

УДК 539.43:620

Сміян О.Д.*Інститут електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України***МЕХАНІЗМ ГЕТЕРОГЕННОГО РУЙНУВАННЯ МЕТАЛУ ОБ'ЄКТІВ ТРИВАЛОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ**

Повідомляється про новий різновид механізму руйнування - гетерогенний. Він реалізується лише за умов тривалої експлуатації і може розвиватись як самостійно, так і передувати відомим процесам – водневому окрихченню, внутрішньому окисленню, міжкристалітній корозії, двійникуванню, зсуву, втомі, пороутворенню, старінню, тощо.

Ключові слова: руйнування, тривала експлуатація, неметалеві включення, напруження, окрихчення, тріщини, втома.

Смиян О.Д.*Институт электросварки им.Е.О.Патона НАН Украины***МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННОГО РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛА ОБЪЕКТОВ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

Сообщается о новой разновидности механизма разрушения – гетерогенном. Он реализуется только в условиях длительной эксплуатации и может развиваться как самостоятельно, так и предшествовать известным процессам – водородному охрупчиванию, внутреннему окислению, межкристаллитной коррозии, двойникованию, сдвигу, усталости порообразованию, старению и др.

Ключевые слова: разрушение, длительная эксплуатация, неметаллические включения, напряжения, охрупчивание, трещины, усталость

Smiyan O.D.*E.O.Paton Electric Welding Institute of NAS of Ukraine***HETEROGENIOUS MECHANISM OF DESTRUCTION FOR LONG - TIME SERVICE METAL OBJECTS**

Here is report about new variety of metal destruction mechanism, which was called heterogeneous. It is shown that the revealed mechanism of brittleness formation can be developed independently and can also promote the development of already known processes, such as hydrogen embrittlement, internal (intergranular) oxidation, intercrystalline corrosion, twinning, shear, fatigue, porosity, ageing, spalling of a group of grains etc. during long-time effect of elevated temperatures.

Key words: destructia, long-time service, non-metallic inclusions, stresses, brittleness, crack, fracture,

В світі існує багато об'єктів тривалої експлуатації – мости, залізничні полотна, вежі, трубопроводи, літаки, парові котли (ПК) теплової електростанції (ТЕС) тощо. Частина з них експлуатується за кліматичних температур, частина – за підвищених, але всі вони працюють в якомусь середовищі і з часом в їх металі відбувається зміна структури, ступеню хімічної однорідності, механічних властивостей і навіть зміна механізмів їх руйнування. В металі труб ПК, в яких робочою речовиною є вода та пар, що містять домішки органічних кислот, в результаті тривалої експлуатації спостерігаються міжкристалічна корозія (МКК), повзучість, втома, водневе окрихчення тощо. Проте детальний аналіз експериментальних даних, які були отримані під час досліджень з різною тривалістю експлуатованого металу показали, що далеко не всі виявлені артефакти можна пояснити з точки зору механізму дії вищезначених відомих процесів руйнування.

Наприклад з початком експлуатації на метал труби пароперегрівника (ПП) котла ТЕС діють: температура; напруження (результат дії температури, що змінюється); тиск робочого тіла - теплоносія (пароводяна суміш з домішками органічних кислот та інших речовин). В результаті термолізу органіки активізуються процеси наводнення металу, внутрішнє окислення, розвиток МКК. Але під час експлуатації на процеси міграції та перерозподілу домішок в металі труби ПП діє ще один чинник - коливання температур під час тривалої експлуатації, які найчастіше виникають при пусках-остановах енергоагрегатів під час профілактики та у випадках аварій [1,2]. Ця обставина є провідною у визначенні терміну тривалості безаварійної експлуатації труб ПП, причому вирішальне значення в разі відсутності в парі органіки має не рівень температури металу і не так званий „вибіг температур” (коли контролюється тільки перевищення температури стінки труби понад нормоване значення, що загрожує перегрівом металу), а швидкість її зміни, частота і амплітуда (ΔT) її коливання в будь-який бік – чи вищих за норму, чи нижчих. В роботі [3] було показано, що на котлах блоків надкритичного тиску (НКТ) при значеннях ΔT у базисному режимі $5 \pm 7^{\circ}\text{C}$ і середній температурі $T_{\text{сеп}} = 602^{\circ}\text{C}$ крихких руйнувань труб ПП в умовах нейтрально-

