

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

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

**Кафедра материаловедения и нанотехнологий**

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА И  
СТРУКТУРУ ВЫСОКОХРОМИСТОЙ СТАЛИ**

Диссертация на соискание академической степени  
магистра

*очной* формы обучения

специальности 22.04.01 **Материаловедения и технология материалов**

2 курса группы 07001544

**Усербаевой Айнур Асхаровны**

Научный руководитель

Доктор физ.-мат.наук

Кайбышев Рустам Оскарович

Рецензент

доктор физ.-мат. наук

Иванов Максим Борисович

**БЕЛГОРОД 2016**

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	6
1.1 Область применения жаропрочных мартенситных сталей с 9-12% Cr ...	6
1.2 Химический состав и влияние легирующих элементов и примесей .....	7
1.3 Термическая обработка сталей мартенситного класса, содержащих 9-12% Cr .....	13
1.4 Структура и свойства высокохромистых сталей .....	17
1.5 Фазовый состав высокохромистых сталей.....	19
1.6 Перспективы развития жаропрочных сталей.....	23
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	27
2.1 Материал исследования и термическая обработка.....	27
2.2. Математическое моделирование с использованием программы ThermoCalc .....	29
2.3 Методы подготовки образцов .....	29
2.4 Методы определения структуры .....	30
2.5 Методы определения механических свойств .....	31
2.5.1. Твердость по Бринеллю .....	31
2.5.2. Испытание на ударную вязкость .....	31
2.5.3. Испытания на растяжение.....	32
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	34
3.1 Результаты моделирования с помощью программы ThermoCalc .....	34
3.2 Результаты, полученные на оптической микроскопии .....	36
3.3 Определение температуры гомогенизации .....	37
3.4 Температура закалки .....	40
3.4 Определение температуры отпуска.....	44
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	47
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	48

## ВВЕДЕНИЕ

Угольные паровые электростанции производят около 40% мирового электричества. Ожидается, что их использование будет расти в течение ближайших 30 лет в связи с ростом глобального спроса на электроэнергию. Работавшие на угле электростанции являются интенсивными источниками глобальных выбросов CO<sub>2</sub>. Любое улучшение эффективности работы угольных электростанций оказывает большое влияние на условия окружающей среды в мире [1,2,3]. КПД угольных паровых электростанций в значительной степени контролируется достигаемой температурой и давлением, которые ограничены свойствами конструкционных материалов [4,5]. Потенциальными материалами для изготовления основных компонентов котлов и турбин в энергоблоках являются мартенситные 9-12% Cr стали [6,7]. Стали мартенситного класса обладают определенным набором свойств, обеспечивающих их работоспособность при высоких температурах под давлением: высокое сопротивление ползучести, устойчивость к термической усталости, стойкость к окислению, а также низкую стоимость и хорошую технологичность [8,9,10]. Использование данного класса сталей позволит осуществить переход на новые суперсверхкритические параметры пара (температура 620-630°C, давление 30 МПа.), что приведет к увеличению КПД угольных электростанций с 30 до 44-47% и снижению удельных выбросов CO<sub>2</sub> в атмосферу примерно на 30% [11].

В настоящее время исследования по повышению сопротивления ползучести 9-12% Cr мартенситных сталей при рабочих температурах 650°C показали важность учета микроструктурных изменений при ползучести, например, укрупнение карбонитридов и интерметаллических соединений, а также укрупнение субзерен [12,13]. Стали с содержанием хрома 9-10%, дополнительно легированные V, Nb и N для образования мелких карбонитридов MX, демонстрируют высокие значения долговременной ползучести до 100,000 часов при температуре 600°C [23,24]. Однако, 9-10% Cr стали имеют ограни-

ченную стойкость к окислению, и с целью повышения рабочей температуры пара выше 600°C, более высокое содержание Cr до 11-12% является обязательным фактором для повышения стойкости к окислению [25]. Однако, 11-12% Cr стали демонстрируют более низкие значения долговременной ползучести, что связано с выделением Z-фазы (Cr(V,Nb)N нитриды), которая растворяет мелкодисперсные нитриды MX [18,19]. Недавние исследования показали, что выделение Z-фазы вызвано высоким содержанием Cr в этих сталях [20,21,22], и ускоряется при добавлении в химический состав стали кобальта. Избежать образования вредной фазы Cr(V,Nb)N можно путем снижения содержания азота, однако, при этом снижается и доля MX карбонитридов [26,27]. В этом случае, в качестве альтернативы, необходимо исследовать влияние других упрочняющих фаз на сопротивление ползучести. Таким образом, исследование новых 11-12Cr сталей с низким содержанием азота становится актуальным для развития класса мартенситных сталей.

**Цель работы:** Целью данной работы является подобрать термическую обработку для новой экспериментальной стали с 12% хрома (10X12K4B2ДМФБР), которая обеспечит структуру троостомартенсита с размером исходного аустенитного зерна (ИАЗ) не менее 50 мкм и требуемые механические свойства: высокую ударную вязкость (более 40 Дж/см<sup>2</sup>), невысокую твердость (менее 220 НВ), высокое сопротивление ползучести.

Для достижения поставленной цели решались следующие частные задачи:

1. Определение температуры гомогенизации стали.
2. Определение оптимального режима нормализации на основании характеристик структуры: размер ИАЗ и содержание δ-феррита.
3. Определение оптимального режима отпуска на основании сформированной структуры и механических свойств (ударная вязкость, твердость, растяжение).

4. Определение зависимости изменения структуры и механических свойств исследуемой стали от термической обработки.

**Научная новизна:** Исследование новых экспериментальных плавок 11-12% Cr сталей мартенситного класса с низким содержанием азота, отвечающих требованиям, предъявляемым к котельным сталям: ударная вязкость более 40 Дж/см<sup>2</sup>, невысокая твердость (менее 220 НВ) и высокое сопротивление ползучести.

## ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Область применения жаропрочных мартенситных сталей с 9-12% Cr

Стали мартенситного класса, содержащие 9-12% хрома, являются потенциальными кандидатами в качестве материала изготовления основных компонентов для паровых котлов, работающих при суперсверхкритических параметрах пара, таких как паропроводы и коллекторы высокого давления, трубы пароперегревателей, топочные экраны [14,28]. На рисунке 1.1 показано различное применение сталей 9-12% Cr в теплоэнергетике [29].

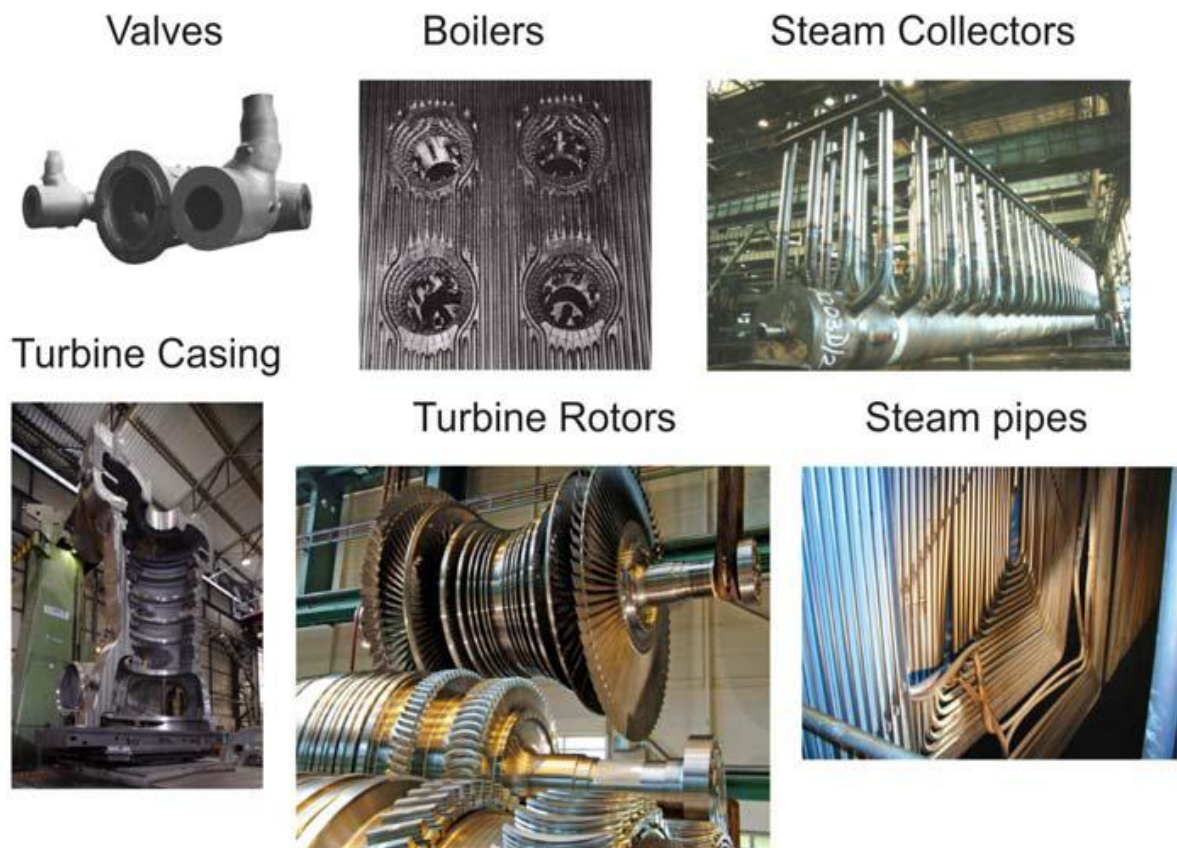


Рисунок 1.1– Фотографии различных применений сталей 9-12% Cr [29].

Температура подводимого пара в паропроводе составляет 590°C (тогда как температура металла труб – 620°C), при давлении ~30 МПа к турбине.

Коллекторы, включающие в себя множество труб, предназначены для отвода и подвода пара, т. е. являются системой распределения и накопления пара. По пароперегревательным трубам проходит пар для нагрева до рабочей температуры. Топочные экраны сконструированы из труб, в которых течет вода. Для изготовления перечисленных компонентов материал должен обладать низким коэффициентом термического расширения, повышенным сопротивлением ползучести, хорошей теплопроводностью и достаточным сопротивлением к термомеханической усталости. Высокая термическая усталость 9-12% Cr мартенситных сталей делает их пригодными в качестве конструкционных материалов для реакторов термоядерного синтеза [30].

В отличие от аустенитных сталей, мартенситные стали имеют лучшую свариваемость, большую теплопроводность, а также более низкий коэффициент термического расширения. Следовательно, последнее десятилетие научный интерес направлен на разработку дешевых и высокопрочных мартенситных сталей, которые заменили бы аустенитные стали при рабочих температурах до 620°C.

## 1.2 Химический состав и влияние легирующих элементов и примесей

При разработке 9-12% Cr мартенситных сталей важно соблюдать баланс между феррит- и аустенит-стабилизирующими элементами, с целью получения 100%-ой аустенитной структуры при аустенизации и 100%-ой мартенситной структуры после закалки (нормализации). Однако в 10-12% Cr сталях, кроме мартенсита в структуре стали также не исключено присутствие <5%  $\delta$ -феррита, а также нерастворенных при температуре аустенизации крупных MX карбонитридов [31].

Свойства и структура сталей определяется ее химическим составом. В таблице 1.1 [32], приведен химический состав мартенситных сталей нового поколения.

Таблица 1.1.

Химический состав мартенситных сталей нового поколения (в вес.%) [32].

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

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

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

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



при добавлении в  $\alpha$ -железо дает низкое твердорастворное упрочнение. Хром, взаимодействуя с углеродом, образует карбиды; часто встречающиеся карбиды с содержанием 2-12% Cr:  $M_{23}C_6$  и  $M_7C_3$  (где M – Cr и Fe). Карбиды  $Me_{23}C_6$  преобладают в сталях с содержанием Cr 9-12%; образуется во время отпуска и сохраняется при повышенных температурах во время эксплуатации. В низкохромистых сталях (<7% Cr), происходит образование последнего карбида, хотя образование  $Me_{23}C_6$  в этих сталях не исключено при повышенных температурах и длительной выдержке [33,34].

*Марганец (Mn)* вводится в процессе выплавки стали для раскисления, его относят к постоянным примесям, если содержание его менее 1%. При содержании более 1 % марганец является легирующим компонентом. Он повышает ее прочность, износостойкость и прокаливаемость, улучшает режущие свойства стали. Однако ударная вязкость при этом снижается. Марганец способствует укрупнению карбидов, но в отличие от никеля он слабый стабилизатор аустенита [35,36].

*Кремний (Si)* является раскислителем стали, освобождающий сталь от излишков кислорода, а также легирующим элементом, если содержание кремния более 0,8 %. Он увеличивает предел упругости, коррозионную стойкость и жаростойкость, однако снижает ее ударную вязкость. Растворяясь в феррите, кремний повышает прочность стали, особенно увеличивается предел текучести,  $\sigma_{0,2}$ . Однако происходит некое снижение пластичности, в свою очередь ведущее к уменьшению способности стали к вытяжке.

*Сера (S) и фосфор (P)* - вредные примеси. Сера делает сталь «красноломкой», т.е. сера образует с железом легкоплавкую эвтектику FeS, (Тпл.- 988°C) обычно располагающуюся вокруг зерен, закристаллизовавшихся ранее этой эвтектики. При горячей обработке (прокатка, ковка) происходит плавление эвтектики, которое вызывает потерю связи между зернами стали слиток или же поковка разваливается на части. Фосфор повышает твердость, но снижает ударную вязкость стали и железа, особенно заметно проявляется это вредное влияние фосфора при повышенном содержании углерода в стали

и при низких температурах. Это вызывает «хладноломкость» (хрупкость при температурах ниже 50°C). Повышая содержания фосфора на каждую 0,01 %, повышается порог «хладноломкости» около 20...25°C. Значимым является то, что сера и фосфор во время кристаллизации стального слитка хорошо ликвируют, после чего образуются участки с резкой повышенной концентрацией данных вредных элементов от среднего их содержания в стали. Также фосфор сегрегирует на поверхности  $Me_{23}C_6$ , в фазе Лавеса обнаружено небольшое его количество [37].

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

*Кобальт (Co) и никель (Ni)* повышают прочность стали и сохраняют высокую вязкость, задерживают рост зёрен при нагреве, уменьшают коробление при закалке, повышают коррозионную стойкость и прокаливаемость стали. Кобальт, марганец и никель – стабилизаторы аустенита. На основании работ [34,35,38] определено, что главной причиной, добавления их в стали с содержанием Cr 12%, является предотвращение образования  $\delta$ -феррита. Никель и кобальт в феррито-мартенситных сталях увеличивают вязкость [34].

В работах [34,35,38] также отмечается, что никель ускоряет рост частиц, тем самым уменьшая длительную прочность. Показано [38], что он способствует образованию  $M_6C$ , чем дестабилизирует  $M_{23}C_6$ , препятствующий росту субзерен. Напротив, кобальт не оказывает отрицательного воздействия на укрупнение  $M_{23}C_6$  при ползучести. Авторы работы [39] отметили, что в стали, содержащей 9%Cr, с увеличением концентрации Co растет общее количество карбидов  $M_{23}C_6$  и MX карбонитридов после отпуска. После термической обработки кобальт сохраняется в твердом растворе. В частицах вторых фаз кобальт практически не обнаруживается. При введении в сталь P911 3% Co заметно повышается сопротивление ползучести [40].

