



УДК 620.18:669.14.018.44:621.172.251.2

СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЖАРОПРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛЕЙ 10X9K3B2MФБР И 02X9K3B2MФБР

П.А. Козлов, В.Н. Скоробогатых, И.А. Щенкова

Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения,
ул. Шарикоподшипниковская, 4, Москва, 115088, Россия, e-mail: in_material@mail.ru

Аннотация. В работе исследована структура, механические свойства и жаропрочные характеристики 9% хромистых сталей типа Т/Р92 дополнительно легированных 3% кобальта в зависимости от содержания углерода. Проведена оценка влияния кобальта на структуру и жаропрочные свойства стали. Дополнительное введение 3% кобальта в сталь 10X9B2MФБР способствует уменьшению размеров карбидных фаз и повышению их степени дисперсности, что приводит к закономерному повышению предела длительной прочности. Последующее снижение содержания углерода с 0.1% до 0.014% способствует уменьшению объемной доли карбидов типа $M_{23}C_6$ и повышению степени дисперсности карбонитридов типа МХ. Различия в химическом составе и микроструктуре сталей 10X9K3B2MФБР и 02X9K3B2MФБР не привели к существенному изменению твердости и механических свойств металла.

Ключевые слова: высокохромистые жаропрочные стали, карбиды, ползучесть.

Введение

Жаропрочные стали мартенситного и феррито-мартенситного классов с содержанием хрома от 9% до 12% нашли широкое применение в качестве конструкционных материалов элементов энергетического оборудования с параметрами пара до 620°C [1-4]. Микроструктура этих сталей после термической обработки (нормализации с последующим высокотемпературным отпуском) представляет собой структуру отпущенного мартенсита с выделениями наноразмерных вторичных фаз.

В результате более чем 30 лет исследований и разработок отечественных и зарубежных металлургов были разработаны и освоены в промышленном производстве такие хромистые стали как Т/Р91, Т/Р92, Е911 (Европа, Япония, США) [1], 10X9MФБ, 10X9B2MФБР и 12X10B1MФБР (Россия) [5], предназначенные для паропроводов с рабочей температурой пара от 580°C до 620°C и давлением пара от 25 до 30 МПа. В структуре мартенсита этих сталей после термической обработки присутствуют карбиды типа $M_{23}C_6$, расположенные по границам исходных аустенитных зерен, пакетов мартенсита, блоков и наноразмерные дисперсные гомогенно распределенные в мартенситной матрице частицы МХ [6]. В процессе ползучести рост частиц вторичных фаз способствует трансформации мартенситной структуры в субзеренную, тем самым снижая сопротивление ползучести этих сталей [7, 8].



Одним из подходов к повышению сопротивления ползучести является введение в сталь кобальта и снижение содержания углерода до уровня, при котором основной вклад в дисперсионное упрочнение вносится карбонитридами МХ, которые менее склонны к коагуляции, чем карбиды типа $M_{23}C_6$ [6]. В результате применения такого подхода в ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» были разработаны сталь 10Х9К3В2МФБР с содержанием углерода 0.1% и сталь 02Х9К3В2МФБР с пониженным содержанием углерода, содержащие 3% кобальта, которые представляют собой модификацию стали 10Х9В2МФБР – российского аналога стали Т/Р 92.

Целью настоящей работы является исследование влияния кобальта и снижения углерода на структуру и механические свойства сталей 10Х9К3В2МФБР и 02Х9К3В2МФБР.

