

УДК 621.791.72:621.791.052:620.17

КАРБИДНЫЕ ФАЗЫ И ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАРОПРОВОДОВ В УСЛОВИЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ

В. В. ДМИТРИК, канд. техн. наук (Укр. инж.-педагог. акад., г. Харьков),
А. К. ЦАРЮК, канд. техн. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),
А. И. КОНЫК, инж. (ОАО ЗЭМИ, г. Харьков)

Рассмотрены закономерности старения сварных соединений паропроводов из теплоустойчивой стали 12Х1МФ, работающих в условиях ползучести. Отмечена связь повреждаемости сварных соединений с кинетикой карбидных превращений и даны рекомендации по оптимизации исходной структуры основного металла.

Ключевые слова: теплоустойчивые стали, сварные соединения, поры, ресурс, карбиды, структура, ползучесть, паропроводы

Повреждаемость сварных соединений паропроводов из теплоустойчивых перлитных сталей в условиях ползучести при их наработке свыше 250000 ч обусловлена особенностями превращения структур металла сварных соединений [1–3]. Эти превращения характеризуются различным уровнем деформации зерен α -фазы, количеством и степенью коагуляции карбидных фаз 1-й группы (преимущественно $M_{23}C_6$), а также количеством карбидных выделений 2-й группы. Структурные превращения обеспечиваются карбидными реакциями $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$, изучение роли которых в механизме повреждаемости представляется актуальным. С наибольшей интенсивностью структурные превращения протекают на участке неполной перекристаллизации зоны термического влияния (ЗТВ), что и обуславливает его большую повреждаемость при длительной эксплуатации, чем других участков ЗТВ, а также металла шва и основного металла.

Изучение закономерностей процесса старения, а также положений, определяющих его кинетику, необходимо для уточнения механизма повреждаемости данных сварных соединений, работающих в условиях ползучести.

Исследования проводили на образцах размером 159×18 мм, вырезанных из сварных соединений стали 12Х1МФ паропроводов горячего промперегрева Змиевской ТЭС, которые изготавливали по штатной технологии с использованием ручной дуговой сварки, а также на соответствующих образцах-свидетелях. После сварки указанные соединения были подвергнуты высокому отпуску при температуре 750 °С, 3 ч.

Паропровод эксплуатировался до 2002 г. при температуре 545 °С и давлении 24 МПа, а после 2002 г. — при температуре 510 °С и таком же давлении. Общая продолжительность наработки составила 275637 ч. В таком состоянии материал паропровода имел следующие механические свойства: $\sigma_B = 775$ МПа; $\sigma_T = 270$ МПа; $\delta = 19,5$ %; $\psi = 77$ %; $KCV = 18$ Дж/см².

Для выявления карбидов M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C , а также пор применяли соответствующее химическое микроотравление [4, 5]. Так, для выявления карбида M_3C использовали травитель следующего состава: 1 г КОН; 4 г $KMnO_4$; 100 мл H_2O . Продолжительность травления в кипящем растворе составляла 5...10 мин. Добавление в приведенный травитель винной кислоты позволило выявлять только карбиды M_7C_3 , $M_{23}C_6$ и M_6C .

Карбидные фазы изучали путем количественного микроструктурного анализа с использованием порошкового дифрактометра «Siemens-D500» в монохроматизированном излучении. Дифрактограммы снимали в области углов $10 \leq 2\theta \leq 140^\circ$ с шагом сканирования 0,02° и временем накопления импульса 75 с в каждой точке. Для выявления пор и идентификации карбидных фаз применяли сканирующий микроскоп JSM-820 с системой рентгеновского микроанализатора «Link» AN10185S и разрешающей способностью в режиме вторичных электронов 10 нм, а также локальностью микроанализа около 2 мкм. Для структурного анализа использовали световую и электронную микроскопию, а для определения механических свойств — штатное оборудование.

