

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

**АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СТАЛИ
10X9V2MФБР ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ СТАРЕНИИ И ПОЛЗУЧЕСТИ**

Выпускная квалификационная работа бакалавра

очной формы обучения

направления подготовки 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

4 курса группы 07001212

Борисовой Юлии Игоревны

**Научный руководитель
д. ф.-м. н., проф. Кайбышев Р.О.**

БЕЛГОРОД, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	5
1.1 Высокохромистые стали мартенситного класса.....	5
1.2 Основные легирующие элементы в высокохромистых мартенситных теплотехнических сталях и их влияние на микроструктуру и фазовый состав.	6
1.3 Основные механизмы упрочнения в сталях мартенситного класса, содержащих 9-12% Cr.....	8
1.4 Термическая обработка сталей мартенситного класса с 9-12% Cr.....	11
1.5 Влияние старения и ползучести на микроструктуру высокохромистой стали мартенситного класса.....	14
1.6 Постановка задачи исследования.....	16
Глава 2 ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛА И МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЙ.....	18
2.1 Материал исследования.....	18
2.2 Методика проведения испытаний на длительную прочность и ползучесть.....	19
2.3 Методы подготовки образцов.....	19
2.4 Методы исследования микроструктуры.....	20
2.5 Методика определения разориентировки границ с помощью ПЭМ.....	21
Глава 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	23
3.1 Микроструктура стали 10X9B2MФБР после стандартной термической обработки.....	23
3.2 Результаты испытаний на ползучесть стали 10X9B2MФБР.....	24
3.3 Изменение микроструктуры стали 10X9B2MФБР после ползучести и длительного старения при 650°C.....	26
3.4 Обсуждение результатов.....	35
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	38
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	39

Введение

Повышение коэффициента полезного действия (КПД) угольных электростанций имеет ключевое значение для сокращения выбросов в атмосферу CO_2 и для повышения экономичности энергетических установок. Повышение КПД возможно только при увеличении рабочей температуры и давления пара, вырабатываемого в котельной установке и подаваемого в турбину, которая приводит в движение ротор генератора электрического тока. Переход на повышенные параметры пара требует разработки новых сталей, которые смогут выдерживать высокие температуры и давления на протяжении всего срока эксплуатации энергетической установки. Недавно специалистами ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» была разработана сталь 10X9B2MФБР мартенситного класса для работы при суперсверхкритических параметрах пара ($T = 600\text{-}620^\circ\text{C}$, $P = 250\text{-}340$ атмосфер) [1]. Она является российским аналогом американской стали P92 и предназначена для изготовления труб главных паропроводов, работающих при температурах до 620°C [2]. Сталь обладает высокой жаропрочностью и повышенным сопротивлением окислению, хорошей свариваемостью. Высокая жаропрочность достигается благодаря комплексному легированию, обеспечивающему как твердорастворное, так и дисперсионное упрочнение. Дислокационная структура мартенсита, которая сохраняется в стали 10X9B2MФБР при отпуске благодаря выделению большого количества дисперсных частиц, вносит дополнительный вклад в упрочнение т. к., является источником высоких внутренних напряжений. Твердорастворное упрочнение достигается благодаря легированию вольфрамом и молибденом, которые замедляют диффузионные процессы. Дисперсионное упрочнение обеспечивают карбиды Me_{23}C_6 выделяющиеся при отпуске преимущественно по границам исходных аустенитных зерен, блоков, пакетов, реек, и карбонитриды $\text{Me}(\text{C},\text{N})$, выделяющиеся однородно по структуре. Стабильность фазового состава при ползучести играет ключевую роль в

жаропрочности мартенситных сталей [1-4]. Как было показано [1-6], структура и фазовый состав сталей с 9% хрома не является равновесным и стабильным в условиях их эксплуатации. Закономерности структурных изменений сталей типа 10X9B2MФБР в условиях высокотемпературной ползучести не достаточно полно исследованы для их применения в Российской Федерации. Микроструктурные изменения, происходящие в таких сталях под воздействием кратковременной (менее 100 часов), длительной (более 12000 часов) ползучести и длительном старении (более 12000 часов) при 650°C не достаточно подробно исследованы. Целью данной работы является исследовать методом просвечивающей электронной микроскопии реплик и фольг фазовый состав и микроструктуру стали 10X9B2MФБР после ползучести и старения при температуре 650°C и напряжениях 80, 100 и 140 МПа. В данной работе основное внимание уделено исследованию изменения фазового состава, размера частиц, размера реек и плотности дислокаций при ползучести и старении в течение 77, 2298 и 12500 часов при температуре 650°C.

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Высокохромистые стали мартенситного класса

В группу высокохромистых сталей мартенситного класса объединены стали, содержащие от 5 до 13% Cr и дополнительно легированные карбидообразующими элементами, такими как молибден, вольфрам, ниобий, ванадий, при содержании углерода от 0,08 до 0,22%. В структуре этих сталей могут присутствовать следующие фазовые составляющие: мартенсит, δ -феррит, карбиды ($Me_{23}C_6$, Me_7C_3 , MeC) и карбонитриды ($Me(C,N)$), а так же интерметаллиды, в основном, фазы Лавеса (Fe_2Mo , Fe_2W , $Fe_2(Mo, W)$).

Стали мартенситного класса, содержащие 9% Cr обладают повышенной жаропрочностью и сопротивлением окислению, по сравнению с низколегированными сталями (12X1МФ, 15X1МФ). Высокохромистые мартенситные стали имеют более низкий коэффициент термического расширения и большую теплопроводность, лучшую свариваемость по сравнению с аустенитными сталями [1]. Жаропрочные свойства высокохромистых сталей достаточно высоки вплоть до температуры 650°C [1-6].

Стали мартенситного класса, содержащие 9% Cr применяются для различных деталей энергетического машиностроения (лопатки, трубы, крепежные детали, детали турбин и др.), работающих длительное время при температурах 600—650°C. Все перечисленные компоненты должны обладать повышенным сопротивлением ползучести, низким коэффициентом термического расширения, хорошей теплопроводностью, достаточным сопротивлением к термомеханической усталости.

