

УДК 669.187.2

К ВОПРОСУ О ЛЕГИРОВАНИИ ТЕПЛОУСТОЙЧИВОЙ СТАЛИ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЭНЕРГОБЛОКОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

В. Ю. Скульский

Проанализированы особенности влияния хрома на характер высокотемпературного $\delta \rightarrow \gamma$ -превращения и фазовый состав хромистых сталей. Установлено, что в системах C-Fe-Cr увеличение концентрации хрома свыше 10 % способствует резкому возрастанию стабильности δ -феррита. С повышением содержания хрома также усиливается влияние углерода на стабильность δ -феррита, а следовательно, возрастает чувствительность фазового состава хромистых сталей и металла швов к изменению содержания углерода. На основании ориентировочного расчета показано, что при комплексном легировании однофазная мартенситная структура хромистых сталей (с системой легирования типа C-Cr-Mo(Mo + W), V, Nb) обеспечивается при содержании хрома 8,15...9,75 %.

Specifics of chromium effect on nature of high-temperature $\delta \rightarrow \gamma$ -transformation and phase composition of chromium steels was analyzed. It was found that increase in chromium concentration above 10 % in C-Fe-Cr systems contributes to an abrupt increase in stability of δ -ferrite. With increase in chromium content the effect of carbon on stability of δ -ferrite is also increased, and, consequently, the sensitivity of phase composition of chromium steels and weld metal to change in carbon content is increased. It is shown on the basis of approximate calculation that using integral alloying the single-phase martensite structure of chromium steels (with system of alloying of C-Cr-Mo(Mo + W), V, Nb type) is provided at 8.15...9.75% chromium content.

Ключевые слова: хромистые стали; мартенсит; δ -феррит; легирование; однофазная структура

Одной из важных задач теплоэнергетической отрасли является создание энергоблоков тепловых электростанций с повышенным КПД в результате использования пара со сверхкритическими параметрами (по отношению к допустимым в обычных котельных агрегатах). Длительный период сдерживающим фактором было отсутствие стали, характеризующейся достаточным для новых условий эксплуатации пределом длительной прочности, технологичностью в производстве труб и удовлетворительной свариваемостью. Наиболее распространенные стали, используемые для изготовления высокотемпературных компонентов, например 12X1MФ, 15X1M1Ф в бывшем СССР, близкие по легированию за рубежом, а также стали с 2,25 и 12 % Cr — 0,1C2,25Cr1Mo и X20CrMoV121 (типа 20X12MФ), не отличались требуемыми жаропрочными свойствами.

Предельными для их нормальной работы являются значения температуры примерно до 550...560 °С и давления приблизительно до 25 МПа [1]. Вместе с тем при определенном легировании стали с α -решеткой могут эксплуатироваться при температурах примерно до 600 °С. Использование более высоких температур вызывает снижение предела длительной прочности у многих теплоустойчивых сталей, в том числе и сложнолегированных [2]. Поэтому при значениях температуры около 600...650 °С применяются аустенитные стали [2, 3].

Однако, по сравнению со сталями с ферритной решеткой, аустенитные отличаются большим коэффициентом теплового расширения и пониженной теплопроводностью, что усложняет их использование в высокотемпературных компонентах (из-за замедления теплосмен, возникновения высоких реактивных напряжений и повреждений при рабочих температурах) [3]. К недостатку аустенитных сталей относятся также склонность к образованию го-

