



К МЕХАНИЗМУ ДИФФУЗИИ ХРОМА И МОЛИБДЕНА В МЕТАЛЛЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАРОПРОВОДОВ

В. В. ДМИТРИК, д-р техн. наук (НТУ «Харьковский политехнический институт»),
Т. А. СЫРЕНКО, инж. (Харьковский машиностроит. колледж)

Расширены представления о механизме диффузии хрома и молибдена в металле сварных соединений длительно эксплуатируемых паропроводов из теплоустойчивых перлитных сталей. Показано, что диффузионное перемещение атомов хрома и молибдена происходит по вакансионному и гантельному механизмам.

Ключевые слова: дуговая сварка, теплоустойчивые перлитные стали, сварные соединения паропроводов, твердофазные реакции, энергия активации, силы сцепления, диффузионное перемещение

При длительной эксплуатации в металле сварных соединений элементов паропроводов из теплоустойчивых перлитных сталей (12Х1МФ, 15Х1М1Ф) в условиях ползучести ($T_p = 545...585$ °С, $P_p = 20...25$ МПа) проходят физико-химические процессы, сопровождаемые развитием структурной, химической и механической неоднородностей. Последние приводят к деградации металла и повреждаемости сварных соединений. Аналогичные процессы происходят и в основном металле паропроводов [1–5], однако их интенсивность и соответственно повреждаемость паропроводов существенно ниже, чем сварных соединений, ресурс которых составляет 0,6...0,8 ресурса основного металла.

В процессе длительной эксплуатации исходная бейнитно-ферритная структура сварных соединений, отвечающая требованиям нормативной документации ТУ 14-3Р-55-2001, превращается в разнотермную ферритно-карбидную смесь без бейнитной составляющей. Имеют место карбидные реакции $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$, а также коагуляция карбидных фаз, что вызывает образование микропор ползучести на границах их раздела с кристаллами α -фазы (рис. 1). Скорость приведенных твердофазных реакций контролируется уровнем сегрегации атомов хрома и молибдена в приграничных зонах кристаллов α -фазы [6], что лимитируется количеством диффузионно-перемещаемых атомов хрома и молибдена к месту протекания реакций.

Целью настоящей работы является уточнение механизма диффузии в металле сварных соединений паропроводов, длительно эксплуатируемых в условиях ползучести. Основы теории диффузионных процессов [7–12] применительно к сварным соединениям из теплоустойчивых сталей, длительно

но (> 250 тыс. ч) эксплуатируемых в условиях ползучести, требуют дальнейшего развития.

Механизм диффузионного перемещения атомов хрома и молибдена при совместном действии упругих и химических сил в кристаллах α -фазы в условиях ползучести связан с одновременным образованием и перемещением вакансий и межузельных атомов. В кристалле α -фазы обмен местами атома и вакансии, расположенных в исходных близлежащих узлах, происходит при сообщении атому соответствующей энергии активации, необходимой для разрушения кристаллической решетки, чтобы атом (ион) из узлового положения переместился в межузелье или занял вакантное место. Энергию активации можно определить с учетом потенциалов взаимодействия между атомами.

При определении минимальной энергии активации перемещения вакансии учитывали характеристики поля переменных упругих напряжений и релаксации структуры, прилегающей непосредственно к вакансии. Установлено, что энергия активации близка к 0,4...0,5 энергии кристаллической решетки α -фазы, отнесенной к одному атому. Наименьшей является энергия активации для участка неполной перекристаллизации зоны тер-

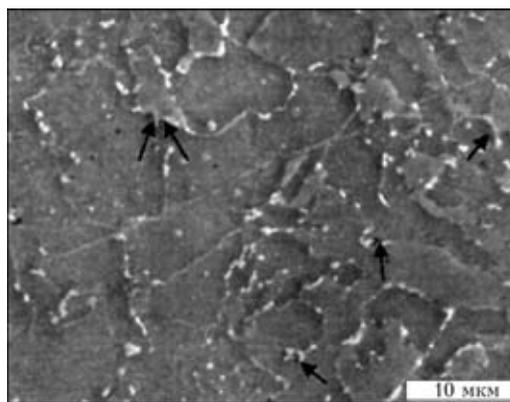


Рис. 1. Микроструктура участка неполной перекристаллизации металла ЗТВ сварных соединений острого пара. Основной металл — сталь 12Х1МФ, ресурс 170 тыс. ч (поры отмечены стрелками)

