

Любимова Людмила Леонидовна, канд. техн. наук, доцент кафедры парогенераторостроения и парогенераторных установок Энергетического института ТПУ.

E-mail: lll@tpu.ru

Область научных интересов: оценка работоспособности труб поверхностей нагрева энергетического оборудования на основе рентгенодиаметрии.

Максеев Анатолий Анатольевич, канд. техн. наук, доцент кафедры парогенераторостроения и парогенераторных установок Энергетического института ТПУ.

E-mail: lll@tpu.ru

Область научных интересов: диагностика и надежность работы энергетического оборудования.

Заворин Александр Сергеевич, д-р техн. наук, зав. кафедрой парогенераторостроения и парогенераторных установок Энергетического института ТПУ

E-mail: zavorin@tpu.ru

Область научных интересов: энергетические технологии топливосжигания, теплофизические процессы в трактах котельных установок, диагностика и надежность работы энергетического оборудования.

Ташлыков Александр Анатольевич, канд. техн. наук, ст. преподаватель кафедры парогенераторостроения и парогенераторных установок Энергетического института ТПУ.

E-mail: tashlykov@tpu.ru

Область научных интересов: диагностика и надежность работы энергетического оборудования.

УДК 621.772:669.14:620.19

ВЛИЯНИЕ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ЗЕРЕН И МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ В КОТЕЛЬНЫХ СТАЛЯХ НА РАБОТОСПОСОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТЕЙ НАГРЕВА

А.А. Максеев, Л.Л. Любимова, А.С. Заворин, Р.Н. Фисенко, А.А. Ташлыков

Томский политехнический университет

E-mail: lll@tpu.ru

Представлены экспериментальные результаты исследований отечественной разработки аустенитной хромомарганцевой стали 10X13Г12С2Н2Д2Б (Ди-59). На основе рентгенометрии показано, что осцилляции внутренних напряжений при циклическом изменении температуры, сопровождающиеся процессами релаксации при перемене знака, окажут существенное влияние на прочностные характеристики и послужат причиной термической усталости металла, а критерии релаксации напряжений и условия их протекания станут определяющими для работы металла при высоких температурах эксплуатации. Обоснованный выбор температуры эксплуатации, существенно повышающий релаксационную прочность зерен и межзеренных границ сплава, является основой продления ресурса работоспособности.

Ключевые слова:

Зерно, межзеренная граница, релаксационная прочность, ресурс.

Введение

До настоящего времени основными конструкционными материалами пароперегревателей котлов СКД являются аустенитные стали 12X18Н12Т и стали перлитного класса 12X1МФ и 12X2МФСР. Рассчитанные на ресурс работы порядка 300 тыс. ч, они разрушаются по разным причинам гораздо раньше. Массовые бездеформационные хрупкие разрушения наблюдаются не только для труб конвективных пароперегревателей (КПП) из стали 12X18Н12Т, но и из перлитных сталей. Во всех случаях трещины появляются в местах нарушения сплошности защитной окисной пленки [1].

При изучении пластических свойств пленки, ее сопротивления разрушению в зависимости от структуры и строения мало внимания уделяется исследованиям превращений в структуре металла, приводящим к снижению не только адгезионных свойств окисных пленок, но и длительной прочности металла.

Одной из существенных причин преждевременных разрушений является ускорение структурной деградации металла в результате температурных колебаний при работе котлов в переходных режимах.

Фисенко Роман Николаевич, инженер кафедры парогенераторостроения и парогенераторных установок Энергетического института ТПУ.
E-mail: ronifis@sibmail.com
Область научных интересов: диагностика и надежность работы энергетического оборудования.

Малая изученность некоторых аспектов структурных превращений вследствие циклических механических и термических нагрузок, а также то обстоятельство, что отмеченные конструкционные стали плохо зарекомендовали себя в процессе эксплуатации, определили актуальность исследований некоторых материалов, представляющихся перспективными для пароперегревателей котлов СКД. К ним относят в том числе и аустенитную отечественной разработки хромомарганцевую сталь 10X13Г12С2Н2Д2Б (Ди-59).

