

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.15–194.55:539.4:539.25

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ (02/10)X9V2MФБР

© 2015 г. В. А. Дудко, А. Э. Федосеева, А. Н. Беляков, Р. О. Кайбышев

Белгородский государственный университет, 308034 Россия, Белгород, ул. Победы, 85

e-mail: dudko@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 22.04.2015 г.;
в окончательном варианте – 15.05.2015 г.

Исследовали деформационное поведение и эволюцию микроструктуры при ползучести стали 10X9V2MФБР (российский аналог стали P92) (в мас. % Fe – 8.9% Cr–0.05% Si–0.2% Mn–1.9% W–0.5% Mo–0.25% V–0.07 Nb–0.08% N–X 0.01В) со стандартным (0.1%) и пониженным (0.018%) содержанием углерода. После термической обработки, которая включала нормализацию при 1050°C и отпуск при 720–750°C, в стали 10X9V2MФБР образуются карбиды $Me_{23}C_6$, и карбонитриды $Me(C,N)$, тогда как в стали 02X9V2MФБР формируются карбиды $Me_{23}C_6$, нитриды Me_2N и карбонитриды $Me(C,N)$, а также δ -феррит, доля которого составила 23%. Измерение твердости и испытания на растяжение при комнатной и повышенных температурах не выявили существенных различий в кратковременных механических свойствах обеих сталей. Твердость сталей после отпуска составляла 220 НВ. В то же время характеристики жаропрочности двух сталей отличаются. Понижение содержания углерода приводит к увеличению длительной прочности и предела ползучести при 650°C для краткосрочных испытаний с временем до разрушения менее 10^3 ч. При длительных испытаниях время до разрушения сталей с различным содержанием углерода практически совпадает. Причины такого влияния углерода на сопротивление ползучести обсуждаются.

Ключевые слова: ползучесть, жаропрочные стали мартенситного класса, длительная прочность, карбиды.

DOI: 10.7868/S0015323015110054

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время высокохромистые стали мартенситного класса широко используются для изготовления элементов энергоустановок, работающих при температуре пара выше 570°C, поскольку обладают уникальной жаропрочностью [1, 2]. Высокое сопротивление ползучести этих сталей обусловлено стабильностью их микроструктуры, которая представляет собой троостит отпуска, в условиях воздействия высоких температур и приложенных напряжений [1–3]. Эта стабильность обеспечивается двумя типами частиц вторых фаз, выделяющихся при отпуске, а также фазой Лавеса, которая выделяется в процессе долговременного старения и ползучести [1, 2, 4–9]. Карбиды $Me_{23}C_6$ и фаза Лавеса $Fe_2(W,Mo)$ имеют размер более 100 нм и располагаются на малоугловых и большеугловых границах (БУГ) [4, 5]. Они коагулируют как в процессе ползучести, так и при долговременном старении [4–6]. Карбонитриды $Me(C,N)$ однородно располагаются в теле зерен и устойчивы к коагуляции благодаря двухфазному разделению на обогащенные V и N и обогащенные Nb и C частицы [1, 2, 4, 5, 7–11]. Первые имеют форму “крылышек” (пластин) длиной до 10 нм и толщиной до

4 нм, а вторые имеют круглую форму и размер от 30 до 50 нм [4, 5, 10–12].

До настоящего времени механизм, который обеспечивает уникальную жаропрочность сталей с 9–11 мас. % Cr, остается не ясным [1, 4–6]. До появления работ [4–6] в течение продолжительного времени считалось [1, 3, 9], что высокая жаропрочность высокохромистых сталей последнего поколения обусловлена подавлением миграции границ в троостите отпуска за счет высокой тормозящей силы Зинера [13], связанной с карбонитридами $Me(C,N)$. Авторы [12, 14, 15] предложили оригинальный подход к изменению легирования 9% Cr сталей, который позволил повысить время до разрушения почти в 100 раз. Поскольку азот не может замещать углерод в карбиде $Me_{23}C_6$, то понижение содержания углерода существенно уменьшает удельный объем этих карбидов. Одновременно, повышается удельный объем карбонитридов $Me(C,N)$, устойчивость которых против коагуляции существенно выше, чем у карбидов $Me_{23}C_6$ [16, 17]. Это обеспечивает повышение стабильности структуры троостита отпуска при ползучести и, соответственно, долговременная прочность высокохромистых сталей мартенситного

класса увеличивается [6, 12, 14, 15, 18–20]. В тоже время делать выводы о механизме, обеспечивающем повышение жаропрочности этих сталей за счет понижения содержания углерода, по результатам указанных работ затруднительно, поскольку одновременно с уменьшением содержания углерода в сталях увеличивалось содержание Со для того, чтобы оставить неизменным содержание аустенитообразующих элементов, которое выражается в эквивалентных мас. % Ni [21]:

$$Ni_{eq} = Ni + Co + 0.5Mn + 0.3Cu + 25N + 30C.$$

Соответственно, для компенсации уменьшения содержания углерода с 0.1 до 0.02 мас. %, требуется ввести примерно 3 мас. % Со [1, 12, 14, 15], что существенно уменьшает скорость диффузионных процессов [22]. Необходимость поддерживать неизменной величину Ni_{eq} обуславливается недопустимостью образования δ -феррита, который, согласно современным представлениям, уменьшает сопротивление сталей ползучести. Как было установлено для 12% Cr сталей, содержащих 0.1 мас. % С, ухудшение свойств вызвано появлением в материале фазы, предел ползучести которой ниже, чем у троостита отпуска [1, 23, 24].

Экспериментальные данные, подтверждающие справедливость этой закономерности для 9% Cr сталей с низким содержанием углерода, в литературе отсутствуют. Целью данной работы является подробное рассмотрение влияния понижения содержания углерода, которое было частично компенсировано повышением содержания азота, на фазовый состав и механические свойства стали с 9% Cr типа P92. Эта сталь обладает наивысшей жаропрочностью из промышленных сталей нового поколения, не содержащих кобальт [1]. Данное исследование выполняется в рамках комплексной работы, целью которой является выяснение роли карбонитридов Me(C,N) в жаропрочности высокохромистых сталей мартенситного класса, что позволит разработать подходы к увеличению их длительной прочности за счет изменения легирования и термической обработки.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Были исследованы две стали: стандартная сталь 10X9B2MФБР, Fe–0.1C–8.75Cr–0.17Si–0.54Mn–1.60W–0.51Mo–0.23V–0.07Nb–0.04N–0.003B–0.21Ni, и сталь с пониженным содержанием углерода и повышенным содержанием азота 02X9B2MФБР, Fe–0.018C–8.9Cr–0.05Si–0.2Mn–1.9W–0.5Mo–0.25V–0.07Nb–0.08N–0.01B (в мас. %). Обе стали были нормализованы с температуры 1050°C и затем отпущены при 720–750°C в течение 3 ч. Испытания на растяжение проводили при температурах 20, 450, 550, 650°C. Плоские образцы поперечным сечением 7 × 3 мм², рабочей длиной 25 мм

были вырезаны из сталей 02X9B2MФБР и 10X9B2MФБР и испытаны на ползучесть при температуре 650°C при начальных напряжениях 118, 140, 160, 180, 200 МПа.

