*На правах рукописи*

Федосеева Александра Эдуардовна

# ВЛИЯНИЕ ВОЛЬФРАМА НА СТРУКТУРУ И СОПРОТИВЛЕНИЕ ПОЛЗУЧЕСТИ 9%Cr-3%Co СТАЛЕЙ

Специальность: 05.16.01

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

**БЕЛГОРОД – 2016**

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

**Научный руководитель:**

**Кайбышев Рустам Оскарович,** доктор физико-математических наук, руководитель лаборатории механических свойств наноструктурных и жаропрочных материалов НИУ «БелГУ».

**Официальные оппоненты:**

**Корнеев Алексей Евгеньевич,** доктор технических наук, заведующий отделом физико-химических исследований металлов Государственного научного центра РФ ОАО НПО «ЦНИИТМАШ»

**Гладштейн Владимир Исаакович**, доктор технических наук, заведующий лабораторией турбинных сталей ОАО «Всероссийского дважды ордена трудового красного знамени теплотехнического научно-исследовательского института» (ОАО «ВТИ»)

**Ведущая организация:** ГНЦ РФ ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П.Бардина»

Защита состоится 30 марта 2017 г. в 15:30 на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Ленинский проспект, д.4, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» и на сайте www.misis.ru.

**Автореферат разослан** «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.132.08,
профессор, доктор физико-математических наук, С.И. Мухин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время основным направлением развития теплоэнергетики является повышение коэффициента полезного действия (КПД) и сокращение тепловых и вредных выбросов в окружающую среду. В странах Европейского Союза, Японии и США эта задача решается путем строительства энергоблоков с суперсверхкритическими параметрами пара (ССКП) (температура пара до 620°С, давление до 35 МПа, КПД до 48%), работающих на угольном топливе. Энергоблоки с ССКП пара создаются на основе высокохромистых теплотехнических сталей мартенситного класса нового поколения. Основной проблемой является создание и освоение в металлургическом и машиностроительном производстве этих материалов с оптимальным химическим составом, а также разработка технологии изготовления деталей котлов, главных паропроводов и паровых турбин из этих сталей, обладающих необходимым уровнем технологических и служебных свойств. 9%Cr стали мартенситного класса нового поколения имеют уникальные жаропрочные свойства, которые позволяют их эксплуатацию вплоть до температуры 630°С, что сочетается с относительно низкой ценой для среднелегированных сталей.

Одним из эффективных способов повышения сопротивления ползучести этих сталей является комплексное легирование такими элементами замещения как W, Mo, Co, которые позволяют уменьшить скорость диффузии и, следовательно, повысить рабочую температуру данных сталей. Содержание W, Mo, Co сильно отличается в 9%Cr сталях, созданных в США (P91), Японии (P92) и ЕС (E911). Оптимизация содержания этих легирующих элементов является одной из основных задач совершенствования микроструктурного дизайна 9%Cr сталей.

Повышение рабочей температуры этих сталей ограничивается падением длительной прочности при переходе от кратковременной к длительной ползучести. Кроме того, этот переход затрудняет прогнозирование допустимых напряжений для 9%Cr сталей по результатам кратковременных испытаний при высоких напряжениях. Полученные из анализа Ларсена-Миллера допустимые напряжения оказываются большими, чем экспериментальные величины. Причины перехода остаются в значительной степени не ясными, несмотря на то что совершенствование легирования 9%Cr сталей направлено на подавление этого перехода или на его смещение в сторону больших времен до разрушения. Актуальность настоящей работы обусловлена тем, что в ней выполнено систематическое исследование структурных причин перехода от кратковременной к длительной ползучести, а также выявлено влияние вольфрама на сопротивление ползучести стали 9%Cr-3%Co-0,6%Mo. Кроме того, детально изучено влияние нормализации и отпуска на структуру, фазовый состав и механические

свойства сталей, содержащих 2%W и 3%W. Данные, полученные в настоящей работе, позволяют понять как природу фазовых превращений в 9%Cr сталях при термической обработке, длительном старении и ползучести, так и природу снижения допустимых напряжений при длительной эксплуатации. Это позволяет оптимизировать легирование высокохромистых сталей мартенситного класса теплотехнического назначения элементами замещения, что обуславливает практическую ценность данной работы наряду с полученной базой данных механических свойств двух 9%Cr-3%Co-0,6%Mo сталей с различным содержанием вольфрама.

**Целью** диссертационной работы является установить влияние вольфрама на структуру и фазовые превращения при отпуске, длительном старении и ползучести и их связь с механическими свойствами двух сталей 9%Cr-3%Co-0,6%Mo с содержанием вольфрама 2% и 3%.

Для достижения цели исследования последовательно решались следующие **задачи:**

1 Установить влияние вольфрама на структуру и фазовые превращения в процессе нормализации и отпуска двух сталей в интервале температур 300-800°C.

2 Установить влияние температуры отпуска сталей с различным содержанием вольфрама на кратковременные свойства (предел текучести, временное сопротивление до разрушения, относительное удлинение) и ударную вязкость.

3 Выявить влияние вольфрама на структурные и фазовые превращения в процессе длительного старения и ползучести при температуре 650°C и различных приложенных напряжениях.

4 Установить природу перехода от кратковременной к длительной ползучести в сталях с различным содержанием вольфрама и определить на основе полученных результатов оптимальное содержание вольфрама в жаропрочных сталях мартенситного класса.

**Научная новизна.** В работе впервые:

1 Установлено, что увеличение содержания W с 2% до 3% приводит к образованию непрерывных пленок карбидов $M_{23}C_6$ при 525°C отпуске по границам исходных аустенитных зерен и охрупчиванию стали. При 650°C отпуске W образует сегрегации в окрестностях этих границ, что приводит к расширению температурного интервала отпускной хрупкости до этой температуры и выделению метастабильных карбидов $M_6C$ и термодинамически стабильных частиц фазы Лавеса по этим границам после отпуска при 750°C.

2 Установлено, что увеличение содержания W с 2% до 3% понижает ударную

вязкость стали со структурой низкоотпущенного мартенсита и уменьшает величину KCV после 525°C отпуска в 4 раза. Необратимая отпускная хрупкость связана с переходом от внутризеренного к межзеренному разрушению по зернограничным пленкам карбидов $M_{23}C_6$. Показано, что образование сегрегаций W в окрестностях границ исходных аустенитных зерен и реек в стали совместно с пленками карбида $M_{23}C_6$ способствует расширению температурного интервала отпускной хрупкости вплоть до 650°C. Увеличение содержания W не оказывает влияния на величину ударной вязкости стали после отпуска при 750°C.

3 Установлено, что основными структурными изменениями в процессе ползучести при 650°C являются выделение вольфрама из феррита в виде частиц фазы Лавеса; укрупнение зернограничных карбидов $M_{23}C_6$ и фаз Лавеса, сопровождающаяся трансформацией реечной структуры троостомартенсита в субзеренную структуру; трансформация наноразмерных карбонитридов V(C,N) в крупные частицы Z-фазы внутри ферритной матрицы. Увеличение содержания вольфрама в стали замедляет эти процессы за счет понижения скорости диффузии и сохранения ориентационных соотношений карбидов $M_{23}C_6$ и фаз Лавеса с ферритной матрицей в течение длительного времени. Перелом на кривой зависимости приложенного напряжения от времени до разрушения коррелирует с обеднением твердого раствора W до величины его равновесного содержания при температуре испытания и не имеет отношения к образованию частиц Z-фазы.

4 Установлена критическая величина сдерживающих миграцию границ сил Зинера, обусловленных частицами вторых фаз, равная 0,12 МПа, меньше которой начинается трансформация реечной структуры троостомартенсита в субзеренную структуру. Показано, что коагуляция зернограничных частиц карбидов $M_{23}C_6$ и фаз Лавеса приводит к уменьшению сдерживающей силы Зинера на стадиях установившейся и ускоренной ползучести. Увеличение содержания вольфрама с 2% до 3% приводит к выделению большого количества частиц фазы Лавеса по границам реек, что обеспечивает высокие значения сдерживающей силы Зинера как при кратковременной, так и длительной ползучести.

