



УДК 669.1

## РАЗРАБОТКА НОВЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ УГОЛЬНЫХ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

### DEVELOPMENT OF NEW STEELS FOR INCREASE IN POWER EFFICIENCY OF COAL THERMAL POWER PLANTS

**Ткачёв Евгений Сергеевич**

аспирант,  
Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет  
tkachev\_e@bsu.edu.ru

**Tkachyov Evgeny Sergeyevich**

Graduate Student,  
Belgorod state national research university  
tkachev\_e@bsu.edu.ru

**Аннотация.** Статья посвящена обзору теплоэнергетической отрасли с точки зрения повышения её энергоэффективности за счет разработки улучшенных сталей, применяемых в качестве конструкционного материала для изготовления труб и элементов, работающих в условиях больших температур и давления. На основе цикла исследовательских работ по этой тематике описано текущее состояние и перспективы развития высокохромистых теплотехнических сталей.

**Annotation.** Article is devoted to the review of heat power branch from the point of view of increase in its energy efficiency due to development of the pipes and elements working in the conditions of big temperatures and pressure improved staly, applied as constructional material to production. On the basis of a cycle of research works on this subject the current state and the prospects of development high-chromium heattechnical is described by steels.

**Ключевые слова:** энергетическая эффективность, теплоэнергетическая отрасль, новые стали, конструкционные материалы, изготовление труб, высокохромистые теплотехнические стали.

**Keywords:** power efficiency, heat power branch, new steels, constructional materials, production of pipes, high-chromium heattechnical steels.

#### Введение

В современном мире развитие технологий во многих отраслях промышленности ограничивается возможностями применяемых материалов.

Теплоэнергетика в широком смысле не относится к новым отраслям промышленности. Она берет начало в конце 19, начале 20 веков, с появлением потребности в электрификации производств и частного сектора. Преобразование природных ресурсов в электроэнергию перешло в нарастающий тренд, не спадающий и в настоящее время. Российская теплоэнергетика не является исключением, на рисунке 1 показано изменение требуемой мощности электроэнергии в России с 2002 по 2015 год.

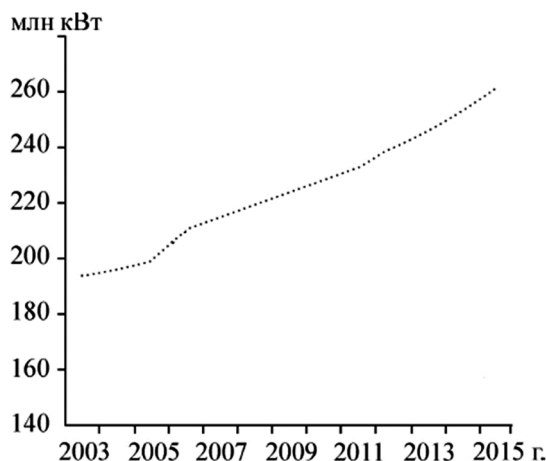


Рисунок 1 – Требуемые мощности электроэнергии в России по годам [1]

#### Состояние и перспективы современной теплоэнергетики

Несмотря на возникновение и развитие относительно экологически чистых источников энергии они покрывают лишь малую часть мирового спроса. Подавляющую долю электроэнергетики составляют тепловые электростанции, преобразующие энергию сжигания органического топлива, а именно, угля и газа. В качестве иллюстрации на рисунке 2 представлено разделение объемов выработки электроэнергии по видам топлива в мире.

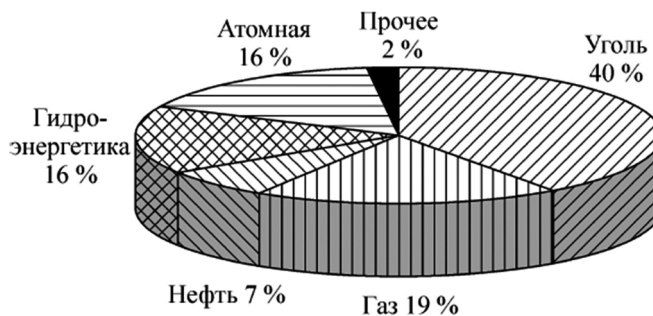


Рисунок 2 – Производство электроэнергии в мире по видам топлива [1]