Структурные исследования образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 600FEG, оборудованном приставкой для анализа дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD) с автоматической системой для анализа ориентировок. Фольги для просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) были изготовлены методом струйной электрополировки в 10%-ном растворе хлорной кислоты в уксусной. Для анализа химического состава и природы частиц вторичных фаз был использован метод углеродных реплик. Исследование тонких фольг и углеродных реплик с экстрагированными частицами вторых фаз проводилось с использованием ПЭМ JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенного приставкой INCA для энергодисперсионного анализа химического состава частиц. Размеры реек/субзерен были измерены по фотографиям, сделанным с помощью ПЭМ, методом секущих. Плотность дислокаций была определена путем подсчета отдельных дислокаций внутри зерен/субзерен по 6 произвольно выбранным электронно-микроскопическим изображениям на каждую точку. Подробности методик структурных исследований были приведены в работах [4–6, 11, 22].

Объемная доля частиц вторых фаз была вычислена с помощью программы Thermo-Calc с использованием базы данных TCFe6.

Измерения микротвердости по Виккерсу проводились после нормализации сталей с использованием нагрузки 0.1 Н. Удельный объем δ -феррита был определен по сетке распределения микротвердости по поверхности образцов [25].

Твердость по Бринеллю была определена для обеих сталей после отпуска.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Микроструктура после нормализации и отпуска. Характеристики структуры обеих сталей после отпуска и ползучести до разрушения при напряжении 118 МПа приведены в табл. 1. Характерные карты разориентировок элементов структуры в стали после отпуска показаны на рис. 1. В обеих сталях при нормализации, которая для данного материала с точки зрения теории термической обработки является закалкой, формируется пакетный мартенсит. Структура пакетного мартенсита анализируется в соответствии с его схемой, представленной в работе [26]. Размер исходного аустенитного зерна составил 20 мкм для стали 10X9B2MФБР (рис. 1а) и 15 мкм для модифицированной стали 02X9B2MФБР (рис. 1б). Важным отличием структур двух сталей

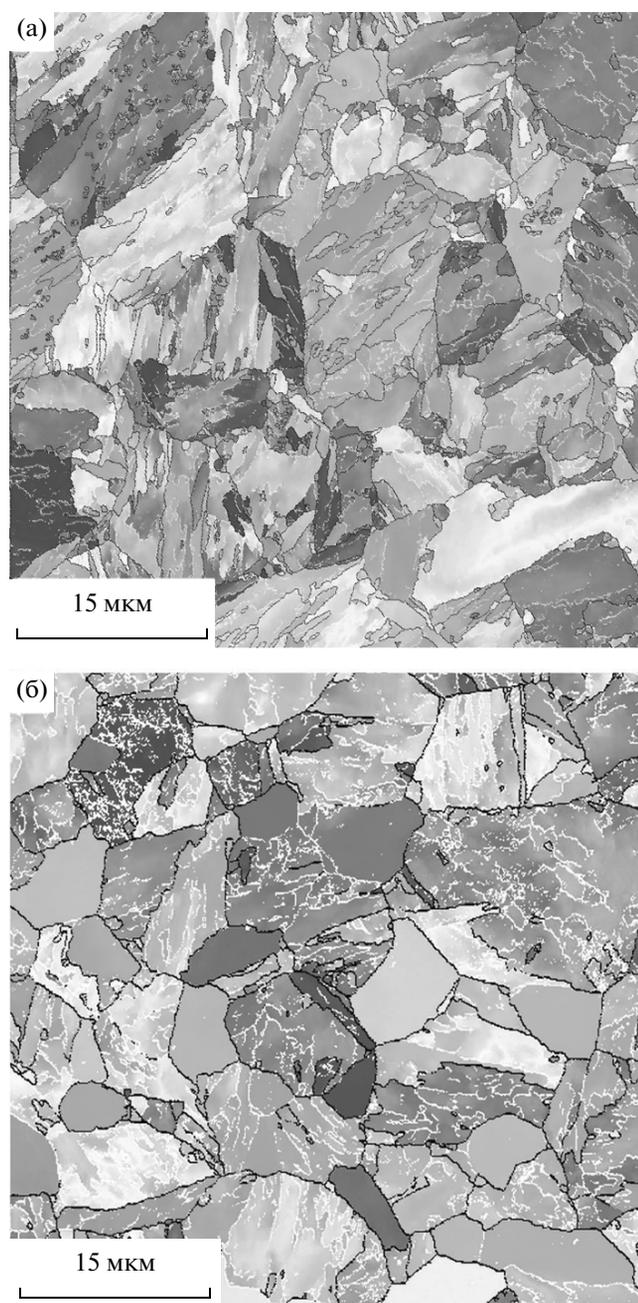


Рис. 1. Карты разориентировок элементов структуры в сталях 10X9B2MФБР (а) и модифицированной 02X9B2MФБР (б) после отпуска.

является наличие зерен δ -феррита, выявляющихся в стали 02X9B2MФБР в виде отдельных зерен, в которых отсутствует какая-либо субструктура (рис. 1б). После нормализации микротвердость зерен δ -феррита (318 ± 10 HV) сильно отличается от микротвердости мартенсита (483 ± 14 HV), что позволило с высокой точностью определить его удельный объем, который составил 23%. Так как δ -феррит не содержит границ пакетов/блоков, то

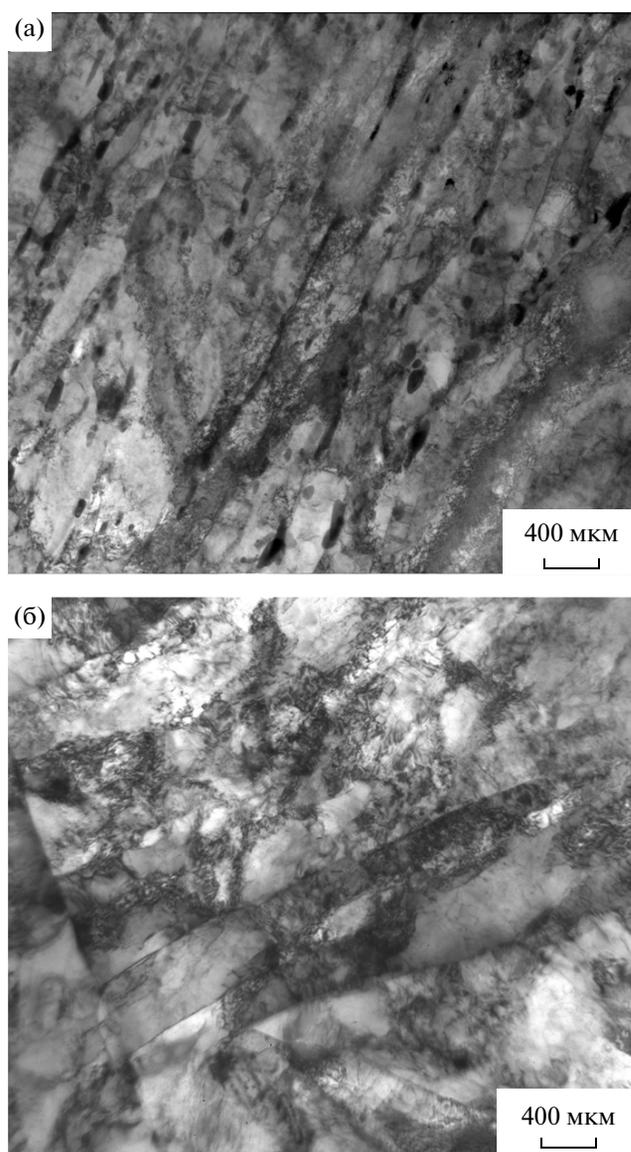


Рис. 2. Структура троостита отпуска стали 10X9B2MФБР (а) и стали с низким содержанием 02X9B2MФБР углерода (б) после отпуска.