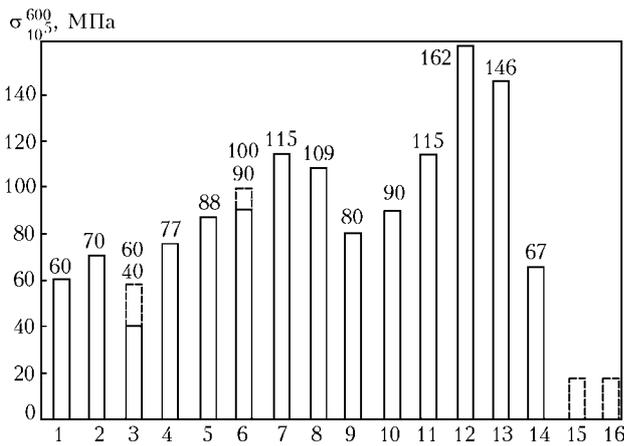


Рис. 1. Пределы длительной прочности (при 600 °С за 10⁵ ч) сталей с различной системой легирования: 1 – 12Х1МФ; 2 – 15Х1М1Ф; 3 – 2,25Сг–1Мо; 4 – 15Х2ФБС–Л; 5 – 12Х8ВМ1БФР (ЭИ505); 6 – 0,1С–9Сг–МоVNb (P91); 7 – 0,1С–9Сг–МоWVNb (E911); 8 – 0,12С–11Сг–WМоVNb (НСМ12А); 9 – 18Х11МФБН (ЭП291); 10 – 15Х12ВНМФ (ЭИ802); 11 – 14Х12В2МФ (ЭИ756); 12 – 15Х12ВМ1БФР (ЭИ752); 13 – 18Х12ВМБФР (ЭИ993); 14 – 0,2С–12Сг–МоNiV (X20); 15 – 12Х13; 16 – 20Х13; штриховой линией обозначен предел возможного значения σ_{10⁵600}; 15, 16 – показаны условно

рячих трещин и непригодность их сварных соединений к магнитному контролю [4, 5]. Таким образом, следовало определить систему легирования стали с α-решеткой, способную работать при значениях температуры между предельным (около 550... 560) и примерно 600 °С.

Высокие показатели длительной прочности могут быть достигнуты при комплексном легировании посредством упрочнения твердого раствора элементами, повышающими температуру рекристаллизации (хром, молибден), образования высокой плотности дислокаций и их «закрепления» дисперсными фазами (карбидами ванадия, ниобия и интерметаллидами) при термической обработке (отпуске) [6, 7]. Большая плотность дислокаций возникает в результате фазового наклепа при мартенситном превращении [8].

Для получения мартенситной структуры сталь должна иметь не менее 7 % Сг [7]. Поэтому выбор состава осуществляли в направлении усложнения легирования сталей типа 12Х13, 20Х13 [7]. Особенностью таких сталей было образование в мартенсите структурно свободного феррита, в основном δ-феррита, на участках которого в низкотемпературной области дополнительно может образовываться α-феррит [7, 9].

Из-за неоднородного строения хромистые стали имели пониженный уровень технологических свойств (низкие пластичность и вязкость, склонность к образованию трещин), что усложняло изготовление труб и их сварку [7, 9–12]. В результате они не получили широкого распространения.

В 1970-х гг. использовали также мартенситные стали с несколько меньшим количеством хрома (7... 9 %) [7], не имевшие, однако, распространения, поскольку основное внимание уделяли более коррозионно-стойким сталям (с 11... 13 % Сг). В то же

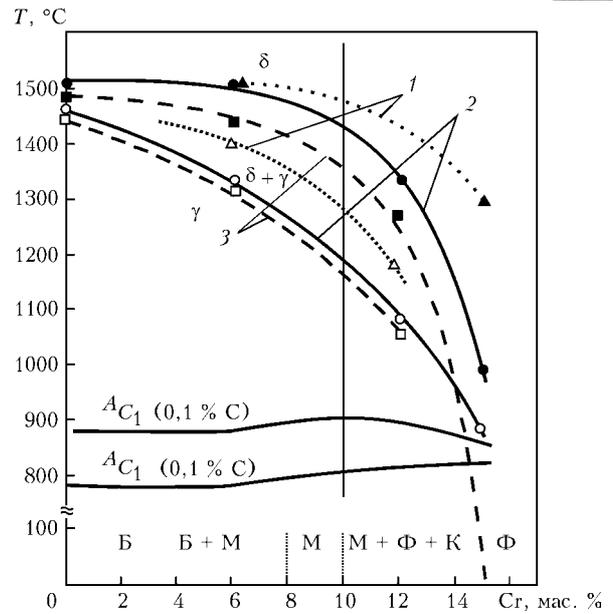


Рис. 2. Влияние хрома в сталях системы С–Fe–Сг на значения температуры начала (темные значки) и окончания (светлые значки) превращения δ→γ при следующей массовой доле углерода, %: 1 – 0,12; 2 – 0,10; 3 – 0,08

время такие стали представляли интерес как более технологичные при обработке и сварке, чем стали с 12 % Сг [7].

