

**На правах рукописи**



УДК 669.14.18. 41:621.79

ГРНТИ 012008504936

**ОЛЕНИН Михаил Иванович**

**Разработка научно-технологических основ термической  
обработки хладостойких перлитных и мартенситных сталей  
для ответственных конструкций атомной техники**

Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и  
сплавов»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Санкт-Петербург  
2018г.

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии  
«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов  
«Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра  
«Курчатовский институт»

Научный консультант – доктор технических наук, профессор  
**Горынин Владимир Игоревич**

Официальные оппоненты:

**Зайцев Александр Иванович** - доктор физико-математических наук, профессор, ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина», директор научного центра физико-химических основ и технологий металлургии.

**Атрошенко Светлана Алексеевна** - доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем машиноведения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физики разрушения.

**Марков Сергей Иванович** - доктор технических наук, с.н.с., ОАО «Научно-производственное объединение «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения», главный научный сотрудник.

Ведущая организация:

**ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»**

Защита диссертации состоится **27 марта 2019г.** в 11<sup>00</sup> ч. на заседании диссертационного совета Д411.006.01 созданного на базе Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» и на сайте:

<http://dissovet.cris-m-prometey.ru/ThesisDetails.aspx?id=27>

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д411.006.01  
д.т.н., профессор



Е.И. Хлусова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** По данным МАГАТЭ, эксплуатирующиеся во всем мире стационарные АЭС ежегодно выгружают около 10 тыс. т отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Для его перевозки к месту переработки и хранения в течение от 50 до 100 лет в условиях Крайнего Севера и Сибири в настоящее время используются металлобетонные контейнеры (МБК) отечественного производства.

МБК – специфическая и ответственная конструкция атомной техники, для которой важным является требование предотвращения хрупкого разрушения корпуса и узлов, его разгерметизации и утечки радиоактивности в окружающую среду на всех стадиях эксплуатации, включая возможные аварийные ситуации при низких температурах. Это требование к материалам обусловлено тем, что МБК эксплуатируется при температуре окружающей среды до минус 50°С и при этом должен обеспечить сохранение герметичности при падении с высоты 145 м на скальный грунт. Поэтому корпусные, а также крепежные материалы МБК, изготавливаемые из сталей перлитного и мартенситного классов, должны иметь на образцах с острым надрезом при температуре минус 50°С ударную вязкость не менее 29,4 Дж/см<sup>2</sup>, а крепежные материалы для болтов и шпилек – не менее 59 Дж/см<sup>2</sup> при сохранении требуемых прочностных свойств. Кроме того, материалы корпусов МБК должны быть технологичными, свариваемыми при относительно низкой себестоимости изготовления металлургических полуфабрикатов и допущены к применению в атомной энергетике.

Поэтому особое внимание при разработке технологий термической обработки и исследовании структуры и свойств корпусных и крепежных материалов с различной системой карбидного упрочнения было обращено на выбор экономно-легированных сталей перлитного и мартенситного классов.

В настоящее время технология термической обработки этих сталей достаточно подробно исследована и даны рекомендации по ее использованию. Указан также и допустимый диапазон температур эксплуатации таких сталей.

В связи с тем, что экономно-легированные стали, согласно требованиям конструкторской документации, необходимо использовать при значительно более низких температурах, чем указано в нормативно-технической документации,

например в ГОСТ 19282–73, возникла необходимость в разработке усовершенствованных технологий термической обработки, позволяющих обеспечить высокие требования по хладостойкости, указанные проектантом «Конструкторское бюро специального машиностроения» (ОАО «КБСМ») для оборудования металлобетонных контейнеров.

Особое внимание металловедов обращено на применение сталей с равновесной структурой, которая достигается за счет термической обработки, включающей закалку и высокий отпуск. Однако, данная технология не обеспечивает получения полностью равновесной структуры даже при охлаждении стали после отпуска на воздухе. В то же время и при замедленном охлаждении с печью после высокого отпуска за счет выделения мелких карбидов цементитного типа может происходить резкое снижение сопротивления хрупкому разрушению этих сталей.

Не до конца ясны процессы термодиффузионного старения, происходящие в металле зоны термического влияния сварного соединения, которые, как будет показано далее, идентичны процессам тепловой хрупкости и вызваны предвыделением или выделением мелких карбидов цементитного типа.

В связи с этим возникла проблема в разработке новых технологий термической обработки, обеспечивающих стабилизацию структуры термоулучшаемых сталей за счет выделения избыточного углерода из пересыщенной  $\alpha$ -фазы с последующей коагуляцией и сфероидизацией карбидов цементитного типа. Разработка таких технологий позволит снизить внутренние напряжения на границе карбид – матрица, облегчить перемещение дислокаций и, как следствие, повысить сопротивление хрупкому разрушению термоулучшаемых сталей и их сварных соединений при пониженных температурах.

Разработка новых технологий термической обработки, повышающих хладостойкость, может позволить заменить в ряде конструкций дорогостоящие термоулучшаемые стали с повышенным содержанием никеля на более дешевые экономно-легированные стали и, как следствие, достичь значительной экономической эффективности.

Кроме того, известно, что углерод, растворенный в ферритной матрице, затрудняет процесс азотирования стали. Поэтому разработка специальной технологии

термической обработки, обеспечивающей выделение избыточного углерода из  $\alpha$ -фазы, может позволить существенно увеличить глубину азотированного слоя.

Известно, что в высокохромистых коррозионно-стойких сталях мартенситного и мартенситно-ферритного классов снижение сопротивляемости хрупкому разрушению вызвано выделением  $\delta$ -феррита. Поэтому обеспечение стабилизации структуры за счет разработки специальной технологии термической обработки высокохромистых сталей и их сварных соединений, приводящей к снижению содержания  $\delta$ -феррита и, как следствие, к увеличению сопротивления хрупкому разрушению, является также важной задачей.

В связи с этим целью диссертационной работы явилось разработка и научное обоснование методов повышения сопротивления хрупкому разрушению основных сталей перлитного и мартенситного классов, применяемых в атомной энергетике.

Задачи исследования:

- разработка концепции повышения хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов;
- разработка технологии термической обработки, обеспечивающей за счет коагуляции и сфероидизации карбидов цементитного типа повышение хладостойкости сталей марок 09Г2СА-А, 25Х1МФ, 10ГН2МФА, 15Х2МФА и 38ХН3МФА;
- разработка технологии послесварочного отпуска, обеспечивающего за счет снижения водородного охрупчивания и коагуляции и сфероидизации цементита повышение хладостойкости сварных соединений феррито-перлитной стали 09Г2СА-А;
- разработка технологии термической обработки, обеспечивающей ослабление тепловой хрупкости стали марки 10ГН2МФА после длительной эксплуатации в диапазоне температур 270–310°C;
- разработка технологии азотирования, обеспечивающей за счет выделения карбидов цементитного типа из  $\alpha$ -фазы увеличения глубины азотированного слоя;
- оценка кинетики карбидообразования термоулучшаемых сталей перлитного и мартенситного классов после среднетемпературного дополнительного отпуска и процессов старения мартенситно-стареющих сталей;

– разработка технологии термической обработки, обеспечивающей снижение количества  $\delta$ -феррита и повышение сопротивления хрупкому разрушению сталей мартенситного и мартенситно-ферритного классов марок 07X16H4Б и 15X11MФБ при сохранении заданного комплекса механических свойств;

– разработка технологии термической правки уплотнений для контейнеров с ОЯТ, обеспечивающей за счет перевода мартенситно-стареющей стали в состояние субструктурной сверхпластичности повышение качества правки тороидальных металлических уплотнений;

– внедрение и промышленное освоение разработанных технологий термической обработки при изготовлении ответственных изделий атомной техники.

**Объектами исследования** являются: сталь перлитного класса марки 09Г2СА-А, стали бейнитного класса марок 25X1MФ и 10ГН2MФА, 15X2MФА, стали мартенситного класса марок 38X3M1Ф1А, 38ХН3MФА, высокохромистые низкоуглеродистые коррозионно-стойкие стали мартенситного и мартенситно-ферритного классов марок 07X16H4Б и 15X11MФБ, используемые в изделиях атомной техники, в частности в контейнерах для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива.

**Методы исследования.** Для решения поставленных задач применялись современные методы исследования структуры и свойств материалов: оптическая и электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгеноструктурный анализ, методы определения электросопротивления, магнитных свойств, твердости и микротвердости, механических свойств, ударной вязкости при комнатной и отрицательных температурах.

**Достоверность результатов, основных положений и выводов** доказана большим объемом экспериментальных исследований, выполненных в обоснование основных теоретических положений, представленных в диссертации, с применением современных методов исследования характеристик материалов, проверкой технических решений в лабораторных и промышленных условиях, получением стабильных требуемых свойств металла промышленного производства при изготовлении более 200 металлобетонных контейнеров для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива и других изделий атомной техники с

применением разработанных или усовершенствованных режимов термической обработки.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Концепция повышения хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов.

2. Технология термической обработки, обеспечивающая за счет коагуляции и сфероидизации карбидов цементитного типа повышение хладостойкости сталей марок 09Г2СА-А и 38ХНЗМФА и сварных соединений из стали марки 09Г2СА-А для элементов металлобетонного контейнера и сталь 25Х1МФ, применяемая для сравнительных исследований.

3. Технология послесварочного отпуска, обеспечивающая за счет снижения водородного охрупчивания и коагуляции и сфероидизации цементита повышение хладостойкости сварных соединений феррито-перлитной стали 09Г2СА-А.

4. Технология азотирования, обеспечивающая за счет выделения и коагуляции карбидов цементитного типа увеличение глубины азотированного слоя, применяемая как дополнительный аспект изучения влияния среднетемпературного дополнительного отпуска на процессы азотирования.

5. Кинетика карбидообразования термоулучшаемых сталей перлитного и мартенситного классов после среднетемпературного дополнительного отпуска.

6. Технология термической обработки, обеспечивающая снижение количества  $\delta$ -феррита и повышение сопротивления хрупкому разрушению стали мартенситного класса 07Х16Н4Б для элементов металлобетонных контейнеров и в сравнении с ней модельной стали мартенситно-ферритного класса 15Х11МФБ при сохранении заданного комплекса механических свойств.

7. Технология термической правки уплотнений главного разъема контейнеров с ОЯТ в процессе старения под напряжением, обеспечивающая за счет перевода мартенситно-старяющей стали в состояние субструктурной сверхпластичности, повышение качества правки тороидальных металлических уплотнений при сохранении заданных упругих свойств.

8. Внедрение новых технологий в технологические процессы при изготовлении контейнеров для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива и подогревателей высокого давления для АЭС.

**Личный вклад автора заключается в следующем:**

- постановка задач диссертации;
- выдвижение основных идей, их научное обоснование и разработка программ научно-технических исследований;
- получение основных экспериментальных данных по работе, анализ, интерпретация полученных результатов;
- проведение промышленного освоения результатов исследований и разработок;
- выдвижение идей и оформление патентов, подготовка докладов на научно-технических конференциях и семинарах.

Результаты диссертационных исследований подготовлены к публикации автором диссертации.

**Научная новизна**

1. Предложена концепция формирования стабилизированной структуры в термоулучшаемых сталях за счет выделения избыточного углерода из пересыщенной  $\alpha$ -фазы с последующей коагуляцией и сфероидизацией карбидов цементитного типа в процессе двухступенчатого отпуска. Второй отпуск выполняется в среднетемпературном интервале.

2. Установлено, что введение после термического улучшения среднетемпературного дополнительного отпуска в диапазоне температур 440–460°C с выдержкой от 3 до 10 часов позволяет за счет коагуляции и сфероидизации карбидов цементитного типа повысить сопротивление хрупкому разрушению сталей перлитного и мартенситного классов различных композиций, таких как 09Г2СА-А, 25Х1МФ, и 38ХН3МФА, и снизить температуру вязкохрупкого перехода на 15–25°C. Совмещение среднетемпературного дополнительного отпуска в указанном диапазоне температур с послесварочным отпуском обеспечивает повышение более чем в 2 раза



ударной вязкости металла зоны термического влияния (ЗТВ) сварного соединения при температуре минус 50°C, что обеспечивает повышение надежности конструкции.

3. Показано, что замедленный нагрев в области флокенообразования и ускоренное охлаждение в области выделения карбидов цементитного типа приводит к снижению водородного охрупчивания зоны термического влияния сварного соединения стали марки 09Г2СА-А при послесварочном отпуске. Это позволяет более чем в 3 раза повысить ударную вязкость металла зоны термического влияния сварного соединения при температуре минус 50°C.

4. Установлено, что выделение углерода из  $\alpha$ -фазы при проведении среднетемпературного дополнительного отпуска в диапазоне температур 440–460°C с выдержкой от 3 до 3,5 часов, осуществленного после термического улучшения, и последующее азотирование позволяют более чем в 2 раза увеличить глубину упрочненного слоя стали 38ХЗМ1Ф1А, что способствует увеличению срока эксплуатации высоконагруженных пар трения.

5. Показано, что за счет растворения  $\delta$ -феррита в аустените в процессе гомогенизации металла поковок и листового проката из высокохромистых коррозионно-стойких сталей мартенситного и мартенситно-ферритного классов марок 07Х16Н4Б и 15Х11МФБ при температуре 1150°C с выдержкой от 2 до 17 часов и последующим термическим улучшением обеспечивается снижение более чем в 1,5–4 раза количества  $\delta$ -феррита и повышение ударной вязкости в 1,7–2,0 раза для стали 07Х16Н4Б при температуре минус 50°C и в 4 раза для стали 15Х11МФБ при температуре плюс 20°C при сохранении прочностных свойств на уровне КП 70, что позволило повысить работоспособность изделий атомной техники.

6. Установлено, что за счет растворения  $\delta$ -феррита в аустените в процессе гомогенизации металла сварного соединения из высокохромистой коррозионно-стойкой стали мартенситно-ферритного класса марки 15Х11МФБ при температуре 1150°C и времени выдержки 15–17 часов с последующим термическим улучшением обеспечивается снижение в 4 раза содержания  $\delta$ -феррита, уменьшается разброс твердости в ЗТВ сварного соединения и повышается в 3 раза ударная вязкость металла сварного соединения при температуре плюс 20°C, при сохранении заданных прочностных и пластических свойств на уровне КП 70, что повышает работоспособность конструкций.

7. Показано подобие кинетики процессов карбидообразования для термоулучшаемых сталей перлитного и мартенситного классов при проведении среднетемпературного дополнительного отпуска с процессами старения мартенситно-старяющихся сталей. Показано, что в процессе карбидообразования и в процессе старения имеют место дораспадный и инкубационный периоды формирования упрочняющих фаз, а затем период их выделения и коагуляции. При этом в термоулучшаемых сталях перлитного и мартенситного классов из-за карбидных реакций эти периоды могут проходить многократно.

8. Установлено, что за счет перевода мартенситно-старяющихся сталей в состояние субструктурной сверхпластичности в процессе старения под напряжением, обеспечивается увеличение в 10 раз качества правки (снижение эллиптичности) тороидальных металлических уплотнений главного разъема контейнеров с ОЯТ при сохранении заданных упругих свойств.

#### **Практическая значимость и реализация результатов работы:**

1. Разработанные технологии послесварочного отпуска перлитной стали марки 09Г2СА-А внедрены в 12 технологических процессах при изготовлении контейнеров ОЯТ и подогревателей высокого давления.

2. Разработанные технологии термической обработки заготовок для деталей из стали марки 07Х16Н4Б внедрены в 6 технологических процессах при изготовлении контейнеров ОЯТ и в 3 технологических процессах при изготовлении подогревателей высокого давления.

3. Комплексная технология, включающая выплавку, ковку и термическую обработку стали марки 09Г2СА-А, внедрена в 20 технологических процессах при изготовлении контейнеров ОЯТ и подогревателей высокого давления.

4. Общая масса изделий, подвергнутых термической обработке по разработанным технологиям, составляет более 6500 тонн.