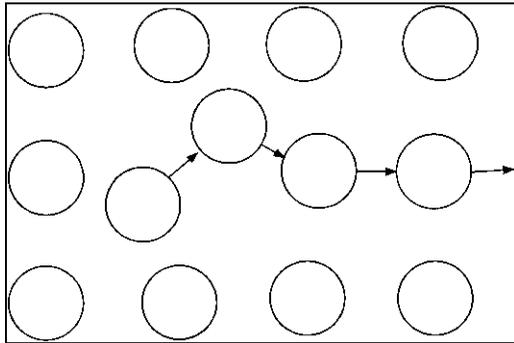


Рис. 2. Схема гантельного механизма перемещения атомов в кристалле α-фазы

мического влияния (ЗТВ) сварных соединений, характеризующегося наличием существенной структурной и химической неоднородности, степень которой больше аналогичных степеней энергии активации других участков металла ЗТВ, а также металла шва и основного металла. Наибольшая энергия активации требуется для основного металла, не подвергающегося сварочному нагреву.

Частоту перемещения вакансий путем перескоков применительно к кристаллу α-фазы представим в виде известного выражения

$$v_v = C v \exp(-E_A/RT), \quad (1)$$

где E_A — энергия активации перескока, Дж/(г×хатом); v — предэкспоненциальный множитель, близкий по значению к 10^{13} с^{-1} ; C — восьмикоординатное число; R — газовая постоянная, равная 8,3 Дж/(г×хатом), T — температура, °С.

Принимали направленное перемещение вакансий на место атомов первой координационной сферы как эффект напряженного состояния системы.

Коэффициент самодиффузии вакансий в условиях ползучести можно определить путем выделения в кристалле двух параллельных плоскостей площадью 1 мм^2 , расположенных на расстоянии, близком к параметру кристаллической решетки α-фазы ($a = 0,25 \text{ нм}$). Допускали, что концентрация вакансий в одной пластинке K_1 больше K_2 концентрации вакансий в другой. Тогда направленный поток вакансий от большей их концентрации к меньшей можно представить в виде уточненного выражения [7]

$$J = -\frac{1}{6} v' b^2 \frac{dK_V}{dx}, \quad (2)$$

где v' — частота перескока вакансий; b — параметр кристаллической решетки; K_V — поверхностная концентрация вакансий; знак « \leftarrow » — направление перемещения вакансий в сторону их меньшей концентрации.

Учитывая близкие по значению коэффициенты диффузионного перемещения (перескока) вакан-

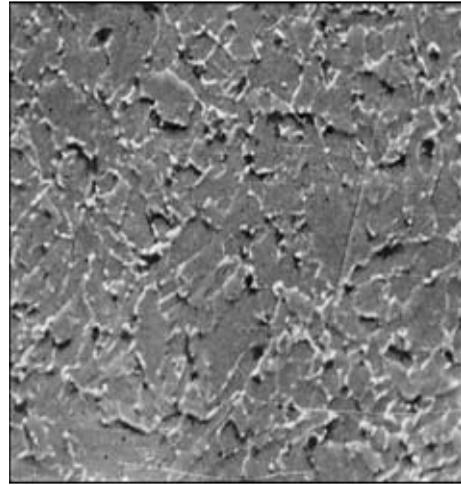


Рис. 3. Микроструктура (×2500) металла шва с порами ползучести (сплав 08ХМФ, ресурс 190 тыс. ч)

сий и атомов [11], а также их сходный активационный механизм в кристаллах α-фазы, зависящий от температуры, для данных условий ползучести энергия активации перемещения вакансий может соответствовать энергии активации перемещения атомов хрома, т. е. 2,5...2,9 эВ, что близко к данным работы [12].

При наработке сварных соединений в условиях ползучести свыше 250 тыс. ч и наличии частичной деградации их металла интенсивность перемещения атомов хрома и молибдена в большей мере будет обеспечиваться гантельным механизмом и в меньшей — вакансионным. Такому перемещению способствует переползание дислокаций в условиях градиента химического потенциала [13]. Перемещение происходит путем образования межузельными атомами с каждым из близлежащих атомов конфигураций типа подвижных гантелей (рис. 2). Гантельный механизм перемещения реализуется при наличии в кристаллах α-фазы пор ползучести размером 0,5...1,7 мкм (рис. 3), а также полигональной структуры кристаллов (рис. 4).