**Практическая ценность.** Установлено, что оптимальное содержание W в 9%Cr-3Co-0,6Mo стали, предназначенной для эксплуатации со сроком службы $2\times10^5$ часов, может превышать равновесное содержание W в феррите при температуре эксплуатации. Увеличение до 3% содержания W повышает длительную прочность стали при кратковременных испытаниях ($\leq2\times10^3$ ч) и не влияет на длительную прочность при длительной ползучести. Охрупчивание 9%Cr мартенситных сталей при 525°C отпуске обусловлено образованием непрерывных цепочек из частиц вторых фаз по границам исходных аустенитных зерен, что приводит к межзеренному хрупкому

разрушению. Увеличение содержания вольфрама в стали с 2% до 3% расширяет температурный интервал необратимой отпускной хрупкости. На основе полученных результатов был получен 1 патент на изобретение «Жаропрочная сталь мартенситного класса и способ ее получения».

**Методология и методы исследования.** В диссертационной работе использованы следующие методы исследования: метод математического моделирования фазового состава стали и укрупнения частиц вторых фаз, просвечивающая и растровая электронная микроскопии, Оже-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, оптическая металлография, дилатометрия, механические испытания на твердость, ударную вязкость, растяжение при комнатной и повышенной температурах, испытания на длительную прочность при 650°С.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1 Влияние вольфрама на структурные изменения и последовательность фазовых превращений при отпуске высокохромистых мартенситных сталей в температурном интервале от 20°С до 800°С.

2 Влияние вольфрама на механические свойства 9%Cr стали с 2% и 3% вольфрама при различных температурах отпуска и на интервал необратимой отпускной хрупкости.

3 Влияние вольфрама на механические свойства при испытаниях на длительную прочность при 650°С.

4 Влияние вольфрама на эволюцию микроструктурных изменений в процессе ползучести при 650°С и приложенном напряжении 140 МПа.

5 Влияние вольфрама на закономерности структурных изменений, а также выделение, коагуляцию и трансформацию частиц вторых фаз в процессе длительного старения и ползучести при 650°С и их связь с переходом от кратковременной к длительной ползучести.

**Достоверность результатов** обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач с использованием современных методик на сертифицированном структурно-аналитическим оборудовании; согласованием результатов, полученных различными способами; сопоставимостью их с данными других авторов, а также с результатами моделирования с помощью программного обеспечения Thermo-Calc и Prisma.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих российских и международных научно-технических конференциях: "Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и

материаловедении" (Белгород, 2011); "Физико-химия и технология неорганических материалов" (Москва, 2012, 2013); Уральская школа-семинар металловедов (Екатеринбург, 2012, 2015); "Инновации в материаловедении" (Москва 2013, 2015); Создание высокоэффективных инновационных производств на предприятиях Уральской горно-металлургической компании (Екатеринбург 2013); "Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений" (Тамбов, 2013); "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов" (Москва 2013); 8th and 9th International Confernece on Processing and Manufacturing of Advanced Materials (Las Vegas, USA 2013; Graz, Austria 2016); 3rd International ECCC conference (Rome, Italy 2014); "Физика прочности и пластичности металлов" (Самара, 2015); 13th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures (Toulouse, France 2015); "Современные металлические материалы и технологии" (Санкт-Петербург 2015); 17th International Conference on the Strength of Materials (Brno, Czech Republic 2015); 7th International Conference on Creep, Fatigue and Creep-Fatigue Interaction (Kalpakkam, India 2016); 6th International Conference on Recrystallization and Grain Growth (Pittsburg, USA, 2016).

**Публикации.** По диссертационной работе автором опубликовано 10 статей в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, 8 из которых в журналах, включенных в библиографические базы данных цитирования Web of Science и Scopus. Получен 1 патент РФ (№ RU 2598725 от 28.11.2014).

**Личный вклад** соискателя состоит в проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, сопоставлении их с литературными данными, представлении докладов на научных конференциях. Постановка цели и задач диссертационной работы, обсуждение полученных результатов, формулировка основных положений и выводов, а также подготовка статей проведены совместно с научным руководителем Кайбышевым Р.О.

**Работа выполнена в рамках** гранта ФЦП № П1188 (2011-2012), DAAD № A/12/86596 (2013-2014), РНФ № 14-29-00173 (2014-2016), ФЦП № 14.575.21.0092 (2014-2016).

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы из 194 источников; всего 168 страниц, в том числе 76 рисунков и 21 таблица.

## II. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность темы, сформулированы цель и задачи,

положения, выносимые на защиту, перечислены полученные в работе новые результаты, обоснованы научная новизна, практическая значимость полученных результатов, изложены методологические и теоретические основы диссертационного исследования, апробация работы.

**В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ** рассматривается история развития хромистых мартенситных сталей с позиций российского и зарубежного опыта, начиная с 1960-гг. по настоящее время, описываются основные приемы легирования, которые были использованы для повышения длительной прочности 9%Cr мартенситных сталей и температуры их эксплуатации. Высокая прочность высокохромистых мартенситных сталей при ползучести достигается за счет формирования неравновесной и стабильной при высоких температурах под действием напряжений структуры, сохраняемой наноразмерными частицами вторичных фаз типа нанодисперсных карбонитридов MX, карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса $Fe_2W$, и подавления миграции межзеренных границ. При разработке сталей последнего поколения, которое в настоящее время широко применяется только за рубежом, использовалось дополнительное упрочнение твердого раствора кобальтом, понижающим скорость диффузионных процессов и укрупнение частиц вторых фаз. С другой стороны, вопрос об оптимальном содержании вольфрама и молибдена остается открытым из-за небольшого количества исследований по данной теме.

**ВО ВТОРОЙ ГЛАВЕ** обоснован выбор материала, и изложены методики исследований. В качестве материала исследования использовали экспериментальные стали, полученные на основе хромистой стали P92 (ASTM A335), элементный состав которых представлен в таблице 1. От стали P92 экспериментальные плавки отличаются содержанием 3% Co. Между собой стали отличаются, главным образом, содержанием вольфрама. Стали были отлиты в ОАО НПО «ЦНИИТМАШ».

**Таблица 1** – Химический состав стали P92 и исследуемых сталей (вес.%).

| Марка | Элементы | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Si | Mn | Ni | Cr | Co | W | Mo | V | Nb | B | N | Al | P | S |
| 10Х9К3В2МФБР (2W) | 0,1 | 0,08 | 0,2 | 0,2 | 9,4 | 3,0 | 2,0 | 0,5 | 0,2 | 0,05 | 0,005 | 0,05 | 0,01 | 0,002 | 0,01 |
| 10Х9К3В3МФБР (3W) | | | | | | | 3,0 | | | | | | | | |
| P92 (10Х9В2МФБР) | 0,1 | 0,17 | 0,54 | 0,21 | 8,75 | - | 1,6 | 0,51 | 0,23 | 0,07 | 0,003 | 0,04 | 0,013 | 0,002 | 0,01 |

Термическая обработка сталей производилась с использованием печи электросопротивления с термоконтроллером фирмы NaberthermGmbH (Германия). Температура нагрева под закалку составляла 1050°C, время выдержки 0,5 часа,

охлаждение проводилось на воздухе. Последующий отпуск производился при температурах 300°С, 450°С, 525°С, 650°С и 750°С, время выдержки 3 часа, охлаждение проводилось на воздухе.

Математическое моделирование фазового состава изучалось с помощью компьютерных программ Thermo-Calc (версия 5, база данных TCFE6 и TCFE7) и Prisma (кинетическая база данных MOBFE1, термодинамическая база данных TCFE6).

Критические точки фазовых превращений определяли методом дилатометрии на приборе DIL 402 C. Измерения проводили при нагреве до 1050°С со скоростью 5°С/мин и охлаждении до 35°С со скоростью 5°С/мин.

Металлографический анализ микроструктуры проводили на оптическом микроскопе Olympus GX71. Электронно-микроскопические исследования микроструктуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL–2100 (ПЭМ) при ускоряющем напряжении 200 кВ и растровых электронных микроскопах Quanta 200 3D и Quanta 600 3D (РЭМ). Химический анализ приповерхностных регионов проводили с использованием Оже-спектроскопии (PHI 680 Auger Nanoprobe) с ускоряющим напряжением 10 кВ.

