракционных картин обратного рассеяния электронов (EBSD-анализ).

EDS-анализ и исследование изломов образцов исследуемого металла выполнялись на базе растрового электронного микроскопа Tescan Vega II с

использованием рентгеновского энергодисперсионного спектрометра Inca X-max-50. EBSD-анализ проводился с использованием растрового двулучевого электронно-ионного микроскопа Quanta 200 3D FEG G2 30, который позволяет на базе полученных первичных данных кристаллографического характера производить локальную фазовую идентификацию и построение карт распределения различных фаз на участках общей площадью до 100 000 мкм<sup>2</sup> с локальностью идентификации фаз до 100-200 нм.

Для испытаний на растяжение применялись стандартные цилиндрические пятикратные образцы с диаметром рабочей части 3 мм. Испытания на растяжение выполняли при 20 и 550 °С на испытательной машине «Zwick/Roell», скорость деформации составляла около  $1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Для оценки вязкости разрушения (трещиностойкости) использовались результаты испытаний на ударную вязкость и непосредственно на статическую трещиностойкость. Для испытаний на ударный изгиб изготавливались стандартные образцы типа Шарпи (10x10x55 мм). Испытания на ударный изгиб проводили при температуре 20 °С на маятниковом копре (маятниковый копер SCHENCK Trebel RPSW 150/300) в соответствии с ГОСТ 9454-78.

Количественные определения объемной доли и распределения по размерам НВ, выполнены методом автоматизированного поиска и анализа частиц программно аналитическим комплексом Feature на базе растрового электронного микроскопа Vega II и рентгеновского спектрометра INCA X-Max-50 на участках металлографических шлифов площадью не менее 10 мм<sup>2</sup>. Данная методика также адаптирована к исследованиям НВ в сталях типа 10X18Н9 при увеличении 10000 крат.

Используя растровый электронный микроскоп, оснащенный приставкой для рентгеноспектрального микроанализа, можно проводить достаточно информативное исследование неметаллических включений, содержащихся в стали. Благодаря возможности автоматизированного поиска и анализа частиц, заключающегося в том, что интересующая нас область разбивается на множество полей, когда каждое из них сканируется отдельно при больших увеличениях,

можно оценить даже самые мелкие включения и определить их природу. А затем, после окончания сканирования, по собранной базе данных всех присутствующих в образце частиц, можно судить обо всей области исследования и материале в целом.

### **Исследование НВ методом автоматизированного поиска и анализа частиц**

При небольших увеличениях микроскопа невозможно выявить достаточно мелкие включения. Если исследовать каждое включение вручную, то, на то, чтобы обработать интересующее исследователя поле, будет уходить слишком много времени, этот процесс слишком трудоемок, и, кроме того, существует большая вероятность пропустить большое количество включений. На помощь приходит возможность автоматизированного поиска и анализа частиц, при котором с помощью компьютерного управления электронным зондом сначала выбирается интересующее его поле на поверхности объекта, а затем программа автоматически разбивает его на несколько сотен мелких полей, каждое из которых анализируется последовательно при больших увеличениях, что позволяет захватить даже очень мелкие включения (порядка 0,5 - 1 мкм). Далее происходит накопление информации, полученной с каждого отдельного поля, и исследователю предстоит только проанализировать этот объем информации.

В комплект программного обеспечения системы растрового электронного микроскопа Vega II входит модуль INCA Feature, обеспечивающий реализацию этого алгоритма, выявление неметаллических включений на получаемых изображениях (участков, отличающихся по уровню контраста), морфологический и элементный анализ обнаруженных неметаллических включений (НВ). Результаты определения морфологии и состава неметаллических включений на участке образца площадью до нескольких десятков мм<sup>2</sup> накапливаются в базе данных, и проанализированные частицы могут быть расклассифицированы как по составу, так и по морфологическим признакам.

Алгоритм автоматизированного анализа на представительном участке исследуемого образца представлен на рисунке 2.1. Выбранный исследователем

представительный участок разбивается на большое количество полей анализа заданного размера. Каждое поле сканируется при большом увеличении (1000 крат), позволяющем детализировать особенности исследуемого объекта. По заданному уровню контраста изображения на отсканированном поле выявляются участки анализа (неметаллические включения). Производится накопление рентгеновского спектра только на выявленных включениях, определяются состав и морфологические характеристики каждого выявленного включения.

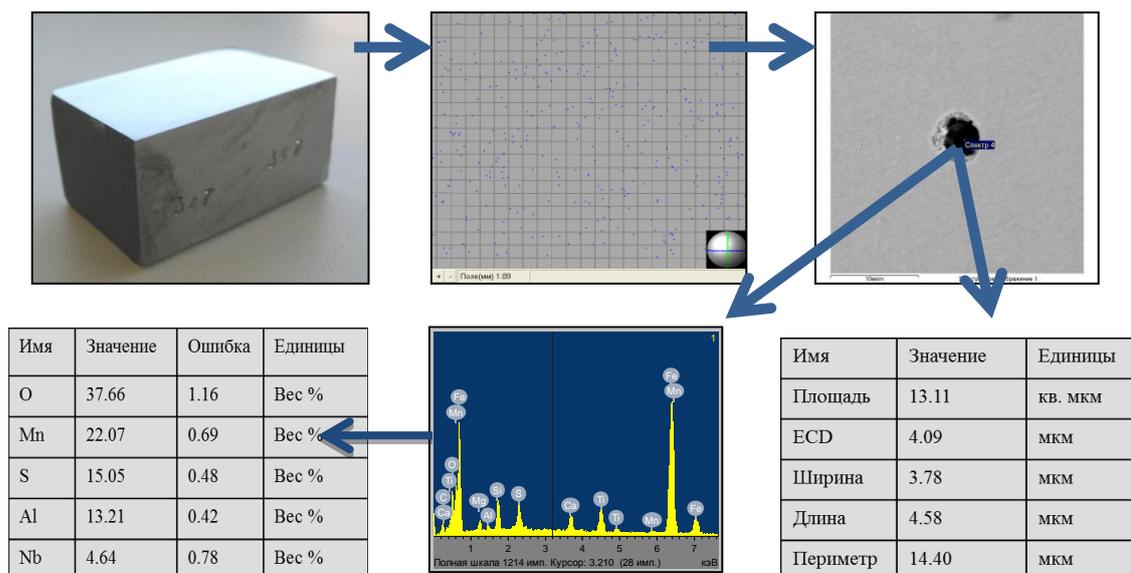


Рис.2.1. Алгоритм организации автоматизированного анализа неметаллических включений на представительном участке образца

Изображение каждого сканированного поля, контур каждой обнаруженной частицы и соответствующий ей рентгеновский спектр сохраняется в создаваемом программой файле базы данных, что позволяет в дальнейшем менять параметры обработки спектральной информации для достоверной классификации частиц. Сохранение информации в таком виде позволяет проводить более тонкую настройку количественного анализа, а в последующем отладить настройки критериев для разделения частиц на классы, не теряя накопленной информации.

В результате создается база данных частиц, в которой находится информация:

- о номере поля, в котором она была найдена,
- электронное изображение этого поля,

- химический состав частицы,
- ее рентгеновский спектр,
- морфологические признаки (длина, ширина, площадь, приведенный диаметр и т.д.);
- координаты частицы на столике образцов, что дает возможность повторно позиционировать частицу, для более подробного изучения.

На рисунке 2.2 представлено окно программы, позволяющее получить исчерпывающую информацию о каждой частице, занесенной в базу данных. База данных может содержать информацию о большом количестве (до нескольких десятков тысяч) НВ.

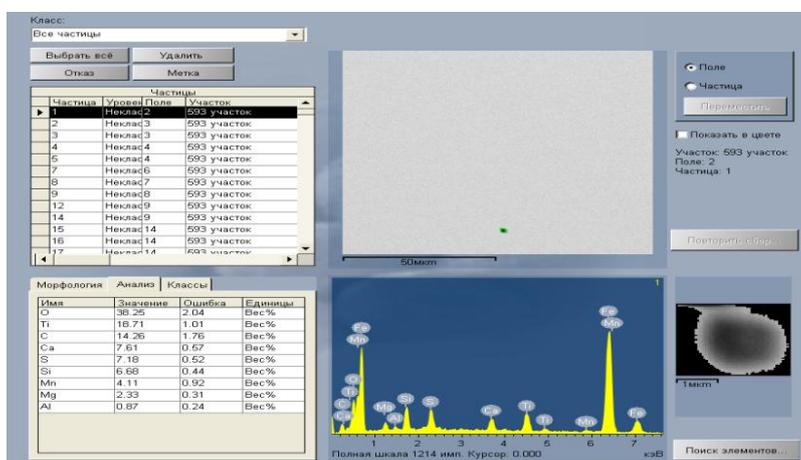


Рис. 2.2. Программное окно, позволяющее получить информацию о каждой частице, внесенной в базу данных

После получения такой подробной информации о каждом включении, содержащемся в материале, появляется возможность делать выводы о характере распределения и природе включений в образце (источнике их образования). И, далее, вполне обоснованно говорить о возможных вариантах изменения процесса производства исследуемого металла, для уменьшения содержания обнаруженных включений, с целью улучшения механических свойств материала. Помимо этого, такая информация позволяет предсказать поведение материала в зависимости от условий его эксплуатации, что также немаловажно для исследователя.

