



ОСОБЕННОСТИ ДЕГРАДАЦИИ МЕТАЛЛА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАРОПРОВОДОВ

В.В. ДМИТРИК¹, О.В. СОБОЛЬ¹, М.А. ПОГРЕБНОЙ¹, Т.А. СЫРЕНКО²

¹Нац. техн. ун-т «Харьковский политехнический институт». 61002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21.

E-mail: svarka126@ukr.net

²Харьковский машиностроительный колледж. 61068, г. Харьков, ул. Плехановская, 79.

Продление срока службы паропроводов, эксплуатируемых в условиях ползучести, определяет необходимость оценки их повреждаемости, во многом зависит от механизма карбидных превращений в металле. В работе рассмотрены особенности диффузии и строения карбидных фаз в металле сварных соединений перлитных сталей после длительной эксплуатации. Установлено, что концентрация коагулирующих карбидных фаз ($M_{23}C_6$, M_7C_3 и др.) на границах зерен α -фазы способствует зарождению пор ползучести и трещин усталости, что вызывает хрупкое разрушение металла сварных соединений. Библиогр. 18, рис. 8.

Ключевые слова: сварные соединения паропроводов, карбидные фазы, поры ползучести, трещины усталости, повреждаемость, ресурс эксплуатации

Наработка паропроводов ТЭС Украины составляет около 200...300 тыс. ч, что для большинства существенно превышает их проектный (в том числе продленный) ресурс и заметно парковый.

Металл сварных соединений паропроводов характеризуется структурной, химической и механической неоднородностью, образование которой обусловлено сварочным нагревом при их изготовлении. Именно неоднородность в условиях длительной эксплуатации способствует более интенсивному протеканию физико-химических процессов в металле сварных соединений, чем в основном металле, что вызывает соответственно его деградацию и ограничивает ресурс.

Оценка уровня повреждаемости длительно эксплуатируемых сварных соединений паропроводов, позволяющая уточнить их остаточный ресурс, является актуальной. Для оценки представляется целесообразным изучение особенностей физико-химических процессов, проходящих в металле сварных соединений.

Известно, что наиболее часто при длительной наработке повреждаются те сварные соединения элементов паропроводного тракта из сталей 15X1M1Ф и 12X1MФ, которые эксплуатируются при температуре 545...585 °С и давлении 20...25 МПа [1–7]. Переход энергоблоков на работу в маневренном режиме способствует ускорению их повреждаемости. Преимущественно повреждаемость металла сварных соединений происходит по механизму ползучести и механизму усталости, который усиливается коррозионной составляющей (рис. 1). Повреждаемость по механизму ползучести характеризуется образова-

нием зародышевых (критических) пор размером около 0,03...0,07 мкм, а также их укрупнением до 3...7 мкм, последующим разветвлением и преобразованием пор в трещины ползучести. Наибо-

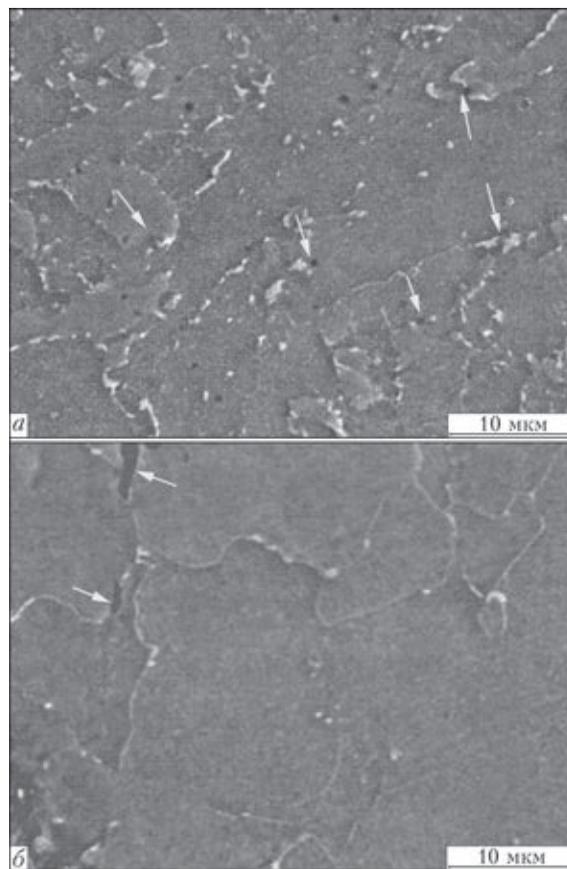


Рис. 1. Микроструктура участка перегрева металла ЗТВ сварного соединения из стали 12X1MФ: а — микропоры ползучести на участке неполной перекристаллизации; б — микротрещины усталости (обозначены стрелками)



