

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. Г. В. КАРПЕНКА

*На правах рукопису*

В А С И Л И К  
Аристид Володимирович

## КОРОЗИЙНІ ПОШКОДЖЕННЯ ТРУБНИХ ЕЛЕМЕНТІВ КОТЛІВ ВИСОКОГО ТИСКУ ТЕС

Спеціальності: 05.02.01 — матеріалознавство  
в машинобудуванні (промисловість)

05.17.14 — хімічний опір матеріалів  
і захист від корозії

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата технічних наук



00778900 (V)

Роботу виконано в Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка АН України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор  
МЕЛІХОВ Ростислав Кувьмич

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
БАБЕН Плім Іванович

кандидат технічних-наук  
БЕКСЛЕР Євгенія Яківна

Провідна установа: Підприємство по пуску, налагодженню,  
удосконаленню технології та експлуатації  
електростанцій і мереж "Львівортрес"

Захист відбудеться " 9 " 02 1994 р. о 15 годині  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 016.42.01 при Фізико-  
механічному інституті ім. Г.В. Карпенка АН України (290601,  
м. Львів, МСП, вул. Наукова, 5).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Фізико-  
механічного інституту ім. Г.В. Карпенка АН України.

Автореферат разіслано " 3 " 01 1994 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради

*Григорій*

НИКИФОРЧИН  
ГРИГОРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Проблема забезпечення надійності обладнання теплових електростанцій, які відіграють провідну роль в енергопостачанні народного господарства України, зумовлена тим, що більшість енергетичних блоків ТЕС відпрацьовує розрахунковий ресурс, а також інтенсивно експлуатується у високоманевреному режимі. Збільшення залишкового ресурсу теплоенергетичного обладнання значною мірою залежить від частоти корозійно-механічних пошкоджень котла, зокрема труб поверхонь нагріву. Виникнення та інтенсивність крихких корозійних руйнувань трубних елементів викликається комплексною дією на метал низки зовнішніх та внутрішніх факторів - температури, механічних і термічних напружень, складу та рН робочого середовища (особливо на локальних ділянках поверхні труб з осадами), механічних характеристик і структури металу з урахуванням їх зміни в процесі довготривалої експлуатації тощо. Найчастіше руйнування металу зумовлюється несприятливою спільною дією вказаних факторів у локальному об'ємі металу або приповерхневих шарах захисної оксидної плівки і відкладень.

Незважаючи на великий досвід з підвищення надійності металу теплоенергетичного обладнання, нагромаджений персоналом електростанцій, налагоджувальними та дослідницькими організаціями, подальша розробка заходів, спрямованих на попередження крихких корозійних руйнувань трубних елементів котлів, стримується складністю механізмів різних видів корозійно-механічного руйнування.

Основні закономірності процесів пошкоджень металу теплоенергетичного обладнання внаслідок високотемпературної газової корозії, повзучості, термічної та корозійної втоми металу викладено в працях П.О. Акользіна, В.І. Нікітіна, П.О. Антикайна, Є.І. Крутасової, Т.Г. Березіної та ін.

Проте ряд важливих аспектів корозійно-механічних пошкоджень трубних елементів пароводяного тракту котлів все ще не розкрито. Незначна увага приділяється ролі водню, абсорбованого металом, на розвиток крихких руйнувань. Не в'яснено джерел інтенсивних потоків водню в котельну сталь із теплоносія, які могли б впливати на крихкі руйнування трубних елементів; не вивчено локальний розподіл та концентрації водню в зоні руйнування і можливі форми його взаємодії з металом; відсутні спроби математичного моделювання процесів реакції

ційної взаємодії водню з компонентами феритно-перлітної сталі тощо. Для вивчення механізмів зародження та росту крихких тріщин в котельних трубах недостатньо використовуються електрохімічні підходи із залученням положень хімічної термодинаміки та електрохімії сплавів.

Перелічені питання актуальні як для подальшого поглиблення знань стосовно проблеми корозійно-механічних руйнувань трубних елементів котлів, так і для практичної оцінки надійності металу теплоенергетичного обладнання.

Метою роботи є в'ясування особливостей процесів, які зумовлюють розвиток непрогнозованих бездеформаційних крихких руйнувань котельних елементів з урахуванням водневого фактора, а також вивчення особливостей електрохімічної поведінки сталей низької міцності і нікелевого сплаву у високотемпературних водних середовищах з високими значеннями рН (теплоносії ТЕС і АЕС).

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Встановити причини та механізми локальних крихких макро-руйнувань парогенеруючих труб із сталі 20 котлів високого тиску.

2. Проаналізувати джерела надходження водню в котельну сталь з теплоносія та при корозійних процесах на локальних поверхнях у системі метал-оксид-теплоносій.

3. Розробити математичну модель процесів реакційної дії водню на феритно-перлітну сталь з урахуванням дифузійних процесів водню та вуглецю і їх взаємодії в металі при експлуатаційних температурах (до 340 °С), вивчити кінетику цих процесів для визначення тривалості розвитку окрихчення сталі 20 за відповідних умов.

4. Проаналізувати роль водню в традиційних пошкодженнях металу пароперегрівних труб (сталі 20, І2ХІМФ при температурах пари від 450 до 570 °С), згинів необігріваних трубопроводів із сталі 20 під дією котлової води та пароводяної суміші та гнутих ділянок паропроводів свіжої пари із сталі І2ХІМФ (І3,5 МПа, 545 °С).

5. З'ясувати причини міжкристалітного розтріскування труб пароперегрівачів із аустенітної сталі І2ХІ8НІ2Т.

