

Министерство промышленности и торговли  
Российской Федерации  
Государственный научный центр  
Российской Федерации



Центральный  
научно-исследовательский  
институт черной металлургии  
им. И.П.Бардина

Федеральное государственное унитарное предприятие  
(ФГУП «ЦНИИчертмет им. И.П.Бардина»)

105005, г. Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2

Тел. (495) 777-93-01; Факс (495) 777-93-00

ИНН/КПП 7701027596/770101001

E-mail: [chermet@chermet.net](mailto:chermet@chermet.net)

[www.chermet.net](http://www.chermet.net)

3 марта 2017 г. № 48/243

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. генерального директора

ФГУП «ЦНИИчертмет им. И.П. Бардина»



В.А. Углов

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Федосеевой Александры Эдуардовны «Влияние вольфрама на структуру и сопротивление ползучести 9%Cr-3%Co стали», представленную на соискание

ученой степени кандидата технических наук по специальности

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертационная работа Федосеевой А.Э. посвящена исследованию структурных изменений и механических свойств высокохромистых сталей мартенситного класса 10X9K3B2MФБР и 10X9K3B3MФБР в процессе отпуска при различных температурах и в процессе ползучести при температуре 650°C и различных напряжениях, а также эволюции структуры мартенситных сталей в процессе ползучести при одном напряжении.

### Актуальность темы диссертации

В настоящее время мартенситные стали, содержащие 9-12% Cr, рассматриваются как перспективные жаропрочные материалы для изготовления элементов котлов и паропроводов для тепловых угольных электростанций, работоспособных при суперсверхкритических параметрах пара (ССКП): 630°C, 25-30 МПа. Высокохромистые стали мартенситного класса обладают определенным набором свойств, обеспечивающих их работоспособность при высоких температурах под давлением: высокое сопротивление ползучести, устойчивость к термической усталости, стойкость к окислению, а также низкую стоимость и хорошую технологичность. Высокое сопротивление ползучести этих сталей обусловлено комплексным легированием, которое обеспечивает создание различных препятствий для движения дислокаций и снижение скорости диффузионно-контролируемых процессов. Одним из эффективных способов достижения высокого сопротивления ползучести является увеличение содержания добавок вольфрама и молибдена. В работе ставился вопрос,

целесообразно ли повышать содержание вольфрама до 3% в новом поколении 9%Cr сталей, содержащих 3% кобальта. Причины снижения длительной прочности в области долговременной ползучести, приводящие к ограничению рабочей температуры эксплуатации сталей, также является актуальным моментом для дальнейшего развития Со-содержащих 9%Cr мартенситных сталей.

### **Структура диссертации и ее основное содержание**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка литературы из 194 источников.

**Во введении** обоснована актуальность решаемой научной и технической проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту, обозначены научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** дан краткий литературный обзор по истории развития теплотехнических сталей мартенситного класса, основным принципам их легирования и термической обработке. Детально описаны вторичные фазы, которые могут выделяться в мартенситных сталях в процессе термообработки либо ползучести. Подробно описаны особенности ползучести при различных условиях нагружения и структурные изменения, обуславливающие переход от кратковременной ползучести к длительной. Рассмотрено влияние различных легирующих элементов на сопротивление ползучести высокохромистых сталей мартенситного класса. Достаточно полно обобщены механизмы взаимодействия частиц вторых фаз с дислокациями и границами. Показано, что на момент начала работы в литературе не было данных по структуре и свойствам сталей, содержащих кобальт и способных работать при температурах выше 600°C. На основании проведенного анализа литературы сформулированы цель и задачи исследования.

**В второй главе** диссертации описаны исследуемый материал, его термическая обработка, методы математического моделирования, методики механических испытаний и структурных исследований.

**В третьей главе диссертации** исследуется механическое поведение сталей и их структура после нормализации с 1050°C и отпуска при различных температурах. Было установлено, что увеличение содержания вольфрама влияет на фазовые превращения в процессе отпуска при температурах 650°C и 750°C путем образования сегрегаций атомов Wb окрестностях границ исходных аустенитных зерен и реек. Важный практический интерес имеет то обстоятельство, что отпускная хрупкость при 525°C для 2%W-стали и отпускная хрупкость при 525-650°C для 3%W стали является необратимой и не проявляется после отпуска при более высоких температурах. После отпуска при 750°C механические свойства обеих сталей отвечают требованиям, предъявляемым к котельным сталям.