Видно, что доля угольной электроэнергетики доминирует над прочими видами. И именно угольная теплоэнергетика, из всех приведенных отраслей теплоэнергетики, по её масштабам и негативно-му влиянию, является наиболее вредной для окружающей нас природной среды. Это тот сектор мировой энергетики, изменения в котором необходимы, чтобы избежать неприятных последствий глобального потепления. Перспективные энергетические технологии и оборудование должны разрабатываться так, чтобы их воздействие на природную среду было минимальным и соответствовало современным и планируемыми экологическим нормам.

Существует несколько путей повышения экологических показателей угольных теплоэлектростанций. К ним относят улучшение процесса сжигания угля, использование различных фильтров, повышение коэффициента полезного действия (КПД) угольных энергоблоков. Из приведенных технологических решений особо следует выделить повышение КПД энергоблоков, т.к. помимо решения проблемы с санитарными нормами (увеличение КПД позволяет уменьшить количество сжигаемого топлива и вредных выбросов на единицу выработанной энергии) оно обеспечивает и экономическую выгоду. Большинство нынешних угольных теплоэлектростанций обладают КПД на уровне 35 %.

Выработка электроэнергии в угольных энергоблоках происходит за счет электрогенераторов, приводимых в движение паровыми турбинами. Давление пара на входе в турбину возникает за счет перегрева воды в паровом котле, где происходит сжигание топлива (угольной пыли). Отработанный пар поступает в конденсатор, где он охлаждается, превращается в воду, и затем снова подается в паровой котёл. Такая система представляет собой замкнутый цикл, КПД которого определяется по уравнению для теплового цикла Карно, известному многим ещё из курса средней школы:

$$\eta = \frac{T_H - T_X}{T_H},$$

где  $T_H$  – температура нагревателя (температура пара на входе в турбину), а  $T_X$  – температура холодильника (температура на выходе).

Отсюда становится понятным, что для повышения эффективности угольных энергоблоков необходимо повышать температуру пара на входе в турбину, т.е. производить более высокий нагрев пара в котле. Так, повышение температуры пара с 565 до ~600 °С позволяет увеличить КПД энергоблоков с 34–36 % до 44–46 %.

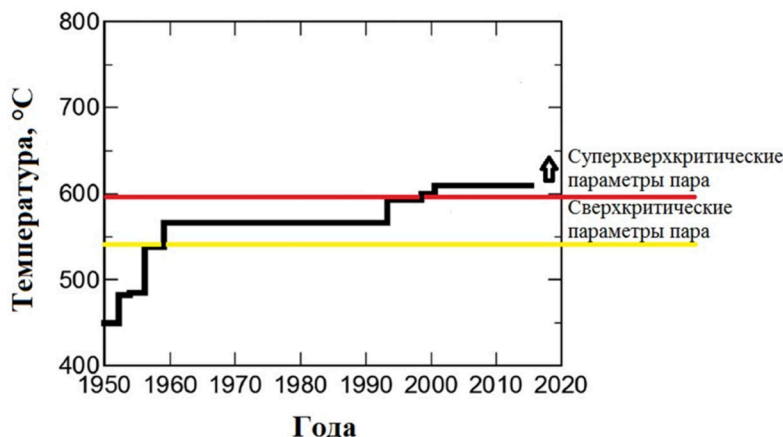


Рисунок 3 – Максимальная температура пара в пароперегревателях угольных теплоэлектростанций с 1950-х годов по настоящее время



Максимальные параметры пара (его температура и давление) ограничиваются жаропрочностью материала, из которого изготавливаются трубы, в которых происходит его нагрев. Под *жаропрочностью* понимается способность материала сопротивляться пластической деформации под нагрузкой при высоких температурах. Система трубчатых каналов, располагающихся в котле называется *пароперегревателем*. На рисунке 3 показано изменение максимальной температуры пара в пароперегревателях за последние 60 лет.

### Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики, общие представления

Традиционным конструкционным материалом, используемым для изготовления труб пароперегревателя являются жаропрочные легированные стали. Их отличительная особенность заключается в комплексном легировании, обеспечивающем, помимо высокой жаропрочности, достаточные антикоррозионные свойства. Следует сказать, что эти стали существенно уступают жаропрочным сплавам на основе никеля и кобальта по жаропрочности, однако незаменимы по своим экономическим показателям, будучи на порядок дешевле указанных сплавов.

Основным механизмом пластической деформации металлов является перемещением линейных дефектов кристаллического строения, называемых дислокациями. При повышенной температуре процесс скольжения этих линейных дефектов внутри кристалла может сопровождаться их неконсервативным перемещением – *переползанием*. Включение механизма переползания при повышенной температуре обеспечивает дополнительную мобильность дислокаций и увеличивает скорость пластической деформации. Переползание дислокаций становится возможным из-за интенсификации диффузионных процессов при повышенной температуре. Постепенное деформирование материала под действием приложенных напряжений называют *ползучестью*. Из вышесказанного можно сделать вывод, что концепция легирования жаропрочных сталей должна быть направлена на две ключевых задачи:

1. Создание большого количества препятствий для движения дислокаций.
2. Подавление диффузии атомов при повышенных температурах.

К середине 20-го века в качестве конструкционных сталей для изготовления труб пароперегревателей широко распространение получили стали бейнитного и перлитного класса. После термической обработки структура этих сталей представляет собой полигональные зерна феррита с выделениями частиц карбидов внутри них. Химический состав этих сталей (P22; P23) представлен в таблице 1.

**Таблица 1** – Химический состав применяемых теплотехнических сталей и исследуемой композиции (% вес., остальное – Fe)

Сталь	C, %	Cr, %	W, %	Mo, %	V, %	Nb, %	Co, %	N, %	B, %
P22	0,05–0,15	1,9–2,6	–	0,87–1,13	0,2–0,3	–	–	0,05	0,0015–0,007
P23	0,04–0,10	1,9–2,6	1,54	0,05–0,30	0,2–0,3	0,02–0,08	–	0,05	0,0005–0,006
P911	0,09–0,13	8,5–9,5	0,8–1,1	0,9–1,1	0,18–0,25	0,04–0,09	–	0,05	0,0003–0,006
P92	0,07–0,10	8,5–9,5	1,5–2,0	0,3–0,6	0,15–0,25	0,03–0,07	–	0,05	0,001–0,006
Исследуемая сталь	0,1	9,05	1,56	0,58	0,2	0,05	2,86	0,007	0,012

В качестве барьеров для движущихся дислокаций в данных сталях выступают границы ферритных зерен и дисперсные карбиды. Вольфрам (W) и молибден (Mo) в этих сталях выступают в качестве элементов подавляющих диффузию.

Дальнейшее усовершенствование химического состава этих сталей привело к появлению 9 % Cr сталей мартенситного класса (P911; P92). Сталями мартенситного класса называют стали, в которых мартенситное превращение происходит при её охлаждении на воздухе. В этих сталях после термической обработки формируется сложная иерархическая структура, обусловленная мартенситным превращением (рис. 4). Жаропрочность 9 % Cr теплотехнических сталей обеспечивается сложным микроструктурным дизайном этих сталей, в которых мелкодисперсная структура мартенсита отпуска декорирована большим количеством наноразмерных частиц. Отличие этих сталей от традиционных теплотехнических сталей P22 и P23 заключается в существенно большей плотности межкристаллитных границ, и большей дисперсности частиц карбидов и карбонитридов.

Элементы угольных энергоблоков, изготавливаемые из этих сталей, вводятся в эксплуатацию на длительный срок (более 100 000 часов или 10 лет), в течение которого они подвергаются воздействию напряжений при повышенных температурах. Для выявления жаропрочных свойств проводят механические испытания, в которых к образцам прилагают растягивающие напряжения при повышенной температуре, и регистрируют изменения деформации от времени, такие испытания называют *испытаниями на ползучесть*. Основным показателем жаропрочности сталей является величина, называемая *пределом длительной прочности*. Предел длительной прочности – это напряжение, при котором за заданное время, при заданной температуре происходит разрушение материала. В таблице 2 приведены величины пределов длительной прочности при различных температурах и режимы термической обработки для применяемых теплотехнических сталей и исследуемой стали.