его появление обуславливает большее расстояние между БУГ в стали 02X9B2MФБР.

Дислокационная структура реечного мартенсита сохраняется в стали после отпуска. Снижение содержания углерода уменьшает поперечный размер реек от 0.33 до 0.29 мкм (рис. 2, табл. 1); плотность дислокаций уменьшается более чем в два раза.

Следует отметить, что в аналогичной низкоуглеродистой стали с добавлением 3 мас. % Со, исследованной в работе [18], после отпуска толщина реек мартенсита меньше (240 нм), а плотность дислокаций несколько больше ($\rho \sim (4.0 \pm 0.9) \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$), чем в стали без кобальта, исследуемой

Таблица 1. Параметры микроструктуры сталей после отпуска и ползучести при 650°C, 118 МПа

	Отпуск		Ползучесть	
	10X9B2MФБР	02X9B2MФБР	10X9B2MФБР	02X9B2MФБР
Средняя толщина субзерен/реек, мкм	0.33 ± 0.05	0.29 ± 0.05	0.74 ± 0.05	0.79 ± 0.05
Плотность дислокаций внутри реек, м ⁻²	(6.2 ± 0.7) × 10 ¹⁴	(2.7 ± 0.3) × 10 ¹⁴	(1.0 ± 0.4) × 10 ¹⁴	(3.4 ± 0.6) × 10 ¹³
Средний размер Me ₂₃ C ₆ , нм	110 ± 20	~500	195 ± 39	~500
Объемная доля Me ₂₃ C ₆ , %	1.79	0.5	1.79	0.3
Средний размер Me ₂ N, нм	–	72 ± 20	–	108 ± 21
Объемная доля Me ₂ N, %	–	0.07	–	0.07
Средний размер Me(C,N), нм	31 ± 15	15 ± 5	46 ± 24	37 ± 20
Объемная доля Me(C,N), %	0.23	0.45	0.23	0.45
Средний размер Fe ₂ W, нм	–	–	303 ± 47	330 ± 50
Объемная доля Fe ₂ W, %	–	–	1.17	2.0
Объемная доля δ-феррита, %	0	23	0	23
Расстояние между БУГ, мкм	2.6 ± 0.4	6.0 ± 1.0	4.5 ± 0.8	5.8 ± 1.0

Таблица 2. Механические свойства стандартной и модифицированной сталей

Температура испытания, °С	10X9B2MФБР			02X9B2MФБР		
	Предел текучести условный, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Предел текучести условный, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
20	490	700	18.0	620	710	12.8
450	405	525	13.5	415	560	8.9
550	385	430	14.5	345	475	15.9
650	260	285	23.5	235	250	16.5

в данной работе. Это объясняется тем фактом, что в зернах δ-феррита в стали 02X9B2MФБР плотность дислокаций примерно в 7–10 раз меньше, чем в мартенситных кристаллах.

Наиболее сильно структуры двух сталей различаются по фазовому составу. На рис. 3 показаны типичные частицы вторых фаз в стали 10X9B2MФБР. Отпуск при 720°C приводит к образованию карбидов Me₂₃C₆ (рис. 3) со средним размером 110 нм. Карбонитриды Me(C,N) разделяются по химическому составу на обогащенные ванадием или ниобием (рис. 3б). Карбонитриды V(C,N) имеют характерную форму “крылышек”, а частицы Nb(C,N) имеют круглую форму. Средний размер карбонитридов после отпуска в стали 10X9B2MФБР составил 31 нм. Наблюдения в ПЭМ углеродных реплик стали 02X9B2MФБР показали наличие в структуре карбонитридов Me(C,N), нитридов (Cr,V)₂N и карбидов Me₂₃C₆. Уменьшение содержания углерода и повышение содержания азота привело к образованию в стали частиц нитридов (Cr,V)₂N со средним размером 72 нм, имеющих вытянутую форму (рис. 4а). В модифицированной стали происходит

выделение смешанных карбонитридов Me(C,N) со средним размером 15 нм. Т.е., уменьшение содержания углерода подавило двухфазное разделение карбонитридов на обогащенные V или Nb. Они содержат одинаковое количество ванадия и ниобия (рис. 4б). Карбонитриды Me(C,N) и нитриды (Cr,V)₂N однородно распределены по объему матрицы. Причем в стали 02X9B2MФБР их распределение как внутри кристаллов мартенсита, так и внутри зерен δ-феррита одинаково. На репликах стали с низким содержанием углерода были обнаружены отдельные крупные частицы Me₂₃C₆ с размером ~500 нм (рис. 4).

Механические свойства сталей после нормализации и отпуска. Несмотря на различия по структуре, природе, удельному объему и распределению частиц вторых фаз в сталях с различным содержанием углерода, их твердость различается незначительно. Твердость по Бринеллю обеих сталей после отпуска составила 220НВ. Значимых различий в механическом поведении при растяжении при комнатной и повышенных температурах не наблюдается (табл. 2).

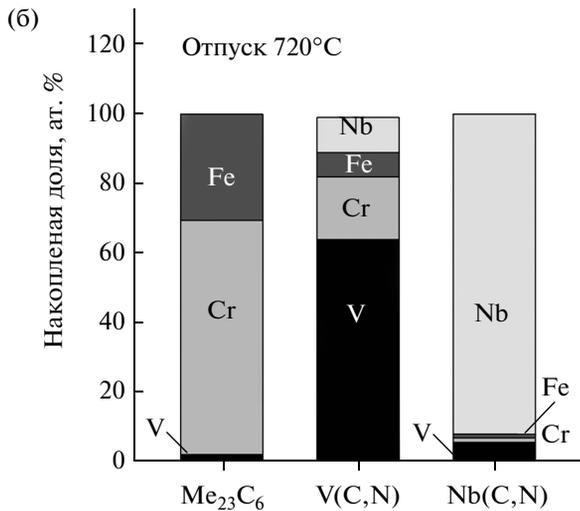
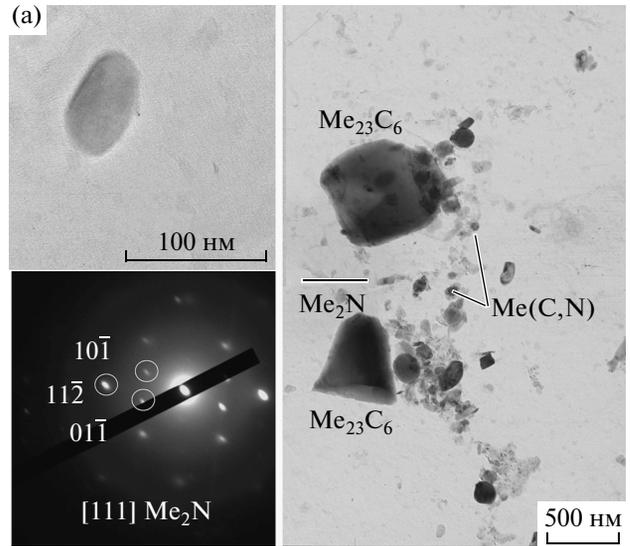
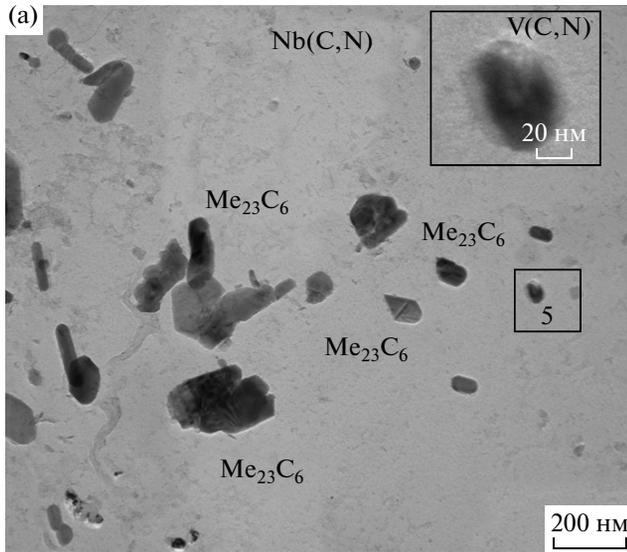