6. Визначити роль нікелю і хрому в процесах зародження корозійних тріщин у сталях низької міцності, легованих нікелем, хромо-нікелевою сталі та високонікелевому сплаві.

Наукова новизна роботи. Досліджено особливості корозійно-ме-

ханічних руйнувань котельних труб ТЕС і ТЕЦ. Проаналізовано джерела наводнення металу поверхонь нагріву котлів, фактори, які зумовлюють генерацію протонів та сорбцію водню і впливають на його локальний розподіл в металі котельних труб. Розроблено математичну модель процесу реакційної дії водню на феритно-перлітну сталь. Вперше обґрунтовано, що даний процес короткочасний і не залежить від терміну експлуатації обладнання. Також вперше встановлено, що при зародженні та поширенні корозійних тріщин в пароперегріваних трубах із сталі І2ХІМФ відбувається дифузія кисню в зону передруйнування металу. Вивчено причини розтріскування пароперегріваних труб із аустенітної сталі І2ХІВНІ2Г і встановлено вплив водню на цей процес. Досліджено роль нікелю та хрому в перехідних процесах при пасивації хромонікелевих та легованих нікелем сталей і високонікелевого сплаву, що зумовлюють зародження корозійних тріщин у водних середовищах з високими рН.

Практична цінність роботи. Переглянуто систематизацію корозійно-механічних пошкоджень трубних елементів котлів високого тиску з урахуванням водневого фактора. Результати роботи реалізовано металознавчими службами ТЕС при ідентифікації виробничих непрогнозованих бездеформаційних руйнувань котельних труб і рекомендовано для урахування в галузевій системі контролю і спостереження за металом котлів і трубопроводів. Економічний ефект від впровадження отриманих результатів на ТЕС і ТЕЦ ПЕО "Львівенерго" становить біля 500 тис. крб. в цінах 1990 р.

На захист виносяться:

- результати досліджень причин та механізм локальних крихких макроруйнувань парогенеруючих труб котлів високого тиску;
- математичне моделювання процесів реакційної дії водню на феритно-перлітну сталь і отримані аналітичні залежності вуглець-водневої взаємодії в сталі;
- результати аналізу взаємодії водню з металом при традиційних пошкодженнях пароперегріваних труб котлів і трубопроводів;
- результати досліджень ролі нікелю та хрому в процесах зародження корозійних тріщин в сталях низької міцності та аустенітному високонікелевому сплаві під дією гарячих лужних розчинів.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи викладено на III Всеукраїнському семінарі "Водень у металах" /Донецьк, 1982/, XI конференції молодих науковців Фізико-механічного інституту ім. Г.В.

Карпенка АН України /Львів, 1983/, в республіканській конференції "Корозія металу під напруженням і методи захоту" /Львів, 1989/, республіканській науково-технічній нараді "Підвищення надійності поверхонь нагріву котлів та інших елементів пароводяного тракту блочних теплових електростанцій" /Київ, 1993/.

Публікації, Основні матеріали дисертації викладено в її друкованих працях.

Структура та об'єм роботи, Дисертація складається із вступу, п'яти глав, загальних висновків, бібліографічного списку літератури із 146 найменувань, включає 168 сторінок машинописного тексту, 56 рисунків, 8 таблиць.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність вибраної теми, стисло висвітлено ступінь розробки даної проблеми, визначено мету досліджень і викладено основні результати роботи.

В першій главі розглянуто специфіку взаємодії високотемпературної води і пари із сталлю, проаналізовано роботи з питань локальної корозії і корозійно-механічних пошкоджень елементів теплоенергетичного обладнання та впливу води на характеристики котельних сталей.

В другій главі наведено дані про матеріали, зразки і дослідні середовища, описано обладнання і методи досліджень.

Для аналізів відбирали пошкоджені після рівного часу експлуатації трубні елементи поверхонь нагріву котлів і трубопроводів із сталей 20, 12Х1МФ і 12Х18Н12Т. Електрохімічні експерименти проведено на зразках діаметром 10 мм і довжиною робочої частини 20 мм із сталей лабораторних плавків на основі армко-заліза, легованих окремо і сукупно 9 % Ni і 18 % Cr, армко-заліза, сталі 20 і аустенітного сплаву ХНЗ5ВТ у водних розчинах NaOH (рН 14 і 15) без і з добавкою 0,5 % NaCl. Досліди при підвищених температурах проводили в автоклаві, використовуючи хлорсрібний електрод спеціальної конструкції.

Локальне визначення концентрацій та розподілу окремих елементів у досліджуваних сталях здійснено за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізатора МВ-46 "САМВСА", рентгеноструктурний аналіз поверхневих шарів та матриці пошкоджених труб виконано на фрактометрі ДРОН-3, фрактографічні дослідження - на скануючому

електронному мікроскопі JSM-2 та просвічувальному електронному мікроскопі "Teia BS250", металографічні дослідження - на оптичних мікроскопах "Неофот-2" та ММ-8.

Для пояснення електрохімічних процесів у системі метал-високо-температурна вода використовували діаграму рівноваги  $\phi-pH_T$  (діаграму Пурбе), розраховану для температури 350 °С.

В третьій главі викладено результати досліджень пошкоджених трубних елементів поверхонь нагріву котлів і трубопроводів.

Для низки бездеформаційних руйнувань парогенеруючих труб із сталі 20, як уражених локальною внутрішньою корозією, так і без втрат металу, встановлено, що макролокалізоване знеуглецювання структури, міжзеренне розтріскування і високий рівень наводнення сталі зі сторони теплоносія є характерними ознаками необоротного реакційного водневого окрищення сталі. Після довготривалої експлуатації труб максимальні концентрації водню в металі (400...600  $\text{см}^3/\text{Г кг}$ ) відмічено в зоні руйнування шириною до 5 мм з вогневої сторони (рис. I, а). При короткочасній (50 год) експозиції в робочих умовах до моменту руйнування підвищений вміст водню (до 300  $\text{см}^3/\text{Г кг}$ ) зафіксовано безпосередньо біля наскрізної корозійної тріщини (рис. I, б).