1.2 Основные легирующие элементы в высокохромистых мартенситных теплотехнических сталях и их влияние на микроструктуру и фазовый состав

Классические низкохромистые стали типа 12Х1МФ и 15Х1МФ являются основными теплотехническими материалами уже более 50 лет. Они работоспособны до 565°С. Стали типа 12Х1МФ и 15Х1МФ имеют бейнитную структуру. Современные стали типа 10Х9В2МФБР относят к мартенситному классу. Для повышения температуры эксплуатации современных сталей необходимо обеспечить высокую коррозионную стойкость и высокое сопротивление окислению. Именно для этого было повышено содержание хрома до 9%. Однако повышенное содержание хрома способствует образованию δ-феррита, избыточное количество которого понижает жаропрочность стали. Для подавление образования δ-феррита вместе с хромом было увеличено содержание других легирующих элементов таких как никель, марганец [7]. Такое легирование привело к тому, что после нормализации, которая одновременно является закалкой для современных сталей типа 10Х9В2МФБР, формируется мартенситная структура. Основными легирующими элементами сталей мартенситного класса являются: углерод, азот, хром, вольфрам, молибден, ванадий, ниобий, тантал, бор, фосфор, никель, марганец, кобальт, медь [3,4,5].

Углерод и Азот. Углерод и азот являются сильными стабилизаторами аустенита с относительно высокой растворимостью в аустените. Они имеют очень низкую растворимость в феррите, что приводит к увеличению способности образования карбидов, нитридов и карбонитридов.

Хром. Хром стабилизирует феррит и обычно добавляется в стали для повышения сопротивления окислению и коррозии. Он обеспечивает низкое твердорастворное упрочнение, когда добавляется в железо [7]. Хром взаимодействует с углеродом и образует карбиды; обычно обнаруживают карбиды Me_7C_3 и $Me_{23}C_6$ в сталях, содержащих 2-12% Cr. Последний карбид преобладает в сталях с 9-12% Cr; он образуется при отпуске и сохраняется при эксплуатации при повышенных температурах. Также в сталях, содержащих азот, могут формироваться богатые хромом нитриды Me_2X (Cr_2N).

Вольфрам и Молибден. Молибден и вольфрам стабилизируют феррит. Предельное содержание этих элементов ограничивается количеством, при котором начинается образование δ – феррита. Вольфрам и молибден эффективно упрочняют твердый раствор. После отпуска сталей мартенситного класса следы Mo и W обнаруживают в карбидах и карбонитридах [10]. Молибден диффундирует быстрее, чем вольфрам. Оба элемента обеспечивают сравнительно высокое твердорастворное упрочнение железа [7,9, 11]. По данным работ [29,30] W эффективно замедляет возврат и выделение частиц фазы Лавеса.

Ванадий, Ниобий и Тантал. Ванадий и ниобий образуют карбиды, нитриды и карбонитриды, и в сталях с 9-12%Cr. По данным работы [11] частицы карбонитридов обогащены азотом. Несмотря на то, что долгое время считалось, что упрочнение ванадием связано с образованием карбидов. Недавно было показано [11], что ванадий образует преимущественно нитриды. Большая часть карбидов Nb сохраняется до температур аустенитизации и тормозят рост аустенитных зерен. Поэтому стали содержащие Nb имеют наименьший размер исходных аустенитных зерен, чем стали без Nb.

Тантал образует карбиды в мартенситных сталях и его влияние на структуру аналогично ниобию.

Бор и Фосфор. Бор является поверхностно активным элементом с низкой растворимостью в феррите, что часто используют для повышения прокаливаемости стали. С углеродом, хромом и другими карбидообразующими элементами бор дает различные соединения в виде боридов и карбоборидов. Введение небольшого количества бора значительно повышает твердость и износостойкость сплава, но резко снижает вязкость. В стали с 9-12% Cr добавляют около 0,003 – 0,01% В. Бор может осаждаться на поверхности $Me_{23}C_6$ во время охлаждения после аустенитизации, что уменьшает скорость укрупнения карбидов.

Фосфор также может сегрегировать на поверхности $Me_{23}C_6$.

Никель, Марганец и Кобальт. Поскольку Ni, Mn и Co являются эффективными стабилизаторами аустенита, их добавляют в стали мартенситного класса для подавления образования δ -феррита. По данным работы [6] эти элементы повышают вязкость мартенситных сталей.

По данным работ [2,6] никель и марганец способствует быстрому росту $Me_{23}C_6$. Поскольку кобальт не способствует быстрому увеличению размеров карбидов $Me_{23}C_6$, его добавляют в сталь мартенситного класса при высоком содержании хрома и вольфрама, для подавления образования δ -феррита при аустенитизации.

Медь. Медь имеет не высокую растворимость в феррите, она стабилизирует [12]. Она сохраняется в твердом растворе при аустенитизации и может выделяться при отпуске и старении. По данным работы [12] на выделениях меди могут выделяться другие фазы. Выделения меди способствует более мелкому распределению частиц фазы Лавеса.

1.3 Основные механизмы упрочнения в сталях мартенситного класса, содержащих 9 – 12% Cr.

В современных жаропрочных сталях действуют следующие механизмы упрочнения: твердорастворное, дислокационное, дисперсионное и упрочнение границами субзерен/зерен [4, 11].

Твердорастворное упрочнение. Элементами, упрочняющими твердый раствор в сталях с 9% Cr обычно являются Mo и W. Природа твердорастворного упрочнения связана с тем, что размер атомов Mo и W значительно больше, чем атомов железа. Данные элементы являются эффективными твердорастворными упрочнителями как для мартенситных, так и для аустенитных жаропрочных сталей. Mo и W понижают скорость диффузии в феррите, что в свою очередь подавляет переползание дислокаций. Переход Mo и W из твердого раствора в дисперсные частицы в процессе эксплуатации приводит к уменьшению твердорастворного

упрочнения и повышению дисперсионного упрочнения (из-за выделения частиц фазы лавеса). Вопрос о том, компенсирует ли повышение величины дисперсионного упрочнения уменьшение твердорастворного упрочнения, в настоящее время является спорным, т. к. не ясно по каким границам преимущественно выделяется фаза Лавеса и как быстро коагулирует.

Дислокационное упрочнение. Дислокационное упрочнение рассчитывается, как [11]

$$\sigma = 0,5MGb(\rho_f)^{1/2} \quad (1.1)$$

где M – фактор Тэйлора (≈ 3), G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, ρ_f – плотность мобильных дислокаций в матрице, имеет большое значение при повышенных температурах. После отпуска стали с 9% Cr имеют плотность дислокаций $10^{14} - 10^{15} \text{ м}^{-2}$ [1]. При повышении температуры отпуска плотность дислокаций может заметно уменьшаться. Для повышения вклада дислокационного упрочнения отпуск турбинных сталей проводят при более низких температурах (700°C). В то время как отпуск котельных сталей проводят при более высоких температурах ($750-800^\circ\text{C}$).

