

УДК 669.539.219

Т. А. СЫРЕНКО, преподаватель

Харьковский машиностроительный колледж, г. Харьков

В. В. ДМИТРИК, канд. техн. наук

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков

## К ДЕГРАДАЦИИ МЕТАЛЛА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАРОПРОВОДОВ

*Представлены результаты изучения особенностей деградации структуры сварных соединений паропроводов из теплоустойчивых перлитных сталей, длительно эксплуатирующихся в условиях ползучести и малоциклового усталости.*

*Представлено результати вивчення особливостей деградації структури зварних з'єднань паропроводів з теплостійких перлітних сталей, що тривало експлуатуються в умовах повзучості та малоциклової втоми.*

### Введение

Деградация металла сварных соединений паропроводов из теплоустойчивых Cr-Mo-V перлитных сталей (15X1M1Ф и 12X1MФ), длительно эксплуатируемых в условиях ползучести и малоциклового усталости, а также их повреждаемость по механизмам образования пор ползучести и трещин малоциклового усталости, обусловлена физико-химическими процессами, которые проходят в металле сварных соединений. Именно физико-химические процессы, обеспечивают образование структурной, химической и механической неоднородности металла сварных соединений, что способствует повышению интенсивности его поврежденности и последующей разрушаемости.

Изучение особенностей физико-химических процессов, происходящих в металле сварных соединений паропроводов при их длительной эксплуатации является целесообразным для уменьшения интенсивности повреждаемости сварных соединений.

### Основная часть

Диффузионную подвижность атомов Cr и Mo в кристаллах  $\alpha$ -фазы (металл сварных соединений) в условиях ползучести рассматривали на примере ее связи с вакансионным механизмом, рис. 1.

Определение коэффициента диффузии, характеризующего интенсивность перемещения атомов в кристалле  $\alpha$ -фазы, производили путем выделения двух параллельных плоскостей  $S_1$  и  $S_2$ , рис. 2, расстояние между которыми соответствовало нескольким параметрам ячейки  $\alpha$ -фазы. Допускали, что в пластинках имеет место градиент концентрации вакансий  $N$ , то есть  $N_{S_1} \neq N_{S_2}$ .

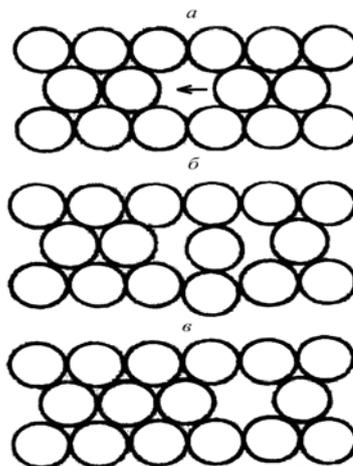


Рис. 1. Схема последовательных перескоков атомов в вакансию

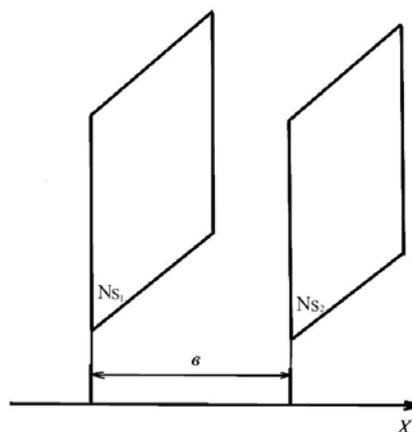


Рис. 2. Схема прыжков диффузии вакансий в ячейке кристалла  $\alpha$ -фазы

Объемная концентрация вакансий  $N_{S1}$  связана с поверхностной концентрацией соотношением  $N_{S1} = bN_V$  (где  $bN_V$  – число вакансий в единице объема, деленное на число плоскостей). Разность ( $N_{S1} - N_{S2}$ ) представили как функцию градиента концентрации вакансий  $\frac{\partial N_v}{\partial X}$ . Учитывая, что

$$\frac{\partial N_v}{\partial X} = \frac{N_{VS} - N_{VS}}{b} \quad (1)$$

Запишем

$$N_{VS1} - N_{VS2} = b \left( \frac{\partial N_v}{\partial X} \right) \quad (2)$$

Поток вакансий в направлении их меньшего количества  $X$  составит

$$J = - \frac{1}{6} V b^2 \frac{\partial N_v}{\partial X},$$

$V$  – скорость перемещения вакансий.

