

УДК 539.3

DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-3-1350-1353

СТАБИЛЬНОСТЬ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ЖАРОПРОЧНОЙ СТАЛИ 10X9K3B2MФБР В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 650 °С

© Е.С. Ткачев, А.Н. Беляков

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: tkachev_e@bsu.edu.ru

Исследована структура жаропрочной стали мартенситного класса 10X9K3B2MФБР после термической обработки (нормализация 1060 °С, 0,5 ч + отпуск 750 °С 3 ч) и после ползучести при температуре 650 °С и напряжениях 100–180 МПа. Выявлена связь между кинетикой роста дисперсных частиц и изменением дислокационной структуры стали. Проведен сравнительный анализ основных структурных параметров и длительной прочности с аналогичными данными для стали 10X9B2MФБР. Произведена оценка влияния увеличенного содержания бора и заниженного содержания азота на стабильность дислокационной структуры.

Ключевые слова: жаропрочная сталь; ползучесть; дислокационная структура; карбиды M₂₃C₆.

Стали с содержанием хрома 9–12 % являются перспективным материалом для котлов и теплопроводов угольных теплоэлектростанций [1–2]. В настоящее время ведутся интенсивные исследования, направленные на увеличение их жаропрочности. Основные механизмы разупрочнения, приводящие к снижению сопротивления ползучести в этих сталях, к данному моменту достаточно тщательно изучены [2]. К ним относят: выделение и рост фазы Лавеса (Fe₂W), сопровождающиеся уходом подавляющих диффузию элементов (W и Mo) из твердого раствора [3]; укрупнение карбидов M₂₃C₆ и частиц фаз Лавеса, обеспечивающих стабилизацию троостомартенситной структуры [4–5]; образование Z-фазы, приводящее к уменьшению объемной доли мелкодисперсных карбонитридов Nb(C,N) и V(C,N) [6]. Следует отметить, что образование фазы Лавеса нельзя оценивать только как отрицательное явление, потому что частицы этой фазы наряду с карбидами M₂₃C₆ обеспечивают стабильность дислокационной структуры. Скорость образования и роста Z-фазы находится в сильной зависимости от химического состава стали, и если в 12 % Cr сталях после ползучести при температуре 650 °С ее образование может привести к полному растворению карбонитридов за несколько тысяч часов, то в 9 % Cr сталях, таких как P91 и P92, после 100 000 часов ее образование только начинается, и большая часть карбонитридов MX все еще сохраняется [6]. Многообещающим направлением модернизации 9–12 % Cr сталей является обеспечение стабильности микроструктуры при ползучести за счет снижения скорости роста частиц вторых фаз, в особенности карбидов M₂₃C₆. Этого можно добиться, увеличив содержание бора [8]. Однако для того чтобы избежать образования нитридов бора BN, которые приводят к охрупчиванию стали, следует уменьшить содержание азота. В данной работе представлены результаты исследования структуры стали 10X9K3B2MФБР с повышенным содержанием бора и пониженным содержанием

азота, а так же проведена оценка стабильности ее дислокационной структуры в процессе ползучести.

Сталь 10X9K3B2MФБР следующего химического состава, % (масс): 0,1 C, 9,1 Cr, 2,9 Co, 1,6 W, 0,6 Mo, 0,2 V, 0,05 Nb, 0,007 N, 0,013 B, остальное – Fe, была подвержена термической обработке (ТО), включающей нормализацию при 1060 °С, 0,5 ч и отпуск при 750 °С 3 ч. Испытания на ползучесть проводили при температуре 650 °С и напряжениях от 100 до 180 МПа. Микроструктурные исследования проводились на просвечивающем микроскопе JEOL “JEM-2100”.

На рис. 1. представлена зависимость времени до разрушения при ползучести от приложенных напряжений исследуемой стали. Для сравнения так же приведены данные для стандартной стали 10X9B2MФБР (P92 по американской классификации ASME).

Видно, что модификация химического состава увеличивает время до разрушения приблизительно в 4 раза при температуре испытаний 650 °С.