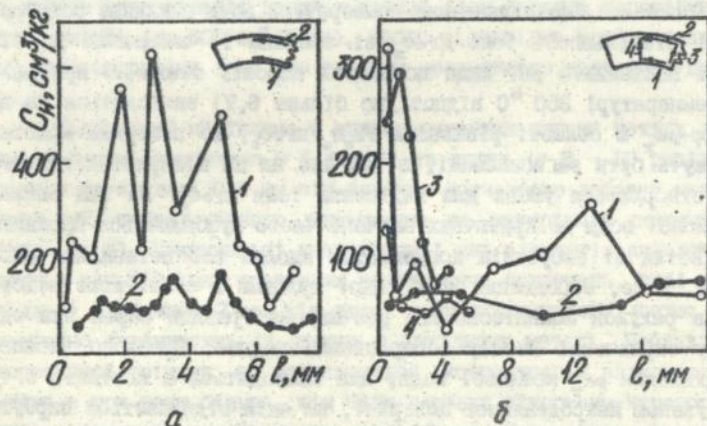


Рис. I. Локальний розподіл водню в металі пошкоджених парогенеруючих труб (сталь 20) котлів високого тиску після довготривалої (120 тис. год) (а) і короткочасної (50 год) експлуатації

В пошкоджених корозійними тріщинами парогенеруючих трубах виявлено підвищену концентрацію кисню практично по всій товщині стінок труб, що вказує на можливість внутрішнього міжзеренного окислення, або на наявність у кластерах водяної пари високого тиску.

З позиції хімічної термодинаміки проаналізовано можливість реалізації електрохімічних умов для протікання локальних реакцій, в перебігу яких виділяються іони водню. На першому етапі зародження корозійних тріщин, коли високотемпературна вода з регламентованим значенням  $pH$  взаємодіє з плівкою магнетиту, розглядається система  $Fe_2O_3 - H_2O$ , а на другому етапі, коли вода взаємодіє з кивеліною поверхнею заліза, - система  $Fe - H_2O$ . Проаналізовано реакції, які в процесі дії на метал високотемпературної води з пониженим значенням  $pH_x$  в залежності від потенціалу локальної ділянки поверхні труби можуть викликати пошкодження залізної оксидної плівки, внаслідок чого оголені ділянки металу будуть кородувати з водневою деполаризацією і наступним наводненням металу. Таке положення може зумовлюватися також зниженням  $pH_x$  котлової води в результаті її забруднення продуктами корозії докотлового тракту, насамперед іонами заліза. При цьому область рівноваги  $Fe_2O_3/Fe^{2+}$  зміщується вліво ( $pH$  знижується до 4,5...4,0), отже, створюються умови для виділення водню. Показано, що підвищення температури води викликає розширення області стабільності іона  $HFeO_2^-$  зі значним її зміщенням до більш низьких показників  $pH$ . Якщо потенціал корозії сталі 20 при  $pH > 9,3$  (при температурі 350 °C відповідно більше 6,7) знаходиться на діаграмі  $\phi - pH_x$  в області рівноваги  $Fe_2O_3/HFeO_2^-$ , то поверхні кристалітів можуть бути загасивовані, в той час як на міжкристалітних границях створюються умови для виділення іона  $HFeO_2^-$ . На ТЕС зниження  $pH$  котлової води до критичних значень часто зумовлюється проникненням в котли зі зворотнім конденсатом кислих або потенційно кислих речовин. Отже, зародження корозійної тріщини в сталі може відбуватися за рахунок локалізованого розчинення границь зерен при одночасному окрихченні металу абсорбованим воднем. Зроблено висновок, що відхилення  $pH_x$  котлової води, яка знаходиться в контакті з теплонапруженою макроділянкою поверхні, на якій відбувається пароутворення, при відповідному потенціалі стимулює локалізоване як кислотне, так і лужне пошкодження пасивуючого шару магнетиту, що призводить до наступної взаємодії киплячої води з металом, яка супроводжується інтенсивною, переважно міжзеренною, дифузійною водню в сталь.

Утворення на границях зерен метану високого тиску в результаті вуглець-водневої взаємодії спричиняє розрив міжатомних зв'язків, зародження та ріст мікропорожнин, коалісценція яких зумовлює розвиток корозійних тріщин в парогенерувачих трубах.

Розглянуто роль водню в пошкодженнях труб із перлітної сталі ІХХІМФ різних ступенів пароперегрівачів котлів, в яких температура перегрітої пари змінюється від 450 до 570 °С.

Встановлено, що локальна концентрація водню в металі труб, уражених термічною втомою, може досягати 120 см<sup>3</sup>/І кг, а його розподіл в зоні руйнування практично однаковий як з внутрішньої, так і з зовнішньої поверхні. Максимальні концентрації водню зафіксовано в металі на глибині 0,5 мм від внутрішньої і від зовнішньої поверхні. Отже, процеси наводнення металу труб можуть протікати як з порової фази, так і зі сторони топочних газів.