Сталь Ди-59 разработана для замены 12X18Н12Т не только потому, что применяемые в настоящее время материалы имеют низкую коррозионную стойкость в продуктах сгорания высокосернистого мазута. Разработка новых материалов потребовалась также, а может быть и в первую очередь, в связи с повышенной склонностью применяемых сталей 12X18Н12Т, 12X1МФ, 12X2МФСР и других к разупрочнению и их низкой эксплуатационной надежностью.

Химический состав аустенитной стали Ди-59 по ГОСТ 5632-72 (по массе) [2]: 0,07 % С; 1,99 % Ni; 12,45 % Cr; 13,0 % Mn; 0,21 % Si; 0,006 % S; 0,015 % P; 0,03 % Al; 2,15 % Cu; 0,79 % Nb; 0,015 % В; остальное железо. Модуль нормальной упругости стали Ди-59 равен $E = 205000$ МПа при температуре $t = 20$ °С.

Экспериментальные результаты

Предполагается, что сталь Ди-59 в исходном состоянии должна обладать структурой аустенита и представлять собой γ -фазу с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Рентгенофазовый анализ исследуемого образца стали Ди-59 в состоянии поставки показывает, что внутренняя поверхность образца трубы действительно представляет собой γ -фазу, а наружная обладает смешанной структурой α -железа (α -Fe) с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой и γ -Fe с ГЦК-решеткой (рис. 1). Примерное соотношение фаз соответственно равно 25 и 75 вес. %. В дальнейшем рентгенодифракционному анализу в процессе циклических испытаний подвергалась γ -фаза железа.

Сложная структура стали, наличие фазовых и концентрационных неоднородностей должны приводить к возникновению остаточных внутренних напряжений первого и второго рода (собственных) и их перераспределению при температурных градиентах и внутренних давлениях.

В процессе термоциклирования рентгенодиагностике подвергалась однофазная (внутренняя) сторона исследуемого образца стали Ди-59 (рис. 1, б).

Результаты определения коэффициентов теплового расширения кристаллических решеток от температуры представлены на рис. 2.

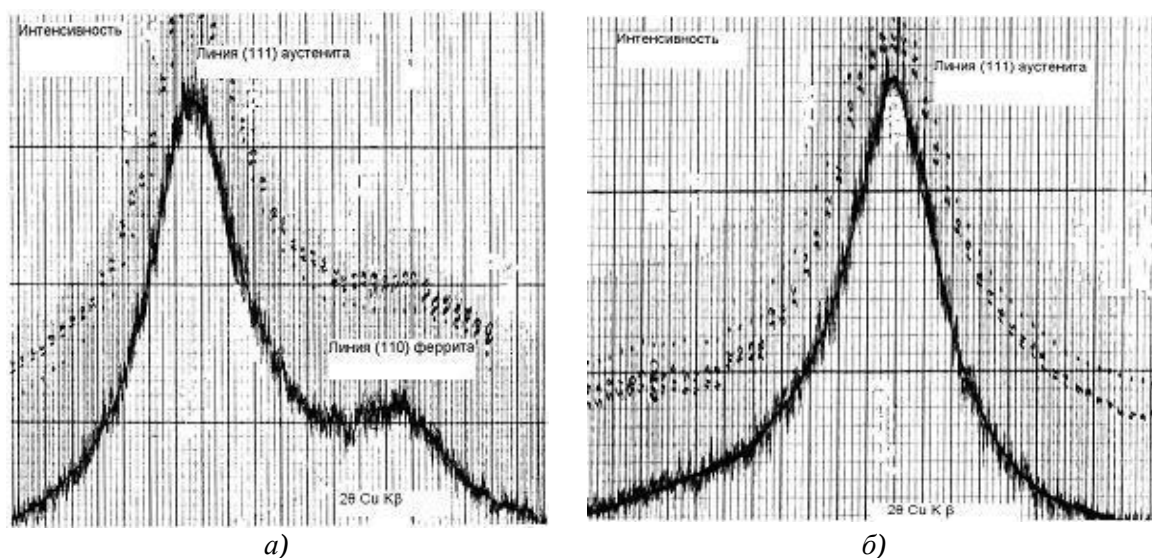


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы образца стали Ди-59: а) наружная сторона трубы; б) внутренняя сторона трубы

