

ПРИРОДА ДЕГРАДАЦИИ СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОЛЗУЧЕСТИ 10%CR МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ, ДОПОЛНИТЕЛЬНО ЛЕГИРОВАННОЙ КОБАЛЬТОМ, ВОЛЬФРАМОМ, МЕДЬЮ И РЕНИЕМ

А. Э. Федосеева

Белгородский государственный национальный исследовательский университет
308015 Белгород, ул. Победы, 85, Россия
fedoseeva@bsu.edu.ru

Аннотация. Были исследованы структурные изменения в процессе ползучести 10%Cr мартенситной стали, дополнительно легированной кобальтом, вольфрамом, медью и рением, с целью установить причину снижения сопротивления ползучести на длительных ресурсах. Было обнаружено, что причиной деградации сопротивления ползучести 10% Cr стали, стало существенное укрупнение частиц фазы Лавеса, заключающееся в появлении крупных частиц с размерами более 250 нм по высокоугловым границам исходных аустенитных зерен и практически полным исчезновением мелких частиц фазы Лавеса с размерами менее 50 нм по малоугловым границам мартенситных реек.

Ключевые слова: Жаропрочная сталь мартенситного класса, термическая обработка, ползучесть, микроструктура, частицы вторичных фаз, реечная структура

Введение

Современное развитие энергетического машиностроения направлено на увеличение коэффициента полезного действия до 45% энергоблоков тепловых электростанций, работающих на угле, за счет повышения температуры сгорания [1-3]. В качестве материалов для изготовления котлов, труб паропроводов и роторов турбин за рубежом актуальными являются 9% Cr мартенситные стали, поскольку являются более стабильными материалами с точки зрения эволюции микроструктуры [2, 3]. Высокое сопротивление ползучести высокохромистых сталей мартенситного класса обусловлено сохранением структуры троостита [2]. Структура троостита отпуска представляет собой строгую иерархию структурных элементов: исходные аустенитные зерна, формирующиеся в процессе аустенитизации, делятся на пакеты, которые делятся на блоки, которые, в свою очередь, состоят из мартенситных реек. В процессе отпуска происходит выделение карбидов $Cr_{23}C_6$ по границам исходных аустенитных зерен, пакетов, блоков и реек, а также нанодисперсных карбонитридов MX, где M означает металл, а X – углерод, азот или их комбинацию, равномерно распределенных по матрице [2]. Для

мартенситных сталей с 9-12% хрома было обнаружено, что основным препятствием для повышения температуры их эксплуатации является высокотемпературная ползучесть, что проявляется в появлении перелома на кривой длительной прочности [1,2]. Этот переход затрудняет прогнозирование предела длительной прочности при долговременной ползучести по результатам испытаний в режимах кратковременной ползучести. Целью настоящей работы является определение причины снижения сопротивления ползучести 0,1% С–10% Cr–3% Со–2% W–0,8%Cu–0,2% Re стали при 650°C.

Материалы и методики

В работе была исследована 10% Cr–3% Со–2% W–0,8% Cu–0,2% Re сталь следующего химического состава (в вес.%): Fe_{осн.}–0,11C–0,03Si–0,14Mn–9,85Cr–3,2Со–0,13Mo–2,86W–0,23V–0,07Nb–0,03Ni–0,008B–0,002N–0,22Cu–0,17Re. Термическая обработка исследуемой стали включала в себя нормализацию с температуры 1050°C с выдержкой в течение 1 часа, охлаждение на воздухе, и последующим отпуском при 770°C в течение 3 часов, охлаждение на воздухе. Испытания на ползучесть до разрушения при температуре 650°C и приложенных напряжениях от 200 до 120 МПа были проведены на плоских образцах с поперечным сечением 7×3 мм² и длиной рабочей части 25 мм с использованием машины рычажного типа АТС2330 в соответствии с ГОСТ 3248-81. Микроструктурные исследования были проведены с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM JEOL-2100, оснащенного приставкой для энергодисперсионного анализа, и растрового электронного микроскопа Quanta 600 3D. Равновесная объемная доля частиц вторых фаз была определена с помощью программного обеспечения Thermo-Calc.