*Ванадий (V), ниобий (Nb) и тантал (Ta)* образуют мелкозернистую структуру в стали, препятствуют росту зерна при нагреве, улучшают ударную вязкость, устойчивость против вибрационных нагрузок, также прокаливаемость и стойкость при отпуске. Ванадий, ниобий и тантал являются феррит-стабилизирующими элементами [41]. Nb и V – сильные карбидо-, нитридо- и карбонитридо-образующие элементы. В сталях с 9-12% Cr образуются фазы MX, где M – это V или Nb, а X – азот или углерод, или же их комбинация [49]. В работах [49] показано, что карбонитриды MX, обогащенные ванадием, также обогащены азотом. Нагрев до температур нормализации не приводит к полному растворению карбидов ниобия. Формирование более мелких исходных аустенитных зерен в сталях с ниобием по сравнению со сталями, не содержащих ниобий, обосновано торможением роста зерен во время аустенизации из-за нерастворенного карбида ниобия. Поведение тантала в сталях схоже с ниобием. Однако, в работе [53] было показано, что в стали 9Cr-2WVТа после нормализации в твердом растворе сохраняется 75-90% тантала. Как и в сталях, содержащих ниобий, тантал способствует измельчению зерен аустенита [54].

*Вольфрам (W) и молибден (Mo).* Вольфрам является феррит-стабилизирующим элементом, который способствует образованию фазы Лавеса. [43]. При увеличении содержания вольфрама [44,45] замедляется процесс выделения фаз Лавеса и происходит замедление возврата. Растворимость Mo и W в твердом растворе ограничена, поэтому, содержание этих элементов определяется в совокупности с другими феррит- (Cr, Nb, V) и аустенит-стабилизаторами (C, N, Co, Ni, Cu), чтобы избежать образования  $\delta$ -феррита. После отпуска вольфрам и молибден присутствуют в твердом растворе, небольшая часть входит в состав карбидов  $M_{23}C_6$  и карбонитридов MX [34]. В низко-хромистой стали (2,25Cr-1Mo) с Mo и W, не исключено образование карбидов  $M_2C$  ( $Mo_2C$  или  $W_2C$ ) [36,46].

При молибденовом эквиваленте менее 1,5%, который можно определить как  $Mo_{eq} = C_{Mo} + 0,5C_W$ , где  $C_{Mo}$  и  $C_W$  концентрации молибдена и вольфрама.

рама в вес.%, соответственно [35,47], в сталях с 9-12% Cr можно достичь наибольшего твердорастворного упрочнения. Но как показано в работе [17], концентрация  $Mo_{eq}$  не должна превышать 1% чтобы избежать выделения частиц фазы Лавеса. В работах [45,48] показано, что в новых теплотехнических сталях мартенситного класса с вольфрамом и/или молибденом при содержании  $Mo_{eq} > 1\%$  происходит выделение фазы Лавеса, что обедняет твердый раствор Mo и W, и уменьшает твердорастворное упрочнение при температурах 600-650°C. Как показано в работе [49] после старения в течение 10000 часов при температуре 600°C исходное содержание  $Mo_{eq}$  уменьшается с 0,84% до 0,5%. Авторами работы [45] показано, что преимущественно выделение частиц  $Fe_2Mo$  сосредоточено по границам зерен и блоков исходного аустенита,  $Fe_2W$  частицы расположены по границам реек, что замедляет возврат реечной структуры в стали TAF650, которая содержит 0,15 (масс.%) Mo и 2,59 (масс.%) W, в отличие от стали мод. 9Cr-1Mo, которая не содержит W. В работе [48] отмечено, что в стали P911+3%Co выделение частиц фазы Лавеса, преимущественно, происходит по границам исходных аустенитных зерен.

*Бор (B)* повышает в сталях прокаливаемость, циклическую вязкость, уменьшает склонность стали к отпускной хрупкости. Он считается поверхностно-активным элементом, растворимость которого в феррите низка, его чаще используют для повышения твердости. Во многих сталях с 9-12% Cr содержания бора варьируется в пределах 0,005-0,01%. В работах [37-46,50] обнаружено, что благодаря сегрегациям бора по поверхности карбидов  $M_{23}C_6$  скорость укрупнения карбидов уменьшается, что приводит к стабилизации микроструктуры [51,52]. В работе [46] было показано, что после нормализации во время охлаждения к границам зерен сегрегирует бор, после чего в первые несколько минут отпуска происходит его включение в состав карбидов  $M_{23}C_6$ . При ползучести и старении до 10000 часов скорость укрупнения карбидов значительно замедляется. При содержании бора в стали 9%Cr-3W-3Co-VNb около 0,0092 и 0,0139% обнаружено крупное выделение боридов

[46]. Обнаружить бор в других выделениях с концентрацией 0,005% не удалось [37].

*Медь (Cu)* повышает коррозионную стойкость стали. Медь стабилизирует аустенит, но в отличие от Co, Mn, Ni обладает низкой растворимостью в феррите [55]. Может выделяться при старении и отпуске, но сохраняться при закалке или нормализации в твердом растворе. Кластеры меди при ползучести или старении играют роль зародышей других фаз и упрочняют сталь. Авторами [55] показано, что в стали P122 кластеры меди формируют более мелкое размерное распределение частиц фазы Лавеса, что оказывает положительное воздействие на сопротивление ползучести.

### 1.3 Термическая обработка сталей мартенситного класса, содержащих 9-12% Cr

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

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

Стандартная термическая обработка 9-12% Cr сталей состоит из нормализации и отпуска. Нормализация обычно проводится при высоких температурах, выше температуры  $A_{c3}$  [56], с целью растворить большинство карбидов и нитридов и получить полностью аустенитную микроструктуру [57]. После охлаждения на воздухе до комнатной температуры микроструктура становится полностью мартенситной с высокой плотностью дислокаций [58].

Обычно охлаждение на воздухе 9-12% Cr сталей достаточно для мартенситного превращения, так как высокий уровень Cr замедляет диффузию C, тем самым предотвращая образование феррита [58] .

Следующее уравнение (1) дает приблизительную оценку влияния легирующих элементов (% масс) на температуру начала мартенситного превращения  $M_n$  [60]:

$$M_n = 550^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C} - 33\text{Mn} - 20\text{Cr} - 17\text{Ni} - 10\text{W} - 20\text{V} - 10\text{Cu} - 11\text{Nb} - 11\text{Si} + 15\text{Co} \quad (1)$$

Единственный элемент, который повышает температуру  $M_n$  является Co, который также является аустенит-стабилизирующим элементом, что делает его важным в высоколегированных сталях.

На рисунке 1.2 [61] представлена микроструктура стали P92 после аустенизации в течение 2 ч. при температуре 970°C.

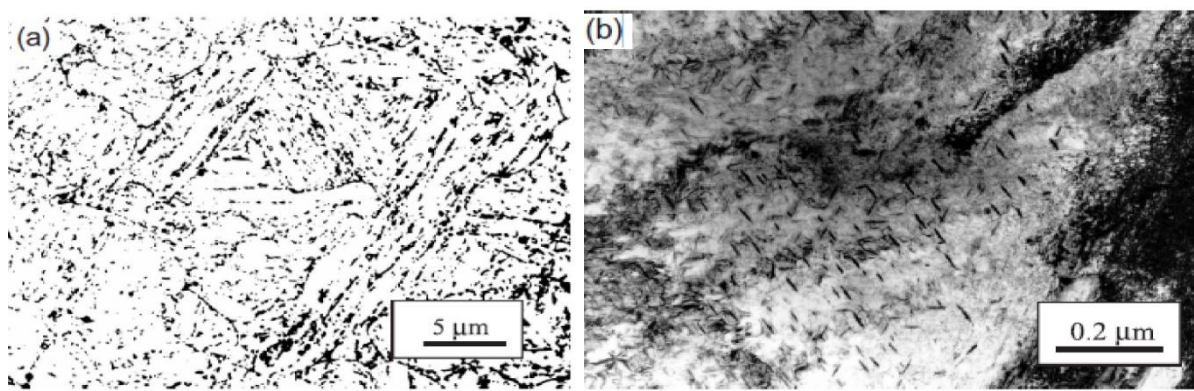


Рисунок 1.2 – Микроструктура стали P92 после аустенизации при температуре 970°C в течение 2 часов: а) оптическая микрофотография мартенсита с малой частью остаточного аустенита; б) микрофотография, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) [61]

Высокохромистые стали после нормализации имеют структуру закаленного мартенсита с высокой плотностью дислокаций внутри реечного пространства и небольшим количеством остаточного аустенита. Во время аусте-

низации при температурах более  $1000^{\circ}\text{C}$  не все частицы карбонитридов  $\text{M}(\text{C},\text{N})$  (где  $\text{M} - \text{Nb}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Ta}$  и др.) растворяются, присутствие этих частиц препятствует росту аустенитного зерна. Чем выше температура нормализации, тем меньше объемная доля нерастворенных карбонитридов  $\text{MX}$ . Размер исходных аустенитных зерен (ИАЗ) определяется объемной долей нерастворенных карбонитридов  $\text{MX}$  при аустенизации. Чем больше остается нерастворенных частиц  $\text{MX}$  в стали при температуре нормализации, тем мельче формируется размер ИАЗ. Итак, размер ИАЗ увеличивается с  $10\text{ мкм}$  при  $970^{\circ}\text{C}$  до  $20\text{ мкм}$  при  $1070^{\circ}\text{C}$  и  $60\text{ мкм}$  при  $1145^{\circ}\text{C}$ .

Микроструктура P92 стали после нормализации при  $1070^{\circ}\text{C}$  и отпуска при  $715^{\circ}\text{C}$ ,  $775^{\circ}\text{C}$  и  $835^{\circ}\text{C}$  показана на рисунке 1.3 [61].

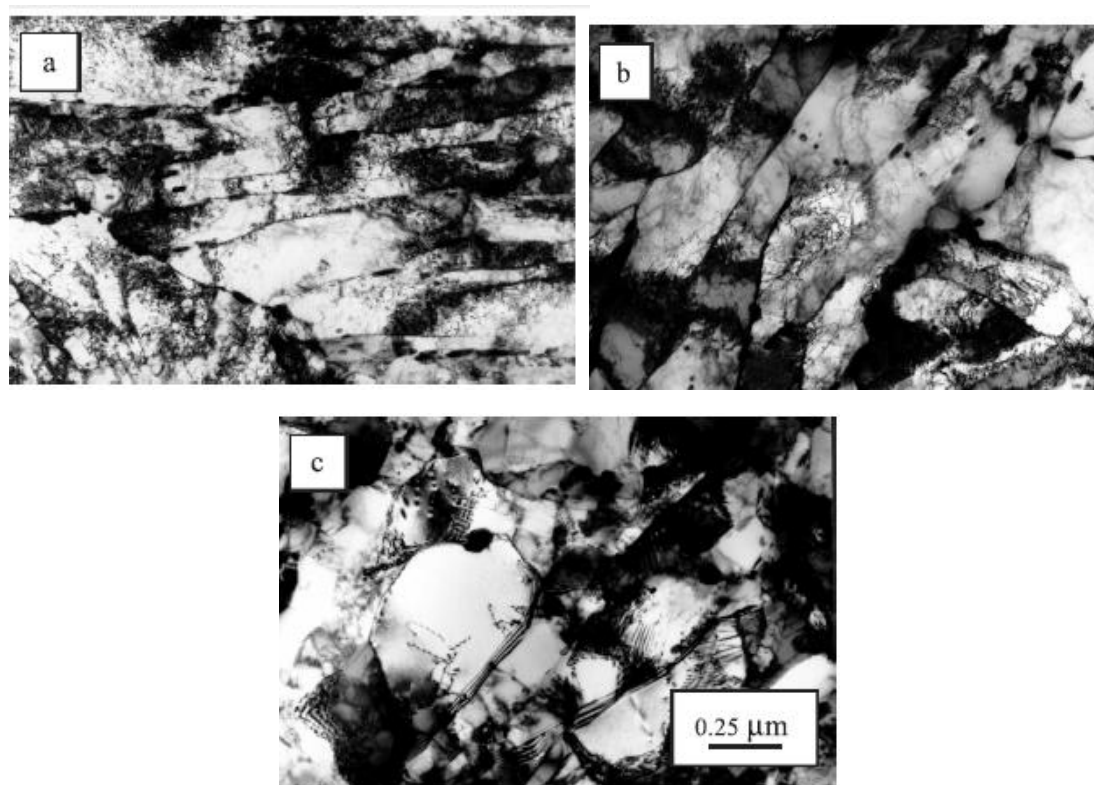


Рисунок 1.3 – ПЭМ-микрофотографии стали P92. Аустенизация проходила при  $1070^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч и отпуска в течение 2 ч при (а)  $715^{\circ}\text{C}$ , (б)  $775^{\circ}\text{C}$  и (с)  $835^{\circ}\text{C}$ . [61]

При отпуске, происходят два основных процесса:

Во-первых, выделение частиц вторых фаз (карбидов, нитридов или карбонитридов). После нормализации будет происходить выделение цементита

$M_3C$  при низких температурах отпуска (ниже  $450^\circ\text{C}$ ), который является метастабильной фазой, что ведет к ее растворению при более высоких температурах отпуска с образованием более стабильных фаз – карбидов или нитридов хрома, молибдена, ниобия и ванадия. Стабильная фаза  $M_{23}C_6$  выделяется на границах ИАЗ и рек/субзерен. Частицы  $M(C,N)$ , шаровидные Nb-обогащенные карбиды и пластинчатые V-обогащенные нитриды, имеют важное значение для механических свойств стали типа P92. Более крупные, шаровидные частицы  $Nb(C,N)$ , чаще остаются нерастворенными после аустенизации и во время отпуска играют роль в качестве центров кристаллизации для пластинчатых V-обогащенных нитридов [35].

Во-вторых, снижается плотность дислокаций, и формируются субзерна. Эти процессы ускоряются при более высоких температурах, поэтому отпуск при  $715^\circ\text{C}$  приводит к более высокой плотности дислокаций по сравнению со стандартным отпуском при  $775^\circ\text{C}$ . Отпуск при  $835^\circ\text{C}$  вызывает резкое снижение плотности дислокаций примерно на 75%.

В процессе мартенситного распада влияние большинства легирующих элементов очень сильно, они замедляют рост карбидных частиц, при этом сохранив пересыщенность  $\alpha$ -раствора углеродом, т. е. сохраняет состояние отпущенного мартенсита до температур  $450\text{-}500^\circ\text{C}$ . Данное свойство присуще Co, Cr, Mo, W, Si и V. Задержку при распаде мартенсита можно охарактеризовать следующими причинами. Во-первых, хром, ванадий и молибден, как легирующие элементы, уменьшают в  $\alpha$ -растворе скорость диффузии углерода. Это не объясняет задерживающего влияния кремния и кобальта, не уменьшающих в  $\alpha$ -железе коэффициент диффузии углерода. Иная причина заключается в том, что элементы Co, Si, Cr, Mo и W повышают в решетке  $\alpha$ -раствора прочность межатомных связей, который затрудняет распад мартенсита [29].

После нормализации (с охлаждением на воздухе) и отпуска (с охлаждением на воздухе) структура стали состоит из пластичного феррита и карбидов, обладающего высокой твердостью и хрупкостью [22]. Включения кар-



бидов оказывают упрочняющее действие. Как утверждают авторы [62], образование карбидов типа  $M_{23}C_6$  во время отпуска при температуре  $525^\circ\text{C}$ , идет по механизму гетерогенного зарождения на границах  $M(C,N)$ /мартенсит или на межфазных границах  $M_3C$ /мартенсит. При температуре  $625^\circ\text{C}$  добавляется независимое зарождение карбида  $Me_{23}C_6$  в мартенситной матрице. Карбонитриды ванадия  $V(C,N)$  выделяются только при  $750^\circ\text{C}$ , в то время как карбонитриды  $Nb(C,N)$  присутствуют в стали и при более низких температурах  $525\text{-}625^\circ\text{C}$ .