Учитывая, что температура 545–585 °С способствует увеличению перескоков, энергия активации диффузии вакансий может соответствовать энергии активации перескоков атомов. Тогда

$$D_v = D_0 \cdot \exp \left( - \frac{E_{II}}{RT} \right),$$

где  $D_0 = \frac{1}{6} \lambda^2 V$  – коэффициент диффузии.

Можно показать, что энтальпия образования вакансий в металле изучаемых сварных соединений  $H'$  примерно равна  $35-45 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ , а энергия активации перескока  $E_{II}$  при

$T_s = 585$  °С будет составлять около  $30-33 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ . Однако, значения энтальпий на

участках зоны термического влияния будут отличаться, что обусловлено их различной структурой. Наименьшие значения энтальпий характерны для участка неполной перекристаллизации.

При длительной эксплуатации сварных соединений кристаллы  $\alpha$ -фазы становятся в различной степени рыхлыми, и поэтому атомы Cr и Mo могут в них перемещаться и по межузельному механизму. Однако преимущественным на наш взгляд является перескок атомов (ионов) из одного межузлия в другое путем смещения ближайшего атома из узла решетки. Образуется метастабильная конфигурация типа подвижной гантели, рис. 3.

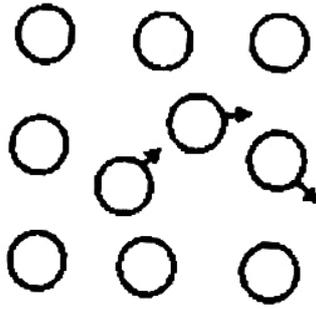


Рис. 3. Схема гантельного механизма миграции атомов в кристалле  $\alpha$ -фазы

Учитывая, что процессы образования вакансий и диффузионные перемещения атомов взаимосвязаны, целесообразно рассмотреть особенности диффузии в поле внешних сил кристалла  $\alpha$ -фазы.

В металле сварных соединений при их длительной эксплуатации в условиях ползучести дрейфовую скорость атомов можно представить в виде

$$V = U \cdot f,$$

где  $U$  – подвижность атомов Cr и Mo;

$f$  – действующая сила, состоящая из химической и упругой составляющих

$$f = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial X}\right)_T = -\frac{kT}{C} \left(\frac{\partial C}{\partial X}\right),$$

где  $\mu = \mu_0 + kT \ln C$  – химический потенциал;

$C$  – концентрация диффундирующих атомов;

$\partial X$  – расстояние. Знак «-» показывает, что  $f$  направлена в противоположную сторону роста химического потенциала.

Знание строения карбидных фаз  $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  и их дефектов [1–4], на основе положений кристаллохимии в сочетании с данными о диффузионных процессах и дислокационных перемещениях [4–6], позволило изучить особенности твердофазных реакций  $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ . Получили подтверждение, что подвижность элементов решетки в условиях ползучести является весомым условием протекания приведенных реакций.

Наиболее интенсивно структурные изменения при длительной наработке сварных соединений происходят на участке неполной перекристаллизации зоны термического влияния (ЗТВ). Известно, что именно этот участок характеризуется наличием значительной структурной неоднородности, большей, чем аналогичная неоднородность других участков ЗТВ, а также наплавленного и основного металла сварных соединений.

При определении скорости карбидных реакций учитывали известное выражение для частоты обмена мест атомами

$$n = aV'_0 e^{-E_A/RT} \quad (3)$$

соответствующее уравнению Аррениса

$$n = n_0 e^{-E_A/RT} \quad (4)$$

где  $n$  – количество атомов Cr и Mo, которые переместились с мест в решетке  $M_3C$  в решетку  $M_7C_3$ ;

$n_0$  – структурный фактор;

$E_A$  – энергия активации.

