

Perlitinio karščiui atsparaus plieno 12X1MF karbidinės fazės elektrocheminio atskyrimo parametrų nustatymas

Rimantas Levinskas,

Arūnas Baltušnikas,

Irena Lukošiuūtė

*Lietuvos energetikos institutas,
Medžiagų tyrimų ir bandymų
laboratorija, Breslaujos g. 3,
LT-44403 Kaunas
El. paštas: ilukos@mail.lei.lt*

Straipsnyje pateikiami perlitinio karščiui atsparaus 12X1MF plieno, naudojamo šiluminių elektrinių energetiniuose įrenginiuose, karbidinės fazės elektrocheminio atskyrimo elektrolitų tirpaluose parametrai, parinktas tinkamiausias elektrolitas ir patikslinta jo koncentracija. Naudojant elektrocheminį išdvinimą ir rentgeno spinduliuotės difrakcinius tyrimus, buvo atlikta pradinio ir eksploatuoto 12X1MF plieno karbidinių junginių kokybinė analizė. Optinės ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodais įvertinta eksploatuoto ir laboratorinėmis sąlygomis sendinto plieno paviršiaus mikrostruktūra. Nustatyta, kad eksploatacijos metu plieno legiruotasis feritas ir perlitas visiškai suyra, sudarydami specialiuosius legiruotuosius karbidus. Tyrimai parodė, kad elektrochemiškai atskirtos karbidinės fazės rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė yra spartus ir informatyvus plieno eksploatacinės būklės įvertinimo būdas.

Raktažodžiai: perlitinis karščiui atsparus plienas, karbidinė fazė, anodinė poliarizacija, elektrocheminis atskyrimas, rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

1. ĮVADAS

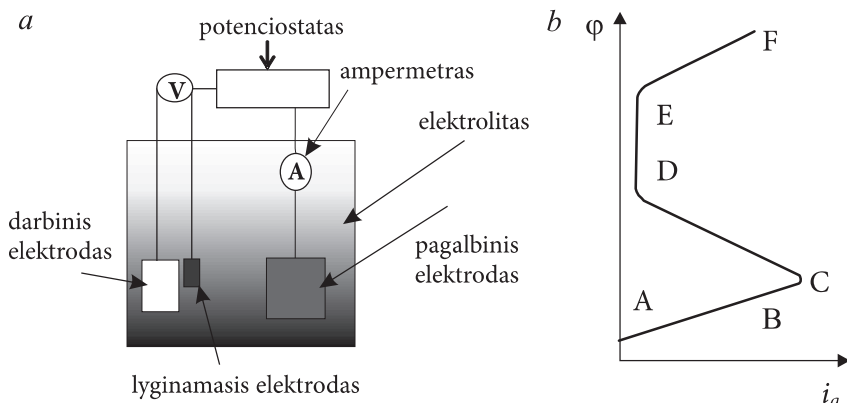
Lietuvos šiluminių elektrinių energetiniai įrenginiai (garotiekiai, katilai) dažniausiai yra pagaminti iš perlitinių karščiui atsparių 12X1MF ir 15X1M1F plienų [1]. Jie eksploatuojami 500–580°C temperatūroje 200 000 ir daugiau valandų, garo slėgiui siekiant iki 15 MPa. Tokios ilgalaikio terminio ir mechaninio poveikio sąlygos keičia plieno struktūrą bei atsparumą karščiui [2, 3]. Vienas svarbiausių ilgą laiką eksploatuotų karščiui atsparių plienų kokybinių rodiklių yra karbidų dispersiškumas ir jų cheminė sudėtis [1]. Todėl, vertinant energetinių įrenginių detalių ir mazgų liekamąjį eksploatacinį išteklių ir numatant priemones jam pailginti, yra atliekami ilgalaikiai periodiniai liekamųjų deformacijų tyrimai, kristalinės struktūros ir mikrostruktūros, karbidų dispersiškumo, legiruojančių elementų kiekio kitimo karbidinėje fazėje bei karbidinių fazių susidarymo sekos tyrimai [2].

Pradinę garotiekių vamzdžių plienų (12X1MF ir 15X1M1F) struktūrą sudaro legiruotas feritas (legiruojantys elementai – Cr, Mo, V ir Mn), legiruotas perlitas ir smulkūs karbidai [2]. Legiruotas feritas dėl stiprių tarpatominių ryšių yra kietesnis ir pasižymi karščiui atspariomis savybėmis, o smulkūs karbidai trukdo judėti dislokacijoms [1]. Ilgainiui, veikiant aukštomis temperatūroms ir pastoviems įtempiams, vyksta legiruojančių elementų difuzija iš feritinės matricos. Legiruotas feritas ir perlitas ima irti, o legiruojantys elementai ir pradinė karbidinė fazė – cementitas (Fe_3C) ferito grūdelių ribose pradeda sudaryti stambius specialiuosius, termodinamiškai patvaresnius karbidus [2, 4]. Įvairūs metalotyriniai tyrimai parodė, kad net nedidelis kiekis karbidinės fazės, išsiskiriančios eksploatuojant karščiui atsparius plienus, turi didelę įtaką lydinio mechaninėms, fizi-