#### 1.4 Структура и свойства высокохромистых сталей

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

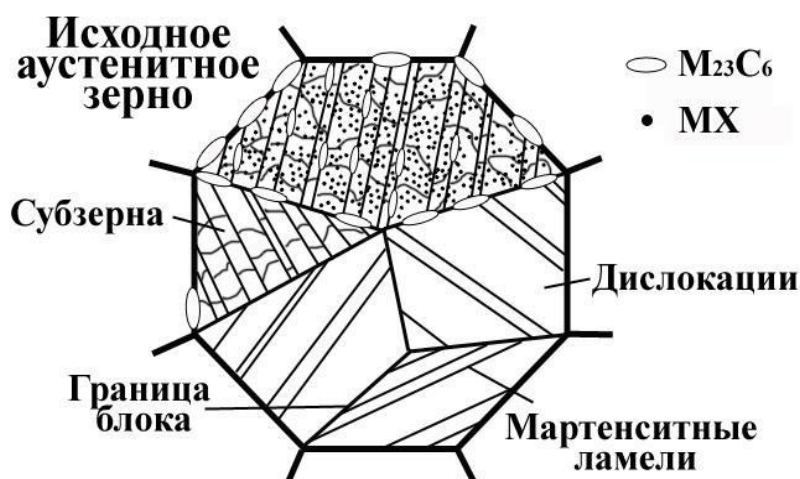


Рисунок 1.4 – Схематичное изображение микроструктуры 9-12 % Cr сталей после отпуска [65].

Структура отпущенного мартенсита состоит из аустенитных зерен, разделенных большеугловыми границами [65]. Реечная структура троостомартенсита имеет строго иерархическую структуру, состоящую из исходных ау-

стенитных зерен, которые делятся на пакеты, пакеты делятся на блоки, блоки, в свою очередь, состоят из набора реек. Реечная микроструктура образуется во время нормализации (закалки) и отпуска с охлаждением на воздухе. Плотность дислокаций закаленной мартенситной стали высокая ( $\approx 10^{14} \text{ м}^{-2}$ ). В процессе отпуска происходит выделение частиц карбидов  $M_{23}C_6$  ( $M = Cr, Fe$ ) и карбонитридов  $MX$  ( $M = V, Nb, Ta$   $X = C, N$ ). Карбиды  $M_{23}C_6$  могут препятствовать движению дислокаций и тормозят миграцию границ реек и зерен, обеспечивая тем самым усиление к ползучести. Структура отпущенного троостомартенсита выбрана как оптимальная микроструктура для жаропрочных сталей. Во-первых, структура отпущенного троостомартенсита является однофазной с хорошим сочетанием высокой прочности и высокой ударной вязкости. Гомогенная однофазная микроструктура является основной предпосылкой достижения высокой ползучести [66]. Во-вторых, в отпущенном троостомартенсите присутствуют частицы. Известно, что данные частицы, располагаясь по границам, представляют собой препятствия для движения дислокации во время ползучести [67-69]. Для того, чтобы в полной мере использовать дисперсионное упрочнение, очень важно сохранить стабильность субзерен, закрепив их границы дисперсными частицами. Субзерна, границы которых стабилизированы карбидными частицами, снижают скорость ползучести на несколько порядков [67]. Следует заметить, что, особого эффекта формирования субзерен во время закалки не ожидается [66]. Это означает, что для мартенситных сталей реечная структура мартенсита является основным упрочняющим фактором [68].

Как говорится в работах [70,71], регулируя параметры термической обработки мартенситных сталей, имеется возможность значительно модифицировать структурно-фазовое состояние данных сталей и управлять величиной положительного и/или отрицательного воздействия различных факторов на упрочняющие свойства при различных температурах.

Авторами работы [72] показана зависимость прочности, предела текучести и микротвердости от температуры нормализации (рисунок 1.5) для стали

9Cr-1,0W-0,6Ta. Данные характеристики тем выше, чем выше температура закалки. Закалка от разных температур + отпуск при  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

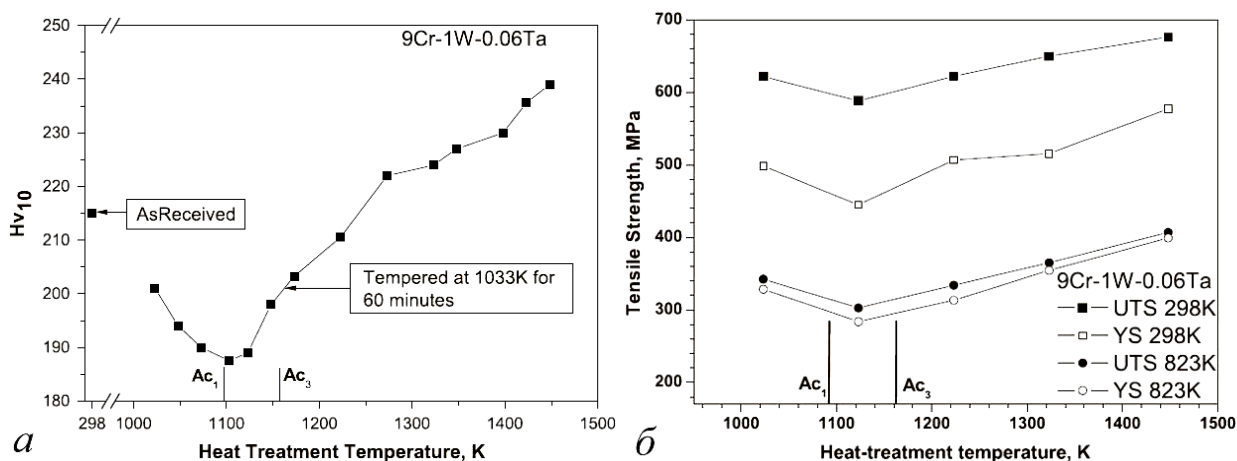


Рисунок 1.5 – Изменение микротвердости (а), пределов текучести и прочности (б) стали 9Cr-1,0W-0,6Ta в зависимости от температуры нагрева под закалку [72].

Для 9 % Cr сталей характерно снижение прочности и твердости во время закалки из межкритического интервала температур ( $Ac_3$ - $Ac_1$ ) это объясняется, во-первых, уменьшением в мартенсите плотности дислокаций и формированием  $\delta$ -феррита, во-вторых с укрупнением частиц MX и  $M_{23}C_6$ . При повышении температуры аустенизации выше  $Ac_3$  начинается растворение частиц карбидных фаз, в результате чего при охлаждении обогащенный карбидообразующими элементами аустенит превращается в мартенсит при более низкой температуре. Известно, что чем больше степень переохлаждения аустенита, тем более дисперсный и прочный образуется мартенсит. Авторами [72] также показано, что размер зерна бывшего аустенита оказывает незначительное влияние на характеристики кратковременной прочности.

### 1.5 Фазовый состав высокохромистых сталей

Отпуск при температуре  $T=720$ - $760\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к выделению карбидов  $M_{23}C_6$  (где, M – Cr, Fe, Mo, Mn) и карбонитридов MX (где, M – V, Nb, Ti, Zr; X – C, N) (рисунок 1.6) [31].

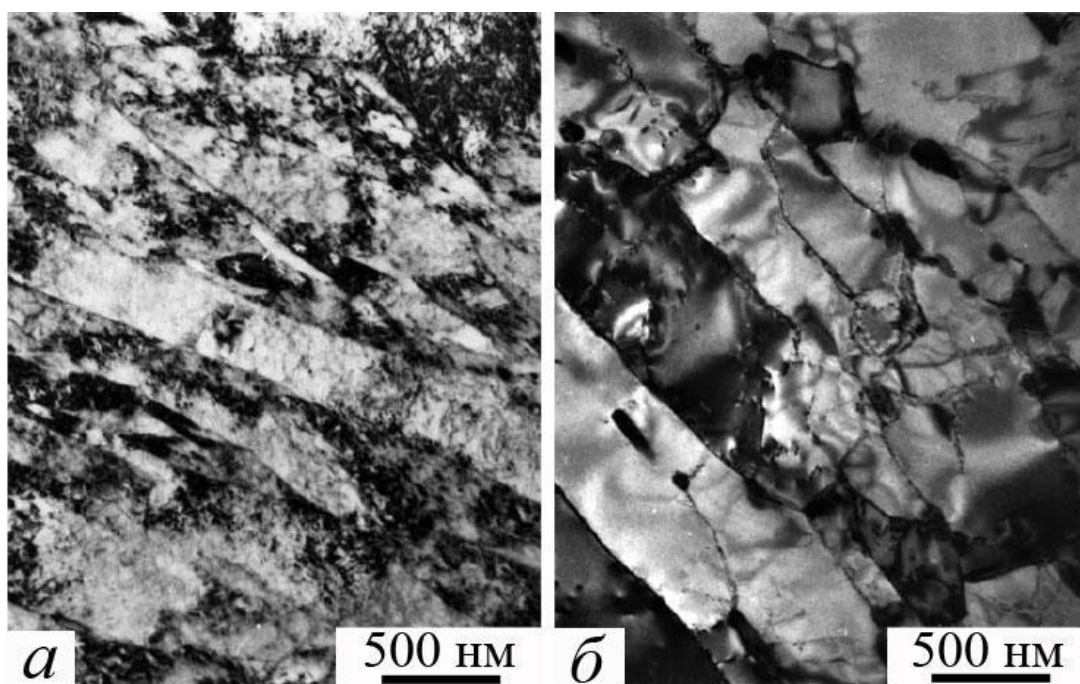


Рисунок 1.6 – Дефектная структура мартенситной стали 12%Cr в нормализованном (а) и отпущенном (б) состояниях [31].

Размеры частиц карбидов  $M_{23}C_6$  составляют 60-200 нм, частицы располагаются в частности по границам мартенситных реек и бывших ИАЗ. Карбонитриды  $MX$  имеют размер 20-80 нм. Для высокохромистых сталей характерно присутствие частиц фазы Лавеса (например,  $Fe_2Mo$  и  $Fe_2W$  в сталях, содержанием  $Mo$  и  $W$ , соответственно) только после испытаний на ползучесть. Согласно [75], их выделение происходит в процессе высокотемпературных, длительных отжигов и испытаний на ползучесть, преимущественно, по границам субзерен и зерен. При отпуске сталей происходит частичный возврат дислокационной структуры. При этом средняя ширина реек мартенсита увеличивается от 0,15-0,2 мкм до 0,25-0,5 мкм (рисунок 6б).

Примером типичной последовательности вторичных фаз в 9-12% Cr стали выглядит следующим образом (2) [60]:



Существует большая разница во времени существования различных фаз, ранние карбиды типа  $M_3C$  и  $M_7C_3$  могут существовать только несколько часов и растворяться с увеличением температуры испытания, в то время как

формирование Z-фазы может занять несколько десятилетий, при этом МХ может присутствовать в течение всего срока эксплуатации некоторых сталей.

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

$M_{23}C_6$  карбиды, обогащенные Cr, также могут содержать W, Mo, V, Fe и B [76,77].  $M_{23}C_6$  имеет сложную ГЦК структуру с параметром решетки примерно от 1,057 нм и 1,068 нм. Карбиды  $M_{23}C_6$  зарождаются на ранних стадиях отпуска, потому что они легко зарождаются на границах ИАЗ и мартенсита или границ блоков. После закалки средний размер карбидов составляет около 100 нм [78]. В бор-содержащих сталях, бор способен замещать часть атомов углерода, тем самым растворяясь в карбиде  $M_{23}C_6$ , но лишь в очень небольших количествах [76]. На основании работы [55], карбиды  $M_{23}C_6$  интенсивно растворяются в интервале температур от 950°C до 1050°C.

*Фаза Лавеса:* Это тип интерметаллического соединения  $(Fe,Cr)_2(W,Mo)$ , который чаще проявляется в сталях с содержанием Mo или W. Фаза Лавеса также содержит незначительные количества Si. Фаза Лавеса имеет гексагональную кристаллическую структуру с параметрами решетки  $a = 0,473$  и  $9,772$  нм [81]. Фаза Лавеса не образуется во время отпуска, так как имеют очень узкую зону гомогенности 550-650°C. Скорость укрупнения частиц фазы Лавеса гораздо быстрее, чем карбидов  $M_{23}C_6$  [12,82,83] в процессе ползучести.

Формирование *МХ карбонитридов* происходит при наличии сильных карбидо- и/или нитридо-образующих элементов, таких как V, Nb, Ta, Ti [42]. МХ карбонитриды имеют кубическую структуру типа NaCl. Параметры решетки некоторых МХ карбонитридов приведены в таблице 2. Часто параметры решетки имеют промежуточные значения, что указывает на существование твердого раствора между различными карбонитридами [79]. Частицы МХ обычно образуются во время отпуска на дислокациях в матрице или на границах субзерна. Авторы работы [72], указывали, что полное растворение частиц карбонитридов МХ в стали P122 происходит при температуре  $\approx 1408^\circ\text{C}$ .

Они увеличивают сопротивление ползучести, закрепив свободные дислокации и границы субзерен [80]. Однако, MX карбонитриды являются нестабильной фазой в мартенситных сталях.

Таблица 1.2.

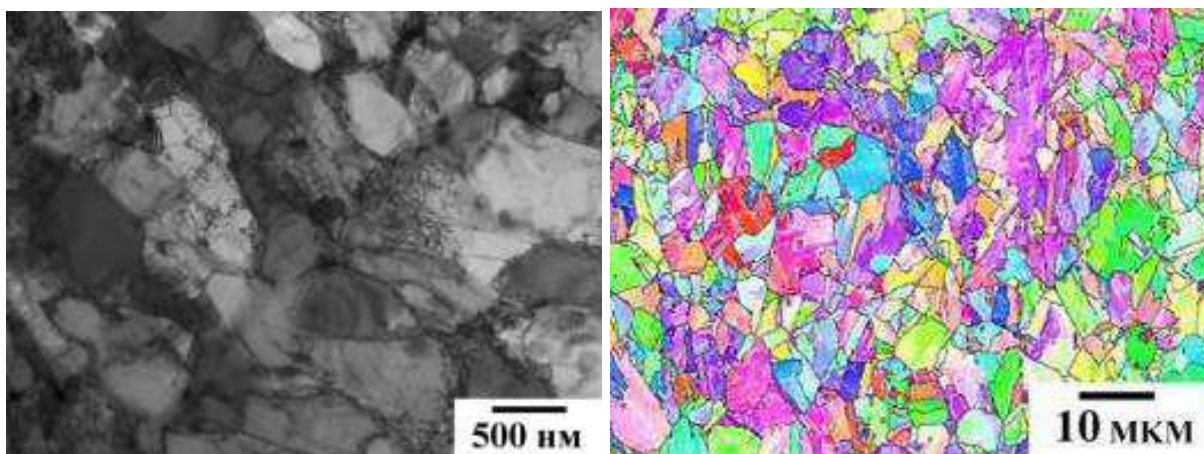
Параметры решетки MX в 9-12% Cr сталях

Precipitates	NbN	NbC	TiN	TiC	VC	VN
a (nm)	0.439	0.447	0.424	0.433	0.417	0.413

Напротив, *Z-фаза* является стабильной в 9-12% Cr сталях при длительном эксплуатации в интервале температур 600-700°C [17]. Она имеет эмпирическую формулу CrXN, где X может быть Nb, V или Ta [84]. В работе [85] выявлено, что V-содержащая модифицированная Z-фаза обладает кубической структурой типа NaCl. Дальнейшие исследования [86] показали, что орторомбическая структура Z-фазы преобладает в образцах с более длительным временем эксплуатации. Содержание Cr в стали оказывает сильное влияние на Z-фазу. В 11-12% Cr сталях скорость зарождения Z-фазы гораздо более высокая, чем в 9% Cr сталях [21]. Частицы Z-фазы влияют на растворение MX карбонитридов, которые повышают ползучесть [17]. Следовательно, прогрессивный рост Z-фазы является причиной разупрочнения сталей при ползучести [17].

Отметим, что отпуск стали P92 и P92+3%Co при 750-770°C может привести к нетипичной структуре отпущенного троостомартенсита. На рисунке 1.7 [87] представлена структура высокохромистой стали после отпуска при температуре 750°C. Данная структура не типична для мартенсита, из-за нахождения в ней участков с ярко выраженной субзеренной и речной структурой.