§1. Методика проведения исследований

Исследовались опытные плавки сталей 10Х9К3В2МФБР (0,1%С; 9,36%Cr; 2,93%Со; 1,85%W; 0,45%Мо; 0,2%V; 0,05%Nb; 0,048%N; 0,005%B; остальное - Fe) и 02Х9К3В2МФБР (0,014%С; 8,99%Cr; 2,98%Со; 2,1%W; 0,47%Мо; 0,25%V; 0,07%Nb; 0,063%N; 0,01%B; остальное - Fe). Опытные образцы металла экспериментальных сталей были выплавлены и изготовлены в ОАО НПО «ЦНИИТМАШ». Образцы подвергались термической обработке, состоящей из нормализации с температуры $(1050 \pm 10)^\circ\text{C}$ и отпуска в течении 3 часов при температуре $(750 \pm 10)^\circ\text{C}$. Испытания на ползучесть проводили на цилиндрических образцах диаметром 10 мм с длиной рабочей части 100 мм при температурах 600°, 650°, 670° и 700°С и напряжениях 196, 176.4, 156.8, 137.2 и 117.6 Н/мм², с последующим пересчетом времени до разрушения при температуре 650°С с использованием параметрической зависимости Ларсена-Миллера.

Структурные исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 600F, оснащенного анализатором дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD), и просвечивающего электронного микроскопа Jeol «JEM-2100» с приставкой для энергодисперсионного анализа.

Ориентационные карты по данным EBSD анализа построены с учетом угловых разориентировок свыше 2°. Фольги были получены методом струйной электро-химической полировки с использованием в качестве электролита 10%-ого раствора хлорной кислоты в уксусной с использованием установки для струйной полировки Struers Tenupol-5. Размер и химический состав карбонитридов типа МХ и карбидов типа $M_{23}C_6$ определяли с использованием угольных реплик при исследовании на ПЭМ. Природу фаз устанавливали по результатам совместного анализа дифракционных картин от них и результатов энергодисперсионного анализа.

Размер субзерен рассчитывали методом случайных секущих. Плотность дислокаций внутри реек мартенсита и субзерен определяли по количеству точек выхода отдельных дислокаций на поверхность фольги.

Моделирование фазового состава стали проводили методами вычислительной термодинамики в программе Thermo-Calc с использованием базы данных TCFe6.



Таблица 1

Фазовый состав (объемная доля, %) сталей 10Х9В2МФБР,
10Х9К3В2МФБР и 02Х9К3В2МФБР при 750°С

	M ₂₃ C ₆	МХ	Фаза Лавеса
10Х9В2МФБР	1,93	0,34	0
10Х9К3В2МФБР	1,95	0,34	0,11
02Х9К3В2МФБР	0,24	0,41	0,48

§2. Результаты исследования и их обсуждение

Структура сталей 10Х9К3В2МФБР и 02Х9К3В2МФБР после термической обработки представляет собой отпущенный мартенсит и приведена на рис. 1. Средний размер исходного аустенитного зерна (ИАЗ) в этих сталях составил 10 мкм при содержании углерода 0,1% и 16 мкм при содержании углерода 0,014%, что меньше размера ИАЗ (20 мкм) в стали 10Х9В2МФБР-Ш [8]. По данным EBSD анализа границы пакетов, как правило, являются большеугловыми. Внутри пакетов мартенсита можно различить отдельные блоки, которые разделены малоугловыми границами, в большинстве случаев - менее 5°, в результате чего, доля малоугловых границ для стали 10Х9К3В2МФБР составляет 52%, а для стали 02Х9К3В2МФБР – 68%. Поперечный размер реек пакетного мартенсита после отпуска равен 336 нм для стали 10Х9К3В2МФБР и 385 нм – для стали 02Х9К3В2МФБР, плотность решеточных дислокаций, расположенных внутри мартенситных реек $2,6 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ и $1,4 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$, соответственно.

В процессе отпуска в стали 10Х9К3В2МФБР по границам блоков и первичных аустенитных зерен происходит выделение вторичных фаз, преимущественно M₂₃C₆, средний размер которых составляет от 50 – 100 нм. Внутри реек наблюдается гомогенно распределенные карбонитриды типа МХ, размерами от 5 до 40 нм.