В исходной (после сварки) структуре металла сварных соединений наблюдаются характерные неравномерно распределенные по телу и границам зерна α -фазы, дисперсные карбиды цементитного типа (рис. 1), имеющие по хрому состав твердого раствора замещения. Размеры цементитных вы-

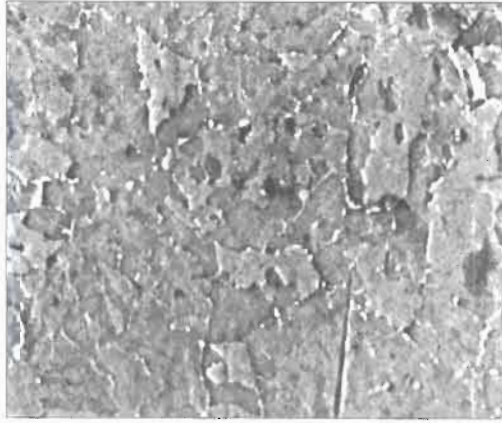


Рис. 1. Микроструктура (X2500) металла шва с характерными цементитными выделениями

делений составляют 20...500 нм. Расчет электронограмм показал, что они имеют орторомбическую решетку, параметры которой составляют $a = 0,452$ нм, $b = 0,512$ нм, $c = 0,680$ нм (с точностью $\pm 0,005$ нм). Эти данные близки к представленным в работе [6]. Форма таких карбидов приближается к сферической или эллиптической. Содержание и равномерность распределения карбидов на участках структур ЗТВ, а также в области металла шва и основном металле сварных соединений заметно отличается, что связано с интенсивностью структурных превращений.

В структуре сварных соединений стали 12Х1МФ в условиях ползучести после наработки 275673 ч (рис. 2) в различных соотношениях при-

сутствуют метастабильные карбиды 1-й группы M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ и M_6C , а также стабильные MC и M_2C 2-й группы. Целесообразно рассмотрение общих закономерностей формирования карбидных превращений, характерных для структур изучаемых сварных соединений.

Интенсивность превращений карбидов 1-й группы, расположенных по телу зерен α -фазы, является значительно меньшей, чем по границам зерен, что подтверждается их количеством. Например, после наработки в течение 275637 ч выявленное количество карбидов M_3C , расположенных по телу зерен, составило около 20...30 %, а по их границам примерно 5...7 % общего количества карбидов 1-й группы.

Кристалл легированного хромом цементита состоит из определенного количества октаэдров, имеющих взаимно ориентированные, расположенные под углами оси [6, 7]. В структуре изучаемых сварных соединений хромистый цементит $(Fe, Cr)_3C$ образуется при локальном содержании хрома 2,0...2,3 мас. %. Молибден в M_3C растворяется до 1 %. В ячейке M_3C хром может замещать до 25 % атомов железа, что является пределом их насыщения.

Термодинамическая активность хрома в карбидах и по границам зерен α -фазы меньше, чем в самих зернах, что в условиях ползучести способствует его направленной диффузии. Диффузионные процессы (при длительной наработке) обеспечивают увеличение степени сегрегации