а)

б)

Рисунок 1.7 – Микроструктура стали 10X9K3B2MФБР после закалки с  $T=1050^{\circ}\text{C}$  и отпуска при  $T=750^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов: а) карта разориентировок, б) ПЭМ [87]

Результатами ПЭМ и РЭМ исследователей [87] показано, расположение вторичных фаз по границам пакетов и блоков, в большинстве случаев,  $M_{23}C_6$ , размером около 90 нм (W-20%, Fe-25%, и Cr-50%). Средний размер карбонитридов  $V(C,N)$  варьируется от 20 до 36 нм, преимущественное их распределение наблюдается внутри реек.

## 1.6 Перспективы развития жаропрочных сталей

Основными путями улучшения жаропрочных сталей являются следующие [76, 88]:

а) Повышение твердорастворного упрочнения.

Механизм упрочнения заключается в растворении атомов одного элемента в другом, в результате чего вызываются искажения кристаллической решетки, что препятствует движению дислокаций, повышается предел текучести материала. Растворенные атомы имеют поля упругих напряжений вокруг них, которые могут взаимодействовать с дислокациями. Присутствующие атомы растворенного вещества создают сжимающие или растягивающие напряжения в решетки, в зависимости от размера растворенного вещества,

которые создают помехи для соседних дислокаций, в результате чего атомы растворенного вещества играют роль потенциальных барьеров на пути движения дислокаций [89]

Такие атомы растворенного вещества, как Mo и W, которые имеют большие размеры атомов, чем у матрицы железа, являются эффективными твердорастворными упрочнителями. Следует отметить, что вклад Mo и W к общей прочности на ползучесть жаропрочных сталей накладывается на другие упрочняющие механизмы [88].

#### б) Повышение дисперсионного упрочнения

Как показали авторы работ [34,35,50,58,], свойства нового поколения высокохромистых сталей определяются дисперсионным упрочнением от зернограничных карбидов  $M_{23}C_6$  и особенно от равномерно распределенных карбонитридов MX, имеющих размер менее 100 нм. Дисперсные карбиды препятствуют движению дислокаций и границ субзерен, блокируя развитие в дислокационной структуре рекристаллизации и полигонизации [2,24,33].

В работе [90] показано, что размер частиц, их распределение и удельный объем влияют на эффективность дисперсионного упрочнения. Жаропрочные стали, как правило, содержат несколько типов карбонитридов (например  $M_{23}C_6$ , MX) и фазу Лавеса в матрице и на границах зерен [88]. Дисперсионные частицы стабилизируют свободные дислокации и субзеренную структуру, что усиливает дислокационное и субграницное упрочнение, соответственно [91].

Для определения порогового напряжения, необходимого для дислокации, чтобы пройти через дисперсионные частицы, был предложен Орованом [6]. Напряжение Орована или  $\sigma$  задается следующим образом:

$$\sigma_{or} = 0.8MGb / \lambda \quad (3)$$

где, M – это фактор Тейлора (= 3),

G –модуль сдвига, b – вектор Бюргерса

$\lambda$  – среднее расстояние между частицами [88].



Укрупнение мелких частиц типа МХ и/или их трансформация в Z-фазу приводит к увеличению  $\lambda$  в уравнении (1) и, следовательно, уменьшению напряжения Орована в течение длительного времени [76,88]. Укрупнение и растворение мелких частиц имеет место, преимущественно, вблизи границ зерен при ползучести, что способствует формированию локализованных слабых зон и способствует локализованной деформационной ползучести вблизи границ зерен [92]. Это приводит к преждевременному разрыву при ползучести.

#### в) Изменение термической обработки

Регулируя параметры термической обработки, можно управлять размерами структурных составляющих. После закалки в стали формируются ИАЗ [52], размер которых определяется содержанием ниобия. На основе [94] при горячей деформации метастабильного аустенита в высокопрочных сталях происходит значительное упрочнение мартенсита. Данный процесс называется аусформинг. Например, в исследовании стали 13% Cr, 0,3% C [93] показано, что обработка с аусформингом изменяет стадию отпуска мартенсита и помогает выделению мелкодисперсных карбидов. Поэтому в ряде работ [31,72] в последние годы для повышения высокотемпературной прочности 9-12% Cr мартенситных сталей предлагается использовать термомеханическую обработку.

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

Тантал, как и Nb, является феррита стабилизирующим элементом, который образует устойчивые частицы МХ [40]. Было обнаружено, что Та-обогащенные частицы МХ более стабильны при ползучести, повышают прочность на разрыв [67]. Z-фаза с Та демонстрирует более медленные темпы укрупнения, чем с V и Nb. Бор стабилизирует реечную структуру мартенсита путем снижения скорости укрупнения мелких карбидов  $M_{23}C_6$ , обогащенных В, в непосредственной близости от границ аустенитных зерен [95,96].

Медь может помочь избежать образование  $\delta$ -феррита, который оказывает негативное влияние на механические свойства стали [97]. При концентрациях выше, чем 0,5%, Си предотвращает дальнейшее резкое снижение температуры  $A_{c1}$  [43]. Си имеет низкую растворимость в феррит и образует Си-обогащенные частицы, которые являются центрами зародышеобразования для частиц фазы Лавеса [98]. Это обеспечит формирование узкого размерного распределения из мелких частиц фазы Лавеса, что даст дисперсионное упрочнение в процессе ползучести. Рений, как упоминается в литературе, способен расширить область растворимости вольфрама в  $\alpha$ -железе, что повысит твердо-растворное упрочнение высокохромистых сталей.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Материал исследования и термическая обработка

В данной диссертационной работе материалом исследования являлась мартенситная сталь 10X12K4B2ДМФБР. Данная сталь выполнена на основе широко используемой стали P92 [99]. Химический состав экспериментальной стали представлен в таблице 2

Таблица 2.1

Химический состав исследуемой стали и стали P92

Сталь	C	Si	Mn	Cr	Co	Mo	W	V	Nb	B	N	Al	Ni
10X12K4B2ДМФ БР	0,1	≤0,05	≤0,05	11,9	4,0	0,59	2,2	0,22	0,05	0,012	0,012	≤0,05	0,06 5
10X9B2МФБР (P92)	0,07- 0,01	0,3- 0,6	0,54	8,5- 9,5	-	0,51	1,5- 2,5	0,15- 0,23	0,03- 0,07	0,001- 0,006	0,04	≤0,013	0,21

Данная сталь была изготовлена на заводе ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» методом электрошлакового переплава (ЭШП). Метод электрошлакового переплава – это наиболее простой, экономичный и не требующий дорогостоящего оборудования способ переплава стали. Поэтому он широко используется в сталеплавлении. Источником тепла при ЭШП служит шлаковая ванна, наполненная жидким электропроводным синтетическим шлаком, состоящим из 70% фторида кальция и 30% оксида алюминия. Электрический ток подводится к электроду (неочищенный металл) и поддону, находящемуся в контакте со слитком из очищенного металла. При прохождении тока шлак нагревается до 2000°С и погружаемый в него электрод плавится. Капли жидкого металла проходят через шлак и охлаждаются в кристаллизаторе, образуя слиток. В результате контакта со шлаком и последующей медленной направленной снизу вверх кристаллизации из металла удаляются примеси. Методом ЭШП в настоящее время получают стальные слитки массой до 300 т (рис. 2.1).

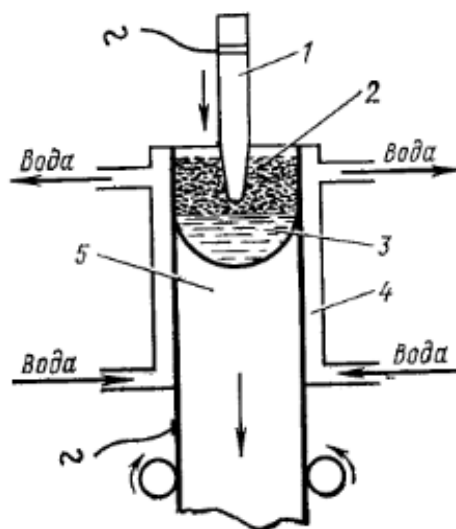


Рисунок 2.1 – Электрошлаковый переплав стали: 1 – электрод из стали; 2 – синтетический шлак; 3 – жидкая сталь; 4 – кристаллизатор; 5 – слиток рафинированной стали.

Этот новый метод передела снижает в стали количество загрязнений и исключает опасность поражения слитков осевой рыхлостью и образования усадочных раковин и позволяет регулировать при переплаве размер зерна. Металл электрошлакового переплава отличается высокой плотностью и однородностью макро- и микроструктуры, низким содержанием газов и неметаллических включений, предопределяющими однородность механических и электрохимических свойств.

Термическая обработка исследуемой стали проводилась в печи электросопротивления Nabertherm GmbH, производство Германии.

Подбор термической обработки включал в себя подбор температуры и времени выдержки операции гомогенизации, нормализации и отпуска. Гомогенизация проводилась при  $T=1070^{\circ}\text{C}$  в течение 16 ч и  $1150^{\circ}\text{C}$  в течение 10 ч, охлаждение на воздухе. Температуры нормализации выбирались из региона  $\gamma$ , таким образом, ограничиваясь снизу температурой  $A_{c3}$  и сверху температурой превращения  $\gamma \rightarrow \delta$ :  $1050^{\circ}\text{C}$ ,  $1070^{\circ}\text{C}$ ,  $1100^{\circ}\text{C}$  и  $1150^{\circ}\text{C}$ . Температура отпуска подбиралась из региона  $750\text{-}800^{\circ}\text{C}$ :  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $770^{\circ}\text{C}$ ,  $785^{\circ}\text{C}$  и  $800^{\circ}\text{C}$ , время

отпуска подбиралось экспериментально путем сравнения характеристик твердости и ударной вязкости. Охлаждение проводилось на воздухе.

## 2.2. Математическое моделирование с использованием программы Thermo-Calc

Программное обеспечение Thermo-Calc основано на CALPHAD. Данный метод был использован для разработки сплавов. Thermo-Calc является мощным программным обеспечением для термодинамических расчетов в многокомпонентных системах. Он широко используется для расчетов:

- фазовых диаграмм
- термохимических данных, таких как энтальпий, теплоемкость и энергии
- оценки экспериментальных данных.

В программе Thermo-Calc были рассчитаны изменения объемной доли всех присутствующих фаз от температуры отпуска. В программу задавался следующий элементный состав: 11% Cr, 4,0% Co, 2,2% V, 0,1% C, 0,6% Mo, 2,2% W, 0,012% N, 0,8% Cu, 0,012% B и 0,05% Nb. Для более точного вычисления были выбраны определенные фазы: BCC, FCC,  $M_{23}C_6$  и Laves phase, остальные фазы были заблокированы.

## 2.3 Методы подготовки образцов

С целью изучения микроструктуры и проведения дальнейших испытаний на определение механических свойств исследуемых образцов надо получить образец с хорошо подготовленной поверхностью, без всевозможных неровностей, рисок, царапин и других неоднородностей. Для этого выполняют две взаимосвязанные операции: шлифование и полирование.

Шлифование образцов проводилось на установке «LaboPol-5» фирмы «Struers». При шлифовании использовалась наждачная бумага со следующей зернистостью: 180→220→320→500→800→1000.

По окончании шлифования образцы подвергались полировке на специальном круге NAP, на той же установке «LaboPol-5» фирмы «Struers» с использованием суспензии «OP-S».

Для оптической микроскопии поверхность отшлифованных и отполированных образцов необходимо протравить в специальном травителе. В качестве травителя использовали раствор 97% H<sub>2</sub>O, 2% HNO<sub>3</sub>, 1% HF, образцы выдерживались в травителе при комнатной температуре в течение 70 сек.

#### 2.4 Методы определения структуры

Для изучения микроструктуры жаропрочных сталей образцы были исследованы в исходном состоянии после ЭШП и после гомогенизации, закалки и отпуска с помощью световой оптической микроскопии (LM) с использованием микроскопа Olympus GX71.

На основании полученных оптических микрофотографий был определен размер исходного аустенитного зерна методом случайных секущих:

$$\bar{d}_i = \frac{l}{m}, \quad (4)$$

где  $l$  – длина секущей, мкм;

$m$  – число точек пересечения секущей с границами зерен.

В данной диссертационной работе количество секущих было следующим: 5 вертикальных 5 горизонтальных и 5 линии вдоль диагоналей.

Удельная объемная доля  $\delta$ -феррита рассчитывалась по формуле 5:

$$\Sigma V = \frac{L}{\Sigma L} \times 100 \%, \quad (5)$$

где  $\Sigma L$  – общая длина секущей, мкм;

$L$  – длина секущей, проходящей через данную структурную составляющую, мкм;

$\Sigma V$  – удельный объем некоторой структурной составляющей.

## 2.5 Методы определения механических свойств

### 2.5.1. Твердость по Бринеллю

По стандарту (ГОСТ 9012-59) измерения твердости по Бринеллю: стальной шарик диаметром  $D$  вдавливают в испытуемый образец под нагрузкой  $P$ , приложенной в течение определенного времени, после снятия нагрузки измеряют диаметр  $d$ , оставшегося на поверхности отпечатка.

Число твердости по Бринеллю (НВ) есть отношение нагрузки  $P$ , действующей на шаровой индентор диаметром  $D$ , к площади  $F$  шаровой поверхности отпечатка [100]

Для измерения твердости по Бринеллю использовали твердомер Wolpert 3000BLD. При определении твердости использовали шарик диаметром  $D=5$  мм под нагрузкой  $P=750$  Дж/мм<sup>2</sup> в течение  $\tau=5$  сек.

### 2.5.2. Испытание на ударную вязкость

При динамических испытаниях закон подобия не действует, здесь необходимо применения единого объединения размеров образцов и условий проведения испытания. Основным образцом по ГОСТ 9454-60 служит стержень сечением 10\*10 мм и длиной 55 мм. Надрез наносится посередине длины образца. Он имеет ширину и глубину 2 мм и радиус закругления 1 мм

Расстояние между опорами должно составлять 40мм. Изгибающий нож имеет сечение в виде треугольника с углом при вершине 30° и радиусом закругления 2,5 мм. При испытании использовался копер «InstronIMP460».

Испытания на изгиб проводят на маятниковых копрах с предельной энергией превышающей  $30 \text{ кгс м}^{-3}$ .

Образец кладут горизонтально в специальный шаблон, обеспечивающий установку надреза строго в середине пролета между опорами. Удар наносят со стороны, противоположной надрезу, в плоскости, перпендикулярной продольной оси маятника. Маятник копра закрепляется в исходном верхнем положении на высоте от 0,8 до 2,5 м, что соответствует скорости ножа маятника в момент удара от 4 до 7 м/с. По шкале фиксируется угол подъема маятника. Затем крепящую защелку вынимают, маятник свободно падает по собственной тяжести, нанося удар по образцу, изгибает и разрушает его, поднимаясь относительно вертикальной оси копра на угол  $\beta$ . Чем больше работа  $A_n$ , затраченная маятником на деформацию и разрушения образца, тем данный угол меньше [100].

### 2.5.3. Испытания на растяжение

Испытания проводились на машине на растяжение «Instron 5882». Испытание на одноосное растяжение – наиболее распространенный вид испытаний для оценки механических свойств металлов и сплавов. При проведении данного испытания, исследуемый образец растягивают вдоль продольной оси с помощью растягивающего приспособления испытательной машины. Испытание проводят с постоянной скоростью, (т.е. с постоянной скоростью растяжения образца), а нагрузку измеряют с помощью датчика нагрузки. Одновременно с этим измеряют удлинение, которое соответствует прилагаемой нагрузке. Напряжение и соответствующая ему деформация могут быть рассчитаны по формулам. На основании которых кривую напряжения - деформация, а по этой кривой можно определить ряд свойств. – модуль Юнга, предел пропорциональности, временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение [100].