В структуре решетки  $M_3C$ , являющейся нарушенной, существенно снижается энергия активации для отрыва атома от окружающих его атомов. В условиях длительной эксплуатации ( $>200000$ ч) увеличивается сегрегация атомов Cr, Mo и Mn (в меньшей мере) в приграничных зонах  $\alpha$ -фазы, что способствует, химическим путем, изменению строения  $M_3C$ . Одновременно устанавливается контакт между сегрегированными атомами Cr и Mo, рис. 4., что приводит к протеканию реакции  $M_3C \rightarrow M_7C_3$ .

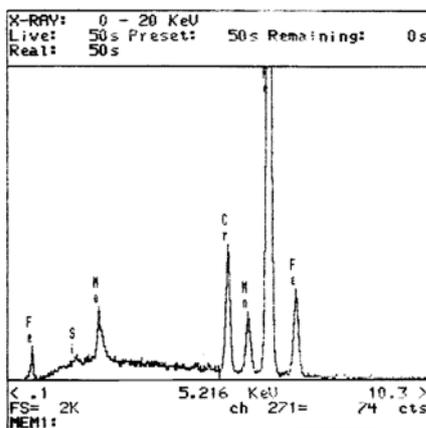


Рис. 4. Спектр приграничной зоны зерна  $\alpha$ -фазы. Участок неполной перекристаллизации ЗТВ сварного соединения паропровода острого пара из стали 12X1M1Ф. Ресурс 275637ч

Для практического снижения скорости реакций  $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$  необходимо выявить кинетику реакций и факторы влияющие на скорость.

Изучение приведенных реакций включало два этапа:

1. Экспериментальное определение скорости протекания данных реакций в условиях длительной эксплуатации сварных соединений, а также математическое описание реакций.
2. Оценку кинетических параметров реакции и их интерпретацию в сопряжении с механизмами происходящих процессов.

Для выявления  $M_7C_3$  как продукта реакции  $M_3C \rightarrow M_7C_3$  производили рентгенографическую идентификацию фаз методами Дебая-Шеррера, а также химический анализ с учетом методики [4].

Принимая повышенную способность выделений к реакции при кристаллографических превращениях как эффект Хедвилла, установили, что при концентрации в приграничной зоне Cr до 3 % протекает реакция  $M_3C \rightarrow M_7C_3$ . Следуя классификации [5], полиморфные структурные изменения  $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  можно отнести к превращениям в первой координационной сфере. В процессе данного превращения расположение ближайших соседних атомов полностью нарушается, создается новый тип решетки с измененной координацией. Имеет место медленная во времени реконструктивная перестройка решетки, чему способствуют промежуточные координации, представляющие существенный энергетический барьер.

Рассматривая реакции  $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ , наиболее интенсивно протекающие на границах зерен  $\alpha$ -фазы, что в значительной мере зависит от процентного содержания хрома и молибдена, локализованных в зоне реакции, установили зависимость сегрегации хрома от времени, рис. 5.

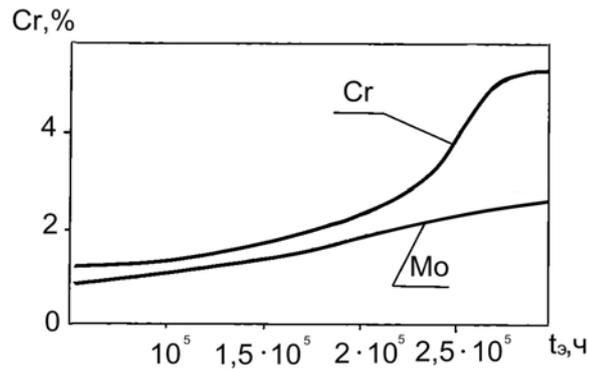


Рис. 5. Зависимость содержания Cr и Mo в приграничных зонах зерен  $\alpha$ -фазы от времени. Сварное соединение, см. рис. 4

Некоторое отличие выявленной сегрегации Cr и Mo, образовавшейся после длительной эксплуатации сварных соединений, от известных данных [7–9], на наш взгляд, можно объяснить ее локальным характером, зависящим от исходной сегрегации, структуры, диффузионных процессов и др. факторов.