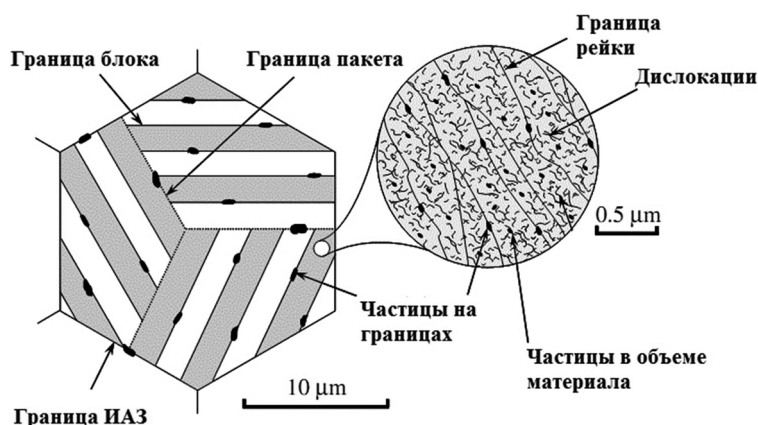


Рисунок 4 – Схематическое изображение структуры жаропрочных сталей мартенситного класса

Таблица 2 – Пределы длительной прочности на базе  $10^5$  часов, рассчитанные по параметру Ларсена-Миллера [2] и стандартные режимы термической обработки применяемых теплотехнических сталей и исследуемой композиции

Сталь	T = 550 °C	T = 600 °C	T = 620 °C	T = 650 °C	Термическая обработка
P22	88 МПа	52 МПа	< 10 МПа	Нет данных	Нормализация 900–960 °C + отпуск 680–750 °C
P23	140 МПа	70 МПа	< 30 МПа	Нет данных	Нормализация 1050 °C + отпуск 740 °C
P911	182 МПа	108 МПа	83 МПа	53 МПа	Закалка* 1040–1080 °C + отпуск 750–780 °C
P92	180 МПа	120 МПа	101 МПа	72 МПа	Закалка* 1040–1080 °C + отпуск 750–780 °C
Исследуемая сталь	Нет данных	Нет данных	Нет данных	80 МПа	Закалка* 1060 °C + отпуск 750 °C

\* Закалка для сталей этого класса происходит на воздухе, т.е. при нормализации.

Главным недостатком теплотехнических сталей мартенситного класса является заметное снижение сопротивления горячей пластической деформации при длительных выдержках. Это проявляется в виде перелома на кривых длительной прочности для этих сталей (рису. 5).

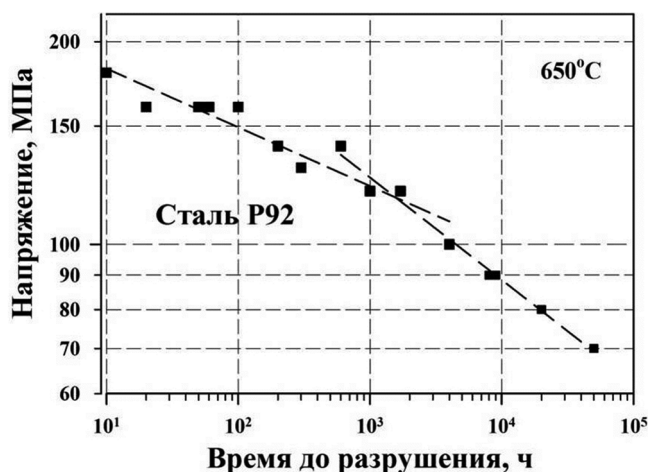


Рисунок 5 – Зависимость напряжения от времени до разрушения при температуре 650 °C для стали P92

Этот перегиб связан с деградацией микроструктуры при длительной выдержке при повышенной температуре, а именно с миграцией и слиянием малоугловых границ, уходом подавляющих диффузию элементов в частицы и укрупнением частиц.

