

Krzysztof Bryła, Krystyna Spiradek-Hahn¹,
Aleksandra Czyrska-Filemonowicz²

Analiza wydzielań w stali wysokochromowej z dodatkiem boru podczas długotrwałego petzania*

Światowa i krajowa polityka energetyczna koncentruje się nie tylko na zapewnieniu bezpieczeństwa energetycznego, racjonalnym i oszczędnym użytkowaniu paliw i energii, ale przede wszystkim na uwzględnieniu ochrony środowiska. Racjonalna gospodarka paliwami kopalnymi przy jednoczesnym ograniczeniu szkodliwych zanieczyszczeń do atmosfery (szczególnie CO₂) realizowana jest między innymi poprzez wzrost sprawności wytwarzania energii użytkowej. Wprowadzanie bloków energetycznych o parametrach ultranadkrytycznych USC (ang. *ultra-supercritical*), o temperaturze pary przegrzanej do 650°C oraz ciśnieniu roboczym powyżej 30 MPa, pozwoliłoby na osiągnięcie docelowej sprawności cieplnej 50% [1]. Każdy wzrost sprawności cieplnej o 1% w elektrowni o mocy 800 MW podczas jej całkowitej eksploatacji mógłby prowadzić do zmniejszenia emisji CO₂ o około milion ton [2]. Warunkiem pozwalającym na postęp technologiczny i podwyższanie sprawności cieplnej bloków energetycznych poprzez wzrost parametrów pary przegrzanej jest rozwój nowoczesnych materiałów, szczególnie stali, zawierających 9–12% Cr. Niewielkie modyfikacje ich składu chemicznego, polegające na odpowiednim doborze C, Cr, Mo, W, Co, V, Nb, N i B oraz optymalizacja obróbki cieplnej powodują znaczące zmiany w mikrostrukturze stali, wpływając na ich właściwości użytkowe. To z kolei determinuje możliwość perspektywicznego zastosowania nowo zaprojektowanych stali w przemyśle energetycznym. Dotychczasowy stan badań wskazuje, iż dodatek boru istotnie wpływa na podwyższenie wytrzymałości na pełzanie stali tej grupy [3, 4]. Celem niniejszego artykułu jest analiza wydzielań oraz

¹ Materials Research, ARC Seibersdorf research GmbH, Austria.

² Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej.

* Tekst złożono do druku 26 września 2005 roku. Autorzy pragną podziękować partnerom europejskiego programu COST 522. Część badań została sfinansowana przez Akademię Górniczo-Hutniczą (umowa nr 11.11.110.429).

określenie ich wpływu na stabilność mikrostruktury nowej stali martenzytycznej z dodatkiem boru podczas długotrwałego pełzania w temperaturze 600°C.

Materiał i metodyka badań

Materiał

Nowa stal martenzytyczna z mikrodotądkiem boru zaprojektowana w ramach programu europejskiego COST 501/II (oznaczona jako B2), wyprodukowana przez BÖHLER GmbH Kapfenberg w Austrii, była przedmiotem niniejszych badań. Skład chemiczny tej stali przedstawiono w tabeli 1. Badany materiał obrabiano cieplnie według procedury: austenitizowanie – 1100°C/2h; odpuszczanie I – 590°C/8h; odpuszczanie II – 700°C/16h.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Al	Nb	N	B
0,17	0,08	0,06	0,007	0,001	9,36	1,55	0,12	0,27	0,014	0,06	0,015	0,010

Tabela 1. Skład chemiczny stali B2 w % wagowych

Badania pełzania

Jednoosiowe próby pełzania przeprowadzono w temperaturze 600 i 650°C ± 4°C przy naprężeniach w zakresie od 60 do 230 MPa zgodnie z normą EN DIN10291. Zachowanie się materiału podczas pełzania zostało zilustrowane za pomocą krzywych pełzania.