Дослідження локального розподілу водню в металі декількох десятків пароперегрівачих труб із сталі ІХХІМФ, які зазнали крихких бездеформаційних руйнувань, показали, що міккристалітні тріщини розвиваються в знеуглецьованому металі при відсутності товстих магнетитових плівок на внутрішній поверхні труб. В окремих випадках локальна концентрація водню в металі біля вершин корозійних тріщин дуже висока (до 900 см<sup>3</sup>/І кг), тобто відповідає рівню водню в металі парогенерувачих труб, що зазнали реакційного водневого пошкодження.

Підвищений порівняно з приповерхневими шарами металу локальний вміст водню (приблизно в 5 разів) та кисню (у 8 - 10 разів) зафіксовано на віддалі 0,5 мм від вершин шпичастого дефекту металургійного або технологічного походження на внутрішній поверхні труби (рис. 2, а). Максимальні концентрації цих елементів виявлено в достатньо вузькій зоні тривісних розтягувачих напружень, тоді як вже на віддалі приблизно 2 мм від даної зони концентрації кисню та водню незначно перевищують їх рівень у вихідному металі. Поблизу вершин корозійної тріщини, що розвивається, концентрація залишкового водню майже в три рази більша, ніж біля вершин мікроконцентратора напружень, від якого зароджується корозійна тріщина (рис. 2, б). Враховуючи дифузійно-рухливий водень, який переноситься в цю зону шляхом дифузії та на дислокаціях, необхідно розглядати процес крихкого руйнування труб і з участю декогезійного механізму водневого окрихчення металу.

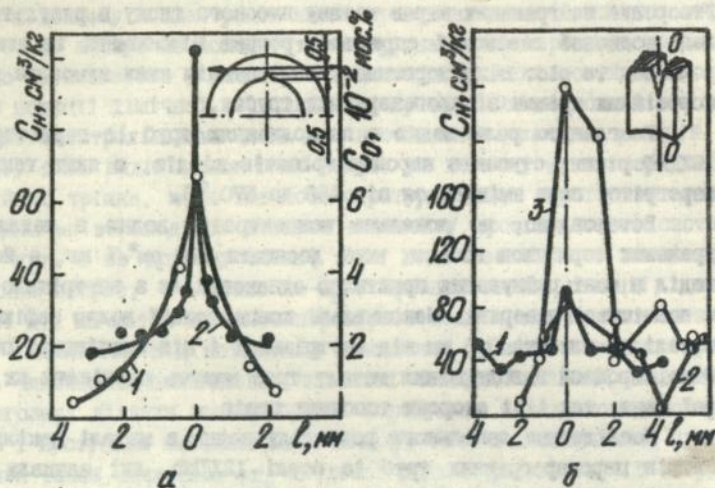


Рис. 2. Розподіл кисню (I) і водню (2) в районі концентратора напружень в пароперегрівній трубі із сталі І2ХІМФ (а) і розподіл водню в зоні розвинутої корозійної тріщини (б) на віддалі від верхини, мм: I - 3,2; 2 - 1,2; 3 - 0,3

Досліджено вплив водню на процеси зародження і росту корозійних тріщин в необігріваних трубопроводах котлів і паропроводах свіжої пари. Зокрема, в метали пошкоджених агинів необігріваних трубопроводів котлової іоди, пароводяної суміші (сталь 20) відсутня явна диференціація вмісту водню як по товщині труби, так і по периметру ві сторони внутрішньої поверхні. Максимальна концентрація водню біля поверхні корозійної тріщини досягає 200...500  $\text{cm}^3/\text{I kg}$ . Проте реакційної дії водню на метал не відмічено - навіть поблизу знеуглецювання структури не зафіксовано. Ймовірно, роль водню полягає в зменшенні пластичності і підвищенні міцності у верхині первинного концентратора і тріщини, що розвивається.

Міжзеренне руйнування та знеуглецювання сталі, наявність характерних корозійних тріщин при одночасній відсутності ознак розвинутої повзучості металу пошкодженої гнучої ділянки паропроводу свіжої пари (373×32 мм, сталь І2ХІМФ) дали можливість припустити, що поряд з корозійними процесами відбувається і реакційне водневе

окрихчення металу зі сторони робочого середовища. Максимальна концентрація залишкового водню зафіксована біля поверхні руйнування — до  $300 \text{ см}^3/\text{І кг}$ , розподіл його нерівномірний і вздовж злому може коливатися від 40 до  $300 \text{ см}^3/\text{І кг}$ . Поблизу злому вміст водню в металі з боку внутрішньої поверхні значно вищий, ніж біля зовнішньої. Це свідчить про те, що в зоні руйнування наводнення і знеуглецювання сталі відбувалися зі сторони теплоносія. Отже, поряд з повзучістю і втомов металу при високій температурі необхідно враховувати інші можливі причини пошкоджень згинів паропроводів свіжої пари, в тому числі в результаті водневого окрихчення сталі або комбінованої сумісної дії водневого окрихчення і повзучості металу.

Механізм пошкодження пароперегрівних труб із аустенітної сталі І2ХІ8НІ2Т суттєво відрізняється від розглянутих випадків руйнування труб пароперегрівачів із перлітної сталі. Встановлено, що міжзерне розтріскування аустенітних пароперегрівних труб з внутрішньої та зовнішньої поверхонь відбувається за механізмом хімічного окислення збіднених хромом приграничних областей зерен і випадіння вторинних фаз. Розтріскування труб вищих ступенів первинного пароперегрівача зі сторони перегрітої пари ( $570 \text{ }^\circ\text{C}$ ) зумовлено випадінням на границях зерен високохромистих карбідів, а зі сторони топочних газів при локальних перегрівах металу вище  $570 \dots 600 \text{ }^\circ\text{C}$  — виділенням на границях зерен  $\sigma$ -фази. Водень, що дифундує в зону передруйнування і концентрація якого в локальних мікрооб'ємах металу досягає  $120 \text{ см}^3/\text{І кг}$ , викликає послаблення міжатомних зв'язків. Підвищений вміст водню в аустенітних трубах вищого ступеня вторинного пароперегрівача з температурою пари не вище  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , ймовірно, теж сприяє виділенню  $\sigma$ -фази.