В настоящее время реализуется несколько крупных научно-исследовательских проектов по освоению и разработке теплотехнических сталей мартенситного класса. Первоочередной задачей, решаемой при разработке новых, улучшенных составов 9 % Cr сталей является подбор легирования, которое бы обеспечило высокую стабильность структуры, образующейся после термической обработки. Среди самых многообещающих композиций сталей выделяются следующие:

- стали с дисперсным упрочнением частицами оксидов [3];



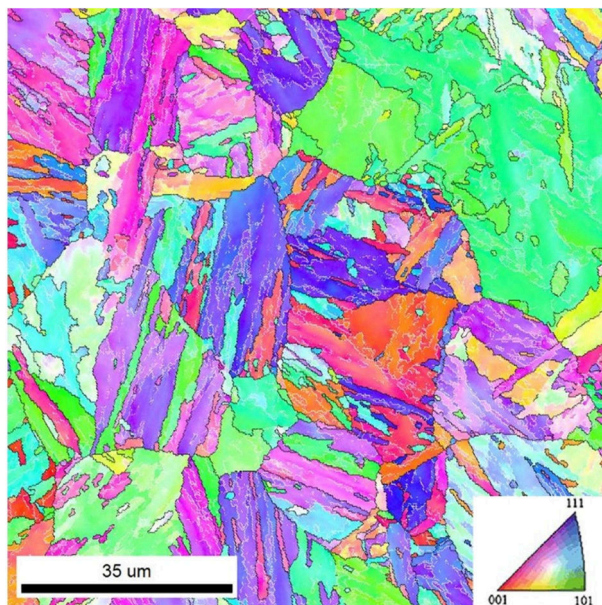
- стали упрочненные частицами Z-фазы и фазы Лавеса  $Fe_2(W,Mo)$  [4, 5];
- стали с повышенным содержанием бора [6–8].

Последние стали представляют повышенный интерес. Увеличение содержания бора в стали способствует стабилизации частиц специального карбида  $Cr_{23}C_6$ . Частицы этого карбида выделяются преимущественно по межкристаллитным границам и сдерживают их миграцию. Укрупнение частиц этого карбида при длительной выдержке при высокой температуре приводит к снижению тормозящих сил и интенсивной миграции границ, что негативно сказывается на сопротивлении пластической деформации стали.

### Влияние термической обработки и ползучести на структуру и свойства высокохромистых сталей с повышенным содержанием бора

На данный момент достаточно обширно изучено влияние повышенного содержания бора на характеристики ползучести [9–11]. Однако в литературе отсутствует подробное исследование процессов, развивающихся в этих сталях после термической обработки и в процессе ползучести. Цикл работ по исследованию влияния термической обработки и ползучести на микроструктуру и механические свойства 9 % Cr стали с повышенным содержанием бора [12–15] призван прояснить особенности микроструктурных изменений в этих сталях и проанализировать механизмы деградации жаропрочных свойств.

В работе [12] было проведено исследование структуры и механических свойств 9 % Cr стали с повышенным содержанием бора после отпуска при различных температурах. Эта работа позволила выявить отличия стали с таким легированием от стандартных сталей типа P92 и установить оптимальный режим термической обработки. Исследование показало, что после отпуска структура такой стали аналогична иерархической структуре сталей P911 и P92 (рис. 6), и состоит из пакетного мартенсита отпуска с несколько меньшей шириной мартенситных реек (~300 нм против ~330 нм в стали P92).



