

25. Выбор материалов для котлов и атомных реакторов (опыт США). / Под общей ред. д.т.н., проф. А.А. Канаева. – Вып. 50 – Л.: Центральный научно-исследовательский и проектно-конструкторский котлотурбинный ин-т им. И.И. Ползунова, 1967. – 13 с.

26. Ермаков С.С. Физика металлов и дефекты кристаллического строения: Учебное пособие. – Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1989. – 289 с.

27. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах / Под общей ред. М.Л. Бернштейна, И.И. Новикова. – М.: Металлургия, 1980. – 156 с.

28. Каур И.Б., Густ В. Диффузия по границам зёрен и фаз / пер. с англ. Б.Б. Страумала; Под ред. Л.С. Швиндлермана. – М.: Машиностроение, 1991. – 448 с.

29. Hart E.W. Фазовые переходы на границах зерен. / В кн.: The Nature and Behavior of Grain Boundaries / eds. Hsun Hu. – Plenum Press, New York – London, 1972. – P. 155.

30. Hart E.W. Ultrafine-Grain Metals / ed. J.J. Burke, V. Veiss. – Syracuse University Press, Syracuse, New York, 1970. – P. 255.

УДК 621.18:620.16

**ПОВЫШЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПРОЧНОСТИ
ЗЕРЕН И МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ КАК ОСНОВА
РАБОТОСПОСОБНОСТИ ТЕПЛОПЕРЕДАЮЩИХ
ПОВЕРХНОСТЕЙ ПАРОВЫХ КОТЛОВ**

Макеев А.А., к.т.н., Любимова Л.Л., к.т.н., Заворин А.С., д.т.н.,
Фисенко Р.Н., Ташлыков А.А., к.т.н.

Томский политехнический университет, г. Томск

E-mail: lll@tpu.ru

До настоящего времени основными конструкционными материалами пароперегревателей котлов СКД являются аустенитные стали 12Х18Н12Т и стали перлитного класса 12Х1МФ и 12Х2МФСР. 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 12Х18Н12Т, 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 уделяется внимания 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 дегградации металла в результате температурных колебаниях при работе котлов в переходных режимах.

Малая изученность некоторых аспектов структурных превращений вследствие циклических термических и механических градиентов, 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 аустенитную отечественной разработки хромомарганцевую сталь 10X13Г12С2Н2Д2Б (Ди-59).

Сталь Ди-59 разработана для замены стали 12X18Н12Т не только потому, что применяемые в настоящее время стали 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 др. 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 гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Рентгенофазовый анализ исследуемого образца стали Ди-59 в состоянии поставки показывает, что внутренняя поверхность образца трубы действительно представляет собой γ -фазу (см. рис. 1), а наружная поверхность обладает смешанной структурой α -железа (α -Fe) с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой и γ -Fe с ГЦК решеткой (см. 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 должно 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 (см. рис. 1б).