кисневого водного режиму не спостерігалось протягом 140 тис. год. В той же час на іншій станції за $T_{\text{сеп}} = 590^{\circ}\text{C}$ і $\Delta T \sim (50-90)^{\circ}\text{C}$ спостерігалась значна пошкоднюваність труб конвективних ПП високого та низького тиску зі сталі 12X18НТ вже після 45 - 50 тис. год. роботи і менше. Отже, найнесприятливішим є поєднання підвищених значень температури, їх амплітуди, частоти, градієнту температур, наявності механічних коливань (вібрація труб) та присутності у парі органіки. В цих випадках пошкодження труб конвективних ПП з аустенітних сталей реєструються вже через 15 тис. год і менше (за наявністю всіх згаданих вище чинників).

Отже, руйнування аустенітної сталі труби ПП в результаті експлуатації може бути зумовлено одночасною дією термічної втоми, повзучості, міжкристалітної корозії, водневого окрихчення.[4] (рис.1). Це співпадає з існуючими уявленнями про руйнування металу ПП в котлах високого тиску (ВТ) та НКТ [5-7], але не дає відповіді про зв'язок згаданих процесів з тривалістю експлуатації металу і тими змінами в структурі металу, які там відбуваються в процесі експлуатації і впливу цих процесів на тривалість експлуатації цих об'єктів. Тому не можна виключати й можливість існування інших механізмів руйнування, наприклад, пов'язаних з локальною зміною хімічного складу металу під час експлуатації, розвиток яких теж може привести до деструкції металу ПП.

Мета роботи - виявлення фізичних процесів, що виникають в металі в процесі та під час експлуатації, і ведуть до втрати металом його службових характеристик і до руйнування об'єкту.

Досліджувались зразки металу з місць пошкоджених ділянок труб ПП блочних котлів НКТ. Для вивчення особливостей структури металу та локальних змін його хімічного складу, особливо в зоні меж зерен та під час аналізу неметалевих включень (НВ), використовувалася світлова (мікроскоп Neofot-32) та електронна (SEM-515, JEOL-840) металографія; оже-мікрзонд – електронний мікроскоп JAMP-9500F), локальний мас-спектральний аналіз з лазерним мікрозондом- („ЭХО-4М”), вимірювання мікротвердості, мікрорентгеноспектральний аналіз (Comebac-50), та ін.