Цель настоящей работы заключалась в анализе особенностей влияния хрома на фазовый состав теплоустойчивых сталей и оценке его оптимального количества, при котором обеспечивается сочетание высокого уровня длительной прочности и однофазной мартенситной структуры.

Для создания высокотемпературных компонентов требовалась сталь с длительной прочностью при 600 °С за 10⁵ ч (σ_{10⁵600}) не ниже примерно 90 МПа [13]. Как видно из рис. 1, довольно высокий уровень длительной прочности имеют комплексно-легированные стали с повышенным содержанием хрома. Однако высокохромистые стали типа ЭИ756, ЭИ752, ЭИ993 с весьма высокими значениями σ_{10⁵600} следует отнести к недостаточно технологичным при деформировании и сварке из-за образования в их структуре ферритной фазы.

Первостепенное влияние на фазовый состав хромистых сталей и их сварных соединений оказывает процесс кристаллизации, протекающий с образованием δ-феррита как первичной фазы. В сталях перлитного класса после завершения кристаллизации при температурах ниже 1390 °С δ-феррит полностью превращается в аустенит, и при комнатной температуре он не существует. В легированных сталях хром повышает стабильность δ-феррита, расширяя температурную область его существования и сдерживая его превращение в аустенит [7, 12]. В связи с этим в хромистых сталях δ-феррит может сохраняться до комнатной температуры.

На рис. 2 показан характер изменения высокотемпературных границ существования δ-феррита, переходной области δ+γ и образования аустенита γ,

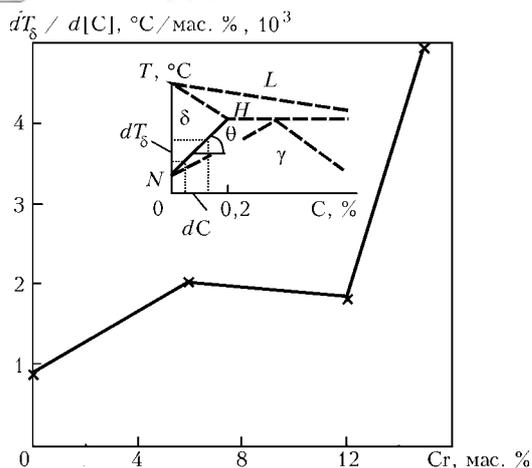


Рис. 3. Изменение интенсивности влияния углерода на температуру начала превращения δ -феррита в аустенит в системах с различным содержанием хрома

установленный на основании анализа диаграмм состояния хромистых сплавов С–Fe 0...15 % Cr [7, 12]. Рассмотрены системы, содержащие 0,08, 0,10 и 0,12 % углерода. В нижней части обозначены результирующие структуры при комнатной температуре (Б – бейнит, М – мартенсит, Ф – феррит, К – карбиды). Из диаграмм состояния, структурных диаграмм и анализа структур в сталях с различным легированием [7, 12–15] следует, что чем ниже температура существования δ -феррита, тем он стабильнее и большее количество этой фазы сохраняется до комнатной температуры, особенно в металле сварных швов (из-за их большей химической неоднородности, чем у основного металла). При введении более 6...8 % хрома усиливается сдерживание превращения δ -феррита в аустенит (рис. 2). Это прослеживается по ходу температурных границ области $\delta+\gamma$, особенно по отклонению верхней температурной границы $\delta/\delta+\gamma$ в сторону более низких значений температуры. При содержании хрома более 10 % (правее вертикальной разграничительной линии) верхняя температурная граница, указывающая на начало превращения δ -феррита, резко идет в область низких температур, что свидетельствует о значительном возрастании стабильности этой фазы.