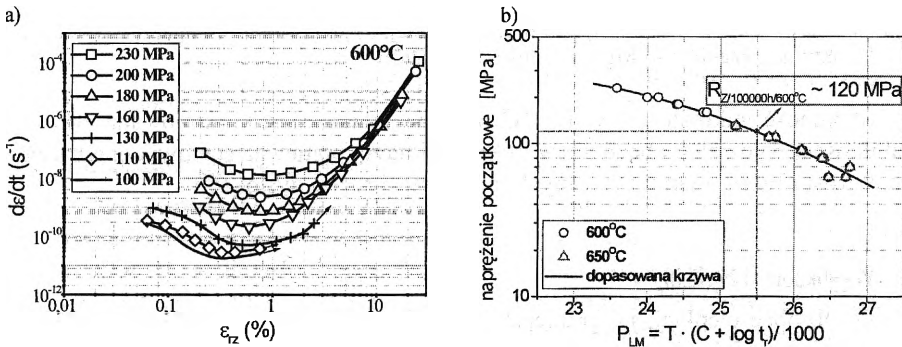
Badania mikrostruktury

Analizę zmian mikrostruktury zachodzących podczas pełzania przeprowadzono za pomocą mikroskopii świetlnej (LM Reichert-Jung MeF3) i na cienkich foliach z przekrojów wzdłużnych metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej (CM20 firmy Philips) wspomagany komputerową analizą obrazów. Do identyfikacji wydzielen i określenia ich składu chemicznego wykorzystano jednostronne repliki węglowe. Wielkości cząstek węglkoborków $M_{23}(C,B)_6$ określono ze zdjęć mikroskopowych za pomocą oprogramowania komputerowego do analizy obrazu AnalySIS 2.11. Wielkość węglkoborków przedstawiono za pomocą średnicy ekwiwalentnej ECD (ang. *Equivalent Circle Diameter*), wg równania: $ECD = 2 \sqrt{A/\pi}$, gdzie: A – powierzchnia cząstki. Empiryczny rozkład wielkości cząstek został dopasowany do rozkładu logarytm-normalnego. Za pomocą autoradiografii śladowej ujawniono rozkład boru w stali i pokazano rozkład węglkoborków $M_{23}(C,B)_6$. Szczegóły dotyczące metodyki ww. badań przedstawiono w pracy [4].

Wyniki badań

Wyniki badań pełzania

Nowa stal B2 (100 ppm B) wykazuje wysoką odporność na pełzanie w temperaturze 600 i 650°C w porównaniu do innych stali zawierających 9–12% Cr [4]. Wartości minimalnej prędkości pełzania dla stali B2 (rys. 1a) są wyraźnie mniejsze niż dla wyżej wymienionej grupy stali [5]. Na podstawie parametrycznej metody Larsona-Millera $\{P_{LM} = T(C + \log t_r)\}$, gdzie: T – temperatura w K, C – stała niezależna od naprężenia określona przy wartości $1/T = 0$ (w programie COST 501 przyjęto wartość $C = 24, 2$), t_r – czas do zerwania próbki} dokonano ekstrapolacji czasowej wytrzymałości na pełzanie stali B2. Na podstawie wyników uzyskanych w długoczasowej próbie pełzania w temperaturze 600 i 650°C wartość parametru P_{LM} dla stali B2 po 100 000 godzinach pełzania w temperaturze 600°C wynosi 25495, 98, stąd $R_{Z/100000h/600^\circ C} \approx 120$ MPa (rys. 1b).



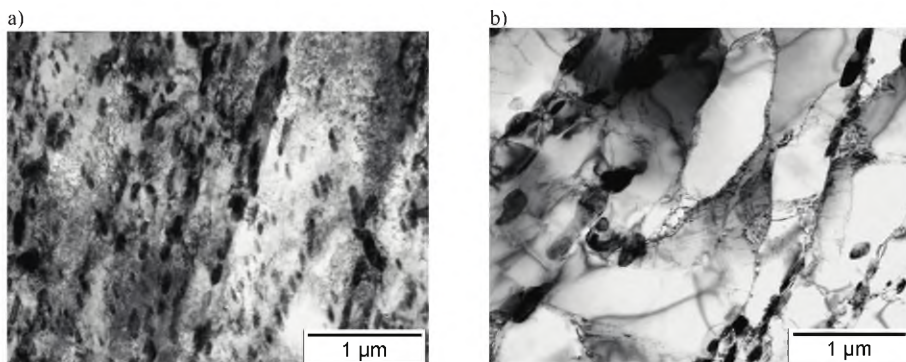
Rys. 1. Krzywe pełzania dla stali B2: a) zależność prędkości pełzania od odkształcenia rzeczywistego w temperaturze 600°C, b) krzywa parametryczna pełzania $P_{LM} - \sigma_0$ (ekstrapolacja $R_{Z/100000h/600^\circ C}$)

Mikrostruktura stali B2

Mikrostruktura stali B2 z dodatkiem 100 ppm B po obróbce cieplnej wykazuje morfologię martenzytu odpuszczonego o równomiernie rozmieszczonych wąskich listwach (rys. 2a), wewnątrz których obserwuje się dużą gęstość dyslokacji ($3.85 \pm 0.6 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$). W stali B2 po obróbce cieplnej wydzielają się następujące fazy: dominujące w mikrostrukturze węglkoborki $M_{23}(C,B)_6$, cząstki NbX oraz VX, gdzie X = C i/lub N. Szczegóły dotyczące wydzielań zostaną omówione poniżej.