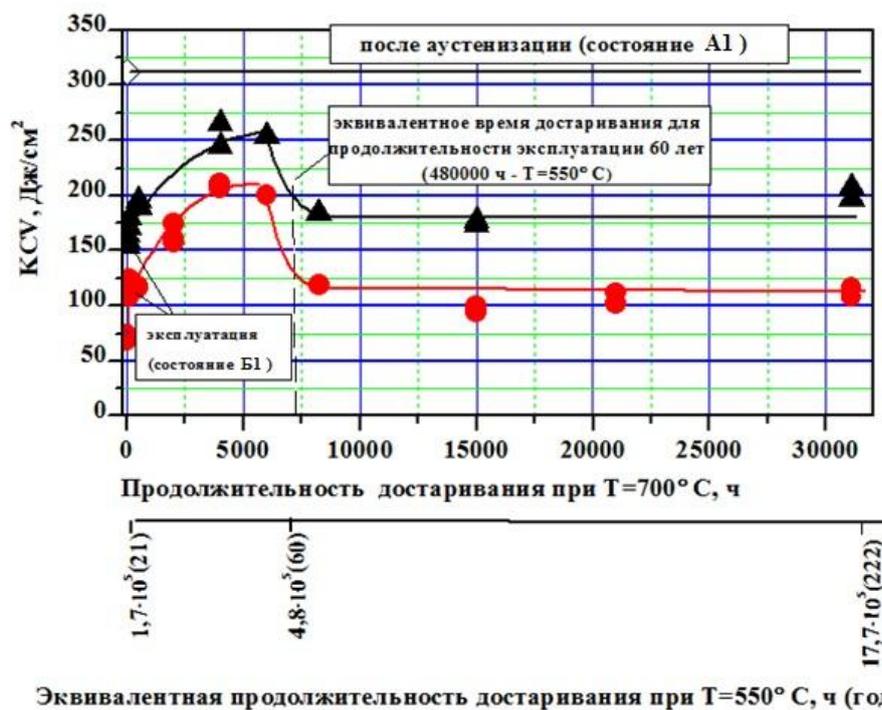
## **Результаты и их обсуждение.**

### **1. Исследование кратковременных механических свойств и ударной вязкости.**

На рисунке 3.1.1 показана ударная вязкость материала трубной доски и обечайки ПТО БН-600 в трех состояниях: после аустенизации (состояние А1), после эксплуатации (состояние Б1), и после достаривания при  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  (состояние В1).

Из сравнения свойств материала в состоянии А1 и Б1 видно, что эксплуатационное старение в 2-4 раза снижает уровень ударной вязкости. Достаривание приводит к немотонному изменению ударной вязкости во времени. На начальной стадии достаривания происходит частичное восстановление ударной вязкости с максимумом в интервале 4000÷6000 часов. Затем значения снижаются, но не опускаются ниже уровня характерного для металла после эксплуатации (до проведения достаривания), т.е. длительное эксплуатационное старение стали 10X18Н9 моделируется неконсервативно посредством ускоренного достаривания.

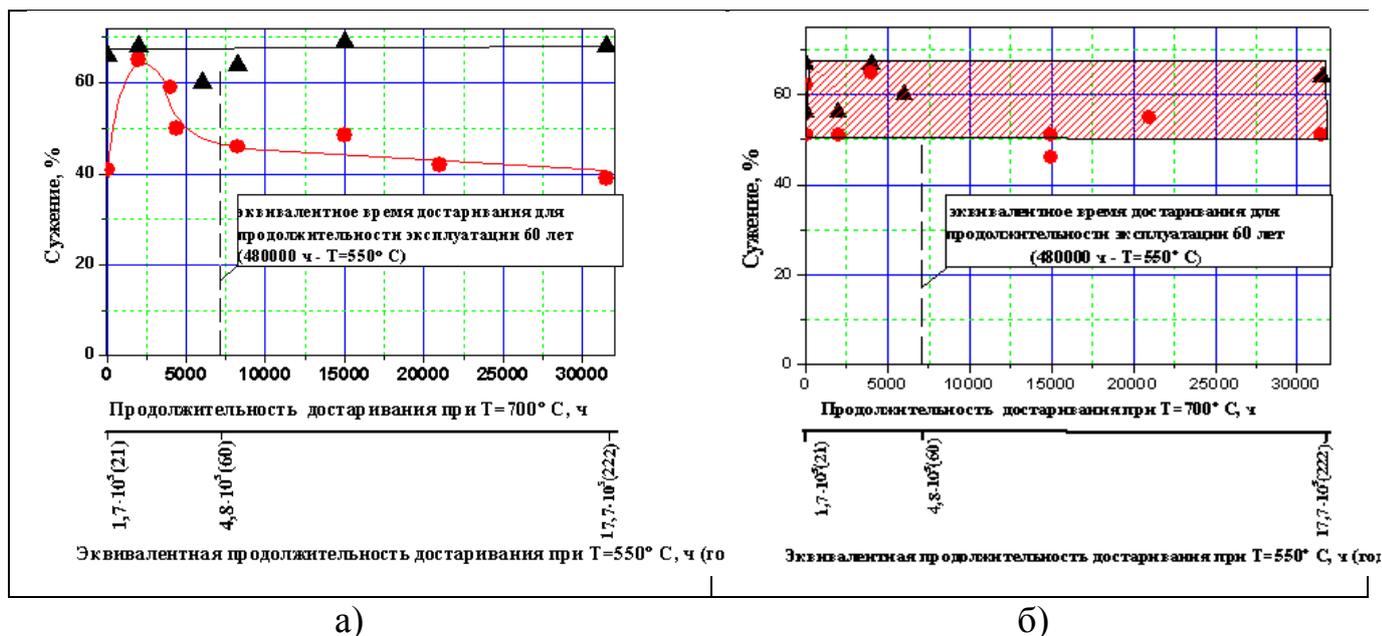
Такая тенденция сохраняется как на временной базе эквивалентной 60 годам эксплуатации, так и при более продолжительной выдержке. При этом на всем временном интервале уровни ударной вязкости металла трубной доски и обечайки различаются, что согласуется с результатами исследования материалов после эксплуатации в состоянии Б1. В то же время эта разница отсутствует в имитированном исходном состоянии - после аустенизации (состояние А1).



● - трубная доска ПТО; ▲ - обечайка ПТО (состояние B1)

Рис. 3.1.1. Изменение ударной вязкости стали марки 10X18Н9 отработавших фрагментов БН-600 после дотаривания (T=700 °C); T<sub>исп.</sub>=20 °C

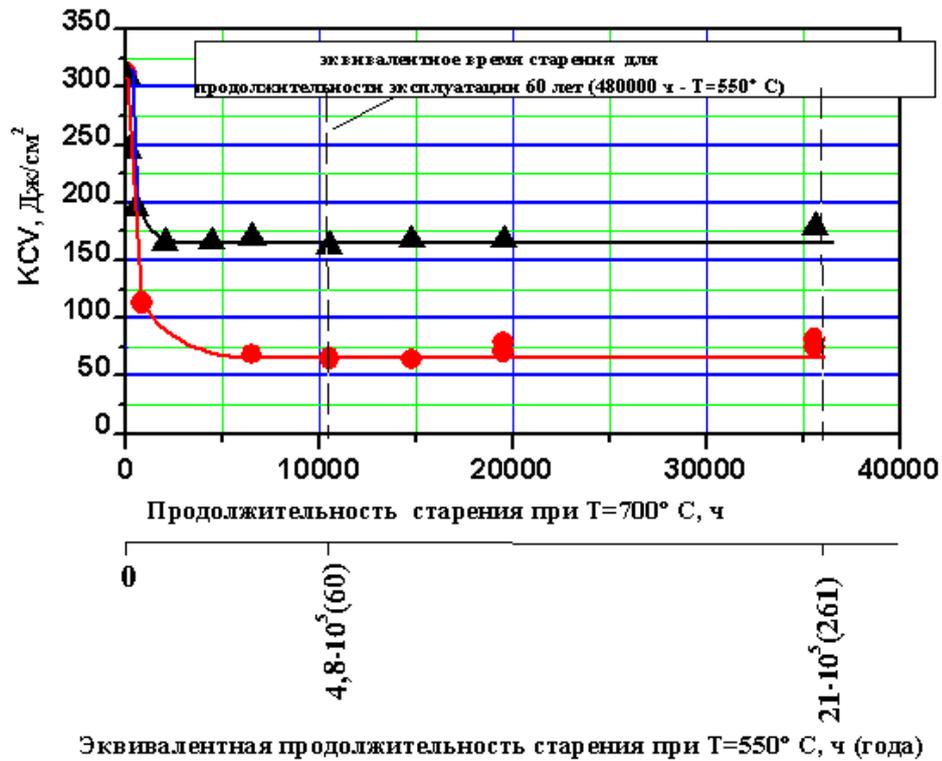
Для металла трубной доски результаты исследования пластичности при комнатной температуре согласуются с тенденцией изменения ударной вязкости (рис. 3.1.2, а). В то же время пластичность для обечайки при комнатной температуре испытаний не меняется. Отсутствие влияния дотаривания на пластичность наблюдается также для обоих материалов при T<sub>исп.</sub>= 550 °C (рис. 3.1.2, б).