Сильное влияние на стабильность δ -феррита и на фазовый состав хромистых сплавов оказывает углерод (рис. 2). Уменьшение его количества способствует заметному снижению температуры начала $\delta \rightarrow \gamma$ -превращения. Особенно сильно возрастает стабильность δ -феррита при уменьшении массовой доли углерода до 0,08 % и увеличении хрома более 10 % (при содержании около 14 % Cr сталь становится полностью ферритной).

Изменение температуры dT_δ начала $\delta \rightarrow \gamma$ -превращения, отнесенное к соответствующему изменению концентрации углерода dC , может служить количественной оценкой интенсивности, с которой углерод влияет на стабильность δ -феррита (рис. 3). В хромистых системах С–Fe (0...15) Cr [7, 12] изменение температуры превращения $\delta \rightarrow \gamma$ при варь-

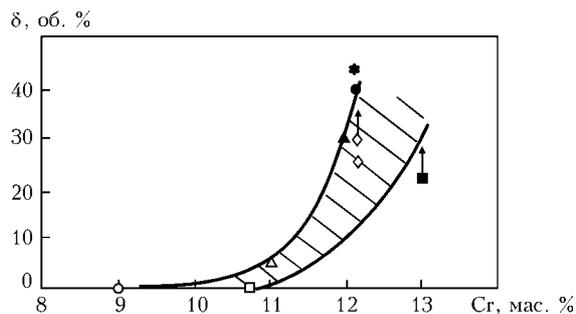


Рис. 4. Влияние хрома на содержание δ -феррита в стали (* – сталь 15Ч12ВМФБТ; ○ – сталь P91; △ – сталь HSM12; ▲ – сталь HSM12A; ● – сталь ЭИ756) и металле швов (□ – 0,08C–10,7Cr; ■ – 0,08C–13Cr; ◆ – 0,08C–12Cr)

ировании содержания углерода от 0 до 0,2 % имеет характер, близкий к линейному (на диаграммах состояния отражается линией NH , показанной на схеме высокотемпературной части диаграммы на рис. 3). Тогда показатель dT_δ/dC представляет собой тангенс $\text{tg}\theta$ угла наклона граничной линии NH к оси концентраций углерода. Представленная графическая зависимость иллюстрирует степень возрастания стабильности δ -феррита при снижении концентрации углерода в зависимости от содержания хрома. При увеличении содержания хрома до 12 % степень влияния углерода на стабильность δ -феррита возрастает почти в 2 раза, по сравнению с его влиянием в исходном составе без хрома. В случае большого содержания хрома влияние углерода на стабильность δ -феррита резко усиливается, и в сплаве с 15 % Cr возрастает в 5,4 раза, по сравнению с металлом исходного состава. Отсюда следует, что при повышенных концентрациях хрома в сталях, особенно в металле сварных швов, малые колебания в содержании углерода могут вызывать существенные изменения в фазовом составе при кристаллизации. В процессе сварки хромистых сталей необходимо устранять выгорание углерода и поддерживать его в металле швов на уровне, достаточном для предотвращения резкого возрастания стабильности δ -феррита. Более благоприятными с точки зрения меньшей чувствительности к колебаниям углерода являются составы сталей с умеренным содержанием хрома, т. е. менее 12 %.

Полученные результаты согласуются с характером изменения фазового состава хромистых сталей и металла швов с различным содержанием хрома (рис. 4). Образование и резкое возрастание количества δ -феррита происходит при содержании хрома примерно свыше 10 %. Представленная зависимость получена с использованием данных исследования сталей P91 (X10CrMoVNb91 типа 10X9MФБ), HSM12A (0,1C–11Cr–2W0,4Mo–NiVNb), HSM12 (0,1C–12Cr–1Mo1W–VNb), ЭИ756 (14X12B2MФ), 15X12ВМФБТ и металла сварных швов на основе композиций типа 08C–(10...13)Cr [7, 16–18].