Podczas pełzania stali B2 w temperaturze 600°C w mikrostrukturze zachodzą stopniowo procesy zdrowienia i poligonizacji, które wpływają na zmiany mikrostruktury stali. Mikrostruktura stali B2 po długotrwałym pełzaniu charakteryzuje się

wykształconą strukturą podziarnową (rys. 2b), wewnątrz której następuje obniżenie gęstości dyslokacji (do $1.69 \pm 0.4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ po pełzaniu w czasie 60 458 godzin przy naprężeniu 130 MPa). Szczegółowa analiza zmian mikrostruktury stali B2 podczas długotrwałego pełzania została przedstawiona w pracy [4].

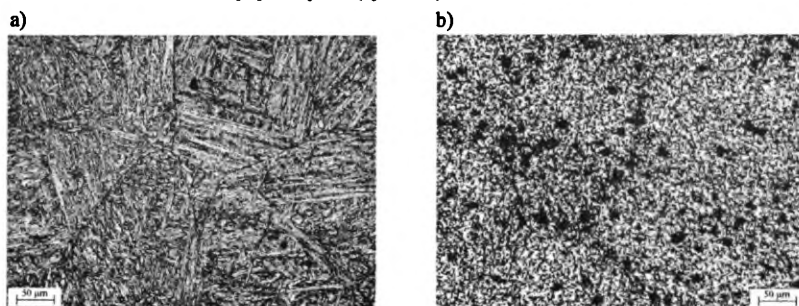


Rys. 2. Mikrostruktura stali B2: a) po obróbce cieplnej, b) po pełzaniu w ciągu 60 458 godzin przy naprężeniu 130 MPa w temperaturze 600°C

Stabilność mikrostruktury stali B2 podczas pełzania jest kontrolowana głównie stabilnością wydzieli obecnych w mikrostrukturze, ponieważ stanowią one barierę dla rozrostu listew martenzytycznych, podziaren i ruchu dyslokacji.

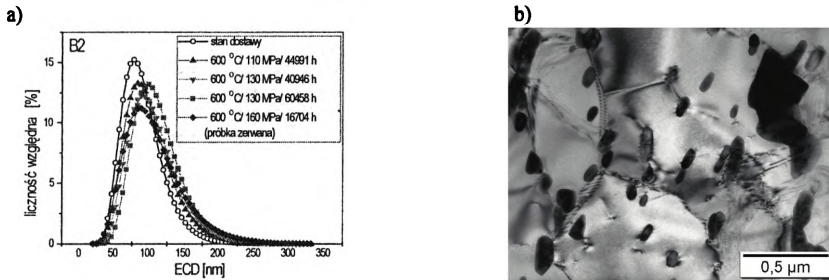
Węglkoborki $M_{23}(C,B)_6$

Po obróbce cieplnej, na granicach ziaren byłego austenitu i listew martenzytu odpuszczonego, jak również wewnątrz nich obserwuje się cząstki $M_{23}(C,B)_6$, gdzie $M = Cr, Mo, Fe, V$ (rys. 2a, 3a). Obecność oraz rozmieszczenie węglkoborków w mikrostrukturze stali B2 ujawniają czarne ślady atomów boru na autoradiogramie, zarówno gęste na granicach ziaren austenitu pierwotnego, jak i mniejsze ślady na granicach listew martenzytycznych (rys. 3b).



Rys. 3. Stal B2 w stanie dostawy: a) mikrostruktura, b) autoradiogram (mikroskopia świetlna)

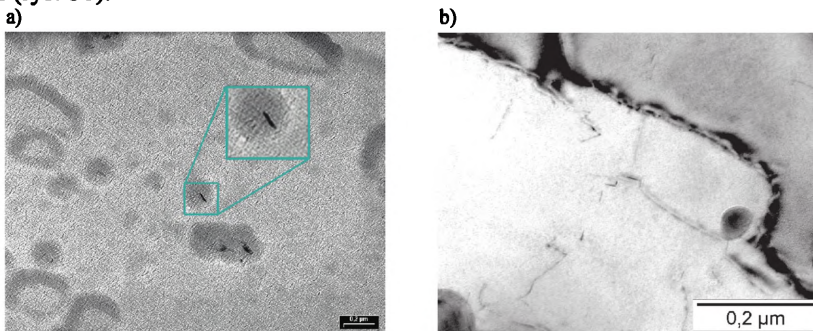
Wydzielenia węglkoborków $M_{23}(C,B)_6$ w stali B2 nie ulegają koagulacji podczas długotrwałego pełzania w temperaturze 600°C (rys. 4a). Wysoką stabilność węglkoborków $M_{23}(C,B)_6$ w tej stali można przypisać mikrododatкови 100 ppm boru. Koagulacje węglków $M_{23}C_6$ w innych stalach zawierających 9–12% Cr oraz węglkoborków w stalach o mniejszej zawartości boru niż w stali B2 (np. w komercyjnej stali P92) potwierdzają dane eksperymentalne [3, 4, 6]. Analiza wpływu boru na mikrostrukturę stali B2 została przedstawiona w pracy [4].