В четвертій главі описано математичне моделювання процесів дифузії водню та вуглецю в сталі, які визначають кінетику реакційної дії водню на сталь парогенеруючих труб котлів високого тиску. Сформульовано основні положення розрахункової схеми (рис. 3), в рамках якої дифузія водню і дифузійний перерозподіл вуглецю пояснюється з урахуванням дисоціації останнього з карбідної складової перліту вуглецевої сталі в умовах роботи парогенеруючих труб. Утворення тріщин на границях кристалітів розглядається як результат розриву міжатомних зв'язків через зародження і розвиток мікрощельностей та їх коалісценції під тиском метану, утвореного внаслідок вуглець-водневої взаємодії в сталі.

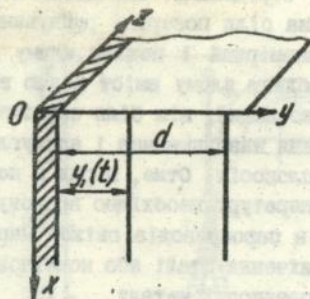


Рис. 3. Схема структурного елемента металу парогенерувачої труби ( $d$  - половина усередненого розміру зерна)

Система рівнянь, що описують дифузію водню і вуглецю в півскінченному тілі, поділеному на смуги шириною  $2d$  по осі  $z$  має вид:

$$\frac{\partial C_1(x,t)}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1(x,t)}{\partial z^2} - K_{1z} [C_1(x,t) - C_1^p] - K_{1z} [C_2(x,0,t) - C_1^p] \quad (1)$$

$$0 \leq z < \infty, \quad C_1(x,0) = C_1^p, \quad C_1(0,t) = C_1^p, \quad C_1(\infty,t) = C_1^p.$$

$$\frac{\partial C_2(x,y,t)}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2(x,y,t)}{\partial y^2}, \quad 0 \leq y \leq d, \quad (2)$$

$$C_2(x,y,0) = C_2^p, \quad \frac{\partial C_2(x,0,t)}{\partial y} = 0, \quad C_2(x,0,t) = K_{2z} [C_1(x,t) - C_1^p]$$

Тут  $D_1, D_2$  - коефіцієнти дифузії водню і вуглецю;  $C_1, C_2$  - концентрації водню і вуглецю;  $C_1^p, C_2^p$  - початкові рівноважні концентрації водню і вуглецю;  $C_1^g$  - гранична концентрація водню;  $K_{1z}, K_{2z}$  - характерні коефіцієнти відповідно при членах рівняння, що визначають потужності від'ємних джерел водню, пропорційні змінам концентрації водню та вуглецю.

Отримано співвідношення розподілу водню по товщині дифузійної зони як функції часу і формулу для аналізу особливостей кінетики всерединного насичення матеріалу з внутрішніми стоками. Показано, що

ефект "уловлявачів" приводить до нерівномірного розподілу водню в дифузійній зоні та інтенсифікації водневого насичення матеріалу.

Дано рішення задачі про дифузії вуглецю у вигляді співвідношення, що описує зміну концентрації вуглецю в тілі зерна, викликану утворенням метану при взаємодії вуглецю з воднем, який дифундує по границі зерна. Глибину зневуглюцювання матеріалу  $h$  (вздовж осі  $x$ ) як функцію часу оцінено на основі співвідношення кількості вуглецю, що залишився в об'ємі, до вихідної кількості

$$p(h, d, t) = \frac{m_2(h, d, t)}{m_2^0} \ll 1 \quad (3)$$

$$\text{де } m_2(h, d, t) = \int_0^h \int_0^d C_2(x, y, t) dx dy; \quad m_2^0 = C_2^0 h d.$$

В наведеній схемі зневуглюцювання дифузії вуглецю враховується на більш пізній стадії (великі значення  $t$ ), що при  $D_2 \ll D_1$  дозволяє розглядати дифузійний процес для водню як незалежний від часу. Тоді глибина зневуглюцювання як функція часу визначається співвідношенням

$$\frac{1}{2} h \sqrt{\frac{\kappa}{D_1}} = \frac{p - \beta}{1 - p} - \frac{(1 - \beta) \gamma_1 \cdot \exp\left(-\frac{1}{4} \tau_1 \kappa^2\right)}{\kappa^2 (1 - p)} \quad (4)$$

$$\text{де } \beta = \frac{C_2^p - K_2 (C_1^p - C_1^p)}{C_2^p} < p < 1; \quad \tau_1 = \frac{D_2 t}{d^2}; \quad K = K_{11} + K_2 K_{12}$$

Виявлено (рис. 4) існування інкубаційного періоду при зневуглюцюванні сталі 20 (при  $d = 100$  мм,  $D_1 = 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с величині  $\tau_1 = 1$  відповідає час 25 год).

З аналізу кінетики дифузійних та реакційних процесів у феритно-перлітних сталях випливає, що тривалість періоду зневуглюцювання даних сталей на глибину декількох міліметрів є порядку десятків годин, що відповідає терміну розвитку пошкоджуваності парогенеруючих труб в реальних умовах, наприклад, при різкому зниженні  $p_H$  котлової води в котлах ТЕЦ, коли зі зворотнім конденсатом у живильну воду потрапляють кислі або потенційно кислі домішки. Окрім цього, зафіксовано випадки водневого реакційного руйнування ділянок нових труб, установлених при ремонті котла, після виходу його на робочий

режим через 25...50 год.