Из анализа характера фазовых изменений в системах типа С–Fe–Cr (рис. 2) следует, что критической концентрацией хрома, превышение которой ведет к резкому возрастанию стабильности δ -фер-



рита, является примерно 10 %. При большем содержании хрома возрастает вероятность появления δ -феррита в мартенсите при комнатной температуре. Это относится также и к сложнолегированным сталям, однако на их результирующую структуру, кроме хрома, оказывают влияние другие легирующие элементы, входящие в их состав. Поэтому условие исключения образования δ -феррита в мартенситном металле можно выразить как $C_{req} \leq 10\%$, где C_{req} — эквивалент суммарного ферритизирующего действия хрома и других элементов. Тогда для соблюдения предполагаемого условия отсутствия δ -феррита содержание хрома в комплексно-легированной стали должно быть скорректировано с учетом влияния других элементов на стабилизацию δ -феррита.

Для расчета эквивалента хрома можно использовать следующую зависимость [19]:

$$C_{req} = Cr + 6Si + 8Ti + 4Mo + 12Al + 5Nb + 1,5W + 11V - 2Mn - 4Ni - 2Co - 6Cu - 40C - 30N.$$

Данное выражение имеет вид $C_{req} = Cr + E_{req}$, в котором массовая доля хрома суммируется с эквивалентным хромом (по ферритизирующему эффекту) количеством других элементов E_{req} в составе стали. При предельном значении $C_{req} = 10\%$, превышение которого вызывает образование δ -феррита в структуре хромистых композиций, допустимое содержание хрома будет определяться как $Cr \approx 10\% - E_{req}$.

С использованием данного подхода определили количество хрома в составе сложнолегированных сталей, при котором обеспечивается их однофазная мартенситная структура. Для расчета E_{req} установили приблизительное содержание легирующих и примесных элементов в хромистых сталях. Выбор допустимого количества таких элементов, как углерод, молибден, вольфрам, ванадий, ниобий, азот, никель, кремний, марганец, был основан на анализе их влияния на фазовый состав, показатели механических свойств, свариваемость.

Существует ряд особенностей в легировании и влиянии легирующих элементов на свойства хромистых сталей. Так, для улучшения свариваемости (повышения стойкости сварных соединений против образования холодных трещин) в современных комплекснолегированных сталях содержание углерода поддерживается в среднем на уровне приблизительно 0,1 %. Введение в состав высокохромистых композиций карбидообразующих элементов (молибдена, вольфрама, ванадия, ниобия), а также кремния сверх определенных концентраций способствует появлению в мартенситной структуре δ -феррита, что проявляется в снижении твердости, вязкости, длительной прочности. Такие элементы, как марганец, никель, азот, сдерживают образование феррита, однако существуют определенные пределы, выше которых эти элементы вызывают ухудшение свойств. Так, например, легирование никелем более 1 % вызывает снижение длительной прочности, при содержании марганца сверх 0,8...1,0 % развивается

склонность к хрупкому разрушению при температуре выше 400 °С [6, 19]; превышение содержания азота более 0,06... 0,10 %, кроме упрочнения твердого раствора, ведет к порообразованию [7, 20, 21]. Марганец и кремний сильно упрочняют α -твердый раствор, что приводит к снижению пластичности и вязкости [13, 22–24].

На основании изучения закономерностей влияния легирования на свойства сложнолегированных теплоустойчивых, высокопрочных сталей и металла швов их сварных соединений [7, 13, 21–28 и др.] определены допустимые количества легирующих и примесных элементов в хромистых сталях с комплексной системой легирования типа 01C–Cr–Mo–V–Nb–Ni–N, а также системы с вольфрамом — 01C–Cr–(Mo+W)–V–Nb–Ni–N. Следует отметить, что количество вводимых в состав стали элементов должно уточняться в зависимости от уровня легирования хромом и общей системы легирования.