kinėms ir cheminėms savybėms. Dėl to susilpnėja dislokacinės struktūros stabilumas (sumažėja dislokacijų tankis, didėja vakansijų skaičius), grūdelių ribose susidaro 0,05–0,20 μm mikroporos, kurios vėliau susilieja ir atsiranda mikrotrūčiai, sąlygojantys tolesnį plienų irimą [3]. Norint geriau suprasti ir kontroliuoti lydinių savybes, pageidautina turėti išsamią informaciją apie plieno struktūrą, karbidų susidarymo eigą ir dėsninumus. Karščiui atsparaus plieno kristalinės struktūros ir mikrostruktūros pokyčiai buvo tiriami optinės mikroskopijos [2], skenuojančios elektroninės mikroskopijos [5–7], Ožė elektronų spektrometrijos [7, 8], energinės dispersijos rentgeno spektrometrijos [5–8], peršviečiančiosios elektroninės mikroskopijos [6–12] ir rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės [11–14] metodais.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metodas išsiskiria galimybe kokybiškai ir kiekybiškai nustatyti legiruojančių elementų kitimą karbidinėje fazėje bei karbidinių fazių susidarymo seką. Deja, šio metodo jautrumas yra nepakankamas, esant nedideliems karbidinių junginių kiekiams pliene. Todėl, siekiant tiriamajame mėginyje padidinti karbidinės fazės koncentraciją, plieno bandinius reikia elektrochemiškai išdinti, selektyviai atskiriant įvairias fazes [15]. Cheminių junginių atskyrimas paremtas skirtingu jų atsparumu agresyviai aplinkai vykstant elektrocheminiams procesams. Heterogeniniuose lydiniuose kiekviena fazė aprašoma tik jai būdinga poliarizacijos kreive, o jos tirpimo greitis priklauso nuo elektrolito sudėties, elektrolizės sąlygų, srovės tankio ir t. t. [3].

Darbo tikslas – nustatyti karščiui atsparaus perlitinio plieno 12X1MF karbidinės fazės atskyrimo tirpalus ir elektrocheminio išdvinimo parametrus.

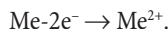


1 pav. Plieno anodinės polarizacijos įrangos schema (a) ir anodinės polarizacijos kreivė (b)

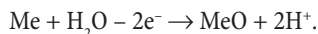
2. TYRIMŲ METODIKA

Nustatant karščiui atsparaus 12X1MF plieno elektrocheminio išdininimo tirpalus ir sąlygas, užrašytos šio plieno anodinės polarizacijos kreivės naudojant potenciostatą PI-50-1 ir programatorių PR-8. Plieno bandiniai ($6 \times 0,2 \times 0,2$ cm, darbinis plotas $2,2-2,5$ cm²) buvo pamerkiami į 20°C elektrolito tirpalą ir atliekami srovės matavimai pagal sidabro chlorido lyginamąjį elektrodą (EVL-1M3.1), kai bandinio potencialas nuo stacionarios reikšmės iki 1,2 V kinta $5 \cdot 10^{-3}$ V/s greičiu. 1 paveiksle parodyta plieno polarizacijos įrangos schema ir tipinė anodinės polarizacijos kreivė.

Anodiniam procesams (procesai, vykstantys ant tiriamojo bandinio) aiškinti naudojamos anodinės polarizacijos kreivės, t. y. elektrodo potencialo priklausomybė nuo anodinio srovės tankio. Kreivės atkarpa ABC apibūdina anodinį metalo tirpimo procesą:



Taškas B atitinka potencialą, kuriame, vykstant elektrocheminiam procesui, gali susidaryti chemiškai sorbuota oksidinė plėvelė [16]:



Nuo šio taško aktyvus anodinis procesas vis lėtėja, kol (atkarpa CD) pradeda vyrauti oksidinės plėvelės susidarymas ir pasiekama metalo pasyvi būsena (atkarpa DE), t. y. anodinio proceso greitis (srovės tankis) jau nepriklauso nuo potencialo. Vėliau pasiekiamas deguonies išsiskyrimo potencialas (atkarpa EF), vyksta transpasyvacija, t. y. pasyvinančioji plėvelė palaipsniui tirpsta [16]. Pasyvinančiųjų sluoksnių susidarymas ne tik turi didelę įtaką anodiniam plieno tirpimui, bet ir keičia kitų elektrodinių procesų dėsninumus. Autoriai tyrinėjo kreivių AB sritis, kuriose tirpsta metalas.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė buvo atlikta bendros paskirties rentgeno difraktometru ДРОН-УМ1 (pagaminta Rusijoje). Rentgeno spinduliuotės $\text{CuK}_{\alpha 1, \alpha 2}$ spektrui išskirti naudotas grafito monochromatorius (difrakcijos plokštuma $d_{(002)} = 0,3352$ nm), kuris panaikina foną, atsirandantį dėl nekoherentinės rentgeno spinduliuotės sklaidos plyšiuose ir bandinio laikiklyje, bei panaikina fluorescencinę spinduliuotę.