Результаты исследований и их обсуждение

На рисунке 1 приведена исходная структура исследуемой стали после термической обработки. Методом ПЭМ было выявлено, что в исследуемой стали формируется речная структура троостита отпуска со средним поперечным размером мартенситных реек 370±30 нм. Высокая плотность дислокаций $2,1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$, определенная по количеству точек выхода на верхнюю и нижнюю поверхности фольги методом ПЭМ, была обнаружена внутри речного пространства.

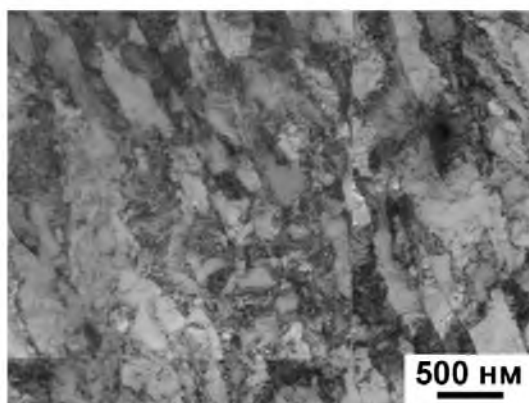


Рисунок 1. ПЭМ изображение реечной структуры троостита отпуска исследуемой стали после термической обработки

Границы реечной структуры были декорированы частицами карбидов $M_{23}C_6$ со средним размером 70 ± 7 нм (рис. 1). Эти частицы обогащены Cr, Fe и W, и их средний химический состав составляет (в вес.%) 40-43% Cr-17-18% Fe-0.2-0.5% Mo-40-41% W. Плотность частиц $M_{23}C_6$ по большеугловым границам исходных аустенитных зерен и малоугловым границам мартенситных реек, оцененная по изображениям ПЭМ, составляет 5,14 и 2,57 $\mu\text{м}^{-1}$ соответственно. Отметим, что по малоугловым границам мартенситных реек выделяется большая доля мелких частиц с размером до 20 нм, которые практически отсутствуют на большеугловых границах. Напротив, на большеугловых границах присутствуют очень крупные частицы с размером более 300 нм, в то время как на малоугловых границах такие частицы отсутствуют. В целом, можно выделить, что доля частиц с размером от 50 до 70 нм составляет около 30%. Также на малоугловых границах мартенситных реек были обнаружены частицы карбидов M_6C круглой формы со средним размером 40 ± 4 нм. Средний химический состав таких частиц составляет (в вес.%) 22%Cr-6-10%Fe-68-72W. Внутри мартенситных реек наблюдаются равномерно распределенные частицы NbX округлой формы. Средний размер частиц NbX составляет 29 ± 4 нм. Объемная доля двух последних фаз мала в исследуемой стали.

На рисунке 2 представлены зависимости приложенных напряжений от времени до разрушения и минимальной скорости ползучести от приложенных напряжений для испытаний на длительную прочность при 650°C для исследуемой стали.

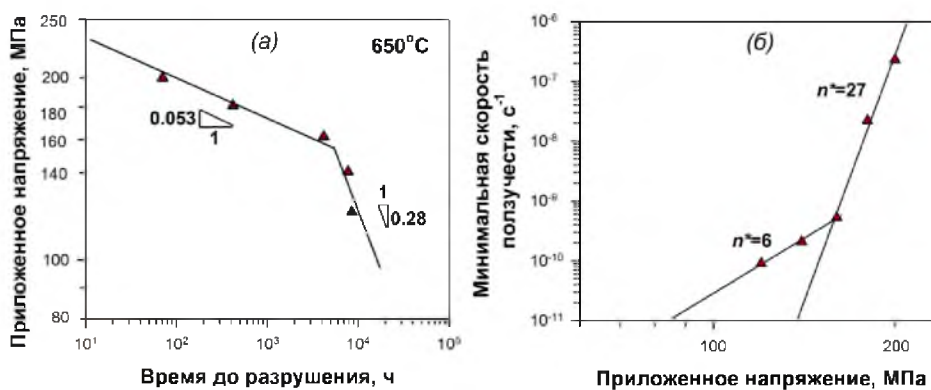


Рисунок 2. Зависимость приложенного напряжения от времени до разрушения (а) и зависимость минимальной скорости ползучести от приложенного напряжения (б) для исследуемой стали при температуре испытания 650°C.