В данном случае оценка массовой доли хрома с учетом приблизительных концентраций присутствующих в составе сталей элементов, при которых обеспечивается условие отсутствия δ -феррита, является ориентировочной. Так, расчет показал, что однофазная мартенситная структура хромистых сталей с указанными выше системами легирования обеспечивается при содержании хрома примерно 8,15...9,75 %. Такому легированию соответствуют комплексно-легированные стали с приблизительно 9 % хрома.

Благодаря низкому содержанию углерода и отсутствию δ -феррита в структуре мартенситные стали с 9 % Cr—Ди-82 (10X9MФБ), P91 (X10CrMoVNb91), E911 (X11CrMoWVNb911) характеризуются лучшими технологическими свойствами (деформируемостью при производстве труб, свариваемостью), чем стали с 12...13 % Cr. Высокий уровень длительной прочности (рис. 1) в сочетании с удовлетворительной коррозионной стойкостью обусловили применение 9%-х хромистых сталей при строительстве новых энергоблоков тепловых электростанций с котлоагрегатами, работающими с использованием пара с суперсверхкритическими параметрами на основе принципа сжигания топлива (угля) с циркулирующим кипящим слоем. Особенности таких энергоблоков является эффективное использование топлива, низкая эмиссия вредных веществ (CO_2 , SO_2 , NO_x) и возможность повышения КПД примерно до 43 %.

Выводы

1. Установлено, что исключение образования δ -феррита в хромистых сталях и, как следствие, их удовлетворительные технологические и служебные свойства обеспечиваются при условии $C_{req} \leq 10\%$.

2. Показано, что при комплексном легировании Mo/(Mo+W), V, Nb (в приемлемом для теплоустойчивых сталей количестве) однофазная мартенситная структура обеспечивается при ориентировочном содержании хрома в пределах 8,15...9,75 %.



Этому условию соответствует легирование мартенситных теплоустойчивых сталей с 9 % Cr (системы 01С-9Сг-Мо(Мо, W), V, Nb, N) с пределом длительной прочности до 90... 115 МПа.

3. С помощью показателя, определяемого отношением изменения температуры $\delta \rightarrow \gamma$ -превращения к соответствующему изменению концентрации углерода, показано, что с увеличением в железохромистых системах массовой доли хрома до 10...12 % интенсивность влияния углерода на стабильность δ -феррита повышается примерно в 2 раза, по сравнению с металлом без хрома, и в 4,5 раза при возрастании количества хрома до 15 %. Это дает основание полагать, что фазовый состав хромистых сталей, особенно металла швов, имеет повышенную чувствительность к неоднородному распределению хрома и колебаниям содержания углерода.