Холодная обработка стали способствует повышению плотности дислокаций и может приводить к возврату или рекристаллизации микроструктуры при эксплуатации. В работе [11] показано, что сопротивление ползучести при высоких напряжениях в аустенитных сталях после холодной обработки выше, чем закаливаемых. Однако, закаленные стали показывают более высокую жаропрочность при долговременных испытаниях.

Дисперсионное упрочнение. Дисперсионное упрочнение является одним из важнейших упрочняющих механизмов в жаропрочных сталях при повышенных температурах. Для того чтобы достичь требуемого уровня упрочнения, конструкционные стали обычно содержат несколько видов

выделений в матрице и по границам зерен: $Me_{23}C_6$, Me_6C , Me_7C_3 , MeX и Me_2X , где Me обозначает металл, C – углерод, X – углерод или азот; интерметаллидные соединения, такие как $Fe_2(Mo,W)$ и т.д.; металлические фазы, такие как Si . Дисперсные частицы препятствуют движению мобильных дислокаций в матрице и миграции субзеренных границ, которые, в свою очередь, повышают сопротивление ползучести из-за дислокационного и субзеренного упрочнения.

Существует несколько механизмов взаимодействия дислокаций с частицами, объясняющих появление пороговых напряжений, необходимых для преодоления дислокациями частиц. Например, это механизм Орована, а также механизмы переползания и отрыва. Напряжения Орована необходимы для образования петель дислокации вокруг частиц, σ_{or} определяется как

$$\sigma_{or} = 0,8MG b/\lambda \quad (1.2)$$

где λ - среднее расстояние между частицами.

Напряжения локального переползания - это напряжения, необходимые для создания дополнительной длины линии дислокации, когда дислокационный сегмент переползает через частицу; напряжения отрыва должны быть приложены к дислокации для отрыва ее от частицы, когда переползание завершено [14].

Укрупнение и растворение мелких частиц вблизи границ зерен при ползучести приводит к локальному разупрочнению и способствует локализации деформации в области границ [13]. Это приводит к преждевременному разрушению [3].

Субзеренное упрочнение. Структура современных отпущенных сталей мартенситного класса с высоким содержанием Cr состоит из реек и блоков с высокой плотностью дислокаций, мелких частиц карбонитридов вдоль границ реек, блоков и в матрице, а также карбидов, располагающихся по различным типам границ. Рейки и блоки могут рассматриваться как

вытянутые субзерна. Границы реек и блоков обеспечивают субзеренное упрочнение.

Дисперсные частицы карбидов $Me_{23}C_6$ и карбонитридов MeX , расположенных вдоль границ реек и блоков, стабилизируют границы, вызывают тормозящую силу, препятствующую миграции границ реек, блоков и укрупнению реек и блоков при ползучести. Это подтверждает, что упрочнение, достигаемое субграницами, увеличивается мелкими дисперсными частицами, расположенными по границам субзерен [3].

1.4 Термическая обработка сталей мартенситного класса с 9–12% Cr

Операции термообработки сталей представляют собой закалку на воздухе с последующим высокотемпературным отжигом. Закалка, которая является традиционной, для теплотехнических сталей называется нормализацией. Она приводит к формированию мартенсита. Окончательной операцией термообработки является средний отпуск, при котором происходит дисперсионное твердение за счет выделения карбидных и интерметаллидных фаз [15].

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

Метастабильность мартенсита при нагреве под напряжением делает очень важным процессы, протекающие при отпуске и старении рассматриваемых сталей [15]. Характер этих процессов определяется тремя важнейшими особенностями строения закаленной стали: сильной пересыщенностью твердого раствора – мартенсита, повышенной плотностью в нем дефектов кристаллической решетки и присутствием во многих сталях значительного количества остаточного аустенита. Главным процессом при отпуске сталей является распад мартенсита с выделением карбидов. Распад

мартенсита в зависимости от температуры и продолжительности отпуска проходит через стадии предвыделения, выделения промежуточных метастабильных карбидов, выделения цементита и его укрупнения. Структурные изменения при отпуске могут осложняться распадом остаточного аустенита. Повышенная плотность дислокаций из-за аккомодационной деформации во время мартенситной перестройки решетки делает субструктуру мартенсита похожей на субструктуру наклепанного металла. В результате при отпуске создается стимул к развитию полигонизации и рекристаллизации.

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

2) Выделение промежуточных карбидов из мартенсита – следующая после сегрегации углерода стадия структурных изменений при отпуске. Начиная примерно с температуры 100°C экспериментально обнаруживается метастабильный ϵ -карбид (Fe_2C), отличающийся от цементита типом решетки. В сталях, содержащих <0,2% C, ϵ -карбид не обнаруживается.

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

4) Образование специальных карбидов и их коагуляция. При отпуске мартенсита возможны два механизма образования специальных карбидов: через промежуточный карбид – легированный цементит; путем непосредственного зарождения в твердом растворе. По второму механизму формируются все карбиды типа MeC (VC , NbC , TiC , ZrC и другие), карбиды молибдена и вольфрама (MoC , WC , Mo_2C , W_2C), а также карбиды хрома (Fe , Cr) $_7\text{C}_3$, и $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ [8].

Отпуск сталей, предназначенных для длительной работы, обычно проводят при более высоких температурах (на 100—150°C выше, чем рабочая температура соответствующих деталей), чтобы обеспечить стабильность структуры и, следовательно, свойств стали на весь ресурс эксплуатации. По данным различных авторов, в 12%-ных хромистых сталях при повышении температуры отпуска имеют место следующие карбидные превращения: $Me_3C \rightarrow Me_7C_3 \rightarrow Me_{23}C_6$, а в сложнoleгированных сталях образуются также специальные карбиды (Mo_2C , W_2C , NbC , VC) и карбонитриды (типа $Nb(C, N)$) [15].

При отпуске процессы полиганизации и рекристаллизации могут задерживаться под действием добавок легирующих элементов, во-первых, из-за замедления диффузионных процессов переползания дислокаций, и, во-вторых, в результате закрепления дислокаций, малоугловых и высокоугловых границ трудно коагулирующими дисперсными частицами специальных карбидов.

