

Осташ О. Електрохімічна діагностика структурно-фазового стану сталей парогонів за умов тривалої експлуатації / Осташ О., Вольдемаров О., Гладиш П. // Вісник ТНТУ. — 2011. — Спецвипуск — частина 1. — С.89-94. — (механіка та матеріалознавство).

УДК 620.034.15

О. Осташ<sup>1</sup>, докт. техн. наук; О.Вольдемаров<sup>1</sup>, канд. техн. наук;  
П. Гладиш<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів  
<sup>2</sup>ПП "Енергоконтакт", Львів, Україна

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ДІАГНОСТИКА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ СТАЛЕЙ ПАРОГОНІВ ЗА УМОВ ТРИВАЛОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

**Резюме.** Показано, що внаслідок неоднорідного напружено-деформованого стану згинів парогонів зі сталей 12Х1МФ та 15Х1М1Ф у різних зонах (розтягнута, середня, стиснена) процеси трансформації структури і накопичення пошкоджуваності в процесі експлуатації проходить з різною інтенсивністю. Встановлено, що стандартні механічні характеристики, передбачені діючими нормативними документами, виявляють слабку чутливість (знижуються в 1.03-1.24 раза) до процесів зміни мікроструктури та накопичення пошкоджень за умови повзучості сталей 12Х1МФ і 15Х1М1Ф. З іншого боку, зміни фазового складу та мікроструктури парогінних сталей суттєво впливають на їх електрохімічну поведінку, зокрема, на швидкість репасивації свіжоутвореної поверхні  $V_r$ .

**Ключові слова:** теплотривкі сталі, структурно-фазова деградація, міцність, пластичність, мікропошкоджуваність, швидкість репасивації свіжоутвореної поверхні.

О. Ostash, O. Voldemarov, P. Hladysh

## ELECTROCHEMICAL DIAGNOSTICS OF THE STRUCTURAL- PHASE STATE OF PIPELANES STEELS AT DURABLE OPERATION

**The summary.** It is shown that the processes of structure transformation and damage evolution under service conditions passes with different intensity as a result of nonuniform stress-strain state in different zones (tensile, middle, compressed) of the bends of 12Х1МФ or 15Х1М1Ф steel pipelines. It is established that standard mechanical properties, provided by current normative documents, exhibit weak sensitivity (decrease in 1.03–1.24 times) to the processes of the microstructure change and damage accumulation under creep conditions of 12Х1МФ and 15Х1М1Ф steels. On the other hand, phase composition and microstructure change of pipeline steels has a significant influence on their electrochemical behaviour, in particular, on the fresh surface repassivation rate  $V_r$ .

**Key words:** pipelines steels, structural-phase degradation, microdamage, strength, plasticity, fresh surface repassivation rate.

Необхідною умовою безаварійної роботи парогонів ТЕС є достовірне оцінювання ступеня експлуатаційної деградації металу, особливо на ділянках згинів парогонів [1]. Для виготовлення труб парогонів використовують теплостійкі хромомолібденованадієві сталі 12Х1МФ та 15Х1М1Ф, в яких за експлуатаційних умов під дією механічних напружень і підвищеної температури (540-560 °С) дифузійний перерозподіл хрому, молібдену та ванадію між феритом та карбідами зумовлює трансформацію (розпад) вихідної мікроструктури (перлітної складової), сприяючи феритизації сталей. Внаслідок цього в процесі експлуатації парогонів відбувається деградація (погіршення) механічних властивостей сталей, тим більша, чим менша частка перлітної фази у структурі сталей та більший вміст спеціальних карбідів. Ступінь цієї деградації визначають за зміною мікроструктури та вмісту легувальних елементів (Cr, Mo та V) у матриці й карбідах шляхом оптичного металографічного та кількісного карбідного аналізів [1-3]. Проте вказані методи є надзвичайно трудомісткими і мають високу собівартість. Тому розроблення альтернативних підходів

до визначення ступеня деградації структури сталей парогонів за умов тривалого напрацювання є важливими науково-прикладними завданнями.