Tai ypač svarbu tiriant CuK_{α} spinduliuote geležies junginius. Difrakcinės kreivės buvo užrašomos, detektoriumi judant $1^\circ/\text{s}$ greičiu, intensyvumą matuojant kas $0,02^\circ$. Karbidinių fazių identifikavimui panaudota PDF – 2 duomenų bazė [17].

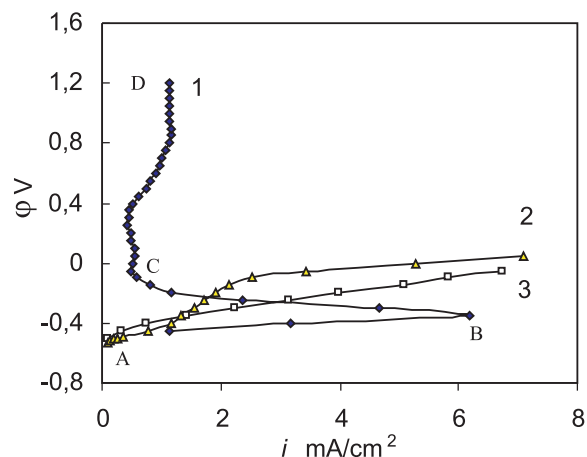
Atsparaus karščiui plieno rentgeno spinduliuotės difrakcinių tyrimų rezultatai palyginti su metalografiniais bandinių paviršiaus mikrostruktūros ir morfologijos tyrimais (bandiniai buvo 2–4 min. išdinti 4% Nitalio tirpalu), kurie atlikti optiniu mikroskopu „Olympus“ su videokamera Sony DXC-151 AP ir NIH Image 1,61 kompiuterine programa bei skenuojančiu elektroniniu mikroskopu JSM 5600, kurio skiriamoji geba 3,5 nm, greitinančioji įtampa 30 kV.

Anodinės polarizacijos kreivės buvo užrašomos 0,5 ir 2,0% oksalo rūgšties; 0,05% druskos rūgšties; 0,5% azoto ir kalio chlorido; 0,5 ir 2,0% citrinos rūgšties tirpaluose.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Elektrodinio potencialo kitimas per elektrodą pratekant srovei vadinamas polarizacija. Plieno 12X1MF anodinė polarizacija tirta įvairių koncentracijų neorganinių rūgščių, organinių rūgščių ir kalio chlorido tirpaluose. 2 paveiksle parodytos plieno anodinės polarizacijos kreivės mažos koncentracijos rūgščių tirpaluose.

Elektrocheminius procesus, vykstančius oksalo rūgšties tirpale (2 pav., 1 kreivė) galime suskirstyti į 3 etapus: AB – metalo



2 pav. Plieno 12X1MF anodinės polarizacijos elektrolitų tirpaluose kreivės: 1 – 0,5% oksalo r., 2 – 0,05% druskos r., 3 – 0,5% citrinos r. (ϕ matuojamas pagal Ag / AgCl lyginamąjį elektrodą)

tirpimas, BC – oksidinės arba druskos plėvelės formavimasis, CD – nestabili pasyvi būseną. Procesus, vykstančius pirmaisiais dviem etapais, galime aprašyti tiesės lygtimis:

$$AB \varphi_1 = 0,0194i - 0,4679, R^2 = 0,99$$

$$BC \varphi_2 = -0,0331i - 0,1496, R^2 = 0,95.$$

2 kreivės priklausomybė $\varphi = f(i)$ aprašoma polinomu:

$$\varphi = -0,0176i^2 + 0,2083i - 0,5615, R^2 = 0,98.$$

3 kreivės priklausomybė $\varphi = f(i)$ yra tiesinė:

$$\varphi = 0,0632i - 0,4624, R^2 = 0,98.$$

Nustatyta, kad perlitinį 12X1MF plieną galima išdinti druskos ir citrinos rūgšties tirpaluose, kadangi elektrocheminio proceso metu plienas nesipasyvina. Tuo tarpu oksalo rūgšties tirpale anodinis plieno tirpimas vyksta labai siaurame potencialų intervale (-0,45--0,35 V), todėl darbo metu būtų sunku išlaikyti tokias sąlygas.