● - трубная доска ПТО; ▲ - обечайка ПТО (состояние В1)

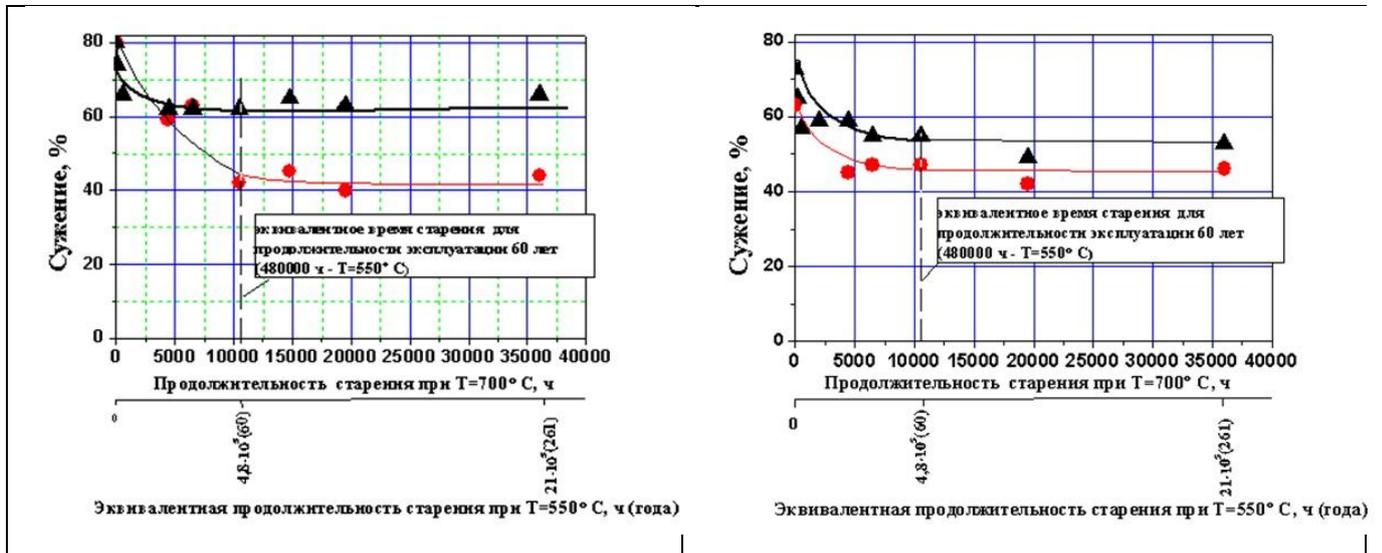
Рис. 3.1.2. Изменение пластичности стали марки 10X18N9 отработавших фрагментов БН-600 после достаривания ( $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ );  $T_{\text{исп.}}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а),  $T_{\text{исп.}}=550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (б)

При одноступенчатой лабораторной тепловой выдержке ( $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) обоих материалов в состоянии А1 резкое снижение ударной вязкости происходит на временной базе до 2000 ч, а при большем времени старения ударная вязкость изменяется незначительно (рис. 3.1.3). При этом также как и при достаривании, эта характеристика не опускается ниже уровня ударной вязкости металла после эксплуатации. Такая тенденция сохраняется как на временной базе эквивалентной 60 годам, так и при более продолжительной выдержке (более 30000 ч.). Характерного для 304 стали (зарубежного аналога исследуемой стали) явно выраженного перелома кривой при выдержке  $\sim 10000$  часов, связанного с образованием  $\sigma$ -фазы не наблюдается. Подтверждается и различная склонность к тепловому старению на начальном участке исследованных материалов трубной доски и обечайки.



●- трубная доска ПТО; ▲-обечайка ПТО

Рис. 3.1.3. Изменение ударной вязкости стали марки 10X18N9 отработавших фрагментов БН-600 после аустенизации и старения (T=700 °C); T<sub>исп.</sub>=20 °C



а)

б)

●- трубная доска ПТО; ▲-обечайка ПТО

Рис. 3.1.4. Изменение пластичности стали марки 10X18N9 отработавших фрагментов РУ БН-600 после аустенизации и старения (T=700 °C); T<sub>исп.</sub>=20 °C (а), T<sub>исп.</sub>=550 °C (б)

Результаты исследований пластичности (рис. 3.1.4) показывают, что тенденции, выявленные в процессе ударных испытаний состаренных материалов, сохраняются.

## 2. Фрактографические исследования

При исследовании поверхности разрушения образцов после испытаний на ударную вязкость металла трубной доски ПТО после эксплуатационного старения обнаружено большое количество плоских фасеток без видимых следов пластической деформации размером до 200 мкм (рис. 3.2.1). На ряде подобных фасеток наблюдаются выходы кристаллографических плоскостей скольжения, предположительно семейства с миллеровскими индексами (111).

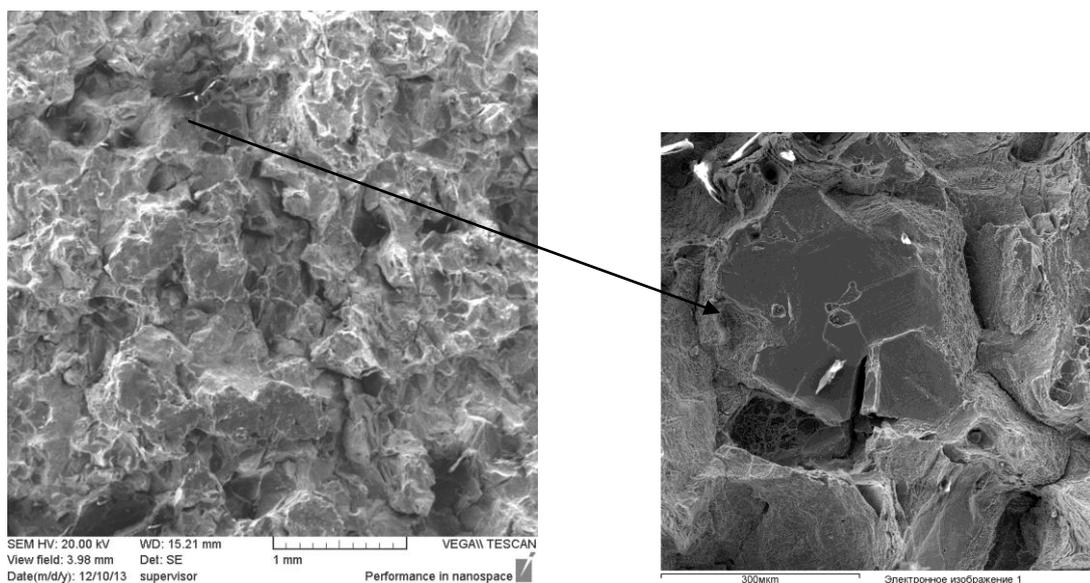


Рис. 3.2.1. Поверхность разрушения после испытаний на ударную вязкость металла трубной доски ПТО после эксплуатационного старения.

В целом, механизм разрушения может быть охарактеризован как вязкий межзеренный, в то же время, плоские фасетки имеют признаки разрушения по механизму микроскола, что совершенно не характерно для металлов аустенитного класса. При значительно большем увеличении было установлено, что поверхность плоских фасеток покрыта тонким плотным слоем чешуйчатых выделений (рис. 3.2.2).

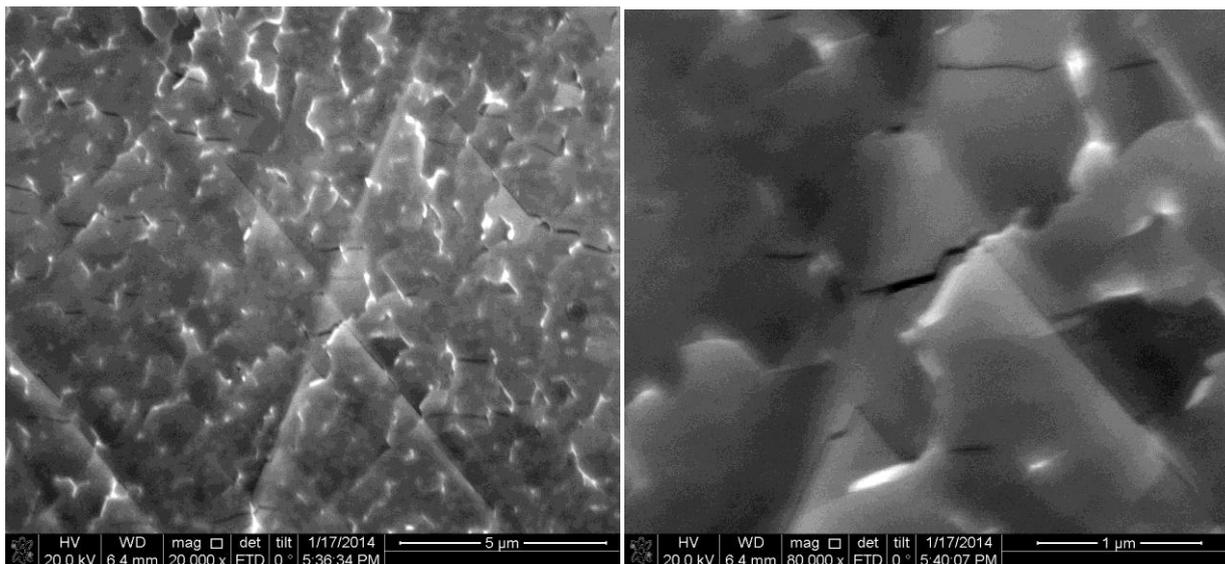


Рис. 3.2.2. Чешуйчатые выделения на поверхности плоских фасеток, обнаруженных после испытаний на ударную вязкость металла трубной доски ПТО после эксплуатационного старения.

На поверхности разрушения после испытаний на ударную вязкость металла обечайки ПТО после эксплуатационного старения обнаружено незначительное количество плоских фасеток, однако на них присутствует заметный рельеф, возникший в результате пластической деформации, и, в целом, механизм разрушения может быть охарактеризован как вязкий межзеренный (рис. 3.2.3).