лее интенсивно поры ползучести образуются на участках неполной перекристаллизации и сплавления зоны термического влияния (ЗТВ) сварных соединений в их наружной, наиболее растянутой области. Трещины усталости наиболее интенсивно зарождаются на участках сплавления, перегрева и неполной перекристаллизации металла ЗТВ, реже в металле шва и в основном металле. Усталостные трещины в основном образуются на внутренней поверхности сварных соединений. Повреждаемость металла сварных соединений имеет смысл рассматривать как эффект его деградации, которая обеспечивается физико-химическими процессами и выявляется путем изучения его структуры как наиболее достоверного параметра.

В процессе длительной эксплуатации структура сварных соединений (участки металла ЗТВ, металл шва и основной металл) с различной скоростью превращается в отличающиеся между собой ферритно-карбидные смеси (рис. 2). Для оценки деградации структуры представляется целесообразным определять средний размер зерна α -фазы; средний размер карбидов и плотность их распределения по телу зерен; форму, размеры и распределение карбидов по границам зерен; количество пор и их форму, место расположения, средний и максимальный размеры, а также удельную пористость металла сварных соединений.

Структурные изменения в сварных соединениях обусловлены физико-химическими процессами, изучение которых целесообразно для уменьшения таких изменений.

В условиях рабочих напряжений и температур имеет место диффузионное перемещение атомов хрома и молибдена из центральных зон кристаллов α -фазы в их пограничные зоны [8]. Одновременно с большей скоростью происходит диффузия по межзеренным границам, т. е. пограничная диффузия. Коэффициенты пограничной и объемной диффузии не являются постоянными величинами. Следовательно, в металле паропроводов отмечается отклонение от закона Аррениуса.

Для изучения потоков пограничной и объемной диффузии, как отдельных, в большей мере, чем другие подходит модель Фишера [9], в которую следует внести определенные уточнения [10]. Такие уточнения позволят установить закономерности коагуляции карбидов I группы по длине. Учитывая значение коэффициентов диффузии [8], запишем уравнение Фика применительно к пограничной диффузии атомов хрома и молибдена:

$$\begin{cases} \frac{d(Cr)}{dt} = -\frac{dj_y}{dy} - 2\frac{1}{\delta}j_x = D_r \frac{d^2(Cr)}{dy^2} + \frac{2D_o}{\delta} \frac{d(Cr)}{dx} \\ \frac{d(Mo)}{dt} = -\frac{dj_y}{dy} - 2\frac{1}{\delta}j_x = D_r \frac{d^2(Mo)}{dy^2} + \frac{2D_o}{\delta} \frac{d(Mo)}{dx} \end{cases}$$