Рис. 3. Типичные частицы вторых фаз на углеродной реплике (а) и их средний химический состав (б) в стали 10X9V2MFBR после отпуска при 720°C.

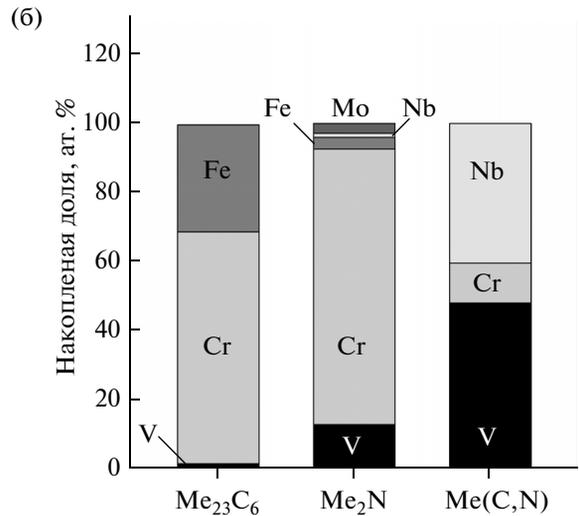


Рис. 4. Типичные частицы вторых фаз на углеродной реплике (а) и их средний химический состав (б) в стали 02X9V2MFBR после отпуска при 750°C.

В стали с пониженным содержанием углерода минимальная скорость ползучести, $\dot{\epsilon}_{\min}$, примерно в 2–3 раза ниже при всех приложенных напряжениях, чем в стандартной стали (рис. 5а, б). Понижение $\dot{\epsilon}_{\min}$ приводит к увеличению времени до разрушения почти в 1.5–2 раза (рис. 5в). При уменьшении приложенного напряжения в стали 10X9V2MFBR от 200 до 100 МПа начальная скорость ползучести уменьшается не более чем в 10 раз, при этом минимальная скорость уменьшается в 1000 раз (рис. 5а). Следовательно, уменьшение приложенных напряжений в стали 10X9V2MFBR приводит главным образом к уменьшению минимальной скорости ползучести. При всех приложенных напряжениях минимальная скорость ползучести достигается после степени деформации 1%. При степени деформации от 1 до 4% скорость ползуче-

сти практически не изменяется. При $\epsilon > 4\%$ наступает ускоренная стадия ползучести. В стали 02X9V2MFBR уменьшение приложенных напряжений приводит к уменьшению как величины $\dot{\epsilon}_{\min}$, так и степени деформации, после которой наступает стадия ускоренного разрушения (рис. 5б). В работе [6] было обнаружено похожее поведение при ползучести низкоуглеродистой стали с 3 мас. % Со, однако, в отличие от стали 02X9V2MFBR, понижение приложенных напряжений приводило к уменьшению начальной скорости ползучести.

В низкоуглеродистой стали без Со при приложенных напряжениях в 200 МПа стадия установившегося течения начинается практически сразу после начала ползучести, а при меньших приложенных напряжениях появляется ярко выражен-

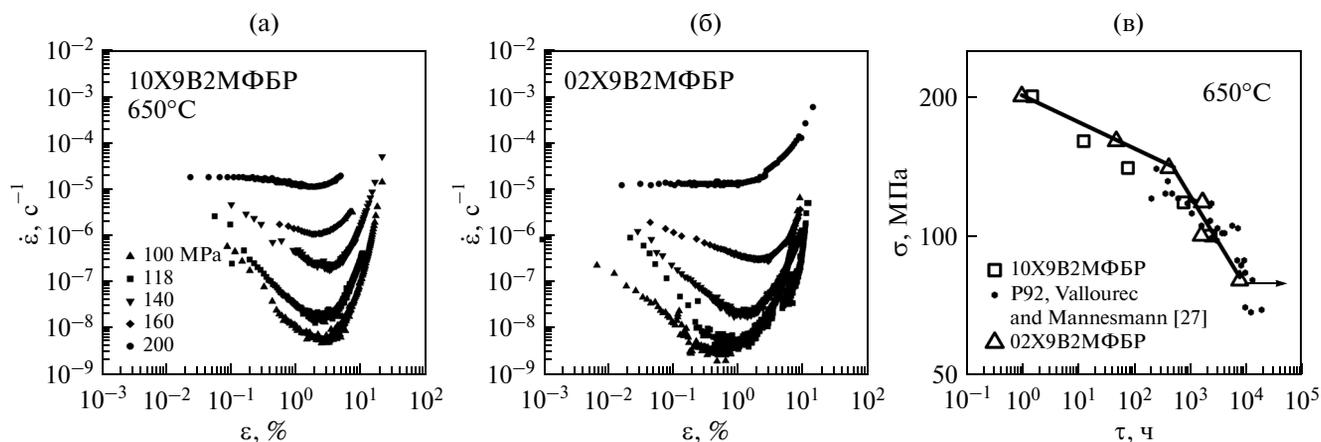


Рис. 5. Зависимости скорости деформации от степени деформации (а, б) и зависимость напряжений от времени до разрушения (в) сталей 10X9V2MФБР и 02X9V2MФБР. Стрелка возле точки означает, что испытания не завершены.

ная переходная стадия ползучести. Протяженность установившейся стадии ползучести сокращается по сравнению со сталью с нормальным содержанием углерода. При 118 МПа содержание углерода не влияет на вид графика скорости деформации от степени деформации (рис. 5а, 5б). Ползучесть начинается с протяженной переходной стадии, на которой скорость деформации уменьшается на 2 порядка для 10X9V2MФБР и на 3 порядка для стали 02X9V2MФБР. Скорость ползучести (10^{-6}c^{-1}) при начале испытаний одинакова для обоих материалов. Она в 10 раз меньше, чем при приложенных напряжениях в 200 МПа.