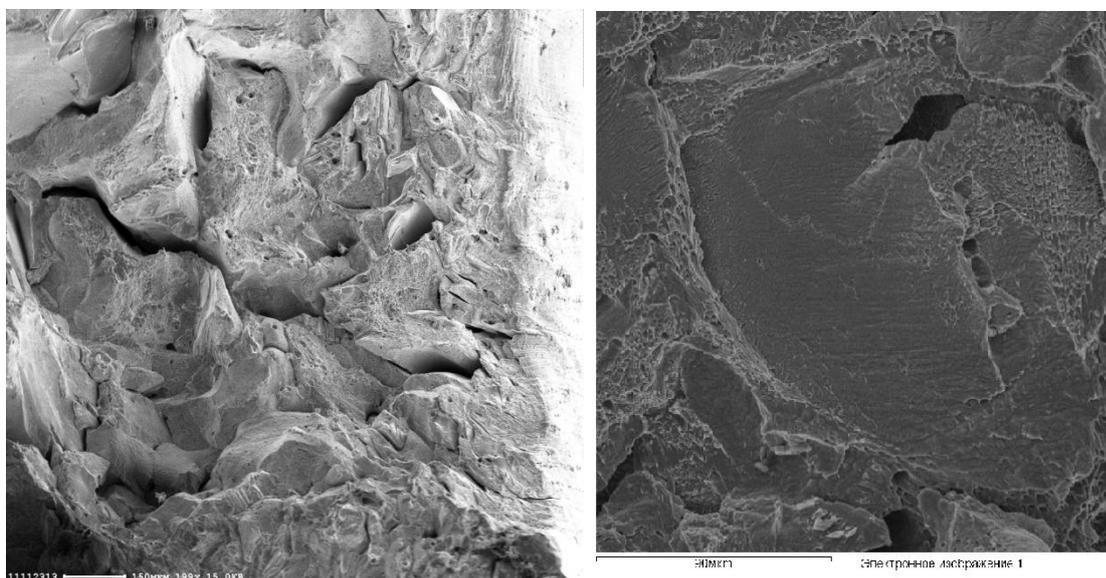


Рис. 3.2.3. Поверхность разрушения после испытаний на ударную вязкость металла обечайки ПТО после эксплуатационного старения.

При исследовании поверхностей плоских фасеток с большим увеличением на них также обнаружены чешуйчатые выделения, однако, они не образуют сплошного слоя, в связи с чем, на поверхности отрыва при ударном нагружении наблюдаются признаки пластической деформации (рис. 3.2.4).

После проведения одноступенчатого лабораторного старения морфология поверхности разрушения после ударных испытаний, в целом, аналогична наблюдаемой после эксплуатационного старения.

При двухступенчатом старении (достаривании) на поверхности разрушения после ударного нагружения образца трубной доски ПТО количество плоских фасеток существенно уменьшается, на их поверхности наблюдаются следы пластической деформации. При значительном увеличении на поверхности фасеток наблюдаются чешуйчатые выделения, не образующие сплошного слоя (рис. 3.2.5). Морфология поверхности становится подобна наблюдаемой для образца обечайки ПТО после эксплуатационного старения.

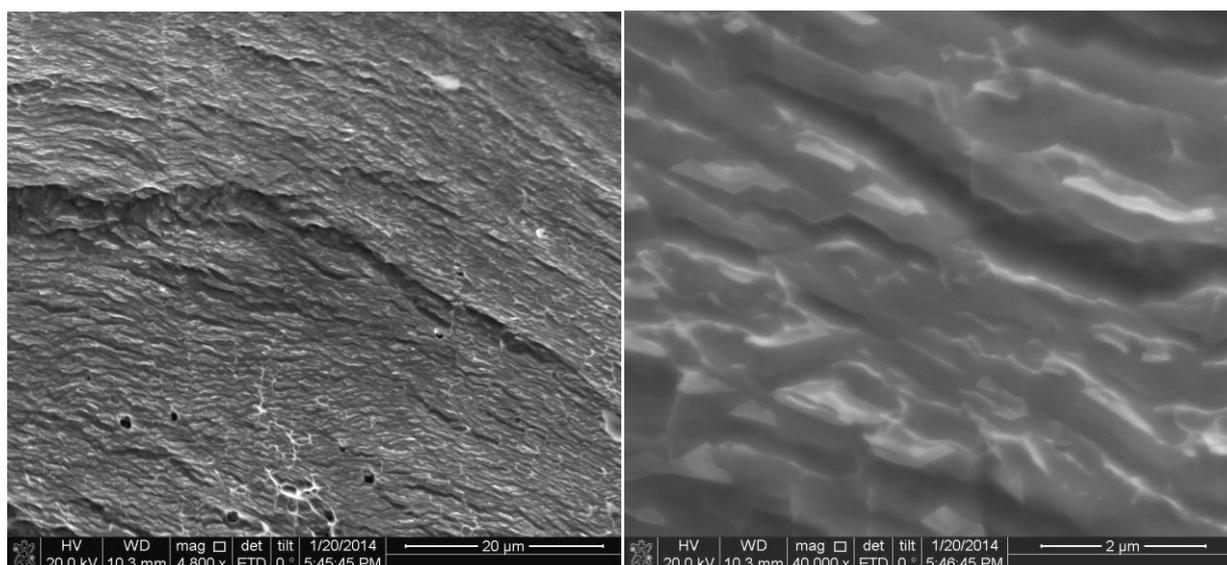


Рис. 3.2.4. Чешуйчатые выделения на поверхности плоских фасеток, обнаруженных после испытаний на ударную вязкость металла обечайки ПТО после эксплуатационного старения.

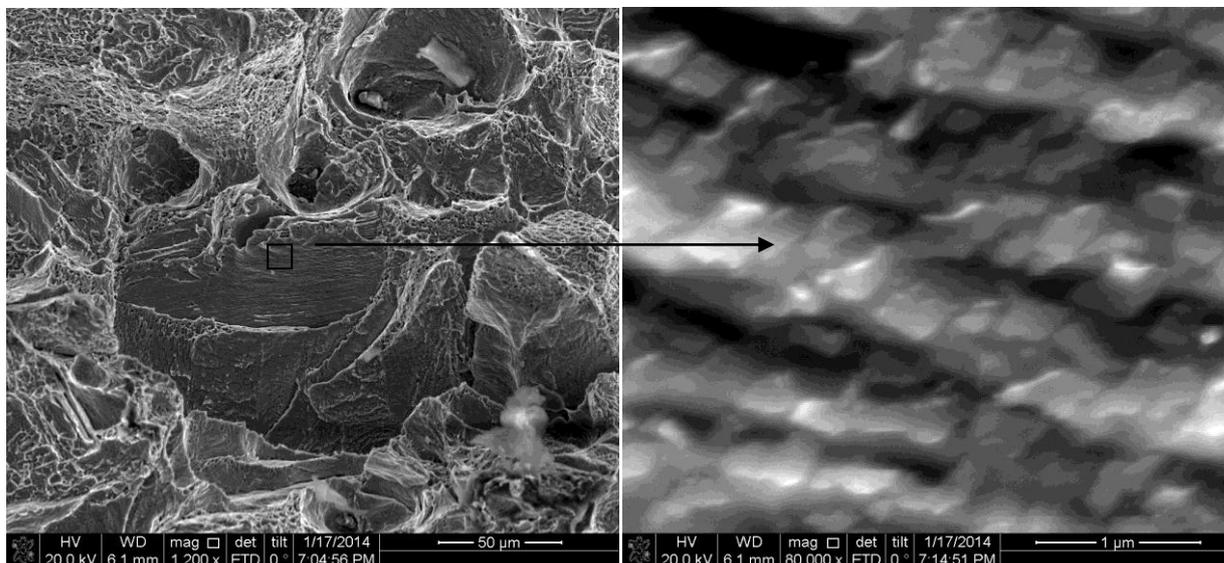


Рис. 3.2.5. Поверхность разрушения после испытаний на ударную вязкость металла трубной доски ПТО после двухступенчатого старения (достаривания).

Сопоставление особенностей морфологии изломов ударных образцов с полученными значениями ударной вязкости позволяет заключить, что разрушение металла обечайки ПТО после эксплуатационного и лабораторного старения происходит, в основном, по механизму вязкого межзеренного разрушения. В то время как, для металла трубной доски ПТО в этих же состояниях наряду с преобладающим вязким межзеренным разрушением заметная доля поверхности разрушения формируется по механизму межфазного отрыва при отсутствии пластической деформации, что приводит к снижению вязкости разрушения и обуславливает повышенную склонность этого материала к тепловому старению. Плоские поверхности межфазного отрыва образуются при наличии на них сплошного слоя чешуйчатых выделений. Достаривание при повышенной температуре приводит к частичному растворению выделений и повышению ударной вязкости металла трубной доски ПТО.

### 3. Исследования микроструктуры

Наличие на поверхности изломов металла трубной доски ПТО достаточно больших плоских фасеток, сформированных по механизму межфазного отрыва, покрытых сплошным слоем чешуйчатых выделений, по-видимому, связано с образованием в процессе теплового старения избыточных фаз на двойниковых границах, характерных для аустенитных материалов.

На рис. 3.3.1 представлены изображения микроструктуры материалов обечайки и трубной доски ПТО после различных стадий теплового старения. Изображения подготовленных нетравленных шлифов получены с помощью растрового электронного микроскопа в режиме обратно отраженных электронов. При этом контраст изображения определяется двумя факторами:

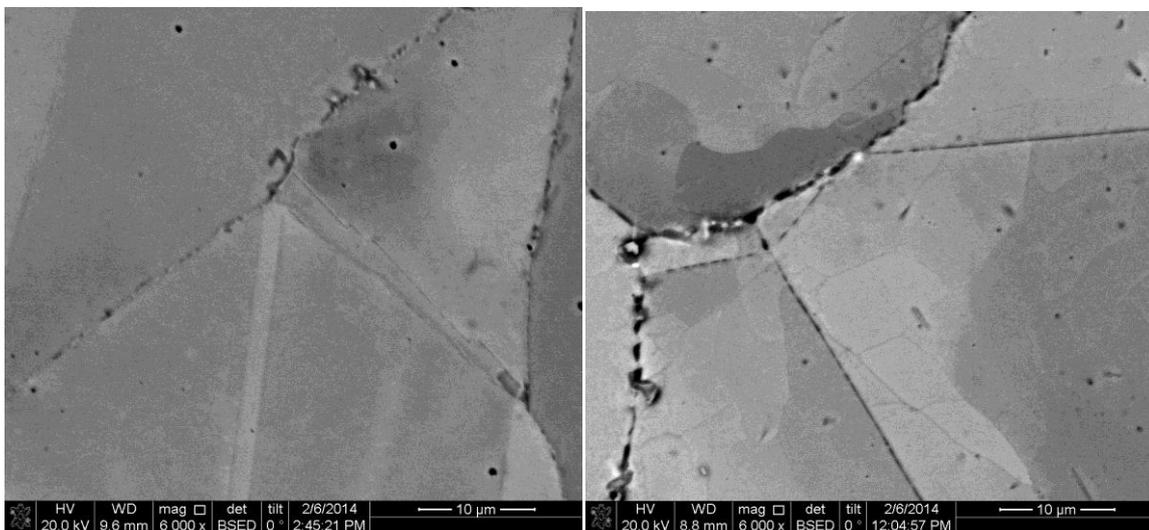
- средним атомным номером участка изображения, что позволяет отчетливо наблюдать выделения по границам зерен, имеющие более низкий средний атомный номер;

- кристаллографической ориентировкой участка изображения, что позволяет наблюдать микроструктуру исследуемого объекта, не внося артефактов, связанных с травлением шлифа для выявления структуры.