#### **Внедрение результатов работы:**

– на ОАО «ПО «Севмаш», ЗАО «Энерготекс», ОАО «Уралхиммаш»,  
ОАО «Савеловский машиностроительный завод», ОАО «Балтийский завод»,  
ОАО «Волгодонский завод металлургического и энергетического оборудования»,

ООО «ОМЗ-Спецсталь» при изготовлении более 200 контейнеров для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива;

– на ОАО «Машиностроительный завод «ЗиО – Подольск» при изготовлении 4-х подогревателей высокого давления для атомных водо-водяных реакторов Нововоронежской АЭС-2;

– на АО «Таганрогский завод «Красный Котельщик» при изготовлении 4-х подогревателей высокого давления для атомных водо-водяных реакторов Белорусской АЭС;

– на ОАО «Балтийский завод» при изготовлении элементов сварных конструкций для Ленинградской АЭС.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались:

1. На международных конференциях: Международный семинар «Строение и механические свойства металлических материалов», 1990 г., Ленинград; Международная конференция «Нетрадиционные и лазерные технологии», 1992 г., Москва; V Межгосударственный семинар «Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов», 1993 г., Санкт-Петербург (2 доклада); Международная конференция ЦНИИ им академика А. Н. Крылова «ISC-98», 1998 г., Санкт-Петербург; X и XVI Международные научно-практические конференции «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов», 2004 и 2010 гг., Санкт-Петербург (2 доклада); X Международная конференция «Экология и развитие общества» 2007 г., Санкт-Петербург; VI Международная конференция «Прочность и разрушение материалов и конструкций», 2010 г., Оренбург; Международная конференция «Сварка и родственные технологии в экстремальных и особых условиях» ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 2014 г. Санкт-Петербург. Всего 10 докладов.

2. На всесоюзных и российских конференциях: семинар «Оптимизация структуры и свойств сталей и сплавов в свете реализации программы «Интенсификация-90», 1987 г., Ленинград; семинар «Новые стали и сплавы, режимы их термической обработки», 1989 г., Ленинград; Региональная НТК «Корабелы – 300-летию Санкт-Петербурга», 1997 г., Санкт-Петербург; Всероссийская научно-практическая конференция, посвященная 200-летию образования училища

корабельной архитектуры – Высшего военно-морского инженерного училища им Ф. Э. Дзержинского, 1998 г., Санкт-Петербург (2 доклада); Межвузовские НТК ВМИИ, 1999 и 2000 гг., Санкт-Петербург (г. Пушкин); Межотраслевая НТК «Корабельная ядерная энергетика. Актуальные задачи реализации программы атомного кораблестроения и перспективы применения в других отраслях (КЯЭ 2004)», 2004 г., Н. Новгород; Всероссийский форум «Изобретатели и инновационная политика России» 2010 г., Санкт-Петербург; Всероссийский форум «Изобретатели и инновационная политика России», 2018 г., Санкт-Петербург;

3. На отраслевых конференциях и сессиях Академии наук: НТК ВМИУ им. В. И. Ленина, 1996 г., Санкт-Петербург; НТК «К 200 летнему юбилею ВВМИУ им Ф. Э. Дзержинского», 1998 г., Санкт-Петербург; НТК «Прочность и долговечность сварных конструкций тепловой и атомной энергетике», 2007 г., Санкт-Петербург; НТК «Военно-морская академия – прошлое, настоящее, будущее», 2007 г., Санкт-Петербург; НТК « Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования атомных станций», 2008, 2010 (2 доклада) и 2012 гг., Санкт-Петербург. Всего 8 докладов.

**Публикации.** Всего автором опубликовано 115 печатных работ, в том числе получено 41 авторское свидетельство и патенты, по теме диссертации опубликовано 38 работ, из них 20 в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ, получено 15 патентов РФ, в изданиях, входящих в международную базу научного цитирования WEB of SCIENCE и SCOPUS опубликовано 3 статьи.

**Структура и содержание работы:** Диссертация состоит из введения, семи глав с выводами, общих выводов, списка литературы, содержит 311 страниц машинописного текста, включая 127 рисунков, 19 таблиц, 248 библиографических ссылок.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** рассмотрены основные проблемы, решению которых посвящена диссертационная работа, обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования.

**В первой главе** рассмотрены основные причины снижения хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов. Дан анализ влияния различных факторов на склонность сталей к хрупкому разрушению. Высказано предположение, что повышение хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов может быть достигнуто за счет коагуляции и сфероидизации карбидных фаз.

Рассмотрены особенности сварки кремнемарганцевых феррито-перлитных сталей. Особое внимание обращено на протекание структурных превращений в зоне термического влияния (ЗТВ) сварных соединений. Показано, что при повышенном содержании водорода и выделении мелкодисперсных карбидов возможно охрупчивание металла ЗТВ сварных соединений. Высказано предположение, что снижение охрупчивания металла ЗТВ сварных соединений возможно путем разработки специальной технологии послесварочного отпуска.

Рассмотрена кинетика процессов старения мартенситно-стареющих сталей. На основании анализа состояния вопроса и результатов предварительных исследований сформулированы цели и задачи настоящей работы.

**Во второй главе** рассмотрены теоретические и экспериментальные основы повышения хладостойкости стали перлитного класса марки 09Г2СА-А, микролегированной ниобием, после термического улучшения.

Повышение сопротивления хрупкому разрушению сталей может быть достигнуто за счет получения стабилизированной микроструктуры стали. Одним из путей обеспечения стабилизации структуры является процесс коагуляции и сфероидизации карбидов цементитного типа за счет проведения после термического улучшения дополнительного отпуска.

Известно, что углеродистые стали с содержанием углерода от 0,01 до 0,8% имеют хладостойкость, не превышающую минус 100°C, в то время как сталь с содержанием углерода до 0,005%, при котором весь цементит растворяется в ферритной матрице, имеет хладостойкость ниже минус 100 °С. Известно также и то,

что хладостойкость абсолютно чистого железа зонной плавки сохраняется до температуры минус 269°С. Академиком Н. Т. Гудцовым с соавторами было показано, что возрастание твердости при закалке сталей с содержанием углерода 0,03 и 0,45 % при температурах ниже точки  $A_{c1}$  при снижении вязкопластических свойств объясняется растворением третичного цементита в феррите и пересыщением матрицы по углероду. Следовательно, выделяя из пересыщенной  $\alpha$ -фазы углерод в доэвтектоидных углеродистых сталях, а также в легированных сталях перлитного и мартенситного классов и способствуя последующей коагуляции карбидов цементитного типа, можно за счет облегчения перемещения дислокаций добиться повышения хладостойкости этих сталей.

Для выделения из пересыщенной  $\alpha$ -фазы углерода и последующей коагуляции карбидов цементитного типа было предложено после термического улучшения проводить дополнительный отпуск.

Для обоснования этой концепции проведено исследование влияния дополнительного отпуска на ударную вязкость поковок стали перлитного класса марки 09Г2СА-А, подвергнутой закалке и высокому отпуску. Дополнительный отпуск проводился в диапазоне температур от 200 до 550°С с выдержкой 3 часа. Ударная вязкость определялась при температуре минус 60°С. Как видно на рисунке 1, после дополнительного отпуска, проведенного при 350 и 500°С, имеет место снижение ударной вязкости, а при 400 и 450°С – ее повышение.

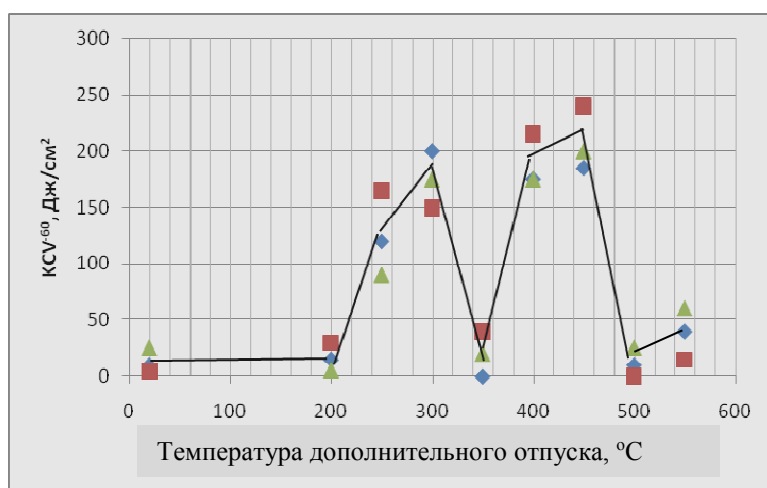


Рисунок 1 – Влияние температуры дополнительного отпуска на ударную вязкость стали марки 09Г2СА-А (длительность дополнительного отпуска 3 часа, испытание проведено по 3 образцам на точку)

При исследовании металла поковки стали марки 09Г2СА-А толщиной 350 мм также было установлено, что при увеличении длительности дополнительного отпуска при температурах 400 и 450°С ударная вязкость сначала возрастает, а затем

снижается. Более стабильные результаты были получены после отпуска 450°C, и поэтому при проведении дальнейших исследований температура дополнительного отпуска была выбрана 450±10°C (рисунок 2). Данный вид отпуска был назван среднетемпературным дополнительным отпуском.

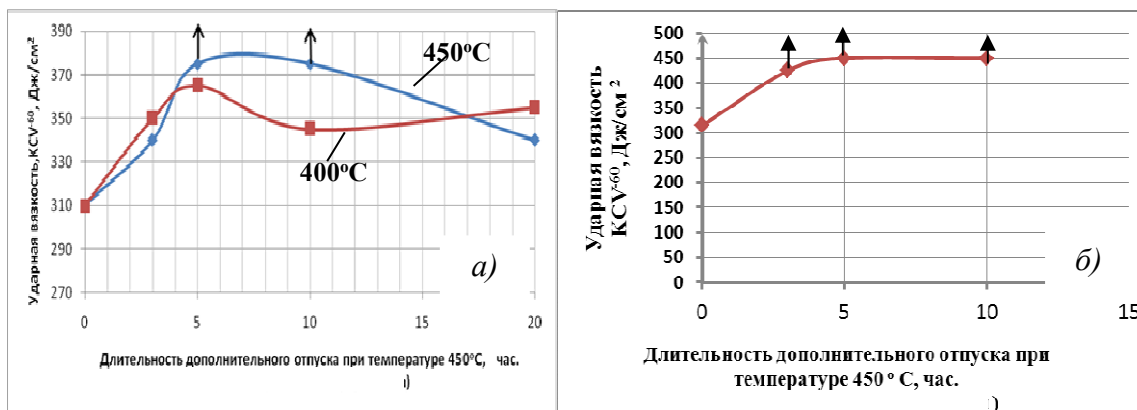


Рисунок 2 – Влияние длительности дополнительного отпуска на ударную вязкость металла поковок (а) и листового проката (б) перлитной стали марки 09Г2СА-А.

Листовой прокат стали 09Г2СА-А толщиной 25 мм после термического улучшения и дополнительного отпуска также показал высокую ударную вязкость. Впервые для стали 09Г2СА-А была получена ударная вязкость 450 Дж/см<sup>2</sup> (рисунок 3). При этом образцы после значительной деформации полностью не разрушились (патент РФ № 2414517).

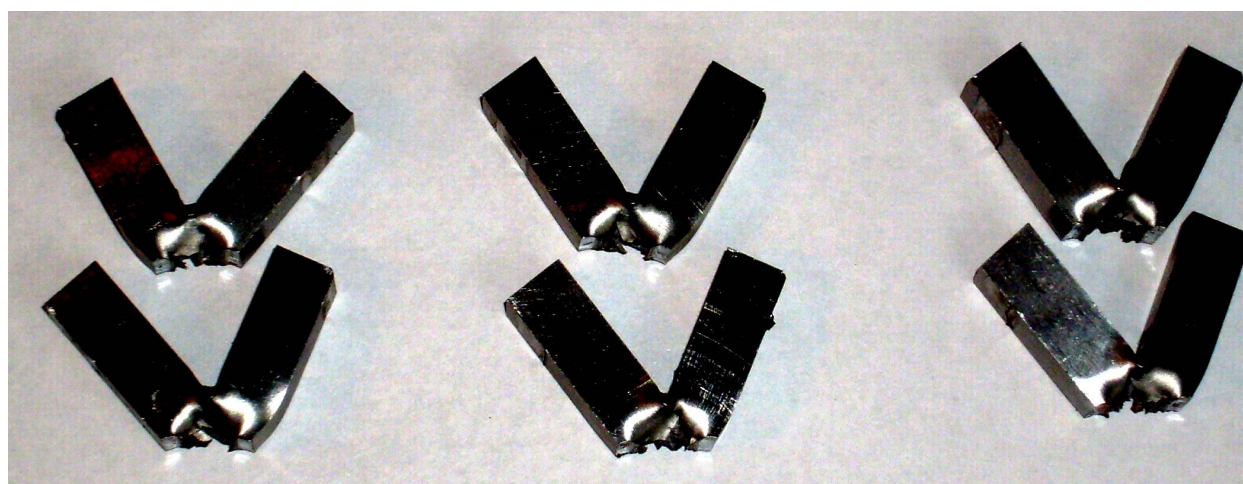
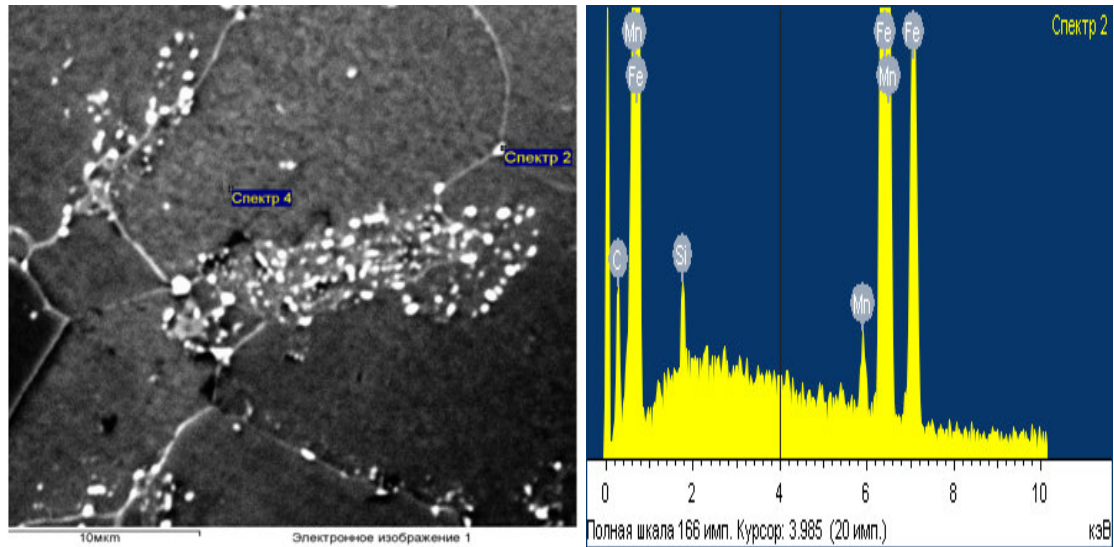


Рисунок 3 – Вид образцов после испытания на ударную вязкость при температуре минус 60°C (листовой прокат из стали марки 09Г2СА-А толщиной 25 мм).

Рентгеноспектральным микроанализом установлено, что после среднетемпературного дополнительного отпуска при температуре нагрева 350°C (рисунок 4), а также при 500°C в микроструктуре образцов стали 09Г2СА-А с

минимальной ударной вязкостью происходит выделение карбидов цементитного типа.



Спектр	C,%	Si,%	Mn,%	Fe,%
Спектр 2	6–7	0,79	1,65	Основа
Спектр 4	Мало	0,61	1,04	Основа

Рисунок 4 – Результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов стали 09Г2СА-А после термического улучшения и дополнительного отпуска при температуре 350°С.

Посредством металлографических исследований стали 09Г2СА-А было установлено, что форма и размеры карбидной фазы практически не изменяются. Однако при исследовании тонкой структуры такие изменения были обнаружены. Они показали, что при термической обработке выделяются в основном карбиды цементитного типа и незначительное количество мелких карбидов ниобия.

Тонкая структура стали 09Г2СА-А после термического улучшения и последующего среднетемпературного отпуска характеризуется плотностью дислокаций  $(3-5) \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$  и не зависит от длительности дополнительного отпуска (3–10 ч) при температуре 450°С.

Были также обнаружены два основных типа карбидов – цементитного типа с размером частиц 100–300 нм и тугоплавких карбидов с размером частиц 10–30 нм (рисунок 5, а, б).