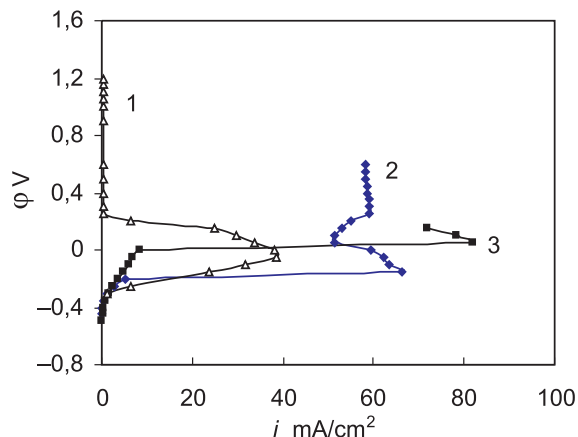
Plieno 12X1MF anodinės poliarizacijos kreivės taip pat užrašytos azoto rūgšties, kalio chlorido ir 2% citrinos rūgšties tirpaluose (3 pav.).

Rūgščių tirpalų elektrocheminis aktyvumas priklauso nuo jų rūgštingumo konstantos pK_a , kuri yra lygi [18]:

rūgštys:	druskos	azoto	oksalo	citrinos
pK_a :	-6,0	-1,32	1,27	3,10

Kuo neigiamesnė konstantos pK_a reikšmė, tuo didesnė tikimybė, kad anodinis plieno tirpimas vyks nuolat, t. y. nesusidarant pasyvinančiajai plėvelei. Tačiau plieno kritinis srovės tankis ir pasyvavimo srovė priklauso taip pat ir nuo jo mikrostruktūros.

Elektrocheminius procesus, vykstančius elektrolitų tirpaluose (3 pav., 1–3 kreivės), galima suskirstyti į kelis etapus. Juos aprašantys duomenys pateikti 1 lentelėje.



3 pav. Plieno 12X1MF anodinės poliarizacijos elektrolitų tirpaluose kreivės: 1 – 0,5% azoto r., 2 – 0,5% kalio chlorido, 3 – 2% citrinos r. (φ matuojamas pagal Ag / AgCl lyginamąjį elektrodą)

Ištyrus anodinės poliarizacijos kreives, nustatyti 12X1MF plieno elektrocheminiai parametrai elektrolitų tirpaluose (2 lentelė). Nustatyta, kad plienas pasiekia pasyvią būseną 0,5% oksalo (2 pav., 1 kreivė) ir 0,5% azoto rūgšties (3 pav., 1 kreivė) tirpaluose, bet ir juose metalas tirpinamas (išdindamas), tik siauresnėse potencialų ribose. Mažėjant tirpalo pH ir didėjant Cl^- jonų koncentracijai, plieno pasyvios būsenos sritis siaurėja ir gali visiškai išnykti [19]. Tai ir pastebime plieno anodinės poliarizacijos druskos rūgšties tirpale kreivėje (2 pav., 2 kreivė). Pasyvios būsenos plieno elektrodinis potencialas padidėja, kartu pasikeičia ir plieno savybės.

Kritinis potencialas apibūdina plieno potencialo ribą, iki kurios dar vyrauja tirpimo procesas, o viršijus – oksidinės plėvelės formavimasis. Efektyviausiai plieno bandiniai išdinami dar nepasiekus minėtos ribos, o, žinant kritinį srovės tankį, galima apskaičiuoti išdinimo (plieno tirpimo) potencialą.

Dažnai poliarizacijos kreivės vaizduojamos kaip $\varphi = f(lgi)$, o gaunamos kreivių tiesinės sritys vadinamos Tafelio tiesiosiomis:

$$\eta = a + b \lg i.$$

1 lentelė. Karščiui atsparaus 12X1MF plieno anodinės poliarizacijos įvairių elektrolitų tirpaluose duomenys

Kreivės nr.	Potencialų intervalas V	Lygtis	Determinacijos koeficientas R ²
1	-0,5–0,0	$\varphi_1 = 0,0064i - 0,301$	0,99
	0,0–0,25	$\varphi_2 = -0,0002i^2 + 0,0019i + 0,2289$	0,96
2	-0,45 – -0,20	$\varphi_1 = -0,0043i^2 + 0,0882i - 0,4534$	0,97
	-0,20 – -0,15	$\varphi_2 = 0,0008i - 0,2041$	1,0
3	-0,15–0,05	$\varphi_3 = -0,0006i^2 + 0,0833i - 2,7008$	1,0
	-0,5–0,0	$\varphi_1 = 0,0069i^3 - 0,0629i^2 + 0,1914i - 0,4471$	0,98