Определение твердости проводили согласно ГОСТ 9012-59 с использованием цифрового твердомера по Бринеллю модели Wolpert 3000BLD.

Ударную вязкость сталей определяли в соответствии с ГОСТ 9454-78 на стандартных образцах сечением 10 мм ×10 мм и длиной 55 мм с концентратором вида V с использованием маятникового копра «InstronIMP460», оснащенного управляющей и регистрирующей программой Fracta.

Механические испытания на растяжение проводили на плоских образцах с длиной рабочей части 27 мм и поперечным сечением 7×3 $мм^2$ с помощью универсальной испытательной машины «Instron 5882», оснащенной камерой для испытаний при повышенных температурах согласно стандартам ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 9651-84. Скорость деформирования всех образцов составляла 2 мм/мин, скорость деформации составляла $10^{-3}$ $с^{-1}$.

Испытания на длительную прочность проводили до разрушения при температуре 650°С и номинальных напряжениях 140, 160, 180, 200 и 220 МПа с использованием машины рычажного типа ATS2330 на плоских образцах с базой 25 мм и сечением 7×3 $мм^2$, изготовленных согласно стандарту ASTME139-00. Испытания на длительную прочность при температуре 650°С и номинальных напряжениях 100 и 120 МПа проводили до разрушения на базе ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» на гладких круглых образцах диаметром 10 мм и длиной рабочей части 100 мм по стандартной методике. Дополнительно проводили испытания на длительную прочность стали

10Х9К3В2МФБР до степеней деформации 1; 4; 5,5 и 12% и стали 10Х9К3В3МФБР до степеней деформации 1; 3; 5,75 и 12% при температуре 650°С и напряжении 140 МПа для оценки эволюции структуры.

Большинство исследований проводились на оборудовании центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ФГАОУ ВО НИУ «БелГУ». Оже-спектроскопия проводилась на оборудовании центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ МИСиС.

**В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ** рассматривается влияние содержания W на фазовые превращения в высокохромистых мартенситных сталях при отпуске в диапазоне 20-800°С и их механические свойства. Было установлено, что при нормализации высокохромистых сталей размер исходного аустенитного зерна (ИАЗ) ~10-20 мкм достигается при содержании ~0,15-0,17 моль% карбонитридов МХ в обеих сталях. При этом в результате фазового наклепа образуется большое количество дислокаций, увеличение содержания W с 2 до 3% приводит к повышению плотности дислокаций с ~$5\times10^{14}$ м$^{-2}$ до $7\times10^{14}$ м$^{-2}$.

При различных температурах (300-800°С) отпуска увеличение содержания W с 2 до 3% несущественно повышает такие механические свойства как предел текучести, временное сопротивление, твердость. Однако, увеличение содержания W значительно снижает величину ударной вязкости (Рисунок 1) после отпуска в интервале температур 500-650°С. Обе стали имеют высокую ударную вязкость после низкотемпературного отпуска, несмотря на хрупкий характер внутризеренного разрушения. Охрупчивание происходит при 525°С и связано с переходом к межзеренному разрушению.

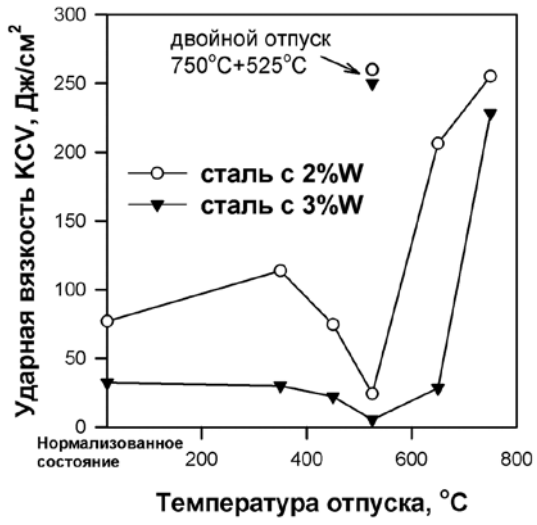


**Рисунок 1** – Изменение ударной вязкости исследуемых сталей с увеличением температуры отпуска

Отметим, что двойной отпуск по схеме (нормализация 1050°С) +750°С (3 часа) +525°С (3 часа) позволяет устранить отпускную хрупкость при 525°С в обеих сталях. Это позволяет утверждать, что 525°С отпускная хрупкость вызвана превращением остаточного аустенита в пленки карбидов, а не образованием атмосфер вредных элементов типа P, Sn, Sm и др. по границам ИАЗ, пакетов, блоков и реек. Сегрегаций атомов Р по границам ИАЗ, пакетов и блоков методом Оже-спектрометрии не выявлено. В стали с 3% W наблюдается расширение

температурной области отпускной хрупкости вплоть до 650-700°С.

Предполагается, что причиной низкого значения ударной вязкости исследуемых сталей при температуре отпуска 525°С является распад остаточного аустенита с выделением специального твердого карбида $M_{23}C_6$ в виде тонких прослоек по границам ИАЗ и реек. При этом часть пленок, расположенных по границам реек, сохраняет ориентационные соотношения с матрицей, а пленки по границам ИАЗ не имеют ориентационных соотношений с матрицей.

В стали с 3%W образуются непрерывные пленки карбидов $M_{23}C_6$ по границам ИАЗ, что приводит к полностью межзеренному разрушению и низкой ударной вязкости. Стадия нестабильного распространения трещины наступает после очень короткой стадии формирования трещины. В стали с 2%W формируемые пленки карбидов $M_{23}C_6$ разделены участками границ, свободными от пленок, и ударная вязкость сохраняется на достаточно высоком уровне, хотя межзеренное разрушение и вносит существенный вклад в общее разрушение.

После отпуска при 650°С в стали с 3%W с помощью ПЭМ были обнаружены сегрегации таких элементов замещения, как W и Cr, по границам ИАЗ и реек (Рисунок 2).

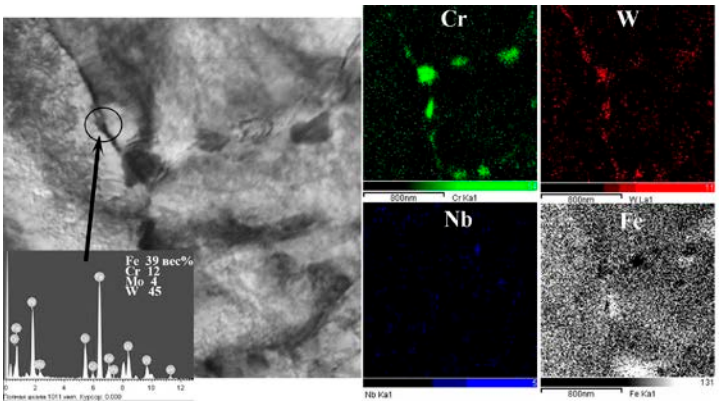


**Рисунок 2** – Микроструктура (ПЭМ) и карты распределения элементов (Cr, W, Nb, Fe) вблизи границы в стали с 3%W после отпуска при 650°С

Накопление атомов W и Cr были обнаружены вдоль линий границ ИАЗ и реек, как в частицах карбидов $M_{23}C_6$, так и на свободных от частиц участках границ, что подтверждает существование сегрегаций W вдоль границ ИАЗ и реек. Напротив, в стали с 2%W, никаких сегрегаций вдоль границ выявлено не было. Из-за образования сегрегаций W вблизи границ ИАЗ и реек в стали с 3%W происходит замедление процесса распада пленки $M_{23}C_6$ на отдельные частицы, поэтому пленки по границам сохраняются до более высокой температуры отпуска. Также происходит образование «цепочек» из частиц $M_{23}C_6$, чем и объясняется низкое значение ударной вязкости при данной температуре в стали с 3%W. В стали с 2%W происходит переход к вязкому внутризеренному разрушению, что обеспечивает высокую ударную вязкость.