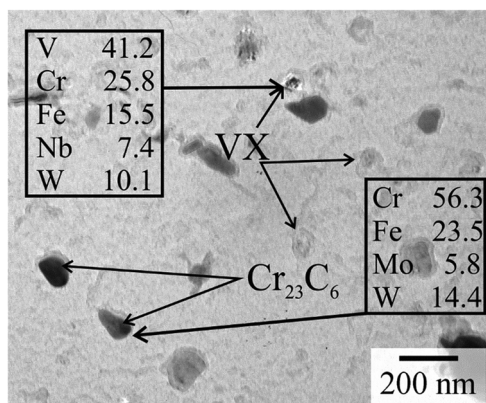
**Рисунок 6** – Изображение структуры исследуемой стали, полученное в растровом электронном микроскопе (EBSD-карта). Разным цветом обозначены участки поверхности с различной кристаллографической ориентировкой

Анализ фазового состава и морфологии частиц вторых фаз показал присутствие в структуре частиц карбидов  $Cr_{23}C_6$  и карбонитридов  $(Nb,V)(C,N)$  (рис. 7). Несмотря на одинаковый фазовый состав со сталями P911 и P92 было обнаружено существенное различие в размерах частиц  $Cr_{23}C_6$ . Так в стали P92 средний размер частиц  $Cr_{23}C_6$  составил 110 нм, а в исследуемой стали всего 66 нм. При сопоставимой объемной доле такая разница в размерах оказывает существенное влияние на дисперсионное упрочнение. Оптимальным режимом термической обработки была выбрана Закалка 1060 °C (1 час) + отпуск 750 °C (3 часа).

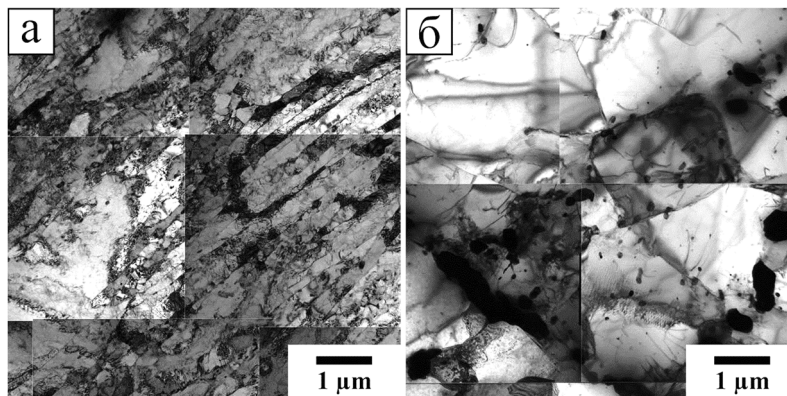
Дальнейшие работы [13–15] посвящены исследованию влияния ползучести на микроструктуру и механические свойства стали. Для этого были проведены испытания на ползучесть при температуре 650 °C и напряжениях 100–180 МПа. Установлено, что длительная ползучесть приводит к существенной деградации микроструктуры (рис. 8). Постепенное укрупнение частиц совместно с утечкой подавляющих диффузию элементов в образующиеся, и быстро укрупняющиеся в процессе ползучести, частицы фазы  $Fe_2(W,Mo)$  приводит к увеличению мобильности дислокаций и снижению сопротивления ползучести. Миграция границ приводит к формированию крупных полигональных субзерен со средним размером ~1,3 мкм. Крупные темные частицы на рисунке 8,б являются частицами фазы



$Fe_2(W,Mo)$ . Однако по сравнению со сталями P911 и P92 исследуемая сталь характеризуется замедленной кинетикой укрупнения частиц  $Cr_{23}C_6$ , что задерживает деградацию микроструктуры и объясняет повышенную жаропрочность данной стали [14].

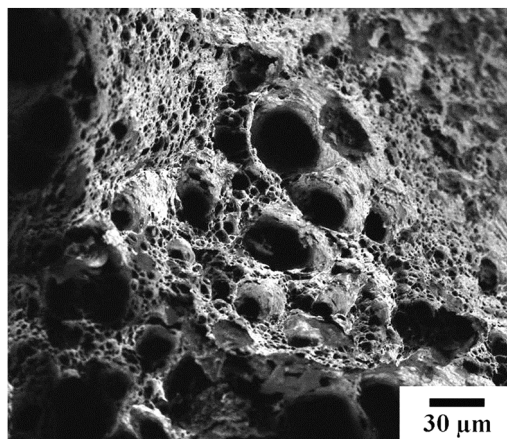


**Рисунок 7** – Изображение частиц различных фаз исследуемой стали после термической обработки, углеродная реплика, просвечивающая электронная микроскопия