Rys. 4. Węglkoborki w stali B2 podczas pełzania w temperaturze 600°C: a) rozkład logarytmnormalny wielkości cząstek $M_{23}(C,B)_6$ w stali B2 podczas pełzania w temperaturze 600°C, b) blokowanie granic podziaren przez węglkoborki podczas pełzania w temperaturze 600°C w czasie 16 704 godzin przy naprężeniu 160 MPa

Drobnodispersyjne wydzielania MX

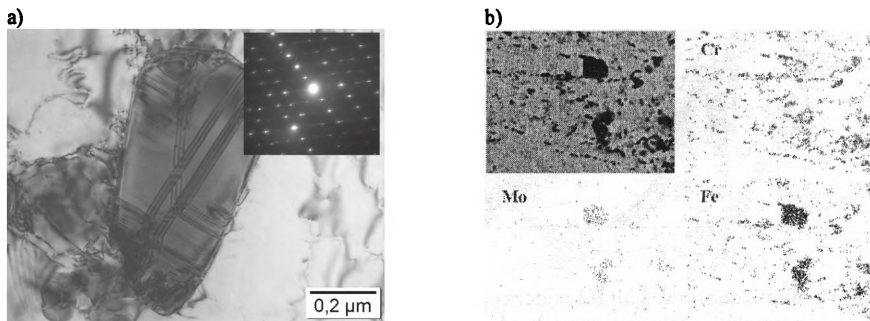
Drobnodispersyjne cząstki $V(C,N)$ w kształcie płytek (20–50 nm) wydzielające się wewnątrz listew martenzytu odpuszczonego (rys. 5a) oraz cząstki $(Nb,V)X$, gdzie $X = C$ i/lub N , o długości płytek 50–100 nm, wydzielające się podczas pełzania głównie na granicach listew, nie ulegają koagulacji podczas długotrwałego pełzania. Drobnodispersyjne, stabilne wydzielania $V(C,N)$ wydzielające się wewnątrz podziaren stanowią istotny element umocnienia materiału podczas pełzania w podwyższonych temperaturach. Drobne węglikoazotki „zaczepiają” dyslokacje, blokując ich ruch (rys. 5b).



Rys. 5. Wydzielania MX w stali B2: a) stan dostawy (ekstrakcyjna replika węglowa), b) po długotrwałym pełzaniu w temperaturze 600°C w ciągu 44 991 godzin przy 130 MPa

Faza Lavesa (Fe,Cr)₂Mo

Po długotrwałym pełzaniu (kilka tysięcy godzin) w temperaturze 600°C w mikrostrukturze stali B2 wydzieliła się międzymetaliczna faza Lavesa (Fe,Cr)₂Mo o strukturze A3 i wielkości 0,5÷1 μm, często w pobliżu węglkoborków. Cząstki tej fazy mają charakterystyczny nieregularny kształt oraz występujące wewnątrz niej błędy ułożenia widoczne w postaci linii. Fazę Lavesa po długotrwałym pełzaniu (600°C/60458h/130MPa) oraz jej obraz dyfrakcyjny przedstawiono na rysunku 6a.



Rys. 6. Mikrostruktura stali B2 po długotrwałym pełzaniu w temperaturze 600°C: a) faza Lavesa i jej obraz dyfrakcyjny (po pełzaniu w czasie 60 458 godzin przy naprężeniu 130 MPa), b) rozkład pierwiastków Fe, Cr i Mo (tzw. *mapping*) na powierzchni repliki węglowej po długotrwałym pełzaniu w czasie 40 946 godzin przy naprężeniu 130 MPa (dwa duże wydzielenia – faza Lavesa)

Pojawienie się nowych cząstek w mikrostrukturze stali powoduje umocnienie wydzieleniowe stali. Jednakże, obserwacje mikroskopowe dowodzą, że prędkość wzrostu fazy (Fe,Cr)₂Mo jest dość duża. Silnie wzbogacenie fazy Lavesa w Mo i Fe (rys. 6b) powoduje zubożenie osnowy martenzytycznej w te pierwiastki w miarę jej wzrostu, co w rezultacie prowadzi do stopniowego osłabienia umocnienia osnowy martenzytycznej.