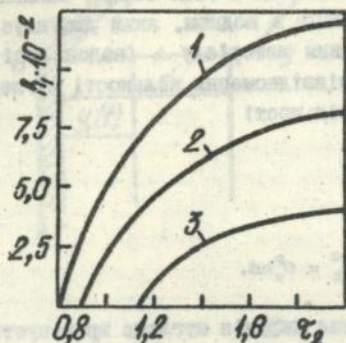


Рис. 4. Залежність товщини знеуглецювання сталі від часу: 1 -  $\beta = 0,1$ ,  $p = 0,2$ ; 2 -  $\beta = 0,075$ ,  $p = 0,15$ ; 3 -  $\beta = 0,05$ ,  $p = 0,1$

П'ята глава містить виклад результатів електрохімічних досліджень процесів зародження корозійних тріщин в сталях низької міцності під дією лужних середовищ. Вивчено роль нікелю та хрому на перехідні процеси при пасивації маловуглецевої сталі в чистих і забруднених хлорид-іонами (локальний депасиватор) перемішуваних (що відтворює потік теплоносія) і не перемішуваних (що відтворює умови в зонах застою - під осадами солей або відкладеннями магнетиту) розчинах NaOH з рН 14 і 15 при катодній активації зразків і без неї.

Встановлено (рис. 5), що в розчинах з рН 14 без перемішування після катодного активування досліджуваних матеріалів ( $Fe$ ;  $Fe + 9\% Ni$ ;  $Fe + 18\% Cr$ ;  $Fe + 18\% Cr + 9\% Ni$ ) на анодних потенціодинамічних кривих  $i - \phi$  проявляються два анодних піки. Легування заліза окремо хромом (18%) полегшує пасивованість металу. Уведення нікелю в сталь викликає підвищення 2-го максимуму. Перехід до аустенітної структури при уведенні в залізо 9% Ni і 18% Cr покращує пасивованість металу.

Підвищення рН розчину від 14 до 15 при температурі 98 °C викликає зміщення максимумів до більш негативних потенціалів для досліджених матеріалів (за винятком сталі типу І8-І0) приблизно на 0,1 В. При перемішуванні розчину анодні максимуми на залежностях  $i - \phi$  зникають.

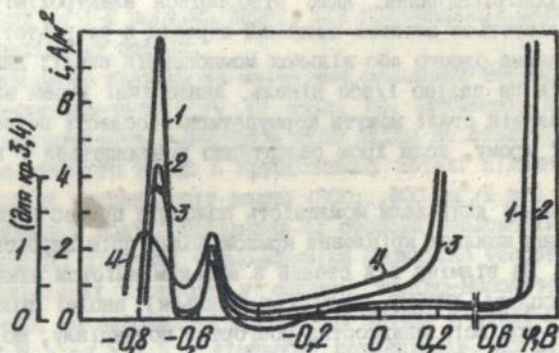


Рис. 5. Поляризаційні криві  $i - \phi$  зразків в розчині NaOH рН 14 без перемішування після катодного активування протягом 10 хв (1-3) і 40 хв (4). Матеріал зразків: 1 - Fe; 2 - Fe + 9 % Ni; 3 - Fe + 18 % Cr; 4 - Fe + 9 % Ni + 18 % Cr

На основі отриманих даних стверджується, що утворення 1-го і 2-го піків у всіх досліджених випадках зумовлено електрохімічним розчиненням заліза в процесі двостадійної пасивації металу за схемою  $Fe \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow HFeO_2^- \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$ . Електрохімічна поведінка нікелю в лужному середовищі аналогічна до поведінки заліза, тобто його пасивація теж проходить за дві стадії. Зафіксовано своєрідну поведінку комплекснолегованої нікелем та хромом аустенітної сталі в розчині з рН 16: на кривій  $i - \phi$  просліджується більш різке виділення 2-го піка, а висота першого майже у 3 рази нижча. Можна припустити, що в цьому випадку більш інтенсивно відбувається розчинення нікелю, ніж заліза. Отже, введення нікелю може сприяти локальній селективній корозії сталі, а також її корозійному розтріскуванню. Потенціали корозії аустенітної хромонікелевої сталі типу І8-І0 відповідають області пасивності, але при забрудненні розчину хлоридями можуть встановлюватися в діапазоні перепасивації кїзму, тобто дана сталь може зазнавати корозійного розтріскування за умов, коли локальна депасивація сталі зумовлюється виходом у розчин іонів  $CrO_4^{2-}$ .

Аналіз результатів досліджень підтверджує положення про те, що сталі низької і середньої міцності феритного класу зазнають коро-

зійного розтріскування, якщо створюються електрохімічні умови, в яких реалізується активно-пасивний перехід в результаті превалюючого розчинення одного або кількох компонентів сталі; для розглянутих матеріалів це залізо і/або нікель. Аналогічні умови на аустенітній хромонікелевій сталі можуть формуватися в області потенціалів перепасивації хрому, коли хром селективно розчиняється у вигляді іонів  $CrO_4^{2-}$ .