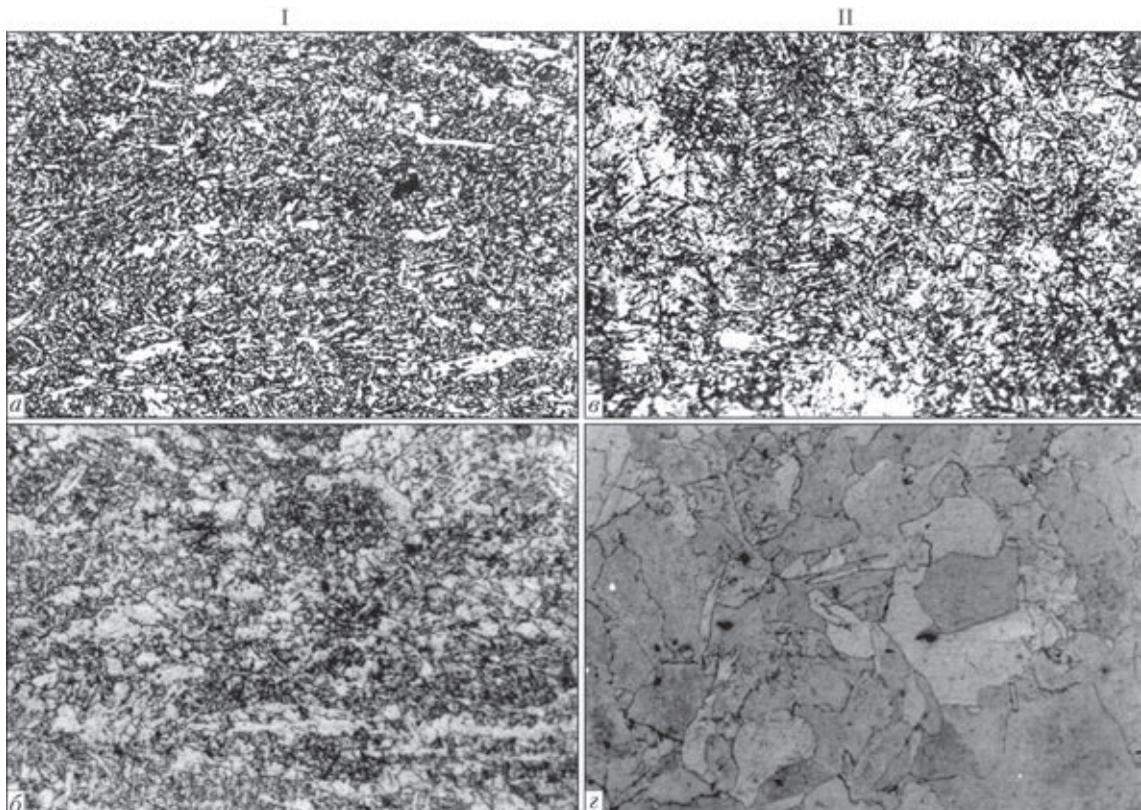


Рис. 2. Микроструктура ($\times 100$) сварного соединения из стали 15X1M1Ф: а, в — исходная структура; б — после наработки 200000; г — 280000 ч (I — металл шва (сплав 09XMF); II — участок перегрева металла ЗТВ)

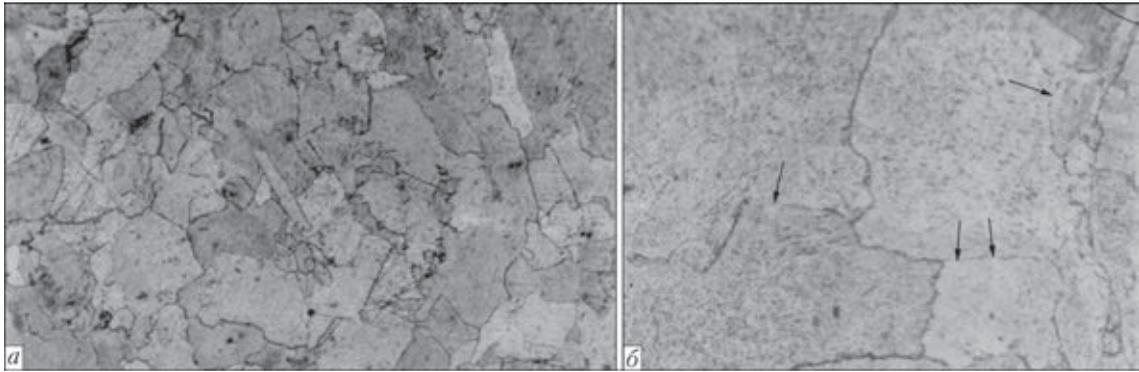


Рис. 3. Микроструктура сварного соединения паропровода свежего пара из стали 15X1M1Ф (ТЭС, г. Энергодар). Ресурс 180000 ч: а — металл шва (сплав 09ХМФ), $\times 100$; б — участок перегрева металла ЗТВ, $\times 750$. Изменение строения границ зерен отмечено стрелками

здесь: δ -ширина границ зерен;

$$j_x = -D_o \frac{dC}{dx},$$

аналогично

$$j_y = -D_r \frac{dC}{dy},$$

где $C = Cr, Mo$; D_r — коэффициент пограничной диффузии, D_o — объемной.