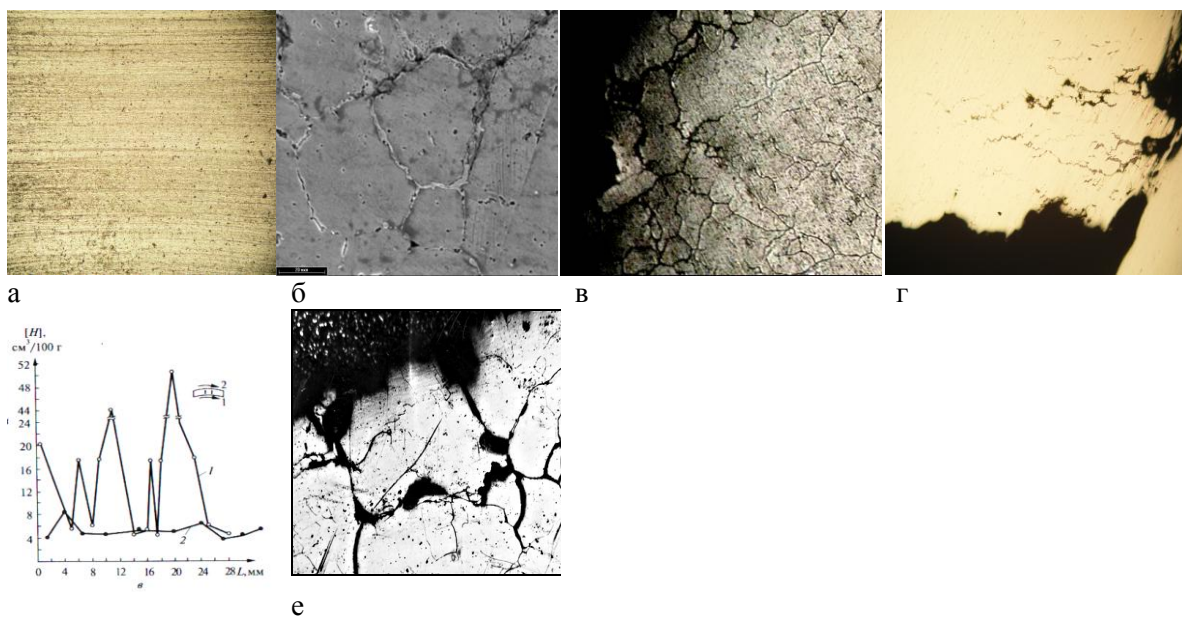


Рис.1. Мікроструктура аустенітної сталі, яка зазнала руйнування за відомими механізмами: а- сталь 12X18H12Т у вихідному стані, X1000; б- внутрішнє окиснення меж зерен, x1000; в- міжкристалітна корозія x300; г – втома; д – водневе окрихчення / локальний вміст та розподіл водню на внутрішній (1) та зовнішній (2) поверхні труби пароперегрівника, на горі – схема розташування трас вимірювання на зразку труби;/е-викришування зерен та міжкристалітна корозія, x500

Попередній досвід вивчення зразків металу зон руйнування труб ПП з різних ТЕС України свідчить, що досить часто трапляються випадки руйнування металу труб ПП і без ознак перебігу відомих механізмів, перелічених вище. Зокрема зафіксовано [8] випадки викришування окремих зерен металу та їх блоків (рис.2-к), хоча ознак МКК та прошарку оксидів вздовж поверхні руйнування не спостерігалось. На деяких ділянках металу труб з аустенітних сталей на певній відстані від внутрішньої поверхні спостерігалось формування ланцюжків з НВ, які утворюють контури майбутніх нових рівноважних зерен (рис. 2 а,б), але наразі меж цих зерен ще нема.

За умов експлуатації коливання температур в більший чи менший бік викликає в мікроструктурі металу напруження II роду, що сприяє генерації дислокацій в окремих зернах металу та на межах розподілу фаз. В результаті згідно з виявленим раніше в ІЕЗ структурно-деформаційним ефектом [9] відбувається *поатомне* руйнування первісних НВ та *поатомний* перехід їх компонентів до матричного металу. Вивільнені таким чином атоми нематричних елементів підхоплюються ядрами дислокацій та транспортуються до меж блоків мозаїки або зерен, де відбувається їх накопичення. З досягненням певної критичної концентрації цих елементів в мікрооб'ємі металу формується зародок нової – другої – фази, або вторинного неметалевого включення, який за хімічним складом, формою, розмірами та властивостями може суттєво відрізнитись від хімічного складу первісних НВ та матриці. Просторова поверхня, на якій відбувається виділення вторинних НВ є поверхнею еквіпотенціальною, рівноважною і з мінімальною енергією, тому вздовж такої поверхні НВ вишукуються у ланцюжки (рис.2а,б). Під час подальших змін температури, і термічних напружень, відбувається міграція атомів-компонентів НВ вздовж цієї енергетично рівноважної поверхні, завдяки чому в металі з окремих вторинних НВ поступово формуються ланцюжки, які замикаючись утворюють полігонізаційні межі та рівноважні зерна (рис.2,в,г,е). На них зберігаються вторинні НВ, які за складом здебільше є комплексними НВ. Отже, існуючі у вихідному металі численні однорідно розподілені НВ з початком експлуатації поступово руйнуються. Густина НВ в середині зерен стає неоднорідною: в центральній частині зерна вони іноді зникають (рис.2,г,е). Сказане вище веде до формування в металі в результаті тривалої експлуатації енергетично рівноважних зерен, які мають на своїх межах вторинні неметалеві включення (це переважно карбіди та карбонітриди титану, частково леговані Cr,Ni,Si) та різний за хімічним складом метал примежевого шару та центру тіла зерна. А це означає різні механічні властивості цих мікрооб'ємів металу, отже і різну їх здатність до руйнування. З іншого боку, оскільки згадані процеси відбуваються на фоні підвищених температур (800-830 К) та тиску (до