Wnioski

Stal B2 po obróbce cieplnej charakteryzuje się strukturą martenzytu odpuszczonego o wąskich, równoległych listwach martenzytu, wewnątrz których obserwuje się dużą gęstość dyslokacji. Na granicach ziaren byłego austenitu i listew martenzytu odpuszczonego, obok nielicznych cząstek NbX, wydzielają się węglkoborki M₂₃(C,B)₆. Wewnątrz listew martenzytu odpuszczonego wydzielają się zarówno węglkoborki M₂₃(C,B)₆, jak i drobnodispersyjne cząstki V(C,N). Wytrzymałość na pełzanie stali B2 jest wyższa niż innych stali zawierających 9–12% Cr. Na podstawie metody Larsona-Millera, oszacowana wytrzymałość czasowa na pełzanie wy-

nosi $R_{Z/100000h/600^{\circ}C} \approx 120$ MPa. Podczas pełzania w temperaturze 600°C w mikrostrukturze stali B2 następują procesy zdrowienia i poligonizacji (rozrost podziaren, obniżenie gęstości dyslokacji). Wysoką stabilność mikrostruktury stali B2 podczas długotrwałego pełzania w temperaturze 600°C można przypisać stabilnym wydzieleniom $M_{23}(C,B)_6$ i MX. Węglkoborki $M_{23}(C,B)_6$ posiadają małą prędkość koagulacji, dzięki wprowadzeniu dodatku boru do stali. Drobnodispersyjne wydzielenia VX i $(Nb,V)X$ są niepodatne na koagulację. Dlatego też stabilne cząstki $M_{23}(C,B)_6$ i MX ograniczają rozrost podziaren oraz hamują ruch dyslokacji. Jednocześnie wydzielenia fazy Lavesa, choć nie obniżają wytrzymałości na pełzanie stali B2, powodują zubożenie osnowy martenzytycznej, wskutek czego stopniowo obniża się umocnienie roztworu stałego.

Bibliografia

- [1] Chen Q., Scheffknecht G., *Boiler design and materials aspects for advanced steam power plants*, [in:] *7th Int. Conference on Materials for Advanced Power Engineering 2002, Liege, Belgia*, J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P.J. Ennis (eds.), Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich 2002, p. 1019–1033
- [2] Thornton D.V., Mayer K.H., *European High Temperature Materials Development*, [in:] *Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation*, R.I. Viswanathan i J.W. Nutting (eds.), IOM Communications Ltd., 1999, p. 349–365
- [3] Czyrska-Filemonowicz A., Ennis P.J., Zielińska-Lipiec A., *High Chromium Creep Resistant Steels for Modern Steam Power Plant*, [in:] *Metallurgy on the Turn of the 20th Century, Komitet Metalurgii PAN, K. Świątkowski (red.), AKAPIT, Kraków 2002*, p. 193–217
- [4] Bryła K., „Zmiany mikrostruktury podczas pełzania nowej stali martenzytycznej na wirniki turbin parowych”, praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, 2004
- [5] Abe F., *Creep rates strengthening mechanisms in tungsten-strengthened 9Cr steels*, *Materials Science and Engineering A319–321*, (2001), p. 770–773
- [6] Hald J., Straub S., *Microstructural stability of 9–12% CrMo(w)VNbN-Steels*, [in:] *6th Int. Conference on Materials for Advanced Power Engineering 1998, Liege, Belgia*, J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P.J. Ennis (eds.), Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 1998, p. 155–170

Analysis of precipitates in high-chromium steel with boron addition during long-term creep

Summary

New martensitic 9% Cr steel with boron addition is purposed for steam turbine rotors working at ultra-supercritical conditions ($\leq 650^\circ\text{C}$, >30 MPa). The particle distribution and high thermal stability of precipitates plays an important role in the creep rupture strength at elevated temperature. This paper presents the analysis of precipitates in this steel by using transmission electron microscopy and boron trace autoradiography with correlation to the creep behavior.

Key words: steam turbine rotors, 9–12% Cr steels, creep rupture strength, $M_{23}(\text{C},\text{B})_6$ borocarbides, transmission electron microscopy, boron trace autoradiography