Коэффициент диффузии D , зависящий от температуры, находим из уравнения Аррениуса

$$D = D_0 \exp(E_D/RT), \quad (3)$$

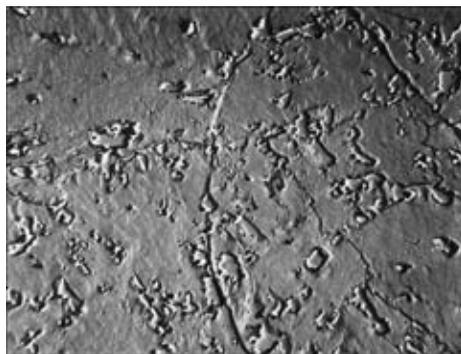


Рис. 4. Полигональная структура (×6000) кристалла α-фазы участка неполной перекристаллизации металла ЗТВ сварного соединения из стали 15Х1М1Ф (ресурс 186 тыс. ч)



где D_0 — предэкспоненциальный множитель, характеризующийся по Френкелю расстоянием между атомами в решетке α -фазы, а также периодом колебания или частотой атомных колебаний; E_D — зависимость коэффициента диффузии от температуры, определяемая как сумма энтальпий образования вакансий $E_{н1}$ и энергии активации перескока атома E_{v1} , т. е. $E_{н1} + E_{v1}$ (вакансионный механизм) и как сумма энтальпий образования вакансий и перемещения атома (гантельный механизм) $E_{н2} + E_{v2}$. Значения D_0 для хрома в структуре сварных соединений из стали 15X1M1Ф составляют $14,2 \cdot 10^{-3} \dots 17,1 \cdot 10^{-3}$ см²/с, что соответствует отрезку ординаты, отсекаемой прямой Аррениуса при $1/T = 0$ (или $\ln D_0$).

Представим $E_D = (E_{н1} + E_{v1}) + (E_{н2} + E_{v2})$. Для металла сварных соединений из сталей 15X1M1Ф и 12X1M1Ф, длительно эксплуатируемых в условиях ползучести, $E_D = 220 \dots 270$ кДж/моль, что существенно зависит от их структурной и химической неоднородности.

Диффузионное перемещение атомов преимущественно обеспечивается упругими силами и химическим потенциалом $\mu = \mu_0 + kT \ln C_m$, где C_m — концентрация диффундирующих атомов хрома и

молибдена. Запишем химическую силу как изменение химического потенциала и концентрации (знак « \leftarrow » показывает, что сила направлена на выравнивание химического потенциала и концентрации):

$$f_{хим} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right) T = - \frac{kT}{C_m} \left(\frac{\partial C_m}{\partial x} \right) T. \quad (4)$$

Под действием химической силы $f_{хим}$ происходит диффузионное перемещение потоков атомов хрома и молибдена. Для кристалла α -фазы запишем $f_{хим} = f_{хим. Cr} + f_{хим. Mo}$. В металле сварных соединений как нестационарной системе процессы диффузии выражаются вторым законом Фика:

$$\begin{cases} \frac{\partial Cr}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial Cr}{\partial x}, \\ \frac{\partial Mo}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial Mo}{\partial x}, \end{cases} \quad (5)$$

где x — среднее смещение диффундирующих атомов хрома и молибдена, определяемое экспериментально.

Находим соответственно приближенное значение коэффициентов диффузии D для хрома и молибдена через квадрат среднего смещения:

$$D = x^2/2t. \quad (6)$$

Значения средних дрейфовых скоростей, а также коэффициентов диффузии хрома и молибдена в металле сварных соединений, длительно эксплуатируемых в условиях ползучести, существенно отличаются. Подтверждением является наличие сегрегаций по границам зерен α -фазы (рис. 5, б), что способствует переходу хрома и молибдена в карбиды и образованию новых карбидов [6]. Среднее значение сегрегации хрома значительно больше аналогичной сегрегации молибдена (рис. 7). Известно, что диффузионная подвижность атомов молибдена выше диффузионной подвижности атомов хрома [14]. Однако при наличии атомов хрома, ванадия, кремния и марганца, а также способности молибдена образовывать новые карбиды (Mo_2C) интенсивность образования его сегрегаций по границам зерен α -фазы существенно снижается.