Содержание углерода влияет на зависимость времени до разрушения от приложенных напряжений (рис. 5в). Следует отметить, что экспериментальные результаты, полученные в этой работе для стали 10X9V2MФБР, коррелируют с литературными данными по стали P92 [27]. В стали 02X9V2MФБР точка перегиба, характеризующая изменение скорости $d(\lg\sigma)/d(\lg\tau)$, смещается в сторону меньших времен до разрушения (рис. 5в). Обычно эта точка наблюдается при долговременных испытаниях ($\tau > 10000$ часов) [1, 9, 28–30]. Т.е. уменьшение содержания углерода значительно ускоряет ползучесть при долговременных испытаниях, что является основным недостатком сталей типа P92. Соответственно, при кратковременных испытаниях до 2×10^3 часов длительная прочность стали с низким содержанием углерода выше, чем у стали с 0.1 мас. % С. При долговременных испытаниях сталь с низким содержанием углерода не демонстрирует более высокую длительную прочность.

Микроструктура после испытаний на ползучесть. Результаты количественного анализа микроструктуры после испытания на ползучесть до разрушения при 650°C, 118 МПа представлены в табл. 1, карты разориентировок на рис. 6, а тонкая

структура на рис. 7. Анализ частиц вторых фаз представлен на рисунках 8 и 9. Известно [5], что в стали типа P92 длительное старение при 650°C практически не влияет на дислокационную структуру троостита отпуска. При ползучести в стали 10X9V2MФБР дислокационная структура мартенсита сохраняется даже после начала стадии ускоренной ползучести [5]. При этом происходит перестройка дислокаций в границы реек, что приводит к их трансформации в субзеренные границы, имеющие небольшие дальнедействующие поля упругих напряжений [5].

После разрушения микроструктура представляет собой зерна, часть которых имеет вытянутую форму, что предполагает их образование из пакетов мартенсита [5, 26], а часть имеет равноосную форму (рис. 6а). В последних зернах наблюдается характерное для горячедеформированной структуры [31] выпучивание отдельных участков большеугловых границ. ПЭМ (рис. 7а) выявила области с рейками, ширина которых увеличилась почти в 2.5 раза, по сравнению с исходной (табл. 1). Эти области чередуются с областями равноосных субзерен с размером равным ширине реек. Плотность дислокаций уменьшилась в 6 раз (табл. 1). На стадии ускоренного разрушения начался процесс трансформации дислокационной структуры пакетного мартенсита [31] в полигонизованную структуру [5]. Причем происходит рост зерен, поскольку расстояние между БУГ увеличивается на 73% (табл. 1).

Зерна в стали 02X9V2MФБР приобретают равноосную форму после испытаний на ползучесть (рис. 6б). При этом никакой миграции БУГ не происходит, поскольку расстояние между ними остается неизменным (табл. 1). В то же время речная структура пакетного мартенсита заменяется субзеренной структурой (рис. 7б), причем размер субзерен в стали с низким содержанием угле-

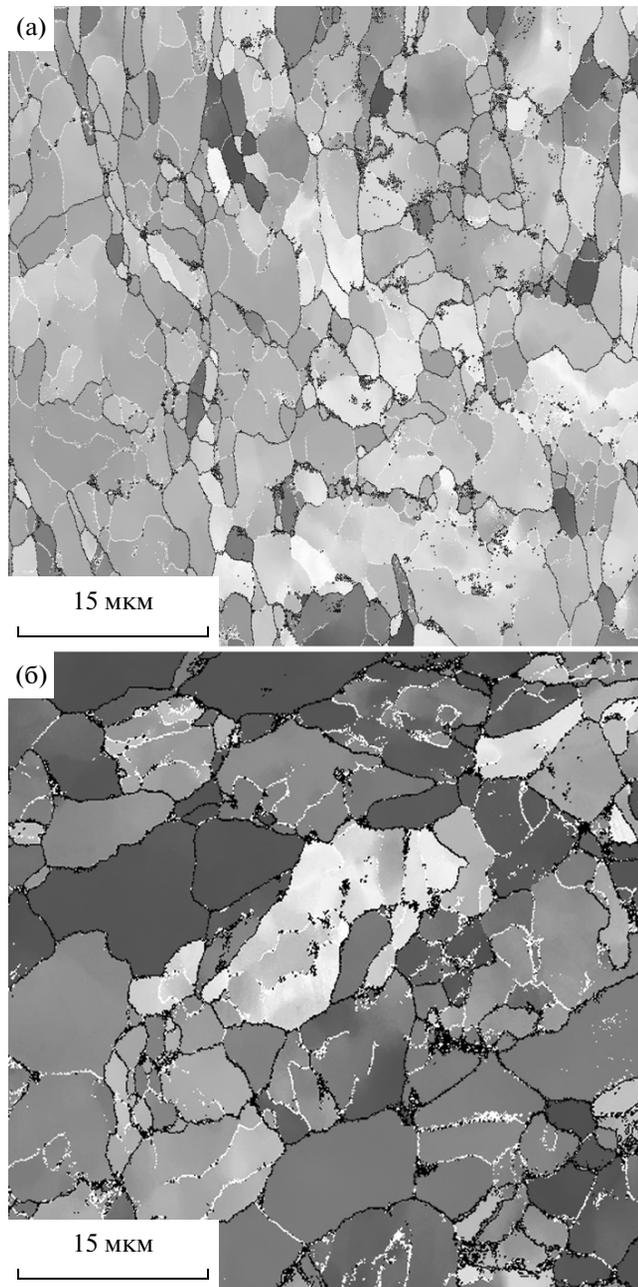


Рис. 6. Карты разориентировок элементов структуры в сталях 10X9V2MFBP (а) и 02X9V2MFBP (б) после ползучести при 650°C, 118 МПа.

рода равен их размеру в стали 10X9V2MFBP. Полигонизация в стали 02X9V2MFBP приводит к уменьшению плотности дислокаций более чем в 8 раз (таблица 1). Это совершенно нетипично для малоуглеродистых сталей, содержащих 3 мас. % Со, в которых плотность дислокаций уменьшается всего в 3 раза, да и то только в зоне шейки, а в рабочей части, где локализации деформации не происходит, плотность дислокаций вообще не зависит от степени деформации [18]. Следует отме-