Проникновение диффундирующих атомов хрома и молибдена в приграничную зону кристалла α -фазы определяли с учетом D_r и D_o , а также с учетом квадрата среднего смещения [8].

Разрешающая способность известных методов, позволяющих выявить форму и размеры обособленных пограничных и объемных диффузионных потоков, является недостаточной. При использовании поверхностного микронзондового анализа [11, 12] разрешение захватывает определенный приграничный объем α -фазы, что, однако, позволяет, с учетом погрешности, получить приемлемые результаты. Установили, что отношение D_r/D_o для металла сварных соединений находится в пределах $10^2 \dots 10^3$ и зависит от условий их эксплуатации, химического состава, структуры и других факторов. Выявили, что энергия активации пограничной диффузии E_r является меньшей, чем объемной E_o . E_r и E_o являются величинами переменными и их отношение, соответственно, составляет от 0,4 до 0,72. Изменение интенсивности диффузионных потоков хрома и молибдена и, соответственно, их энергии активации обусловлено отвечающим изменением химических потенциалов.

Установили, что значение коэффициента пограничной диффузии хрома в структуре металла шва (сплав 09ХМФ) (рис. 3, а) составляет $(1,1 \dots 2,2) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$, а для структуры (рис. 3, б) $(2,7 \dots 3,1) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$. Значение коэффициента зависит от строения, размеров и формы границ зерен. Для малоугловых границ, имеющих разориентировку не более 12° (мелкозернистая структура) значение D_r является меньшим, в срав-

нении с аналогичными параметрами для крупных зерен, имеющих разориентировку более 15° . Значение D_r зависит от параметров режима эксплуатации — температуры, напряжения, перегревов, пусков-остановов, а также от длительности наработки сварных соединений, их структуры и химического состава. Значения приведенного коэффициента меняются в условиях ползучести, когда при длительной наработке рекристаллизационные процессы обеспечивают локальное изменение строения границ зерен (рис. 4, б). Концентрационный профиль $Cr(x, y, t)$ и $Mo(x, y, t)$ определяли с помощью рентгеновской спектрографии, а также поверхностного микронзондового анализа. Выявили, что при наработке сварных соединений свыше 270000 ч уровень сегрегации хрома, например, может составлять на границах кристаллов α -фазы и в их приграничных зонах до 3...5 % [11, 12]. При рассмотрении стабильности структуры имеет смысл учитывать влияние отношения ванадия к углероду [1]. При $V/C \geq 2,0$ в металле присутствуют карбиды I группы M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ и II — Mo_2C и VC . Для уточнения оценки деградации

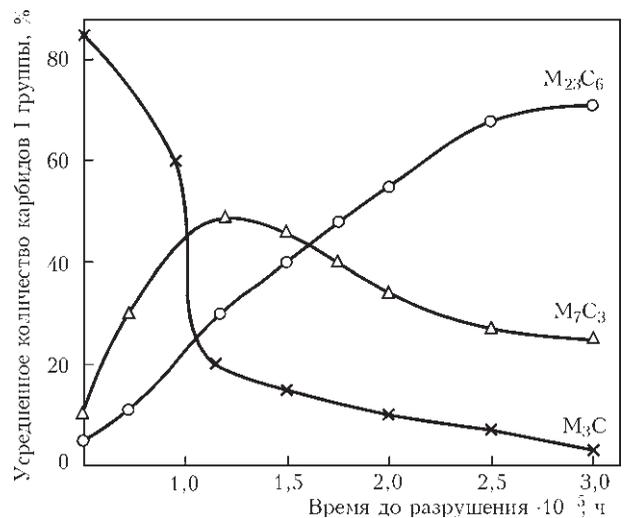


Рис. 4. Экспериментальные данные по изменению количества карбидов I группы в металле участка неполной перекристаллизации ЗТВ сварного соединения паропровода острого пара из стали 12Х1МФ