Параллельно проведенный рентгеноспектральный микроанализ выделений на большеугловых и двойниковых границах позволил идентифицировать их как карбиды хрома.

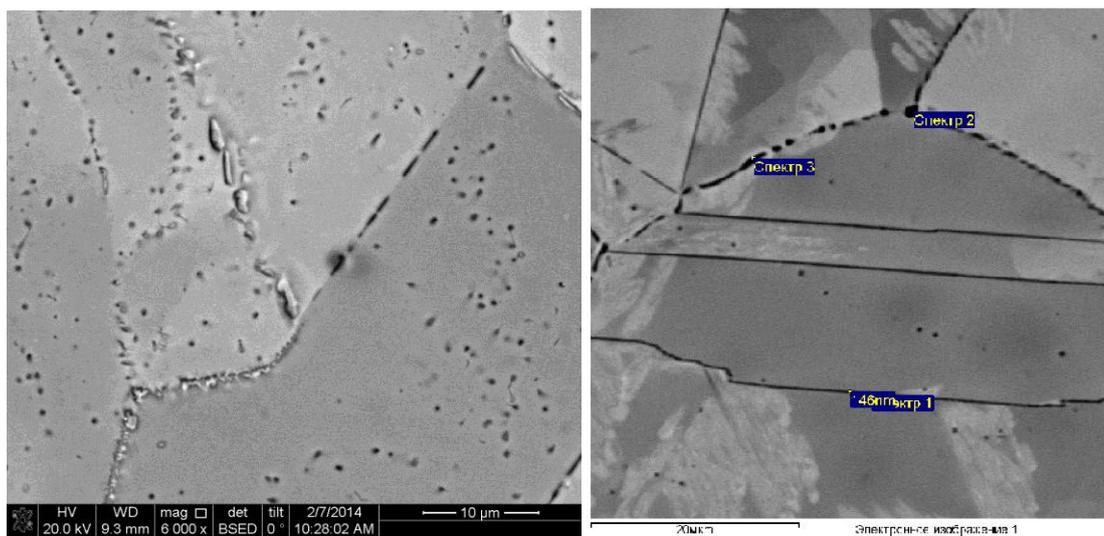
Анализ наблюдаемых изображений показывает, что после эксплуатационного старения в металле обечайки ПТО глобулярные и пластинчатые карбиды хрома присутствуют на большеугловых границах зерен, незначительное количество глобулярных карбидов хрома наблюдается в теле зерна, заполненность двойниковых границ пластинчатыми карбидами хрома крайне мала. В металле трубной доски ПТО также наблюдаются глобулярные и пластинчатые карбиды хрома на большеугловых границах зерен, незначительное количество глобулярных карбидов хрома наблюдается в теле зерна. Принципиальным отличием является практически полная заполненность двойниковых границ

пластинчатыми карбидами хрома. Следует отметить также наличие полигональной субструктуры в металле трубной доски ПТО.



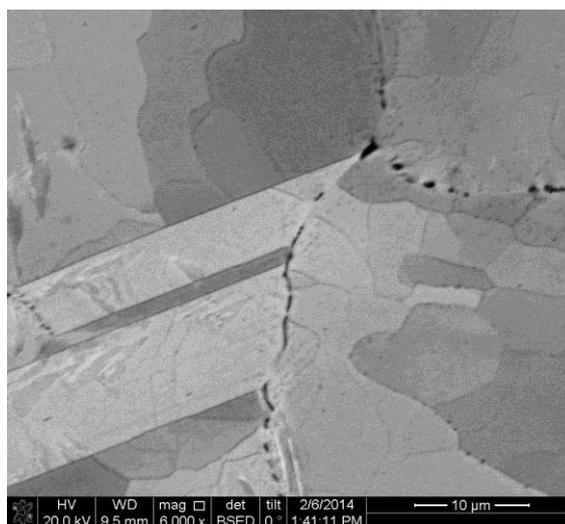
а)

б)



в)

г)



д)

Рис. 3.3.1. Изображения микроструктуры металла обечайки ПТО (а, в) и трубной доски ПТО (б, г, д) после различных стадий теплового старения.

а, б – эксплуатационное старение (515 °С, 170000 часов);

в, г – лабораторное старение (аустенизация + 700 °С, 6500 часов)

д – достаривание (эксплуатационное старение + 700 °С, 2000 часов).

После лабораторного старения в металле обечайки ПТО несколько увеличивается количество глобулярных и пластинчатых карбидов хрома на большеугловых границах зерен, значительно увеличивается количество глобулярных карбидов хрома в теле зерна, на двойниковых границах наблюдаются отдельные частицы пластинчатых карбидов хрома, образующие прерывистые пунктирные линии. В металле трубной доски ПТО в этом же состоянии двойниковые границы полностью заполнены карбидами хрома, в то время как количество карбидных выделений на большеугловых границах и в теле зерна практически такое же, как после эксплуатационного старения.

В металле трубной доски ПТО после достаривания не наблюдается пластинчатых карбидов хрома на двойниковых границах, в то же время, количество карбидных выделений на большеугловых границах и в теле зерна практически не изменилось по сравнению с состоянием после эксплуатационного старения.

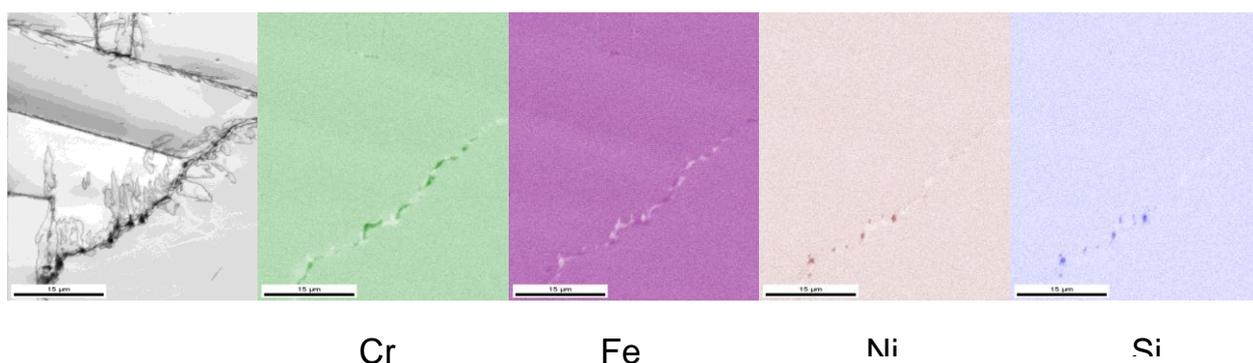
Анализ микроструктуры на различных стадиях теплового старения показывает, что различная склонность к тепловому старению металла обечайки и трубной

доски обусловлена различной скоростью образования чешуйчатых карбидов хрома на двойниковых границах, а частичное восстановление ударной вязкости после достаривания связано с их растворением при повышении температуры до 700 °С.

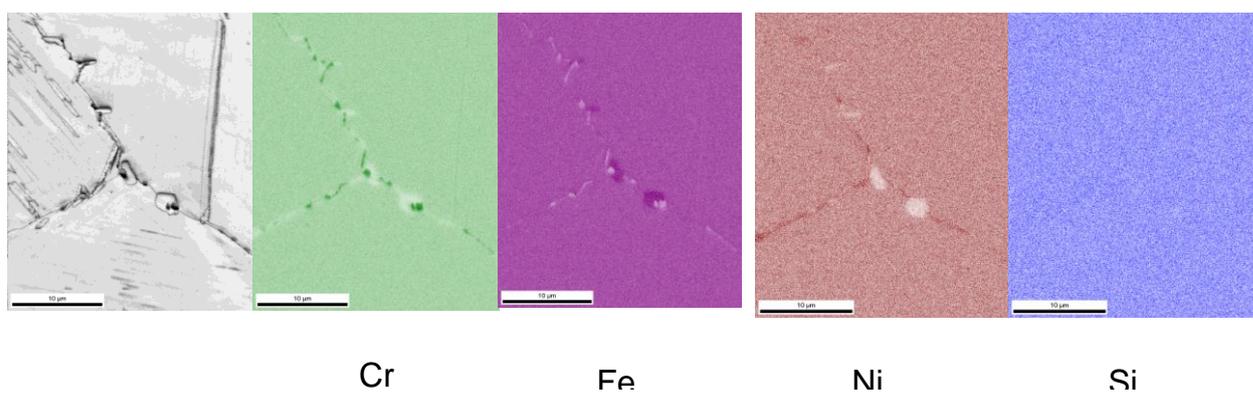
#### **4. Исследования элементного и фазового состава структурных составляющих**

Проведенный анализ микроструктуры не дает ответа на вопрос: почему при двухступенчатом старении (эксплуатация + достаривание при 700 °С) происходит растворение чешуйчатых карбидов хрома на двойниковых границах, а при лабораторном старении (аустенизация + старение при 700 °С) наблюдается их интенсивный рост. В связи с этим проведен детальный анализ фаз, образующихся при тепловом старении, методами рентгеноспектрального микроанализа и дифракции обратно отраженных электронов.