2 lentelė. Plieno elektrocheminiai parametrai elektrolitų tirpaluose

Nr.	Elektrolito tirpalas	Pradinis potencialas V	Kritinis potencialas V	Kritinis srovės tankis mA/cm ²	Konstanta a	Konstanta b
1	2% citrinos r.	-0,50	0,05	81,8	-0,34	0,10
2	0,5% citrinos r.	-0,45	-	-	-0,38	0,12
3	0,5% oksalo r.	-0,49	-0,35	6,2	-0,43	0,16
4	0,05% druskos r.	-0,53	-	-	-0,48	0,08
5	0,5% azoto r.	-0,35	-0,05	38,5	-0,33	0,12
6	2% kalio chlorido	-0,51	-0,15	66,3	-0,31	0,13

Jos galioja didesnėms poliarizacijos reikšmėms ($\eta > 30-50$ mV), o, esant labai mažiems srovės tankiams, Tafelio formulė nebegalioja, nes viršįtampis $\eta \rightarrow \infty$ [20]. Plieno anodinės poliarizacijos įvairiuose tirpaluose kreivėms Tafelio lygties koordinatėse nustatytos priklausomybės, kurių konstantos a ir b pateiktos 2 lentelėje. Konstanta a priklauso nuo elektrodo medžiagos, jo paviršiaus būklės ir nuo elektrolito priemaišų. Didžiausia Tafelio konstantos a absoliuti reikšmė gauta plieno bandiniams, ęsdintiems druskos rūgšties tirpale.

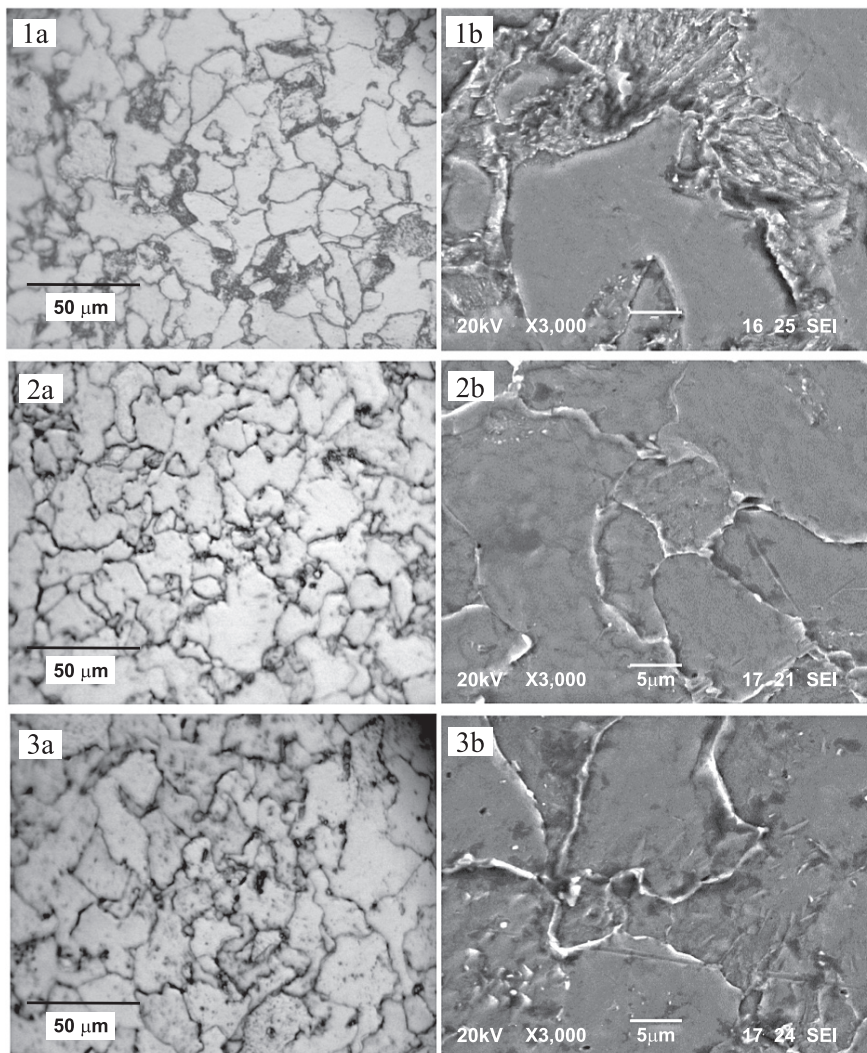
Plieno 12X1MF paviršiaus mikrostruktūros pokyčiai jo senėjimo metu stebėti taikant optinės mikroskopijos ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodus. Rezultatai parodyti 4 paveiksle.