После отпуска при 750°С в стали с 2%W наблюдается смешанная структура

троостомартенсита с субзеренной структурой, в то время как в стали с 3%W наблюдается однородная структура троостомартенсита. Ширина мартенситных реек и плотность дислокаций составили 0,38 мкм и ~$2\times10^{14}$ $м^{-2}$ и 0,39 мкм и ~$2{,}6\times10^{14}$ $м^{-2}$ для сталей с 2% W и с 3% W, соответственно. Дополнительно, в стали с 2%W были обнаружены сегрегации W по границам ИАЗ и реек, в то время как в стали с 3%W избыток W по границам привел к укрупнению ранее выделившихся карбидов $M_6C$ до 350 нм и образованию частиц фазы Лавеса со средним размером 90 нм. Карбиды $M_{23}C_6$ в обеих сталях представляют собой глобулярные частицы со средним размером 90 нм, декорирующие границы ИАЗ и реек.

Экспериментальные результаты показали, что последовательность карбидных превращений в стали с 2%W может быть представлена как:

мартенсит$\rightarrow M_3C\rightarrow$ $M_{23}C_6$ пленки $\rightarrow$ $M_{23}C_6$ круглой формы

Увеличение содержания W от 2 до 3% модифицирует последовательность следующим образом:

мартенсит$\rightarrow M_3C\rightarrow$ $M_{23}C_6$ пленки $\rightarrow$ $M_{23}C_6$ круглой формы + $M_6C$+$Fe_2W$

Карбиды $M_6C$ зарождаются независимо от других частиц из-за образования сегрегаций атомов W в окрестностях границ ИАЗ и реек и способны к дальнейшему росту за счет атомов W, образующих сегрегации вплоть до ~300 нм. При этом при 750°C отпуске часть неравновесных карбидов $M_6C$, окруженных со всех сторон частицами карбидов $M_{23}C_6$, может растворяться с образованием равновесной фазы Лавеса. Это достаточно нетривиальное явление, поскольку существенно отличается от тех фазовых превращений, которые были обнаружены в других сталях, содержащих Cr, W, Mo и V, в которых частицы фазы Лавеса при отпуске не образуются.

Дополнительно, трехфазовое разделение карбонитридов MX происходит при 750°C отпуске в стали с 2% W:

мартенсит→Nb-обогащенный MX→Nb-обогащенный MX+V-обогащенный MX+(V+W)-обогащенный MX.

В стали с 3% W наблюдается только 2-фазовое разделение карбонитридов:

мартенсит→Nb- обогащенный MX→Nb- обогащенный MX + V- обогащенный MX

Такие различия в последовательности карбидных превращений в изучаемых сталях объясняются образованием сегрегаций атомов вольфрама при температуре отпуска 650°C в стали с 3% W и при T=750°C в стали с 2% W. Ранее в литературе не возникало упоминаний об образовании сегрегаций W по границам структуры реечного троостомартенсита. Необходимо отметить, что образование сегрегаций атомов W в стали с 2% W при 750°C отпуске не приводит к падению ударной вязкости (Рисунок 1), что свидетельствует о том, что образование сегрегаций W по границам не является

охрупчивающим фактором, в то время как в сочетании с пленками карбидов $M_{23}C_6$ по границам ИАЗ и реек, сохранившимися из-за затруднения их распада на отдельные частицы, приводит к расширению температурного диапазона отпускной хрупкости.

Таким образом, в стали с повышенным содержанием W вследствие снижения скорости переползания дислокаций плотность дислокаций увеличивается, а субзеренная структура не успевает сформироваться в процессе отпуска при повышенных температурах. Образование сегрегаций W по границам ИАЗ и реек приводит к замедлению процесса распада тонких карбидных пленок по границам ИАЗ и реек, что негативно отражается на ударной вязкости стали с 3% W, отпущенной при T=650°C. После нормализации с 1050°C и отпуска при 750°C экспериментальные стали приобретают твердость, равную 220 HB, в сочетании с ударной вязкостью KCV = 220 и 255 Дж/см$^2$ для сталей с 3%W и 2%W, соответственно, что отвечает требованиям к механическим свойствам, предъявляемым к котельным сталям.

**В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ** рассматривается влияние W на механические свойства и структурные изменения в 9%Cr мартенситных сталях в процессе ползучести при T=650°C под действием приложенного напряжения в интервале от 100 до 220 МПа с шагом 20 МПа и длительного старения при T=650°C в течение более 10 000 ч. Из рисунка 3а видно, что на всех трех кривых наблюдаются точки перелома, соответствующие ~2000 ч. Это свидетельствует о том, что данный перелом имеет одинаковую природу для изучаемых сталей и стали P92. Согласно положению точки перелома на кривых (Рисунок 3а) можно выделить два участка: первый участок соответствует кратковременным испытаниям/высоким напряжениям и второй участок – длительным испытаниям/низким напряжениям.

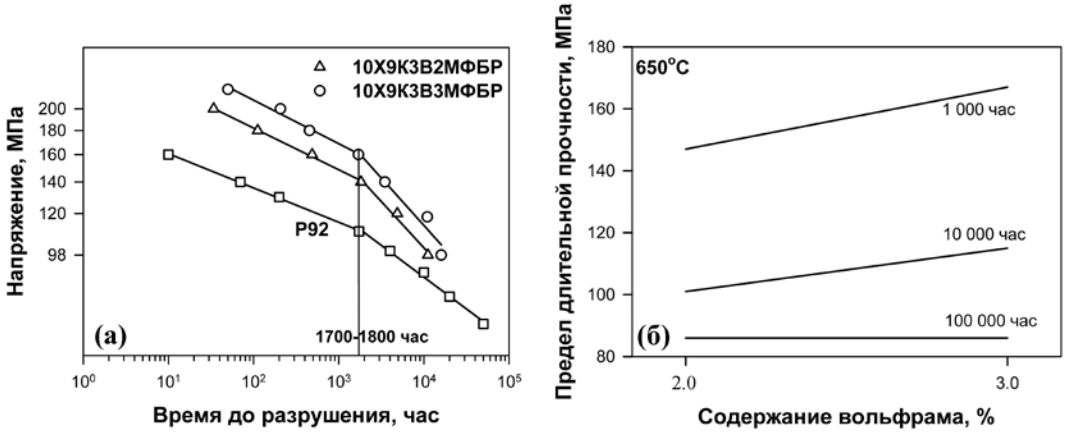


**Рисунок 3** – Зависимость приложенного напряжения от времени до разрушения для изучаемых сталей и стали P92 (а), и снижение влияния W на предел длительной прочности с увеличением времени испытания (б)

Из рисунка 3б видно, что существенный прирост длительной прочности

наблюдается для стали с 3%W при кратковременных испытаниях. С увеличением времени проведения испытаний влияние W на механические свойства при ползучести снижается, вплоть до его полного исчезновения.

Процессы термического возврата исследуемых сталей протекали в захватной части образцов, где идет длительное старение без пластической деформации. Длительное старение в течение 11 000 – 16 000 ч не привело к существенным изменениям в структуре реечного мартенсита в обеих сталях, что свидетельствует о термической стабильности изучаемых сталей.

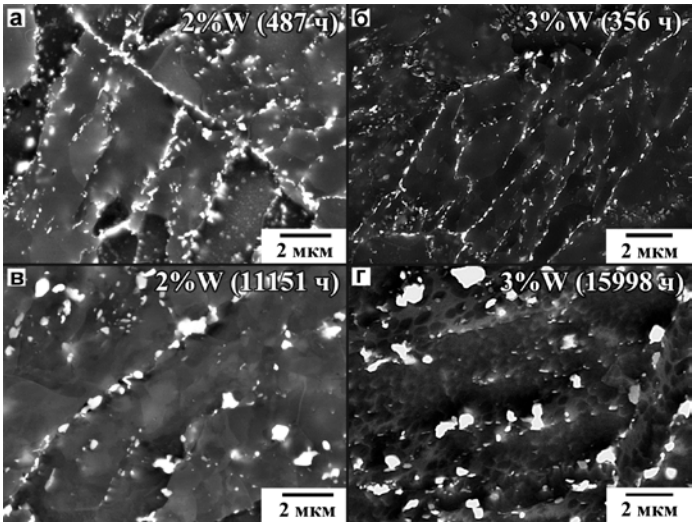


**Рисунок 4** – Микроструктура сталей с 2%W (а,в) и 3%W (б,г) после испытаний на длительную прочность при Т=650°С и напряжениях (а) 160 МПа, (б) 180 МПа, (в) 100 МПа, (г) 100 МПа

РЭМ изображения микроструктуры после ползучести представлены на рисунке 4. Видно, что при кратковременных испытаниях (менее $10^3$ ч) значительных изменений реечной структуры не происходит в обеих сталях (Рисунок 4а,б). После длительных испытаний (Рисунок 4в,г) толщина реек увеличивается, и происходит трансформация реечной структуры в субзеренную. Средний размер субзерна увеличивается от 0,6 до 1,5 мкм при переходе от кратковременных испытаний к длительным в стали с 2%W, в то время как в стали с 3%W изменения в размере субзерен не столь значительны, от 0,6 до 0,7 мкм.