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

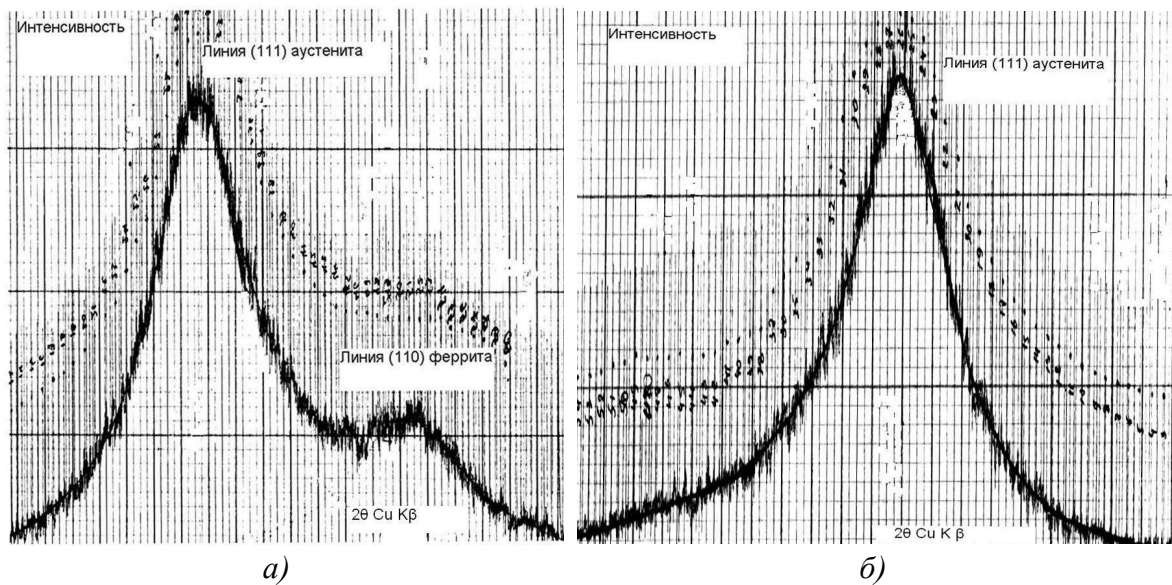


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы образца стали Ди-59: а – наружная сторона трубы; б – внутренняя сторона трубы

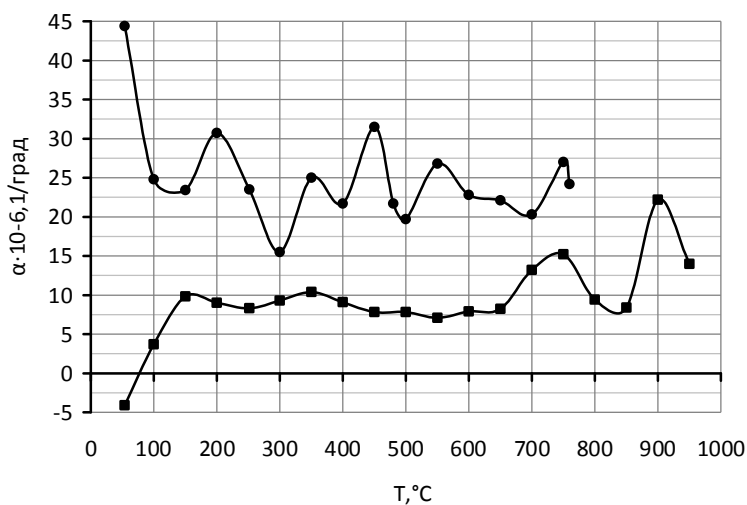


Рис. 2. Зависимость коэффициентов линейных термических расширений кристаллических решеток «α» стали Ди-59 от температуры в двух термоциклах для γ- и α-фазы (на линии α-фазы точки при 850, 900 и 1000 °С относятся к β-ферриту)

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

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

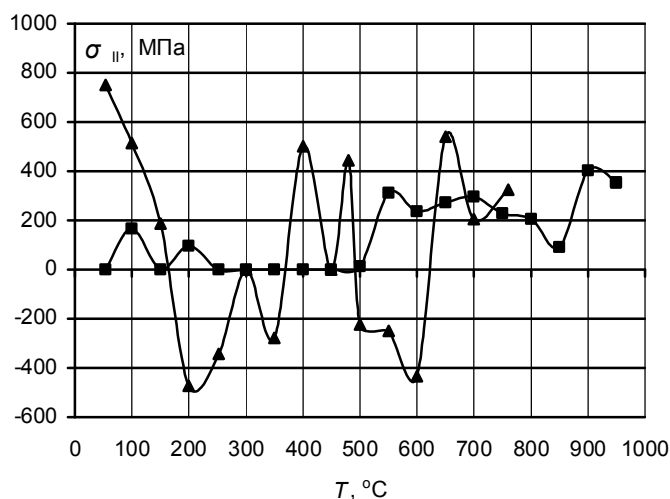


Рис. 3. Зависимость средних внутренних микронапряжений II рода стали Д159 от температуры в двух термоциклах:
 ■ – α-фаза; ▲ – γ-фаза (на линии α-фазы точки при 850, 900 и 1000 °С относятся к β-ферриту)