Neekspluotauto plieno optinės mikroskopijos nuotraukose (4 pav., 1a) stebimi perlito ir ferito grūdėliai, tačiau sunku identifikuoti smulkius karbidų darinius. Aukštose temperatūrose ferito ir perlito grūdėliai pradeda irti, ir jų ribose susiformuoja legiruotųjų karbidų grandinė (4 pav., 2a ir 3a). Nustatyta, kad bandinių, ęsdintų Nitalio tirpalu, legiruotuosius karbidus sunku identifikuoti optinės mikroskopijos metodu dėl per mažos jos skiriamosios gebos. Tolesniuose darbuose eksperimentiškai parinksime efektyvų karbidines fazes išryškinantį tirpalą.

Neekspluotauto 12X1MF plieno SEM nuotraukoje (4 pav., 1b) aiškiai matyti ferito ir perlito grūdėliai. Išlaikius plieno bandinį 16 val. 700°C arba 227000 val. 550°C temperatūroje, perlito grūdėliai visiškai suyra, susiformuoja dideli ferito grūdėliai, kurių ribose išsidėsto specialūs legiruotieji karbidai (4 pav., 2b ir 3b). Plieno, sendinto 16 parų 700°C temperatūroje laboratorinėmis sąlygomis, struktūros pokyčiai panašūs į jo pokyčius eksploatacijos sąlygomis.

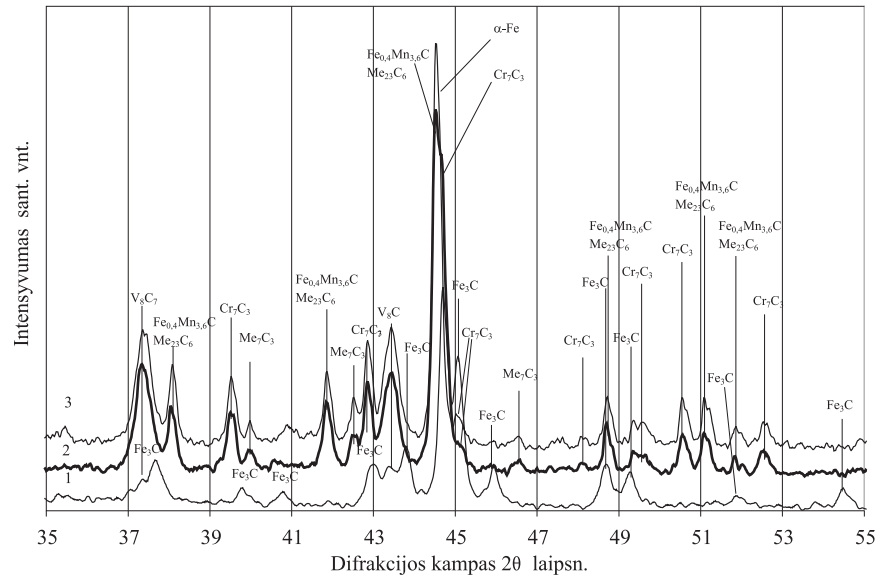
Karbidų susidarymui plienuose jų senėjimo metu patvirtinti buvo panaudota rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė. Įvairiems tirpalams pagal nustatytą plieno ęsdinimo kritinį srovės tankį buvo pasirinktas plieno ęsdinimo „darbinis“ srovės tankis, atitinkantis maždaug pusę kritinio srovės tankio. Kadangi realiems bandiniams dėl apie 10 kartų didesnio paviršiaus ploto ištirtos tirpalų koncentracijos buvo per mažos (tirpimo procesas labai greit pasibaigė, nespėjus išsiskirti pakankamam kiekiui karbidinės fazės), tai visų tirpalų koncentracijos buvo padidintos iki 5%.

ęsdintų bandinių rentgeno spinduliuotės difrakcinės kreivės pavaizduotos 5 ir 6 paveiksluose. Plieno, ęsdinto 5% druskos rūgšties tirpale, kai srovės tankis 3,5 mA/cm², difrakcinėje kreivėje karbidinės fazės nepavyko nustatyti (5 pav., 1 kreivė),



4 pav. Plieno 12X1MF bandinių, ęsdintų 4% Nitalio tirpalu, paviršiaus mikrostruktūra, nustatyta optine mikroskopija (a nuotraukos) ir SEM (b nuotraukos). Bandiniai: 1 – neekspluotautas plienas, 2 – 16 val. 700°C, 3 – 227 000 val. 550°C temperatūroje

7 pav. Plieno 12X1MF, eksploatuoto 227 000 val. 550°C temperatūroje, ir jo karbidų nuosėdų rentgeno spinduliuotės difrakcinės kreivės, kai bandiniai elektrochemiškai išdinti 5% druskos rūgšties tirpale, esant srovės tankiui 40 mA/cm²: 1 – pradinis neekspluatuotas bandinys, 2 – plieno bandinys, 3 – nuosėdos, surinktos po keturių parų elektrocheminio išdindimo