**Четвертая глава** посвящена исследованию длительного отжига при температуре 650°C в течение 10-16 000 часов и сопротивления ползучести исследуемых сталей при температуре 650°C в интервале напряжений 220-100 МПа. Отсутствие существенных изменений в структуре обеих сталей в процессе длительного отжига свидетельствует о термической стабильности структуры троостита отпуска. Было обнаружено, что увеличение содержания вольфрама с 2 до 3 вес.% позитивно влияет на кратковременную ползучесть, однако его влияние снижается с увеличением времени испытания на ползучесть. Отметим, что увеличение содержания вольфрама не устранило перелом на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения. Более того положение этого перелома совпадает для обеих исследуемых сталей и для стали-прототипа Р92, что действительно свидетельствует о единой природе этого явления в различных сталях. В работе была установлена причина данного перелома на кривой: обеднение твердого раствора вольфрамом до величины его равновесного содержания, при этом были проверены и другие причины, которые могли бы привести к появлению данного перелома. Установлено, что прирост прочности стали с 3%W при кратковременных испытаниях на длительную прочность связан не только с твердорастворным упрочнением, но и со стабилизацией размера частиц карбидов M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> и фазы Лавеса в интервале до 100 нм, что обеспечивает высокие тормозящие силы от этих частиц, и с замедлением трансформации мелких частиц VX в крупные частицы Z-фазы. Несомненный практический интерес представляет вывод о нецелесообразности введения количества вольфрама более 2 вес.% в мартенситную сталь с базой 9%Cr-3%Co-0,5%Mo, поскольку повышение содержания вольфрама в стали не оказывает положительного эффекта на предел длительной прочности, оцененный по параметру Ларсена-Миллера.

**В пятой главе** проводятся исследования эволюции структурных изменений с изучаемых сталях по степеням деформации в точке перелома на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения (ползучесть при 650°Cи приложенным напряжением 140 МПа). Были установлены причины разупрочнения стали, а также влияние содержания вольфрама на них на каждой стадии ползучести. Основной причиной разупрочнения обеих сталей на первичной стадии ползучести является уход избыточного вольфрама из твердого раствора. Укрупнение зернограничных частиц приводит к росту реек и субзерен. Трансформация реечных границ в субзеренные с формированием полигонизированной субзеренной структуры является причиной разупрочнения на третичной стадии ползучести. Интересно отметить, что частицы фазы Лавеса также могут участвовать в стабилизации структуры троостомартенсита.

#### **Научная новизна диссертационной работы**

В диссертационной работе впервые получены следующие научные результаты:

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. Показано, что увеличение содержания W с 2% до 3% понижает ударную вязкость стали со структурой низкоотпущеного мартенсита и уменьшает величину KCV после 525°C отпуска в 4 раза. 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.
3. Установлено, что основными структурными изменениями в процессе ползучести при 650°C являются выделение вольфрама из феррита в виде частиц фазы Лавеса; укрупнение зернограницых 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.
4. Показано, что 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.
5. 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 зернограницых частиц карбидов  $M_{23}C_6$  и фаз Лавеса приводит к уменьшению сдерживающей силы Зинера на стадиях установившейся и ускоренной ползучести.

### **Практическая значимость диссертационной работы**

Результаты диссертационной работы представляют высокую практическую значимость. На основе проведенных исследований структуры и механических свойств 9%CrCo-содержащих мартенситных сталей с содержанием вольфрама 2% и 3% показана нецелесообразность увеличения содержания вольфрама до 3%. Однако, при этом, оптимальное содержание W в 9%Cr-3Co-0,6Mo стали, предназначеннной для эксплуатации со сроком службы  $2 \times 10^5$  часов, может превышать равновесное содержание W в феррите при

температуре эксплуатации. Увеличение до 3% содержания W повышает длительную прочность стали при кратковременных испытаниях ( $\leq 2 \times 10^3$  ч) и не влияет на длительную прочность при длительной ползучести. На основе проведенных исследований был получен патент РФ на изобретение .