Снижение содержания углерода в стали с 0,1% до 0,014% приводит к существенно уменьшению объемной доли карбидов M₂₃C₆ при сохранении их размеров на том же уровне и повышению степени дисперсности карбонитридов типа МХ, что хорошо согласуется с данными расчетов фазового состава в программе Thermo-calc (табл. 1). Характеристики микроструктуры сталей 10Х9К3В2МФБР, 02Х9К3В2МФБР и для сравнения с данными для стали 10Х9В2МФБР из работ [8, 9], представлены в табл. 2.

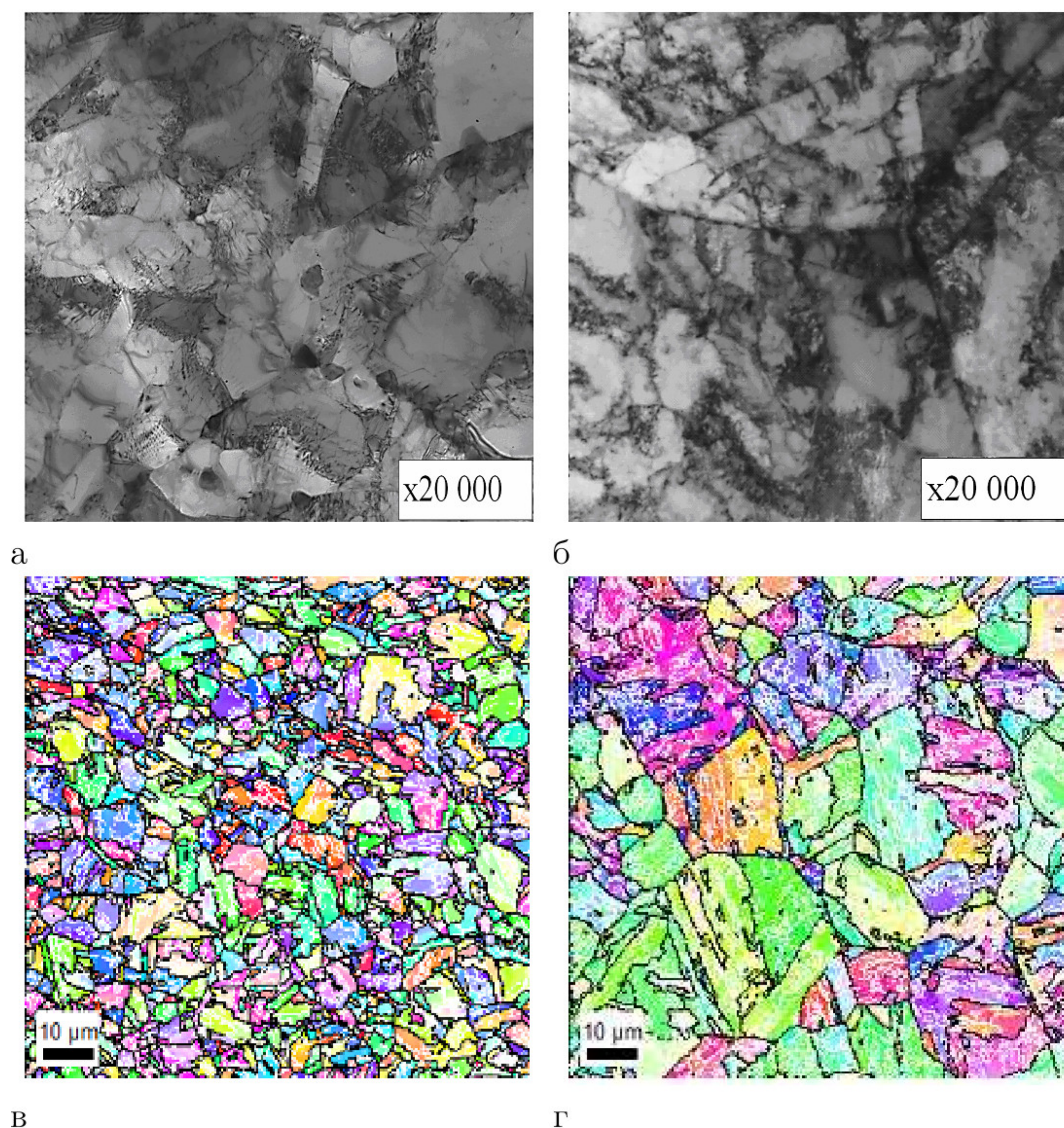


Рис. 1. Микроструктура и карты разориентировок сталей 10X9K3V2MФБР(а, в) и 02X9K3V2MФБР(б, г).