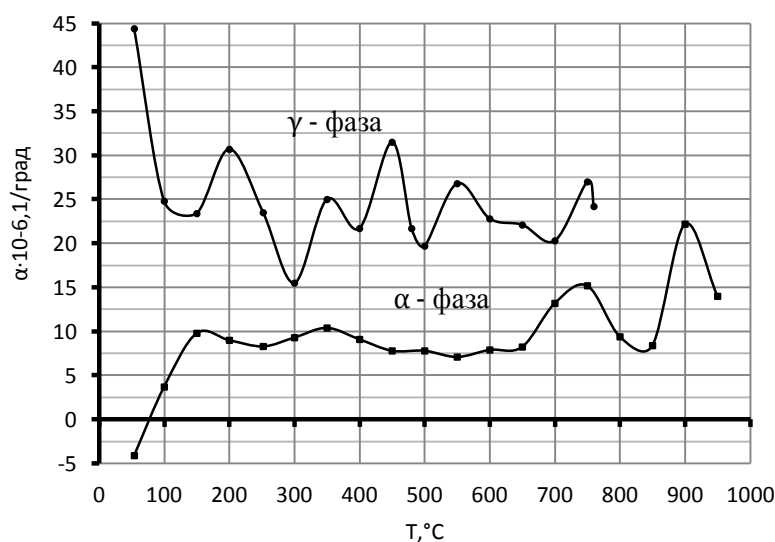


Рис. 2. Зависимость коэффициентов линейных термических расширений кристаллических решеток «α» стали Ди-59 от температуры в двух термоциклах для γ- и α-фазы (на линии α-фазы точки при 850, 900 и 1000 С относятся к β-ферриту)

Экспериментальные результаты по установлению внутренних микронапряжений и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) в процессе термоциклирования описываются кривыми на рис. 3, 4.

Ход процесса изменения внутренних макронапряжений I рода (зональных) от температуры представлен на рис. 5.

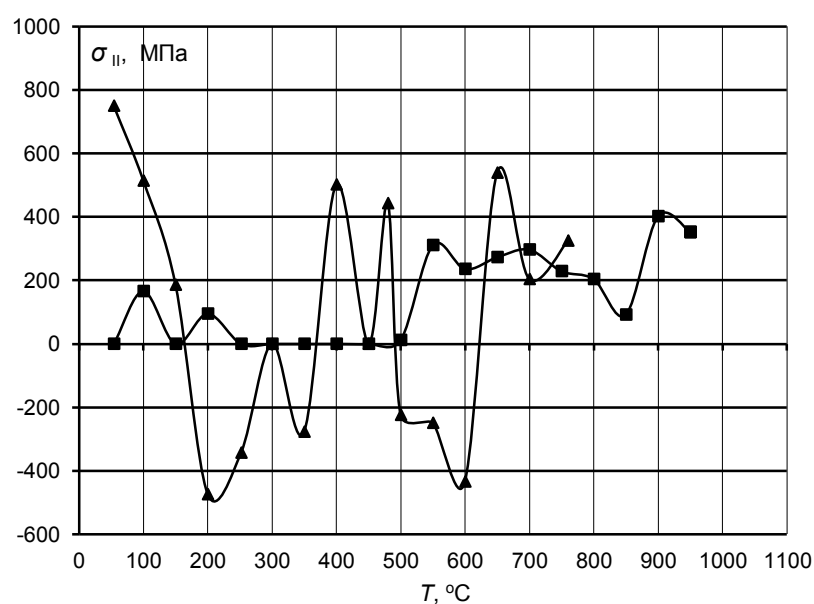


Рис. 3. Зависимость средних внутренних микронапряжений II рода стали Ди-59 от температуры в двух термоциклах: ■ – α -фаза; ▲ – γ -фаза (на линии α -фазы точки при 850, 900 и 1000 °С относятся к β -ферриту)