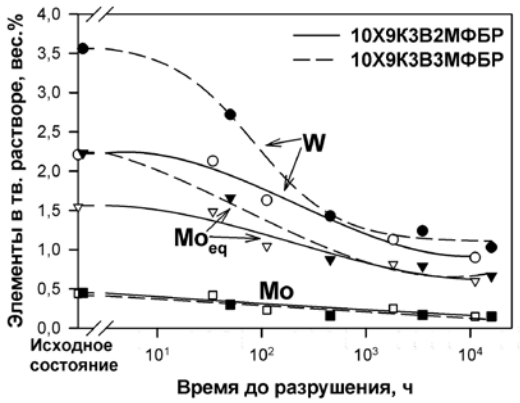


**Рисунок 5** – Изменение содержания W, Mo и $Mo_{eq}$=[Mo]+0.5[W]а в твердом растворе в процессе ползучести

Экспериментальные данные показали, что повышение содержания W с 2% до 3% улучшает сопротивление ползучести 9%Cr сталей при Т=650°С при кратковременных испытаниях за счет повышения твердорастворного упрочнения. Твердый раствор стали с 3%W более обогащен Σ(W+Mo), чем в стали с 2%W при кратковременных испытаниях (Рисунок 5), что вносит вклад в сопротивление ползучести.

Однако, суммарное содержание Σ(W+Mo) гораздо выше, чем предел

растворимости этих элементов при 650°С, что приводит к уходу избытка вольфрама из твердого раствора с образованием частиц фазы Лавеса. При длительных испытаниях объемная доля частиц фазы Лавеса достигает своего равновесного значения. Равновесная объемная доля фазы Лавеса в стали с 3% W почти в 2 раза выше, чем в стали с 2% W.

При длительных испытаниях повышенное сопротивление ползучести стали с 3%W обусловлено стабилизацией среднего размера частиц фазы Лавеса и карбидов $M_{23}C_6$ (Рисунок 6), неполной полигонизацией структуры и сохранением мелких частиц VX.

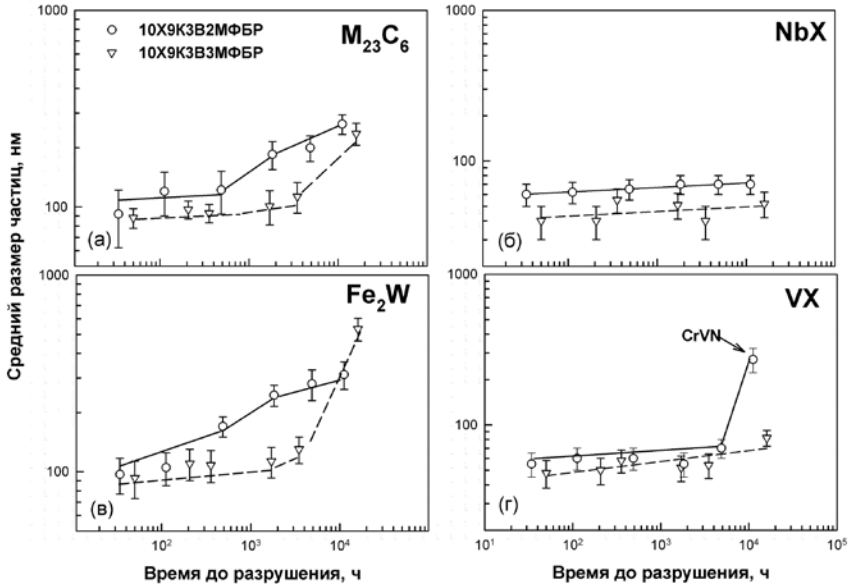


**Рисунок 6** – Изменение размеров частиц вторых фаз в процессе ползучести

Замедление коагуляции частиц фазы Лавеса и карбидов $M_{23}C_6$ в стали с 3%W обусловлено тем, что интервал распределения этих частиц по размерам узкий, очень крупные частицы отсутствуют. Поскольку находящиеся в узком размерном диапазоне частицы обладают приблизительно одинаковой энергией, это приводит к стабилизации размера частиц фазы Лавеса и карбидов $M_{23}C_6$ из-за отсутствия движущей силы к укрупнению до тех пор, пока содержание молибденового эквивалента $Mo_{eq}$ в твердом растворе сохраняется более 1 вес.%. Снижение содержания $Mo_{eq}$ менее 1% в процессе ползучести сопровождается выделением мелких частиц фазы Лавеса, что приводит к образованию бимодального распределения частиц по размеру и прекращению стабилизации их размера, поскольку появляется движущая сила к укрупнению частиц фазы Лавеса по механизму Оствальда. Параллельно вследствие ухода избыточного W из твердого раствора происходит ускорение диффузии атомов Cr, что приводит к выделению мелких частиц карбидов $M_{23}C_6$ по границам и образованию бимодального распределения карбидов по размеру. По аналогии с частицами фазы Лавеса, с

образованием бимодального распределения карбидов $M_{23}C_6$ по размерам стабилизация размера частиц прекращается, наступает стадия укрупнения по механизму Оствальда.

Трансформация реечной структуры в субзеренную замедляется в стали с 3% W. Это вызвано повышенным числом карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса, которые расположены вдоль границ реек, блоков, пакетов, что приводит к увеличению сдерживающих миграцию границ сил (силы Зинера) от зернограничных частиц (Рисунок 7). Таким образом, стабилизируя границы зерен/субзерен/реек и решеточные дислокации, частицы вторых фаз повышают сопротивление ползучести. Было установлено, что критическая величина общих Зинеровских сил, при которой начинается трансформация реечной структуры троостомартенсита в субзеренную, составляет 0,12 МПа.

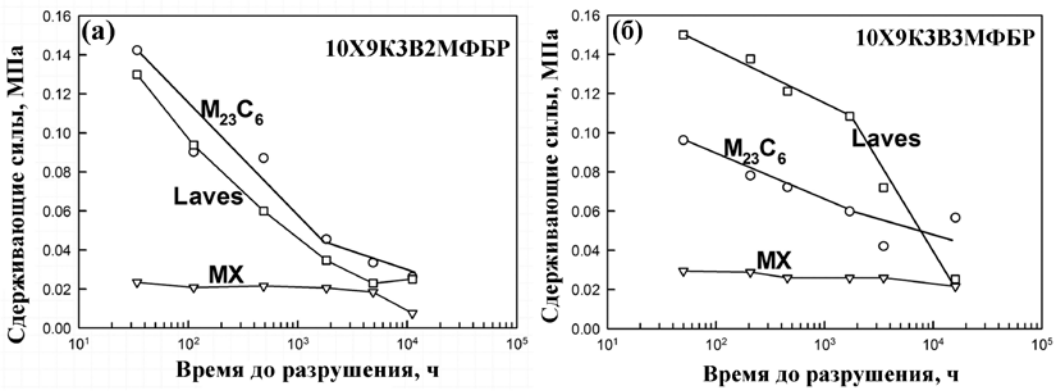


**Рисунок 7** – Сдерживающие миграцию границ силы Зинера от частиц $M_{23}C_6$, фазы Лавеса и карбонитридов MX для сталей с 2% W (а) и 3% W (б)

Соответственно, в стали с 2% W трансформация реечной структуры происходит через ~2 000 ч (140 МПа), когда суммарное значение сил Зинера от зернограничных частиц становится ниже 0,09 МПа. Полная трансформация реечной структуры троостомартенсита в субзеренную происходит при снижении сдерживающих сил от всех частиц ниже 0,05 МПа. Иная ситуация наблюдается в стали с 3%W. Здесь вклад от частиц фазы Лавеса более значителен, чем от карбидов $M_{23}C_6$. С увеличением времени испытания сдерживающие силы от частиц фазы Лавеса и карбидов $M_{23}C_6$ также постепенно снижаются. При переходе от кратковременных к длительным испытаниям, сдерживающая сила от частиц фазы Лавеса резко снижается до уровня сил от карбонитридов MX, что связано со значительным укрупнением этих частиц (Рисунок 6) и, следовательно, снижением плотности частиц по границам. Таким образом, частицы фазы Лавеса дают временный вклад в дисперсионное упрочнение. Снижение сдерживающих сил Зинера от частиц фазы Лавеса ведет только к частичной трансформации реечной структуры троостомартенсита в субзеренную, поскольку укрупнившиеся карбиды $M_{23}C_6$ способны обеспечить относительно высокий уровень

сил Зинера (более 0,05 МПа) при низких напряжениях.