Утворення гетерогенної феритно-карбідної структури змінює електрохімічну поведінку сталей, що дає можливість оцінювати ступінь їх деградації за кореляційними залежностями між структурно-фазовим станом і електрохімічними параметрами [4], зокрема пасиваційною здатністю свіжоутвореної поверхні [5]. На основі такого підходу можна розробляти нові методики діагностики технічного стану парогонів під час їх тривалої експлуатації. Нижче подано встановлені залежності мікропошкоджуваності й пасиваційної здатності сталей 12Х1МФ і 15Х1М1Ф від їх структурно-фазового стану в різних зонах згинів тривало експлуатованих парогонів.

**Матеріал та методики досліджень.** Оцінювали стан металу з трьох зон згинів (розтягнутої, нейтральної та стисненої) парогонів діаметром 133 мм і товщиною стінки 16 мм зі сталі 12Х1МФ і діаметром 377 мм та товщиною стінки 45 мм зі сталі 15Х1М1Ф, які експлуатували за температури 545 °С та тиску 14 МПа упродовж  $175 \cdot 10^3$  та  $237 \cdot 10^3$  годин відповідно. Стандартні механічні властивості сталей (границі текучості  $\sigma_{0,2}$  та міцності  $\sigma_B$ ; відносні видовження  $\delta$  та звуження  $\psi$ ) за короточасового статичного розтягу визначали на універсальній розривній машині УМЕ-10ТМ, випробовуючи зразки-смуги (розмір робочої частини 50 x 10 x 3 мм), вирізані у поздовжньому напрямку.

Кількісний металографічний аналіз структури та електронно-мікроскопічні дослідження характеру і розмірів мікропошкоджень виконували на поперечних шліфах за допомогою оптичного мікроскопа НЕОРНОТ-21 та растрового електронного Zeiss, EVO 40XVP. При цьому засобами оптичної мікроскопії визначали середній вміст пор як середню площу, зайняту ними на довільно вибраній частині поверхні. За ланцюжок пор приймали щонайменше три мікропори, відстань між якими дорівнювала або була близька до розміру самої мікропори. Кількість пор оцінювали на п'яти вибраних фрагментах зображень мікроструктури сталей, а середній їх вміст обчислювали згідно з нормативним документом [6].

Здатність до пасивації сталей 12Х1МФ та 15Х1М1Ф у різних зонах згинів оцінювали за кінетикою електродного потенціалу металу  $E$  в електроліті (75 г/л  $KCl + 5$  г/л лимонної кислоти) згідно з рекомендаціями [7]. Визначали зміну електродного потенціалу  $\Delta E = E - E_0$  свіжоутвореної поверхні сталей при різному інтервалі часу  $\Delta t$  його вимірювання ( $\Delta t = 20 \dots 250$  мс) після абразивного руйнування захисної оксидної плівки на поверхні металу з допомогою керамічного елемента зачистки. Зусилля притискання абразивного елемента (30 Н) гарантувало однакову чистоту поверхні та не впливало на значення початкового електродного потенціалу  $E_0$  пари метал–середовище [5]. Швидкість регенерації пасиваційної плівки  $V_r$  визначали на основі часової залежності зміни потенціалу  $\Delta E$  на свіжоутвореній поверхні як тангенс кута нахилу лінійної ділянки кривої у початковий час  $\Delta t$  репасивації ( $V_r = \Delta E / \Delta t$ , В/с).