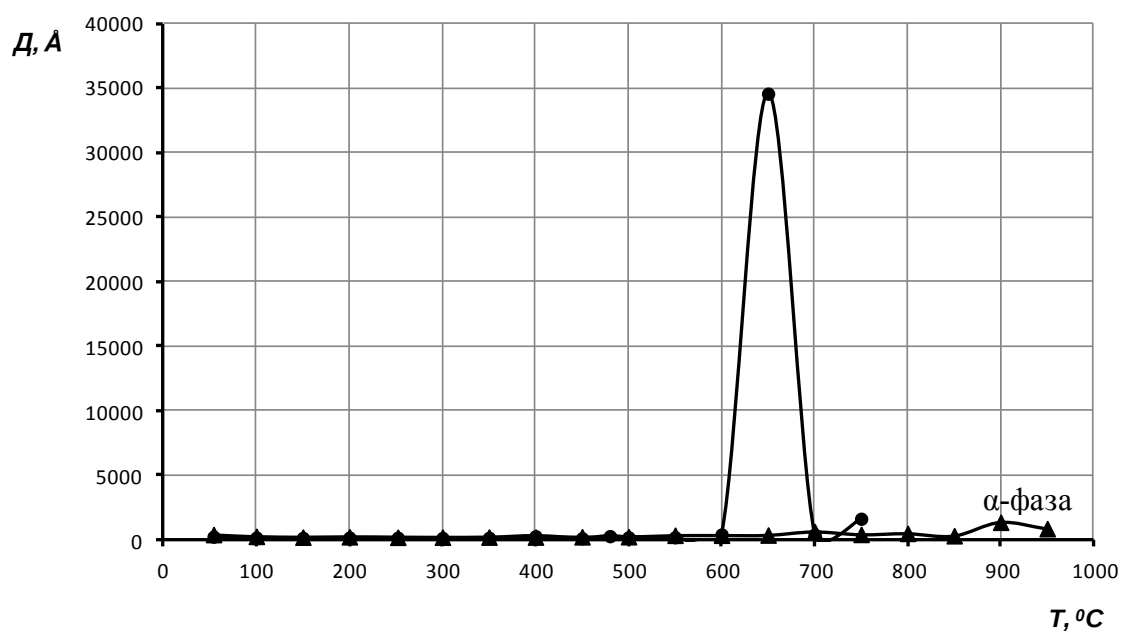


Рис. 4. Зависимость ОКР (размера зерна) в стали Ди-59 от температуры в двух термоциклах: ▲ – α -фаза; ● – γ -фаза (на линии α -фазы точки при 850, 900 и 1000 °С относятся к β -ферриту)

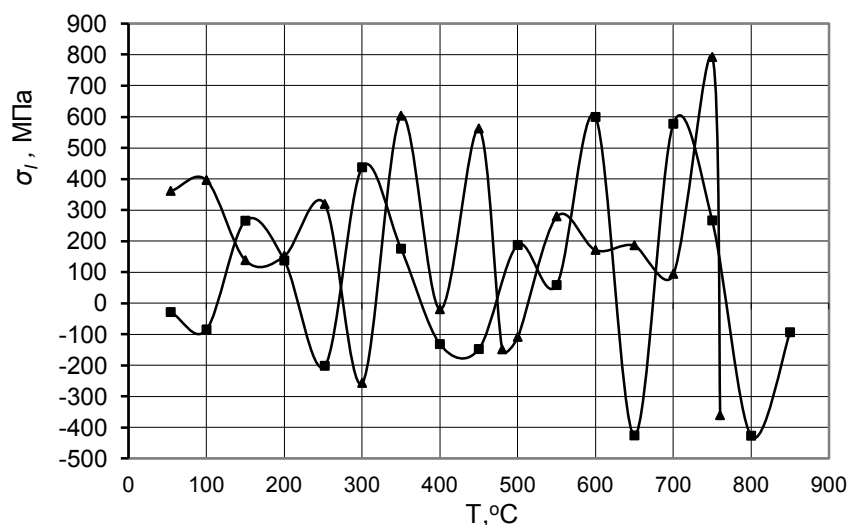


Рис. 5. Изменение зональных напряжений в стенке трубы из стали Ди-59 от температуры в двух термоциклах: ▲ – γ -фаза; ■ – α -фаза (на линии α -фазы точка при 850 °C относится к β -ферриту)