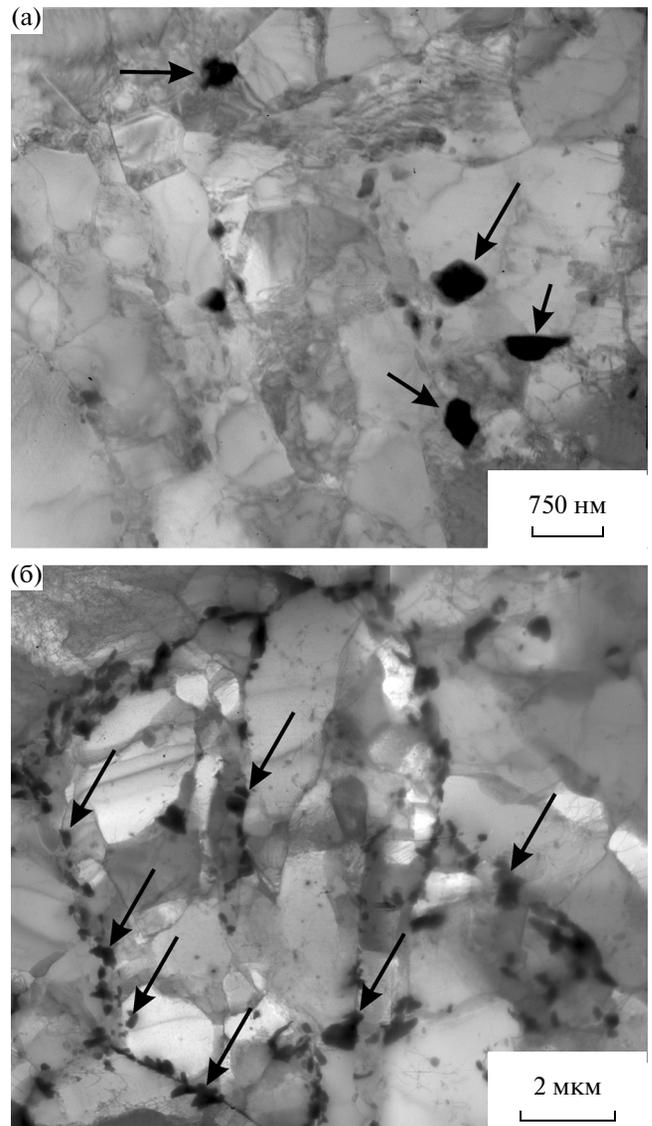


Рис. 7. Реечная структура стали 10X9V2MFBP (а) и стали 02X9V2MFBP (б) после испытания на ползучесть при 650°C, 118 МПа. Стрелками указаны характерные частицы фазы Лавеса.

тить, что после разрушения образца зерна δ -феррита и бывшие области пакетного мартенсита структурно не различаются.

Понижение содержания углерода привело к увеличению почти в 2 раза количества фазы Лавеса, выделившейся при ползучести (табл. 1). В обеих сталях она выделяется в основном по БУГ (рис. 7). Размер частиц $Fe_2(W,Mo)$ в обеих сталях примерно одинаковый. Особенностью стали 02X9V2MFBP является высокое соотношение W/Mo в частицах фазы Лавеса, которое равно 3. В аналогичных сталях с низким содержанием углерода [6, 14] соотношение W/Mo варьируется от 5 до 7, что в 2 раза больше чем соотношение этих элементов в хими-

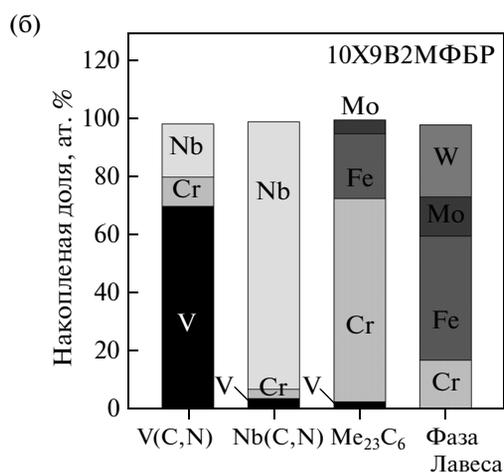
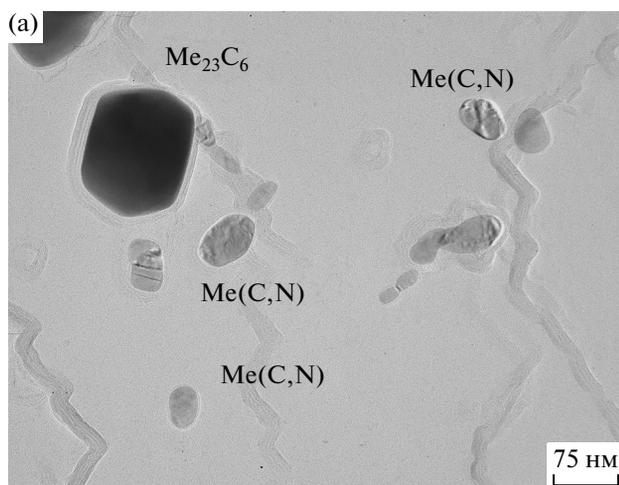


Рис. 8. Типичные частицы вторых фаз на углеродной реплике (а) и их средний химический состав (б) в стали 10X9V2MФБР после испытания на ползучесть при 650°C, 118 МПа.

ческом составе стали. В стали 10X9V2MФБР соотношение W/Mo в частицах Fe₂(W,Mo) совпадает с их соотношением в химическом составе. Т.е., понижение содержания углерода не только приводит к почти двукратному уменьшению равновесного содержания $\Sigma(W + Mo)$ в твердом растворе, но и к тому, что W, который имеет большую по сравнению с Mo эффективность в уменьшении скорости диффузии, и, соответственно, в подавлении процессов возврата и полигонизации высокохромистых сталей [1], почти полностью уходит из феррита, а значительная часть Mo остается в нем.

При ползучести в стали 10X9V2MФБР происходит рост среднего размера карбидов Me₂₃C₆ с 110 до 195 нм (рис. 8а, табл. 1). Одновременно в структуре остаются только карбонитриды Me(C,N) круглой формы (рис. 8а). При этом двухфазное раз-

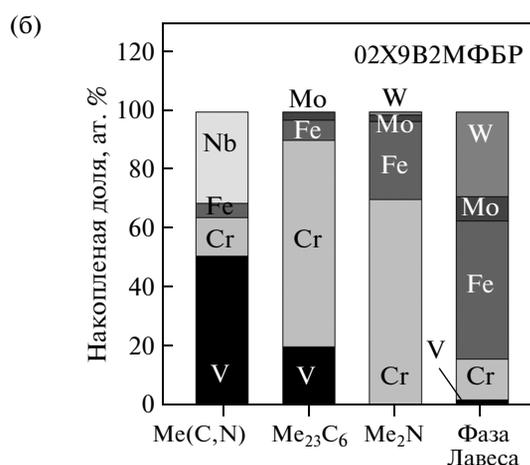
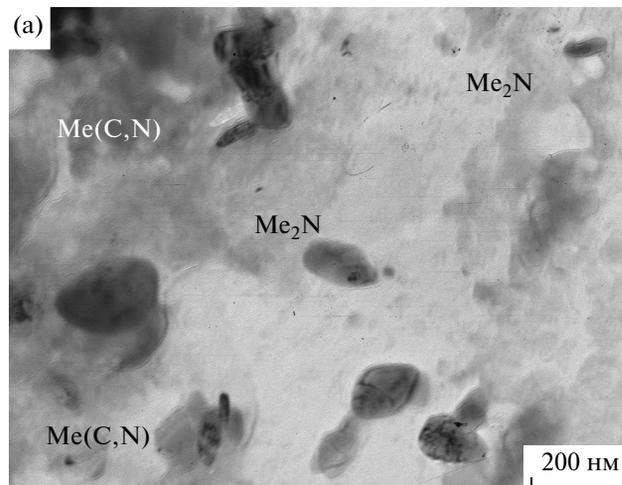


Рис. 9. Типичные частицы вторых фаз на углеродной реплике (а) и их средний химический состав (б) в стали 02X9V2MФБР после испытания на ползучесть при 650°C, 118 МПа.

деление карбонитридов на обогащенные V или Nb сохраняется (рис. 8б).