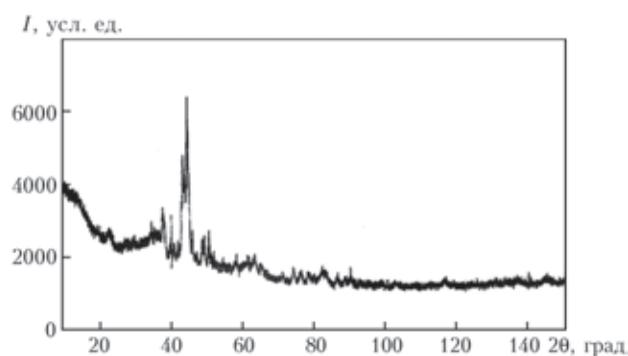


Рис. 5. Экспериментальная рентгенограмма карбидной фазы $M_{23}C_6$

металла сварных соединений целесообразно изучить особенности строения карбидных фаз, а также кинетику их образования и роста. Интенсивность образования фаз, а также их коагуляция в структуре металла шва, участков ЗТВ и основного металла имела определенные отличия. Идентификацию карбидов, с учетом методики [13], проводили на основании результатов расшифровки микродифракционных изображений от частиц, экстрагированных в реплику со шлифа, а также методом электронно-зондового микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-820. Среднее расстояние между карбидами I и II групп по телу зерен α -фазы заметно отличалось. Степень отличия для участков металла ЗТВ, а также металла наплавленного и основного также была различной.

В процессе длительной эксплуатации в металле сварных соединений происходит количественное изменение карбидных фаз. Отмечается уменьшение при наработке до 150000 ч карбидов M_3C и увеличение M_7C_3 , [14]. Установили, что при дальнейшей наработке уменьшается количество карбидов M_7C_3 и увеличивается количество $M_{23}C_6$ (см. рис. 4).

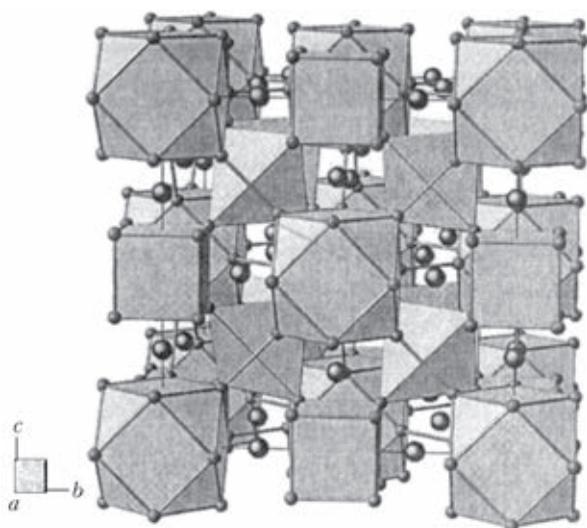


Рис. 6. Модель гранцентрированной кубической решетки карбида $M_{23}C_6$

Рентгеноструктурное исследование карбидных фаз, выделенных из сварного соединения паропровода из стали 12X1МФ (наработка 200000 ч), проводили на дифрактометре «Simens D-500», который использует порошковый метод для измерений, в монохроматизированном медном излучении с графитовым монохроматором в отраженном пучке. Дифрактограммы снимались в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$ с шагом сканирования $0,02^\circ$ и временем накопления импульса 75 с в каждой точке (рис. 5). Идентификация фаз проводилась в соответствии с картотекой PDF-4. Расчет выполняли по методу Ритвельда [15]. В качестве тестовых моделей структур карбидных фаз использовали данные работ [16, 17].