Eksploatuoto karščiui atsparaus plieno karbidinė fazė buvo išskirta taikant ir tradicinį metodą, t. y. elektrochemiškai išdindant bandinį kelias paras, surenkant indo dugne susikaupusias nuosėdas (legiruotuosius karbidus) ir atliekant jų rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę. Eksperimento rezultatai parodyti 7 paveiksle. Pradinio neekspluotuo to bandinio difrakcinėje kreivėje matyti tik geležies karbidai (7 pav., 1 kreivė). Plieno 12X1MF, eksploatuoto 227000 val. 550°C temperatūroje ir elektrochemiškai išdinto druskos rūgšties tirpale (2 kreivė), bandinio paviršiaus difrakcinėje kreivėje ir surinktų nuosėdų difraktogramoje (3 kreivė) išryškėja specialieji legiruotieji karbidai. Tai patvirtina, kad legiruotas feritas ir perlitas suiro, o legiruojantys elementai ir pradinė karbidinė fazė – cementitas (Fe_3C) sudarė specialiuosius legiruotuosius karbidus.

Legiruotųjų karbidų difrakcinių smailių intensyvumas abiem atvejais labai panašus (2 ir 3 kreivės), bet gerokai skiriasi eksperimento trukmė. Išdindant bandinio paviršių elektrolito, išryškinančio karbidinę fazę, tirpalu ir tiriant paviršių, pakanka 1 val., tuo tarpu renkant išskirtų karbidų nuosėdas ir jas analizuojant – bent 4 parų.

Atei tyje numatome pagerinti karščiui atsparaus 12X1MF plieno elektrocheminio išdindimo tirpalų sudėtį, ištirti senėjimo kinetikos priklausomybę nuo temperatūros ir laiko.

4. IŠVADOS

1. Karščiui atsparaus perlitinio 12X1MF plieno anodinės poliarizacijos metodu nustatyti jo karbidinės fazės išryškinimo tirpalai ir elektrocheminio atskyrimo parametrai, t. y. kritinis srovės tankis, kritinis potencialas, elektrolito koncentracija.

2. Nustatyta, kad, vykstant plieno anodinei poliarizacijai oksalo, azoto ir citrinos rūgšties tirpaluose, jo paviršiuje susidaro pasyvinančioji oksidinė arba druskos plėvelė.

3. Perspektyviausias 12X1MF plieno karbidinės fazės elektrocheminio atskyrimo tirpalas yra druskos rūgštis, kurioje, vykstant bandinio anodinei poliarizacijai (iki $\varphi = 1,2$ V), nesusiformuoja pasyvinančioji plėvelė.

4. Elektrochemiškai atskyrus 12X1MF plieno, eksploatuoto 227 000 val. 550°C temperatūroje, karbidus nustatyta, kad feritas

ir perlitas suiro, o legiruojantys elementai ir pradinė karbidinė fazė sudarė specialiuosius legiruotuosius karbidus.

5. Nustatyta, kad elektrochemiškai atskirtos karbidinės fazės rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė yra spartus ir informatyvus karščiui atsparaus 12X1MF plieno eksploatacinės būklės įvertinimo metodas.

PADĖKA

Šiam darbui pritarė Veiklos COST 538 „Aukštų temperatūrų elektrinių eksploatacinio resurso pratęsimas“ partneriai ir finansiškai parėmė Tarptautinių mokslo ir technologijų plėtros programų agentūra.

Gauta 2007 05 30

Priimta 2007 08 17

Literatūra

1. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. *Материаловедение*. Москва: Машиностроение, 1990. 528 с.
2. Rudzinskas V., Valiulis A. V., Černašėjus O., Višniakov N. Dynamics of properties and structure changes of pearlite steel during long-lived operation // *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2003. N 9(2). P. 164–168.
3. Chylinska R., Garbiak M., Piekarski B. Electrolyte phase extraction in stabilised austenitic cast steel // *Materials Science*. 2005. N 11(4). P. 348–351.
4. Robson J. D., Bhadeshia H. K. D. H. Kinetics of precipitation in power plant steels // *Calphad*. 1996. N 20(4). P. 447–460.
5. Fujita N., Bhadeshia H. K. D. H. Modeling simultaneous alloy carbide sequence in power plant steels // *ISIJ International*. 2002. N 42(7). P. 760–769.
6. Thomson R. C., Bhadeshia H. K. D. H. Changes in chemical composition of carbides in 2.25Cr-1Mo power plant steel. Part 1 Bainitic microstructure // *Materials Science and Technology*. 1994. N 10. P. 193–203.