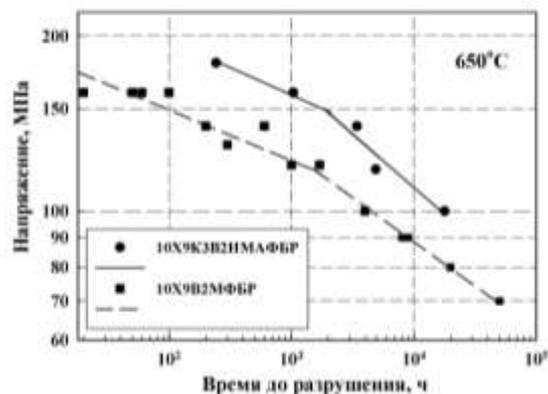


Рис. 1. Кривые длительной прочности стали 10X9K3B2MФБР и 10X9B2MФБР

Таблица 1

Структурные параметры исследуемой стали после ТО и ползучести

| Параметры | D_{sub} , нм | $d_{\text{M}_{23}\text{C}_6}$, нм | D_{MX} , нм | D_{Laves} , нм |
|------------------|--------------------------|---------------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| ТО | 300 | 70 | 45 | – |
| 180 МПа, 243 ч | 565 | 85 | 50 | 165 |
| 160 МПа, 1035 ч | 620 | 95 | 55 | 310 |
| 140 МПа, 3430 ч | 780 | 110 | 55 | 365 |
| 120 МПа, 4883 ч | 910 | 125 | 60 | 465 |
| 100 МПа, 17863 ч | 1480 | 230 | 60 | 550 |

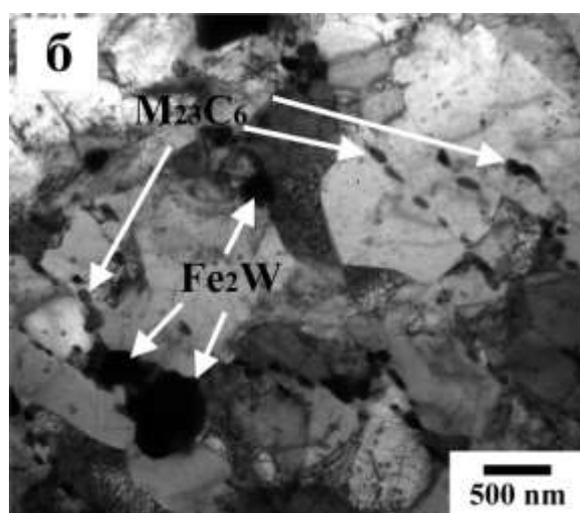
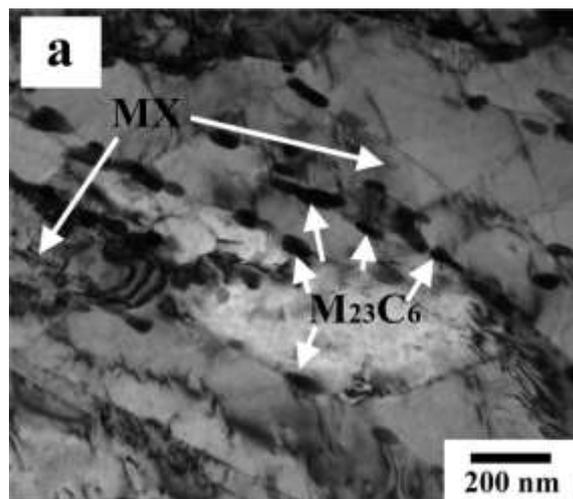


Рис. 2. Структура исследуемой стали: а) после ТО; б) после ползучести до разрушения при напряжении 100 МПа

На рис. 2 приведены фотографии с просвечивающего электронного микроскопа структуры исследуемой стали после ТО, и после ползучести до разрушения при температуре 650 °С и напряжении 100 МПа.