Методы испытания на растяжения стандартизированы. Имеются отдельные стандарты на испытания при комнатной температуре (ГОСТ 1497—61), при повышенных — до 1473 К (ГОСТ 9651—61) и пониженных — от 273 до 173 К (ГОСТ 11150—65) температурах.

## ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Моделирование с помощью программы Thermo-Calc

С помощью программы Thermo-Calc было определено влияние температуры на фазовый состав стали 10X12K4B2ДМФБР. Интервал температуры составил 600-1150°C. Были определены температуры  $A_1$  и  $A_3$  – температуры фазового превращения  $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$  и  $\alpha + \gamma \rightarrow \gamma$ , соответственно, и составили 820°C и 895°C, соответственно. Таким образом, температура закалки должна быть выше, чем температура  $A_3$ , а температура отпуска – ниже температуры  $A_1$ . На рисунке 3.1 показано изменение массовой доли  $\alpha$ -феррита, аустенита и  $\delta$ -феррита с увеличением температуры.

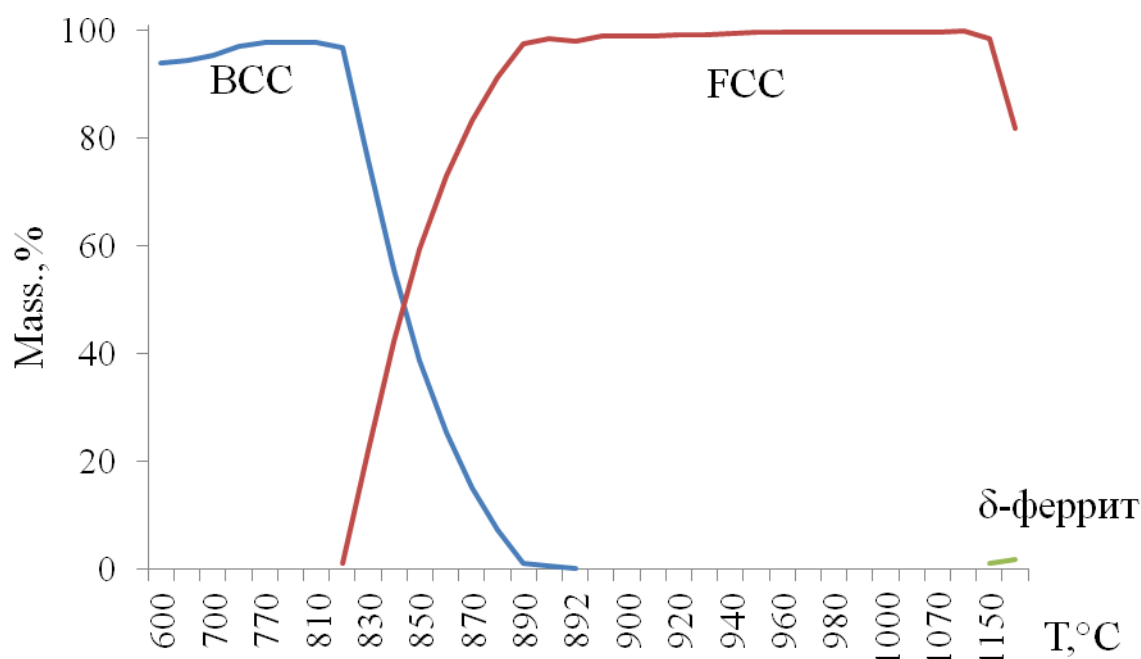
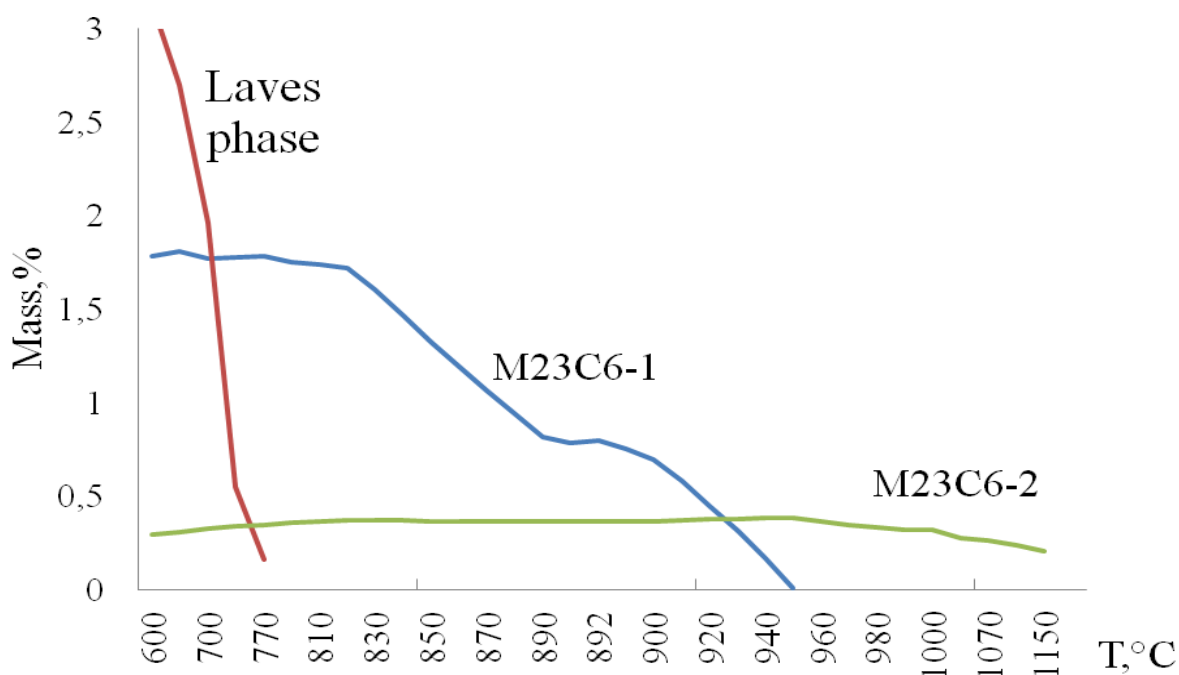


Рисунок 3.1 – Влияние температуры на фазы BCC, FCC и  $\delta$ -феррита, где BCC означает  $\alpha$ -феррит, а FCC – аустенит.

Из рис. 3.1 видно, что с увеличением температуры доля  $\alpha$ -феррита снижается, в то время как доля аустенита растет, после 1100°C наблюдается появление  $\delta$ -феррита.

Изменение массовой доли частиц вторых фаз показано на рисунках 3.2 и 3.3. На рисунке 3.2 видно, что карбид  $M_{23}C_6$  делится на 2 под-фазы – не содержащий бор ( $M_{23}C_6-1$ ) и обогащенный бором ( $M_{23}B_6$  или  $M_{23}C_6-2$ ). Такое разделение обусловлено тем, что задаваемое количество бора в стали сильно превышает его растворимость в феррите, при этом другие бор-содержащие фазы были заблокированы, поскольку в ранее поставленных экспериментах не обнаруживались. Массовая доля  $M_{23}C_6-1$  составляет 1,8% вплоть до 820С, после чего снижается вплоть до своего растворения, и значительно превышает массовую долю борида  $M_{23}C_6-2$ , которая составляет 0,3%. Полное растворение карбидов  $M_{23}C_6-1$  (без бора) происходит при более низких температурах (~960°C) по сравнению с боридами  $M_{23}(C,B)_6$ , которые сохраняются в структуре даже после 1200°C.



Рисунке 3.2 – Изменение массовой доли фазы Лавеса,  $M_{23}C_6-1$ ,  $M_{23}C_6-2$  от температуры.

Фаза Лавеса имеет узкую зону гомогенности и полностью растворяется при 770С. Отметим, что при температурах ниже 700°C доля частиц фазы Лавеса превышает долю карбидов  $M_{23}C_6-1$ .

Рисунок 3.3 характеризует содержание карбонитридов МХ от температуры.

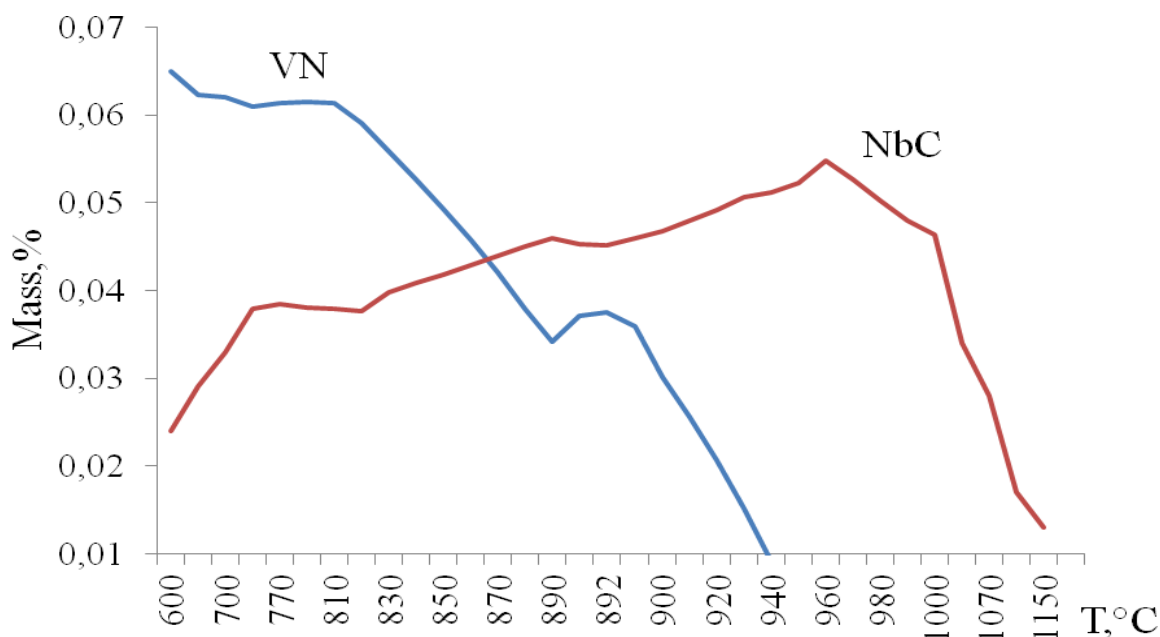


Рисунок 3.3 – Изменение массовой доли МХ карбонитридов: VN и NbC от температуры.

Из рис. 3.3 видно, что программа Thermo-Calc предсказывает двухфазное разделение МХ карбонитридов на (V и N)- и (Nb и C)-обогащенные частицы. Доля частиц VN при повышении температуры уменьшается. При этом точкой полного растворения данных частиц, можно считать температуру 940°C. Частицы NbC ведут себя иначе, их доля сначала линейно возрастает до 950°C, после чего резко уменьшается вплоть до своего растворения при температуре ~1140°C.

### 3.2 Структура стали после ЭШП

На рисунке 3.4 показана оптическая микрофотография стали 10X12K4B2ДМФБР после электрошлакового переплава (ЭШП).

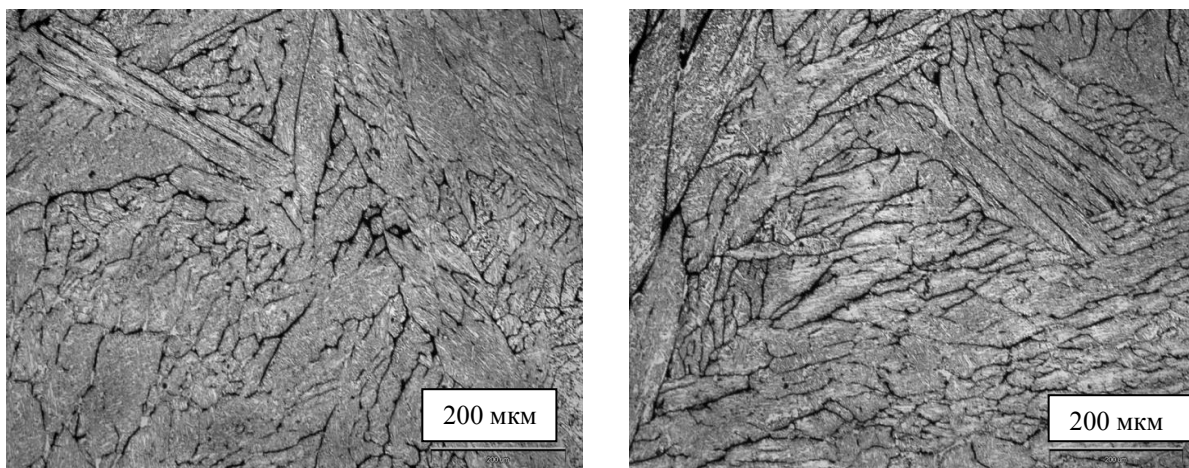


Рисунок 3.4 Оптические микрофотографии исходного состояния образца

Из рис. 3.4 видно, что структура представляет собой зерна, вытянутые в различных направлениях. Отметим, что по многим границам были обнаружены черные прослойки, обогащенные Fe, Cr, W и O. Химический состав прослоек был измерен с помощью РЭМ с приставкой EDAX. Наличие черных прослоек по границам зерен привело к необходимости проведения дополнительной термической операции – гомогенизации стали при высоких температурах.

### 3.3 Определение режима гомогенизации

Цель проведения гомогенизации было снижение количества черных прослоек по границам зерен. Температуры гомогенизации стали 10X12K4B2ДМФБР были выбраны как 1050°C, 1070°C, 1100°C, 1150°C в течении 30 минут, с дальнейшим охлаждением на воздухе. На рисунке 3.5 представлена оптическая микрофотография образцов после гомогенизации.