В кристаллах α -фазы участка неполной перекристаллизации металла ЗТВ сварных соединений из стали 15X1M1Ф после их наработки в условиях ползучести 270 тыс. ч в карбидных фазах содержалось около 64 % V, 82 % Mo, 49 % Cr. Количество карбидов VC увеличилось примерно на 10...15 % по сравнению с исходным. В коагулирующих карбидах (преимущественно) $M_{23}C_6$ ($a = 1,05722$ нм) происходит медленное замещение атомов хрома атомами молибдена [1, 8].

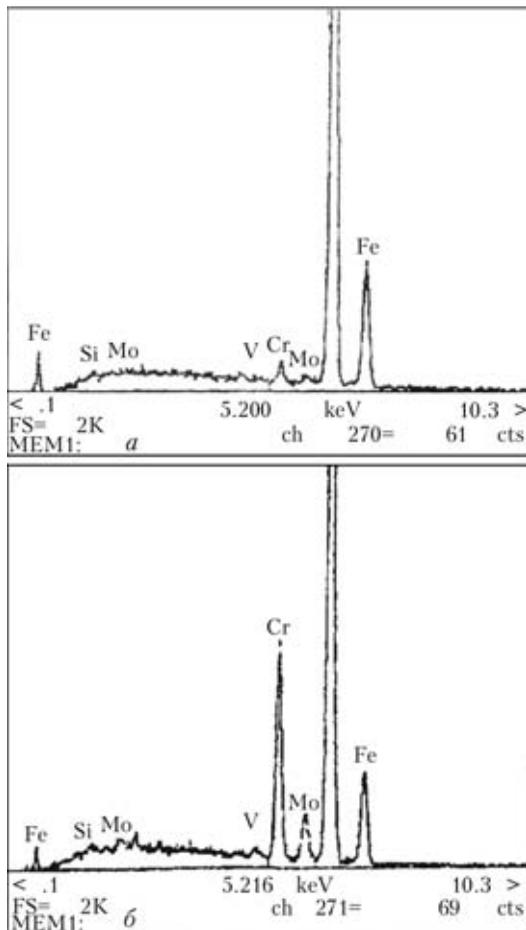


Рис. 5. Спектр кристалла α -фазы металла шва сплава 08XMФ: а — исходный; б — после эксплуатации 276 тыс. ч (сварное соединение из стали 15X1M1Ф)

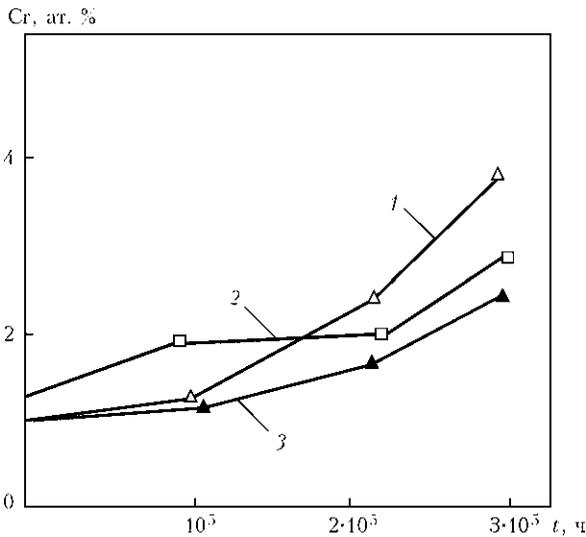


Рис. 6. Зависимость локальной сегрегации хрома в приграничной зоне кристалла α -фазы от времени t на участке неполной перекристаллизации (1), участке перегрева металла ЗТВ (2) сварного соединения паропровода острого пара стали 15X1M1Ф и в области металла шва (3)

Диффузионное перемещение атомов молибдена, хрома и железа с атомными радиусами $r_{Cr} = 0,127$ нм, $r_{Mo} = 0,139$ нм, $r_{Fe} = 0,126$ нм [15] является различным. Такое различие обеспечивается отличающимся уровнем энергии активации, что обусловлено силой связи между атомами в решетке (энергией решетки). При наличии существенной структурной и химической неоднородности имеет смысл определять отдельно диффузионное перемещение атомов для каждого участка металла ЗТВ, а также отдельно для металла шва и основного металла.