Увеличение содержания W с 2% до 3% смещает начало трансформации наноразмерных частицы VX в крупные частицы Z-фазы (CrVN) с 5 000 ч до 16 000 ч (Рисунок 8). В стали с 2%W были обнаружены несколько частиц, обогащенных Cr, V и Nb, размером 70 нм после испытания при 120 МПа в течение 4 869 ч (Рисунок 8б). Эти частицы имели круглую форму и были идентифицированы как частицы Z-фазы (CrVN). После испытаний при 100 МПа, 11 151 ч, карбонитриды VX не были зафиксированы, они были полностью замещены частицами Z-фазы (CrVN) со средним размером 270 нм (Рисунок 8в). Однако, в стали с 3%W начало трансформации V-обогащенных частиц в частицы Z-фазы было выявлено только через 16 000 ч испытаний (100 МПа). Средние размеры частиц VX и CrVN практически одинаковы и находятся в интервале 50-80 нм.

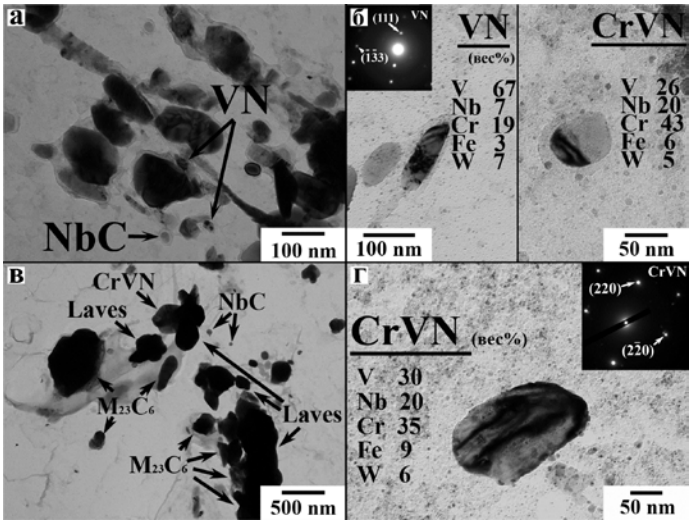


**Рисунок 8** – ПЭМ изображения частиц на репликах сталей с 2% W (а,б,в) и 3% W (г) после ползучести при 650°С и приложенном напряжении 140 МПа (а), 120 МПа (б) и 100 МПа (в,г)

Анализ экспериментальных данных показал, что перелом на кривой зависимости приложенного напряжения от времени до разрушения не связан с трансформацией частиц VX в Z-фазу в обеих сталях, поскольку начало этой трансформации наблюдается при более высоких временах, чем время, при котором возникает перелом. Аналогично, перелом на кривой не связан с укрупнением карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса, а также с формированием полигонизованной субзеренной структуры, поскольку в стали с 3%W эти процессы протекают при более низких напряжениях, чем наблюдаемый перелом. Несомненно, что растворение V-обогащенных частиц MX, укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса и трансформация реечной структуры в субзеренную снижают сопротивление ползучести 9%Cr стали. Однако, в этих двух сталях деградация длительной прочности имеет другую природу. Возможно, перелом на кривой зависимости приложенного напряжения от времени до разрушения обусловлен обеднением твердого раствора вольфрамом до величины его равновесного содержания при температуре испытания.

Соответственно, обеднение твердого раствора вольфрамом уменьшает различие между сталями при длительных испытаниях. Как результат, значительная деградация

сопротивления ползучести имеет место в стали с 3%W после длительных испытаний, и длительная прочность на базе $10^5$ ч, предсказанная с помощью параметра Ларсена-Миллера (85 МПа), такая же, как и в стали с 2% W (Рисунок 3б). Таким образом, позитивное влияние повышенного содержания W при длительных испытаниях на ползучесть отсутствует.

Таким образом, легирование стали типа 9Cr-3Co-2W-0.6Mo дополнительным количеством W не является обоснованным для данной композиции сплава. В связи с этим, оптимальное количество W для высокохромистых сталей мартенситного класса, легированных 3%Co, составляет 2 вес.%.

**В ПЯТОЙ ГЛАВЕ** рассматривается эволюция структурных изменений в изучаемых сталях в точке перелома на кривой рисунка 3а. Стали были испытаны на длительную прочность при T=650°C и приложенном напряжении 140 МПа до степеней деформации 1; 4; 5,5 и 12% и 1; 3; 5,75 и 12% для сталей с 2%W и 3%W, соответственно, что соответствует стадиям переходной, установившейся, ускоренной ползучести и разрушению, соответственно (Рисунок 9).

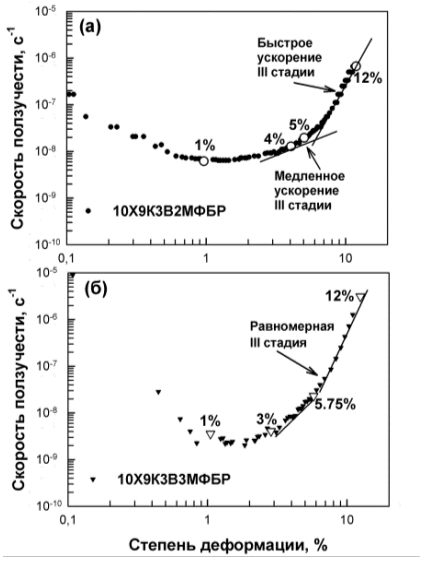


**Рисунок 9** – Зависимость скорости ползучести от степени деформации (650°C, 140 МПа) для изучаемых сталей

Для обеих сталей минимальная скорость ползучести $10^{-9}$ $с^{-1}$ достигается при степени деформации ~ 2-3% за ~ 1 000 ч. Время до разрушения составило 1 828 и 3 489 ч для сталей с 2%W и 3% W, соответственно. Отметим, что существенные различия в поведении сталей при ползучести наблюдаются на третичной стадии ползучести. Для стали с 2%W (Рисунок 9а) можно выделить 2 зоны на третичной стадии: зону медленного ускорения и зону быстрого ускорения, в то время как третичная зона ползучести в стали с 3%W имеет только одну хорошо выраженную зону равномерного ускорения (Рисунок 9б). Рисунок 10 показывает разупрочнение сталей с различным содержанием W с увеличением степени деформации. Для стали с 3%W (Рисунок 10б) происходит снижение твердости при переходе от первичной стадии к третичной, в то время как в процессе третичной стадии сталь не разупрочняется вплоть до разрушения образца. Напротив, разупрочнение стали с 2% W (Рисунок 10а) происходит вплоть до ее разрушения. Снижение твердости на первых двух стадиях

обеих сталей коррелирует с уходом W из твердого раствора (Рисунок 10в и г). Однако, снижение твердости на третичной стадии ползучести в стали с 2% W не может быть связано с выше указанным фактором, поскольку содержание W сохраняется на одном уровне ~1,2 вес.%, а твердость падает на 15 единиц HV.