Из рис. 2а видно, что при высоких приложенных напряжениях исследуемая сталь демонстрирует существенные показатели во времени до разрушения. При приложенном напряжении 160 МПа время до разрушения этой стали составило более 4000 часов, что является уникально высоким значением для 9-10% Cr сталей с низким содержанием азота и высоким содержанием бора [4]. Наклон кривой длительной прочности для исследуемой стали в области высоких приложенных напряжений составляет 0,053 МПа/ч (рис. 2а). Отметим, что исследуемая сталь имеет перелом на кривой длительной прочности после 4000 часов испытаний, что приводит к увеличению наклона кривой длительной прочности до 0,28 МПа/ч (рис. 2а). Более того, снижение сопротивления ползучести на кривой зависимости приложенного напряжения от времени до разрушения (рис. 2а) коррелирует с переломом на кривой зависимости минимальной скорости ползучести от приложенных напряжений (рис. 2б), что свидетельствует о единой причине, вызывающей оба перелома.

Зависимость между минимальной скоростью ползучести и приложенными напряжениями является линейной (рис. 2б). Экспериментальные данные подчиняются степенному закону ползучести во всем интервале приложенных напряжений в форме [2]:

$$\dot{\epsilon}_{min} = A \times \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

где $\dot{\epsilon}_{min}$ – минимальная скорость ползучести, σ – приложенное напряжение, Q – энергия активации для пластической деформации, R – газовая постоянная, T – температура, A – константа, n – показатель степени.

По графику минимальной скорости ползучести от приложенного напряжения определяем показатель степени в вышеуказанном уравнении для исследуемой стали. Видно, что кривая на рис. 2б для исследуемой стали имеет перелом при приложенном напряжении 160 МПа. Кривая на рис. 2а обеспечивает наилучшее линейное соответствие для показателя степени в уравнении пластической деформации $n = 27$ при приложенных напряжениях в интервале 200-160 МПа и $n = 6$ при приложенных напряжениях в интервале 160-120 МПа с коэффициентом корреляции 0,98. Это свидетельствует о том, что установившаяся стадия исследуемой стали контролируется различными процессами для регионов ползучести с минимальными скоростями от 10^{-6} до 10^{-10} и 10^{-10} до 10^{-11} с⁻¹, происходит изменение в механизме деформации при уменьшении приложенных напряжений ниже 160 МПа.

Анализ структуры после ползучести, проведенный с использованием ПЭМ фольг и углеродных реплик, а также Z-контраста (СЭМ), выявил, что существенное увеличение размеров рек, образование крупных субзерен и снижение плотности дислокаций для исследуемой стали в области равномерной деформации наблюдается при приложенных напряжениях ниже 160 МПа (рис. 3), что коррелирует с появлением перелома на кривой длительной прочности (рис. 2а). Так, ширина мартенситных рек возрастает с 300 нм в области высоких приложенных напряжений до около 1 мкм в области низких приложенных напряжений (рис. 3). Плотность дислокаций снижается с $(3 \pm 1) \times 10^{14}$ м⁻² в области высоких приложенных напряжений до $(0,6 \pm 0,2)$ мкм в области низких приложенных напряжений. Карбиды $M_{23}C_6$ и карбонитриды NbX незначительно укрупняются.