Рассмотрим строение карбидных фаз. Цементит M_3C (Fe, Cr) $_3C$ имеет сложную орторомбическую решетку с параметрами: a — 4,514 Å; b — 5,079 Å; c — 6,730 Å. Путем рентгеновского анализа установили, что в M_3C (структура сварных соединений из стали 15X1М1Ф) хром может замещать до 19 % (ат.) железа. $(Fe, Cr)_3C$ образуется при локальной концентрации хрома от 1,0 до 2,5 %. Атомов молибдена в M_3C не выявили. Увеличение концентрации хрома более 2,5 % способствует образованию тригонального карбида $(Fe, Cr)_7C_3$, имеющего гексагональную решетку с параметрами: a — 4,523 Å, c — 13,98 Å. Форма выделений M_7C_3 являлась сферической или полиэдрической, температура плавления 1669 °С, а плотность 6,92 г/см³. Карбид M_7C_3 образуется в сталях 15X1М1Ф и 12X1МФ при отпуске (730...750 °С, 3...5 ч), а также в результате реакции $(M_3C + C) \rightarrow M_7C_3$ в процессе их длительной эксплуатации. После отпуска вместе с M_7C_3 появляется кубический карбид $M_{23}C_6$ (5...7 %). M_7C_3 имеет высокую способность растворять атомы железа, что обеспечивается интенсивными обменными реакциями между кристаллами α -фазы и M_7C_3 , приводящими, путем достройки их решетки, к коагуляции M_7C_3 . При наличии локальной концентрации хрома более 3 % (наработка сварных соединений 130000...150000 ч) путем реакции $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ образуются карбиды $M_{23}C_6$, имеющие сложную структуру, представляющую гранцентрированный куб с параметрами 10,64 Å (рис. 6). Из рентгенограмм (рис. 5) следует, что в карбиде $M_{23}C_6$ отмечается значительная степень деформации кристаллической решетки. Наблюдается заметное уширение рефлексов, обусловленное уменьшенными размерами кристаллитов и наличием микродеформации. Изучение фаз с использованием штрих-диаграмм и карточки PDF-4 показало, что наилучшее соотношение с экспериментально наблюдаемым изображением дают карточки карбида $M_{23}C_6$ (28-646) и M_3C (α -модифика-

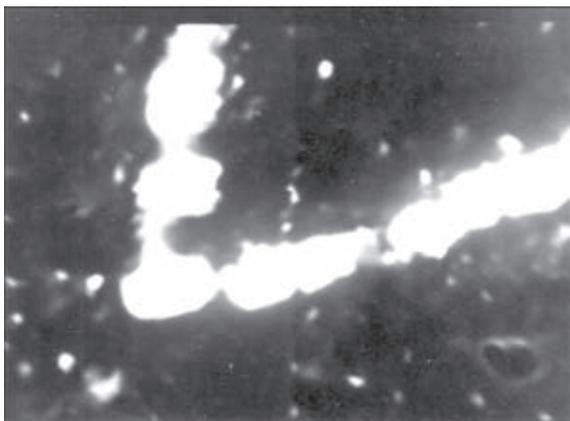


Рис. 7. Иллюстрация коалесценции карбидов $M_{23}C_6$ на границах зерен α -фазы ($\times 7500$)

ция, когенит, карт. 34-1). Заметим, что некоторые линии экспериментальных рентгенограмм не соответствовали данным картотеки. Для изучаемых по методу Ритвельда фаз проводили определение их параметров [15]. Получили подтверждение, что в тетраэдрах внешнее расстояние между атомами больше параметра решетки на 30...40 %. Тетраэдрические ребра между кубами существенно превышают длину ребер куба. Отмечается локальная аморфность решетки $M_{23}C_6$, что, возможно, связано с ее достройкой в процессе коагуляции путем коалесценции. В кубе (рис. 6) содержится 92 атома хрома и молибдена, а также 24 атома углерода. Выявили, что примерно после 150000 ч наработки атомы молибдена, имеющие большее сродство к углероду чем атомы хрома, вытесняют их из узлов решетки $M_{23}C_6$ и атомы хрома вновь переходят в кристалл α -фазы. Плотность $M_{23}C_6$ составляет 6,97 г/см³.

В металле длительно эксплуатируемых сварных соединений отмечается тенденция увеличения количества карбидов VC. Такое увеличение обусловлено высвобождением углерода вследствие прохождения реакций $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$. Особо мелкодисперсный карбид ванадия имеет кубическую решетку с параметрами 4,15...4,16 Å, его плотность 5,36 г/см³. Первоначально VC образуются в металле шва после отпуска (730...750 °C). Карбиды ванадия имеют форму волокна, эффективно тормозят перемещение дислокаций, что уменьшает эффект ползучести. Выявили, что карбиды VC остаются стабильными и не коагулируют при наработке сварных соединений до 300000 ч. Такая стабильность обусловлена малой скоростью обменных реакций между карбидами VC и кристаллами α -фазы, поскольку в VC не растворяются атомы железа. Можно показать, что лучшие жаропрочные свойства в процессе длительной эксплуатации ($t_{нар.} > 270000$ ч, $T_3 \leq 545$ °C) в условиях ползучести, имеют сварные соединения из стали 12X1MФ, чем сварные соединения из стали 15X1M1Ф. Сварные соединения из ста-