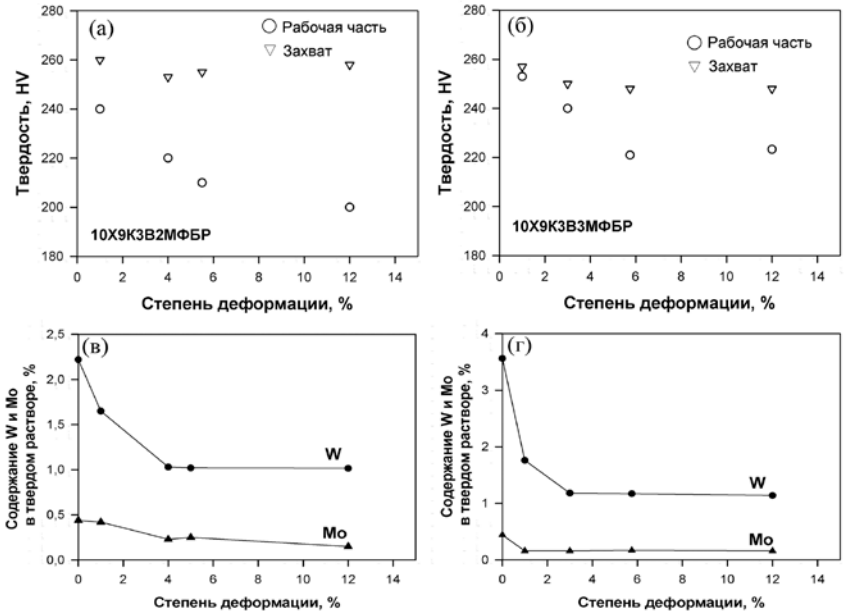


**Рисунок 10** – Твердость как функция степени деформации (а,в), и содержание W и Mo в твердом растворе как функция степени деформации (в,г), полученное с помощью ПЭМ фольг, для сталей с 2% W (а,в) и 3% W (б,г)

Основными процессами, происходящими в обеих сталях на разных стадиях ползучести, являются

(а) на переходной стадии ползучести (степень деформации 1%): выделение частиц фазы Лавеса ($Fe_2W$) в обеих сталях, что, с одной стороны, упрочняет сталь по механизму дисперсионного упрочнения, а с другой стороны, разупрочняет из-за ухода W из твердого раствора, как было показано на рисунке 10в и г. Незначительное укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ приводит к увеличению ширины реек в обеих сталях. Карбонитриды VX заметно увеличиваются в размерах с 20 нм (в отпущенном состоянии) до 50 нм в обеих сталях (Рисунок 11). В обеих сталях начинается формирование мелких субзерен внутри реек.

(б) на установившейся стадии (степени деформации 3-4%): в обеих сталях незначительное укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ приводит к несущественному росту субзерен и ширины реек. Основное различие после установившейся стадии ползучести между двумя сталями заключается в размерах частиц фазы Лавеса: в стали с 3% W частицы фазы Лавеса сохраняют относительно мелкий размер ~130 нм (Рисунок 11).

(в) на ускоренной стадии (степени деформации 5-5,75%): отсутствие изменений в

структуре стали с 3%W и значительный рост частиц $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса, а также рост субзерен в стали с 2%W. В стали с 2 %W происходит полная трансформация реечной структуры в субзеренную, что сопровождается укрупнением карбидов $M_{23}C_6$ до 150 нм и частиц фазы Лавеса до 250 нм.

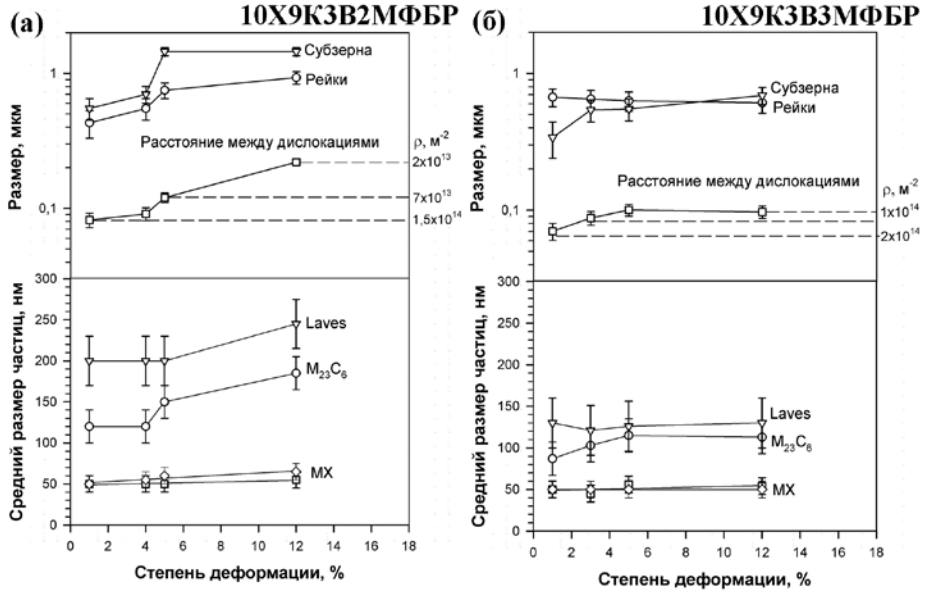


**Рисунок 11** – Изменение размеров частиц и параметров структуры в процессе ползучести в сталях с 2% W (а) и с 3% W (б).

Из рисунка 11 видно, что увеличение содержания W с 2% до 3% в стали приводит к формированию субзерен меньшего размера и сохранению высокой плотности дислокаций на третичной стадии ползучести.

Увеличение содержания вольфрама с 2 до 3% повышает сопротивление ползучести стали при Т=650°С под напряжением 140 МПа вследствие замедления трансформации реечной структуры троостомартенсита в субзеренную полигонизованную структуру. В стали с 2% W присутствуют все три причины разупрочнения, представленные на рисунке 12, в то время как в стали с 3%W разупрочнения из-за образования 100% субзеренной структуры не возникает, что ведет к увеличению времени до разрушения с 1828 ч до 3489 ч. Однако, повышенная прочность стали с 3%W обусловлена не только высоким твердорастворным упрочнением за счет высокого содержания Σ(W+Mo) в твердом растворе, но и за счет незначительного укрупнения карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса на третичной стадии ползучести.

Выделение частиц фазы Лавеса сопровождается уходом W из твердого раствора на первичной стадии ползучести в обеих сталях, что приводит к незначительному разупрочнению изучаемых сталей на 10-15 единиц твердости HV. Отметим, что упрочнение стали по механизму дисперсионного твердения за счет выделения мелких

частиц фазы Лавеса по границам ИАЗ и реек не компенсирует разупрочнение твердого раствора.

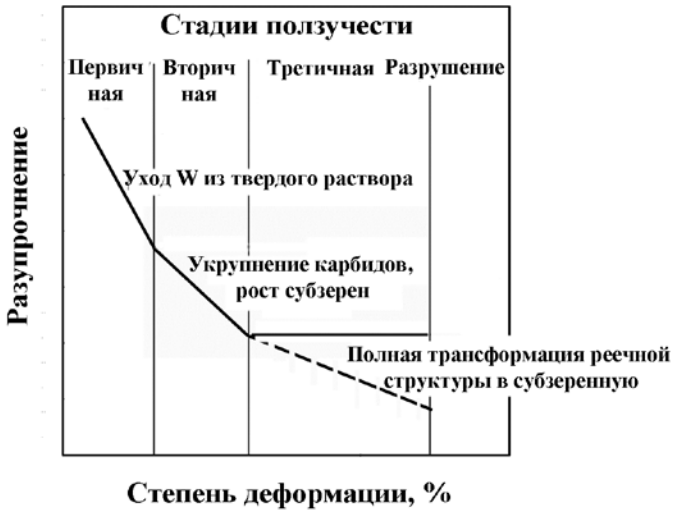


**Рисунок 12** – Схематическое описание, показывающее разупрочнение изучаемых сталей в результате различных структурных изменений

Увеличение скорости диффузионно-контролируемых процессов ведет к укрупнению карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов MX, что снижает сдерживающие миграцию границ силы от этих частиц. Отметим, что в обеих сталях даже незначительные укрупнения карбидов $M_{23}C_6$ приводят к увеличению размеров субзерен. В целом, на первых двух стадиях ползучести поведение сталей одинаково из-за того, что структурные изменения в изучаемых сталях идентичны: формирование субзерен, сопровождаемое снижением плотности дислокаций, укрупнение частиц.