Обсуждение экспериментальных результатов и выводы

Поверхность образца стали Ди-59, обладающая в исходном состоянии однофазной структурой (рис. 1, б), в процессе термоциклирования начиная с температуры порядка 252 °C проявляет неустойчивость γ -твердого раствора, расслоение и распад аустенита (рис. 6, б). Первый термоцикл заканчивается полной фазовой перекристаллизацией структуры аустенита.

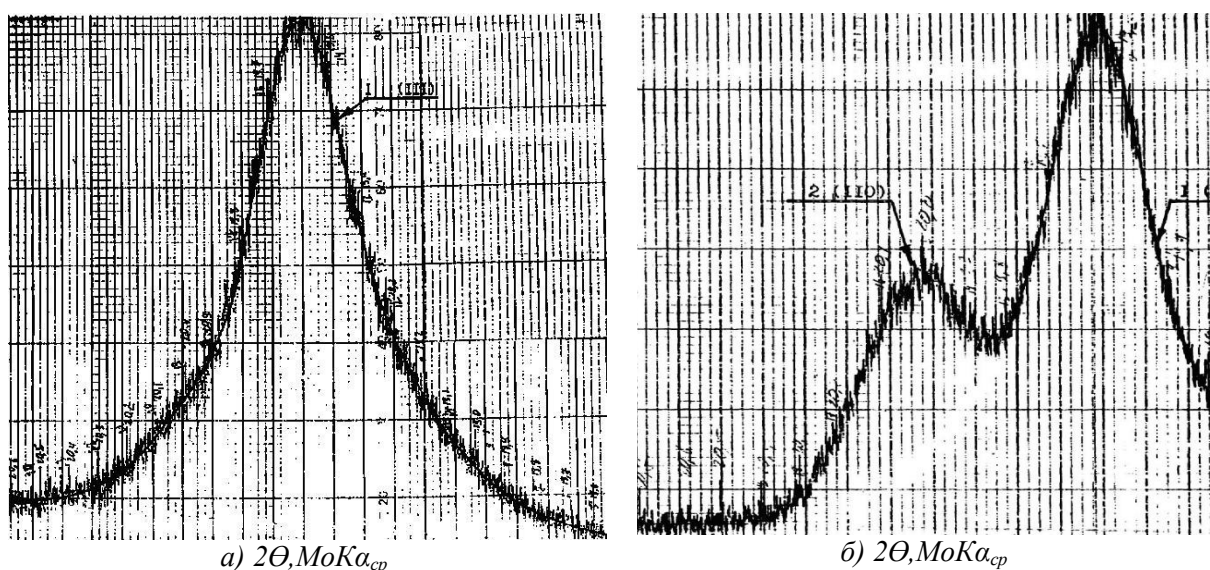


Рис. 6. Фрагмент рентгенограммы исследуемой поверхности образца стали Ди-59: а) в состоянии поставки (1 – дифракционный максимум (111) γ -Fe); б) термический распад аустенита (1 – дифракционный пик (111) γ -Fe; 2 – дифракционный пик (110) феррита).