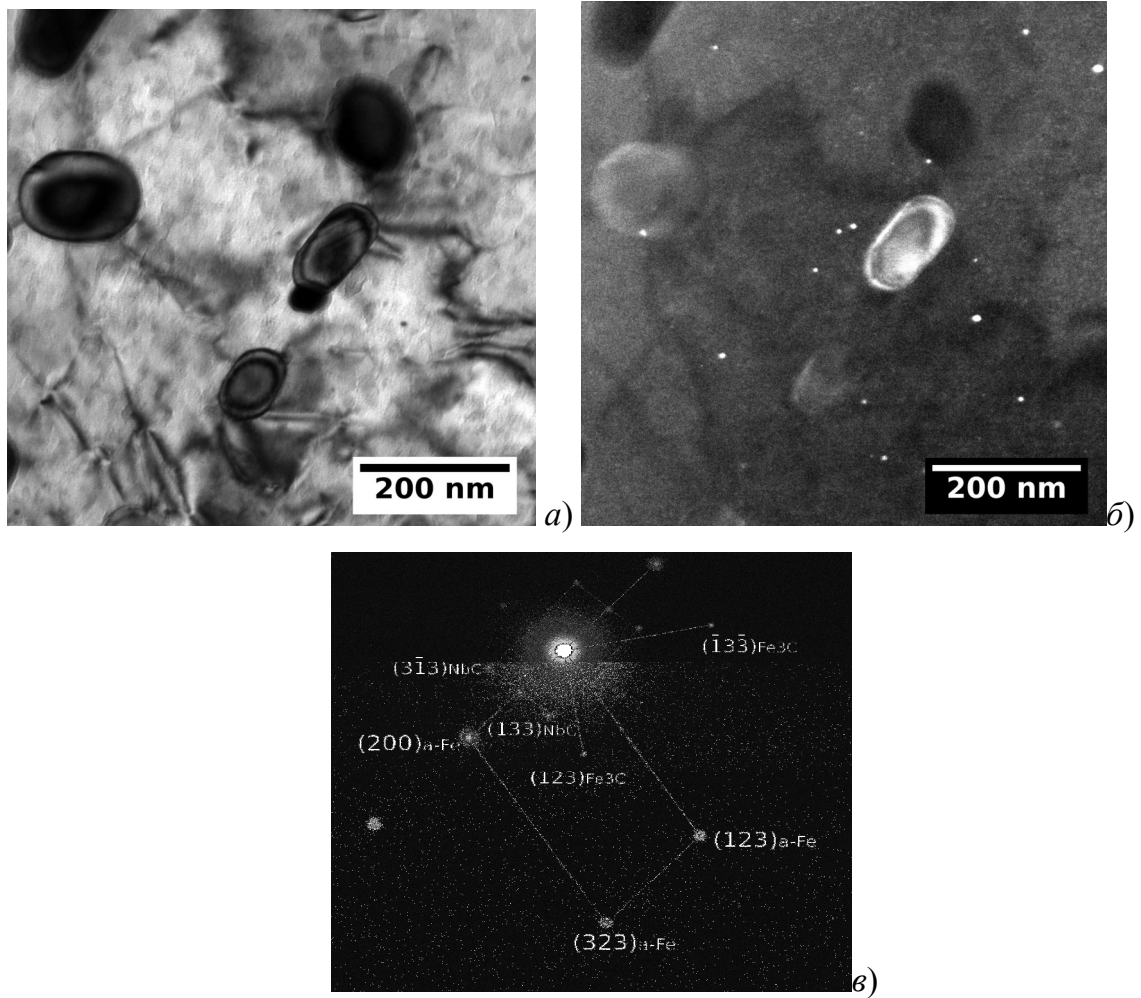


Рисунок 5 – Тонкая структура металла поковки стали 09Г2СА-А после среднетемпературного дополнительного отпуска (450°С, 10 ч.):

- а) – светлопольное изображение структуры;
- б) – темнопольное изображение карбидов цементитного типа и дисперсных карбидов ниобия;
- в) – электронограмма от области расположения частиц.

Первые расположены в теле зерен глобулярного перлита и по границам ферритных зерен. Вторые, идентифицированные методом дифракции как карбиды ниобия ( $\text{NbC}$ , ГЦК-решетка,  $a = 11,15 \text{ \AA}$ ), располагаются в основном внутри ферритных зерен и среди цементитных частиц в перлите (рисунок б).

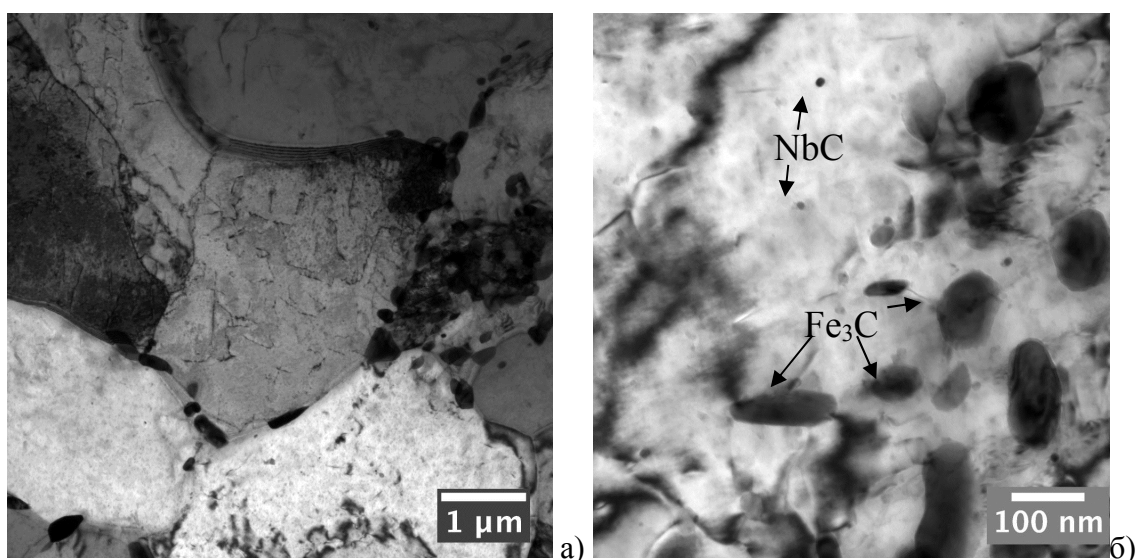


Рисунок 6 – Тонкая структура поковки стали 09Г2СА-А в исходном состоянии при увеличении  $\times 10000$  (а);  $\times 100000$  (б) выявлены карбиды цементитного типа с овальной формой. Наряду с карбидами цементитного типа ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) видны мелкие карбиды ниобия ( $\text{NbC}$ ).

На рисунках 7, 8 и 9 приведены тонкая структура и графики распределения количества карбидов цементитного типа по размерам и по степени округлости.

В исходном состоянии и после отпуска длительностью 3 часа оба распределения неоднородны и пик около среднего значения более широк, чем после отпуска в течение 5 и 10 часов.

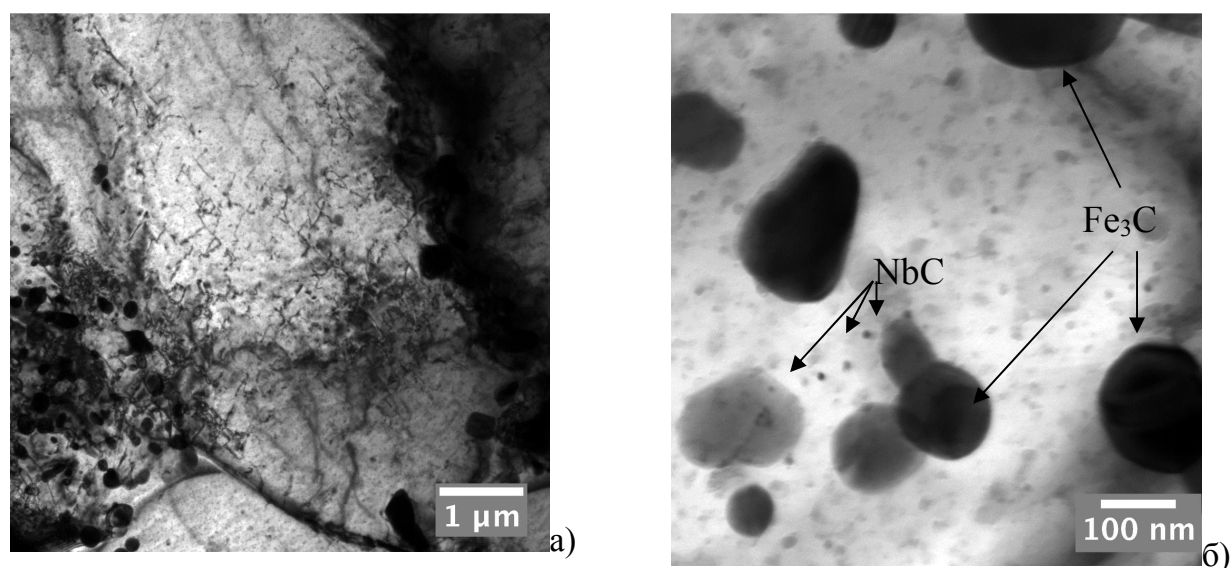


Рисунок 7 – Тонкая структура поковки стали 09Г2СА-А после дополнительного отпуска ( $450^\circ\text{C}$  – 5 часов) при увеличении  $\times 10\,000$  (а);  $\times 100\,000$  (б) выявлены карбиды цементитного типа с округлой формой. Наряду с карбидами цементитного типа ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) видны мелкие карбиды ниобия ( $\text{NbC}$ ).

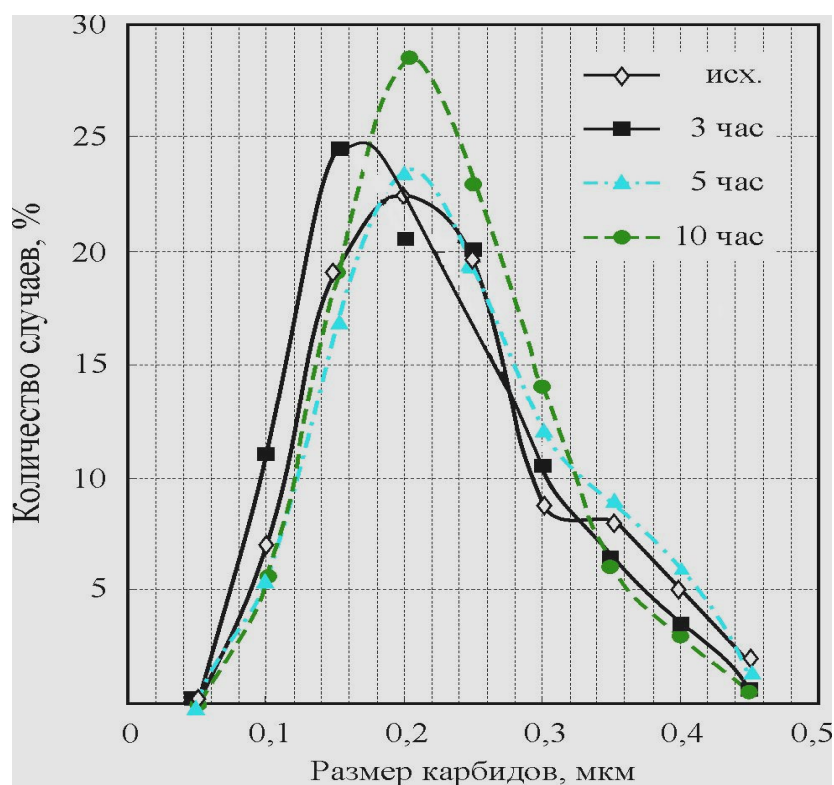


Рисунок 8 – Частотное распределение карбидных частиц цементитного типа в стали марки 09Г2СА-А после среднетемпературного дополнительного отпуска при 450°C по размерам.

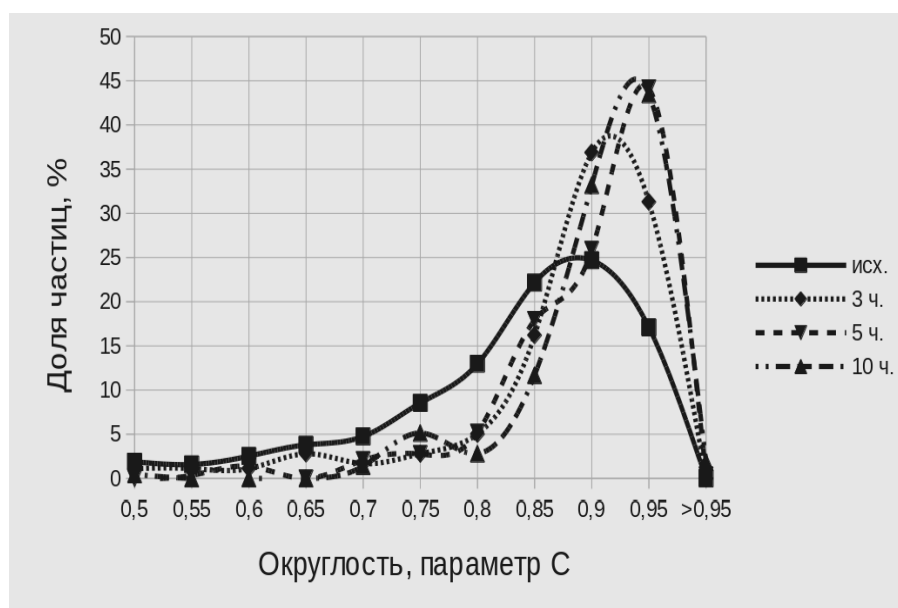


Рисунок 9 – Частотное распределение карбидных частиц цементитного типа в стали марки 09Г2СА-А после дополнительного отпуска при 450°C по округлости (параметр С).

С увеличением длительности дополнительного отпуска количество карбидов размером от 0,05 до 0,1 мкм уменьшается, а количество более крупных карбидов размером от 0,2 до 0,3 мкм увеличивается вследствие коагуляции карбидов цементитного типа (рисунок 9). Это указывает на то, что среднетемпературный дополнительный отпуск (450°C – 5–10 часов) позволяет получить более стабилизированную структуру стали марки 09Г2СА-А. Для оценки степени

округлости карбидов цементитного типа в стали марки 09Г2СА-А была определена величина  $C$  (Circularity) – параметр, описывающий близость проекции отдельно взятого выделения к кругу:

$$C = 4\pi A/P^2,$$

где  $A$  – площадь проекции анализируемого выделения;  $P$  – периметр этой проекции.

Параметр  $C$  изменяется в пределах от 0 до 1 (0 соответствует очень вытянутому выделению, а 1 – выделению идеально сферической формы).

Статистический анализ величины  $\langle C \rangle$ , пропорциональной отношению площади карбида к квадрату его периметра, показал, что форма карбидов при увеличении длительности среднетемпературного дополнительного отпуска приближается к сферической (рисунок 9), то - есть имеет место процесс сфероидизации карбидов цементитного типа, так как параметр  $C$  увеличился более чем в 2 раза. Известно, что концентрация напряжений при переходе от овальной формы карбида к эллиптической значительно снижается. Это способствует уменьшению концентрации напряжения на границе карбид – матрица, облегчает перемещение дислокаций и, как следствие, приводит к повышению хладостойкости термоулучшаемых сталей.

В отличие от процесса сфероидизации процесс коагуляции карбидов цементитного типа в зависимости от длительности среднетемпературного дополнительного отпуска стали марки 09Г2СА-А происходит не так значительно (рисунок 8).

Косвенно о процессе коагуляции карбидов цементитного типа можно судить по оценке влияния длительности среднетемпературного дополнительного отпуска на размер и плотность распределения карбидной фазы стали марки 25Х1МФ, выявленной методом количественной металлографии при увеличении 1000 крат (рисунок 10), а также по изменению параметра кристаллической решетки феррита с учетом длительности среднетемпературного дополнительного отпуска (рисунок 11, а). Можно полагать, что уменьшение параметра кристаллической решетки феррита вызвано обеднением углеродом  $\alpha$ -твердого раствора в процессе коагуляции карбидной фазы.

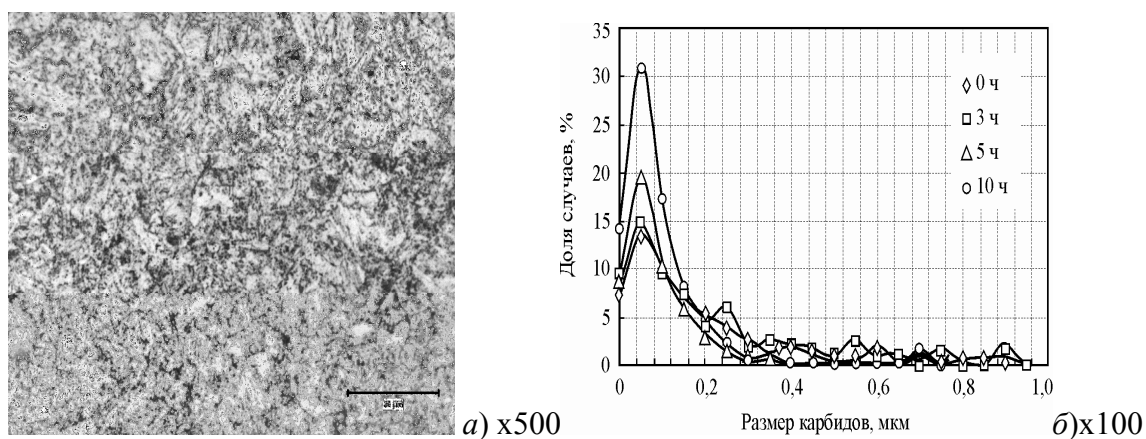


Рисунок 10 – Микроструктура (а) и частотное распределение карбидных частиц (б) в стали марки 25X1МФ после среднетемпературного дополнительного отпуска при 450°C по размерам.