1.5 Влияние старения и ползучести на микроструктуру высокохромистой стали мартенситного класса

Основной характеристикой жаропрочных сталей для тепловой энергетики является их сопротивление ползучести. Повышенное сопротивление ползучести высокохромистых сталей мартенситного класса достигается комплексным легированием, которое обеспечивает твердорастворное и дисперсионное упрочнение троостита отпуска, который сам вносит вклад в упрочнение из-за наличия в нем внутренних напряжений. Обычно в структуре сталей с 9-12% Cr выделяют следующие структурные элементы: исходные аустенитные зерна, пакеты, блоки и рейки. Уменьшение сопротивления ползучести всегда связано с укрупнением вышеперечисленных структурных элементов. Наряду с упрочнением, легирование мартенситных сталей направлено на формирование однородного

распределения дисперсных частиц, стабилизирующих дислокационную структуру мартенсита. Дисперсные частицы играют ключевую роль в обеспечении стабильности дислокационной структуры мартенсита при отжиге и ползучести [16]: выделения вторых фаз на границах замедляют их миграцию и предотвращают рекристаллизацию, существенно уменьшая скорость ползучести. Очевидно, что стабильность дислокационной структуры мартенсита и, следовательно, мартенситных сталей с 9-12% Cr контролируется способностью дисперсоидов препятствовать миграции большеугловых и малоугловых границ при ползучести. Эффективность закрепления границ различными дисперсными частицами зависит от их размера и распределения. В соответствии с множеством моделей роста зерен в дисперсионно упрочненных сплавах, тормозящая сила уменьшается с увеличением размера частиц [16]. Таким образом, причиной роста структурных элементов троостита отпуска при высокотемпературной ползучести обычно считается укрупнение частиц [16, 17, 21].

В работе [10] исследована микроструктура стали 10X9B2MФБР в захватной и рабочей части образца после ползучести при 650°C, 118 МПа. Время до разрушения составило 1271 час. Перед испытанием на длительную прочность сталь была нормализована с температурой 1050°C и отпущена при температуре 720°C в течение 3 часов. В работе показано, что старение в течение 1271 часа не привело к изменению размеров карбидов $Me_{23}C_6$, поперечного размера реек и плотности дислокаций. При старении произошло выделение частиц фазы Лавеса, размер которых составил 250 нм. В то же время ползучесть привела к значительному изменению микроструктуры. Произошло увеличение поперечного размера реек от 330 нм до 740 нм, размера частиц карбидов $Me_{23}C_6$ от 110 до 195 нм, карбонитридов от 31 до 46 нм, уменьшение плотности дислокаций от $6,2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ до $1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Исходная дислокационная структура мартенсита полностью заменилась новой, состоящей из почти равноосных зерен/субзерен. В работе показано,

что такая деградация микроструктуры является причиной уменьшения сопротивления ползучести и разрушения образца.

Коагуляция частиц при повышенных температурах [11] приводит к увеличению объема выделенных частиц. В результате расстояние между частицами увеличивается, и дисперсионное упрочнение уменьшается. Движущей силой процесса коагуляции является уменьшение поверхностной энергии материала [20]. Так как мелкие частицы имеют большую площадь поверхности, чем крупные, при одинаковой объемной доле, то мелкие частицы менее стабильны. Уменьшение свободной энергии от увеличения среднего размера частиц является движущей силой процесса коагуляции.

Влияние дисперсных частиц на эволюцию микроструктуры было хорошо изучено при отжиге или старении. Но при ползучести изменение структуры детально не изучалась. Ширина реек увеличивается в широком интервале деформаций [21]. В большей части исследовательских работ, которые проводились на жаропрочных сталях, рассмотрены только конечные микроструктуры, сформировавшиеся в разрушенных образцах, тогда как изменение микроструктуры при ползучести не исследовалась.

Уменьшение плотности дислокаций и увеличение размеров реек после воздействия высоких температур зависит от пластической деформации. Так, плотность дислокаций меньше, а размер реек больше после ползучести, чем после статического отжига. Наибольшие изменения плотности дислокаций и размера реек происходят на начальных стадиях отжига или ползучести, в течение которых достигается уровень насыщения, и при дальнейшем отжиге/ползучести происходят слабые изменения [19, 20].

1.6 Постановка задачи исследования

Обзор литературы показал, что в настоящее время влияние ползучести на микроструктуру и фазовый состав стали 10X9B2MФБР исследовано не достаточно подробно. Поэтому целью данной работы является исследовать

методами просвечивающей электронной микроскопии реплик и фольг фазовый состав и микроструктуру стали 10X9B2MФБР после ползучести и длительного старения при температуре 650°C и напряжениях 80,100, 140 МПа.

Задачи:

1. Определить средний размер частиц избыточных фаз и их распределение по структуре после длительного старения и ползучести при температуре 650 °С и напряжениях 80, 100 и 140 МПа.

2. Определить средний поперечный размер реек после длительного старения и ползучести при температуре 650°C и различных приложенных напряжений в интервале от 80 до 140 МПа.

3. Определить плотность дислокаций после длительного старения и ползучести при температуре 650°C и различных приложенных напряжений в интервале от 80 до 140 МПа.

Глава 2 Описание материала и методик

2.1 Материал исследования

Материалом для исследования была выбрана сталь 10X9B2MФБР, сертифицированная ASME как теплотехническая сталь P92. Среди всех 9% Cr мартенситных сталей эта промышленная сталь имеет наивысшую температуру эксплуатации. Химический состав стали приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Химический состав стали 10X9B2MФБР, используемой в работе (Fe – основа), в масс.%

C	Cr	W	Mo	V	Nb	B	Si	N	Mn	Ni
0,1	8,75	1,6	0,51	0,23	0,07	0,003	0,17	0,04	0,54	0,21

Термическая обработка стали состояла из нормализации при 1050°C, время выдержки 30 минут, охлаждение на воздухе с последующим отпуском при температуре 720 - 750°C, время выдержки 3 ч, охлаждение на воздухе.

В данной работе испытания на ползучесть были проведены до разрушения на плоских и цилиндрическом образце при температуре 650°C и начальных напряжениях 80, 100 и 140 МПа. Разрушение произошло после 12500, 2298 и 77 часов.