На рис. 3.4.1 представлены карты распределения элементов на участках трубной доски ПТО после эксплуатационного старения (рис. 3.4.1-а) и достаривания (рис. 3.4.1-г), а также на участках обечайки ПТО после эксплуатационного (рис. 3.4.1-б) и лабораторного старения (рис. 3.4.1-в).



a)



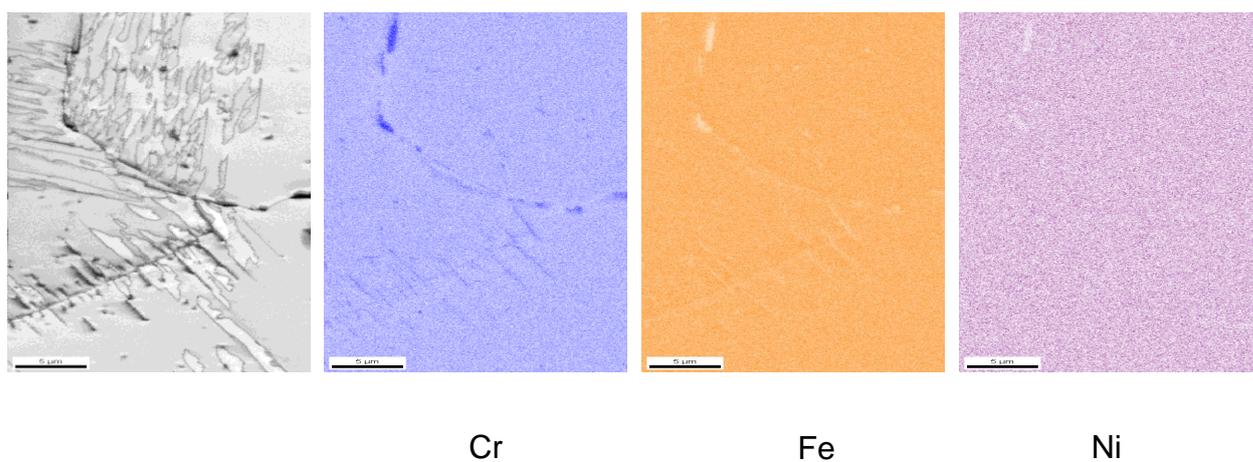
Cr

Fe

Ni

Si

б)

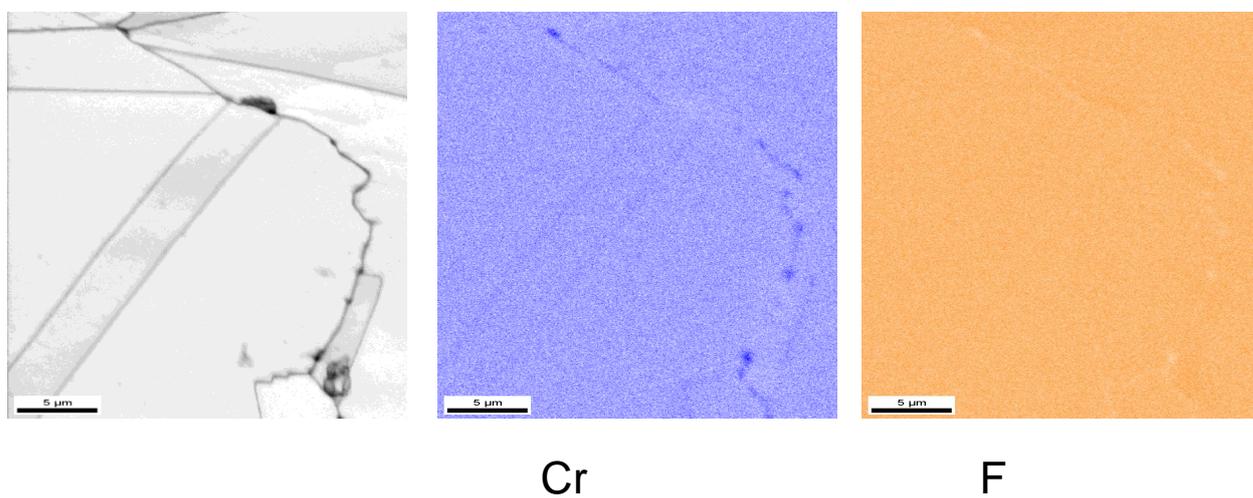


Cr

Fe

Ni

в)



Cr

F

г)

Рис. 3.4.1. Распределение элементов на участках металла трубной доски ПТО (а, г) и обечайки ПТО (б, в) после различных стадий теплового старения.

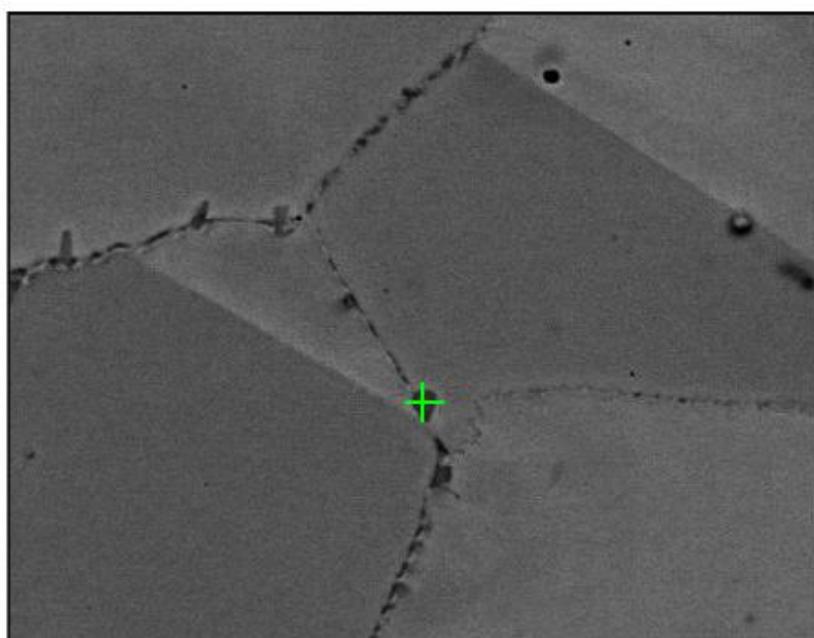
а, б – эксплуатационное старение (515 °С, 170000 часов);

в – лабораторное старение (аустенизация + 700 °С, 6500 часов)

г – достаривание (эксплуатационное старение + 700 °С, 2000 часов).

После эксплуатационного старения в обоих материалах обнаружено присутствие на границах зерен карбидов хрома, а также участков с пониженным содержанием хрома и никеля и с повышенным содержанием железа, которые при дальнейшем фазовом анализе с помощью дифракции обратно отраженных электронов были идентифицированы как  $\alpha$ -железо с ОЦК-решеткой. Кроме того, в трубной доске ПТО обнаружена фаза с повышенным содержанием никеля, марганца, кремния и фосфора, тип и параметр кристаллической решетки которой установить не удалось из-за малого размера частиц. На границах зерен металла обечайки ПТО указанной фазы не обнаружено, однако, карты распределения элементов позволили выявить значительное обогащение границ зерен никелем.

На рис. 3.4.2 представлены укрупненные изображения и результаты микроанализа указанных фаз. Следует отметить, что полученные значения содержания элементов являются оценками максимального содержания хрома и никеля в частице  $\alpha$ -железа (рис. 3.4.2-а) и минимального содержания никеля, марганца, кремния и фосфора в частице, представленной на рис 3.4.2-б. Это связано с тем, что размеры анализируемых частиц значительно меньше области генерации аналитического сигнала, что приводит к возбуждению излучения элементов окружающей матрицы состава 10X18H9.

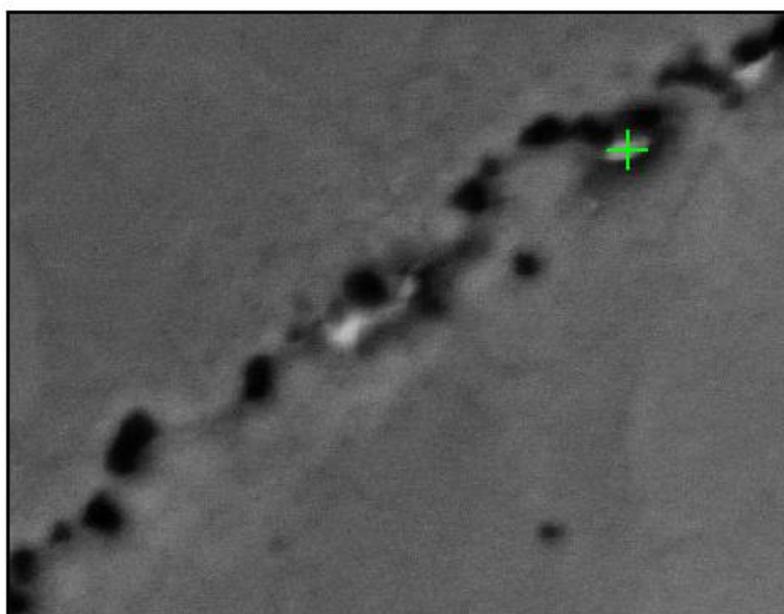


Element	Weight%
SiK	0.56
CrK	8.28
MnK	0.93
FeK	86.85
NiK	3.21

Mag :6000x

4 um

a)



Element	Weight%
SiK	5.80
P K	0.60
CrK	14.76
MnK	6.53
FeK	48.23
NiK	24.08

Mag :24000x

1.0 um

б)

Рис. 3.4.2. Укрупненные изображения и состав частиц фаз, выявленных после эксплуатационного старения металла обечайки (а) и трубной доски ПТО (б).