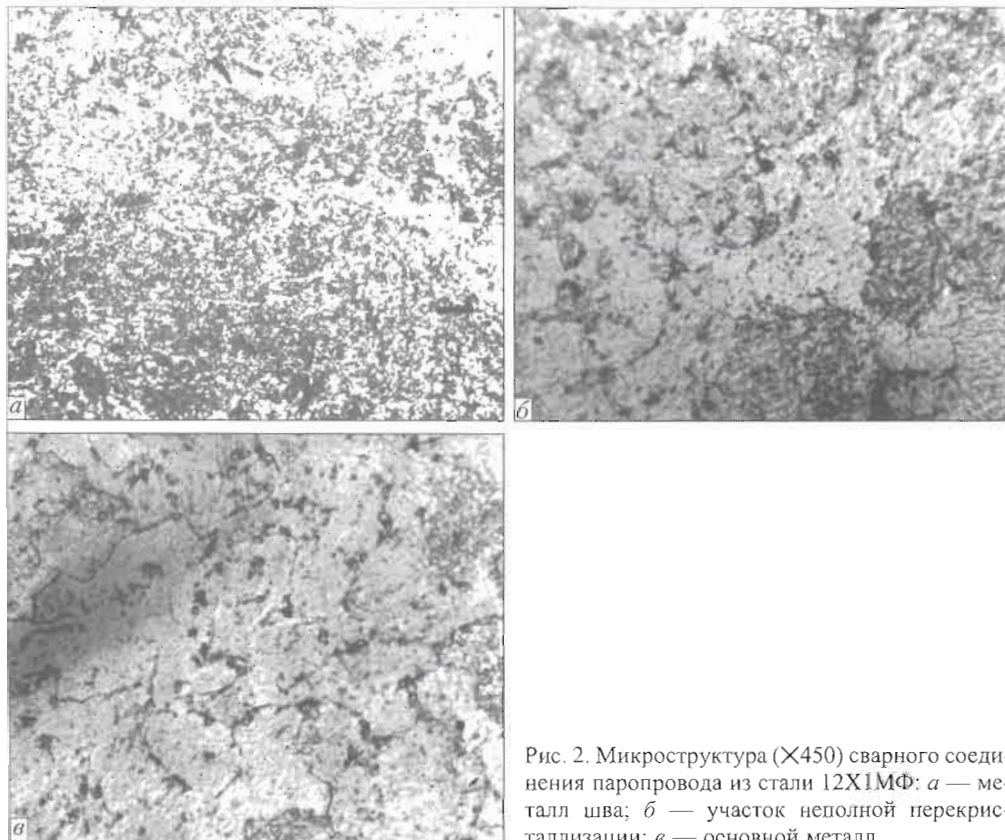


Рис. 2. Микроструктура (X450) сварного соединения паропровода из стали 12Х1МФ: а — металл шва; б — участок неполной перекристаллизации; в — основной металл

хрома по границам зерен α -фазы и в зонах зерен, примыкающих к их границам. Скорость диффузии в зернах α -фазы зависит от их размеров, формы и строения. Насыщение карбидов цементитного типа в условиях ползучести атомами хрома происходит не только вследствие их объемной диффузии из зерен α -фазы на межфазную границу, но и в большей степени от диффузии вдоль границ (границной диффузии), а также перемещения дислокаций. В зернах α -фазы образуются зоны типа Гинье–Престона, примыкающие к их границам, где концентрация хрома может превышать их среднюю концентрацию в 2...12 раз. Карбиды цементитного типа, расположенные по границам зерен α -фазы (см. рис. 2), можно рассматривать при наличии гетерогенных флуктуаций (по Френкелю) как докритические зародыши [6]. Когда локальная концентрация хрома становится критической, гетерогенные флуктуации вызывают соответствующие фазовые переходы при условии, что рост докритического зародыша характеризуется сначала повышением энергетического уровня ячейки, а затем ее снижением.

При образовании локальной концентрации хрома в зонах Гинье–Престона примерно от 3,5 до 5,5 % происходит предельное насыщение цементита хромом до 5 %, что и обеспечивает его превращение в тригональный карбид $(Cr, Fe)_7C_3$. Можно показать, что такие превращения наиболее характерны для периода наработки сварных соединений от 80000 до 150000 ч, в течение которого отмечается наибольшее количество данных карбидов.

Заметное влияние на карбидные превращения имеет как уровень сегрегации, так и подвижность атомов. Л. И. Миркин показал [8], что для образования тригонального карбида $(Cr, Fe)_7C_3$ размером в 20 металлических атомов, количество флуктуаций в 1 см^3 стали, содержащей 2 мас. % хрома, составляет лишь несколько десятков. В металле участка неполной перекристаллизации ЗТВ при увеличенном уровне сегрегации по сравнению с другими участками структур, количество флуктуаций также высокое. Количество карбидных фаз M_7C_3 при наработке 100000...150000 ч здесь примерно на 30 % больше, чем на других участках, что обеспечивается более высокой скоростью реакции $M_3C \rightarrow M_7C_3$.

При установлении локальной концентрации хрома в зернах и на границах зерен свыше 5,5 % происходит предельное насыщение хромом тригонального карбида M_7C_3 , что приводит к его превращению в кубический карбид $M_{23}C_6$ (рис. 3). При наработке 275673 ч установлено, что элементарная ячейка $M_{23}C_6$ состоит из полых кубов и тетраэдров, в центре которых находятся металлические атомы. Тетраэдрические ребра между кубами существенно

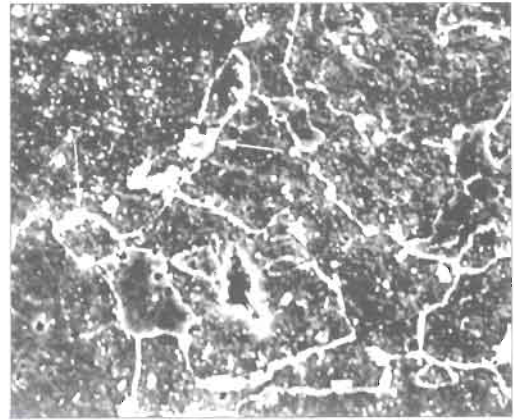


Рис. 3. Микроструктура ($\times 1500$) с выделениями карбидов $M_{23}C_6$ (показаны стрелками) металла участка неполной перекристаллизации ЗТВ сварных соединений паропроводов из стали 12X1MF