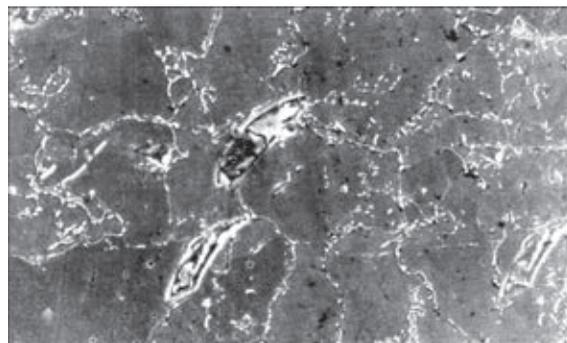


Рис. 8. Микроструктура ($\times 2000$) металла сварного соединения с порами и трещинами ползучести

ли 12X1MФ в меньшей степени повреждаются порами ползучести, чем соединения из стали 15X1M1Ф. В металле сварных соединений изучаемых сталей выявили небольшое количество карбидов молибдена Mo_2C . Известно, что Mo_2C имеет гексагональную плотноупакованную решетку с параметрами: a — 3,022 Å; c — 4,724 Å. Температура плавления Mo_2C — 2000 °C, плотность 9,18 г/см³. При наработке сварных соединений до 300000 ч карбид молибдена имеет высокую стабильность, что объясняется его способностью растворять железо и другие элементы изучаемых сталей в небольшом количестве не более 7 %.

В результате коагуляции карбидов возрастает протяженность их сосредоточенного расположения, происходящее путем достройки их кристаллических решеток, что обусловлено пограничной диффузией (в большей степени) и объемной (в меньшей) (рис. 7). Карбиды $M_{23}C_6$ образуют прерывистые цепочки по границам зерен α -фазы [12, 18]. Возле таких карбидов зарождаются поры ползучести, преобразующиеся в процессе их развития в трещины (рис. 8) [4, 11, 18].

Наличие цепочек карбидов по границам зерен α -фазы обуславливает снижение межатомных сил сцепления, что способствует также и зарождению трещин усталости, развивающихся по хрупкому механизму.

Установили, что на участках металла ЗТВ, а также в металле шва и в основном металле концентрация карбидов имеет определенные различия. Также отмечается различие распределения карбидов по телу зерен α -фазы и по их границам. Например, в структуре участка неполной перекристаллизации металла ЗТВ (сварные соединения из стали 15X1MФ, наработка 276000 ч) в пограничных зонах и на границах располагались в основном карбиды $M_{23}C_6$ (примерно 70 %), карбиды M_7C_3 (около 20 %), остальное — карбиды M_3C , Mo_2C , и VC. В центральной зоне зерен α -фазы карбидов $M_{23}C_6$ было около 50 %.

Установили, что рассмотренные физико-химические процессы, обеспечивающие деградацию металла сварных соединений паропроводов



после их наработки свыше 200000 ч, вызывают снижение механических свойств соединений на 10...20 % [1–7, 12, 18].

Выводы

1. Выявили особенности диффузии и строения карбидных фаз в металле длительно эксплуатируемых сварных соединений из теплоустойчивых перлитных сталей, что позволило уточнить механизм его деградации.

2. Установили, что концентрация коагулирующих карбидных фаз (преимущественно $M_{23}C_6$ и M_7C_3) на границах зерен α -фазы способствует зарождению пор ползучести и трещин усталости, обеспечивающих разрушаемость металла сварных соединений по хрупкому механизму.