**Результати досліджень. Структурні зміни та мікропошкоджуваність сталей за умов термомеханічного впливу.** Внаслідок нерівномірного напружено-деформованого стану металу згинів парогонів у різних зонах (розтягненій, нейтральній, стисненій) процеси трансформації структури і розвитку пошкоджуваності за експлуатаційних умов протікають з різною інтенсивністю. Високотемпературне напрацювання парогонів інтенсифікує розпад перлітного складника структури в металі зони розтягу: перлітні ділянки мікроструктури майже зникають та формується структура ферит – коагульовані карбіди (рис. 1 а, б, г, д). Хром і молібден утворюють укрупнені складні карбіди на межах зерен, а у тілі зерна виділяються тонкі карбіди ванадію. Це спричиняє зменшення тіла зерна. Зокрема, для найбільш деградованого металу з розтягнутої ділянки згину мікротвердість меж зерен, де спостерігаються значні виділення карбідів, вища, ніж у тіла зерна [8].

Проте окремі області з перлітними колоніями залишаються на фоні феритно-карбідної структури аж до граничного терміну експлуатації парогонів (табл. 1). У результаті в зоні розтягу карбіди виділяються інтенсивніше, особливо вздовж меж зерен, а на межі поділу карбід – матриця локалізується пороутворення (рис. 1 в, е).

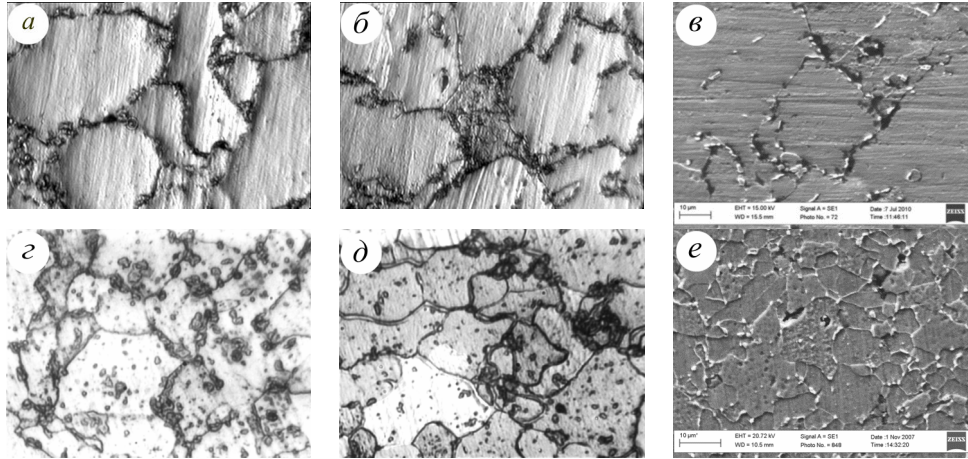


Рисунок 1. Мікроструктура (а, б, з, д) і мікропошкоджуваність (в, е) сталей 12Х1МФ (а, б, в) та 15Х1М1Ф (з, д, е) у різних зонах згинів: а, в, з, е – зона розтягу; б, д – зона стиску; а, б, з, д – оптична мікроскопія, збільшена у 800 разів; в, е – електронна мікроскопія

Таблиця 1. Фазовий склад, показники мікропошкоджуваності та механічні властивості сталей згинів парогонів після тривалої експлуатації

Сталь	Зона згину	Середн. уміст перліту, %	<sup>*</sup> Бал деградації перлітного складника	Середн. уміст пор, %	<sup>*</sup> Бал мікропошкоджуваності	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\square$ , %	$\delta$ , %	НВ
12Х1МФ	Розтягнена	6	5	0,36	5	280	457	70	-	156
	Нейтральна	8,5	4	0,15	3	-	-	-	-	163
	Стиснена	12,5	3	0,06	2	348	472	69	-	166
15Х1М1Ф	Розтягнена	6	5	0,27	3	338	470	58	13	146
	Нейтральна	11,6	3	0,20	2	370	482	56	12	155
	Стиснена	13,3	3	0,095	2	405	491	58	13	159

Примітка: подано усереднені дані випробовувань 3–5 зразків. \*) – СОУ-Н ЕЕ 20.321:2009 [6].