Поскольку в захватной части образцов на ползучесть пластическая деформация отсутствует, то микроструктуры, сформированные в головках образцов, может рассматриваться как результат длительного старения. Были исследованы микроструктуры в захватных головках образцов после испытания при температуре 650°C в течении 2298 и 12500 часов.

2.2 Методика проведения испытания на длительную прочность и ползучесть

Испытания на ползучесть проводились на машине рычажного типа ATS модели 2330 до разрушения при температуре 650°C. Соотношение плеч рычага составляло 3:1. Начальные напряжения составляли 80, 100 и 140 МПа. Были испытаны плоские образцы сечением 7×3 мм² и длиной рабочей части 25 мм, а так же круглые образцы диаметром рабочей части 6 мм и длиной рабочей части 60 мм. Пластическая деформация измерялась с помощью высокотемпературного экстензометра с погрешностью ± 2 мкм. Температура контролировалась с помощью 3-х термопар закрепленных на рабочей части образца. Градиент температуры не превышал 1°C.

2.3 Методы подготовки образцов

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

Помимо фольг использовались углеродные реплики для определения размеров и идентификации частиц вторых фаз. Были выделены несколько этапов изготовления реплики. На первом этапе изготовления реплик образец

был подвергнут металлографической полировке (шлифовка на наждачной бумаге с постепенным уменьшением зернистости вплоть до 6 - 10 мкм, с последующей полировкой с использованием алмазной суспензии с размером частиц 3 мкм). На следующем этапе для растворения матрицы поверхность полированного шлифа протравливалась травителем следующего состава HF – 1%, HNO₃ – 2%, H₂O – 97%. На третьем этапе с помощью установки Quorum Q150R испарением на поверхность протравленного шлифа наносилась углеродная пленка. На четвертом этапе осуществлялось отделение реплик электролитически в растворе 10% соляной кислоты и 90% этилового спирта при напряжении 3 В. Готовые реплики вылавливались из раствора на медную сетку. Данным способом были получены реплики с рабочей части образцов после испытаний на ползучесть при 650°C под напряжениями 80, 100 и 140 МПа, а также после испытаний на старение при 650°C в течении 2298 и 12500 часов .

2.4 Методы исследования микроструктуры

Исследование тонких фольг и реплик проводилось с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенного приставкой INCA для энергодисперсионного анализа химического состава частиц. Размеры реек были измерены по фотографиям, сделанным с помощью ПЭМ, методом секущих. Плотность дислокаций была определена путем подсчета отдельных дислокаций внутри зерен по произвольно выбранным фотографиям с ПЭМ.

2.5 Методика определения разориентировки границ с помощью ПЭМ

Для точного определения разориентировки малоугловых границ был проведен анализ линий Кикучи. Картины линий Кикучи были получены с

помощью техники сходящегося электронного пучка на ПЭМ Jeol JEM-2100. На рисунке 2.1 показана схема для измерения угла разориентировки между рейками А и В. От внутренней области каждой выбранной рейки получали картину микродифракции с помощью техники сходящегося электронного пучка (рисунок 2.1 б, в), при этом на каждой фотопластинке с помощью указки фиксировалось положение центрального пятна. Картины микродифракции, полученные от соседних участков, накладывали до полного совпадения (рисунок 2.1 г). Измерив расстояние между центральными рефлексами АВ на общей Кикучи-карте, можно рассчитать по формуле (2.3) угол разориентировки.

$$\theta = 2 \operatorname{arctg}\left(\frac{d}{2L}\right) \quad (2.3)$$

где d – расстояние между центральными рефлексами, L – эффективная длина камеры микроскопа.

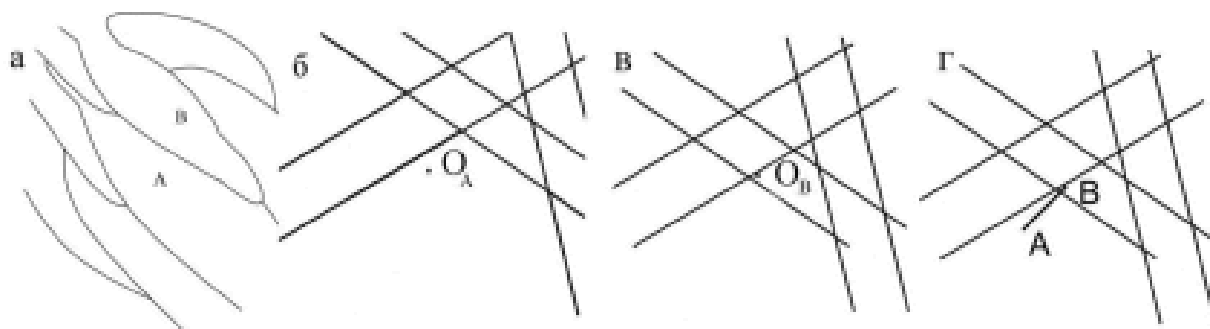


Рис. 2.1 Схема расчета угла разориентировки малоугловой границы с помощью кикучи карт: а – схематическое изображение речной структуры, б – микродифракция из внутренней области рейки А, в – микродифракция из внутренней области рейки В, г – наложение кикучи картин, полученных от реек А и В (отрезок АВ пропорционален углу разориентировки).

Погрешность определения разориентировки таким методом не превышает $0,1^\circ$. Для построения распределения по углам разориентировки было рассчитано не менее 20 границ в каждом состоянии.

Разориентировка отдельных большеугловых границ рассчитана по методикам, подробно описанной в работе [22].

Глава 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Микроструктура стали 10X9B2MФБР после стандартной термической обработки

Характерная тонкая микроструктура стали после термической обработки показана на рисунке 3.1. Видно, что это типичная структура пакетного мартенсита, состоящая из нескольких пакетов внутри исходных аустенитных зерен.

В каждом пакете располагаются блоки, разделенные на рейки в основном малоугловыми границами. Средний поперечный размер реек составляет 0,33 мкм. Расстояние между высокоугловыми границами после стандартной термической обработки равно 2,6 мкм (рисунок 3.1а). Внутри реек наблюдается достаточно высокая плотность дислокаций $6,2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Границы реек, блоков, пакетов, исходных аустенитных зерен были декорированы выделениями частиц вторых фаз, преимущественно частицами Me_{23}C_6 со средним размером 100 нм. Мелкие частицы $\text{Me}(\text{C},\text{N})$ гомогенно располагаются по структуре. Карбонитриды разделяются по химическому составу на частицы обогащенные ванадием и ниобием. Средний размер карбонитридов $\text{Me}(\text{C}, \text{N})$ составил 30 нм [22]. Частиц фазы Лавеса не было обнаружено в микроструктуре стали после отпуска.