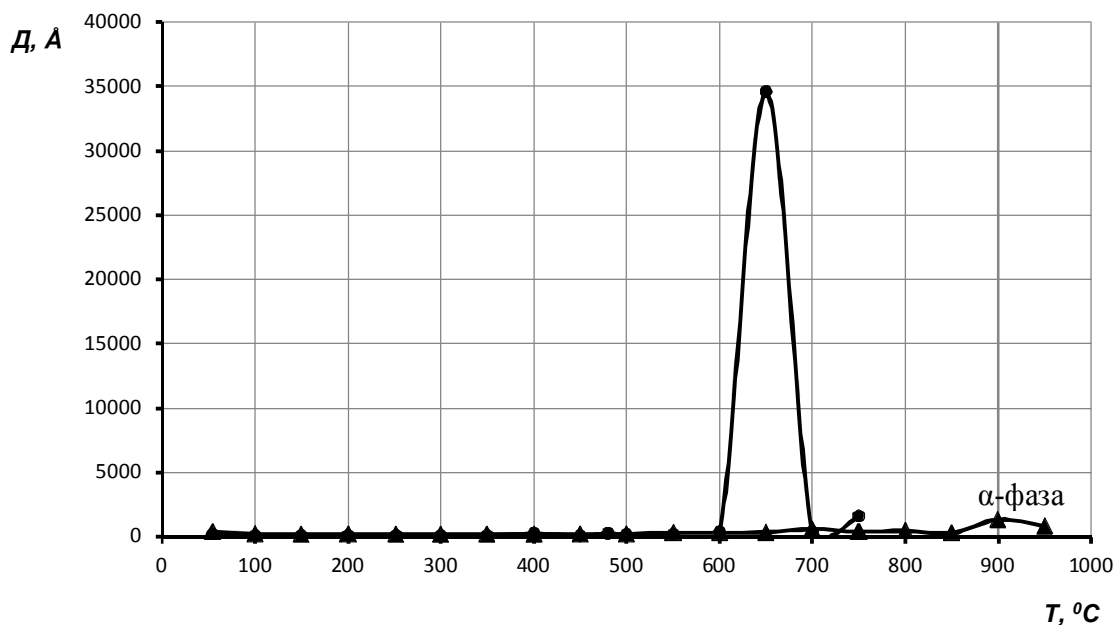


Рис. 4. Зависимость ОКР (размера зерна) в стали Д159 от температуры в двух термоциклах:
 ▲ – α-фаза; ● – γ-фаза (на линии α-фазы точки при 850, 900 и 1000 °С относятся к β-ферриту)