В стали с низким содержанием углерода размер карбидов не изменился: после ползучести были найдены крупные размером около 500 нм частицы карбидов Me₂₃C₆. Они не могут вносить заметного вклада в торможение миграции границ и движения дислокаций. Средний размер нитридов Me₂N при ползучести вырос с 72 до 108 нм (рис. 9а), содержание ванадия в них уменьшилось с 20 до 13 ат. %, содержание хрома увеличилось с 70 до 80 ат. % (рис. 9б). Ползучесть при 650°C, 118 МПа не приводит к существенному изменению формы и распределения нитридов. После длительного старения и ползучести двухфазное разделение карбонитридов Me(C,N), имеющее место в стали 10X9V2MФБР (рис. 8б), не появляется. В стали с низким содержанием углерода отношение V/Nb в

большинстве карбонитридов $Me(C,N)$ близко к 1.6 (рис. 9б), что меньше отношения этих элементов в химическом составе стали (4,6). Соответственно, существует избыточное для карбонитридов $Me(C,N)$ количество V, которое идет на образование частиц $(Cr,V)_2N$ и даже фазы Лавеса. Следует отметить, что, несмотря на отсутствие двухфазного разделения, размер карбонитридов $Me(C,N)$ в низкоуглеродистой стали после ползучести на 20% меньше, чем в стали типа P92.

Однако двухфазное разделение карбонитридов на обогащенные ванадием или ниобием в стали 10X9B2MФБР является причиной более низкой скорости роста частиц. Их размер при ползучести увеличивается в 1.5 раза, в то время как в низкоуглеродистой стали почти в 2.5 раза (см. табл. 1). В стали 02X9B2MФБР соотношение V/Nb в карбонитридах $Me(C,N)$ увеличивается от 1 до 1.6.

Как было показано в работе [18], в низкоуглеродистой стали с кобальтом вообще не происходит роста частиц пластинчатой формы карбонитридов $Me(C,N)$ при испытании на ползучесть в течение 501 ч. Их растворение имеет место только после начала образования Z-фазы [18]. Следует отметить, что в данной работе не было обнаружено частиц Z-фазы $Cr(V,Nb)N$ [7, 28–33] ни в одной из сталей. Очевидно, это связано с тем, что время испытаний на ползучесть было слишком коротким для ее формирования [34].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты показывают, что уменьшение количества углерода в стали приводит к изменениям дислокационной структуры мартенсита, а также природы, распределения и удельного объема частиц вторых фаз. Эти изменения оказывают разнонаправленное влияние на сопротивление ползучести стали типа P92. Основными изменениями структуры и фазового состава стали с пониженным содержанием углерода после отпуска являются появление большого количества δ -феррита и выделение частиц нитридов $(Cr,V)_2N$, значительное понижение объемной доли карбидов $Me_{23}C_6$, и увеличение их размера. Однако эти изменения не влияют на статические механические свойства и твердость.

В данной работе не было установлено такого негативного влияния образования δ -феррита на сопротивление ползучести, как в стали P122 с 11 мас. % Cr [35]. По всей видимости, дисперсионное упрочнение от карбонитридов и нитридов оказывается более значимым при ползучести, чем разупрочнение из-за присутствия в структуре δ -феррита. Долговременная прочность стали

02X9B2MФБР не только не уменьшается, а, наоборот, даже увеличивается.

Помимо влияния на вторые фазы, уменьшение содержания углерода снижает растворимость таких элементов как W и Mo в твердом растворе, которые обеспечивают не только твердорастворное упрочнение, но и, самое главное, уменьшают скорость диффузии, что подавляет возврат [1, 2]. В сталях с 3 мас. % Co [6, 12, 14, 15, 18–21] этот эффект не наблюдается, поскольку Co, наоборот, расширяет растворимость этих элементов в ферритной матрице. Уход W и Mo из твердого раствора с образованием большого количества фазы Лавеса облегчает переползание дислокаций. По всей видимости, развитие процессов возврата приводит к драматическому уменьшению плотности дислокаций, что и является причиной ускорения ползучести после 10^3 ч выдержки (рис. 5). Эти факты свидетельствуют о ключевой роли карбонитридов в жаропрочности мартенситных сталей с 9 мас. % Cr. Однако, легирование твердого раствора W и Mo также оказывает существенное влияние на сопротивление ползучести высокохромистых сталей мартенситного класса.

ВЫВОДЫ

1. Уменьшение содержания углерода в стали 10X9B2MФБР с 0.1 до 0.018 мас. % приводит к образованию δ -феррита объемной долей 23%.
2. В стали 02X9B2MФБР основной вклад в дисперсионное упрочнение вносят однородно распределенные в структуре частицы нитридов $(Cr,V)_2N$, имеющие средний размер после отпуска 72 нм, и карбонитридов $Me(C,N)$, имеющие средний размер после отпуска 15 нм. Объемная доля частиц карбидов $Me_{23}C_6$ уменьшилась более чем в 3 раза, а их размер после отпуска в 5 раз больше, чем в стали 10X9B2MФБР.
3. Изменение фазового состава стали 02X9B2MФБР по сравнению с 10X9B2MФБР не оказало влияния на твердость, предел текучести, предел прочности при комнатной и повышенных температурах. Время до разрушения стали 02X9B2MФБР в 2–3 раза больше при кратковременных (до 1000 часов) испытаниях на ползучесть. При времени испытания больше 1000 часов различий в длительной прочности сталей не обнаружено.
4. Однородно распределенные нитриды и карбонитриды эффективно сдерживают рост реек при ползучести. Размеры реек/субзерен одинаковы в сталях 02X9B2MФБР и 10X9B2MФБР после испытания при $650^\circ C$, 118 МПа.
5. В ходе ползучести в стали 02X9B2MФБР происходит выделение в 2 раза большего количества фа-