«+» - участок проведения анализа.

После лабораторного старения и достаривания при 700 °С никаких других избыточных фаз кроме карбидов хрома не обнаружено (рис. 3.4.1 в, г).

Сопоставление избыточных фаз, образующихся в процессе теплового старения при температуре эксплуатации (515 °С) и при температуре лабораторного старения и достаривания (700 °С), свидетельствует о том, что при температуре 700 °С стабильны только карбиды хрома. Локальный фазовый анализ, выполненный методом дифракции обратно отраженных электронов, показал, что и глобулярные карбиды на большеугловых границах и в теле зерна, и пластинчатые карбиды на границах двойников имеют кристаллическую решетку, соответствующую стехиометрическому составу  $Cr_{23}C_6$ . Обнаруженные фазы с ОЦК-структурой  $\alpha$ -железа и неидентифицированная фаза с повышенным содержанием никеля, марганца, кремния и фосфора при лабораторном старении при температуре 700 °С не образуются, а при достаривании растворяются. Это, в целом, соответствует псевдобинарному разрезу диаграммы состояния Fe-Cr-Ni-C (рис. 3.4.3).

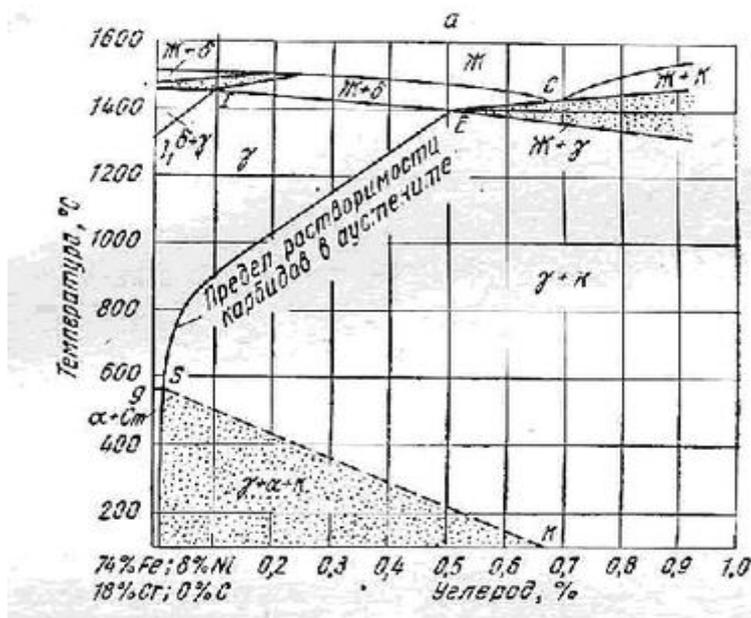


Рис. 3.4.3. Псевдобинарная диаграмма состояния (74 % Fe – 8 % Ni – 18 % Cr) –

С

По-видимому, растворение избыточных некарбидных фаз при достаривании является причиной наблюдаемого растворения пластинчатых карбидов хрома на двойниковых границах и связанного с этим частичного восстановления ударной

вязкости. Формирование карбидов хрома в процессе теплового старения, в первую очередь, определяется равновесием



где  $[C]_{\text{раств.}}$  и  $[Cr]_{\text{раств.}}$  – равновесные концентрации углерода и хрома в твердом растворе аустенита. Скорость роста карбидов определяется скоростью диффузии компонентов. При температуре эксплуатации 515 °С доминируют процессы диффузии по границам зерен, а скорость диффузии в теле зерна незначительна, в связи с чем, избыточные фазы выделяются преимущественно по границам зерен, как большеугловым, так и двойниковым. С преобладанием процессов зернограничной диффузии связано также обнаруженное для металла обечайки ПТО обогащение приграничных областей никелем, по-видимому, за счет интенсивного оттока хрома, связываемого карбидами. Формирование ОЦК-фазы железа в приграничных областях, по-видимому, также связано со снижением стабильности аустенита за счет уменьшения локальной концентрации углерода.

При температуре старения 700 °С происходит незначительное смещение равновесия (\*) влево, однако, процесс карбидообразования при этой температуре идет, на что указывают результаты анализа структуры после лабораторного старения. Кроме того, при этой температуре становится заметной диффузия в теле зерна, о чем свидетельствует увеличение количества глобулярных карбидов в теле зерна. Достаривание при температуре 700 °С эксплуатационно состаренного металла приводит к растворению некарбидных избыточных фаз, по-видимому, содержащих меньшее количество углерода, что создает условия для частичного оттока углерода и локального снижения его равновесной концентрации на границах зерен. Следствием этого является смещение равновесия (\*) влево и частичное растворение зернограничных карбидов хрома. Различная морфология карбидов хрома на большеугловых и двойниковых границах (глобулярные и пластинчатые, соответственно) приводит к разной скорости их растворения вследствие различного соотношения поверхность/масса частицы. В результате преимущественного растворения карбидов на двойниковых границах при достаривании повышается энергия межфазного сцепления, развитие трещины при

ударной нагрузке становится более вязким, что приводит к увеличению значений ударной вязкости по сравнению с эксплуатационным и лабораторным старением.

Различная скорость образования карбидов на двойниковых границах металла обечайки и трубной доски ПТО, приводящая к различной склонности к тепловому старению этих материалов, по-видимому, связана с особенностями технологии производства (деформирования) этих конструктивных элементов оборудования и различным содержанием примесных элементов.

## 5. Исследование неметаллических включений.

Установлено, что количество неметаллических включений в металле обечайки на порядок превышает количество частиц, найденных в трубной доске. При этом основной вклад в эту разницу вносят частицы размером менее 1 мкм. Гистограмма распределения обнаруженных частиц в обоих исследуемых образцах представлена на Рис. 3.5.1. С увеличением числа неметаллических включений возрастает и суммарная протяженность межфазных границ, на которых, наряду с межзеренными, и образуются карбиды в процессе теплового старения аустенитной стали. При образовании карбидов в теле зерна снижается количество карбидов, образующихся на межзеренных границах. Это связано в первую очередь с диффузией углерода и хрома к этим границам.

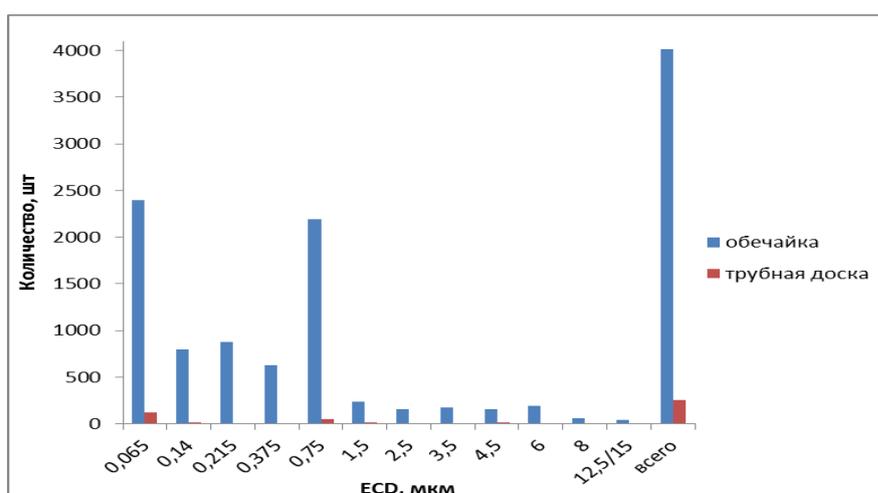


Рис. 3.5.1. Гистограмма распределения частиц по размерам в металле обечайки и трубной доски.

Полученные данные объясняют наиболее сильное старение материала трубной доски, по сравнению с обечайкой. Из-за того, что в металле трубной доски содержится очень мало неметаллических включений, площадь межфазных границ минимальна. А это значит, что границы зерен намного сильнее подвержены ослаблению, за счет интенсивного карбидообразования на них. Это и приводит к более быстрой деградации свойств по всему объему.

Результаты расчетов соотношения площадей межфазных и межзеренных границ в обоих исследуемых образцах подтверждают эту мысль.

Вклад суммарной площади межфазных границ в общую удельную площадь границ в металле обечайки составляет 17 %, а аналогичный вклад наличия неметаллических включений в металле образца трубной доски оценивается в 1 %.

Таблица 2

Результаты расчета площади межфазных и межзеренных границ в металле образцов обечайки и трубной доски ПТО с учетом объема

Увеличение	Обечайка		Трубная доска	
	Межфазная граница, мкм	Межзеренная граница, мкм	Межфазная граница, мкм	Межзеренная граница, мкм
1000	$1,33 \cdot 10^5$	<b><math>8,09 \cdot 10^5</math></b>	$5,88 \cdot 10^3$	<b><math>7,89 \cdot 10^5</math></b>
10000	$9,93 \cdot 10^3$		$2,24 \cdot 10^3$	
<b>Итого</b>	<b><math>1,43 \cdot 10^5</math></b>		<b><math>8,11 \cdot 10^3</math></b>	

Представленная на рисунке 3.5.2 гистограмма доказывает корреляцию между содержанием неметаллических включений в стали и ее склонностью к тепловому старению. Это связано с тем, что неметаллические включения являются стабилизирующей подложкой для роста карбидной фазы, появление которой является неотъемлемой частью процесса теплового старения в аустенитных сталях. В силу того, что карбиды имеют тенденцию осаждаться на границах зерен, и с учетом процессов диффузии углерода к этим границам, присутствие неметаллических включений внутри тела зерна, которое предполагает собой появление межфазных границ раздела, оказывает положительное влияние на устойчивость аустенитной стали типа 10X18H9 к тепловому старению. Так как именно образование карбидов на межзеренных границах отвечает за деградацию

механических свойств, в частности, ударной вязкости, в процессе старения. А за счет образования карбидов на межфазных границах в теле зерна, снижается количество карбидов, образующихся на межзеренных границах.