Время до разрушения для данного образца составило 17863 ч. Основные структурные параметры исследуемой стали после ТО и испытаний на ползучесть объединены в табл. 1.

После нормализации и отпуска формируется типичная для данного класса сталей троостомартенситная структура [1], состоящая из блоков, пакетов и реек. Было обнаружено, что внутри мартенситных реек перераспределение дислокаций приводит к образованию небольшого количества новых субграниц в процессе отпуска. Средняя ширина мартенситных реек составляет 300 нм. На рис. 1 видно, что в структуре присутствуют специальные карбиды M_{23}C_6 , со средним размером около 70 нм. Большая часть этих карбидов располагается по мало- и большесугловым границам. Внутри мартенситных реек наблюдаются карбонитриды $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ и $\text{V}(\text{C},\text{N})$. Частицы $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ имеют сферическую форму, а $\text{V}(\text{C},\text{N})$ выделяются в виде тонких пластин, при этом те и другие распределены равномерно по объему материала.

Структура в образцах после ползучести отличается большой неоднородностью, связанной с появлением крупных субзерен рис. 2б. Кроме обнаруженных после ТО карбидов M_{23}C_6 и карбонитридов MX в структуре после ползучести присутствует крупнодисперсная интерметаллидная фаза Лавеса и небольшое количество мелких частиц Z-фазы. Коагуляция приводит к укрупнению как карбидов M_{23}C_6 , так и частиц фаз Лавеса (табл. 1). Следует отметить, что скорость укрупнения карбидов M_{23}C_6 существенно меньше скорости роста частиц фаз Лавеса.

Полученные результаты позволяют заключить, что процессы динамической полигонизации, имеющие место при ползучести, приводят к трансформации речной структуры в равноосную субзеренную и последующему увеличению среднего размера субзерен (рис. 2). Известно, что скорость деформации при ползучести зависит от среднего размера субзерен в следующем соотношении [10]:

$$\dot{\epsilon} \propto D^3.$$

Принимая во внимание, что начало сравнительно быстрого укрупнения реек и/или субзерен четко коррелирует с началом стадии ускоренной ползучести [2], можно заключить, что стабильность дислокационной структуры играет ключевую роль в сопротивлении ползучести.

Размер субзерен при ползучести пропорционален размеру и объемной доле дисперсных частиц в соответствии с известным эффектом торможения Зинера [11]:

$$D = \frac{2}{3\alpha} \sum \frac{F_{v,i}}{d_i},$$

где F_v и d – это объемная доля и средний размер дисперсных частиц соответственно. Если сделать допущение, что все частицы распределены равномерно, и принять коэффициент $\alpha = 3$, то можно наблюдать близкую корреляцию между рассчитанным ($D_{\text{теор}}$) и экспериментальным ($D_{\text{эсп}}$) размером субзерен (рис. 3).

Это подтверждает предположение о том, что основным сдерживающим фактором миграции субграниц является тормозящая сила от дисперсных частиц. Анализ экспериментальных данных по структуре исследуемой стали и близкой к ней по составу стандартной стали 10Х9В2МФБР показывает, что основным различием между этими сталями является дисперсность частиц вторых фаз, в особенности разница в среднем раз-

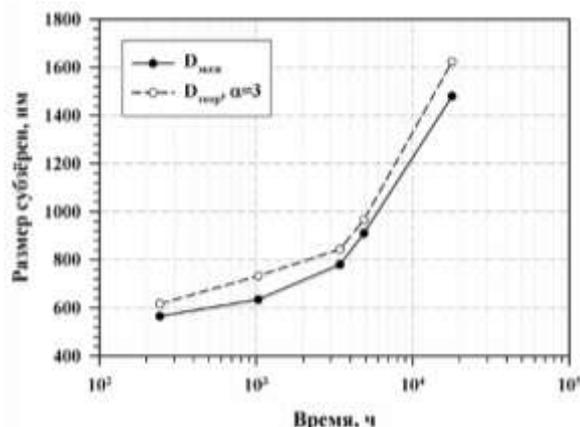


Рис. 3. Изменение среднего размера субзерен после ползучести до разрушения и размера субзерен, рассчитанного в соответствии с эффектом торможения Зиннера