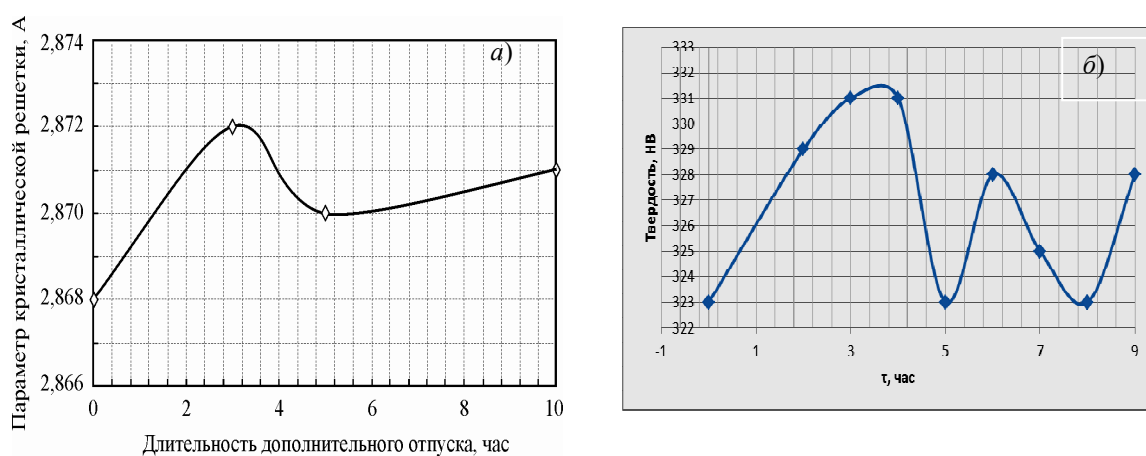


Рисунок 11 – Влияние длительности дополнительного отпуска (450°C) на параметр кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы (а) и твердость (б) стали марки 25X1МФ.

На рисунке 11, б показано влияние длительности среднетемпературного дополнительного отпуска на изменение твердости стали марки 25X1МФ. Установлено, что минимальное значение твердости стали соответствует минимальному значению параметра кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы. Поэтому очевидно, что по минимальному значению твердости стали несложно оптимизировать режим термической обработки, при котором возможно осуществить удаление избыточного углерода из кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы и провести коагуляцию карбидов цементитного типа.

На основании результатов исследования изменения кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы, а также изменения твердости можно считать, что для стали марки 25X1МФ оптимальная длительность процесса среднетемпературного дополнительного отпуска (450°C) должна составлять 5 часов.

На основании проведенных исследований была выдвинута концепция стабилизации структурного состояния термоулучшаемых сталей, обеспечивающая повышение хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов за счет удаления избыточного углерода из кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы и коагуляции карбидов цементитного типа при проведении после термического улучшения среднетемпературного дополнительного отпуска.

### **Концепция повышения хладостойкости термоулучшаемых сталей**

1. Основным механизмом стабилизации структуры и, как следствие, повышения хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов является процесс выделения избыточного углерода из пересыщенной  $\alpha$ -фазы с последующей коагуляцией и сфероидизацией карбидов цементитного типа, что позволяет обеспечить снижение концентрации напряжений на границе карбид – матрица и облегчить перемещение дислокаций.

2. Уменьшение содержания углерода в  $\alpha$ -фазе в сталях перлитного и мартенситного классов может быть достигнуто за счет введения после термического улучшения операции среднетемпературного дополнительного отпуска.

3. Для повышения хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов после термического улучшения необходима разработка технологии термической обработки среднетемпературного дополнительного отпуска, при которой не происходило бы растворения скоагулированных и сфероидизированных карбидов цементитного типа и выделения мелкодисперсных более устойчивых карбидов.

На основании положительных результатов повышения хладостойкости стали марки 09Г2СА-А было проведено исследование влияния среднетемпературного дополнительного отпуска на хладостойкость сварных соединений, изготавливаемых из этой стали.

Основным элементом конструкции металлобетонного контейнера является силовая сборка – сварное соединение комингса (поковка толщиной 350 мм) с обечайкой толщиной 25 мм (листовой прокат). Исследование металла ЗТВ сварного соединения показало, что ударная вязкость металла со стороны листового проката снижается по отношению к основному металлу на 20–30%, в то время как ударная вязкость металла в ЗТВ сварного соединения со стороны поковки снижается в 7–10 раз.

### **Принципы выбора технологических параметров послесварочного отпуска стали 09Г2СА-А**

Для выявления причин снижения ударной вязкости ЗТВ сварного соединения из стали 09Г2СА-А со стороны поковки было проведено исследование химического состава стали со стороны поковки и листового проката.

Определение химического состава поковки и листового проката показало, что химический состав полуфабрикатов идентичен. В то же время при изучении микроструктуры было обнаружено, что микроструктура листового проката значительно более мелкозернистая – 8–9 номер по ГОСТ 5639, чем микроструктура металла поковки – 5–7 номер по ГОСТ 5639. Следовательно, можно считать, что за счет более мелкозернистой микроструктуры снижение ударной вязкости металла ЗТВ со стороны листового проката происходит значительно в меньшей степени, чем для металла со стороны поковки.

Известно, что ЗТВ сварного соединения характеризуется 6 участками: неполного расплавления, перегрева, нормализации, неполной перекристаллизации, рекристаллизации и синеломкости (термодеформационного старения). Исследование изменения микротвердости по протяженности ЗТВ сварного соединения со стороны поковки показало, что на расстоянии 1,5–2 и 6–8 мм в сторону основного металла-поковки имеет место возрастание микротвердости.

Повышение микротвердости на расстоянии 1,5–2 мм от линии сплавления в сторону основного металла-поковки можно объяснить измельчением зерна (участок нормализации ЗТВ сварного соединения, характеризующийся температурой нагрева от 850 до 1050°C (рисунок 12, *а*). На расстоянии 6–8 мм от линии сплавления в металле участка ЗТВ сварного соединения, нагретого до температуры 180–350°C, изменения микроструктуры не обнаружено (рисунок 12, *б*). Можно предположить, что изменение микроструктуры металла ЗТВ сварного соединения со стороны поковки на расстоянии 6–8 мм вызвано процессами термодеформационного старения (участок синеломкости). Для подтверждения того, что охрупчивание ЗТВ сварного соединения на расстоянии 6–8 мм вызвано процессами термодеформационного старения, было проведено исследование по изменению электросопротивления ЗТВ сварного соединения. В исходном состоянии и после отпуска длительностью 3 часа оба

распределения неоднородны и пик около среднего значения более широк, чем после отпуска 5 и 10 часов.

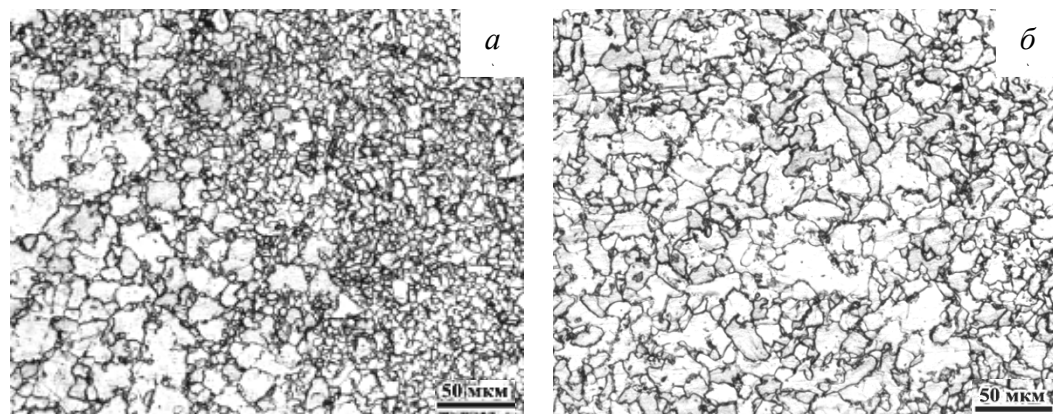


Рисунок 12 – Микроструктура участков ЗТВ сварного соединения из стали 09Г2СА-А со стороны поковки на расстоянии 1,5–2 мм (*а* – участок нормализации) и на расстоянии 6–8 мм от линии сплавления (*б* – участок термомодеформационного старения).

Установлено (рисунок 13), что электросопротивление на участке 8–6,5 мм первоначально растет, а затем на участке 6–6,5 мм снижается. Рост электросопротивления обусловлен процессами предвыделения, а снижение электросопротивления – выделением карбидов цементитного типа, что подтверждает концепцию о прохождении процесса термомодеформационного старения. Следовательно, можно считать, что снижение ударной вязкости в ЗТВ сварного соединения на расстоянии 6–8 мм связано с процессами термомодеформационного старения (участок синеломкости).



Рисунок 13 – Изменение электросопротивления ЗТВ сварного соединения в зависимости от расстояния от линии сплавления в сторону основного металла-поковки стали марки 09Г2СА-А.

Для снижения сварочных напряжений часто выполняют послесварочный отпуск сварных конструкций. Исследования по влиянию режимов отпуска сварных



конструкций на вязкопластические свойства проводили В. А. Винокуров, Л. С. Лившиц, Ф. А. Хромченко.

Традиционно послесварочный отпуск феррито-перлитных сталей включает посадку сварных конструкций при температуре 300°C (при этом скорость нагрева в диапазоне от 100 до 350°C составляет 200–300°C/ч), медленный подъем температуры от 300 до 650°C со скоростью 30–50°C/ч, выдержка при температуре 650°C и медленное охлаждение от 650 до 300°C со скоростью 30–50°C/ч и далее на воздухе.

Фрактографическими исследованиями поверхности разрушений ударных образцов, вырезанных из участка термомодеформационного старения ЗТВ сварного соединения со стороны поковки, после традиционной технологии послесварочного отпуска было установлено, что охрупчивание ударных образцов вызвано воздействием водорода (образование «вороньих лапок», водородных пор и надрывов водородного типа), а также выделением мелких карбидов (рисунок 14).

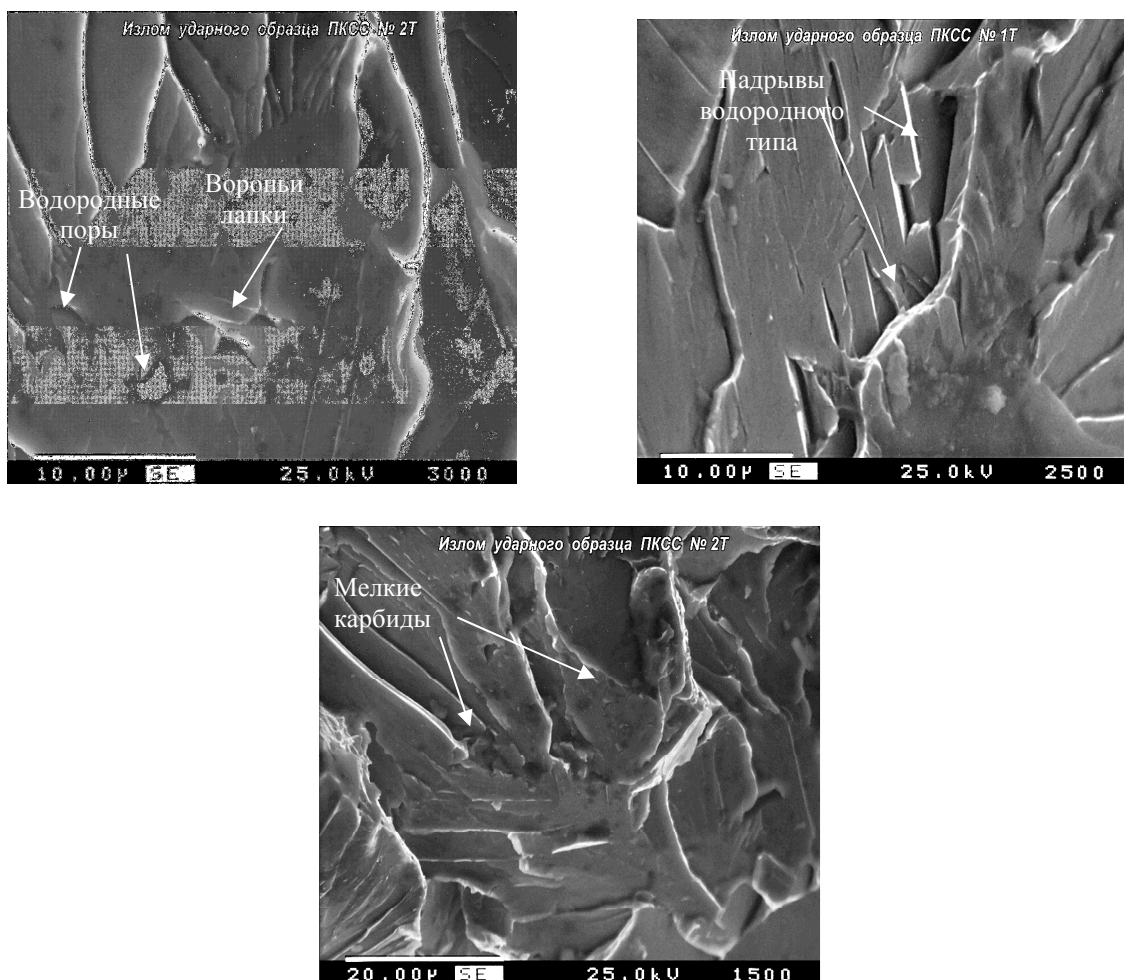


Рисунок 14 – Поверхности разрушения ударных образцов, вырезанных из участков термомодеформационного старения сварного соединения стали марки 09Г2СА-А.

Для снижения охрупчивающего эффекта была предложена новая технология послесварочного отпуска, согласно которой для уменьшения влияния водорода скорость нагрева и охлаждения на участке флокенообразования (150–300°C) была снижена с 200–300 до 30–50°C/ч. Для торможения выделения мелких карбидов цементитного типа было предложено быстрое охлаждение сварной конструкции в диапазоне температур 350–250°C на воздухе со скоростью более 100°C/ч. Для этого вся конструкция выкатывалась из печи. При температуре ниже 250°C охлаждение конструкции проводилось замедленно – в печи.

Разработанная технология термической обработки позволяет в 3 раза повысить минимальные значения ударной вязкости металла ЗТВ сварного соединения со стороны поковки (рисунок 15). Данная технология (патент РФ № 2299252) внедрена на 8 заводах РФ.

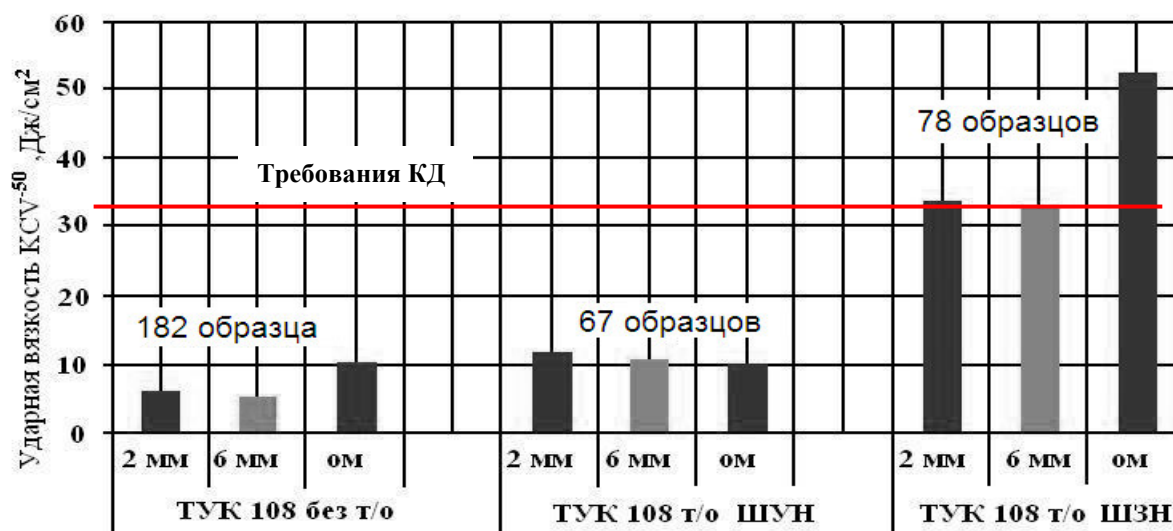


Рисунок 15 – Минимальные значения ударной вязкости ЗТВ сварных соединений стали 09Г2СА-А со стороны основного металла-поковки до и после послесварочного отпуска (ШУН – традиционный режим с ускоренным нагревом, ШЗН – новый режим по патенту РФ № 2299252 с замедленным нагревом).