зы Лавеса по сравнению со сталью 10X9B2MФБР. Это приводит к уменьшению твердорастворного упрочнения и более существенному снижению плотности дислокаций в стали 02X9B2MФБР при ползучести.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение о предоставлении гранта № 14-29-00173. Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования “Диагностика структуры и свойств наноматериалов” Белгородского государственного национального исследовательского университета за предоставленное оборудование для проведения структурных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abe F., Kern T.-U., Viswanathan R.* Creep-resistant steels. Woodhead Publishing Limited, 2008. 678 p.
2. *Kaybyshev R.O., Skorobogatykh V.N., Shchenkova I.A.* New martensitic steels for fossil power plant: Creep resistance // *Phys.Met.Metall.* 2010. V. 109. P. 186–200.
3. *Kostka A., Tak K., Hellmig R.J., Estrin Y., Eggeler G.* On the contribution of carbides and micrograin boundaries to the creep strength of tempered martensite ferritic steels // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 539–550.
4. *Dudova N., Plotnikova A., Molodov D., Belyakov A., Kaibyshev R.* Structural changes of tempered martensitic 9% Cr–2% W–3% Co steel during creep at 650°C // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V. 534. P. 632–639.
5. *Dudko V., Belyakov A., Molodov D., Kaibyshev R.* Microstructure Evolution and Pinning of Boundaries by Precipitates in a 9 pct. Cr Heat Resistant Steel During Creep // *Metall. Mat. Trans. A.* 2013. V. 44. P. 162–172.
6. *Fedorova I., Belyakov A., Kozlov P., Skorobogatykh V., Shchenkova I., Kaibyshev R.* Laves-phase precipitates in a low-carbon 9% Cr martensitic steel during aging and creep at 923 K // *Mater. Sci. Eng. A.* 2014. V. 615. P. 153–163.
7. *Agamennone R., Blum W., Gupta C., Chakravarty J.K.* Evolution of microstructure and deformation resistance in creep of tempered martensitic 9–12% Cr–2% W–5% Co steels // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 3003–3014.
8. *Armaki G.H., Chen R., Maruyama K., Igarashi M.* Creep Behavior and Degradation of Subgrain Structures Pinned by Nanoscale Precipitates in Strength-Enhanced 5 to 12 Pct Cr Ferritic Steels // *Metall. Mater. Trans. A.* 2011. V. 42. P. 3084–3094.
9. *Abe F.* Analysis of creep rates of tempered martensitic 9% Cr steel based on microstructure evolution // *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. V. 510–511. P. 64–69.
10. *Suzuki K., Kumai S., Toda Y., Kushima H., Kimura K.* Two-phase separation of primary MX carbonitride during tempering in creep resistant 9Cr1MoVNb steel // *ISIJ Inter.* 2003. V. 43. № 7. P. 1089–1094.
11. *Kipelova A.Yu., Belyakov A.N., Skorobogatykh V.N., Shchenkova I.A., Kaibyshev R.O.* Tempering-induced structural changes in steel 10Kh9K3V1M1FBR and their effect on mechanical properties // *Met. Sci. Heat. Treat.* 2010. V. 52. № 3–4. P. 100–110.
12. *Taneike M., Sawada K., Abe F.* Effect of carbon concentration on precipitation behavior of $M_{23}C_6$ carbides and MX carbonitrides in martensitic 9Cr steel during heat treatment // *Metall. Mater. Trans.* 2004. V. 35A. P. 1255–1262.
13. *Humphreys F.J., Hatherly M.* Recrystallization and Related Annealing Phenomena, 2nd ed., Elsevier, Atlanta, GA, 2004. 574p.
14. *Taneike M., Abe F., Sawada K.* Creep-strengthening of steel at high temperatures using nano-sized carbonitride dispersions // *Nature* 2007. V. 424. P. 294–296.
15. *Abe F., Taneike M., Sawada K.* Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides // *Int. J. Press. Vess. Pip.* 2007. V. 84. P. 3–12.
16. *Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю.* Термодинамическое моделирование карбонитридообразования в сталях с V и Ti // *ФММ.* 2012. Т. 113. № 10. С. 1026–1034.
17. *Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю.* Моделирование эволюции выделений двух карбонитридных фаз в сталях с Nb и Ti при изотермическом отжиге // *ФММ.* 2013. Т. 114. № 9. С. 807–817.
18. *Fedorova I., Kipelova A., Belyakov A., Kaibyshev R.* Microstructure Evolution in an Advanced 9 pct Cr Martensitic Steel during Creep at 923 K (650°C) // *Metall. Mater. Trans. A.* 2013. V. 44. P. S128–S135.
19. *Yin F.-S., Jung W.-S.* Nanosized MX Precipitates in Ultra-Low-Carbon Ferritic/Martensitic Heat-Resistant Steels // *Metall. Mater. Trans. A.* 2009. V. 40. P. 302–309.
20. *Yin F.-S., Tian L.-Q., Xue B., Jiang X.-B., Zhou L.* Effect of Carbon Content on Microstructure and Mechanical Properties of 9 to 12 pct Cr Ferritic/Martensitic Heat-Resistant Steels // *Metall. Mater. Trans. A.* 2012. V. 43. P. 2203–2209.
21. *Helis L., Toda Y., Hara T., Miyazaki H., Abe F.* Effect of cobalt on the microstructure of tempered martensitic 9Cr steel for ultra-supercritical power plants // *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. V. 510–511. P. 88–94.
22. *Kipelova A., Odnobokova M., Belyakov A., Kaibyshev R.* Effect of Co on Creep Behavior of a P911 Steel // *Metall. Mater. Trans. A.* 2013. V. 44. P. 577–583.
23. *Wang Sh., Chang L., Lin D., Chen X., Huih X.* High Temperature Strengthening in 12Cr–W–Mo Steels by Controlling the Formation of Delta Ferrite // *Metall. Mater. Trans. A.* 2014. V. 45. P. 4371–4385.
24. *Yan W., Hu P., Deng L., Wang W., Sha W., Shan Y., Yang K.* Effect of Carbon Reduction on the Toughness of 9CrWVTaN Steels // *Metall. Mater. Trans. A.* 2012. V. 43. P. 1921–1933.
25. *Соколов С.А.* Стеореметрическая металлография. М.: Металлургия, 1975. 276 с.
26. *Kitahara H., Ueji R., Tsuji N., Minamino Y.* Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 1279–1288.

27. *Richardot D., Vaillant J.-C., Arbab A., Bendick W.* The T92/P92 book. Vallourec and Mannesmann tubes. 2000. 68 p.
28. *Kaibyshev R.O., Skorobogatykh V.N., Shchenkova I.A.* Formation of Z-phase and prospects of application of martensitic steels with 11% Cr for operation above 590°C // *Met. Sci. Heat. Treat.* 2010. V. 52. № 3–4. P. 90–99.
29. *Sawada K., Kushima H., Tabuchi M., K-imura K.* Microstructural degradation of Gr.91 steel during creep under low stress // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. V. 528. P. 5511–5518.
30. *Kimura K., Sawada K., Kushima H., Kuba K.* Effect of Stress on Creep Deformation of ASME Grade P92/T92 Steels // *Int. J. Mat. Res.* 2008. V. 99. № 4. P. 395–401.
31. *Dudova N., Belyakov A., Sakai T., Kaibyshev R.* Dynamic recrystallization mechanisms operating in a Ni–20% Cr alloy under hot-to-warm working // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 3624–3632.
32. *Cipolla L., Danielsen H.K., Venditti D., Nunzio P.E.Di., Hald J., Somers M.A.J.* Conversion of MX nitrides to Z-phase in a martensitic 12% Cr steel // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 669–679.
33. *Danielsen H.K., Nunzio P.E.Di., Hald J.* Kinetics of Z-Phase Precipitation in 9 to 12 pct Cr Steels // *Metall. Mater. Trans. A.* 2013. V. 44. P. 2445–2452.
34. *Федосеева А.Э., Козлов П.А., Дудко В.А., Skorobogatykh V.H., Щенкова И.А., Кайбышев Р.О.* Микроструктурные изменения в стали 10Х9В2МФБР при ползучести в течение 40000 часов при 600°C // *ФММ.* 2015. Т. 116. № 8. В печати.
35. *Yoshizawa M., Igarashi M.* Long-term creep deformation characteristics of advanced ferritic steels for USC power plants // *Int. J. Press. Vess. Pip.* 2007. V. 84. P. 37–43.

Сдано в набор 18.06.2015 г.	П подписано к печати 04.09.2015 г.	Дата выхода в свет 23.11.2015	Формат 60 × 88 ^{1/8}
Цифровая печать	Усл. печ. л. 14.0	Усл. кр.-отг. 1.3 тыс.	Уч.-изд. л. 14.1
	Тираж 89 экз.	Зак. 708	Цена свободная

Учредители: Российская академия наук, Уральское отделение РАН, ФГБУН Институт физики металлов

Издатель: Российская академия наук. Издательство “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
 Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”
 Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6