Отримані дані дали можливість пояснити процес корозійного розтріскування шпильок кріплення кришок колекторів парогенераторів АЕС ВВЭР-440. На відміну від сталей з низьким вмістом нікелю на аустенітному сплаві ХНЗ5ВТ (матеріал шпильок) анодні піки фіксуються практично при всіх швидкостях розгортки потенціалу, що свідчить про меншу швидкість пасивації сплаву з високим вмістом нікелю в лужних середовищах з домішками хлоридів. При перемішуванні розчину анодні максимуми не виявляються. Значення потенціалів, що відповідають цим пікам на сплаві ХНЗ5ВТ, співпадають зі значеннями потенціалів, визначеними на чистому нікелі і сплавах різного ступеню легуваності нікелем та хромом, тобто і перший, і другий максимуми відповідають нікелевому та залізному пікам (перша та друга стадії пасиваційного процесу). Зростання величини 2-го піка в більш концентрованому електроліті (рН 15) свідчить про більшу інтенсивність розчинення нікелю на другій стадії пасивації (вихід іонів  $NiSO_4^-$  поряд з іонами  $FeO_4^{2-}$ ), ніж на першій стадії пасивації (вихід у розчин іонів  $Fe^{3+}$  і  $Ni^{2+}$ ). На основі цього зроблено висновок, що, враховуючи експлуатаційні умови - роботу шпильок в паровій фазі, при конденсації якої на поверхні металу відбувається концентрація хлорид-іонів, а також концентрування луку (кон) при перетіканні води з I-го контуру, можна стверджувати, що міжкристалічне руйнування шпильок із сплаву ХНЗ5ВТ зумовлено лужним корозійним розтріскуванням металу при локальній депасивуючій дії хлорид-іонів. При цьому активно-пасивний перехід реалізується за рахунок селективного енодного розчинення нікелю та заліза на міжзеренних границях сплаву.

#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

I. Вивчено особливості непередбачуваних крихких руйнувань трубних елементів пароводяного тракту котлів високого тиску і паропроводів ТЕС і ТЕЦ після різної тривалості експлуатації з урахуванням

водневого фактора. Встановлено, що у всіх випадках крихких пошкоджень труб відмічається підвищений локальний вміст залишкового водню в металі, який на 1-2 порядки вищий, ніж концентрація металургійного водню у вихідному металі.

2. Встановлено причини та механізми локальних бездеформаційних руйнувань парогенерувачих труб із сталі 20. Показано, що цей вид руйнування зумовлюється реакційнов дією водню на сталь. Інтегральний вміст залишкового водню в зруйнованому металі підвищений, причому максимальні концентрації водню (300...600 см<sup>3</sup>/І кг) восереджені безпосередньо в зоні пошкодження зі сторони теплоносія.

3. З позиції хімічної термодинаміки проведено теоретичний аналіз електрохімічних процесів у системі залізо-високотемпературна вода. Показано, що зародження корозійних тріщин в сталі 20 відбувається при  $4,5 > p_{H_2} > 7,3$  в діапазоні потенціалів, що відповідають області активно-пасивного переходу, і зумовлено процесом пасивуючої плівки магнетиту на активованих розтягувочних напруженнями міжзеренних границях. При  $p_{H_2} < 4,5$  воно викликається переходом у розчин іонів  $Fe^{2+}$ , а при  $p_{H_2} > 7,3$  - іонів  $FeO_2$  на міжзеренних границях. В обох випадках при електрохімічних реакціях відбувається генерація протонів, які після розряду на поверхні металу абсорбуються сталлю і частково після молізації виділяються в теплоносію. Абсорбований водень спричиняє реакційне водневе окрихчення вуглецевої сталі.

4. Запропоновано математичну модель реакційної дії водню на феритно-перлітну сталь. Показано, що процес знеуглецювання парогенерувачих труб внаслідок реакційної дії водню, абсорбованого сталлю, є короточасний - десятки годин. При цьому загальна тривалість експлуатації труби до водневого окрихчення не відіграє істотної ролі.

5. На основі експериментального дослідження локального розподілу водню в зоні крихких руйнувань пароперегрівних труб із сталі І2ХІМФ показано, що для труб, уражених термічною втомою чи з розвинутою повзучістю, наводнення металу в експлуатаційних умовах може відбуватися і з теплоносія, і з газового середовища. Локальна концентрація залишкового водню в металі труб може досягати 120 см<sup>3</sup>/І кг.

6. Локалізація максимальних концентрацій водню (до 70 см<sup>3</sup>/І кг) біля вершин концентраторів напружень на внутрішній поверхні труб із сталі І2ХІМФ, а також в зоні тривісних розтягувочних напружень біля вершин розвинутої корозійної тріщини (до 240 см<sup>3</sup>/І кг)

дає можливість розглядати процес руйнування з участю декогезійного механізму водневого окрихчення сталі.

7. Вперше встановлено, що міккристалітне розтріскування пароперегрівних труб із сталі І2ХІМФ з наводненням металу (в околі вершини корозійної тріщини максимальний вміст водню досягає 900 см<sup>3</sup>/І кг) може розвиватися за механізмом водневої корозії. Також вперше виявлено, що при зародженні та при поширенні корозійних тріщин в пароперегрівних трубах із сталі І2ХІМФ відбувається дифузія кисню в зону передруйнування.

8. Проаналізовано причини пошкоджень необігріваних гнутих ділянок трубопроводів із сталі 20 та паропроводів із сталі І2ХІМФ. При розвитку корозійно-втомних тріщин у сталі 20 роль водню, концентрація якого в локальних об'ємах металу досягає 120 см<sup>3</sup>/І кг, імовірно, полягає в послабленні міжатомних зв'язків в зоні передруйнування. На прикладі дослідження металу пошкодженого згину паропроводу свіжої пари із сталі І2ХІМФ (максимальна концентрація водню зафіксована біля поверхні руйнування - до 300 см<sup>3</sup>/І кг, розподіл його вздовж злому може коливатися від 40 до 300 см<sup>3</sup>/І кг) показано, що поряд з повзучістю і високотемпературною втомою необхідно враховувати й інші можливі причини пошкоджень згинів, в тому числі в результаті водневого окрихчення, або комбінованої сумісної дії водневого окрихчення та повзучості.