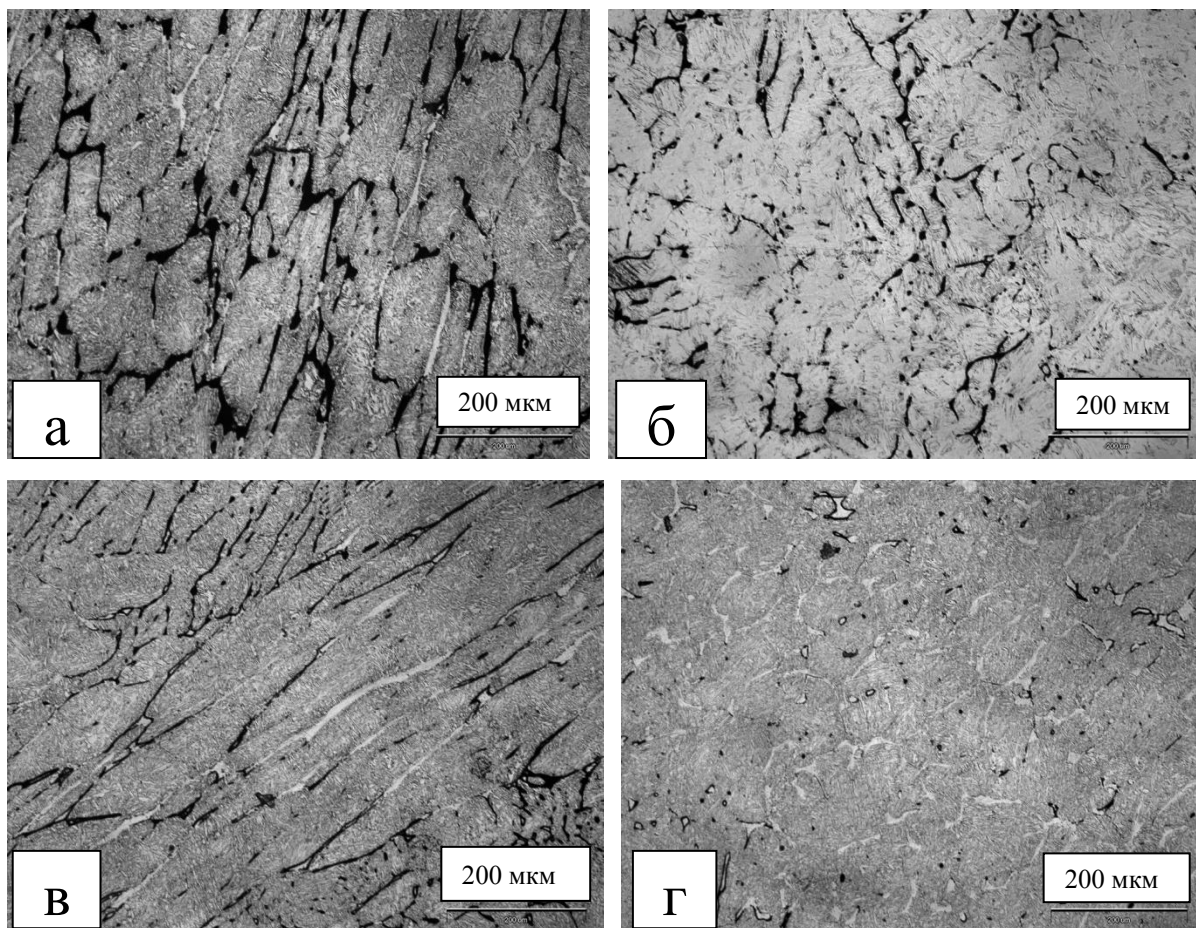


Рисунок 3.5 – Оптические микрофотографии после гомогенизации стали 10X12K4B2DMФБР при различных температурах в течение 30 минут а) 1050°С, б) 1070°С, в) 1100°С, г) 1150°С

На основе этих микрофотографий видно, что при всех температурах гомогенизации черные прослойки сохраняются, однако, их количество снижается с увеличением температуры гомогенизации, при этом при температуре 1150°С количество прослоек минимально по сравнению с другими температурами гомогенизации. Исходя из вышесказанного, температура гомогенизации была определена как 1150°С, однако очевидно, что 0,5 часа не хватает, чтобы растворить прослойки. Для этого была проведена серия экспериментов для установления времени гомогенизации. Образцы были гомогенизированы при 1150°С в течение 1ч, 4 ч и 10ч. Микрофотографии стали 10X12K4B2DMФБР после различных времен гомогенизации представлены на рис. 3.6.

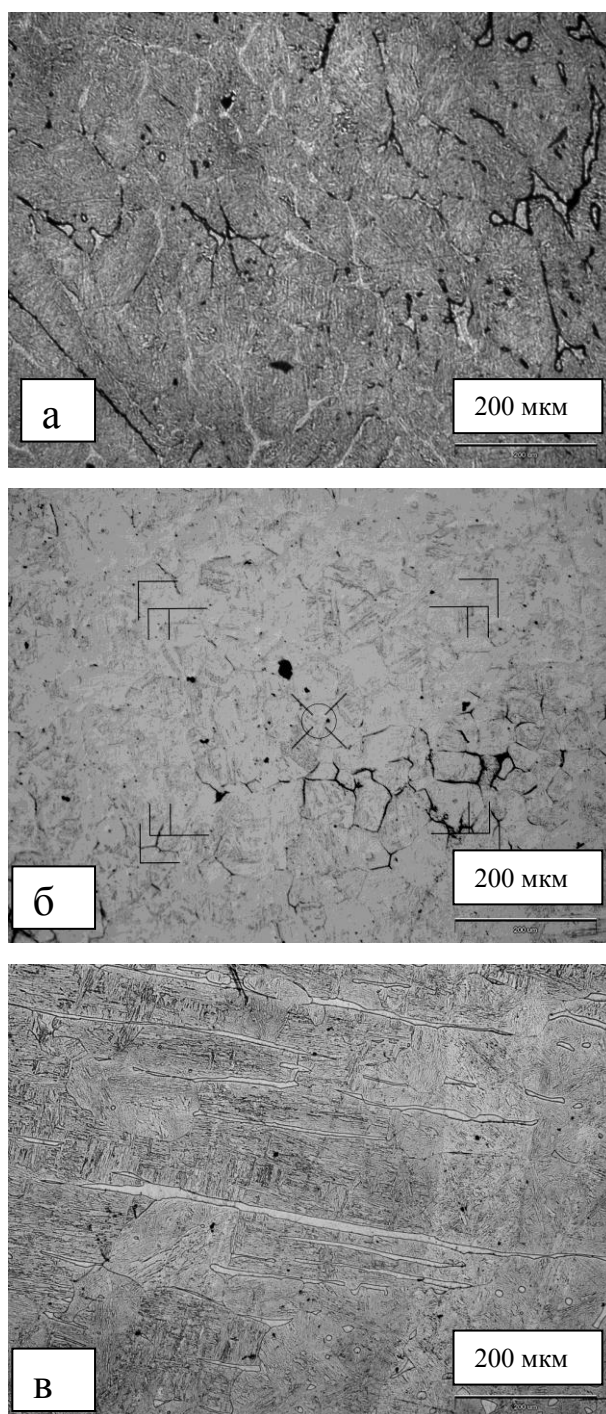


Рисунок 3.6 Оптические микрофотографии образцов стали 10X12K4V2DMФБР после гомогенизации при 1150°C в течение а) 1 часа, б) 4 часов, в) 10 часов

Из рис. 3.6 видно, что полностью черные прослойки растворяются только после 10 часов гомогенизационного отжига при 1150°C. В связи с чем, оптимальным режимом гомогенизации является выдержка при 1150°C в течение 10 часов с охлаждением на воздухе.



### 3.4 Определение оптимального режима нормализации

Для формирования структуры троостомартенсита необходимо провести нормализацию стали 10X12K4B2ДМФБР выше температуры  $A_3$ , которая как было предсказано программой Thermo-Calc составляет  $895^{\circ}\text{C}$ . Для определения температуры нормализации образцы стали 10X12K4B2ДМФБР закалялись при следующих температурах  $1050^{\circ}\text{C}$ ,  $1070^{\circ}\text{C}$ ,  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $1150^{\circ}\text{C}$ , в течение 30 минут. Микроструктура образцов после нормализации с различных температур показана на рисунке 3.7.

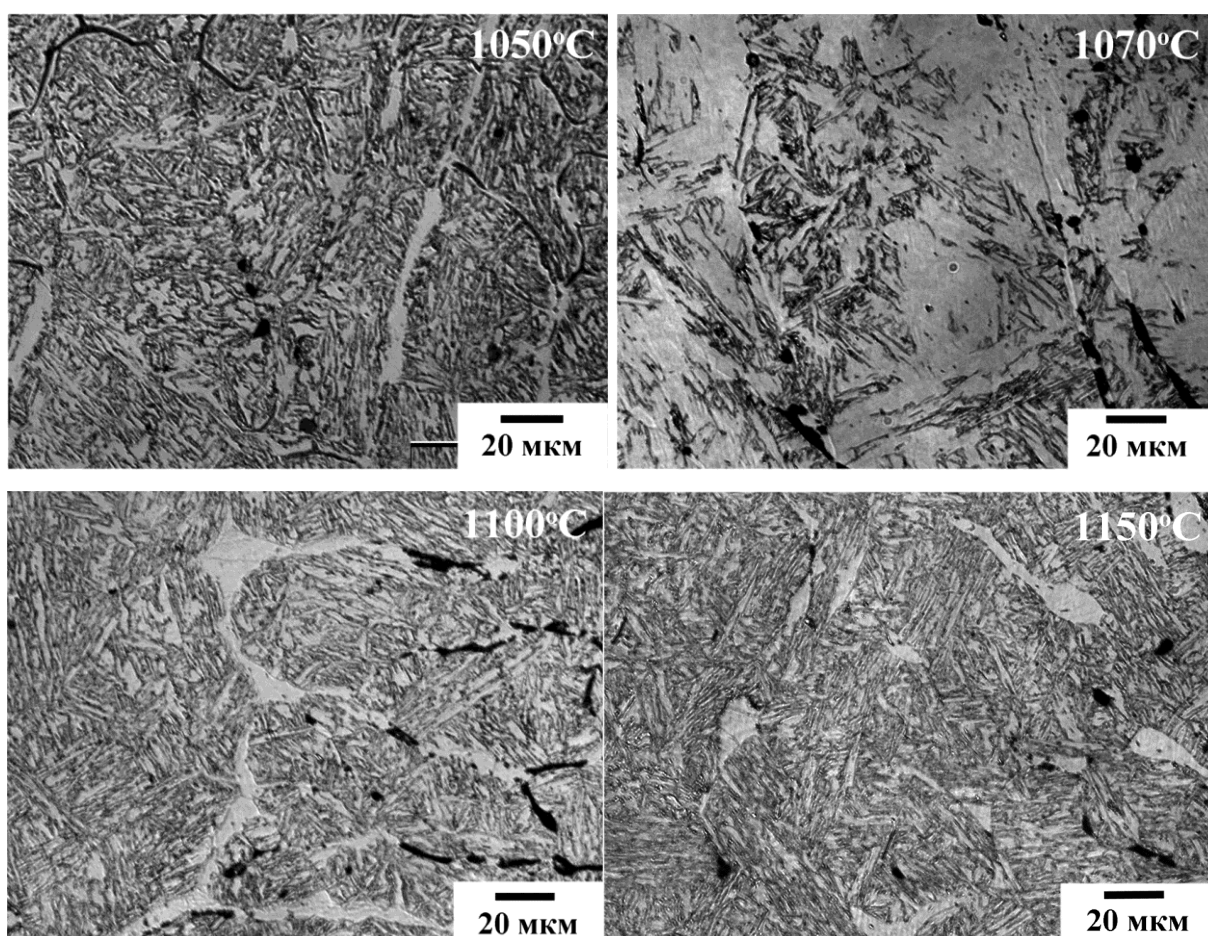


Рисунок 3.7 – Оптические микрофотографии образцов стали 10X12K4B2ДМФБР после нормализации с температур в течение 30мин: а)  $1050^{\circ}\text{C}$ , б)  $1070^{\circ}\text{C}$ , в)  $1100^{\circ}\text{C}$ , г)  $1150^{\circ}\text{C}$ .

Оптимальная температура нормализации определяется из баланса двух параметров: (а) размер исходного аустенитного зерна (ИАЗ) и (б) объемная доля  $\delta$ -феррита, рассчитанных с помощью метода случайных секущих. Раз-



мер ИАЗ определяется массовой долей карбонитридов МХ, которые остаются нерастворенными при температуре нормализации. С увеличением температуры нормализации доля карбонитридов снижается, что приводит к росту исходного аустенитного зерна. В таблице 3.1 и рисунках 3.8 и 3.9 просуммированы параметры структуры в зависимости от температуры нормализации.

Таблица 3.1

Изменение параметров структуры стали 10X12K4B2ДМФБР от температуры нормализации

T, °C	$d_{\text{ИАЗ}}$ , мкм	$V_{\delta\text{-феррита}}$ (%)	Доля МХ, %
1050	42±5	3	0,34
1070	51±5	6	0,28
1100	48±5	5	0,17
1150	56±5	11	0,13

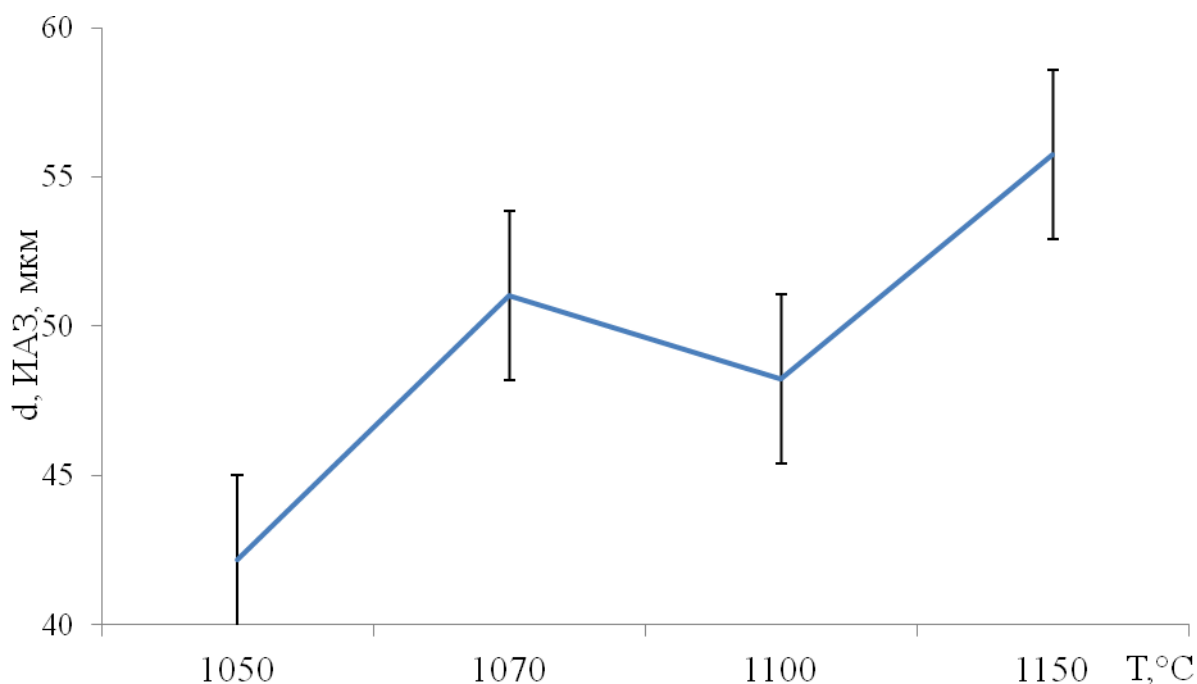


Рисунок 3.8 – Зависимость размера ИАЗ в стали 10X12K4B2ДМФБР от температуры нормализации.

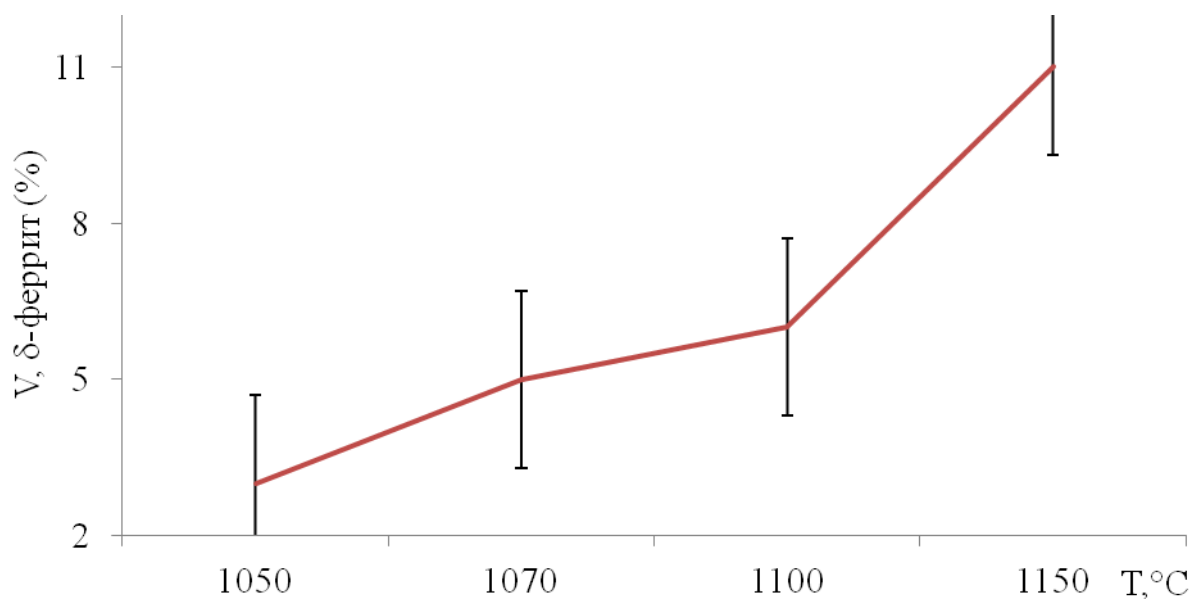


Рисунок 3.9 – Зависимость объемной доли δ-феррита в стали 10X12K4B2ДМФБР от температуры нормализации.