превышают длину ребер куба. Размер ячейки следующей: $a = 1,0572 \text{ нм}$, что отличается от данных работ [4, 5, 9], где $a = 1,0595 \text{ нм}$. Отличие в параметрах ячейки обусловлено замещением атомов хрома атомами молибдена и марганца, которые имеют больший атомарный радиус: у хрома — $0,127 \text{ нм}$, у молибдена — $0,139 \text{ нм}$, у марганца — $0,130 \text{ нм}$ [10]. Замещение происходит в условиях дополнительной доработки решетки карбидов $M_{23}C_6$, в том числе при их коалесценции. Выделения M_7C_3 в структурах сварного соединения заметно отличаются по химическому составу (рис. 4), например, на участке неполной перекристаллизации по хромю на 15, по молибдену на 25, по марганцу на 30 %. Такое отличие обеспечивается наличием различных уровней сегрегации указанных элементов, что обусловлено диффузионными процессами, зависящими от условий эксплуатации и длительности наработки.

Подтверждена закономерность [11], что зародышеобразование $M_{23}C_6$ происходит, как правило, на границах контакта трех зерен α -фазы. Именно здесь наиболее интенсивно увеличивается уровень сегрегации, зависящий от структуры и условий старения. Например, при наработке 200000 ч количество карбидов $M_{23}C_6$ (участок сплавления) составило около 40 % общего их количества, при наработке 275637 ч — 60 %, а при наработке 300000 ч (экспериментальные данные) — примерно 63 %.

Снижение рабочих параметров паропроводов (температуры и давления) после наработки 250000 ч с целью увеличения их ресурса позволило уменьшить в металле сварных соединений скорости диффузионных процессов. Однако снижение заметного влияния на интенсивность дислокационного механизма повреждаемости при установленном уровне структурных превращений и соответствующих условиях эксплуатации не оказало [12]. При наличии локальной концентрации хрома (свыше 10 мас.%) происходит реакция $M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$. Среднее содержание хрома в зонах

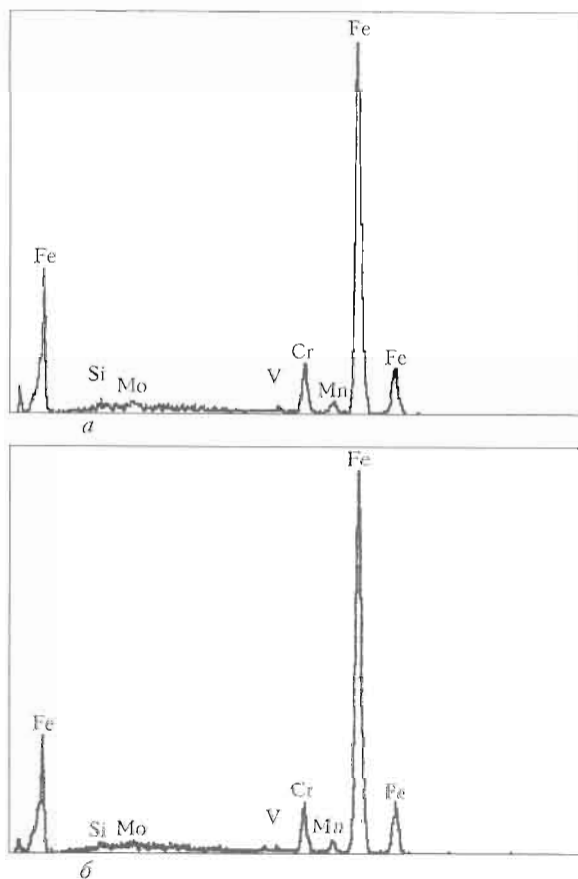


Рис. 4. Спектры карбидных выделений $M_{23}C_6$, расположенных по границам зерен α -фазы: *a* — участок неполной перекристаллизации; *б* — участок сплавления

сегрегации при наработке до 150000 ч на участке неполной перекристаллизации возросло примерно с 1,5 (исходная усредненная сегрегация) до 5 мас. %, а при наработке от 150000 до 275673 ч — с 5 до 6 мас. %, что подтверждает снижение скорости диффузионных процессов при увеличении наработки. Локальное повышение концентрации хрома в зонах сегрегации (свыше 10 мас. %) и карбидов M_6C (около 5 мас. %) можно

считать исключением и оно обусловлено увеличенным содержанием хрома в металле трубных заготовок.