3.2 Результаты испытаний на ползучесть стали 10X9B2MФБР.

На рисунке 3.2 показаны кривые зависимости степени деформации от времени до разрушения. График был построен по результатам испытаний на ползучесть стали 10X9B2MФБР, после стандартной термической обработки.

Из графиков видно, что при данных параметрах испытаний на стадию ускоренного роста приходится наибольшая доля общей деформации. Следует отметить, что последняя стадия протекает стремительно за небольшой промежуток времени.

Из рисунка 3.3 видно, что наименьшая скорость деформации при напряжении 80 МПа, равная $\sim 10^{-9} \text{ с}^{-1}$, достигается при степени деформации около 1,5%, после чего происходит стремительный рост скорости деформации с возрастанием степени деформации. С уменьшением времени до разрушения (2298 часов) скорость деформации достигает своего минимума ($\sim 5 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$), при степени деформации $\sim 3\%$. При напряжении 140 МПа наименьшая скорость деформации, равная $2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, достигается при степени деформации равной $\sim 3\%$.

3.3 Изменение микроструктуры стали 10X9B2MФБР после ползучести и длительного старения при 650°C

Результаты количественного анализа микроструктуры стали 10X9B2MФБР после ползучести и длительного старения, такие как размер реек, плотность дислокаций, размер частиц вторых фаз представлены в таблице 3.1.

Ползучесть приводит к постепенному изменению микроструктуры стали 10X9B2MФБР. Испытания на ползучесть при температуре 650°C до разрушения при приложенном напряжении 140 МПа не привели к

значительным изменениям микроструктуры. На рисунке 3.4 показана типичная микроструктура стали в рабочей части разрушенного образца при приложенном напряжении 140 МПа.

Рис.3.4 Микроструктура стали 10X9B2MФБР после ползучести при 650°C, 140 МПа: фотографии ПЭМ с указанием разориентировок границ рек, (а) светлопольное изображение (б) Z-контраст от фазы Лавеса, полученный с помощью HAADF-детектора.

Различный Z-контраст от частиц карбидов и фазы Лавеса позволил точно идентифицировать эти частицы. На рисунке 3.4 показаны фотографии, полученные в сканирующем режиме на ПЭМ, при использовании светлопольного и темнопольного детекторов. От частиц фазы Лавеса наблюдается более яркий контраст, чем от карбидов. Вдоль большеугловых границ (БУГ), средняя разориентировка которых составляет 30° наблюдается множество мелких частиц Фазы Лавеса со средним размером 117 нм.

Размер карбидов $Me_{23}C_6$ после ползучести в течение 77 часов не изменился и составил 102 нм. Плотность дислокаций понизилась до $2,4 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Краткосрочная ползучесть не привела к значительному изменению размеров частиц карбонитридов и составила 44 нм (рисунок 3.5а). Наблюдается двухфазное разделение карбонитридов $Me(C,N)$ на частицы обогащенные V и Nb (рисунок 3.5б).

Рис. 3.5 Фотография (а) и усредненный состав частиц вторых фаз (б) в стали 10X9B2MФБР после испытания на ползучесть при 650⁰С и напряжении 140 МПа

Несмотря на то, что размеры зернограничных частиц не изменились, а их количество увеличилось из-за выделения фазы Лавеса при краткосрочной ползучести, произошло заметное увеличение поперечного размера реек до 765 нм в рабочей части разрушенного образца.

Уменьшение приложенного напряжения ползучести и, соответственно, увеличение времени до разрушения приводят к более заметным изменениям микроструктуры (рисунок 3.6).

Так, после ползучести при приложенном напряжении 100 МПа значительно уменьшилось количество частиц фазы Лавеса по границам реек, блоков и пакетов. При этом средний размер фазы Лавеса увеличился до 216 нм.

Видно, что происходит коагуляция частиц фазы Лавеса и карбидов $Me_{23}C_6$. Частицы фазы Лавеса преимущественно расположены по большеугловым границам исходных аустенитных зерен со средней разориентировкой 38°, тогда как карбиды также располагаются и по малоугловым границам реек.

Установлено, что в рабочей части образца средний размер частиц $Me_{23}C_6$ составил 152 нм после ползучести. Средний размер карбонитридов $Me(C,N)$ после ползучести 56 нм (рисунок 3.7а). С помощью энергодисперсионного анализа химического состава частиц, наблюдаем разделение карбонитридов $Me(C,N)$ на частицы обогащенные V и Nb (рисунок 3.7б). С увеличением времени до разрушения происходит рост реек до 1,13 мкм и падение плотности дислокаций внутри реек до $1,13 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$.

При ползучести в течении 12500 часов в стали 10X9B2MФБР произошли наибольшие изменения микроструктуры (рисунок 3.8а). На рисунке 3.7б показана карта разориентировки стали 10X9B2MФБР после ползучести при приложенном напряжении 80 МПа. Расстояние между высокоугловыми границами после стандартной термической обработки равно 2,6 мкм, при напряжении 80 МПа расстояние между большеугловыми границами увеличивается до 4,6 мкм (рисунок 3.8б). Толщина реек увеличилась до 1,19 мкм, а плотность дислокаций внутри реек уменьшилась до $3,9 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$.

Было обнаружено выделение, преимущественно по большеугловым границам, частиц фазы Лавеса со средним размером 502 нм. Средний размер карбидов Me_{23}C_6 вырос до 197 нм (рисунок 3.9а,б). Комплекс карбонитридов $\text{Me}(\text{C},\text{N})$ обогащенных V и Nb со средним размером ~66 нм наблюдается в микроструктуре (рисунок 3.9в, г).

Исследование микроструктуры стали 10X9B2MФБР после старения в течение 2298 часов показало, что произошли не значительные изменения в структуре. На рисунке 3.10 показана типичная микроструктура стали в захватной части разрушенного образца.