На основании табл. 3.1 и рис. 3.8 и 3.9 установлено, что оптимальной температурой является температура 1070°C, которая обеспечивает размер ИАЗ более 50 мкм при содержании δ-феррита 6%.

После гомогенизации при 1150°C в стали 10X12K4B2ДМФБР присутствует повышенное количество δ-феррита (11%), который не успевает раствориться за 0,5 часа. В связи с этим, необходимо подобрать время нормализации таким образом, чтобы избыточный δ-феррит успевал раствориться до равновесного значения при температуре нормализации (1070°C). Таким образом нормализация образцов с температуры 1070°C проводилась в течение 1, 3 и 10 часов, как показано на рисунке 3.10.

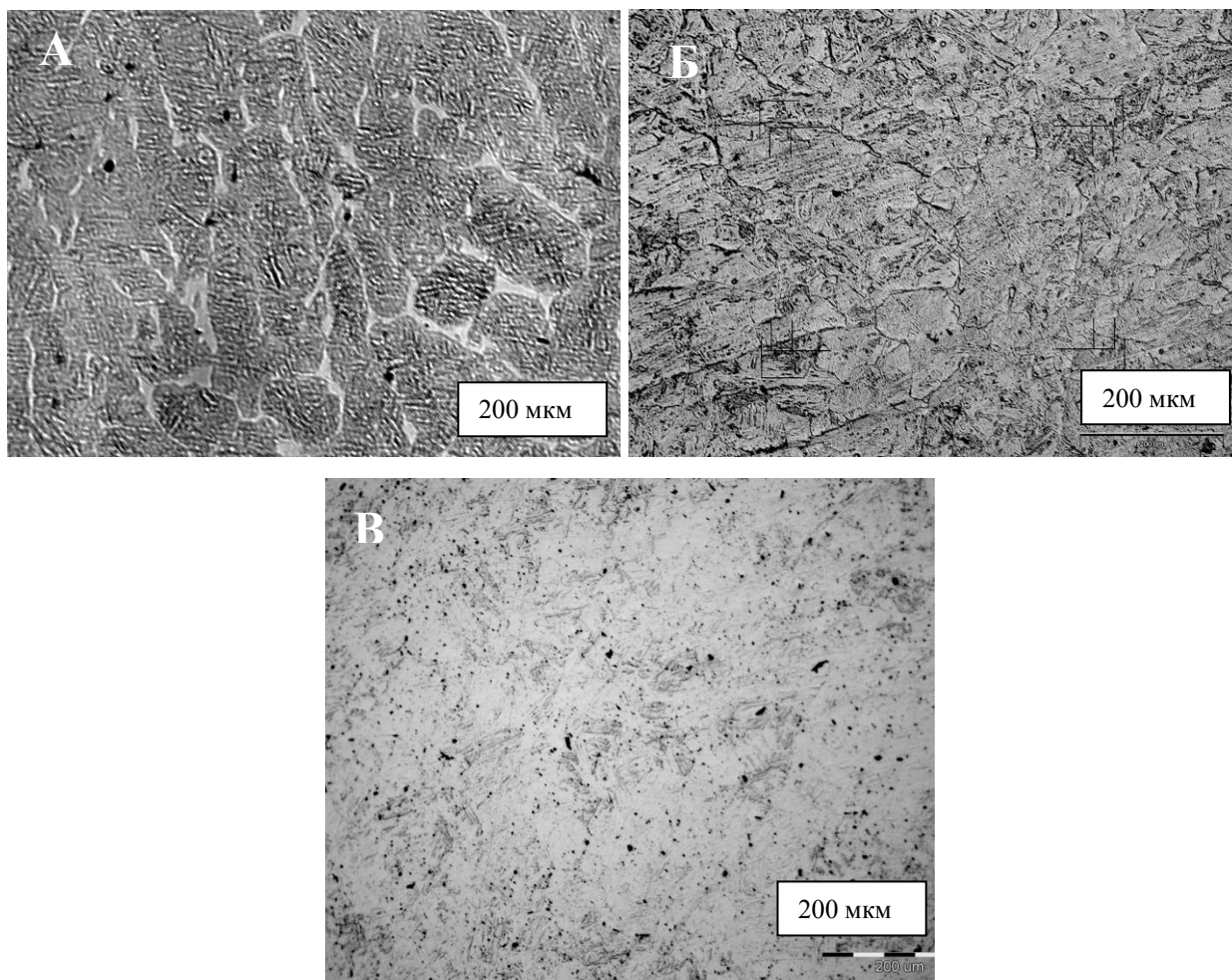


Рисунок 3.10 Микрофотография после закалки при температуре 1070°С в течение А) 1 часа, Б) 3 часов и В) 10 часов.

Из рисунка 3.10 видно, что увеличение времени нормализации существенно снижает долю  $\delta$ -феррита в стали 10X12K4B2DMFBP. На рисунке 3.11 показано изменение доли  $\delta$ -феррита в стали 10X12K4B2DMFBP с увеличением времени нормализации.

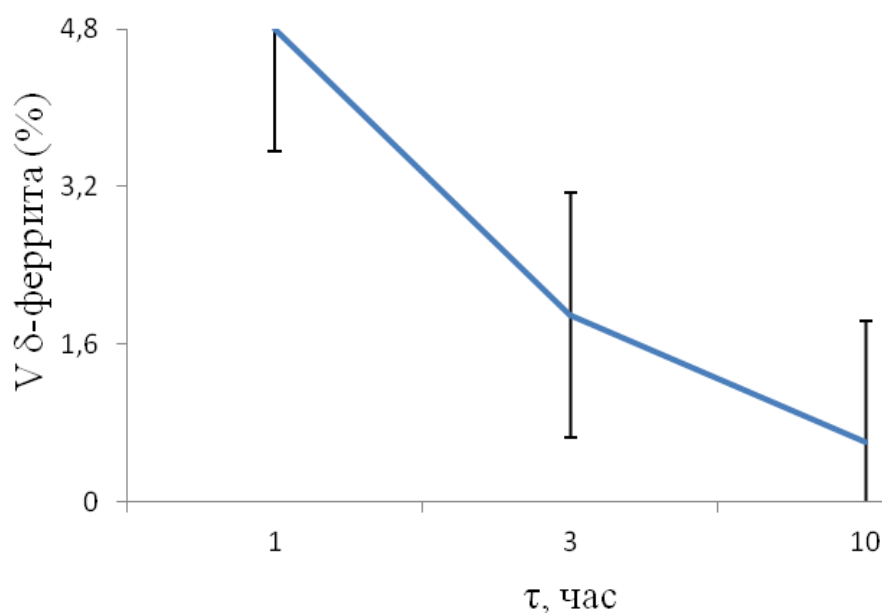


Рисунок 3.11 – Зависимость объемной доли  $\delta$ -феррита (%) в стали 10X12K4V2DMFBP от времени нормализации.

Из рис. 3.11 видно, что увеличение времени нормализации с 1 часа до 10 часов снижает долю  $\delta$ -феррита с 11% до 6%, что согласуется с результатами, полученными в таблице 3.1. Исходя из рис. 3.11 можно установить, что оптимальным временем выдержки образцов под нормализацию является 10 часов.

Таким образом, установлено, что оптимальным режимом нормализации является выдержка при  $1070^{\circ}\text{C}$  в течение 10 часов с последующим охлаждением на воздухе.

#### 3.4 Определение оптимального режима отпуска

Для окончательного формирования структуры троостомартенсита необходимо после нормализации стали 10X12K4V2DMFBP выполнить отпуск стали при температуре ниже  $A_1$ , которая как было предсказано программой Thermo-Calc составляет  $820^{\circ}\text{C}$ . Выполняя поставленную задачу на определение температуры отпуска было сделано следующее. Исходя из рисунка 3.2 на определение точки  $A_1$ , ограничивающую предел максимально

допустимого значения температуры отпуска, были определены 4 температуры: 750°C, 770°C, 785°C и 800°C. Время отпуска было выбрано стандартное – 3 часа.

Отпуск должен обеспечивать следующие механические свойства, предъявляемые к котельным сталям:

- величина твердости < 220 НВ;
- величина ударной вязкости > 40 Дж/см<sup>2</sup>.

В таблице 3.2 приведены значения твердости стали 10X12K4B2ДМФБР после различных температур отпуска в течение 3 часов.

Таблица 3.2

Зависимость механических свойств от температуры отпуска (время отпуска 3 часа)

	750°C	770°C	800°C
НВ, кг/мм <sup>2</sup>	255	252	240

Было обнаружено, что после 3-часового отпуска наблюдается слишком высокая твердость, потому было принято решение увеличить время отпуска до 8-12 часов. Результаты механических испытаний после отпуска с различных температур в течение 8-12 час представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Зависимость механических свойств стали от температуры отпуска  
(время отпуска 8-12 часа)

	770°C, 8 час	770°C, 12 час	785°C, 8 час	800°C, 8 час
KCV Дж/см <sup>2</sup>	-	61	44	47
$\sigma_{0,2}$ , МПа	-	540	530	495
$\sigma_B$ , МПа	-	670	695	675
НВ, кг/мм <sup>2</sup>	231	236	227	206

Из табл. 3.3 видно, что увеличение температуры отпуска при выдержке 8-12 час приводит к снижению твердости до 206 НВ при 800С, что отвечает требованиям, предъявляемым к котельным сталям. При этом ударная вязкость хоть снижается с увеличением температуры, но остается выше требования, предъявляемого к котельным сталям. Дополнительно были проведены испытания на растяжение, результаты которого приведены в табл. 3.3. Видно, что значения предела текучести и временного сопротивления стали 10X12K4B2ДМФБР остаются на одном, достаточно высоком уровне при всех температурах отпуска в течение 8 час.

Таким образом, оптимальной температурой отпуска была выбрана температура 800°C в течение 8 часов, на основе результатов механических свойств исследуемой стали. Механические свойства стали после указанного отпуска соответствуют следующим требованиям  $НВ \leq 220$  кг/мм<sup>2</sup> и  $KCV \geq 40$  Дж/см<sup>2</sup>, предъявляемым к котельным сталям.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

9-12% Cr жаропрочные стали были исследованы при помощи термодинамического моделирования и эксперимента. Расчеты Thermo Calc показали влияние легирующих элементов (12 компонентов сплавов) на фазовый состав, а также на изменение данного фазового состава от температуры. Моделирование также предоставило ценную информацию для корректировки параметров термической обработки.

На основании экспериментальных результатов для исследуемой стали 10X12K4B2ДМФБР были сделаны следующие выводы:

1) Проведенные эксперименты показали, что оптимальной температурой гомогенизации является температура **1150°C в течение 10 часов**. Количество черных прослоек по границам зерен снижается до минимума.

2) При увеличении температуры нормализации от 1050°C до 1150°C доля карбонитридов снижается с 0,34 до 0,13 %, что приводит к росту ИАЗ от 20 мкм до 56 мкм. Одновременно с этим, доля  $\delta$ -феррита возрастает с 3 до 11%, соответственно

На основании параметров структуры, оптимальной температурой нормализации исследуемой стали 10X12K4B2ДМФБР была выбрана температура **1070°C в течение 10 часов**. Нормализация с 1070°C обеспечивает размер исходного аустенитного зерна 50 мкм при содержании  $\delta$ -феррита <5%.

3) Была установлена оптимальная температура отпуска, которая составила **800°C в течение 8 час**, охлаждение на воздухе.

Отпуск при данной температуре обеспечивает величину твердости 206 НВ и величину ударной вязкости 47 Дж/см<sup>2</sup>, что соответствует требованиям, предъявляемым к котельным сталям.

Таким образом, была подобрана термическая обработка стали 10X12K4B2ДМФБР, заключающаяся в гомогенизации при 1150°C с охлаждением на воздухе, нормализации с 1070°C с охлаждением на воздухе и отпуске при 800°C с охлаждением на воздухе.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

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



- McColvin, S. Simpson, M. Smith, F. Starr, and R. W. Vanstone (Eds.), Proc. 6th Intern. Charles Parsons Turbine Conf., Maney, Dublin (2003), pp. 333-345.
9. J. Hald, "Development status and future possibilities for martensitic creep resistant steels", in: J. Lecomte-Beckers, Q Contrepois, T. Beck, B. Kuhn, Proc. 9th Liege Conf. Materials for Advanced Power Engineering, Liege, Belgium (2010), pp. 55-66.
  10. G. Vigneron, A. Vanderschaeghe, and J. Lecoq, "A metallurgical contribution to the industrial-development of 12% chromium martensitic steels for pressure-vessels", Int. J. Press. Vessels Pip. 32 (1988) 389-413.
  11. Y. Kadoya, T. Goto, S. Date, T. Yamauchi, T. Saida, and T. Sada, "Assessment of remaining life of fossil power plant parts by means of a miniature creep-rupture test", ISIJ Int. 30 (1990) 854-861.
  12. J. Hald, L. Korcakova, "Precipitates stability in creep resistant ferritic steels - experimental investigations and modelling", ISIJ int. 43 (2003) 420-427.
  13. Y. Qin, G. Götz, W. Blum, "Subgrain structure during annealing and creep of the cast martensitic Cr-steel G-X12CrMoWVNbN 10-1-1", Mater. Sci. Eng. A 341 (2003) 211- 215.
  14. Viswanathan, R. Materials for Ultrasupercritical Coal Power Plants - Boiler Materials: Part 1 / R. Viswanathan, , W. Bakker // J. Mater. Eng. Perf. - 2001. - V. 10(1). - P. 81-95.
  15. Z. F. Hu, Z. G. Yang, "Identification of the precipitates by TEM and EDS in X20CrMoV12-1 after long-term service at elevated temperature", J. Mater. Eng. Perf. 12 (2003) 106-111.
  16. S. Straub, T. Hennige, P. Polcik, and W. Blum, "Microstructure and deformation rate during long-term cyclic creep of the martensitic steel X22CrMoV12-1", Steel Res. 66 (1995) 394-401.
  17. C. Berger, A. Scholz, Y. Wang, K.-H. Mayer, "Creep and creep rupture behaviour of 650°C ferritic/martensitic super heat resistant steels", Z. Metallkd. 96 (2005) 668-674.