Установлено, что энергия активации хрома, диффузионная подвижность которого наиболее значима в кристаллах α -фазы, отличается от энергии активации других элементов. Химические коэффициенты диффузии D_{Cr} и D_{Mo} с учетом данных работы [10] определяли через коэффициенты самодиффузии D_{Cr}^* и D_{Mo}^* , которые устанавливали экспериментально (рис. 6):

$$\begin{cases} D_{Cr} = D_{Cr}^* \left(1 + \frac{d \ln f_{Cr}}{d \ln \gamma_{Cr}}\right) = D_{Cr}^* \frac{d \ln a_{Cr}}{d \ln \gamma_{Cr}}, \\ D_{Mo} = D_{Mo}^* \left(1 + \frac{d \ln f_{Mo}}{d \ln \gamma_{Mo}}\right) = D_{Mo}^* \frac{d \ln a_{Mo}}{d \ln \gamma_{Mo}}, \end{cases} \quad (7)$$

где a_{Cr} , a_{Mo} — активность компонентов хрома и молибдена; f — коэффициент активности, равный $f = a/\gamma$; γ — молярная концентрация хрома и молибдена; $1 + \frac{d \ln f}{d \ln \gamma}$ — термодинамический фактор.

Параметры a и f устанавливали на основе данных сегрегации хрома и молибдена (рис. 5, 6), уровень которой существенно изменился во времени.

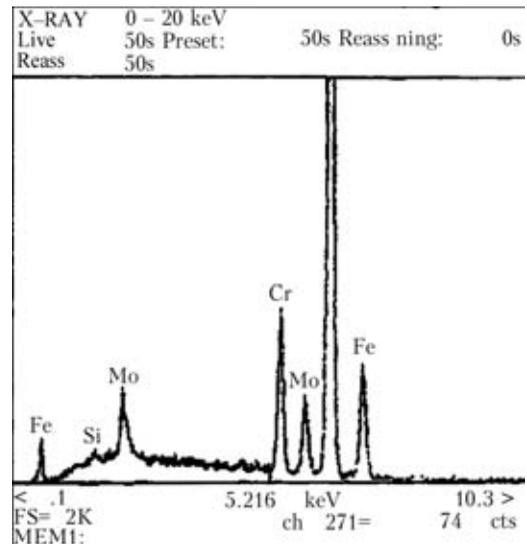


Рис. 7. Спектр приграничной зоны зерна α -фазы. Участок неполной перекристаллизации сварного соединения паропровода острого пара из стали 12X1M1Ф (ресурс 275637 ч)

Допускали, что в данных сталях температурную зависимость коэффициентов самодиффузии хрома и молибдена можно описать следующим уравнением [14]:

$$D = 0,2 \exp\left(-\frac{33T_{пл}}{RT}\right) \text{ [см}^2/\text{с]}.$$

В условиях длительной эксплуатации значения энергии активации будут отличаться, как и значения предэкспонентного множителя, которые могут колебаться в пределах 0,01...4,0 см²/с, соответственно меняется и коэффициент в числителе.

Установлено, что значение усредненного коэффициента диффузии D_{Cr} в металле сварных соединений из стали 15X1M1Ф (наработка 276 тыс. ч) составляет примерно от 2,3...2,7⁻¹² до 3,1...3,3⁻¹⁴ см²/с. Значение этого коэффициента существенно зависит от условий эксплуатации сварных соединений (пуски-остановы энергоблоков, перегревы), а также от их структуры, химического состава и других факторов. Интенсивность образования сегрегаций молибдена составляет около 0,3...0,4 интенсивности сегрегации хрома (рис. 7). В металле сварных соединений после их наработки свыше 270 тыс. ч отмечена тенденция к уменьшению диффузионной подвижности атомов хрома и увеличению диффузионной подвижности атомов молибдена, что требует дополнительного изучения. Уменьшение подвижности хрома и увеличение молибдена сопряжено с соответствующими изменениями градиентов химических потенциалов.

При определении коэффициентов диффузии учитывали погрешность, обусловленную различием химического состава образцов диффузионной пары, градиента концентрации в кристалле α -фа-



зы, где определяется коэффициент диффузии; особенностями границы раздела фаз; неоднородностью химического состава стали; структурной неоднородностью и размерами зерен.

Значения химических коэффициентов диффузии для различных структурных участков сварных соединений существенно отличаются. С учетом коэффициентов установили, что наиболее интенсивно протекают диффузионные процессы в условиях ползучести на участке неполной перекристаллизации металла ЗТВ (см. рис. 6), что подтверждается данными поверхностного микрондогового анализа (см. рис. 7).