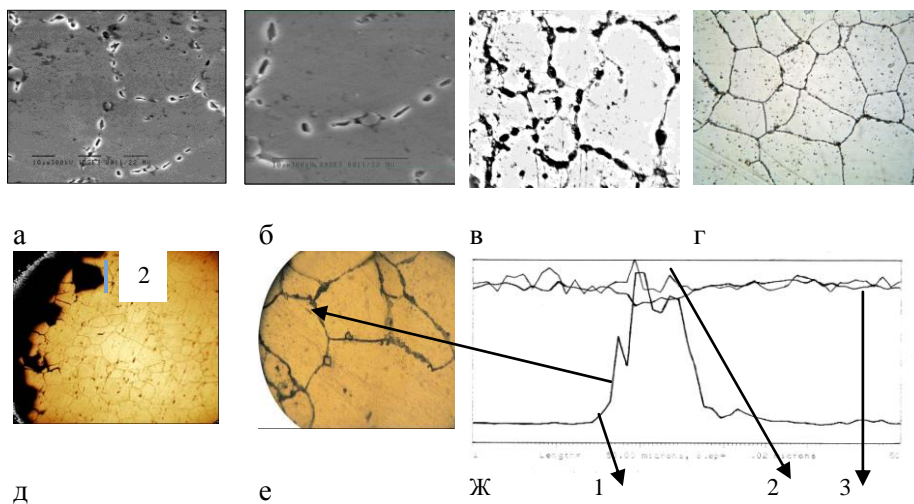


Рис.2. Зміни в мікро-структурі сталі під час гетерогенного руйнування сталі 12X18H12T; а,б,в формування ланцюжків неметалевих включень на межах ще не сформованих рівноважних зерен; а-х1550; б –х3100; в – формування меж зерен, х1000; г , е - полігонізаційні межі рівно-важних зерен, г-х1000; е – х1550; д – викришування блоків зерен, х100ж – розподіл Ti (1), Cr(2), Fe(3) на межі зерна за стрілкою.

25-35 МПа), то за цих умов буде діяти ще один механізм формування хімічної неоднорідності металу – термічна „гра” хімічних елементів [10,11], яка зумовлена квантово-механічними властивостями окремих хімічних елементів. За згаданим явищем структурно-вільні хімічні елементи (ті, зерен або до міжфазної поверхні під час нагрівання чи підняття температури; під час же охолодження чи падіння температури вони мігрують у зворотньому напрямку. Хімічні елементи з непарним спіном які мають властивості ферміону, мігрують навпаки: під час нагрівання–від поверхні, а під час охолодження–у зворотньому напрямку.

Додаткові чинники, які формують неоднорідні напруження на цій ділянці металу з урахуванням хімічної неоднорідності прилеглого до меж зерна металу і пов'язаної з цим локальної

неоднорідності механічних властивостей цього металу, провокують і зародження майбутніх волосоподібних тріщин, які виникають на полігонізаційних межах зерен.

Як відомо [12] нагрівання сталі аустенітного класу до $T=500-700$ С веде до випадання на межах зерен карбідів хрому типу $Cr_{23}C_6$ й карбонітридів хрому та титану. Це підвищує стійкість металу до МКК. Але є й інші аспекти цього процесу. Оскільки питомий об'єм переважної кількості НВ більше за об'єм матричного металу, то перебування вторинних НВ на межах зерен та в зоні їх стику під час температурних коливань веде до того, що в окремих зернах, які знаходяться відносно далеко від зовнішньої поверхні, під тиском цих угруповань формуються двійники, смуги ковзання (рис.2, з), а ті зерна, що знаходяться ближче до поверхні, викришуються, тобто видаляються з суцільного металу витискуванням новоутвореними НВ (рис.2е), які одночасно викришуються і самі. Ці НВ не є оксидами, на межах вже сформованих рівноважних зернах оксидних прошарків теж не спостерігається (такі прошарки – то є перший етап процесу МКК), а на межах зерен практично відсутні як кисень, так і хром, але є у великій кількості титан (рис.2д), що не притаманне МКК [12]. Ось чому далеко не завжди зовні схожі на МКК ділянки металу мають в міжзеренних прошарках оксиди – ознаку перебігу міжкристалітної корозії. Тому було висловлене припущення, що в даному випадку має місце якийсь інше, нове, ще не вивчене явище.