Мікропори розміром 0,05...0,2 мкм виникають у металі згинів парогонів вже після такого напрацювання, коли залишкова деформація труби становить  $\sim 0,2\%$  [2]. Зародження мікропор є структурно залежне, мікропори у тілі зерна виникають біля субмеж або на межі матриця–карбід. Осередками інтенсивного пороутворення служать карбіди, розташовані на стику трьох зерен, що можна пояснити підвищеною концентрацією в цих областях мікронапружень. Під час повзучості металу найбільше розвиваються мікропори, розміщені на межах феритних зерен, тоді як пори в тілі зерна практично залишаються в початковому стані, тобто мають мінімальний „зародковий” розмір. У зоні розтягу згину зі сталі 12Х1МФ (див. рис. 1 в), де нагромадження пошкоджень структури інтенсивніше, ріст кількості та розмірів пор призводить до формування їх ланцюжків, орієнтованих уздовж меж феритних зерен. У сталі 15Х1М1Ф спостерігаємо тільки поодинокі пори (рис. 1 е), тому для металу різних зон

згину парогону зі сталі 12Х1МФ зафіксовано бал мікропошкоджуваності від 2 до 5, а зі сталі 15Х1М1Ф – від 2 до 3 (табл. 1).

Результати короточасових статичних випроб за одновісного розтягу зразків металу, вирізаних з трьох зон згинів парогонів, свідчать, що стандартні механічні характеристики сталей (передбачені чинним нормативним документом [1]) мало змінюються залежно від ступеня деградації сталей. Порівнюючи відносну зміну цих характеристик для розтягнутої і стисненої зон згинів (табл. 1), виявлено, що границі міцності і текучості обох сталей зменшуються у 1,03–1,04 і 1,20–1,24 раза, відповідно, за практично незмінної пластичності; твердість знижується в 1,06–1,09 раза, тоді як уміст перліту зменшується більш як у 2 раза, а вміст пор зростає у 3–6 разів.

**Оцінювання ступеня деградації структури теплозв'язаних сталей за їх пасивувальною здатністю.** Зростання кількості карбідів під час деградації сталей супроводжується збільшенням умісту Сг і Мо у цих карбідах [2, 9]. Показано [4], що це суттєво впливає на анодне розчинення сталі 12Х1МФ і пасиваційні процеси на поверхні металу. Виявлено також [4], що пасиваційний вплив сполук Сг і Мо послаблюється зі зміною мікроструктури цієї сталі від бала 1 до бала 6 шкали деградації перлітного складника [6]. При цьому потенціал пасивації  $E_p$  зростає в 1,97 раза, а струм пасивації  $i_p$  – в 1,6 раза [4]. Недоліком такого підходу може бути зобумовленість отриманих результатів впливом поверхневої оксидної плівки і забруднення контрольованої поверхні під час вимірювань електрохімічних параметрів на промислових об'єктах.

Подібні тенденції зв'язку електрохімічних параметрів і фазового складу отримано для деградованої сталі 15Х1М1Ф, коли електрохімічним параметром вибрали швидкість репасивації свіжоутвореної поверхні  $V_r$  [5, 8], що усувало вплив оксидних плівок на поверхні металу. Аналіз даних, отриманих за цією методикою, для деградованих сталей 12Х1МФ і 15Х1М1Ф показує, що для металу різних зон згинів парогонів значення  $V_r$  суттєво змінюються (табл. 2).

Таблиця 2. Швидкість репасивації сталей 12Х1МФ та 15Х1М1Ф у різних зонах згинів тривало експлуатованих парогонів

Сталь	Зона згину	Швидкість репасивації $V_r$ , В/с
12Х1МФ	Розтягнена	0,049
	Нейтральна	0,140
	Стиснена	0,178
15Х1М1Ф	Розтягнена	0,087/0,182
	Нейтральна	0,154/0,288
	Стиснена	0,182/0,341

**Примітка:** в чисельнику – дані, отримані під час вимірювання зміни електродного потенціалу в інтервалі часу  $\Delta\tau = 100$  мс; в знаменнику –  $\Delta\tau = 250$  мс [5].