**Рисунок 8** – Микроструктура исследуемой стали после термической обработки (а) и после испытаний на ползучесть при температуре 650°C в течение 17 863 часов (б), тонкие фольги, просвечивающая электронная микроскопия

Еще одним важным результатом исследований стал фрактографический анализ поверхности образцов, разрушенных после испытаний на ползучесть. На рисунке 9 видно, что поверхность разрушения имеет ямчатый рельеф, в котором различимы крупные ямки с частицами на дне этих ямок и большое количество мелких ямок. Такая морфология поверхности указывает на то, что разрушение исследуемой стали начинается с образования пор на крупных частицах. Этот негативный эффект влияния крупных частиц на разрушение стали можно подавить за счет увеличения дисперсности частиц вторых фаз, особенно частиц фазы  $Fe_2(W,Mo)$ .



**Рисунок 9** – Фрактографическое изображение поверхности образца разрушенного после испытаний на ползучесть в течение 4883 ч



### Заключение

Благодаря своим высоким характеристикам жаропрочности, сопротивлению коррозии и относительно низкой стоимости высокохромистые стали мартенситного класса хорошо зарекомендовали себя в качестве конструкционного материала для изготовления элементов паропроводов. Основным недостатком этих сталей является постепенная деградация структуры в процессе длительной эксплуатации, что сопровождается увеличением скорости ползучести и может привести к разрушению конструкции раньше расчетного времени. Для точного прогнозирования эксплуатационных характеристик этих сталей и разработки новых материалов с улучшенными свойствами необходимо исследование процессов, развивающихся в структуре сталей в процессе ползучести, и влияющих на механические свойства. Цикл работ по исследованию микроструктуры и механических свойств перспективной жаропрочной стали с повышенным содержанием бора позволил определить механические свойства и особенности её микроструктуры после термической обработки, выявить влияние ползучести на микроструктуру и провести фрактографический анализ поверхности образцов после разрушения. Полученные результаты представляют основу для дальнейшего изменения легирования сталей данного типа с целью повышения их жаропрочных свойств за счет предотвращения быстрого укрупнения частиц, особенно частиц фазы  $Fe_2(W,Mo)$ , и формированию оптимального микроструктурного дизайна, что позволит замедлить процесс деградации микроструктуры при ползучести. Мартенситные стали с повышенными характеристиками жаропрочности позволят увеличить КПД угольных теплоэлектростанций и снизить негативное влияние вредных выбросов в окружающую среду.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00052.*

### Литература:

1. Саломатов В.В. Состояние и перспективы угольной и ядерной энергетик России // Теплофизика и аэромеханика. – 2009. – Т. 16. – №. 4. – С. 531–544.
2. Garofalo F. Fundamentals of creep and creep rupture in metals, MacMillan. – New York : NY, 1965.
3. Ramar A. et al. Analysis of high temperature deformation mechanism in ODS EUROFER 97 alloy // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – V. 382. – №. 2. – P. 210–216.
4. Hald J., Danielsen H.K. Z-phase strengthened martensitic 9–12 % Cr steels // Proceedings of 3rd Symposium on Heat Resistant Steels and Alloys for High Efficiency USC Power Plants, National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan. – 2009. – P. 2–6.
5. Yamamoto K. et al. Design of Laves phase strengthened ferritic heat resisting steels in the Fe–Cr–Nb (–Ni) system // Materials Science and Engineering: A. – 2002. – V. 329. – P. 249–254.
6. Klueh R.L., Nelson A.T. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – V. 371. – №. 1. – P. 37–52.
7. Dudova N., Mishnev R., Kaibyshev R. Effect of tempering on microstructure and mechanical properties of boron containing 10 % Cr steel // ISIJ international. – 2011. – V. 51. – №. 11. – P. 1912–1918.
8. Abe F. et al. Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – V. 378. – № 1. – P. 299–303.
9. Mishnev R. et al. Microstructural aspects of superior creep resistance of a 10 % Cr martensitic steel // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – V. 678. – P. 178–189.
10. Abe F. Effect of boron on creep deformation behavior and microstructure evolution in 9 % Cr steel at 650 °C // International Journal of Materials Research. – 2008. – V. 99. – №. 4. – P. 387–394.
11. Abe F. Effect of boron on microstructure and creep strength of advanced ferritic power plant steels // Procedia Engineering. – 2011. – V. 10. – P. 94–99.
12. Fedorova I. et al. Tempering behavior of a low nitrogen boron-added 9 % Cr steel // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – V. 662. – P. 443–455.
13. Ткачев Е.С., Беляков А.Н. Стабильность дислокационной структуры жаропрочной стали 10х9к3в2мфбр в процессе ползучести при температуре 650 °C // Вестник Тамбовского университета. – 2016. – Т. 21. – № 3.
14. Kaibyshev R. et al. Effect of Ni and Mn on the creep behaviour of 9–10 % Cr Steels with low N and high B // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2016. – V. 69. – №. 2. – С. 203–210.
15. Fedoseeva A. et al. Effect of alloying on interfacial energy of precipitation/matrix in high-chromium martensitic steels // Journal of Materials Science. – 2017. – V. 52. – № 8. – P. 4197–4209.