В связи с тем, что благодаря данной технологии обеспечивается незначительный по сравнению с требованиями конструкторской документации прирост ударной вязкости при температуре минус 50°C, были продолжены исследования по повышению хладостойкости сварных соединений из стали марки 09Г2СА-А за счет введения в технологию послесварочного отпуска на стадии нагрева операции среднетемпературного дополнительного отпуска, обеспечивающего коагуляцию и сфероидизацию карбидов цементитного типа (патент РФ № 2566241). Данная технология была апробирована на металле производственных контрольных

сварных соединений металлобетонного контейнера для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива. Результаты апробации представлены на рисунке 16.

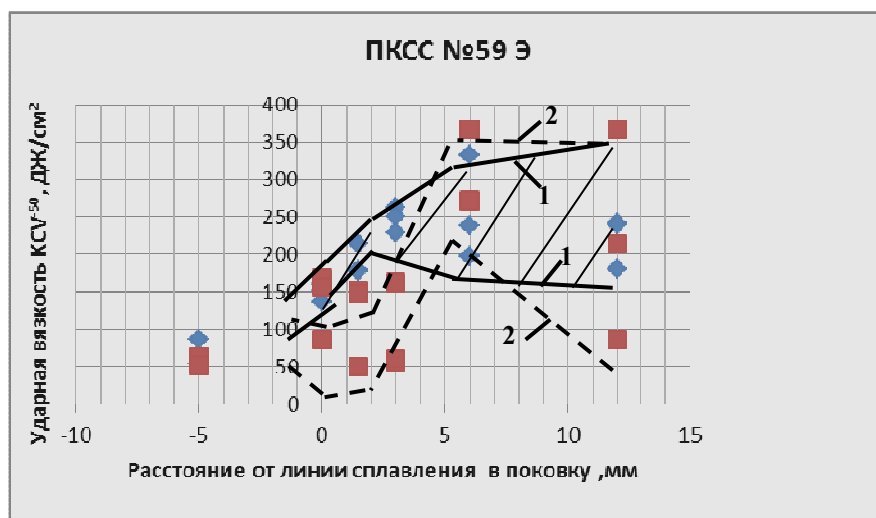


Рисунок 16 – Влияние коагуляции карбидов цементитного типа на ударную вязкость сварного соединения из стали марки 09Г2СА-А (режим 1 – по патенту РФ № 2299252, обеспечивающему снижение водородного охрупчивания и выделения мелких карбидов; режим 2 – по патенту РФ № 2566241, обеспечивающему снижение водородного охрупчивания и осуществление коагуляции карбидов цементитного типа).

Как видно на рисунке 16, новая технология (режим 1) послесварочного отпуска позволила более чем в 2 раза повысить минимальные значения ударной вязкости металла сварного соединения. При этом значения ударной вязкости сварного соединения характеризуются большей стабильностью. Данная технология была внедрена при изготовлении металлобетонных контейнеров ТУК-109. Кроме того, предложенная технология была внедрена при изготовлении цельнометаллического контейнера для перевозки отработавшего ядерного топлива для Ленинградской атомной станции ВТУК-8М.

При разработке технологии изготовления контейнера ВТУК-8М в связи со значительной длиной контейнера (более 11 м) возникла необходимость в проведении местной термической обработки сварных соединений.

Для исследования влияния новой технологии термической обработки, связанной с введением в режим послесварочного отпуска дополнительного отпуска при 450°C, на хладостойкость сварного соединения толщиной 380 мм металл производственного контрольного сварного соединения по толщине был разрезан на 9 частей. Было установлено, что минимальное значение ударной вязкости металла в ЗТВ сварного

соединения, испытанного при температуре минус 40°C, составило  $KCV^{-40} = 245$  Дж/см<sup>2</sup>. При этом 70% образцов при энергии копра 300 Дж полностью не разрушились.

В связи с положительными результатами этой работы аналогичная технология послеварочного отпуска была апробирована на Таганрогском котельном заводе «Красный Котельщик» как при общей, так и при местной термической обработке сварной конструкции подогревателей высокого давления для Белорусской АЭС. Было установлено, что ударная вязкость  $KCV^{-15}$  ЗТВ сварного соединения толщиной 180 мм на линии сплавления превышает 180 Дж/см<sup>2</sup>, а в ЗТВ сварного соединения на участке 1,5–2 и 6 мм от линии сплавления, а также на основном металле, составляет 330–375 Дж/см<sup>2</sup>.

В третьей главе представлены результаты исследований хладостойкости сталей, используемых в атомной технике, после термического улучшения и последующего среднетемпературного дополнительного отпуска.

На основе положительных результатов повышения хладостойкости стали 09Г2СА-А было проведено исследование по влиянию среднетемпературного дополнительного отпуска на хладостойкость стали 25Х1МФ.

Исследование механических свойств и ударной вязкости показало, что среднетемпературный дополнительный отпуск с выдержкой 5 часов приводит к увеличению в 1,5 раза ударной вязкости стали и смещению температуры вязкохрупкого перехода на 26°C в область более низких температур (рисунок 17).

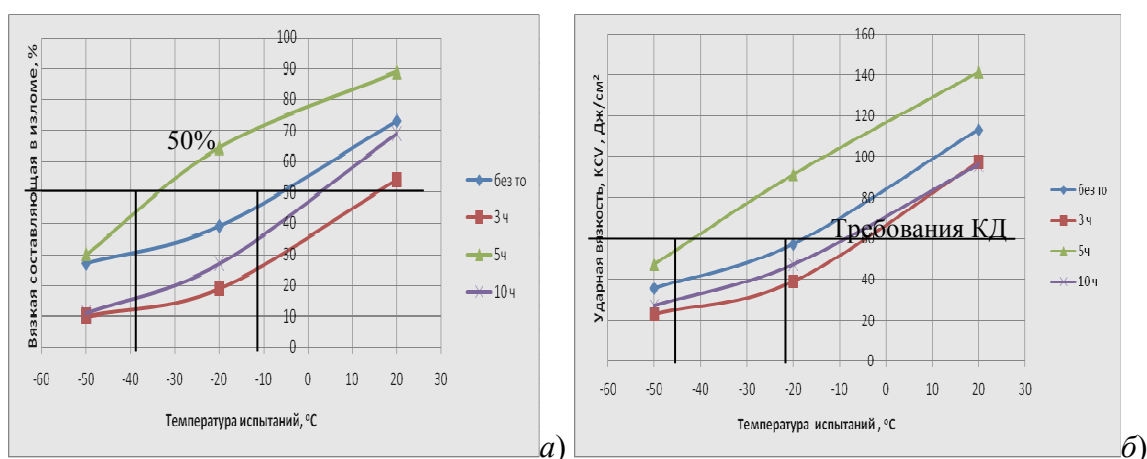


Рисунок 17 – Влияние длительности среднетемпературного дополнительного отпуска при температуре 450°C на изменение вязкой составляющей в изломе (а) и ударной вязкости (б) стали марки 25Х1МФ

При этом механические свойства стали после среднетемпературного дополнительного отпуска практически не изменяются (рисунок 18).

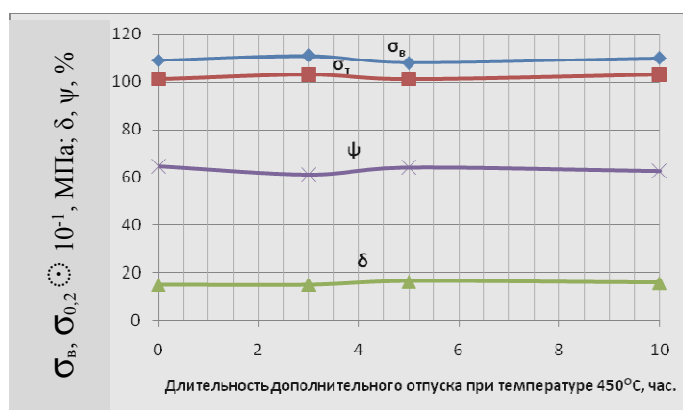


Рисунок 18 – Влияние длительности среднетемпературного дополнительного отпуска при температуре 450°C на механические свойства стали марки 25X1МФ.

Аналогичный эффект повышения хладостойкости был получен на стали 15X2МФА. Было установлено, что оптимальный режим среднетемпературного дополнительного отпуска при температуре 450°C (выдержка 3 часа), определенной по изменению параметра кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы (рисунок 19, а), позволил сместить температуру вязкохрупкого перехода на 19°C, практически не изменяя прочностные и пластические свойства стали. При этом установлено, что при оптимальной длительности среднетемпературного дополнительного отпуска (3 часа) микронапряжения 2 рода также минимальны (рисунок 19, б), что указывает на стабилизацию микроструктуры в рассматриваемой стали.

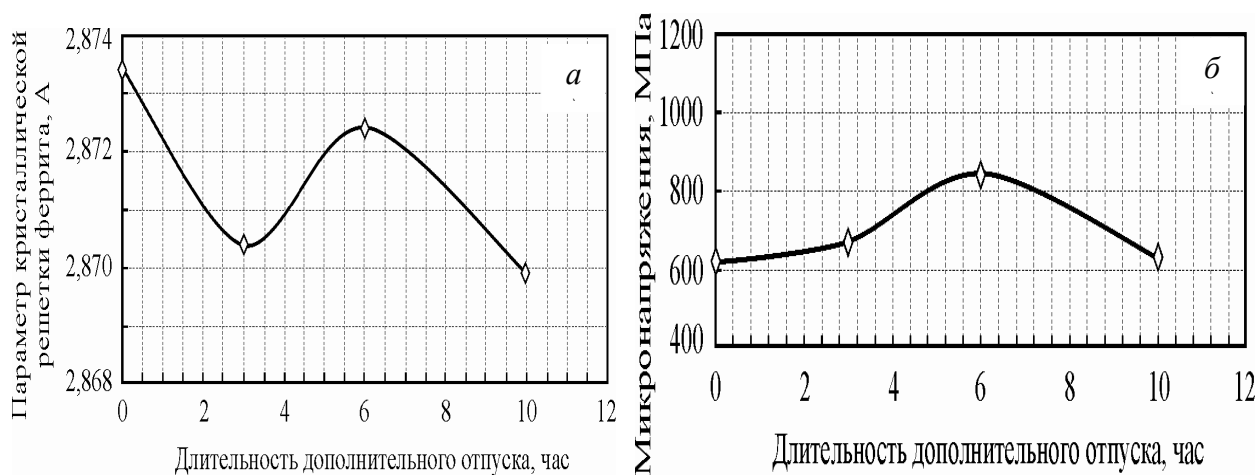


Рисунок 19 – Влияние длительности среднетемпературного дополнительного отпуска на изменение параметра (а) и микронапряжений (б) решетки  $\alpha$ -фазы стали марки 15X2МФА

При неоптимальном режиме среднетемпературного дополнительного отпуска (6 часов) значения ударной вязкости резко падают, становясь ниже значений в исходном состоянии. При этом также возрастают напряжения 2 рода (рисунок 19, б), что, по-видимому, связано с процессом выделения специальных карбидов.

Среднетемпературный дополнительный отпуск оказывает влияние и на ослабление тепловой хрупкости сталей, длительно эксплуатирующихся при температурах 250–350°C.

Известно, что стали атомной энергетики подвергаются тепловой хрупкости. Так, например, тепловая хрупкость обнаружена на сталях 15X2НМФА, 10ГН2МФА и 07X16Н4Б. Ранее исследования по выявлению тепловой хрупкости и хрупкости при отпуске сталей были выполнены А. С. Завьяловым, В. С. Меськиным, В. В. Цукановым, показавшим, что тепловая хрупкость, как и хрупкость при отпуске термоулучшенных сталей, может быть вызвана выделением карбидов цементитного типа, а также выделением фосфидов и цветных металлов по границам зерен.

Известно, что растворение карбидов цементитного типа происходит при нагреве сталей при отпуске до температуры, приближающейся к точке  $A_{c1}$  (600–700°C). При этом происходит пересыщение ферритной матрицы углеродом. В процессе охлаждения после отпуска углерод полностью не успевает выделиться из пересыщенной  $\alpha$ -фазы и, соответственно, третичный цементит также не успевает полностью сформироваться. Дальнейшее выделение третичного цементита происходит уже в процессе длительной эксплуатации изделий при температуре 250–350°C, что приводит к тепловому старению и охрупчиванию сталей.

Для восстановления свойств сталей после теплового старения была предложена новая технология, обеспечивающая коагуляцию и сфероидизацию выделившихся в процессе длительной эксплуатации карбидов цементитного типа за счет среднетемпературного дополнительного отпуска.

Для подтверждения этой концепции была выбрана сталь 10ГН2МФА, эксплуатируемая при температуре 270–310°C в течение 60 000 часов (коллектор парогенератора Южно-Украинской АЭС). Оптимизация времени дополнительного отпуска потребовала оценки влияния длительности дополнительного отпуска на твердость стали 10ГН2МФА. Установлено (рисунок 20), что минимальная твердость стали, характеризующая при среднетемпературном дополнительном отпуске процесс коагуляции и сфероидизации карбидов цементитного типа, соответствует выдержке 3 часа.



Рисунок 20 - Влияние длительности среднетемпературного дополнительного отпуска на твердость стали марки 10ГН2МФА.

Исследование влияния среднетемпературного дополнительного отпуска, проведенного при 450°C с выдержкой 3 часа, на хладостойкость стали показало, что предложенная технология термической обработки позволила обеспечить смещение сериальных кривых в область более низких температур и тем самым повысить значения ударной вязкости охрупченной стали более чем в 2 раза – до уровня требований конструкторской документации (рисунок 21). Для внедрения данной технологии необходимо проведение дополнительных исследований.

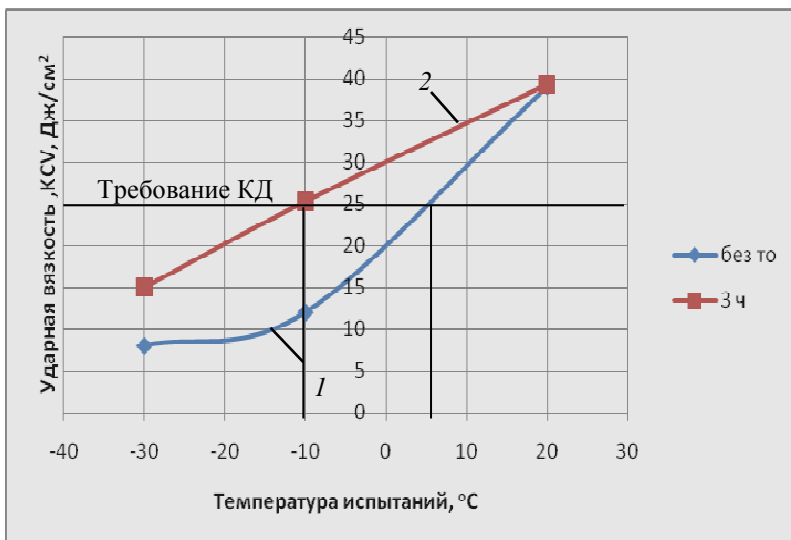


Рисунок 21- Зависимость ударной вязкости образцов стали марки от 10ГН2МФА после теплового охрупчивания при температуре 270–310°C с выдержкой 60 000 часов (1) и дополнительного отпуска при температуре 450°C с выдержкой 3 часа (2) от температуры испытания. (Патент РФ №2559598).

Комплексное исследование влияния среднетемпературного дополнительного отпуска на хладостойкость сталей перлитного, бейнитного и мартенситного классов показало, что оптимизация температурно-временных параметров дополнительного отпуска обеспечивает достижение высокой хладостойкости сталей марок 09Г2СА-А, 25Х1МФ, и 38ХН3МФА. При этом сериальные кривые этих сталей смещаются в область более низких температур на 15–25°C, а ударная вязкость повышается в 1,5–2,5 раза. Как видно из полученных результатов, проведение среднетемпературного

дополнительного отпуска, выполненного после термического улучшения, позволяет за счет процессов коагуляции и сфероидизации карбидов цементитного типа повысить хладостойкость сталей перлитного и мартенситного классов.