9. Міжзеренне розтріскування пароперегрівних труб із аустенітної сталі І2ХІВНІ2Т пов'язане з дестабілізацією їх структури - виділенням на міжзеренних границях вторинних фаз. Встановлено, що розтріскування вихідних ступенів первинного пароперегрівача зі сторони перегрітої пари (570 °С) зумовлено випадінням на границях зерен високохромистих карбідів типу  $M_{23}C_6$ , а зі сторони топочних газів (570...600 °С) -  $\sigma$ -фази.

10. Досліджено роль нікелю та хрому в активно-пасивному переході в сталях низької міцності та особливості електрохімічної поведінки аустенітного сплаву ХН35ВТ в середовищах з високими значеннями рН (теплоносій ТЕС і АЕС). Встановлено, що зародження корозійних тріщин в металі зумовлюється селективним розчиненням легуючих елементів, головним чином нікелю та основи сталі - заліза - в процесі двостадійної пасивації.

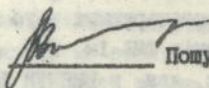
11. Результати роботи використовуються металознавчими службами ТЕС при експертному аналізі експлуатаційних руйнувань трубних еле-

ментів котельних агрегатів і рекомендовано для урахування в галузевих нормативно-технічних документах. Економічний ефект від впровадження отриманих результатів роботи на ТЕС і ТЕЦ ВЕО "Львівенерго" становить біля 500 тис. крб в цінах 1990 року.

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА МАТЕРІАЛАМИ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

1. Василик А.В. Про термодинаміку процесів водневого окрихнення парогенеруючих труб котлів ТЕС // Матеріали II конф. мол. науковців ФМІ ім. Г.В. Карпенка АН УРСР, Львів, 10-13 жовтня 1983. Рук. деп. в ВИНТИ 16 лютого 1984 р.
2. Павлина В.С., Мелехов Р.К., Василик А.В. Математическое моделирование процессов реакционного взаимодействия водорода на сталь парогенерирующих труб // Физ.-хим. механика материалов. - 1984. - № 3. - С. 26-29.
3. Мелехов Р.К., Смиян О.Д., Василик А.В. Исследование коррозионных повреждений труб поверхностей нагрева котлов // Энергетика и электрификация. - 1984. - № 4. - С. 4-8.
4. Мелехов Р.К., Василик А.В. Об одной из причин возникновения межкристаллитных трещин в парогенерирующей трубе из стали ІХХІВНІІТ // Физ.-хим. механика материалов. - 1984. - № 4. - С. 97-98.
5. Павлина В.С., Василик А.В., Мелехов Р.К. О кинетике обезуглероживания парогенерирующих труб котлов ТЭС // Физ.-хим. механика материалов. - 1985. - № 4. - С. 64-68.
6. Мелехов Р.К., Круцан А.М., Василик А.В., Василенко И.И. Образование межкристаллитных трещин в экраных трубах котлов ТЭС // Физ.-хим. механика материалов. - 1985. - № 5. - С. 92-96.
7. Вайнман А.Б., Смиян О.Д., Гирный С.И., Костюченко Н.П., Василик А.В., Мелехов Р.К. Особенности хрупких повреждений и наводороживания металла труб котлов высокого давления // Физ.-хим. механика материалов. - 1987. - № 4. - С. 83-86.
8. Василик А.В., Гирный С.И., Мелехов Р.К. Роль никеля и хрома в активно-пассивном переходе у сталей низкой прочности в средах с высокими значениями pH // Физ.-хим. механика материалов. - 1989. - № 1. - С. 43-47.
9. Вайнман А.Б., Мелехов Р.К., Сябер М.О., Смиян О.Д., Василик А.В. Вплив водню на крихкі пошкодження необігріваних трубопроводів ТЕС // Физ.-хим. механика материалов. - 1991. - № 1. - С. 31-36.

- ІО. Мелехов Р.К., Сміян О.Д., Марчак В.І., Василик А.В. Особливості крихких поверхневих пошкоджень труб пароперегрівачів котлів високого тиску ТЕС // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 1991. - № 2. - С. 118-121.
- ІІ. Василик А.В., Мелехов Р.К., Моисеев Р.Г. Особенности электрохимического поведения сплава ХНЗБТ в горячих растворах с высокими значениями рН // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 1991. - № 3. - С. 74-76.

  
Полукач

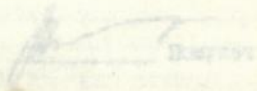
Підп. до друку 15.12.93р. Формат 60x84/16 Друк офсет. Папір д/мас.  
вид. Умов др. арк. I, 16 Умов фарб-відб. I, 4 Обл.-вид. арк. I, 0  
Тираж 120 прим. Зам. 3451

---

Обл. книжкова друкарня, 290000, Львів, вул. Стефаника, II.

10. Мухомов П.И., Сидоров С.И., Мухомов С.И., Мухомов А.И. ...  
... // ... - 1991 -  
... - 1, 118-121.

11. Мухомов А.И., Мухомов П.И., Мухомов С.И., Мухомов А.И. ...  
... // ... - 1991 -  
... - 1, 118-121.

 Мухомов

Имя и фамилия автора, номер статьи, журнал, год, номер выпуска, номер страницы.  
Имя и фамилия автора, номер статьи, журнал, год, номер выпуска, номер страницы.  
Имя и фамилия автора, номер статьи, журнал, год, номер выпуска, номер страницы.

Образовательный институт, 20000, Ленинград, ул. Гродненская, 11.



AB 29.149

**AB 29.149**