Анализ влияния циклического воздействия температур на распределение структурных напряжений показывает, что:

- тепловая сталь Ди-59 обладает неустойчивой структурой аустенита, распадающейся на α - и γ -фазы железа, что проявляется уже на ранних стадиях термоциклирования (252 °C); в предполагаемом же температурном диапазоне эксплуатации стали Ди-59 600...650 °C она обладает неоднородной смешанной структурой аустенита и феррита;

- экспериментально установлено, что тепловые расширения кристаллических решеток γ -фазы изменяются нелинейно и осциллируют в диапазоне значений $(15 \dots 30) \cdot 10^{-6}$ 1/град, претерпевая аномальные расширения при температурах 200, 350, 450 и 550 °С (рис. 2), что может быть связано с явлениями распада γ -твердого раствора железа, неоднородными объемными фазовыми изменениями и формированием новых межфазных γ - и α -границ;
- внутренние микро- и макронапряжения в процессе термоциклирования осциллируют и носят знакопеременный характер (рис. 3, 5);
- микронапряжения второго рода (внутризеренные) в диапазоне температур 500...600 °С находятся в области сжимающих напряжений, что препятствует развитию явлений термической усталости (рис. 3);
- в диапазоне служебных температур 600...625 °С микронапряжения второго рода иллюстрируют внутризеренную нестабильность, изменяясь при незначительных градиентах температур от -434 до +539 МПа с релаксацией при 620 °С;
- при температуре 650 °С происходит рост кристаллитов, что способствует увеличению сопротивления материала ползучести, но уменьшает хрупкую прочность зерен (рис. 4);
- зональные макронапряжения σ_I в диапазоне эксплуатационных температур 550...600...650...700 °С составляют соответственно 279, 171, 186, 94 МПа, что существенно ниже σ_v при данных температурах (рис. 5), и определяют запас по длительной прочности.

Законченная теория фазовых переходов должна отвечать на вопрос о движущих силах, механизмах и законах фазовых превращений [3, 4]. Но современная теория металлов все еще не в состоянии ответить на вопросы о возможности фазовых превращений, структуре образующихся фаз, тепловых и объемных эффектах этих превращений, даже о температуре превращений [3, 5, 6], что связано с недостатком (или даже скудостью) экспериментальных данных по термодинамике, кристаллографии и кинетике фазовых превращений. В особенности это касается высокотемпературных фазовых превращений.

В настоящее время теория фазовых превращений также использует аппарат теории дислокаций, который применяется в том числе и для описания совершенно разных по своей природе явлений пластичности, ползучести, прочности и т. д. Недостаточная изученность влияния структурного полиморфизма на физические и химические свойства конструкционных материалов входит, таким образом, в число основных факторов, определяющих надежность теплопередачи котельных труб и тонкостенных оболочек твэлов ядерных реакторов.

Решению практических вопросов совершенствования энергонапряженных конструкций препятствует недостаток информированности о влиянии полиморфных превращений на теплофизические свойства материалов, законченная теория полиморфных процессов отсутствует. С одной стороны, изучение полиморфных превращений в конструкционных материалах укажет на существенные изменения свойств, позволит выделить причины, механизмы и связанные с этим закономерности их изменения. С другой стороны, станут понятнее технологические процессы отжига, режимы закалки, сверхпластичности, проявления, связанные с необратимыми формоизменениями, потерей прочности и разрушением изделий.

Особенность полиморфных превращений в конструкционных материалах как разновидности фазовых переходов заключается в том, что в процессе превращений, например под действием температуры или давлений, изменяется атомная структура. Известны многочисленные случаи неожиданных разрушений, вызванных фазовыми переходами [7]. При этом в ГОСТах и ТУ на технические материалы не оговорен учет фазовых переходов, не принимаются во внимание последствия такого неучета, тогда как недооценка фазовых переходов и аномальных изменений свойств могут привести не только к ошибкам при создании теории, но и к грубейшим просчетам при экстраполяции экспериментальных зависимостей [7].

Результатом разного рода превращений в твердом теле будет преобразование структурных границ и изменение сопряженности различных структурных элементов.

Говоря о размерах структурных границ зерен, можно заметить, что изучение межкристаллитных микротрещин показало: значительная их часть локализуется на границах зерна или на стыках зерен. В трещинах располагается большое количество одиночных и объединенных микропор. Длина трещин может быть 4...6 мм. Поры равномерно распределены вдоль границ.