1. *Гладштейн В.И.* Влияние времени наработки до 350 тыс. ч на служебные характеристики и структуру литых корпусных деталей турбин и арматуры // *Металловедение и терм. обработка металлов.* – 2007. – № 4. – С. 24–32.
2. *Хромченко Ф.А., Калугин Р.Н.* Расчетно-экспериментальная оценка остаточного ресурса сварных соединений паропроводов // *Автомат. сварка.* – 2004. – № 5. – С. 8–13.
3. *Резинская В.Ф., Гринь Е.А.* Современные проблемы обеспечения безопасности тепломеханического оборудования при продлении сроков его службы // *Теплоэнергетика.* – 2013. – № 1. – С. 17–24.
4. *Дмитрик В.В., Барташ С.Н.* Особенности деградации металла сварных соединений паропроводов ТЭС // *Автомат. сварка.* – 2014. – № 4. – С. 32–33.
5. *Експертна система оцінювання ризику руйнування конструктивних елементів трубопроводів теплоенергетичної системи / А.М. Сиротюк, О.В. Каптії, І.М. Дмитрах та ін.* // *Методи та прилади контролю якості.* – 2013. – № 2(31). – С. 126–136.
6. *Трубачев В.М., Каменская Н.И.* Методы оценки микроповрежденности металла длительно работающих паропроводов ТЭС // *Металловедение и терм. обработка металлов.* – 2012. – № 8. – С. 49–54.
7. *Оценка остаточного ресурса с учетом микроповреждаемости / И.А. Данюшевский, Е.Б. Куприй, М.Р. Малкин и др.* // *Теплоэнергетика.* – 2008. – № 2. – С. 12–17.
8. *Дмитрик В.В., Сыренко Т.А.* К механизму диффузии хрома и молибдена в металле сварных соединений паропроводов // *Автомат. сварка.* – 2012. – № 10. – С. 22–26.
9. *Бокштейн Б.С.* Диффузия в металлах. – М.: *Металлургия,* 1978. – 247 с.
10. *Готтштайн.* Физико-химические основы материаловедения. – М.: *БИНОМ. Лаборатория знаний,* 2011. – 400 с.
11. *Дмитрик В.В., Баумер В.Н.* Карбидные фазы и повреждаемость сварных соединений при длительной эксплуатации // *Металлофизика, новейшие технологии.* – 2007. – **29**, № 7. – С. 937–947.
12. *Дмитрик В.В., Сыренко Т.А.* Особенности отпускной хрупкости сварных соединений паропроводов // *Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит.* – 2010. – № 4 (74). – С. 29–35.
13. *Физико-химический и фазовый анализ сталей и сплавов / Н.Ф. Лашко, Л.В. Заславская, М.Н. Козлова и др.* – М.: *Металлургия,* 1978. – 336 с.
14. *Ланская К.А.* Жаропрочные стали. – М.: *Металлургия,* 1969. – 245 с.
15. *Rietveld analysis of the ordering in V_8C_7 / D. Rafaja, W. Lengauer, P. Ettmayer, V.N. Lipatnikov* // *J. of alloys Compd.* – 1998. – **269**, № 3. – P. 60–62.
16. *Fruchart D., Chaudouet P., Fruchart R.* Etudes structurales de composés de tupe cémentite: effet de l'hydrogene sur Fe_3C suivi par diffraction neutroneigie Spectrometrie moessbaues sur $FeCo_3B$ et Co_3B dopes au ^{57}Fe // *J. of Solid State Chemistry.* – 1984. – № 51. – P. 246–252.
17. *Rodriguez-Carvajal J., Rossnel T.* Full Prof. 98 and Win PLOT: New Windows 95/NT Applications for diffraction // *Comission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography Newsletter* № 20. – 1988. – № 5-8. – P. 159.
18. *Дмитрик В.В., Царюк А.К., Коник А.И.* Карбидные фазы и повреждаемость сварных соединений в условиях ползучести // *Автомат. сварка.* – 2008. – № 3. – С. 39–43.

Поступила в редакцию 18.02.2015

Международная конференция «СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СВАРКИ»

13–15 июня 2016 г.
Киев, ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины

Тематика конференции:

- ◆ ЭЛС
- ◆ лазерная сварка
- ◆ гибридные процессы сварки
- ◆ STIR
- ◆ контактно-стыковая сварка высокопрочных сталей
- ◆ сварка дугой, вращающейся в магнитном поле
- ◆ 3D адитивные технологии, базирующиеся на сварочных процессах

<http://pwi-scientists.com/rus/modernweld2016>