Описаний вище специфічний механізм формування хімічної та структурної неоднорідності в металі під час та в результаті його тривалої експлуатації в теплоенергетичному устаткуванні, пояснює як специфічний характер руйнування аустенітних сталей енергетичного обладнання в цих випадках [6,8], так і встановлений раніше експериментальний факт збагачення меж зерен під час експлуатації деякими окрихчючими елементами, які були відсутні у первісному (вихідному) металі, (такими як Н, О, Сl, S, Са, Na та інші) [13], а також широко відомі такі явища як відпускна крихкість старіння сталей та деяких кольорових сплавів, який досі не мали коректного (з точки зору фізичного матеріалознавства) пояснень.

Сказане дає підстави стверджувати, що виявлено новий механізм руйнування аустенітних сталей в умовах тривалої експлуатації в контакті з агресивним середовищем за підвищених (до 830 К) температур та тиску (до 25 -30 МПа), який дістав попередню назву *гетерогенного* [3]. Він діє одночасно із вже відомими механізмами МКК та водневого окрихчення, але для його реалізації потрібна дія нестационарних теплових та концентраційних полів, полів напружень та час. Гетерогенне руйнування є крихким.

Характерними етапами перебігу гетерогенного руйнування металу під час експлуатації за кліматичних та підвищених (до 850 К) температур є:

1. Формується нестационарне температурне поле та поле напружень, в результаті чого атоми нематричних елементів набувають квантових властивостей.

2. Нестационарні енергетичні поля зумовлюють появу дислокацій, стрічок ковзання (зсуву), двійників. Це веде до розчинення частини первісних НВ та до зміни концентраційних полів, оскільки атоми-складові компоненти НВ - як окремі структурно вільні частки мігрують до екіпотенціальних поверхонь з мінімальною поверхневою енергією. Там вони накопичуються і утворюють виділення другої – нової фази (вторинних НВ), які розташовуються вздовж цієї поверхні, утворюючи ланцюжки з НВ. До цієї ж поверхні мігрують й окрихчючі елементи – Н,О,S,Cl,Са,Na тощо.

3. За умов подальшої дії нестационарних енергетичних полів (температурних, напружень) вздовж всієї екіпотенціальної поверхні окремі ланцюжки вторинних НВ з'єднуються між собою, формуючи безперервний ланцюг та полігонізаційні рівноважні межі. Отже, в цьому випадку не вторинні НВ виділяються на межах зерен, а самі межі зерен формуються між ланцюгово подібних скупчень вторинних НВ на екіпотенціальній поверхні.

Виявлено кілька істотних особливостей гетерогенного руйнування, які відрізняють його від перелічених вище відомих процесів деструкції твердого тіла:

1. Вторинні неметалеві включення не утворюються на вже існуючих межах зерен, а навпаки – межі зерен утворюються в проміжках між окремими НВ, які вишукувались у замкнуті ланцюжки.

2. Хімічний склад новоутворених меж зерен зі збільшенням терміну експлуатації змінюється і послідовно збагачується низкою нових хімічних елементів;

3. Процес формування ланцюжків вторинних НВ та полігонізаційних меж зерен відбувається лише за наявності нестационарних полів температур та (або) напружень, а швидкість його розвитку залежить від частоти та амплітуди коливань цих параметрів (T, σ) та хімічного складу середовища, в якому відбувається цей процес.

4. Процес відбувається лише під час та в результаті тривалої експлуатації виробів з металу.

5. Розвиток процесу в небажаному напрямку можна зупинити або уповільнити шляхом зміни параметрів коливальних процесів, завдяки чому з'являється можливість впливу на перебіг згаданого процесу та ступінь його розвитку. Наприклад, зупинка процесу на етапі 2 веде до старіння та дисперсійного твердіння металу – процесів достатньо відомих.