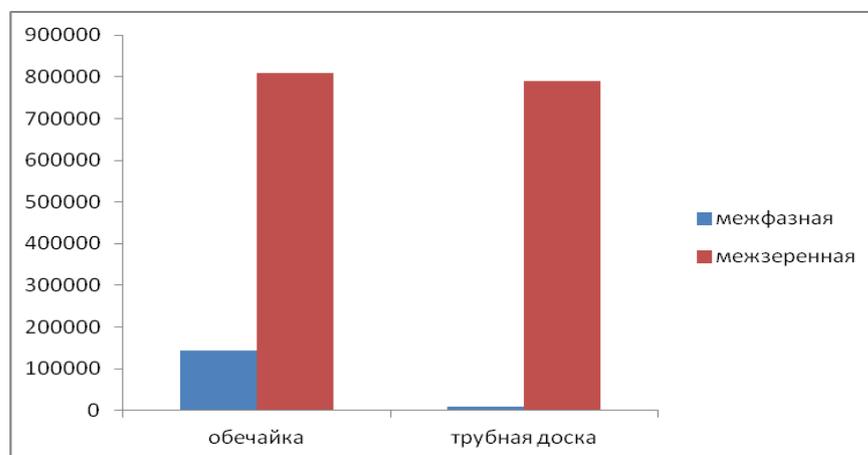


Рис. 3.5.2. Соотношение суммарных площадей межфазных и межзеренных границ в структуре металла обечайки и трубной доски.

Еще одним из результатов, полученных в ходе исследования, является то, что исследуемые фрагменты принципиально различаются не только по количеству содержащихся в них неметаллических включений, но и по технологии раскисления, так как выявленные в них включения различны по составу (Рис. 3.5.3; Рис. 3.5.4).

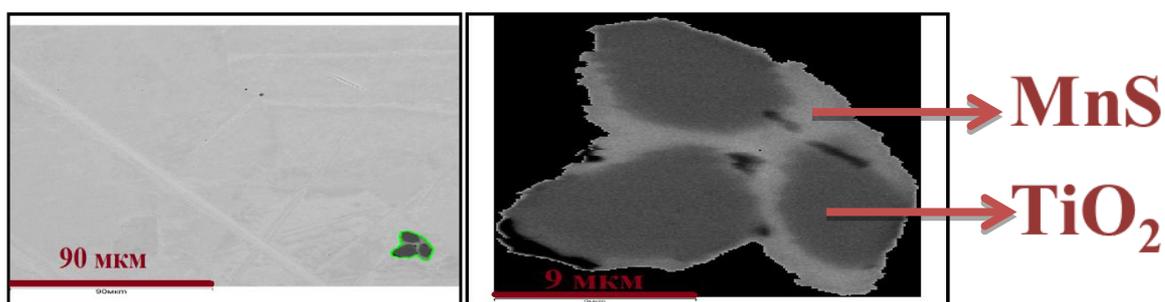


Рис. 3.5.3. Электронное изображение оксисульфидного включения, обнаруженного в образце металла обечайки с помощью автоматизированного поиска и анализа частиц при увеличении 1000 крат.

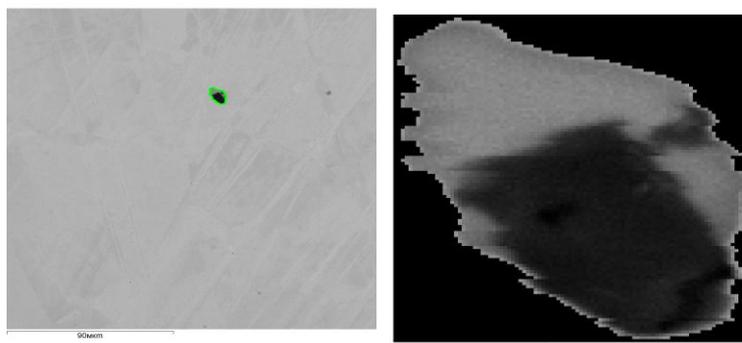


Рис. 3.5.4. Электронное изображение оксисульфидного включения, обнаруженного в образце металла трубной доски с помощью автоматизированного поиска и анализа частиц при увеличении 1000 крат.

Судя по результатам анализа металл трубной доски в процессе производства раскислялся алюминием. Чистые элементы, такие как кремний, алюминий и титан, с трудом растворяются в стали из-за плотной оксидной пленки на поверхности. Поэтому их применяют в виде ферросплавов, у которых нет проблем с растворением в жидкой стали. Алюминий является очень эффективным раскислителем, так как оксид алюминия  $Al_2O_3$  – это намного более стабильный оксид, чем  $SiO_2$ ,  $MnO$  и другие. Однако оксид  $Al_2O_3$  остается твердым даже при температуре выплавки стали и поэтому его не применяют в одиночку, если требуется высокая степень очистки стали от кислорода.

Титан также является сильным раскислителем. В результате применения титаносодержащих раскислителей в стали образуются оксиды титана  $TiO_2$ . Конечно, в большинстве случаев, стремятся удалить образующиеся неметаллические включения из стали. Но, как правило, продукты раскисления остаются, в первую очередь, мелкодисперсные. При этом поверхность этих частиц работает как места зарождения твердой фазы. Именно поэтому в данном случае, с учетом всех выявленных в ходе исследования факторов, возможно предположить, что для повышения устойчивости аустенитной стали к тепловому старению, эффективнее использовать титановые раскислители, а не алюминиевые. Это предположение требует более подробных дополнительных исследований, не являющихся целью настоящей работы.

## Заключение

Аустенитные стали типа 10X18Н9, используемые для теплообменного оборудования реакторных установок на быстрых нейтронах, в процессе эксплуатации подвергаются тепловому старению, приводящему к деградации свойств, вследствие роста карбидной фазы на межзеренных и межфазных границах. Рост карбидов провоцирует разрушение материала по менее энергоемкому межкристаллитному механизму.

При исследованиях механических свойств металла двух конструктивных элементов промежуточного теплообменника реакторной установки БН-600, обечайки и трубной доски, эксплуатировавшихся в течение 170 тыс. часов при температуре 515-550 °С, было установлено, что ударная вязкость металла обечайки в 1.5÷2 раза выше по сравнению с металлом трубной доски при практически идентичном составе. Примерно такое же соотношение значений ударной вязкости сохранилось и после проведения лабораторного старения из имитированного аустенизирующим отжигом исходного состояния при повышенной до 700 °С температуре в течение 6000 ч.

Частичное восстановление свойств при достаривании связано с частичным растворением пластинчатых карбидных выделений на границах двойников, что приводит к появлению признаков пластичности при развитии трещины по этим границам и вязкому межзеренному разрушению по границам двойников.

Повышенная склонность к тепловому старению материала трубной доски ПТО связана с наличием на поверхности разрушения после ударного нагружения участков межфазного хрупкого отрыва по границам двойников, на которых происходит выделение пластинчатых карбидов хрома.

Количественные определения объемной доли и распределения по размерам НВ, выполненные методом автоматизированного поиска и анализа частиц программно-аналитическим комплексом Feature на базе растрового электронного микроскопа Vega II и рентгеновского спектрометра INCA X-Max-50, показали, что в более теплоустойчивой стали (обечайка) объемная доля НВ практически на порядок больше, при чем преобладают НВ субмикронного размера.

При расчете соотношения площадей межфазных и межзеренных границ в обоих исследуемых образцах установлено, что эта величина составляет 17 % для более теплоустойчивой стали, а в стали, более склонной к тепловому старению – 1 %. Повышение устойчивости к тепловому старению при увеличении содержания НВ, являющихся стабилизирующей подложкой для роста карбидной фазы, связано с тем, что при образовании карбидов на межфазных границах в теле зерна снижается количество карбидов, образующихся на границах кристаллитов и приводящих к межзеренному разрушению.

### **Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)**

#### **Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК**

1. Petrov S.N., Prokoshev O.Yu., Margolin B.Z., Shumko A.M. Carbide forming special features and fracture mechanisms under the austenitic chromium-nickel 304 steel post-life ageing // Materials Physics and Mechanics 2018, 38(1), p. 111-118.
2. Минкин А.И., Марголин Б.З., Беляева Л.А., Пирогова Н.Е., Шумко А.М., Петров С.Н. Оценка прочности и прогноз ресурса захватов штанг СУЗ реактора ВВЭР-440. Часть 3. Оптимизация восстановительного режима послерадиационного отжига захватов штанг СУЗ. Вопросы материаловедения. 2021; (1(105)):177-191.

#### **Публикации в других изданиях**

1. Шумко А.М., Петров С.Н. Влияние неметаллических включений на склонность аустенитной стали 10X18Н9 к тепловому старению // Тезисы XVI международной конференции молодых ученых и специалистов ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» «Новые материалы и технологии», Санкт-Петербург, 20-21.06.2017 г., с. 66.

2. Шумко А.М., Петров С.Н., Прокошев О.Ю., Марголин Б.З. Влияние неметаллических включений на механизмы разрушения аустенитной стали 10X18H9 при длительном тепловом старении // Сборник тезисов IV ежегодного Молодежного научного форума «Open Science 2017», г.Гатчина, 15-17.11.2017 г., с. 139.
3. Шумко А.М., Петров С.Н., Хлямов Н.А. Неметаллические включения в прокате аустенитной стали // Тезисы XVII международной конференции молодых ученых и специалистов ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» «Новые материалы и технологии», Санкт-Петербург, 20-21.07.2018г., с. 58.
4. Шумко А.М., Петров С.Н., Зотов О.Г. Автоматизированный анализ частиц неметаллических включений в сталях аустенитного класса // XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии «Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарных методов исследования наноструктур и наноматериалов» г. Черноголовка 7–10 сентября 2020 г. Том 3. С 114-115.

Аспирант \_\_\_\_\_



(подпись)

/ Кондратьева А.М. /