Таблица 2

Характеристики микроструктуры

	Размер ИАЗ, мкм	Поперечный размер рек, нм	Плотность дислокаций, $\times 10^{14} \text{ м}^{-2}$	Размер M_{23}C_6 , нм	Размер МХ, нм
10X9K3V2MФБР	10	336	2,6	50-100	5-40
02X9K3V2MФБР	16	385	1,4	50-90	5-30
10X9V2MФБР-Ш [8, 9]	20	330	6,2	100-250	5-60

Как видно из приведенных данных, введение 3% кобальта в сталь 10X9V2MФБР из-за мельчанию структуры: размеров ИАЗ и получению дисперсных вторичных фаз (табл. 2).



Несмотря на то, что согласно данным термодинамических расчетов в программе ThermoCalc (табл. 1) и некоторым литературным данным [10], введение кобальта способствует образованию фаз Лавеса, в данной работе в исходном состоянии, то есть после термической обработки фаз Лавеса не обнаружено. Причиной такого расхождения может являться допущение, принятое при расчетах, что сталь находится в термодинамически равновесном состоянии, в то время как мартенситных сталях, для обнаружения выделений фазы Лавеса требуются значительные временные выдержки.

Снижение углерода в стали 10X9K3B2MФБР с 0,1% до 0,014% способствует уменьшению в структуре доли карбидов типа $M_{23}C_6$ и переходу к карбонитриднему упрочнению частицами MX. Следует отметить, что снижение содержания углерода в стали в 7 раз не приводит к образованию в структуре δ -феррита, наблюдаемого для модифицированной стали T/P92 в работе [9], это объясняется положительным влиянием кобальта, являющегося γ -стабилизатором, препятствующим образованию δ -феррита в структуре стали.

Следует отметить, что различие в химическом составе и микроструктуре сталей 10X9K3B2MФБР и 02X9K3B2MФБР не привели к существенному изменению твердости и механических свойств металла. Твердость, предел текучести и предел прочности после термической обработки в обеих сталях практически одинаковы (табл. 3).

В то же время уменьшение содержания углерода и введение кобальта значительно влияет на сопротивление ползучести при 650°C.

Таблица 3

Механические свойства сталей 10X9K3B2MФБР и 02X9K3B2MФБР

	Температура испытаний	σ_b , Н/мм ²	$\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	δ_5 , %	Ψ , %	Hv
10X9K3B2MФБР	20°C	701-713	530-550	19,8-20,3	70,0-73,0	251
10X9K3B2MФБР	650°C	282-310	259-292	22,0-23,5	88,0-89,0	-
02X9K3B2MФБР	20°C	666-671	564-567	18,0-19,0	70,0-70,0	253
02X9K3B2MФБР	650°C	327-363	307-355	14,0-15,0	82,0 – 83,0	-

На рис. 2 представлена зависимость времени до разрушения при ползучести от приложенных напряжений, полученная экспериментально для лабораторных плавок сталей 10X9K3B2MФБР и 02X9K3B2MФБР; для сравнения также приведены справочные данные для стали T/P 92[11] – зарубежного аналога стали 10X9B2MФБР-Ш [4].

Видно, что введение 3% кобальта в сталь 10X9B2MФБР-Шувеличивает предел длительной прочности за 10^4 часов при 650°C стали с кобальтом примерно на 43%, а стали с содержанием углерода 0,014% – на 56% в сравнении со сталью T/P92.