В конструкциях редукторов перегрузочных машин атомных станций широко используются высоконагруженные шестерни, подвергаемые азотированию. Для повышения износостойкости высоконагруженных шестерен перегрузочных машин особое внимание обращается на разработку технологии, обеспечивающую повышение глубины азотированного слоя на этих деталях.

Отметим, что среднетемпературный дополнительный отпуск оказывает влияние и на изменение глубины азотированного слоя.

В разработку и освоение процессов азотирования большой вклад внесли Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган и С.З. Бокштейн. Так, Ю.М. Лахтин считает, что на глубину азотированного слоя оказывает влияние углерод, растворенный в ферритной матрице. Можно предположить, что введение среднетемпературного дополнительного отпуска перед азотированием позволяет за счет выделения углерода из  $\alpha$ -фазы и замещения его азотом увеличить глубину азотируемого слоя.

Для подтверждения этой концепции исследовалось влияние параметров среднетемпературного дополнительного отпуска на глубину азотированного слоя. Материалом для исследования была выбрана сталь 38Х3М1Ф1А, подвергнутая нормализации при 950°C, закалке при 850°C с охлаждением в масле и высокому отпуску при 600°C, обеспечивающая получение по механическим свойствам категории прочности КП100.

Для оптимизации режима исследовалось влияние длительности среднетемпературного дополнительного отпуска на твердость стали. Как видно на рисунке 22, минимальное значение твердости, указывающее на процесс коагуляции карбидов цементитного типа, соответствует выдержке в течение 3 часов при температуре 450°C. В связи с тем, что оптимальная выдержка составила 3 часа, перед азотированием был проведен дополнительный отпуск с выдержкой равной 2 и 3 часам.



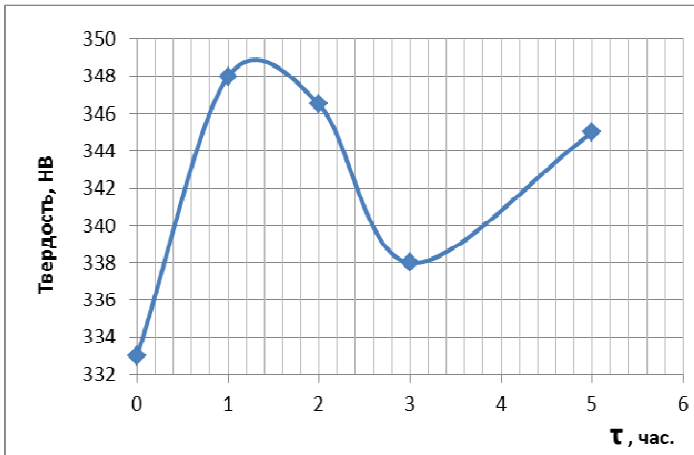


Рисунок 22- Влияние длительности среднетемпературного дополнительного отпуска на твердость стали 38Х3М1Ф1А.

Азотирование проводилось в 2 степени: 1-я степень при температуре 500–520°С – 40 ч, 2-я степень – при температуре 540–560°С – 60 ч. Исследовалась микротвердость по глубине азотированного слоя. Было установлено, что азотированный слой с рекомендуемой микротвердостью  $H_{\mu} \geq 430$  кгс/мм<sup>2</sup> после традиционного режима азотирования имеет глубину 0,3 мм (рисунок 23), в то время как за счет введения среднетемпературного дополнительного отпуска глубина азотированного слоя составила 0,75–0,80 мм.

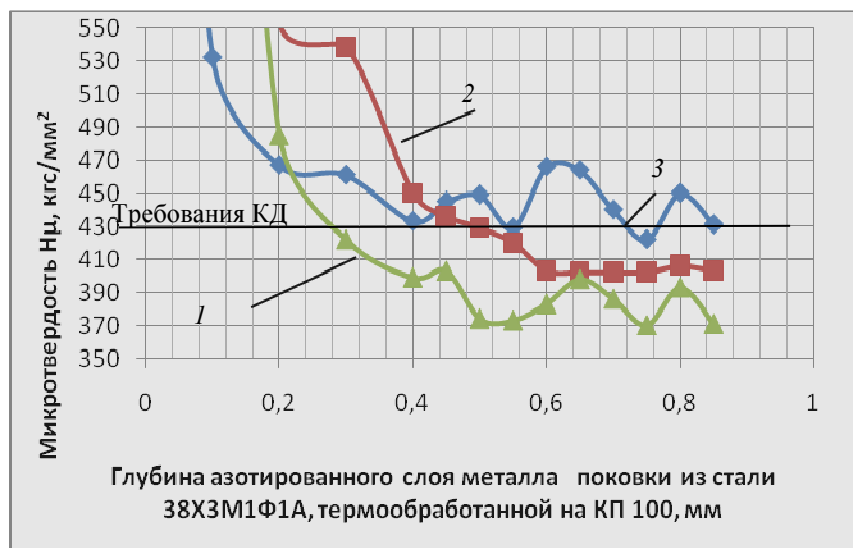


Рисунок 23 - Влияние длительности среднетемпературного дополнительного отпуска при температуре 450°С на твердость и глубину азотированного слоя стали 38Х3М1Ф1А (1 – без среднетемпературного дополнительного отпуска, 2 и 3– среднетемпературный дополнительный отпуск с выдержкой 2 и 3 часа соответственно, патент РФ № 2574944).

Следовательно, введение в технологию азотирования процесса среднетемпературного дополнительного отпуска, обеспечивающего выделение из пересыщенной  $\alpha$ -фазы углерода, позволяет добиться увеличения глубины

азотируемого слоя более чем в 2 раза и тем самым повысить работоспособность нагруженных пар трения.

**В четвертой главе** представлено сравнение кинетики карбидообразования термоулучшаемых сталей перлитного и мартенситного классов после среднетемпературного дополнительного отпуска и процессов старения мартенситно-старяющихся сталей.

Для анализа причин упрочнения и охрупчивания конструкционных сталей, подвергнутых термическому улучшению и последующему среднетемпературному дополнительному отпуску, было проведено сравнение кинетики процесса карбидообразования термоулучшаемых сталей после среднетемпературного дополнительного отпуска с кинетикой процесса старения мартенситно-старяющихся сталей.

Наиболее подробно кинетика процессов старения мартенситно-старяющихся сталей изучена М.Д. Перкасом, В.М. Кардонским, Б.М. Могутновым. Для оценки кинетики процесса старения была использована мартенситно-старяющаяся сталь марки 01Н17К13М5ТЮ. Старение стали проводилось в диапазоне температур от 100 до 700°C при выдержке от 6 минут до 5000 часов. При исследовании кинетики процесса старения мартенситно-старяющейся стали марки 01Н17К13М5ТЮ были проанализированы кривые твердения. Для каждой выдержки при различных температурах старения обнаружен один максимальный пик твердения (рисунок 24), что указывает на то, что одновременно выделяются упрочняющие фазы интерметаллиды типа  $Ni_3Ti$  и  $Ni_3Al$ .

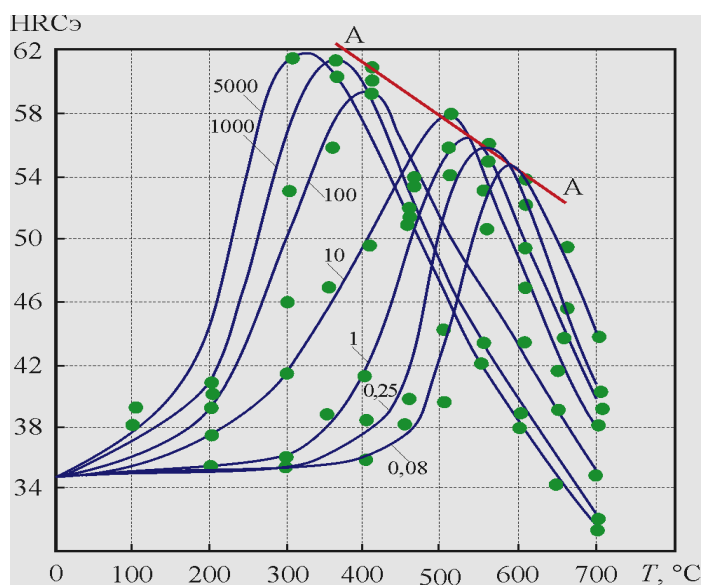


Рисунок 24- Влияние температуры и длительности старения на твердость стали марки 01Н17К13М5ТЮ (цифры у кривых – длительность старения в часах).

С увеличением длительности старения пик твердения смещается в область более низких температур. Аналогично изменению твердости этой стали изменяются и прочностные свойства.

В отличие от мартенситно-стареющих сталей для термоулучшаемых сталей, прошедших среднетемпературный дополнительный отпуск, обнаруживается несколько пиков твердения (см. рисунки 11, 20, 22). Наличие таких пиков можно объяснить карбидными реакциями, происходящими в процессе проведения длительного среднетемпературного дополнительного отпуска.

Противоположно изменению прочностных свойств происходит изменение ударной вязкости мартенситно-стареющих сталей. Как видно на рисунке 25, с увеличением длительности старения пик охрупчивания также смещается в область более низких температур.

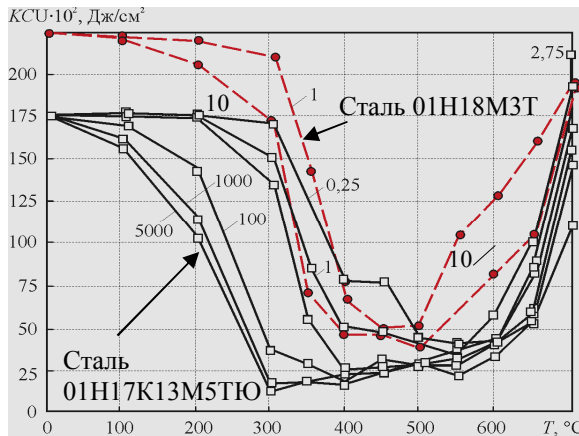


Рисунок 25 – Влияние температуры и длительности старения на ударную вязкость мартенситно-стареющих сталей (цифры у кривых - длительность старения в часах).

Можно видеть, что для термоулучшаемой стали марки 15Х2НМФА (рисунок 26), как и мартенситно-стареющих сталей с увеличением длительности старения пик охрупчивания смещается в область более низких температур.

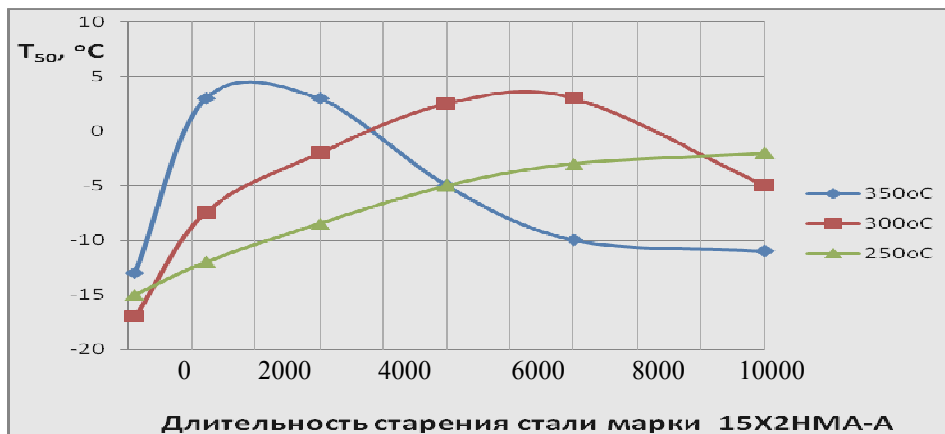


Рисунок 26. – Влияние температуры и длительности старения на температуру вязкохрупкого перехода термоулучшенной стали марки 15Х2НМФА [С.И. Марков]

Для термоулучшаемой стали марки 09Г2СА-А после термомеханического старения участка ЗТВ сварного соединения (в диапазоне температур 180–350°C) было обнаружено заметное изменение электросопротивления (рисунок 13). Аналогичные изменения электросопротивления впервые автором были обнаружены и в мартенситно-старящей стали на ранних стадиях старения (рисунок 27), что связывается с процессами предвыделения упрочняющих фаз.

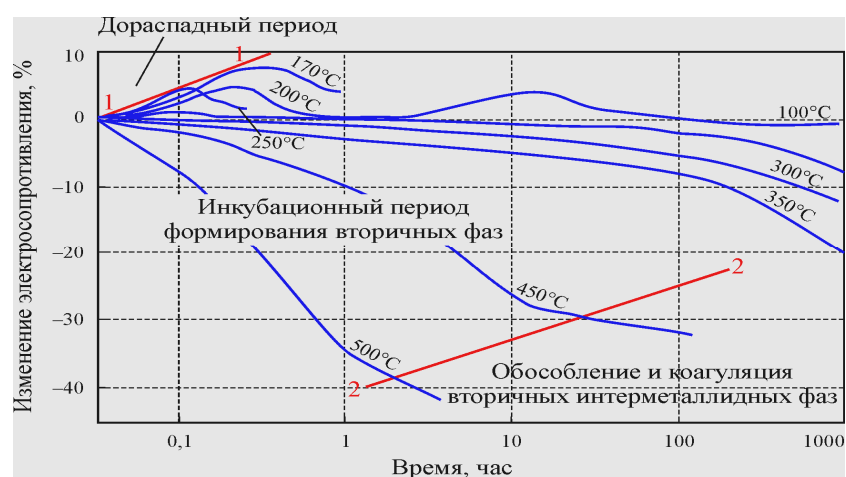


Рисунок 27 – Характер изменения электросопротивления в стали марки 01Н17К13М5ТЮ в зависимости от стадий распада мартенсита

Следовательно, для термоулучшаемых сталей также имеют место процессы, связанные с предвыделением упрочняющих фаз. Кроме того, для мартенситно-старящей стали марки 01Н17К13М5ТЮ, как и для термоулучшаемой стали марки 09Г2СА-А, выявлены участки возмущений от зон предвыделений упрочняющих фаз (рисунок 28).

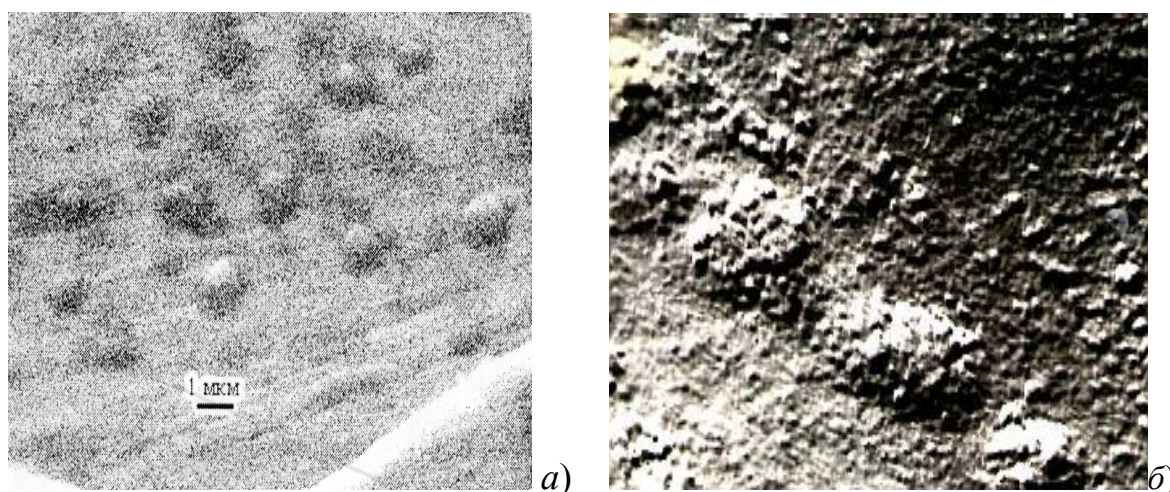


Рисунок 28 – Сравнение фотографий видов возмущений от зон предвыделений в термоулучшенной стали перлитного класса марки 09Г2СА-А (а) и в мартенситно-старящей стали марки 01Н17К13М5ТЮ (б).

Впервые для стали марки 01Н17К13М5ТЮ была получена диаграмма структурно-фазовых превращений, показывающая инкубационный период и область формирования интерметаллидной фазы  $Ni_3Ti$  (рисунок 29).