Однако, структурные изменения, происходящие на третичной стадии ползучести, в сталях с различным содержанием W значительно различаются. В обеих изучаемых сталях, несмотря на то что происходит укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса при переходе от неустановившейся к третичной стадии ползучести в стали с 3% W и на третичной стадии ползучести в стали с 2% W, сохраняется высокое значение плотности распределения частиц по границам, равное ~2 мкм$^{-1}$. При этом в стали с 2% W реечная структура троостомартенсита полностью трансформируется в субзеренную структуру, в то время как в стали с 3% W реечная структура троостомартенсита лишь частично трансформируется в субзеренную структуру. Отсутствие изменений твердости стали с 3% W (Рисунок 10б) свидетельствует о том, что образование субзерен в этой стали происходит на первых двух стадиях ползучести, на третичной стадии ползучести наблюдается только незначительный рост субзерен. В стали с 3% W отсутствие полной трансформации реечной структуры в субзеренную обуславливает наличие одной ярко выраженной зоны третичной стадии ползучести на кривой зависимости скорости деформации от степени деформации (Рисунок 9б), в отличие от стали с 2% W, в которой третичная стадия ползучести условно подразделяется на две зоны: медленного и ускоренного роста скорости деформации со степенью деформации. Отметим, что частицы фазы Лавеса в стали с 3% W, также как

и карбиды $M_{23}C_6$, эффективно стабилизируют реечную структуру троостомартенсита в течение 3 489 ч испытания на длительную прочность при 650°С вследствие своего малого размера и высокой объемной доли.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1 Установлено, что увеличение содержания W в стали с 2 до 3% дополняет последовательность фазовых превращений (мартенсит→$M_3C$→$M_{23}C_6$ пленки→$M_{23}C_6$ круглой формы) выделением двух W-обогащенных фаз ($M_6C$+фаза Лавеса) при среднетемпературном отпуске из-за формирования сегрегаций W в окрестностях границ ИАЗ и реек. Причиной отпускной хрупкости при 525°С изучаемых сталей является распад остаточного аустенита с образованием пленочного карбида $M_{23}C_6$ по границам ИАЗ и реек. Увеличение содержания W с 2% до 3% приводит к расширению температурного интервала отпускной хрупкости вплоть до 650°С из-за образования сегрегаций W по границам, что затормаживает процесс трансформации тонких пленок карбидов $M_{23}C_6$ в глобулярные частицы.

2 Установлено, что повышение содержания W с 2% до 3 вес.% обеспечивает существенный прирост длительной прочности при кратковременной ползучести, в то время как длительная прочность при 650°С на базе $10^5$ ч, полученная с использованием параметра Ларсена-Миллера, одинакова для обеих сталей и составляет 85 МПа, что на 20% выше, чем для стали Р92. Перелом на кривой зависимости «приложенное напряжение – время до разрушения» обусловлен обеднением твердого раствора вольфрамом до величины его равновесного содержания при температуре испытания и не имеет отношения к образованию частиц Z-фазы.

3 Существенный прирост длительной прочности в стали с 3%W вызван неполной полигонизацией структуры троостомартенсита, замедлением процесса формирования Z-фазы и стабилизацией размера частиц фазы Лавеса из-за повышенного содержания W в твердом растворе. Стабилизация размера частиц фазы Лавеса сохраняется до тех пор, пока величина молибденового эквивалента в твердом растворе превышает 1 вес.%. Укрупнение карбидов $M_{23}C_6$ и частиц фазы Лавеса снижает сдерживающие силы ниже критического значения 0,12 МПа, что провоцирует частичную трансформацию реечной структуры троостомартенсита в субзеренную структуру.

4 Основной причиной разупрочнения обеих сталей на первичной стадии ползучести является уход избыточного содержания W из твердого раствора до 1,2-1,3 вес.%. Рост реек и субзерен сопровождается укрупнением частиц карбидов $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса. Трансформация реечных границ в субзеренные с формированием полигонизованной субзеренной структуры является причиной разупрочнения на третичной стадии ползучести. В стали с 3% W, частицы фазы Лавеса, наряду с карбидами $M_{23}C_6$,

эффективно стабилизируют реечную структуру троостомартенсита при ползучести при 650°С вследствие своего малого размера и высокой объемной доли.

5 На основании проведенных исследований установлено, что для кобальт-содержащей стали следующего химического состава (в вес.%): С от 0,08% до 0,12%; Cr от 8,0% до 9,5%; Co от 2,5% до 3,5%; Mo от 0,3% до 0,7%; V от 0,17% до 0,30%; Nb от 0,04% до 0,06%; N от 0,03% до 0,06%; B от 0,003% до 0,01% оптимальным содержанием W является значение от 1,8% до 2,2%.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В НАУЧНЫХ ЖУРНАЛАХ, ВХОДЯЩИХ В ПЕРЕЧЕНЬ ВАК:**


1. Dudova, N. Structural changes of tempered martensitic 9%Cr-2%W-3%Co steel during creep at 650°C / N. Dudova, **A. Plotnikova (A. Fedoseeva)**, D. Molodov, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Materials Science and Engineering A – 2012 – Vol. 534. – P. 632-639.

2. **Fedoseeva, A.** Effect of Tungsten on a Dispersion of M(C,N) Carbonitrides in 9 % Cr Steels Under Creep Conditions / A. Fedoseeva, N. Dudova, R. Kaibyshev // Transactions of the Indian Institute of Metals – 2016 – Vol. 69 (2). – p. 211-215.

3. **Fedoseeva, A.** Creep strength breakdown and microstructure evolution in a 3%Co modified P92 steel / A. Fedoseeva, N. Dudova, R. Kaibyshev // Materials Science and Engineering A – 2016 – Vol. 654. – P. 1-12.

4. **Fedoseeva, A.** Effect of W on tempering behaviour of a 3%Co modified P92 steel / A. Fedoseeva, N. Dudova, U. Glatzel, R. Kaibyshev // Journal of Material Science – 2016 – Vol. 51 (20). – P. 9424-9439.

5. **Fedoseeva, A.** Creep behavior and microstructure of a 9Cr-3Co-3W martensitic steel / A. Fedoseeva, N. Dudova, R. Kaibyshev // Journal of Material Science – 2017 – Vol. 52 (5). – P. 2974-2988.

6. **Fedoseeva, A.** Microstructural evolution in a 9%Cr-3%Co-3%W-VNb steel during creep / A. Fedoseeva, N. Dudova, R. Kaibyshev // Materials Science Forum – 2016. –Vol. 879. – P. 548-553.

7. Kaibyshev, R. The role of microstructure in creep strength of 9-12%Cr Steels / R. Kaibyshev, R. Mishnev, **A. Fedoseeva**, N. Dudova // Materials Science Forum – 2016. –Vol. 879. – P. 36-41.

8. **Fedoseeva, A.** Driving and retarding forces in tempered martensite lath structure / A. Fedoseeva, N. Dudova, R. Kaibyshev // Proceedings of the 6th International Conference on Recrystallization and Grain Growth (ReX&GG 2016). TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) – 2016 –pp. 125-130. DOI 10.1002/9781119328827.ch18.

9. **Федосеева, А.Э.** Изучение стабильности структуры перспективной жаропрочной стали мартенситного класса в процессе ползучести / А.Э. Федосеева, Н.Р. Дудова // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – Тамбов, 2013. – Т. 18. – Вып. 4. Часть 2.– с. 1595-1597.

10. **Федосеева, А.Э.** Разупрочнение высокохромистой стали, легированной 3%Co и 3% W в процессе ползучести / А.Э. Федосеева, Н.Р. Дудова // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – Тамбов, 2016. – Т. 21. – Вып. 3. – с. 1392-1395.


**Патенты:**


Патент № RU 2598725 от 28.11.2014 «Жаропрочная сталь мартенситного класса и способ ее получения » / Кайбышев Р.О., Беляков А.Н., Дудова Н.Р., Дудко В.А., **Федосеева А.Э.**, Мишнев Р.В.