Заметим, что именно диффузионное перемещение атомов хрома и в меньшей мере атомов молибдена приводит к образованию в зернах α -фазы приграничных зон сегрегации (см. рис. 5, 6). Увеличение концентрации приведенных элементов обусловлено энергией связи, средней тепловой энергией kT , частотами перескоков атомов хрома и молибдена, перемещениями вакансий, что в свою очередь определяется разностью химических потенциалов и вызвано наличием существенной химической и структурной неоднородности в металле сварных соединений.

Химическую неоднородность как сегрегацию, обусловленную диффузией атомов хрома и молибдена, выявляли путем электронно-зондового микроанализа рабочей поверхности шлифов с применением сканирующего электронного микроскопа «JSM-820», имеющего систему рентгеновского микроанализатора «Link AN 10185S».

Наличие локальных зон сегрегации, захватывающих от нескольких атомных слоев до примерно 0,1 мкм (при смещении их когерентности) по границам кристаллов α -фазы, не вызывает заметных изменений свойств. Основным эффектом сегрегационных зон является увеличение скорости карбидных реакций $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$, а также коагуляция $M_{23}C_6$, которая определяется концентрацией в зонах хрома и молибдена, что приводит к деградации и повреждаемости металла длительно эксплуатируемых элементов паропроводных систем и в большей степени их сварных соединений [2–6, 13, 14, 16]. Уменьшить интенсивность рассмотренных диффузионных процессов представляется возможным путем получения сварных соединений с уменьшенной исходной структурной и химической неоднородностью, что позволит повысить стабильность структуры свар-

ных соединений, уменьшить их повреждаемость и увеличить ресурс эксплуатации примерно на 15...20 % [2, 3].

Выводы

1. При определении параметров диффузионных процессов уточнен механизм диффузии хрома и молибдена в металле длительно эксплуатируемых сварных соединений паропроводов из теплоустойчивых перлитных сталей.

2. Установлено, что диффузионное перемещение атомов хрома и молибдена в металле сварных соединений происходит по двум сопряженным механизмам: вакансионному и гантельному.

1. Хромченко Ф. А. Ресурс сварных соединений паропроводов. — М.: Машиностроение, 2002. — 351 с.
2. Миркин Л. И. Физические основы прочности и пластичности. — М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1968. — 537 с.
3. Крутасова Е. И. Надежность металла энергетического оборудования. — М.: Энергоиздат, 1981. — 236 с.
4. Куманин В. И., Ковалева Л. А., Алексеев С. В. Долговечность металла в условиях ползучести. — М.: Metallurgia, 1988. — 222 с.
5. Березина Т. Г. Структурный метод определения остаточного ресурса деталей длительно работающих паропроводов // Теплоэнергетика. — 1986. — № 3. — С. 53–56.
6. Дмитрик В. В., Баумер В. Н. Карбидные фазы и повреждаемость сварных соединений при длительной эксплуатации // Металлофизика. Новейшие технологии. — 2007. — 29, № 7. — С. 937–948.
7. Бутягин П. Ю. Химическая физика твердого тела. — М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 2006. — 269 с.
8. Третьяков Ю. Д., Путляев В. И. Введение в химию твердофазных материалов. — М.: Наука, 2006. — 399 с.
9. Лариков Л. Н., Гейченко В. В., Фальченко В. М. Диффузионные процессы в упорядоченных сплавах. — Киев: Наук. думка, 1975. — 213 с.
10. Герцикен С. Д., Дестяр И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. — М.: Физматгиз, 1960. — 564 с.
11. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах и сплавах. — М.: Metallurgia, 1978. — 240 с.
12. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 400 с.
13. Дмитрик В. В., Барташ С. Н. К повреждаемости сварных соединений паропроводов по механизму ползучести // Металлофизика. Новейшие технологии. — 2010. — 32, № 12. — С. 1657–1663.
14. Кристал М. А. Механизм диффузии в железнодорожных сплавах. — М.: Metallurgia, 1972. — 398 с.
15. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. академика И. К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976. — 1005 с.
16. Оценка остаточного ресурса сварных соединений трубопроводов ТЭС / В. В. Дмитрик, А. К. Царюк, А. А. Бугаец, Е. Д. Гринченко // Автомат. сварка. — 2006. — № 2. — С. 7–11.

Concepts of the mechanism of diffusion of chromium and molybdenum in the metal of welded joints of steam lines from heat-resistant pearlitic steels in long-term operation were expanded. It is shown that diffusion movement of chromium and molybdenum occurs by vacancy and dumbbell types.

Поступила в редакцию 17.07.2012