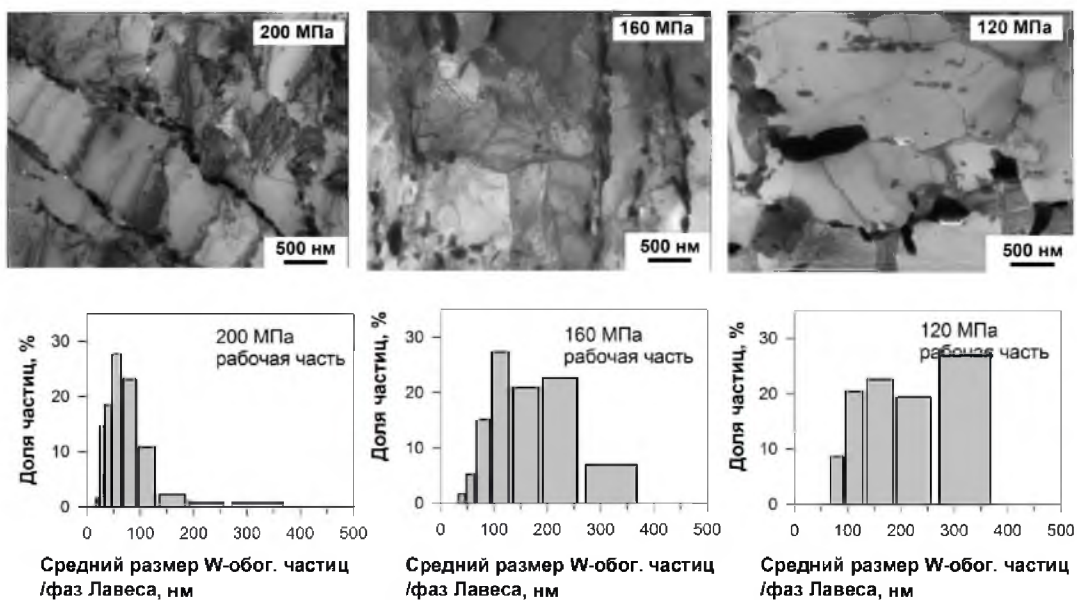


Рисунок 3. ПЭМ изображения структурных изменений исследуемой стали в процессе ползучести при 650°C совместно с размерными распределениями частиц фазы Лавеса при соответствующих условиях.

В исследуемой стали в процессе ползучести происходит выделение частиц фазы Лавеса, обогащенных вольфрамом, по высокоугловым границам ИАЗ, блоков и пакетов, а также на малоугловых границах мартенситных реек. В исследуемой стали для частиц фазы Лавеса в области равномерного удлинения характерно существенное увеличение среднего размера с уменьшением приложенных напряжений (рис. 3). С уменьшением приложенного напряжения до 160 МПа размерные распределения фазы Лавеса становятся существенно шире, характерно появление крупных частиц с размерами более 100 нм (рис. 3). В исследуемой стали дальнейшее снижение приложенных напряжений ведет к полному исчезновению частиц с размерами менее 75 нм, в то время как доля крупных частиц с размерами более 250 нм увеличивается от 5% до 25% (рис. 3). Таким образом, в исследуемой стали существенное укрупнение частиц фазы Лавеса с появлением высокой доли крупных частиц с размерами более 250 нм и практически полным растворением мелких частиц с размерами менее 50 нм вызывает рост субзерен до размеров около 1 мкм, что, в свою очередь, определяет появление перелома на кривой длительной прочности.

Результаты микроструктурных исследований и механических свойств получены за счет средств гранта РФФ № 19-73-10089. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Технологии и материалы НИУ «БелГУ».

Литература

1. T. U. Kern, M. Staubli and B. Scarlin The European efforts in material development for 650C USC power plants – COST522, ISIJ Int. 42 (2002) 1515-1519.
2. F. Abe, T.-U. Kern, R. Viswanathan, Creep-resistant steels, Woodhead Publishing, Cambridge (2008) p. 800.
3. H.K.D.H. Bladesha, Design of ferritic creep-resistant steels, ISIJ International 41 (2001) 626-640.
4. A. Fedoseeva, I. Nikitin, E. Tkachev, R. Mishnev, N. Dudova, R. Kaibyshev, Effect of alloying on the nucleation and growth of Laves phase in the 9–10%Cr-3%Co martensitic steels during creep, Metals 2021, 11, 60.