Результаты диссертационной работы могут представлять интерес для научно-исследовательских, производственных организаций и ряда технических университетов и других образовательных учреждений. В первую очередь, материалы диссертации Федосеевой А.Э. могут быть полезны научным и производственным предприятиям, занимающимся исследованиями, разработкой и производством элементов труб, трубопроводов и паропроводов, в которых применяются элементы из мартенситных сталей (ГНЦ РФ ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» (г. Москва), ОАО «ВТИ» (г. Москва), ОАО «Бел Энергомаш-БЗЭМ»(г. Белгород), ПАО «Силовые машины» (г. Санкт-Петербург), имеющие цеха по производству и обработке мартенситных сталей. Результаты и выводы диссертации могут быть полезны для научных и производственных предприятий, занимающихся вопросами термообработки мартенситных сталей.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность и обоснованность положений и выводов в работе обеспечиваются проведением большого количества экспериментов с использованием современного оборудования: просвечивающего электронного микроскопа с энергодисперсионной приставкой, растрового электронного микроскопа, дифрактометра, Оже-спектрометра и др, механические испытания были проведены по соответствующим ГОСТам. Также достоверность выводов обеспечивается воспроизводимостью и согласованностью полученных результатов, а также их соответствием результатам теоретических расчетов. Полученные результаты не противоречат известным научным представлениям.

### **Оформление диссертации, публикации и аprobация**

Диссертация логично построена, структура и содержание соответствуют цели и задачам исследования. Результаты работы опубликованы в 11 научных работах (включая 10 статей в журналах из Перечня ВАК и 1 патент РФ на изобретение) и прошли аprobацию на 19 международных и российских конференциях.

### **Замечания по диссертационной работе**

По диссертационной работе следует сделать следующие замечания:

1. Влияние вольфрама на структуру и свойства изученных сталей проводилось только для двух концентраций (2 и 3 вес.%). Учитывая существенные изменения, обнаруженные

при этом в процессе исследования, следовало бы для получения более детальной картины расширить число композиций с различным содержанием вольфрама.

2. Из текста диссертации не совсем понятно, почему рекомендованный химический состав запатентованной стали содержит весьма широкий интервал легирования по вольфраму (1,8 – 2,2 %), хотя в работе исследовалась только сталь с 2 %W.

3. Следовало бы более четко и значимо сформулировать базовые результаты, полученные в диссертации и выносимые на защиту.

4. Текст диссертации и автореферата содержит ряд неточностей, из которых следует обратить внимание на следующие:

- Учитывая характер исследования, содержание элементов в изученных сталях следовало приводить не в весовых (точнее – в массовых), а в атомных процентах.

- Некорректный термин «коагуляция» по тексту диссертации следовало бы заменить на термин «коалесценция».

- В главе 3 диссертации для значений параметров механических свойств отсутствуют данные о погрешности измерений.

Сделанные замечания не снижают положительной оценки работы, так как не затрагивают ее основные результаты и выводы.

### **Общая оценка диссертационной работы**

Диссертационная работа Федосеевой А.Э. является завершенной научно-квалифицированной работой, в которой на основании выполненных автором исследований и их интерпретации получены новые результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение важной, имеющей значение для развития металловедения сталей. Работа выполнена на высоком научном уровне. Поставленные в работе цель и задачи достигнуты, а основные результаты корректно отражены в выводах. Результаты и выводы диссертации обоснованы и достоверны. В целом диссертационная работа и автореферат написаны правильным и ясным научным языком, имеют четко прослеживаемую логику изложения. Автореферат и публикации правильно и достаточно полно отражают основное содержание диссертации.

Тематика выполненных исследований соответствует паспорту специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (п. 2 «Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях», п. 3 «Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры (типа, количества и характера распределения дефектов кристаллического строения) на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов»).

В целом, по актуальности и уровню решения поставленных задач, объему выполненных исследований, научной новизне, достоверности, практической значимости полученных результатов и выводов диссертационная работа Федосеевой А.Э. «Влияние вольфрама на структуру и сопротивление ползучести 9%Cr-3%Co стали» соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор – Федосеева Александра Эдуардовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Диссертационная работа А.Эю Федосеевой была заслушана и обсуждена на Научно-техническом совете Института металловедения и физики металлов ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина» 2 марта 2017 г. (протокол № 3 ).

Зам. председателя НТС Института металловедения  
и физики металлов им. Г.В. Курдюмова  
ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П.Бардина»,  
канд. техн. наук

Ковалев Анатолий Иванович

Ученый секретарь НТС,  
канд. физ-мат. наук

Филиппова Варвара Петровна