Различный Z-контраст от частиц карбидов и фазы Лавеса позволил точно идентифицировать эти частицы. На рисунке 3.10 показаны

фотографии, полученные в сканирующем режиме на ПЭМ, при использовании светлопольного и темнопольного детекторов. От частиц фазы Лавеса наблюдается более яркий контраст, чем от карбидов. Вдоль большеугловых границ (БУГ), средняя разориентировка которых составляет 52° наблюдается множество частиц Фазы Лавеса со средним размером 274 нм.

Размер карбидов Me_{23}C_6 после старения в течение 2298 часов значительно не изменился и составил 130 нм. Плотность дислокаций изменилась в пределах погрешности и составила $5,8 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Старение не привело к значительному изменению размеров частиц карбонитридов и составило 50 нм. Так же не наблюдается заметного роста реек, поперечный размер реек составил 0,38 мкм.

Толщина реек увеличивается при длительном старении с 0,33 до 0,42 мкм (Рисунок 3.11а). Происходит снижение плотности дислокаций с $6,2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ до $4,7 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$. На рисунке 3.11б показана карта разориентировки стали Р92 после длительного старения. Количественный анализ показал, что результатом старения является незначительный рост зерен. Расстояние между высокоугловыми границами увеличивается до 2,9 мкм.

Из рисунка 3.12 видно, что частицы фазы Лавеса преимущественно расположены по большеугловым границам исходных аустенитных зерен, блоков и пакетов, тогда как карбиды также располагаются и по малоугловым границам реек. Средний размер частиц фазы Лавеса составил 591 нм. Установлено, что в области захватов происходит рост среднего размера

частиц $Me_{23}C_6$ с 110 нм в исходном состоянии до 157 нм после длительного старения. Крупные частицы $Me_{23}C_6$ на высокоугловых границах принимают вытянутую форму, в то время как частицы $Me_{23}C_6$, расположенные на границах рек, сохраняют округлую форму.

В микроструктуре были обнаружены частицы карбонитридов $Me(C,N)$. Частицы по морфологии разделяются на вытянутые и круглые. Вероятно, вытянутые частицы являются карбонитридами, обогащенными ванадием $V(C,N)$, а круглые – ниобием $Nb(C,N)$. Средний размер карбонитридов $Me(C,N)$ после длительного старения увеличивается до 50 нм.

Таким образом, длительное старение (более 10000 часов) стали 10X9V2MФБР при 650°C привело к более существенным изменениям микроструктуры, чем краткосрочное (около 2000 часов). Произошел заметный рост рек, значительно уменьшилась плотность дислокаций, увеличился средний размер частиц карбидов и карбонитридов.

3.4 Обсуждение результатов

Полученные данные показывают, что испытания на ползучесть при 650°C при напряжении 140, 100 и 80 МПа приводят к микроструктурным изменениям, следствием чего является разупрочнение стали и последующее ее разрушение.

Полученные результаты свидетельствуют, что структурные изменения в стали, содержащей 9% Cr, во время ползучести при повышенной температуре сильно зависят от степени пластической деформации. Изменение микроструктуры при испытаниях на ползучесть определяется укрупнением карбидов $Me_{23}C_6$ и фаз Лавеса, расположенных вдоль границ рек. Вероятнее всего, коагуляция частиц $Me_{23}C_6$ связана с трубочной и

зернограничной диффузией углерода и хрома по дислокациям у реечных границ [10]. Укрупнение частиц, расположенных по границам, уменьшает тормозящие миграцию границ силы, так как происходит увеличение размера частиц.

В процессе испытаний происходит укрупнение всех, имеющихся после термической обработки, типов частиц. Процесс их укрупнения заключается в росте крупных частиц за счет растворения мелких частиц [24].

Увеличение размера реек в образце после ползучести обусловлено укрупнением карбидов $Me_{23}C_6$, выделением и ростом фаз Лавеса Fe_2W . Выделение данного интерметаллида происходит при длительных выдержках при повышенных температурах [25]. Фаза Лавеса «забирает» из твердого раствора такие элементы как W и Mo, которые замедляют скорость всех диффузионно-контролируемых процессов [26]. В результате образования фазы Лавеса происходит снижение твердорастворного упрочнения.

В процессе ползучести на малоугловых границах происходят два процесса: перестройка дислокаций в дислокационных границах пакетов троостомартенсита; уменьшение количества и увеличение размера карбидов $Me_{23}C_6$ и фаз Лавеса Fe_2W на малоугловых границах. В результате, подвижность дислокационных субграниц существенно увеличивается [27]. Миграция малоугловых границ приводит к образованию субструктуры горячей деформации. Такой процесс эволюции подобен непрерывной динамической рекристаллизации, которая развивается в процессе горячей деформации металлических материалов с высокой энергией дефектов упаковки [28]. В целом структурные изменения имеют место на уровне субструктуры, то есть пакеты мартенсита постепенно трансформируются в субзерна горячей деформации. Таким образом, рассмотренный механизм эволюции микроструктуры можно рассматривать как динамическую полигонизацию. Именно этот механизм обуславливает разупрочнение стали 10X9B2MФБ при ползучести.

Заключение

Структурные изменения в мартенситной жаропрочной стали 10X9B2MФБР исследованы после испытаний на ползучесть и длительное старение при 650°C в течение 77 часов, 2298 часов и 12500 часа. По результатам исследования могут быть сделаны следующие выводы:

1. Кратковременная ползучесть в течение 77 часов при 650°C приводит к выделению фазы Лавеса, ее размер составил 117 нм. Размер реек составляет 765 нм, плотность дислокаций $2,4 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Размер карбидов Me_{23}C_6 составил 102 нм, а размер карбонитридов $\text{Me}(\text{C},\text{N})$ составил 53 нм.

2. Ползучесть при 650°C в течение 2298 часов приводит к увеличению размера реек до 1,13 мкм, плотность дислокаций составила $1,13 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Происходит постепенный рост фазы Лавеса до 216 нм. Размер карбидов Me_{23}C_6 составил 152 нм. Размер карбонитридов $\text{Me}(\text{C},\text{N})$ составил 56 нм.

3. Долговременная ползучесть в течение 12500 часов приводит к увеличению размера реек до 1,19 мкм и падению плотности дислокаций до $3,9 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$. Происходит рост фазы Лавеса до 502 нм и рост карбидов Me_{23}C_6 до 197 нм. Размер карбонитридов $\text{Me}(\text{C},\text{N})$ составил 66 нм.