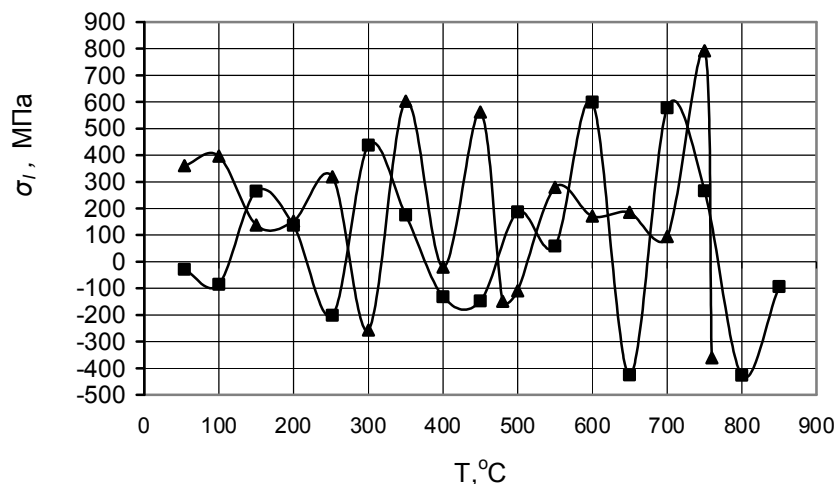
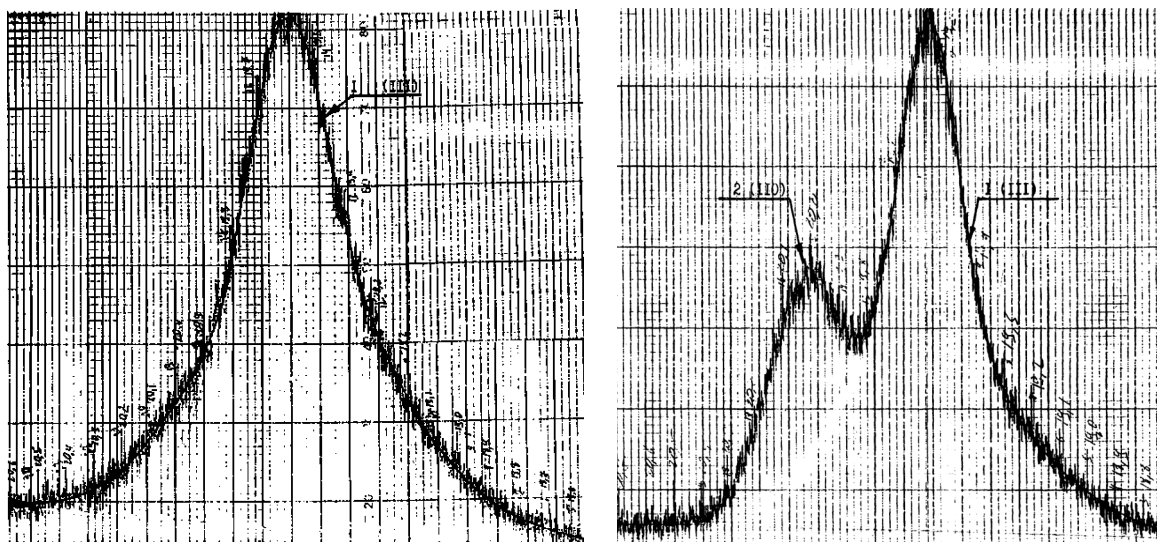


Рис. 5. Изменение зональных напряжений в стенке трубы из стали Ди-59 от температуры в двух термоциклах:

▲ – 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 (см. рис. 1б), в процессе термоциклирования, начиная с температуры порядка 252°C , проявляет неустойчивость γ -твердого раствора, расслоение и распад аустенита, рисунок 6б. Первый термоцикл заканчивается полной фазовой перекристаллизацией структуры аустенита.



а) $2\theta, \text{MoK}\alpha_{cp}$
 б) $2\theta, \text{MoK}\alpha_{cp}$
 Рис 6. Фрагмент рентгенограммы исследуемой поверхности образца стали Ди-59:

а) в состоянии поставки (1 – дифракционный максимум (111) $\gamma\text{-Fe}$);
 б) термический распад аустенита (1 – дифракционный пик (111) $\gamma\text{-Fe}$;
 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 °С); в предполагаемом же температурном диапазоне эксплуатации стали Ди-59 – 600–650 °С она обладает неоднородной смешанной структурой аустенита и феррита;

- экспериментально установлено, что тепловые расширения кристаллических решеток γ -фазы изменяются нелинейно и осциллируют в диапазоне значений $(15-30) \cdot 10^{-6}$ 1/град, претерпевая аномальные расширения при температурах 200, 350, 450 и 550 °С (см. рис. 2), что может быть связано с явлениями распада γ -твердого раствора железа, неоднородными объемными фазовыми изменениями и формированием новых межфазных γ - α -границ;

- внутренние микро- и макронапряжения в процессе термоциклирования осциллируют и носят знакопеременный (см. рис. 3, 5);