Пасиваційна дія на метал присутніх у твердому розчині легувальних елементів проявляється сильніше у стисненій зоні (табл. 2). Виявлено, що сталь 12Х1МФ у розтягнутій зоні згину має значно меншу швидкість репасивації  $V_r$  за вищого бала мікропошкоджуваності проти сталі 15Х1М1Ф. У стисненій зоні згинів ці сталі за однакових балів деградації перлітного складника і мікропошкоджуваності (табл. 1) мають сумірні значення  $V_r$  (табл. 2).

Треба зауважити, що величина  $V_r$  залежить від часу вимірювання зміни електродного потенціалу в початковий момент репасивації (наприклад, коли  $\Delta\tau = 100$  мс і  $\Delta\tau = 250$  мс), хоча якісні тенденції зміни  $V_r$  зберігаються (див. табл. 2). Вважають, що інформативність параметра  $V_r$  тим вища, чим менший інтервал часу  $\Delta\tau$  [10]. Аналіз даних за різних значень  $\Delta\tau$  показав, що для теплозв'язаних сталей 12Х1МФ і 15Х1М1Ф оптимальним є інтервал часу  $\Delta\tau = 100$  мс, що забезпечує можливість аналізу початкових стадій репасивації, а також підвищену чутливість параметра  $V_r$ .

Отримані закономірності свідчать, що різний напружено-деформований стан металу в зонах згинів зобумовлює і різний ступінь виродження перлітного складника, частка якого у структурі сталей корелює з рівнем показника швидкості репасивації свіжоутвореної поверхні  $V_r$ , який монотонно зменшується внаслідок структурно-фазової деградації сталей (рис. 2).

Таким чином, зміна структурно-фазового стану сталей у згинах тривало експлуатованих парогонів унаслідок перерозподілу карбідотвірних легувальних елементів і розпаду вихідної феритно-цементитної суміші (перліту) сприяє зростанню зумовленого повзучістю пороутворення, яке у разі формування ланцюжків пор (5 і 6 бали мікропошкоджуваності) призводить до появи міжзеренних мікротріщин (див. рис. 1 в), а в подальшому – до формування магістральних макротріщин і втрати несучої здатності згину парогону. Оцінювати такий граничний стан металу можна за швидкістю репасивації  $V_r$  (рис. 2). Бачимо, що за зростання бала деградації перлітного складника від 3 до 5 і бала мікропошкоджуваності від 2 до 3 у сталі 15X1M1Ф (табл. 1) значення  $V_r$  знижується у 2,09 раза, а для сталі 12X1MФ за такої ж деградації перлітного складника і зростання бала мікропошкоджуваності від 2 до 5 (табл. 1) значення  $V_r$  зменшується у 3,63 раза. Тобто чутливість параметра  $V_r$  до мікроструктурних перетворень під час експлуатаційної деградації теплотривких сталей помітно вища порівняно з вищерозглянутими параметрами  $E_p$  та  $i_p$  [4]. Таким чином, визначення параметра швидкості репасивації  $V_r$  протягом тривалої експлуатації теплостійких сталей є інформативним для електрохімічного діагностування експлуатаційної деградації металу, за яким можна контролювати його поточний стан. Для підвищення достовірності визначення ступеня деградації сталей відповідні кореляційні залежності для конкретного об'єкта контролю встановлюють замірами в зонах із різним напружено-деформованим станом.