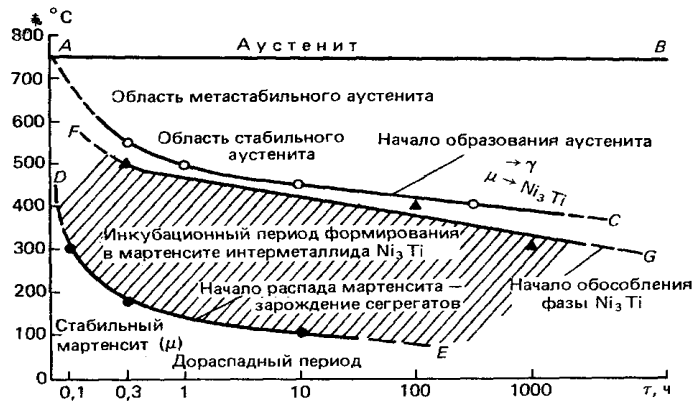


Рисунок 29 – Диаграмма структурно-фазовых превращений стали марки 01Н17К13М5ТЮ.

С учетом полученных результатов исследований можно сделать вывод о том, что кинетика процессов карбидообразования термоулучшаемых сталей перлитного и мартенситного классов аналогична кинетике процесса старения мартенситно-старяющихся сталей. В данных сталях имеет место дораспадный и инкубационный периоды, а также период выделения и коагуляции упрочняющих фаз. При этом в термоулучшаемых сталях перлитного и мартенситного классов из-за карбидных реакций эти периоды могут проходить многократно, что подтверждается исследованиями термической обработки сталей 09Г2СА-А, 25Х1МФ и 38Х3М1Ф1А.

**В пятой главе** представлена разработка технологии термической обработки, обеспечивающая снижение количества  $\delta$ -феррита и повышение сопротивления хрупкому разрушению сталей мартенситного и мартенситно-ферритного классов марок 07Х16Н4Б и 15Х11МФБ при сохранении заданного комплекса механических свойств.

При исследовании микроструктуры стали марки 07Х16Н4Б было установлено (рисунок 31, а), что она состоит из высокоотпущенного мартенсита,  $\delta$ -феррита и остаточного аустенита. Наличие  $\delta$ -ферритной фазы в стали приводит к снижению ее хладостойкости. Известно, что уменьшение содержания  $\delta$ -феррита в литом металле достигается процессом гомогенизации. При этом, согласно диаграмме Fe-C-12%Cr для сталей, содержащих не более 0,1% углерода, нагрев до температур выше 1200°C приводит к увеличению количества  $\delta$ -феррита. Это также

подтверждается результатами работы Чернявской С.А., Красникова С.Г. и Суламенко А.В. (рисунок 30). Следует отметить, что повышение температуры выше  $1200^{\circ}\text{C}$  приводит после растворения  $\delta$ -феррита к его повторному выделению.

В отличие от традиционных технологий, когда гомогенизация проводилась после выплавки слитков, была предложена новая технология, когда гомогенизации проводится послековки перед окончательной термической обработкой при температуре  $1150 \pm 10^{\circ}\text{C}$ , поскольку повышение температуры выше  $1150^{\circ}\text{C}$  приводит после растворения  $\delta$ -феррита к его повторному выделению, росту зерна и повышению окалинообразования, а снижение температуры ниже  $1150^{\circ}\text{C}$  малоэффективно.

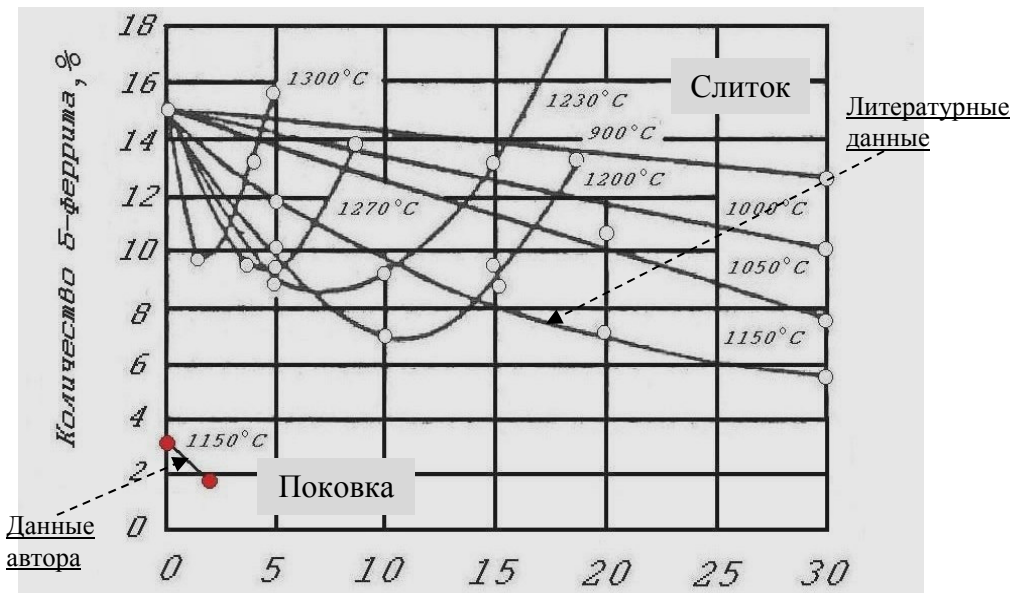


Рисунок 30 – Изменение содержания  $\delta$ -феррита в стали марки 07X16H4Б до и после гомогенизации [С. Г. Чернявская, С. Г. Красникова, А. В. Суламенко и автор].

Были проведены исследования влияния процесса гомогенизации на металл поковок стали 07X16H4Б толщиной 70 мм. Как видно на рисунке 31, даже 2-часовая выдержка позволила снизить содержание  $\delta$ -феррита с 3,2 до 1,8%. Микроструктура стали до и после гомогенизации представлена на рисунке 32.

Оценка механических свойств стали 07X16H4Б до и после гомогенизации и последующего термического улучшения показала, что разработанная технология термической обработки с использованием гомогенизации позволила за счет уменьшения в 1,5–2 раза количества  $\delta$ -феррита (рисунок 32) повысить ударную вязкость  $KCV^{50}$  стали с 30–33 до 59–63 Дж/см<sup>2</sup> (в 2 раза).

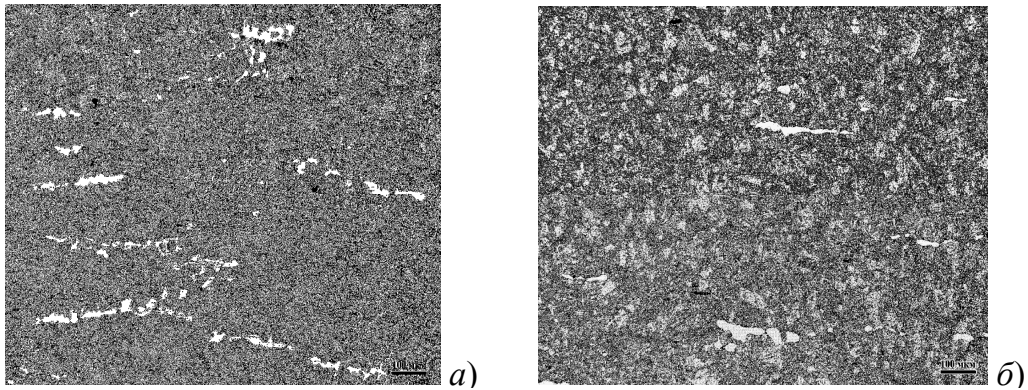
Исходное содержание  $\delta$ -феррита-3,2%Содержание  $\delta$ -феррита после гомогенизации 1,8%

Рисунок 31 – Микроструктура поковки стали 07X16H4Б в зависимости от режимов термической обработки: а) – термическое улучшение, б) – гомогенизация при 1150°C + термическое улучшение, патент РФ 2388833.

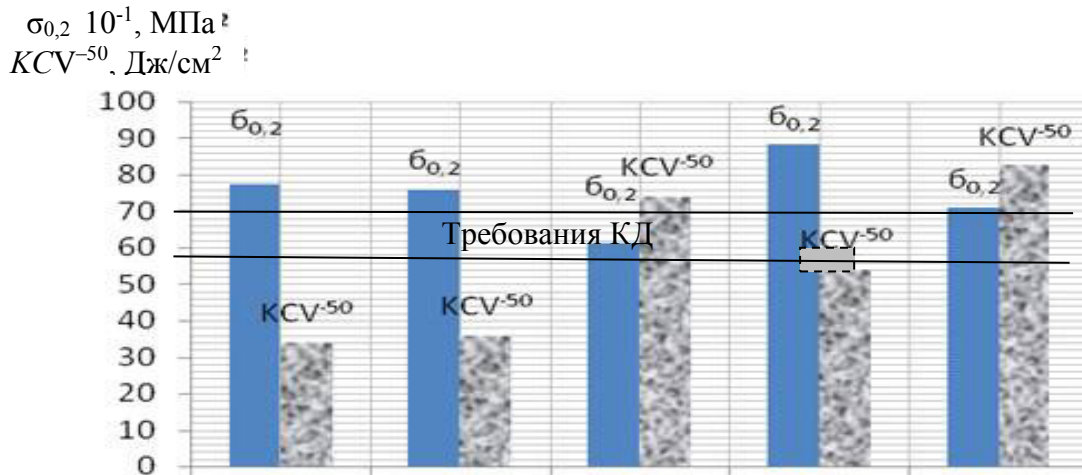
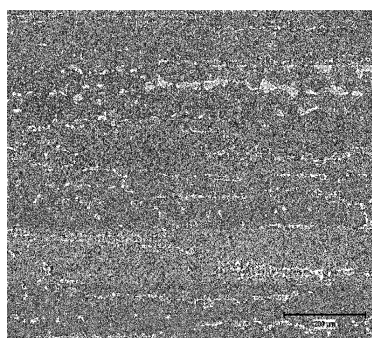


Рисунок 32 – Изменение предела текучести и ударной вязкости материала поковки из стали 07X16H4Б, в зависимости от режимов новой и традиционной технологии термической обработки

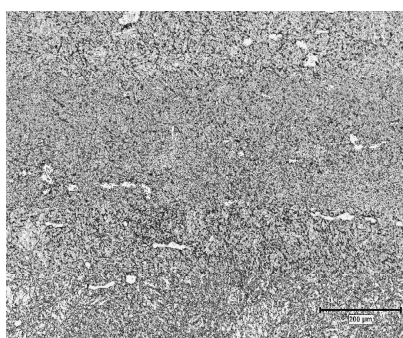
1 – традиционная технология: закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух; 2 – закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух; отпуск 620°C, воздух; 3 – закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух; отпуск 620°C, воздух; отпуск 650°C, воздух;

4 – новая технология: гомогенизация 1150°C, воздух; отпуск 650°C, воздух; закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух; 5 – гомогенизация 1150°C, воздух; отпуск 650°C, воздух; закалка 1050°C, масло; отпуск 650°C, воздух; отпуск 650°C, воздух.

При этом было установлено, что за счет уменьшения количества  $\delta$ -феррита и увеличения количества высокоотпущенного мартенсита происходит повышение предела текучести стали с 760–780 до 830–860 МПа. Режим термической обработки, включающий гомогенизацию, высокий отпуск, закалку с высоким отпуском защищен патентом РФ № 2388833 и внедрен на 3-х заводах РФ при изготовлении контейнеров для отработавшего ядерного топлива. Эффект повышения сопротивления хрупкому разрушению был получен и на стали марки 15X11МФБ (рисунки 33, 34) после введения гомогенизации перед термическим улучшением.



Исходное содержание  
δ-феррита 11%



Содержание δ-феррита после  
гомогенизации 3%

Рисунок 33 –  
Микроструктура листового  
проката стали марки  
15X11МФБ в зависимости  
от режимов термической  
обработки: а) – термическое  
улучшение, б) –  
гомогенизация при 1150°С  
15–17 ч + термическое  
улучшение.

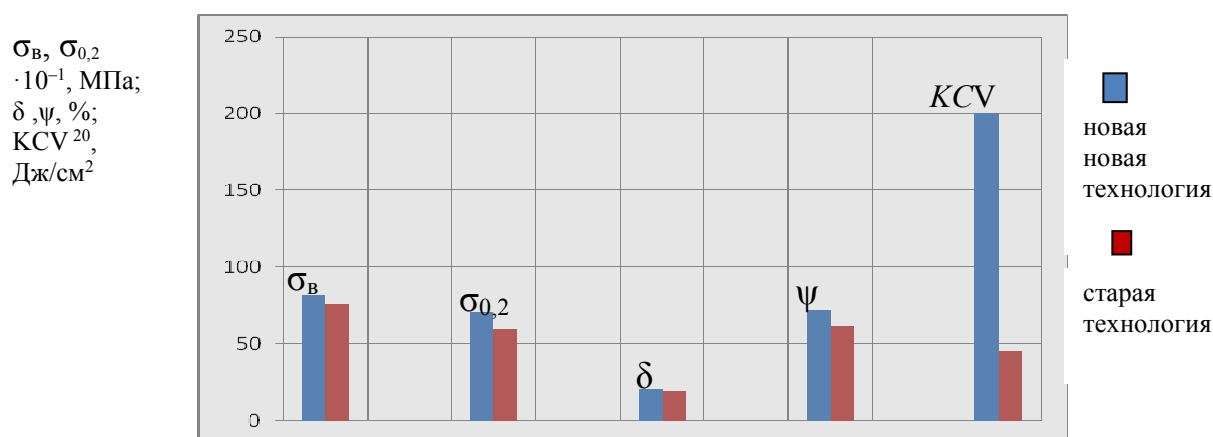
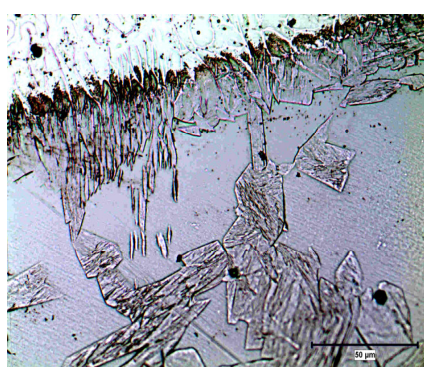
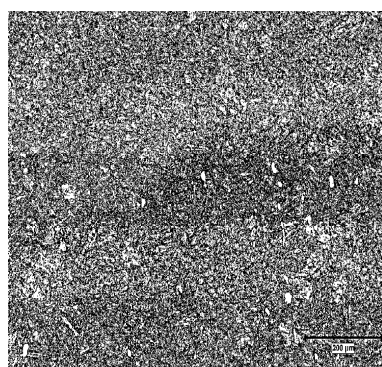


Рисунок 34 – Изменение механических свойств и ударной вязкости листового проката из стали марки 15X11МФБ до и после гомогенизации при 1150°С с последующим термическим улучшением.

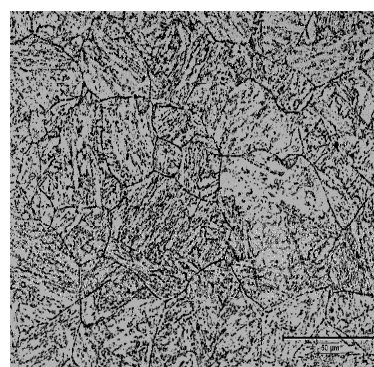
Аналогичный эффект от введения гомогенизации был получен и на металле сварных соединений стали марки 15X11МФБ, когда вместо послесварочного отпуска при температуре 700°С, была проведена гомогенизация с термическим улучшением (рисунок 35).



а) ×500



б) ×100



в) ×500

Исходное содержание δ-феррита после  
послесварочного отпуска 23%

Содержание δ-феррита после послесварочного отпуска,  
гомогенизации и термического улучшения 0%

Рисунок 35 – Микроструктура участка линии сплавления сварного соединения стали 15X11МФБ в зависимости от режимов термической обработки: а) – отпуск 700°С, б), в) – отпуск 700°С, гомогенизация при 1150°С, 15–17ч + термическое улучшение).

Установлено, что наряду с сохранением в сварном соединении заданных прочностных и пластических свойств на уровне КП70 ударная вязкость образцов,



вырезанных из центра шва, выполненного из металла, близкого к составу 15X11МФБ, повысилась с 45Дж/см<sup>2</sup> до 120Дж/см<sup>2</sup>.