- микронапряжения второго рода (внутризеренные) в диапазоне температур 500–600 °С находятся в области сжимающих напряжений, что препятствует развитию явлений термической усталости (см. рис. 3);

- в диапазоне служебных температур 600–625 °С микронапряжения второго рода демонстрируют внутризеренную нестабильность, изменяясь при незначительных градиентах температур от (– 434 МПа) до (+ 539 МПа) с релаксацией при 620 °С;

- при температуре 650 °С происходит рост кристаллитов, что при данной температуре способствует увеличению сопротивления материала ползучести, но уменьшает хрупкую прочность зерен (см. 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 (см. 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 так и остается не в состоянии ответить на вопрос о возможности фазовых превращений, о 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 др. 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 энергонапряжённых конструкций препятствует недостаток информированности о влиянии полиморфных превращений на теплофизические свойства материалов, теория полиморфных процессов не закончена. С одной стороны, изучение полиморфных превращений в конструкционных материалах покажет на существенные изменения свойств, выделит 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, можно заметить, что изучение межкристаллитных микротрещин показало, что 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 по размерам с величиной зерна.

Наличие больших объемов такого дефектного строения межзеренных границ, 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 отмечал, 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 внутрискрутурной $\gamma \leftrightarrow \alpha \leftrightarrow \beta$ – перестройки кристаллических решеток при нагреве и охлаждении, сопровождающиеся неоднородными объемными превращениями, обусловили циклический характер перераспределения схемы действующих внутренних структурных напряжений I-го и II-го рода, изменяющихся от растягивающих (+) до сжимающих (–) и происходящих через их релаксацию (см. рис. 3, 5).

Знакопеременный характер с явлением релаксации при перемене знака внутренних напряжений вызовет термическую усталость 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. Так как основные механизмы и теория релаксации еще недостаточно развиты, а существующие теоретические соотношения не могут быть априори распространены на процесс релаксации металлов и сплавов, поскольку не учитывают реальных физических свойств материала, то экспериментальные зависимости типа (см. рис. 3, 5) позволят путем обоснованного выбора температуры эксплуатации существенно повысить релаксационную прочность зерен и межзеренных границ сплава.

В целом можно заключить, основываясь на температурном характере изменения структурных напряжений, 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. Стали и сплавы для высоких температур: Справ. изд. В 2-х кн. Кн. 1. / С.Б. Масленков, Е.А. Масленкова. – 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. Теория ползучести и длительной прочности металлов / А.И. Одинг, В.С. Иванова, В. В. Бурдукский, В. Н. Геминев // Под ред. чл.-корр. АН СССР И.А. Оdinga. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1959. – 488 с.

УДК 621.18:620.16:620.17

ПРОЧНОСТЬ ЗЕРЕН И МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ КАК ОСНОВА ПРОДЛЕНИЯ РЕСУРСА ТЕПЛОПЕРЕДАЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПАРОВЫХ КОТЛОВ

Макеев А.А., к.т.н., Любимова Л.Л., к.т.н., Заворин А.С., д.т.н.,
Фисенко Р.Н., Ташлыков А.А., к.т.н.

Томский политехнический университет, г. Томск

E-mail: lll@tpu.ru

Жаропрочные нержавеющие аустенитные хромоникелевые стали нашли широкое применение в энергомашиностроении. В настоящее время разработано большое количество различных марок сталей этого типа, таких как, 0X18H10, 08X18H10T, 1X18H10T, 0X18H12B, X15H35B3T3ЮP и др. Опыт эксплуатации показал, что в наибольшей степени требованиям жаропрочности, коррозионной устойчивости и механической прочности отвечают стали 08X18H10T. Из нержавеющей стали 08X18H10T в том числе изготавливаются оболочки твэлов, являющиеся барьером безопасности между ядерным горючим и теплоносителем, трубные пучки парогенераторов (ПГ), часто коллекторы парогенераторов, или коллекторы с плакировкой из нержавеющей стали, дистанционирующие элементы змеевиков трубного пучка, теплообмен-