1. Скульский В. Ю., Царюк А. К. Проблемы выбора свариваемой стали для высокотемпературных компонентов энергоблоков ТЭС (Обзор) // Автомат. сварка. — 2004. — № 3. — С. 3–7.
2. Хойзер Г. Присадочные материалы для сварки в энергетическом машиностроении // Там же. — 1997. — № 9. — С. 40–44, 74.
3. Bendick W., Naarmann K., Richter H. Die Anwendung austenitischer Rohrwerkstoffe im Kraftwerksbau // VGB Kraftwerkstechnik. — 1993. — 73, N 12. — S. 1062–1069.
4. Земзин В. Н. Жаропрочность сварных соединений. — Л.: Машиностроение, 1972. — 272 с.
5. Current and Future Use of the 9 % Cr Steel X10CrMoVNb91 for Power Plant Applications // W. Arnswald, B. Kempkes, G. Wellnitz, M. Zschau // VGB Kraftwerkstechnik. Separate print from English issue. — 1994. — 73, N 3. — P. 203–208.
6. Козлов Р. А. Сварка теплоустойчивых сталей. — Л.: Машиностроение, 1986. — 160 с.
7. Ланская К. А. Высокохромистые жаропрочные стали. — М.: Металлургия, 1976. — 216 с.
8. Krauss G, Marder A. R. The morphology of martensite in iron alloys // Metallurgical Transactions. — 1971. — 2, № 9. — P. 2343–2357.
9. Каховский Н. И., Фартушин В. Г., Ющенко К. А. Электродуговая сварка сталей. — Киев: Наук. думка, 1975. — 480 с.
10. Юферов В. М. О технологической пластичности нержавеющей и жаростойких сталей // Металловед. и термич. обраб. металлов. — 1968. — № 2. — С. 17–20.
11. Алферова Н. С. Связь деформируемости стали с ее структурой // Сталь. — 1960. — № 2. — С. 144–148.
12. Сварка в углекислом газе / И. И. Заруба, Б. С. Касаткин, Н. И. Каховский, А. Г. Потаповский. — Киев: Гос. изд-во техн. лит-ры, 1960. — 224 с.
13. Баженова В. В., Федяева Т. Р. Сварка жаропрочных 10–12 %-х хромистых сталей, работающих при температуре до 600 °С / Вопросы сварки в энергетическом машиностроении. — М.: Машгиз, 1962. — С. 127–148.
14. Каховский Н. И. Сварка высоколегированных сталей. — Киев: Техніка, 1975. — 376 с.
15. Грабин В. Ф., Денисенко А. В. Металловедение сварки низко- и среднелегированных сталей. — Киев: Наук. думка, 1978. — 276 с.
16. Zeman M., Brozda J., Pasternak J. Ocena spawalnosci stali HCM12A przeznaczonej na elementy kotlow energetycznych pracujace przy parametrach nadkrytycznych // Przegląd Spawalnictwa. — 1999. — LXXI, N 6. — S. 1–7.
17. Петров Г. Л., Земзин В. Н., Гонсеровский Ф. Г. Сварка жаропрочных нержавеющей сталей. — М.: Машгиз, 1963. — 248 с.
18. Либерман Л. Я., Боева А. В. Жаропрочные хромистые стали для работы при 550–560 °С // Металловед. и термич. обраб. металлов. — 1956. — № 6. — С. 16–25.
19. Ланская К. А., Кобозева З. Т. Мартенситностареющие стали, упрочненные интерметаллидными фазами NiAl и TiAl // Специальные стали и сплавы: Сб. ЦНИИЧМ. — М.: Металлургия, 1970. — Вып. 77. — С. 11–18.
20. Гудремон Э. Специальные стали. Т. 2. — М.: Металлургия, 1960. — 1638 с.
21. Косма Д., КонстантINESКУ А. Исследование влияния элементов на свойства жаропрочных сталей // Металловед. и термич. обраб. металлов. — 1968. — С. 31–34.
22. Marshall A. W., Farrar J. C. M. Welding of ferritic and martensitic 11–14 % Cr steels // Welding in the World. — 2001. — 45, N 5/6. — P. 32–55.
23. Металловедение и термическая обработка стали. Справ. издание: В 3 т. Т. 2. Основы термической обработки / Под ред. М. Л. Бернштейна, А. Г. Рахштадта. — М.: Металлургия, 1983. — 386 с.
24. Лившиц Л. С. Металловедение для сварщиков. — М.: Машиностроение, 1979. — 253 с.
25. Касаткин Б. С., Мусияченко В. Ф. О выборе флюса и электродной проволоки для сварки низколегированных сталей высокой прочности // Автомат. сварка. — 1964. — № 8. — С. 1–10.
26. Zvaranie 9 % ziaropevney ocele modifikovanej volframom (Welding of 9 % Cr creep resistant tungsten modified steel) // J. Pecha, O. Peles, A. Vyrostkova, M. Jedinakova // Zvaranie — Svarovani. — 2004. — № 4. — S. 86–92.
27. Brozda J. Stale zarowytrzymale nowej generacji, ich spawalnosc i wlasnosci zlaczy spawahych. Chesc I. Cel stosowania stali zarowytrzymalych nowej generacji, ich charakterystyka i winikajace korzysci // Buletyn Instytutu Spawalnictwa. — 2004. — № 1. — S. 41–49.
28. Касаткин Б. С., Мусияченко В. Ф. Низколегированные стали высокой прочности для сварных конструкций. — Киев: Техніка, 1970. — 188 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 15.10.2008