Учитывая связь карбидных реакций с локальной сегрегацией Cr и Mo, выявили изменение количества фаз в процессе эксплуатации, рис. 6, в структуре металла участка неполной перекристаллизации ЗТВ сварных соединений из стали 12Х1МФ. Количество карбидов  $M_6C$  являлось незначительным и составляло около 5%. Можно показать, что после 250000ч эксплуатации основными упрочняющими карбидами в сталях 12Х1МФ и 15Х1М1Ф являются карбиды  $M_{23}C_6$ , VC,  $M_7C_3$ . Наблюдали образование новых карбидов VC. Находит подтверждение [10], что содержание молибдена в карбиде  $M_{23}C_6$  составляет около 12%.

При наработке сварных соединений свыше 276000ч. количество карбидных фаз  $M_{23}C_6$  на границе зерен  $\alpha$ -фазы составляло около 90%. Такие фазы образуют, путем их коагуляции по длине, прерывистые цепочки, имеющие элементы сплошности, рис. 7.

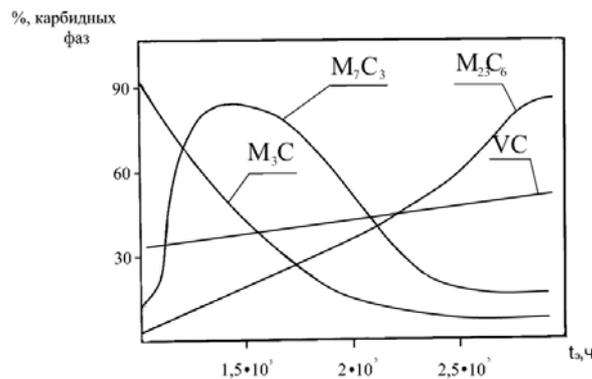


Рис. 6. Схема изменения карбидных фаз в структуре участка неполной перекристаллизации ЗТВ сварных соединений от длительности их наработки, см. рис. 4.

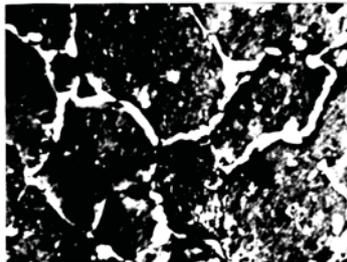


Рис. 7. Карбиды  $M_{23}C_6$  по границам зерен  $\alpha$ -фазы.  $\times 5000$ . Сварное соединение, см. рис. 4.

Форма распределения карбидов  $M_{23}C_6$  по границам зерен  $\alpha$  – фазы в сталях 12Х1МФ и 15Х1М1Ф является похожей.

Выявили, что при длительной наработке сварных соединений количество  $Mo_2C$  и  $VC$  претерпевает некоторое увеличение, рис. 8.

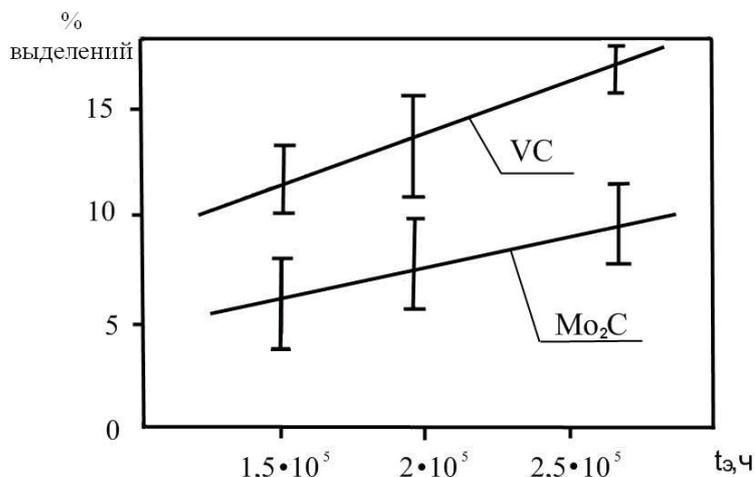


Рис. 8. Зависимость увеличения выделений  $Mo_2C$  и  $VC$  в структуре участка неполной перекристаллизации ЗТВ от длительности наработки сварных соединений. Основной металл – сталь 12Х1МФ