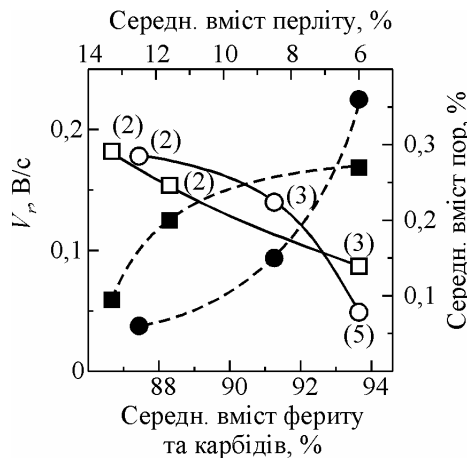


Рисунок 2. Зміна швидкості репасивації свіжоутвореної поверхні  $V_r$  (○, □) та вмісту пор (●, ■) залежно від фазового складу деградованих сталей 12X1MФ (○, ●) та 15X1M1Ф (□, ■) у різних зонах згинів парогонів. Цифри у дужках – бали мікропошкоджуваності (згідно з даними табл.1).

**Висновки.** Стандартні механічні характеристики, передбачені чинними в енергетичній галузі нормативними документами, виявляють слабку чутливість до мікроструктурних перетворень та накопичення пошкоджень за умов повзучості сталей 12X1MФ і 15X1M1Ф. Зміни фазового складу та мікроструктури сталей парогонів під час тривалої високотемпературної експлуатації істотно впливають на їх електрохімічну поведінку, зокрема, швидкість репасивації свіжоутвореної поверхні  $V_r$ , яка для деградованого металу розтягнутої зони згину парогону зі сталі 12X1MФ майже у чотири рази нижча від металу стисненої зони. Параметр  $V_r$  чутливіший до ступеня деградації сталей парогонів порівняно з відомими електрохімічними параметрами: потенціалом пасивації  $E_p$  та струмом пасивації  $i_p$ , які у подібному випадку змінюються в 1,6–2 рази.

**Література**

1. Контроль металу і продовження терміну експлуатації основних елементів котлів, турбін і трубопроводів теплових електростанцій: СОУ-Н МПЕ 40.1.17.401:2004. – Типова інструкція. – К.: ГРІФРЕ: М-во палива та енергетики України, 2005. – 76 с. – (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Настанова).
2. Крутасова, Е.И. Надежность металла энергетического оборудования [Текст] / Е.И. Крутасова – М.: Энергоиздат, 1981. – 239 с.
3. Бугай, Н.В. Работоспособность и долговечность металла энергетического оборудования [Текст] / Н.В. Бугай, Т.Г. Березина, И.И. Трунин. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 272 с.
4. Артамонов В.В. Оптимизация контроля и технической диагностики теплоэнергетического оборудования [Текст] / В.В. Артамонов, В.П. Артамонов. – Санкт-Петербург: Наука, 2009. – 191 с.
5. Патент №83614 Україна. Спосіб визначення ступеня деградації теплостійких сталей / О. П. Осташ, О. В. Вольдемаров, В. М. Учанин, А. Д. Івасишин. – Опубл. 25.07.2008; Бюл. № 14.
6. Металграфічні методи дослідження елементів теплоенергетичного устаткування: СОУ-Н ЕЕ 20.321:2009. – Положення. – К.: ГРІФРЕ: М-во палива та енергетики України, 2009. – 69 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Положення).
7. Химический и физико-химический фазовые анализы металла энергооборудования электростанций: ГКД 34.17.403-96 Методические указания. – К.: НИИ энергетики, 1996. – 66 с.
8. Оцінювання деградації сталей парогонів за їх структурними, механічними та електрохімічними характеристиками [Текст] / О.П. Осташ, О.В. Вольдемаров, П.В. Гладиш та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – 46, № 4. – С. 5–12.
9. Мелехов, Р.К. Конструкційні матеріали енергетичного обладнання. Властивості, деградація [Текст] / Р.К. Мелехов, В.І. Похмурський. – К.: Наук. думка, 2003. – 373 с.
10. Вплив корозивного середовища на втомну довговічність деградованих алюмінієвих сплавів типу Д16 і В95 [Текст] / О.П. Осташ, І.М. Андрейко, Ю.В. Головатюк та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – 44, № 5. – С. 75–84.