мере и кинетике роста карбидов M23C6. Так, в стали 10X9V2MFBR размер карбидов после аналогичной термической обработки составил 110 нм, а после ползучести при той же температуре и напряжении 120 МПа, менее чем за 1000 ч он увеличивается до 195 нм [12]. Средний размер субзерен при этом так же увеличивается с 330 до 740 нм. Это объясняет разницу в сопротивлении ползучести стали 10X9V2MFBR по сравнению с исследованной сталью (рис. 1).

Таким образом, увеличение содержания бора и снижение содержания азота оказывает благоприятное влияние на стабильность дислокационной структуры, и как следствие, приводит к увеличению сопротивления ползучести 9 % Cr стали.

UDC 539.3

DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-3-1350-1353

ON THE STABILITY OF THE DISLOCATION SUBSTRUCTURE IN CREEP RESISTANT 10KH9K3V2MFBR STEEL DURING CREEP AT 650 °C

© E.S. Tkachev, A.N. Belyakov

Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation,
e-mail: tkachev_e@bsu.edu.ru

The microstructure of heat resistant 10Kh9K3V2MFBR steel after heat treatment (normalization 1060 °C, 0,5 h + tempering 750 °C 3 h) and after creep exposure at 650 °C were investigated. Close relationship between the coarsening of dispersed particles and the dislocation substructure was found. An analysis of creep properties and structural parameters of the studied steel and ordinary (P92) steel revealed that an increase in the boron content along with a decrease in the nitrogen content slowed down the growth rate of M23C6 carbides and, therefore, improved the creep resistance.

Key words: heat-resistant steel; creep; dislocation substructure; M23C6 carbides.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кайбышев П.О., Скоробогатых В.Н., Щенкова И.А.* Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства // *Физика металлов и металловедение*. 2010. Т. 109. № 2. С. 200-215.
2. *Abe F., Kern T.U., Viswanathan R.* Creep-resistant steels. Cambridge, 2008.
3. *Fedoseeva A., Dudova N., Kaibyshev R.* Creep strength breakdown and microstructure evolution in a 3 % Co modified P92 steel // *Materials Science and Engineering: A*. 2016. V. 654. P. 1-12.
4. *Armaki H.G. et al.* Creep behavior and degradation of subgrain structures pinned by nanoscale precipitates in strength-enhanced 5 to 12 pct Cr ferritic steels // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011. V. 42. № 10. P. 3084-3094.
5. *Fedorova I., Belyakov A., Kozlov P., Skorobogatykh V., Shenkova I., Kaibyshev R.* Laves-phase precipitates in a low-carbon 9 % Cr martensitic steel during aging and creep at 923 K // *Materials Science and Engineering: A*. 2014. V. 615. P. 153-163.
6. *Danielsen H.K., Hald J.* A thermodynamic model of the Z-phase Cr (V, Nb) N // *Calphad*. 2007. V. 31. № 4. P. 505-514.
7. *Danielsen H.K., Hald J.* Influence of Z-phase on long-term creep stability of martensitic 9 to 12 % Cr steels // *VGB powertech*. 2009. V. 89. № 5. P. 68-73.
8. *Liu F. et al.* Effect of Boron on Carbide Coarsening at 873 K (600 °C) in 9 to 12 pct Chromium Steels // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2012. V. 43. № 11. P. 4053-4062.
9. *Abe F.* Effect of quenching, tempering, and cold rolling on creep deformation behavior of a tempered martensitic 9Cr-1W steel // *Metallurgical and materials transactions A*. 2003. V. 34. № 4. P. 913-925.
10. *Sherby O.D., Klundt R.H., Miller A.K.* Flow stress, subgrain size, and subgrain stability at elevated temperature // *Metallurgical Transactions A*. 1977. V. 8. № 6. P. 843-850.
11. *Manohar P.A., Ferry M., Chandra T.* Five Decades of the Zener Equation // *ISIJ international*. 1998. V. 38. № 9. P. 913-924.
12. *Dudko V.A., Fedoseeva A.E., Belyakov A.N., Kaibyshev R.O.* Influence of the carbon content on the phase composition and mechanical properties of P92-type steel // *The Physics of Metals and Metallography*. 2015. V. 116. № 11. P. 1165-1174.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00173).