В процессе прохождения реакций  $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ , соответственно, решетки карбидов находятся в нестабильном состоянии, что обеспечивается перестройкой их структурных составляющих и подвижностью их элементов. Наличие незначительной энергии активации диффузионных процессов, связанных с частотой колебаний атомов, позволило определить среднее число переходов  $n$  во времени Больцмановской функцией распределения энергии.

$$n = \alpha V_0 e^{-E_A/RT}$$

где  $\alpha$  – геометрический коэффициент;

$V$  – средняя частота колебаний порядка  $10^{13} \text{ сек}^{-1}$ .

Скорость реакции зависит от частоты обмена атомов местами, что обусловлено локальной сегрегацией хрома и молибдена в зоне протекания реакции а также от увеличенной плотности дислокаций, накапливающихся вследствие пластической деформации. Перечисленные эффекты суммарно приводят к увеличению внутренней и межфазной (поверхностной) энергии. Механизм реакций  $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$  и их скорость зависят от особенностей самих фаз, участвующих в таких реакциях, их активности, границ фаз и диффузионных процессов.

При изучении продукта реакции, новой карбидной фазы, образовавшейся на границе, учитывалась природа границ фаз и скорость диффузии через фазы, с коэффициентами самодиффузии на их поверхности [11].

Реакции предшествует объемная и зернограничная диффузия Cr и Mo в приграничные зоны  $\alpha$ -фазы и на их границы, что приводит к образованию реакционного слоя, имеющего структурные и стехиометрические несовершенства, которые сохраняются на протяжении всей реакции.

### Выводы

1 Выявили, что в металле длительно эксплуатируемых сварных соединений паропроводов с различной интенсивностью происходят диффузионные процессы, обеспечивающие образование в приграничных зонах кристаллов  $\alpha$ -фазы сегрегационных

зон с повышенной концентрацией хрома и молибдена, что способствует прохождению карбидных реакций  $M3C$   $M7C3$   $M23C6$ .

#### Список литературы

1. Ланская К. А. Жаропрочные стали. – М.: Металлургия, 1969. – 245 с.
2. Куманин В. И., Ковалева Л. А., Алексеев С. В. Долговечность металла в условиях ползучести. – М.: Металлургия, 1988. – 222 с.
3. Дмитрик В. В., Царюк А. К., Конык А. И. Карбидные фазы и повреждаемость сварных соединений паропроводов в условиях ползучести // Автоматическая сварка. – 2008. – № 3. – С. 39–49.
4. Пигрова Г. Д. Влияние длительной эксплуатации на карбидных фазы в Cr-Mo-V сталях // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003. – № 3. – С. 6–9.
5. Блантер М. Е. Теория термической обработки. – М.: Металлургия, 1984. – 327 с.
6. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. – М.: Металлургия, 1972. – 479 с.
7. Хромченко Ф.А. Ресурс сварных соединений паропроводов. – М.: Машиностроение, 2002. – 351с.
8. Гофман Ю. М. Оценка работоспособности металла энергооборудования ТЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 136 с.
9. Березина Т. Г., Бугай Н. В., Трунин И. Н. Диагностирование и прогнозирование долговечности металла теплоэнергетических установок. Киев.: Техника, 1991. – 120 с.
10. Крутасова Е. И. Надежность металла энергетического оборудования. – М.: Энергоиздат, 1981. – 236 с.
11. Дмитрик В. В., Сыренко Т. А. К механизму диффузии хрома и молибдена в металле сварных соединений паропроводов // Автоматическая сварка. – 2012. – № 10. – С. 22–25.

### DEGRADATION OF METAL OF WELDED SEAMS IN STEAM PIPELINES

T. A. SYRENKO, V. V. DMITRIK, Candidate of Engineering

*The paper presents the results of the study of the specifics of degradation of structure of welded seams in steam pipelines of heat resistant perlitic steels in continuous operation in conditions of creep flow and low-cycle fatigue.*

Поступила в редакцию 23.07 2013 г.