18. I. Letofsky-Papst, P. Warbichler, F. Hofer, E. Letofsky, H. Cerjak, "On the occurrence of Z-phase in a creep-tested 10% Cr steel", *Z. Metallkd.* 95 (2004) 18-21.
19. L. Cipolla, H. K. Danielsen, D. Venditti, P. E. Di Nunzio, J. Hald, M. A. J. Somers, "Conversion of MX nitrides to Z-phase in martensitic 12% Cr steels", *Acta Mater.* 58 (2010) 669-679.
20. H. K. Danielsen, J. Hald, "A thermodynamic model of the Z-phase Cr(V,Nb)N", *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, 31 (2007) 505-514.
21. H. K. Danielsen, J. Hald, "Behaviour of the Z-phase in 9-12%Cr steels", *Energy Mater.* 1 (2006) 49-57
22. A. Strang, V. Vodarek, "Z phase precipitation in martensitic 12CrMoVNb steels", *Mater. Sci. Technol.* 12 (1996) 552-556
23. A. Kimura, R. Kasada, A. Kohyama, H. Tanigawa, T. Hirose, K. Shiba, S. Jitsukawa, S. Ohtsuka, S. Ukai, M. A. Sokolov, R. L. Klueh, T. Yamamoto, G. R. Odette, "Recent progress in US-Japan collaborative research on ferritic steels R&D", *J. Nucl. Mater.* 367 (2007) 60-67.
24. S. K. Albert, M. Kondo, M. Tabuchi, F. X. Yin, K. Sawada, F. Abe, "Improving the creep properties of 9Cr-3W-3CoNbV steels and their weld joints by the addition of boron", *Metall. Mater. Trans. A* 36A (2005) 333-343
25. R. Blum, J. Hald, "Benefit of Advanced Steam Power Plants, Materials of Advanced Power Engineering", in: Lacomte-Becker (Eds.), *European Commission and University of Liège 21 Part II* (2002), pp. 1007-1015.
26. F. Abe, "Analysis of creep rates of tempered martensitic 9% Cr based on microstructure evolution", *Mater. Sci. Eng., A* 510-511 (2009) 64-69.
27. F. Abe, "Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steels for ultra-supercritical power plants", *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 013002 (15pp.)
28. T. Fujita, "Heat-resistant steels for advanced power-plants", *Adv. Mater. Process.* 141(1992) 42-4

29. R. Hanus, "Casting", COST summer school, Lanzarote October 27-28 (2008).
30. J. Z. Brigggs, T. D. Parker, "The super 12% Cr steels", Climax Molybdenum Company, U.S.A (1982).
31. Jara D.R. 9-12 % Cr heat resistant steels: alloy design, TEM characterization of microstructure evolution and creep response at 650 °C: dissertation for the degree of doctor of engineering / D.R. Jara. – Bochum, 2011. – 133 p.
32. Кайбышев, Р. О. Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства // Р. О. Кайбышев, В. Н. Скоробогатых, И. А. Щенкова // ФММ. –2010. – Т. 109. – №2. – С. 200-215.
33. Гольдштейн, М. И. Специальные стали / М. И. Гольдштейн, С. В. Грачев, Ю. Г. Векслер – М.: Металлургия. 1985. 408 с.
34. Ланская, К. А. Высокохромистые жаропрочные стали / К. А. Ланская – М.: Металлургия. 1976. 216 с.
35. Abe, F. Creep-resistant steels / Edited by F. Abe, T.-U. Kern, R. Viswanathan – Cambridge // Woodhead publishing limited – 2008. – 679 с.
36. Maruyama, K. Strengthening Mechanisms of Creep Resistant Tempered Martensitic Steel / K. Maruyama, K. Sawada, J.-I. Koike // ISIJ International. – 2001. – V. 41. – pp. 641-653.
37. Hättestrand, M. Microanalysis of two creep resistant 9 – 12 % chromium steels / M. Hättestrand, M. Schwind, H. –O. Andrén // Mater. Sci. Eng. A. –1998. – V. 250. – pp. 27-36.
38. Vodárec, V. Effect of Nickel on the Precipitation processes in 12CrMoV steels during Creep at 550°C / V. Vodárec, A. Strang // Scripta Mater. – 1998. – V. 38. – pp. 101-106.
39. Helis, L. Effect of cobalt on the microstructure of tempered martensitic 9Cr steel for ultra-supercritical power plants / L. Helis, Y. Toda, T. Hara, H. Miyazaki, F. Abe // Mater. Sci. Eng. A. – 2009. – V. 510-511, – pp. 88-94.
40. Kipelova, A. Effect of Co on Creep Behavior of a P911 Steel / A. Kipelova, M. Odnobokova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Metal. Mater. Trans. A – 2013, – V. 44, – pp. 577-583.

41. T. Onizawa, T. Wakai, M. Ando, K. Aoto, "Effect of V and Nb on precipitation behavior and mechanical properties of high Cr steels", Nucl. Eng. Des. 232 (2008) 408-416.
42. M. Taneike, F. Abe, and K. Sawada, "Creep-strengthening of steel at high temperatures using nano-sized carbonitride dispersions", Nature 424 (2003) 294-296.
43. V. Knezevic, J. Balun, G. Sauthoff, G. Inden, A. Schneider, "Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650°C with supporting thermodynamic modeling", Mater. Sci. Eng. A 477 (2008) 334-343.
44. Yoshizawa, M. Effect of precipitates on long-term creep deformation properties of P92 and P122 type advanced ferritic steels for USC power plants / M. Yoshizawa, M. Igarashi, K. Moriguchi, A. Iseda, H. Armaki, K. Maruyama // Mater. Sci. Eng. A. – 2009. – V. 510-511. - P. 162-168.
45. Sawada, K. Effect of W on recovery of lath structure during creep of high chromium martensitic steels / K. Sawada, M. Takeda, K. Maruyama, R. Ishii, M. Yamada, Y. Nagae, R. Komine // Mater. Sci. Eng. A. 1999. V. 267. – pp. 19-25.
46. Horiuchi, T. Improved Utilization of Added B in 9Cr Heat-Resistant Steels Containing W / T. Horiuchi, M. Igarashi, F. Abe // ISIJ Int. – 2002. – V. 42. pp. S67-S71.
47. Klueh, R. L. Elevated-Temperature Ferritic and Martensitic Steels and Their Application to Future Nuclear Reactors: report ORNL/TM-2004/176 / R. L. Klueh – Oak Ridge, Tennessee, USA: Oak Ridge National Laboratory. 2004. – 56 pages.
48. Kipelova, A. Laves phase evolution in a modified P911 heat resistant steel during creep at 923 K / A. Kipelova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Mater. Sci. Eng. A. – 2012. – V. 532. – pp. 71-77.
49. Foldyna, V. How to Improve Creep Rupture Strength of Advanced Chromium Steels in Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants / V.

- Foldyna, Z. Kubon, V. Vodarek, J. Purmensky; R. Viswanathan, W. T. Bakker, J. D. Parker, eds. – London, UK: The Institute of Materials. 2001. pp. 89-98.
50. Abe, F. Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature / F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike, K. Sawada // Mater. Sci. Eng. A – 2004. – V. 378. – pp. 299-303.
51. Klueh R.L. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors / R.L. Klueh, A.T. Nelson // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – № 371. – P. 37-52.
52. Физическое материаловедение: учебник для вузов / под ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2008. – Т.6. – 672 с
53. Jayaram, R. Microstructural Characterization of 5 to 9 pct Cr-2 pct W-V-Ta Martensitic Steels / R. Jayaram R. L. Klueh // Metal. Mater. Trans. A. – 1998. – V. 29A. – pp. 1551-1558.
54. Klueh, R. L. The Microstructure of Chromium-Tungsten Steels / R. L. Klueh, P. J. Maziasz // Metal. Trans. A. – 1989. – V. 20A. – pp. 373-382. Klueh, R. L. The Microstructure of Chromium-Tungsten Steels / R. L. Klueh, P. J. Maziasz // Metal. Trans. A. – 1989. – V. 20A. – pp. 373-382.
55. Hättestrand, M. Microstructural development during ageing of an 11% chromium steel alloyed with copper / M. Hättestrand, H. –O. Andrén // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – V. 318. – pp. 94-101.
56. J. Hald, “Metallurgy and creep properties of new 9-12%Cr steels”, Steel Res. 67 (1996) 369-374.
57. T. A. Tchizhik, T. A. Tchizhik, A. A. Tchizhik, “Optimization of the heat treatment for steam and gas turbine parts manufactured from 9-12% Cr steels”, J. Mater. Process. Tech. 77 (1998) 226-232.
58. H. K. D. H. Bhadeshia, “Design of ferritic creep-resistant steels”, ISIJ Int. 41 (2001) 626-640
59. F. B. Pickering, A. D Vassilou, “Effect of austenitizing temperature on constitution, transformation and tempering of 9Cr-1Mo steels”, Metals Technology 7 (1980) 409-413.

60. R. W. Cahn and P. Haasen, "Physical metallurgy", North-Holland Physics Pub.; Sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co. New York, USA (1983).
61. Ennis P J, Zielińska-Lipiec A, Wachter O, Czyrska-Filemonowicz A 1997 *Acta Mater.* 45: 4901–4907
62. Кипелова А. Ю. Структурные изменения при отпуске в стали 10Х9К3В1М1ФБР и их влияние на механические свойства / А. Ю. Кипелова, А. Н. Беляков, В. Н. Скоробогатых, И. А. Щенкова, Р. О. Кайбышев // *МиТОМ.* – 2010. – №3. – С. 14-25.
63. Characterization of carbides at different boundaries of 9 Cr-steel / К. Kaneko [et al.] // *Materials Science and Engineering.* – 2004. – № A374. – P. 82-89.
64. Вершинина Т.Н. Исследование дислокационной структуры ферритно-мартенситной стали ЭК-181 методом рентгеноструктурного анализа / Т.Н. Вершинина, Ю.Р. Колобов, М.В. Леонтьева-Смирнова // *Деформация и разрушение материалов.* – 2013. – № 5. – С. 32-37.
65. F. Abe: *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, 8, 305-311
66. Yoshizawa M, Igarashi M. Long-term creep deformation characteristics of advanced ferritic steels for USC power plants. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2007, 84(1– 2): 37–43
67. Kostka A, Tak K G, Hellmig R J, et al. On the contribution of carbides and micrograin boundaries to the creep strength of tempered martensite ferritic steels. *Acta Materialia*, 2007, 55(2): 539–550
68. Ghassemi Armaki H, Chen R P, Maruyama K, et al. Creep behavior and degradation of subgrain structures pinned by nanoscale precipitates in strength-enhanced 5 to 12% Cr ferritic steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011, 42(10): 3084–3094
69. Eggeler G, Blum W. Coarsening of the dislocation-structure after stress reduction during creep of NaCl single-crystals. *Philosophical Magazine*, 1981, 44(5): 1065–1084

70. Ланская К.А. Высокохромистые жаропрочные стали / К.А. Ланская. – М.: Металлургия, 1967. – 216 с.
71. High-temperature mechanical properties improvement on modified 9Cr-1Mo martensitic steel through thermomechanical treatments / S. Hollner [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – № 405. – P. 101-105.
72. Effect of isothermal heat treatment on microstructure and mechanical properties of reducedactivation ferritic martensitic steel / K. S. Chandravathi [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2013.– Vol. 435. – P. 128-136.
73. Kitahara, H Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel. / H. Kitahara, R. Ueji, N. Tsuji, Y. Minamoto // Acta Mater – 2006. – V. 54. – P. 1279–1288.
74. Yoshida, F. Microstructure Change during Creep Deformation of 9Cr-1Mo Steel in Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants / F. Yoshida, D. Terada, H. Nakashima, H. Abe, H. Hayakawa, S. Zaefferer; R. Viswanathan, W. T. Bakker, J. D. Parker, eds. – London, UK: The Institute of Materials. 2001. pp. 143-151.
75. Maruyama K. Strengthening Mechanisms of Creep Resistant Tempered Martensitic Steel / K.Maruyama, K. Sawada, J. Koike. // ISIJ International. – 2001. – № 6. – P. 641-653
76. V. Thomas Paul, S. Saroja, M Vijayalakshmi, “Microstructural stability of modified 9Cr-1Mo steel during long term exposures at elevated temperatures”, J. Nucl. Mater. 378 (2008) 273-281
77. M. Hättteststrand, M. Schwing, H.-O. Andrén, “Microanalysis of two creep resistant 9-12% chromium steels”, Mater. Sci. Eng. A 250 (1998) 27-36.
78. M. Hättteststrand, H.-O. Andrén, “Evaluation of particle size distribution of precipitates in a 9% chromium steels using energy filtered transmission electron microscopy”, Micron 32 (2001) 789-797.
79. D. A. Skobir, F. Vodopivec, S. Spaic, B. Markoli, “Effect of tempering on the chemical and phase composition of MxCy precipitates in low carbon chromium-molybdenumvanadium steel”, Z. Metalkd. 95 (2004) 1020-1024

80. M. Taneike, K. Sawada, F. Abe, "Effect of carbon concentration on precipitation behavior of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbides and MX carbonitrides in martensitic 9Cr steel during heat treatment", *Metall. Mater. Trans. A* 35A (2004) 1255-1262.
81. Q.A. Li, "Precipitation of Fe<sub>2</sub>W Laves phase and modelling of its direct influence on the strength of a 12Cr-2W steel", *Metall. Mater. Trans. A* 37A (2006) 89-97.
82. L. Korcakova, J. Hald, "Quantification of Laves phase particle size in 9CrW steel", *Mater. Charact.* 47 (2001) 111-117.
83. O. Prat, J. Garcia, D. Rojas, C. Carrasco, G. Inden, "Investigations on the growth kinetics of Laves phase precipitates in 12% Cr creep-resistant steels: Experimental and DICTRA calculations", *Acta Mater.* 58 (2010) 6142-6153
84. D. H. Jack, K. H. Jack, "Carbide and nitrides in steels", *Mater. Sci. Eng* 11 (1973) 386-405.
85. H. K. Danielsen, J. Hald, F. B. Grumsen, M. A.J. Somers, "On the crystal structure of Zphase Cr(V,Nb)N", *Metall. Mater. Trans. A* 37A (2006) 2633-2640.
86. H. K. Danielsen, J. Hald, "On the nucleation and dissolution process of Z-phase Cr(V,Nb)N in martensitic 12%Cr steels", *Mater. Sci. Eng A* 505 (2009) 169-177.
87. Федосеева А.Э. Кайбышев Р.О. Влияние термической обработки на фазовые превращения и механические свойства жаропрочной стали мартенситного класса.-2012
88. K. Maruyama, K. Sawada, J. Koike, "Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel P92 for advanced power plant", *ISIJ Int.* 41 (2001) 641-653.
89. R. E. Reed-Hill, "Physical Metallurgy Principles", D. Van Nostrand Company New Jersey, USA (1964).
90. Chilukuru, H. Coarsening of precipitates and degradation of creep resistance in tempered martensite steels / H. Chilukuru, K. Durst, S. Wadekar et al // *Mater. Sci. Eng. – A* 2009. – V. 510-511. – P. 81-87.



91. M. Taneike, F. Abe, and K. Sawada, "Creep-strengthening of steel at high temperatures using nano-sized carbonitride dispersions", *Nature* 424 (2003) 294-296
92. K Kimura, H Kushima, F Abe, K Suzuki, S Kumai, A Satoh, "Microstructural change and degradation behaviour of 9Cr-1Mo-V-Nb steel in the long term", in: A. Strang, W. M. Banks, R. D. Conroy, G. M. McColvin, J. C. Neal. S. Simpson (Eds.), *Proc. 5<sup>th</sup> International Charles Parsons Turbine Conference*, Cambridge, UK (2000), pp. 590–602.
93. High-temperature mechanical properties improvement on modified 9Cr-1Mo martensitic steel through thermomechanical treatments / S. Hollner [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2010. – №405. – P. 101-105.
94. *Металловедение и термическая обработка стали: справочник: в 3 т. / под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта. – М.: Металлургия, 1983. – Т. 3. – 215 с*
95. M. Hättestrand, H.-O. Andrén, "Boron distribution in 9-12% chromium steels", *Mater. Sci. Eng. A* 270 (1999) 33-37.
96. F. Abe, "Bainitic and martensitic creep-resistant steels", *Curr. Opin. Solid St. M.* 8 (2004) 305-311.
97. J. Z. Brigggs, T. D. Parker, "The super 12% Cr steels", *Climax Molybdenum Company, U.S.A* (1982).
98. B. S. Ku, J. Yu, "Effect of Cu additions on the creep rupture properties of 12% Cr steels", *Scripta Mater.* 45 (2001) 205-211.
99. Дудко В.А., Беляков А.Н., Скоробогатых В.Н., Кайбышев Р.О. Структурные изменения в жаропрочной стали 10Х9В2МФБР в процессе ползучести при 650°С. // *МиТОМ* 2010. №3, с. 26- 32.
100. В.С. Золотаревский. *Механические испытания и свойства металлов/ С. В. Золотаревский , под ред. И.И. Новикова- М.: Металлургия. 1974. 303 с.*