7. Islam M. A., Knott J. F., Bowen P. Kinetics of phosphorus segregation and its effect on low temperature fracture behaviour in 2.25Cr–1Mo pressure vessel steel // *Materials Science and Technology*. 2005. N 2(1). P. 76–84.
8. Zheng-Fei H., Zhen-Guo Y. An investigation of the embrittlement in X20CrMoV12.1 power plant steel after long-term service exposure at elevated temperature // *Materials Science and Engineering*. 2004. N 383. P. 224–228.
9. Miyata K., Omura T., Kushida T., Komizo Y. Coarsening kinetics of multicomponent MC-type carbides in high-strength low-alloy steels // *Metallurgical and Materials Transactions*. 2003. N 34A. P. 1565–1573.
10. Robson J. D., Bhadeshia H. K. D. H. Modelling precipitation sequences in power plant steels. Part 2 – Application of kinetic theory // *Materials Science and Technology*. 1997. N 13. P. 640–644.
11. Mitchell D. R. G., Small R. Microstructural evolution in seven 2.25Cr–1Mo superheater outlet headers resulting from service exposure // *Science and Technology of Welding and Joining*. 2000. N 6(3). P. 168–175.
12. Mitchell D. R. G., Ball C. J. A quantitative X-ray diffraction and analytical electron microscopy study of service-exposed 2.25Cr–1Mo steels // *Materials Characterization*. 2001. N 47. P. 17–26.
13. Jayana V., Khanb M. Y., Husain M. Coarsening of nano sized carbide particles in 2.25Cr–1Mo power plant steel after extended service // *Materials Letters*. 2004. N 58. P. 2569–2573.
14. Baltušnikas A., Levinskas R. XRD analysis of carbide phase in heat resistant steels // *Materials Science*. 2006. Vol. 12. No. 3. P. 192–198.
15. Трусов Л. П., Богатырев Ю. М., Еремина В. П., Упорова В. А., Ашихмина Л. А., Лепехин А. З. Восстановление тонкой структуры и свойств стали 12X1MF после длительной эксплуатации // *Теплоэнергетика*. 1976. Вып. 1(3). С. 69–71.
16. Šulčius A. *Metalu korozija ir sauga*. Kaunas: Technologija, 1999. 280 p.
17. PDF-2 International Centre for Diffraction Data 12 Campus Boulevard Newtown Square, PA 19073–3273 USA.
18. Рабинович В. А., Хавин З. А. Краткий химический справочник. Ленинград: Химия, 1978. 392 с.
19. Экилик В. В. Теория коррозии и защиты металлов. Ростов-на-Дону, 2004. 67 с.
20. Зенин Г. С., Коган В. Е., Пенкина Н. В. Физическая химия. Ч. 4. Электрохимия. СПб: СЗТУ, 2004. 107 с.
21. Wiersma V. J. Hydrogen generation during the corrosion of carbon steel in oxalic acid // *WCRC-TR*, 2004–00441(U). 21 p.

Rimantas Levinskas, Arūnas Baltušnikas, Irena Lukošytė

DETERMINATION OF PARAMETERS OF ELECTROCHEMICAL SEPARATION OF PEARLITE HEAT RESISTANT STEEL 12X1MF CARBIDE PHASE

Summary

The parameters of carbide phase electrochemical isolation in electrolyte solutions of pearlite heat resistant steel 12X1MF, used in thermal power plant power facilities, are presented. The best electrolyte was chosen and its concentration was specified. Using electrochemical etching of samples and X-ray diffraction research, the qualitative analysis of carbide compounds of the initial and exploited steel 12X1MF was carried out. The surface microstructure of exploited steel and also of steel aged under laboratory conditions was evaluated by the methods of optical and scanning electron microscopy. During exploitation, steel alloy ferrite and pearlite were found to completely decompose, forming specific carbides. Electrochemically separated carbide phase X-ray diffraction analysis is a rapid and informative method for evaluating the conditions of steel exploitation.

Key words: pearlite heat resistant steel, carbide phase, anodic polarization, electrochemical separation, X-ray diffraction analysis

Римантас Левинскас, Арунас Балтушникас, Ирена Лукошюте

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КАРБИДНОЙ ФАЗЫ ЖАРОПРОЧНОЙ ПЕРЛИТНОЙ СТАЛИ 12X1MF

Резюме

В статье представлены параметры электрохимического выделения в растворах электролитов карбидной фазы перлитной жаропрочной стали 12X1MF, используемой в энергетических установках тепловых электростанций, подобран наиболее подходящий электролит и уточнена его концентрация. С использованием электрохимического травления и рентгеноструктурного анализа выполнен качественный анализ карбидных соединений исходных и эксплуатированных образцов стали 12X1MF. Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии оценена микроструктура поверхности эксплуатированной, а также состаренной в лабораторных условиях стали. Установлено, что при эксплуатации стали легированный феррит и перлит полностью распадаются, образуя специальные легированные карбиды. Рентгеноструктурный анализ электрохимически выделенной карбидной фазы является быстрым и информативным методом оценки эксплуатационного состояния стали.

Ключевые слова: перлитная жаропрочная сталь, карбидная фаза, анодная поляризация, электрохимическое выделение, рентгеноструктурный анализ