Интенсивность зарождения пор в сварных соединениях стали 12Х1МФ в условиях ползучести существенно связана со стабильностью карбидных фаз I-й группы. Наиболее интенсивно поры зарождаются на участке неполной перекристаллизации ЗТВ. Продолжительность сварочного нагрева в межкритической области температур ($A_{c1} - A_{c2}$) способствует увеличению исходной сегрегации хрома на границах зерен α -фазы (1,5...2,0 %), которая существенно возрастает в процессе наработки сварных соединений и вызывает увеличение скорости реакции $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$.

В металле участка неполной перекристаллизации на второй стадии ползучести (наработка 275637 ч) присутствуют карбиды $M_{23}C_6$ (примерно 60 %), а также M_3C , M_7C_3 , M_6C , VC, Mo_2C (остальное). Содержание карбидных выделений $M_{23}C_6$ в металле шва, участков ЗТВ, а также в основном металле существенно отличается. В основном металле, например, содержание $M_{23}C_6$ от общего их количества составило около 4, в металле шва — 45, на участке перегрева — 5 %. Установлено, что плотность пор на участке неполной перекристаллизации больше примерно на 70 %, чем в основном металле, на 30 %, чем в металле шва и на 40 %, чем на участке сплавления ЗТВ. Выявленное количество пор согласуется со статистикой [1]. Принимая поры размером около 0,05...0,10 мкм как зародышевые [1, 13, 14], учитывали, что их зарождение и развитие происходит в течение всей эксплуатации сварных соединений. В процессе развития пор их форма из эллипсоидной или шаровидной превращается в удлиненную разветвленную с переменным сечением (рис. 5), что позволяет формально считать их мик-

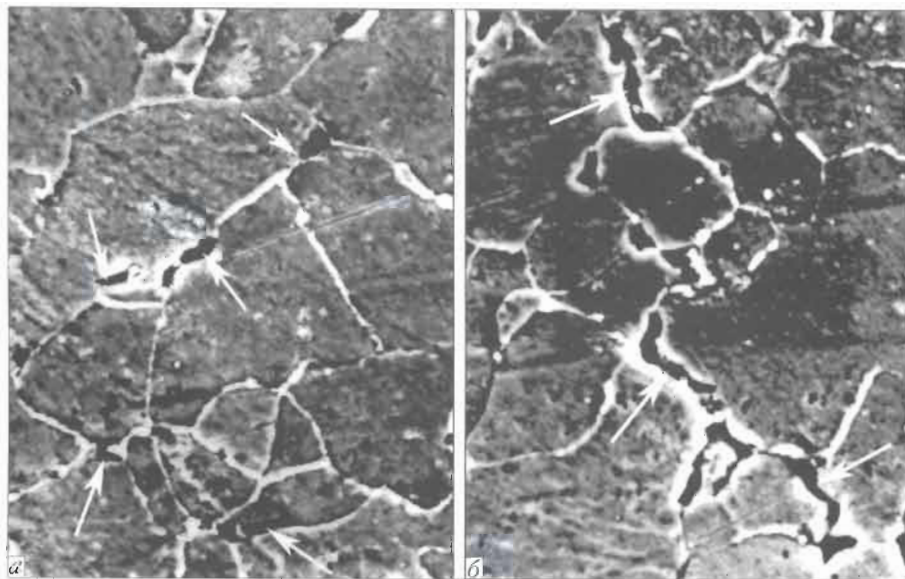


Рис. 5. Поврежденные порами и микротрещинами (показано стрелками) границы зерен α -фазы, $\times 2500$: *a* — участок неполной перекристаллизации; *б* — участок сплавления