ВИСНОВКИ.

Запропоновано механізм руйнування металу – гетерогенний, який виникає та діє під час тривалої експлуатації в умовах періодичної зміни температур та напружень (як в бік збільшення, так і в бік зменшення) в результаті температурних та механічних коливань (особливо під час пусків-зупинів енергетичного устаткування) і передуює появі та дії вже відомих механізмів руйнування – міжкристалітної корозії, внутрішнього окислення, водневого окрихчення, втомлюваності, повзучості. Цей механізм пояснює також низку інших процесів, які відбуваються в металі під час та в результаті його технологічної обробки, а саме: 1) початкові стадії відомого процесу старіння сталей та сплавів кольорових металів; 2) відпускну крихкість; 3) зміну концентрацій окремих хімічних елементів на межах зерен під час тривалої експлуатації та інші.

Література

1. Н.А.Никифоров -Пульсация температуры пара в металле дренируемых пароперегревателей при растопке котлов /, Н.А.Никифоров В.А.Жолудев, А.П.Иванов) //Энергетик, 1983, №12, с.4-6
2. Сміян О.Д. –Вплив різних видів циклювання на поведінку водню в металах (Сміян О.Д., Григоренко Г.М., Вайнман А.Б. //Машинознавство, 1999, №5,с.4-9
3. Григоренко Г.М - Механізм утворення бездеформаційних пошкоджень металу труб пароперегрівників блочних котлів ТЕС високого та надкритичного тиску / Григоренко Г.М., Сміян О.Д., Буткова О.І. та ін.//Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації машин, механізмів та конструкцій” Зб.наук. праць,Київ,ІЕЗ ім. С.О.Патона, 2009,с.436-442
- 4.Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов, М, Металлургия, 1985,216 с.
- 5.Вайнман А.Б.– Водородное охрупчивание элементов котлов высокого давления, (Вайнман А.Б., Мелехов Р.К., Сміян О.Д) Киев, Наукова думка, 1990, 272 с.
- 6.Вайнман А.Б.– Механизм и причины повреждения аустенитных труб пароперегревателей котлов блоков СКД (Вайнман А.Б, Сміян О.Д. Школьников Б.Э) //Энергетика и электрофикация, 1993, №4, с.1-6
7. А.Б, Вайнман - Особенности хрупких повреждений и наводороживания металла труб котлов высокого давления /А.Б, Вайнман, О.Д.Сміян, С.И.Гирный и др.//ФХММ, 1987, №4,с.83-86.
- 8.Сміян О.Д.– Структурные изменения в аустенитной стали в процессе длительной эксплуатации при повышенных температурах (Сміян О.Д., Гордань Г.Н., Соломийчук Т.Г) // Металловедение и обработка металлов , 2011, №3, с. 10-16
9. Сміян О.Д. - Атомний механізм взаємодії речовини середовища з металом , що деформується //Фізика та хімія твердого тіла, 2002,№4,с.436-442
10. Сміян О.Д. – Нове фізичне явище– термічна „гра” хімічних елементів //Винахідн. і раціоналізатор,1998,№2-3, с.47-49
- 11.Сміян О.Д.– Вплив температури на зміну концентрації хімічних елементів на поверхні розподілу металічних матеріалів(Сміян О.Д., Григоренко Г.М) //Доповіді НАНУ ,1999,№5,с.115-120
- 12.Гуляев А.П. Металловедение, М. Металлургия,1977, 647 с.
13. Миходуй Л.И.- Химическая микронеоднородность на границах зёрен металла ЗТВ мартенсито-бейнитной стали 14XГН2МДАФБ (Миходуй Л.И., Сміян О.Д., Мовчан М.Б., и др.) //Авт.. сварка, 2001, №10, с. 1-7

Рецензенти статті:

Скульський Валентин Юрійович, пр.н.с., Інституту електрозварювання ім.С.О.Патона НАН України, д.т.н., ст.н.с. , м.Київ

Студент Олександра Зіновійовна, пр.н.с. Фізико-механічного інституту ім. Г.В.Карпенка НАН України, д.т.н., професор, м.Львів

Стаття надійшла до редакції 23.04.2016.