Поступила в редакцию 10 апреля 2016 г.

REFERENCES

1. Kajbyshev R.O., Skorobogatyh V.N., Shhenkova I.A. Novye stali martensitnogo klassa dlja teplovoj jenergetiki. Zharoprochnye svoystva. *Fizika metallov i metallovedenie – The Physics of Metals and Metallography*, 2010, vol. 109, no. 2, pp. 200-215.
2. Abe F., Kern T.U., Viswanathan R. *Creep-resistant steels*. Cambridge, 2008.
3. Fedoseeva A., Dudova N., Kaibyshev R. Creep strength breakdown and microstructure evolution in a 3 % Co modified P92 steel. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, vol. 654, pp. 1-12.
4. Armaki H.G. et al. Creep behavior and degradation of subgrain structures pinned by nanoscale precipitates in strength-enhanced 5 to 12 pct Cr ferritic steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011, vol. 42, no. 10, pp. 3084-3094.
5. Fedorova I., Belyakov A., Kozlov P., Skorobogatykh V., Shhenkova I., Kaibyshev R. Laves-phase precipitates in a low-carbon 9 % Cr martensitic steel during aging and creep at 923 K. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, vol. 615, pp. 153-163.
6. Danielsen H.K., Hald J. A thermodynamic model of the Z-phase Cr (V, Nb) N. *Calphad*, 2007, vol. 31, no. 4, pp. 505-514.
7. Danielsen H.K., Hald J. Influence of Z-phase on long-term creep stability of martensitic 9 to 12 % Cr steels. *VGB powertech*, 2009, vol. 89, no. 5, pp. 68-73.
8. Liu F. et al. Effect of Boron on Carbide Coarsening at 873 K (600° C) in 9 to 12 pct Chromium Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, vol. 43, no. 11, pp. 4053-4062.
9. Abe F. Effect of quenching, tempering, and cold rolling on creep deformation behavior of a tempered martensitic 9Cr-1W steel. *Metallurgical and materials transactions A*, 2003, vol. 34, no. 4, pp. 913-925.
10. Sherby O.D., Klundt R.H., Miller A.K. Flow stress, subgrain size, and subgrain stability at elevated temperature. *Metallurgical Transactions A*, 1977, vol. 8, no. 6, pp. 843-850.
11. Manohar P.A., Ferry M., Chandra T. Five Decades of the Zener Equation. *ISIJ international*, 1998, vol. 38, no. 9, pp. 913-924.
12. Dudko V.A., Fedoseeva A.E., Belyakov A.N., Kaibyshev R.O. Influence of the carbon content on the phase composition and mechanical properties of P92-type steel. *The Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, no. 11, pp. 1165-1174.

GRATITUDE: The research is carried out by the expense of grant of Russian Scientific Fund (project no. 14-29-00173).

Received 10 April 2016

Ткачев Евгений Сергеевич, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, аспирант, инженер лаборатории механических свойств жаропрочных и наноструктурных материалов, e-mail: Tkachev_e@bsu.edu.ru

Tkachev Evgeniy Sergeevich, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, Post-graduate Student, Engineer of Mechanical Properties of Nanoscale Materials and Superalloys Laboratory, e-mail: Tkachev_e@bsu.edu.ru

Беляков Андрей Николаевич, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, доктор физико-математических наук, доцент кафедры материаловедения и нанотехнологий, e-mail: belyakov@bsu.edu.ru

Belyakov Andrey Nikolaevich, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, Doctor of Physics and Mathematics, Associate Professor of Materials Science and Nanotechnology Department, e-mail: belyakov@bsu.edu.ru