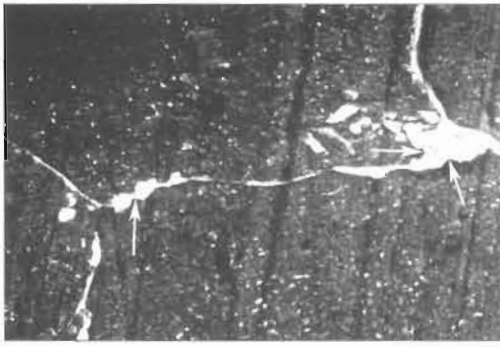


Рис. 6. Образование пор на участке неполной перекристаллизации возле коагулирующих карбидов $M_{23}C_6$ (показано стрелками), X4500

ротрещинами. В металле участка неполной перекристаллизации наиболее интенсивно повреждаемость образуется по границам бейнит-перлит (около 280 пор/ mm^2), где перлит является новым продуктом распада аустенита, что близко к данным [13], а наименее интенсивно (около 140 пор/ mm^2) — по границам бейнит-бейнит (новый продукт распада аустенита). По границам зерен в процессе развития пор происходит их коалесценция, они формируются в виде сетки, цепочки пор, а также из пор образуются микротрещины (см. рис. 5).

Установлено, что большинство пор и микротрещин зарождается на поверхности контакта коагулирующих выделений $M_{23}C_6$ (рис. 6) с границами зерен α -фазы, перпендикулярными приложенным нагрузкам (или близкими к перпендикулярным) (см. рис. 5). Порообразование в значительной мере зависит от формы и размеров карбидных выделений, а также их когерентности с зернами α -фазы, что требует дальнейшего уточнения.

В изучаемых сварных соединениях отмечается наличие усталостных микротрещин, зародившихся по границам зерен, в том числе возле коагулирующих карбидов $M_{23}C_6$, и развивающихся перпендикулярно рабочим нагрузкам (см. рис. 5). Такие трещины вызывают поперечное разрушение удлиненных карбидов $M_{23}C_6$.

Интенсивность повреждаемости порами металла участка неполной перекристаллизации существенно зависит от новых продуктов распада аустенита, контролирующих скорость карбидных реакций. Установлено также, что повреждаемость сварных соединений можно уменьшить путем получения в структуре участка неполной перекристаллизации новых продуктов распада аустенита в виде бейнита, троостита или сорбита.

1. Хромченко Ф. А. Ресурс сварных соединений паропроводов. — М.: Машиностроение, 2002. — 351 с.
2. Землин В. Н., Шрон Р. З. Термическая обработка и свойства сварных соединений. — Л.: Машиностроение, 1978. — 366 с.
3. 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.
4. Пигрова Г. Д. Влияние длительной эксплуатации на карбидные фазы в Cr-Mo-V сталях // Металловедение и терм. обработка металлов. — 2003. — № 3. — С. 6–9.
5. Киффер Р., Бонезовский Ф. Твердые материалы. — М.: Металлургия, 1968. — 383 с.
6. Блантер М. Е. Теория термической обработки. — М.: Металлургия, 1984. — 327 с.
7. Гуляев А. П. Металловедение. — М.: Металлургия, 1978. — 648 с.
8. Миркин Л. И. Физические основы прочности и пластичности. — М.: Изд-во Москов. гос. ун-та, 1968. — 537 с.
9. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT applications for diffraction // Commission for powder diffraction: Intern. Union of Crystallography Newsletter. — 1998. — № 5–8. — P. 159.
10. Таблицы физических величин: Справ. / Под ред. акад. И. К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976. — 1005 с.
11. Чуистов К. В. Старение металлических сплавов. — Киев: Наук. думка, 1985. — 229 с.
12. Дмитрик В. В., Барташ С. Н., Шеленов И. Г. К особенностям повреждаемости сварных соединений паропроводов в условиях ползучести // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. — 2007. — № 3. — С. 78–184.
13. Березина Т. Г., Бугай Н. В., Трунин И. И. Диагностирование и прогнозирование долговечности металла теплоэнергетических установок. — Киев: Техніка, 1991. — 118 с.
14. Исследование особенностей разрушения при ползучести Cr-Mo-V сталей / И. И. Миш, Л. Е. Ходыкина, Н. Г. Шульгина, Н. В. Ашмарина // Металловедение и терм. обработка металлов. — 1989. — № 7. — С. 33–36.

Regularities of ageing of welded joints of steam pipelines from heat-resistant 12Kh1MF steel operating under creep conditions, are considered. A relation is established between damageability of welded joints and the carbide transformation kinetics, and recommendations are given on optimization of the initial structure of base metal.

Поступила в редакцию 16.04.2007