### References:

1. Salomatov V.V. State and prospects coal and nuclear power engineering specialist of Russia // Thermophysics and aeromechanics. – 2009. – V. 16. – № 4. – P. 531–544.
2. Garofalo F. Fundamentals of creep and creep rupture in metals, MacMillan. – New York : NY, 1965.
3. Ramar A. et al. Analysis of high temperature deformation mechanism in ODS EUROFER 97 alloy // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – V. 382. – №. 2. – P. 210–216.
4. Hald J., Danielsen H.K. Z-phase strengthened martensitic 9–12 % Cr steels // Proceedings of 3rd Symposium on Heat Resistant Steels and Alloys for High Efficiency USC Power Plants, National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan. – 2009. – P. 2–6.



5. Yamamoto K. et al. Design of Laves phase strengthened ferritic heat resisting steels in the Fe–Cr–Nb (–Ni) system // *Materials Science and Engineering: A*. – 2002. – V. 329. – P. 249–254.
6. Klueh R.L., Nelson A.T. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors // *Journal of Nuclear Materials*. – 2007. – V. 371. – № 1. – P. 37–52.
7. Dudova N., Mishnev R., Kaibyshev R. Effect of tempering on microstructure and mechanical properties of boron containing 10 % Cr steel // *ISIJ international*. – 2011. – V. 51. – № 11. – P. 1912–1918.
8. Abe F. et al. Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – V. 378. – № 1. – P. 299–303.
9. Mishnev R. et al. Microstructural aspects of superior creep resistance of a 10 % Cr martensitic steel // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – V. 678. – P. 178–189.
10. Abe F. Effect of boron on creep deformation behavior and microstructure evolution in 9 % Cr steel at 650 °C // *International Journal of Materials Research*. – 2008. – V. 99. – № 4. – P. 387–394.
11. Abe F. Effect of boron on microstructure and creep strength of advanced ferritic power plant steels // *Procedia Engineering*. – 2011. – V. 10. – P. 94–99.
12. Fedorova I. et al. Tempering behavior of a low nitrogen boron-added 9 % Cr steel // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – V. 662. – P. 443–455.
13. Tkachyov E.S., A.N. Stabilnost's White hares of dislocation structure of heat resisting steel 10kh9k3v2mfbr in the course of creep at a temperature of 650 °C // *Bulletin of the Tambov university*. – 2016. – V. 21. – № 3.
14. Kaibyshev R. et al. Effect of Ni and Mn on the creep behaviour of 9–10 % Cr Steels with low N and high B // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2016. – V. 69. – № 2. – C. 203–210.
15. Fedoseeva A. et al. Effect of alloying on interfacial energy of precipitation/matrix in high-chromium martensitic steels // *Journal of Materials Science*. – 2017. – V. 52. – № 8. – P. 4197–4209.