Характерные размеры микропор оцениваются величиной в 0,1...0,6 мкм. В третьей стадии ползучести их размер на границе зерен достигает 3...5 мкм. Плотность их составляет 2000...3000 пор/мм². При графитизации паропроводов графитные включения расположены между зернами. Для примера, степень графитизации паропровода – это отношение площади графитных включений к общей площади. Степень графитизации может быть существенной – 3 балла и выше.

Таким образом, выявляется, что дефектные границы зерен могут быть сопоставимы с размерами самих зерен.

Наличие больших объемов таких межзеренных границ дефектного строения, в сущности, подтверждается уже общеизвестным и общепризнанным положением о том, что существуют два вида прочности – «прочности тела и прочности пограничных областей зерен» [8]. На это, изучая процесс разрушения при ползучести, впервые указал Бейли. Он отмечал, что «поведение металла при ползучести определяется двумя факторами: 1) предельной деформацией зерен; 2) предельной прочностью границ зерен» [8]. Бейли писал, что при ползучести могут доминировать внутризеренные или межзеренные процессы, в целом же тип разрушения является смешанным, причем доли межзеренного и внутризеренного разрушения могут меняться. Характер разрушения определяется температурой, напряжением и видом напряженного состояния.

Процессы внутрискрупутурной $\gamma \leftrightarrow \alpha \leftrightarrow \beta$ -перестройки кристаллических решеток при нагреве и охлаждении, сопровождающиеся неоднородными объемными превращениями, обусловили циклический характер перераспределения схемы действующих внутренних структурных напряжений I и II рода, изменяющихся от растягивающих (+) до сжимающих (–) и происходящих через их релаксацию (рис. 3, 5).

Изменение знака внутренних напряжений с явлением их релаксации является причиной термической усталости металла и окажет существенное влияние на прочностные характеристики. Критерии релаксации напряжений и условия их протекания, таким образом, станут определяющими для работы металла при высоких температурах эксплуатации. Поскольку основные механизмы и теория релаксации еще недостаточно развиты, а существующие теоретические соотношения не могут быть априори распространены на процесс релаксации металлов и сплавов, т. к. не учитывают реальных физических свойств материала, то экспериментальные зависимости (рис. 3, 5) позволят путем обоснованного выбора температуры эксплуатации существенно повысить релаксационную прочность зерен и межзеренных границ сплава.

Заключение

На основе характера изменения структурных напряжений при термоциклических нагрузках можно заключить, что сталь Ди-59, созданная на замену 12Х18Н12Т, не будет обладать перед ней преимуществом по степени стабильности жаропрочных свойств. Очевидно, что термический распад твердого раствора, наблюдающийся уже с температуры порядка 252 °С, определит механическую прочность, долговечность и станет причиной развития межкристаллитной внутризеренной коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резинских В.Ф., Школьников Б.Э., Урусова Г.А. Перспективные стали для пароперегревателей котлов СКД // Теплоэнергетика. – 2000. – № 10. – С. 39–43.
2. Масленков С.Б., Масленкова Е.А. Стали и сплавы для высоких температур: в 2 кн. – Кн. 1. – М.: Металлургия, 1991. – 383 с.
3. Вишняков Я.Д., Файнштейн Г.С. Превращения в металлах с различной энергией дефектов упаковки / под общей ред. М.Л. Бернштейна, И.И. Новикова. – М.: Металлургия, 1981. – 136 с.
4. Вишняков Я.Д. Дефекты упаковки в кристаллической структуре. – М.: Металлургия, 1970. – 215 с.
5. Ильина В.П. Влияние обезуглероживания поверхности на склонность к хрупкому разрушению высокопрочной стали 38Х5МСФА // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1999. – № 1. – С. 18–19.

6. Финкель В.А. Высокотемпературная рентгенография металлов. – М.: Металлургия, 1968. – 204 с.
7. Коваленко В.Ф. Теплофизические процессы и электровакуумные приборы. – М.: Советское радио, 1975. – 216 с.
8. Одинг А.И., Иванова В.С., Бурдукский В.В., Геминев В.Н. Теория ползучести и длительной прочности металлов / под ред. чл.-корр. АН СССР И.А. Одина. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1959. – 488 с.

Поступила 20.09.2013 г.