**В шестой главе** исследованы особенности изготовления тороидальных металлических уплотнений для контейнеров с ОЯТ. Рассмотрены требования к металлическим уплотнениям и их конструкции. Показано, что применение новой конструкции с использованием тороидальных металлических уплотнений может позволить значительно снизить нагрузку на резьбовое соединение главного разъема контейнеров с ОЯТ. Установлено, что за счет увеличения упругой деформации тороидальных металлических уплотнений (превышающей более чем в 50 раз упругую деформацию медной прокладки) обеспечивается надежность узла уплотнения контейнеров с ОЯТ при экстремальных условиях нагружения как при пониженных, так и повышенных температурах. Осуществлена разработка технологии термической правки (старения под напряжением) уплотнений для контейнеров с ОЯТ, обеспечивающая за счет перевода мартенситно-старееющей стали в состояние субструктурной сверхпластичности повышение в 10 раз снижение эллиптичности изделий из мартенситно-старееющей стали, в частности тороидальных металлических уплотнений для контейнеров с ОЯТ, при сохранении заданных упругих свойств.

### **Основные выводы по диссертационной работе**

На основании исследований влияния технологии термической обработки на структуру и физико-механические свойства основных материалов и их сварных соединений разработана концепция существенного повышения их уровня и обеспечения более высокой надежности атомной техники, а именно:

1. Разработана концепция повышения хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов, обеспечивающая за счет коагуляции и сфероидизации карбидов цементитного типа снижение внутренних напряжений второго рода, облегчение перемещения дислокаций и стабилизацию структуры материала.

2. Разработаны технологии термической обработки, защищенные патентами РФ, обеспечивающие повышение хладостойкости сталей перлитного и мартенситного классов марок 09Г2СА-А, 38ХНЗМФА, 25Х1МФ. Показано, что за счет стабилизации структуры вследствие выделения скоагулированных и сфероидизированных карбидов

обеспечивается снижение температуры вязкохрупкого перехода на 15–25°C и повышение ударной вязкости 1,5–2 раза без снижения прочностных и пластических свойств.

3. Разработана, защищена патентом РФ и внедрена на 7 заводах технология послесварочного отпуска. Установлено, что за счет замедленного нагрева в области флокенообразования (150–300°C) и последующего ускоренного охлаждения при температурах выделения карбидов цементитного типа (350–250°C) достигается снижение водородного охрупчивания стали и замедляется выделение мелких карбидов, что позволяет более чем в 3 раза повысить ударную вязкость металла ЗТВ сварного соединения при температуре минус 50°C.

4. Разработана и защищена патентом РФ технология азотирования. Установлено, что для увеличения более чем в 2 раза глубины азотированного слоя на сталях бейнитного класса необходимо перед азотированием проводить среднетемпературный дополнительный отпуск, позволяющий за счет выделения углерода из  $\alpha$ -фазы осуществить внедрение атомарного азота на большую глубину.

5. Разработана, защищена патентом РФ и внедрена на 2-х заводах РФ технология послесварочного отпуска. Показано, что за счет введения в технологию послесварочного отпуска режима среднетемпературного дополнительного отпуска, обеспечивающего коагуляцию и сфероидизацию карбидов цементитного типа достигается повышение ударной вязкости металла зоны термического влияния сварных соединений при температуре минус 50°C более чем в 2 раза.

6. Проведено сравнение кинетики процессов карбидообразования термоулучшаемых сталей перлитного и мартенситного классов с кинетикой процесса старения мартенситно-старяющихся сталей. Установлено, что кинетика процесса карбидообразования в термоулучшаемых сталях аналогична кинетике процесса старения в мартенситно-старяющихся сталях. В данных сталях имеет место дораспадный и инкубационный периоды, а также период выделения и коагуляции упрочняющих фаз. При этом в термоулучшаемых сталях перлитного и мартенситного классов из-за карбидных реакций эти процессы могут проходить многократно.

7. Разработана, защищена патентом РФ и внедрена на 3-х заводах РФ технология термической обработки поковок и листового проката из высокохромистых коррозионно-стойких сталей мартенситного и мартенситно-

ферритного классов марок 07X16H4Б и 15X11МФБ. Установлено, что за счет процесса гомогенизации при температуре 1150°C с выдержкой от 2 до 5 часов для стали 07X16H4Б и от 15 до 17 часов соответственно для стали 15X11МФБ, проведенной перед термическим улучшением, обеспечивается снижение в 1,5–4 раза содержания  $\delta$ -феррита, и повышение в 2 раза ударной вязкости стали 07X16H4Б (при температуре минус 50°C) и в 4 раза – для стали 15X11МФБ (при температуре плюс 20°C) при сохранении заданных прочностных свойств.

8. Разработана технология термической обработки сварных соединений из высокохромистой коррозионно-стойкой стали мартенситно-ферритного класса марки 15X11МФБ. Показано, что замена послесварочного отпуска при температуре 700°C на процесс гомогенизации с последующим термическим улучшением позволяет за счет снижения более чем в 3 раза содержания  $\delta$ -феррита повысить в 4 раза ударную вязкость при температуре плюс 20°C сварных соединений при сохранении заданных прочностных и пластических на уровне КП 70.

9. Разработана технология термической правки (старение под напряжением) уплотнений главного разъема контейнеров с ОЯТ, обеспечивающая за счет перевода мартенситно-старяющей стали в состояние субструктурной сверхпластичности 10-кратное повышение качества правки – снижение эллиптичности тороидальных металлических уплотнений.

10. Проведенное внедрение и промышленное освоение разработанных технологий термической обработки обеспечило возможность изготовления более 200 контейнеров для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива и 8 подогревателей высокого давления для атомных электрических станций.

**Основное содержание диссертационной работы отражено в следующих публикациях:**

1. **Оленин М.И.,** Образцова М.Н., Пухонто И.Я., Капитонова Н.П. Компенсация отрицательной ползучести как фактор повышения размерной точности изделий из мартенситно-старяющих сталей // **Авиационная промышленность.** – 1991. – № 9. – С. 39–41.

2. **Оленин М.И.,** Паршин А.М., Бардин В.А., Колосов И.Е., Криворук М.И., Теплухин В.Г. Пути создания особо чистой аустенитной

коррозионно-стойкой свариваемой стали // **Вопросы атомной науки и техники.** Сер.: Термоядерный синтез. – 1993. – Вып. 1–2. – М.: Российский научный центр «Курчатовский институт». – С. 21–28.

3. **Оленин М.И.,** Филимонов Г.Н., Стольный В.И., Быковский Н.Г., Мартынихина Н.И., Новикова В.В. Разработка и промышленное освоение технологии производства листов из низколегированных сталей // **Вопросы материаловедения.** – 2004. – № 3(39). – С. 28–33.

4. **Оленин М.И.,** Бережко Б.И., Быковский Н.Г., Калиничева Н.В., Романов О.Н. и др. Хладостойкость металлургических полуфабрикатов (листов и поковок) из низкоуглеродистых экономно-легированных кремнемарганцовистых сталей // **Вопросы материаловедения.** – 2007. – № 3(51). – С. 43–49.

5. **Оленин М.И.,** Павлов В.Н., Быковский И.Г., Осипова И.С., Башаева Е.Н. и др. Влияние гомогенизации на хладостойкость высокопрочной коррозионно-стойкой стали марки 07X16H4B // **Вопросы материаловедения.** – 2009. – № 2 (58). – С. 33–37.

6. **Оленин М. И.,** Павлов В. Н., Быковский Н. Г., Осипова И. С., Башаева Е. Н. и др. Разработка режимов термической обработки материалов крепежных элементов, используемых в контейнерах для перевозки и длительного хранения отработавшего ядерного топлива // **Вопросы материаловедения.** – 2010. – № 1(61). – С. 25–30.

7. **Оленин М. И.,** Горынин В. И., Быковский Н. Г., Маркова Ю. М., Скутин В. С. Оптимизация режима термической обработки сварных соединений из стали марки 09Г2СА-А // **Вопросы материаловедения.** – 2011. – № 2(66). – С. 18–29.

8. **Оленин М. И.** Применение фазовой сверхпластичности для правки тонкостенных изделий из мартенситно-старееющих сталей // **Технология машиностроения.** – 2012. – № 10(124). – С. 8–10.

9. **Оленин М. И.,** Горынин В. И., Кондратьев С. Ю. Повышение сопротивляемости разрушению сталей перлитного класса за счет микро- и наноструктурной трансформации карбидной фазы при дополнительном отпуске // **Заготовительное производство в машиностроении.** – 2012. – № 2. – С. 42–48.

10. **Оленин М. И.,** Горынин В. И., Хлямков Н. А., Тимофеев Б. Т. Метод трансформации карбидной фазы – фактор повышения сопротивляемости хрупкому

разрушению конструкционных сталей // **Вопросы материаловедения.** – 2013. – № 1(73). – С. 7–19.

11. **Оленин М. И.,** Горынин В. И., Федосеев М. Л. Некоторые аспекты повышения хладостойкости сталей перлитного класса // **Вопросы материаловедения.** – 2013. – № 2(74). – С. 7–15.

12. **Оленин М. И.,** Горынин В. И., Кондратьев С. Ю. Повышение сопротивляемости хрупкому разрушению перлитных и мартенситных сталей при термическом воздействии на морфологию карбидной фазы // **МиТОМ.** – 2013. – № 10 – С. 22–29.

13. **Оленин М. И.,** Горынин В. И. Повышение хладостойкости низколегированных термоулучшаемых сталей за счет коагуляции карбидных фаз // **Вопросы материаловедения.** – 2014. – № 3(79). – С. 5–14.

14. **Оленин М. И.,** Горынин В. И., Тимофеев Б. Т., Павлов В. Н., Рогожкин В. В. Природа тепловой хрупкости сталей оборудования АЭС и методы ее снижения // **Вопросы материаловедения.** – 2014. – № 3(79). – С. 167–173.

15. **Olenin M. I.,** Gorynin V. I, Kondrat'ev S. Yu. Raising the resistance of pearlitic and martensitic steels to brittle fracture under thermal action on the morphology of the carbide phase // *Metal Science and Heat Treatment.* – 2014. – Vol. 55. – No. 9–10, January. – pp. 533–539.

16. **Olenin M. I.,** Gorynin V. I, Khlyamkov N. A., and Timofeev B. T. A Carbide Phase Transformation Method as a Factor of High Brittle-Fracture Resistance of Constructional // *Steels Inorganic Materials: Applied Research.* – 2014. – Vol. 6, No. 6. – pp. 545–553.

17. **Оленин М. И.,** Карзов Г. П, Быковский Н. Г., Ованесьян К. К., Калиничева Н. В. Материаловедческие аспекты освоения производства изделий атомной техники из стали марки 09Г2СА-А // **Вопросы материаловедения.** – 2014. – № 4(80). – С. 13–25.

18. **Olenin M.I.,** Gorynin V. I, Kondrat'ev S. Yu., Rogochkin V.V. A Concept of carbide design of steels with improved cold resistance // *Metal Science and Heat Treatment.* – 2015. – Vol. 58, No. 9–10. – January. – 2015. – pp. 548–554.

19. **Оленин М. И.**, Горынин В. И., Стольный В. И., Цветкова Т. С. Влияние технологических факторов на качество листовых заготовок из стали 10X15H9C3B1-III (ЭП302-III) // **Научно-технические ведомости СПб ГПУ.** – 2015. – № 1(214) . – С. 130–138.

20. **Оленин М. И.**, Горынин В. И., Коагуляция карбидных фаз в структуре стали 09Г2СА-А при отпуске сварных соединений для повышения хладостойкости // **Научно-технические ведомости СПб ГПУ.** – 2015. – № 3 (226). – <URL.<http://elibr.spbstu.ru/dl/2/8722.pdf>.

21. **Оленин М. И.**, Бережко Б. И., Горынин В. И., Стольный В. И. Повышение сопротивления хрупкому разрушению высокохромистых сталей мартенситного и мартенситно-ферритного класса за счет гомогенизирующего отжига // **Вопросы материаловедения.** – 2016. – № 3(87). – С. 7–13.

22. **Оленин М. И.**, Горынин В. И. Пути повышения хладостойкости сталей и сварных соединений: **монография** – СПб.: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 2017. – 341 с.

23. **Оленин М. И.**, Горынин В. И., Стольный В. И. Влияние гомогенизирующего отжига на сопротивление хрупкому разрушению сварного соединения стали 15X11МФБ // **МиТОМ.** – 2018. – № 1. – С. 50–54.

24. **Патент РФ № 2224043.** Сталь для крепежных элементов паросилового оборудования судовых и атомных энергетических установок /**Оленин М.И.**, Быковский Н. Г., Потапов В. В., Володин С. И., Повышев И. А. и др. Опубликовано 20.02.2004. Бюл. № 5.

25. **Патент РФ № 2259419.** Хладостойкая сталь для силовых элементов металлобетонных контейнеров атомной энергетики / **Оленин М. И.**, Быковский Н. Г., Калиничева Н. В., Мартынихина Н. И., Володин С. И. Опубликовано 27.08.2005. Бюл. № 24.

26. **Патент РФ № 2299252.** Способ термической обработки сварных соединений из низкоуглеродистых феррито-перлитных сталей / **Оленин М. И.**, Рыбин В. В., Филимонов Г. Н., Быковский Н. Г., Щербинина Н. Б. и др. Опубликовано 20.05.2007. Бюл. №14.

27. **Патент РФ № 2337976.** Способ производства листов из хладостойкой стали / **Оленин М. И.**, Карзов Г. П., Бережко Б. И., Стольный В. И., Быковский Н. Г., Романов О. Н и др. Опубликовано 10.03.2008. Бюл. № 31.

28. **Патент РФ № 2413782.** Листовая хладостойкая сталь для высоконагруженных конструкций контейнерной техники атомной и термоядерной энергетики / **Оленин М. И.**, Рыбин В. В., Карзов Г. П., Бережко Б. И., Стольный В. И. и др. Опубликовано 27.10.2009. Бюл. № 30.

29. **Патент РФ № 2373292.** Способ термической обработки полуфабрикатов из низкоуглеродистых феррито-перлитных сталей / **Оленин М. И.**, Быковский Н. Г., Бережко Б. И., Калиничева Н. В., Евдокимова Н. В. и др. Опубликовано 20.11.2009. Бюл. № 32.

30. **Патент РФ № 2388833.** Способ термической обработки высокопрочной коррозионно-стойкой стали мартенситного класса / **Оленин М. И.**, Бережко Б. И., Горынин В. И., Павлов В. Н., Быковский Н. Г., Осипова И. С. Опубликовано 10.05.2010. Бюл. № 13.

31. **Патент РФ № 2414517.** Способ термической обработки листового проката из низкоуглеродистой феррито-перлитной стали / **Оленин М. И.**, Бережко Б. И., Быковский Н. Г., Стольный В. И., Михайлов-Смольняков М. С. Опубликовано 20.03.2011. Бюл. № 8.

32. **Патент РФ № 2415183.** Способ производства поковок из низкоуглеродистых феррито-перлитных сталей / **Оленин М. И.**, Бережко Б. И., Быковский Н. Г., Романов О. Н., Сергеев Ю. В. и др. Опубликовано 10.03.2011. Бюл. № 7.

33. **Патент РФ № 2427653.** Способ производства листового проката из низкоуглеродистых феррито-перлитных сталей / **Оленин М. И.**, Бережко Б. И., Быковский Н. Г., Стольный В. И., Михайлов-Смольняков М. С. Опубликовано 27.08.2011. Бюл. № 24.

34. **Патент РФ № №2557115.** Способ термической обработки поковок из высокопрочной коррозионно-стойкой стали мартенситного класса / **Оленин М. И.**, Павлов В. Н., Башаева Е. Н., Осипова И. С., Бережко Б. И., Повышев И. А. Опубликовано 20.07.2015. Бюл. № 20.

35. **Патент РФ №2559598.** Способ восстановления изделий из низкоуглеродистых сталей после эксплуатации / **Оленин М.И.**, Рогожкин В.В., Бычков М.А., Жолобов В.А., Горынин В.И., Тимофеев Б.Т. Опубликовано 10.08.2015. Бюл. №26.

36. **Патент РФ № 2566241.** Способ термической обработки сварных соединений из низкоуглеродистых феррито-перлитных сталей/ **Оленин М.И.**, Бережко Б.И., Галяткин С.Н., Горынин В.И., Воробьева Н.Ю. и др. Опубликовано 20.10.2015г. Бюл. №29.

37. **Патент РФ № 2574944.** Способ химико-термической обработки деталей из сталей мартенситного класса / **Оленин М. И.**, Горынин В. И., Бережко Б. И., Филимонов Г. Н., Ованесьян К. К., Фадеев А. Н. Опубликовано 10.03.2016. Бюл. № 4.

38. **Патент РФ № № 2607505.** Способ термодиффузионного цинкования деталей из сталей бейнитного класса с одновременным повышением их хладостойкости / **Оленин М. И.**, Горынин В. И., Кабанов Е. Б., Бережко Б. И., Ованесьян К. К., Митрошина О. Ю. Опубликовано 10.01.2017. Бюл. №1.