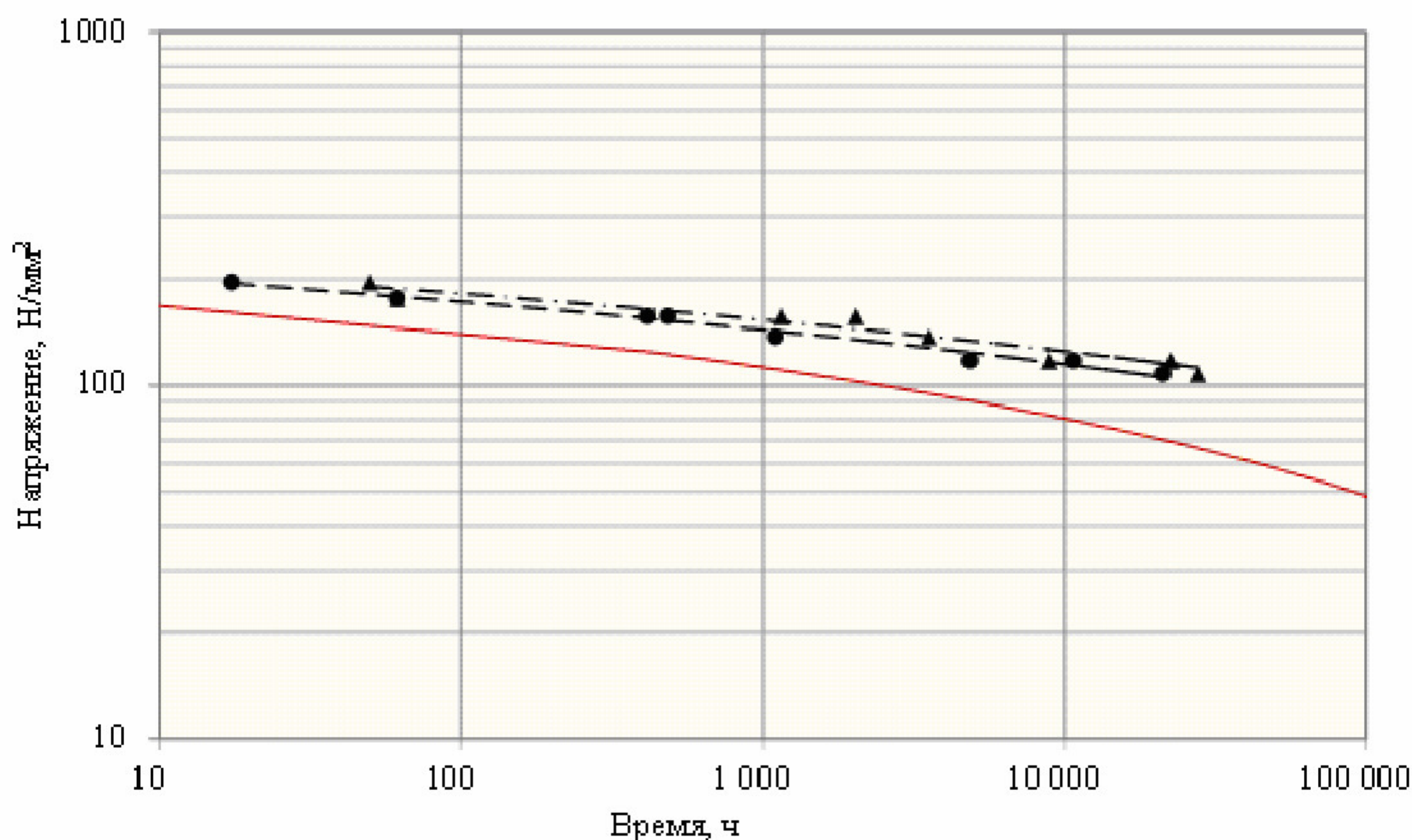


Рис. 2. Кривые длительной прочности, для сталей Т/Р 92, 10Х9К3В2МФБР и 02Х9К3В2МФБР при температуре 650°С:

- – сталь 10Х9К3В2МФБР (лабораторная плавка),
- ▲ – сталь 02Х9К3В2МФБР (лабораторная плавка),
- – нормативная кривая длительной прочности для стали Т/Р 92[11].