4. Старение при 650°C в течении 2298 часов не оказывает значительного изменения на микроструктуру стали. Происходит незначительный рост реек до 0,38 мкм, плотность дислокаций уменьшается до $5,8 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. При старении происходит рост карбидов до 130 нм, а так же выделение и рост фазы Лавеса, средний размер которой составил 591 нм.

5. Длительное старение при 650°C в течении 12500 часов приводит к увеличению размера реек до 420 нм и уменьшению плотности дислокаций до $4,7 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$. При длительном старении происходит рост карбидов, а также рост фазы Лавеса по границам блоков и пакетов. Средний размер частиц карбидов после длительного старения составил 157 нм, а фазы Лавеса 591 нм.

Список литературы

1. Скоробогатых В. Н., Щенкова И. А., Козлов П. А. Новые материалы для перспективных энергетических установок. // В. Н. Скоробогатых, И. А. Щенкова, П. А. Козлов // Actual Conference.-2010.- 3(66).- С. 56 - 59.
2. Abe F., Kern T.-U., Viswanathan R. Creep resistant steels. Woodhead Publishing in Materials, 2008. 678 p.
3. Дудко В. А. Роль дислокационной структуры мартенсита и вторичных фаз в жаропрочности стали 10X9B2MФБР // В. А. Дудко // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Москва – 2014.
4. Vaillant J.C., Vandenberghe, H.B., Heuser H. T/P23, 24, 911 and 92: New grades for advanced coal-fired power plants – properties and experience // Inter. J. Press. Vess. Pip. 2008. V. 85. P. 38-46.
5. 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.
6. Ланская, К. А. Высокохромистые жаропрочные стали / К. А. Ланская – М: Металлургия. 1976. 216 с.
7. 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.
8. Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали. М.: Металлургия, 1985. 408 с
9. Leslie, W. C. Iron and Its Dilute Substitutional Solid Solutions / W. C. Leslie // Met. Trans. – 1972 – V. 3, P. 5-17.

10. Дудко В.А., Беляков А.Н., Скоробогатых В.Н., Кайбышев Р.О. Структурные изменения в жаропрочной стали 10Х9В2МФБР в процессе ползучести при 650°C. // *МиТОМ* 2010. №3. С. 26-32.
11. Hald J. Microstructure and long-term creep properties of 9-12 % Cr steels // *Int. Jnl. Of pressure Vessels and Piping*. 2008. V. 85. P. 30-37.
12. 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.
13. Abe, F. Creep-resistant steels / Edited by F. Abe, T.-U. Kern, R. Viswanathan – Cambridge // Woodhead publishing limited – 2008. – 679 с.
14. Mohamed, F. Creep behavior of discontinuous SiC-Al composites / F. Mohamed, K.-T. P. Park, J. Lavernia // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1992. – V. 150. – pp. 21-35.
15. Гуляев А. П. *Металловедение*. М.: *Металлургия*, 1977. - 544с.
16. Kostka, A. On the contribution of carbides and micrograin boundaries to the creep strength of tempered martensite ferritic steels / A. Kostka, K.-G. Tak, R.J. Hellmig, Y. Estrin, G. Eggeler // *Acta Mater.* – 2007. – V. 55. – pp. 539–550.
17. Jara, D. R. 9-12% Cr heat resistant steels: alloy design, TEM characterization of microstructure evolution and creep response at 650°C: dissertation // David Rojas Jara – Bochum 2011. – 121 p.
18. Straub, S. Microstructural stability on the martensitic steel X20CrMoV12-1 after 13000 h of service at 530°C / S. Straub, W. Blum, D. Rottger, P. Polcik, D. Eifler, A. Borbely, T. Ungar // *Steel Res.* – 1997. – V. 68. – pp. 368-373.
19. Pesicka, J. How dislocation substructures evolve during long-term creep of a 12% Cr tempered martensitic ferritic steel / J. Pesicka, A. Aghajani, C. Somsen, A. Hartmaier, G. Eggeler // *Scripta Mater.* – 2010. – V. 62. – pp. 353-356.

20. Dudova, N. Structural changes of tempered martensitic 9%Cr–2%W–3%Co steel during creep at 650 °C / N. Dudova, A. Plotnikova, D. Molodov, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Mater. Sci. Eng. A – 2012. – V. 534. – pp. 632-639.
21. Abe, F. Coarsening behavior of lath and its effect on creep rates in tempered martensitic 9Cr–W steels / F. Abe // Mater. Sci. Eng. A – 2004. – V. 387-389. – pp. 565-569.
22. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ // С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев – М: МИСИС – 2002. 360 с.
23. Dudko, V., Belyakov, A., Molodov, D., Kaibyshev, R. Microstructure evolution and pinning of boundaries by precipitates in a 9 pct Cr heat resistant steel during creep // Metal. and Mat. Trans. A, 2013, Vol. 44 (SUPPL. 1), pp. S162-S172.
24. Jian Hua Yao, Eider K. R., Hong Guo, Martin Grant. Theory and simulation of Oswald repining/ Jian Hua Yao, K. R Eider, Hong Guo, Grant Martin - Centre for the Physics of Material, Physics Department, Rutherford Building, McGill University, 3600 rue University, Montreal, Quebec, Canada. 1992. 14110- 14125 pages.
25. C.Panait, W. Bendick, A. Fuchsmann, A.-F. Gourgues-Lorenzon, J. Besson. Study of the microstructure of the Grade 91 steel after more that 10000 0 h of creep exposure at 600°C/ Panait C., Bendick W., Fuchsmann A., Gourgues-Lorenzon A.- F., Besson J. – International Journal of Pressure Vessels and Piping, Elsevier. 2010. 326-335 pages.
26. Kong Junhua, Zhen Lin, Guo Bin, Li Pinghe, Wang Aihua, Xie Changsheng. Influence of Mo content on microstructure and mechanical properties of high strength pipeline steel/ Kong Junhua, Zhen Lin, Guo Bin, Li Pinghe, Wang Aihua, Xie Changsheng – Material and design 25. 2004. 723- 728 pages.

27. Дудко В.А., Кайбышев Р.О. Беляков А.Н. Пластическое течение сплава Fe-0.6%O, полученного механическим легированием, при температурах 550-700°C // ФММ. 2009. Том 107. № 5. С. 554-560.
28. Humphreys F.J., and Hatherly M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Oxford. Pergamon Press. 1996. P. 235-279.
29. 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.
30. 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.