Выводы

Содержание кобальта в стали 10Х9К3В2МФБР в количестве 3% приводит к повышению степени дисперсности карбидных фаз и как следствие существенному повышению уровня длительной прочности при 650°С: предел длительной прочности за 10 000 часов составил 115 Н/мм², что на 43% выше аналогичного значения для стали Т/Р92 (56 Н/мм²). Последующее снижение углерода с 0.1% до 0.014% способствует уменьшению в структуре доли карбидов типа М₂₃С₆ и переходу к карбонитриднему упрочнению частицами МХ, что объясняет 9% прирост жаропрочности в стали 02Х9К3В2МФБР по сравнению с сталью 10Х9К3В2МФБР. Предел длительной прочности за 10 000 часов составил 125 Н/мм², что на 56% выше аналогичного значения для стали Т/Р92.

Исследование выполнено в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы (Госконтракт № 14.740.12.0865 по обобщенной теме «Исследование новых конструкционных и функциональных материалов и технологий их обработки») на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».



Литература

1. Viswanathan R., Bakker W.T. Materials for Boilers in Ultra Supercritical Power Plants. 2000. – P.1-22.
2. Klueh R.L. Elevated-temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors // OAK ridge national laboratory, 2004. – P.1-66.
3. Kaybyshev R., Skorobogatykh V., Shchenkova I. New martensitic steels for fossil power plant: Creep resistance // Phys. Metals Metallogr. – 2010. – 109(2). – P.186-200.
4. Дуб А.В., Скоробогатых В.Н., Щенкова И.А. Новые жаропрочные хромистые стали для перспективных объектов тепловой энергетики // Теплоэнергетика. – 2008. – 7. – P.47-53.
5. Дуб В.С., и др. Новые стали и технологии их выплавки для энергетических установок суперсверхкритических параметров // Тяжелое машиностроение. – 2009. – 12. – P.13-15.
6. Abe F. Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants // Science and Technology of Advanced Materials. – 2008. – 9(1). – P.013002.
7. Panait C.G., et al. Evolution of dislocation density, size of subgrains and MX-type precipitates in a P91 steel during creep and during thermal ageing at 600°C for more than 100,000h // Materials Science and Engineering: A. – 2010. – 527(16-17). – P.4062-4069.
8. Дудко В.А., et al. Структурные изменения в жаропрочной стали 10X9B2MФБР в процессе ползучести при 650°C // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2010. – 3(657). – P.26-33.
9. Dudko V., et al. Effect of MX particles and δ -ferrite on mechanical properties and creep behavior of P92-type steel, 2011. – P.1-4.
10. Ланская К.А. Высокохромистые жаропрочные стали / К.А. Ланская. – Москва: Металлургия, 1976.
11. ECCS, ECCS DataSheet. 2005: p. 1-150.



MICROSTRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES AND CREEP BEHAVIOR OF 10KH9K3B2MFBR И KH9K3B2MFBR

P.A. Kozlov, V.N. Skorobogatykh, I.A. Schenkova

Government scientific center of Russian Federation Public Joint-Stock Company

”Research-and-Production Alliance”,

Sharikipodshipnikovskaya St., 4, Moscow, 115088, Russia, e-mail: in_material@mail.ru

Abstract. In present work was studied microstructure, mechanical properties and creep resistance of T/P92-steels with addition of 3% cobalt. The influence of cobalt was assessed on structure and long-term strength limit. Addition of 3% cobalt in T/P92 steel helps to reduce size of M₂₃C₆, to increase their dispersion and long-term strength limit. Decrease the carbon content from 0.1% to 0.014% reduce a volume fraction of M₂₃C₆ and increase amount of MX. Almost the same level of mechanical properties was recorded by hardness measurements and tensile tests for the both steels.

Keywords: high-chromium martensitic steel, carbides, creep.