Karštyje stiprių plienų degradavimo įvertinimas metalų struktūros tyrimo metodais

Arūnas Baltušnikas,

Rimantas Levinskas,

Irena Lukošiūtė,

Albertas Grybėnas,

Rita Kriūkienė

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

1. ĮVADAS

Vienas svarbiausių šiluminių elektrinių saugios eksploatacijos uždavinių – kuo tiksliau įvertinti įrangos degradavimo laipsnį ir nustatyti likusią iki sekančio metalo patikrinimo termino eksploatacijos trukmę [1, 2].

Šiuo metu galiojančios šiluminių elektrinių konstrukcinių elementų plienų eksploatacinės būsenos ir liekamojo ištekliaus nustatymo metodikos daugiausia remiasi mechaniniais bandymais ir metalografine analize. Daugelyje naujausių mokslinių darbų teigiama, kad, vertinant šiluminių elektrinių vamzdynų atskirų elementų eksploatacinį patikimumą, negalima remtis vien mechaninių savybių nustatymu, nors tai reikalinga, bet nepakankama informacija, apibūdinanti darbinę plieno būseną. Būtina atlikti plienų struktūros, kuri keičiasi ilgalaikės eksploatacijos metu veikiant aukštoms temperatūroms ir apkrovoms, išsamius tyrimus [1].

Pradinę karštyje stiprių plačiai naudojamų Lietuvos elektrinėse perlitinių plienų (pavyzdžiui, 12X1MΦ) struktūrą sudaro feritas, perlitas ir smulkūs karbidai. Legiruojantys elementai (Mo, Cr, V), ištirpę ferite, sustiprina atominius ryšius kristalinėje gardelėje ir trukdo rekristalizaciniams procesams [3], smulkūs karbidai stabdo dislokacijų poslinkius ir dėl to padidėja metalo stiprumas karštyje [4]. Dirbant šiluminių elektrinių įrangai, pliene vyksta legiruojančių elementų difuzija, karbidų susidarymas, koaguliacija, kitokios cheminės sudėties karbidų formavimasis ir kristalinių gardelių parametrų kaita. Dėl šių priežasčių pakinta mechaninės plieno savybės. Legiruojančių elementų kiekis (nuo jų priklauso ir kristalinės gardelės parametrai) karbiduose yra vienas iš plieno ribinio būvio kriterijų [5,6].

Straipsnyje aptariamas karštyje stiprių plienų degradavimo įvertinimas naudojant metalų struktūros tyrimo metodus. Plienų savybių pokyčiai yra susiję su eksploatacijos metu vykstančiais procesais, kai legiruojantys elementai difunduoja iš kietojo tirpalo į jo grūdelių ribas, sudaro specialiuosius legiruotuosius karbidus, dėl kurių pakinta plieno struktūra ir savybės. Šiems pokyčiams stebėti yra taikomi įvairūs metalų instrumentinės analizės metodai, kurių populiariausi ir apžvelgiami šiame darbe. Palyginti mikroskopinių, spektrinių ir difrakcinių tyrimo metodų pranašumai ir trūkumai, vertinant šiluminių elektrinių įrangos susidėvėjimo laipsnį ir likusią eksploatavimo trukmę. Pažymėta rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės svarba nustatant plienų kristalinės struktūros pokyčius.

Raktažodžiai: karštyje stiprūs plienai, legiruojantys elementai, savybių degradavimas, struktūros tyrimo metodai

> Eksploatuojamo plieno savybės priklauso nuo daugelio žalingų veiksnių – oksidacija, korozija, termomechaninės apkrovos, bet svarbiausias iš jų yra valkšnumo procesas, kurio metu metale palaipsniui atsiranda plastinės deformacijos, peraugančios į tarpgrūdinį porėtumą, porų jungimąsi ir įtrūkių susidarymą. Buvo įrodyta, kad įvairūs plieną legiruojantys elementai ir jų tam tikras tarpusavio santykis gali žymiai padidinti valkšnumo stiprumą [7]. Pastaruoju metu atsirandantys nauji mikrostruktūros apibūdinimo metodai, derinant juos su termodinaminiu ir kinetiniu modeliavimu, sudaro galimybę geriau suprasti karštyje stiprių plienų sustiprinimo mechanizmus ir ilgalaikį mikrostruktūros stabilumą [8].

> Siekdami parodyti medžiagos struktūros svarbą vertinant metalo eksploatacinę būklę, šiame darbe apžvelgsime kai kuriuos pasaulyje plačiau taikomus karštyje stiprių plienų struktūros tyrimo metodus.

2. METALŲ STRUKTŪROS TYRIMO METODŲ APŽVALGA

2.1. Mikroskopinė analizė

Optiniu mikroskopu (LOM) stebima nuo specialiai paruošto bandinio (mikrošlifo) paviršiaus atsispindėjusi šviesa ir skiriami iki 0,2 µm dydžio objektai. Optinės mikroskopijos metodu prieš eksploatacijos pradžią tiriama karštyje stiprių plienų terminio apdirbimo – grūdinimo, normalizavimo bei atleidimo kokybė, stebima, kaip kinta liekamasis austenitas ir ar susidaro feritas ir perlitas. Eksploatuojant plienus dėl juose vykstančių difuzinių procesų atsiranda mikrostruktūros pokyčiai – perlitas ima irti, tirpsta cementitas, pakinta karbidų cheminė sudėtis,



Didinimas 500×



1 pav. Plieno 15X1M1Φ, eksploatuoto 1,7 · 10⁵ val. 545 °C temperatūroje ir esant 25 MPa slėgiui, mikrostruktūra

2 pav. Plieno 15X1M1Φ, eksploatuoto 1,7 · 10⁵ val. 545 °C temperatūroje ir esant 25 MPa slėgiui, SEM nuotraukos. Karbidinės fazės išsidėstymas



3 pav. Plieno 15X1M1Φ, eksploatuoto 1,5 · 10⁵ val. 545 °C temperatūroje ir esant 14 MPa slėgiui, TEM nuotraukos

smulkiagrūdžiai karbidai jungiasi į didesnius, koaguliuoja ir sferoidizuojasi bei išsidėsto metalo grūdelių ribose, pradeda formuotis karbidų grandinėlės (1 pav., 1 ir 2 nuotraukos). Kartu su šiais pokyčiais įvertinamas ir valkšnumo porų išsivystymo lygis bei pagal standartinę skalę išmatuojamas kietojo tirpalo grūdo dydis. Taip pat nustatomos suvirintųjų sujungimų pažeidžiamiausios vietos bei metalo siūlės, terminio poveikio ir perkaitimo zonų struktūra [9, 10].

Elektroniniai mikroskopai daug kartų (iki 10⁶) padidintam objektų atvaizdui stebėti vietoj šviesos naudoja elektriniame lauke vakuume judančius pagreitintų elektronų pluoštus. Karštyje stipriems plienams tirti dažniausiai naudojami skenuojantis elektroninis (SEM) ir peršviečiantis elektroninis (TEM) mikroskopai.

Skenuojantis elektroninis mikroskopas labai padidintus tiriamo objekto atvaizdus kuria elektronų pluošteliais ir išskiria iki 2–5 nm dydžio elementus. Tiriant karštyje stiprių plienų mikrostruktūrą skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodu, gaunami išsamūs duomenys apie karbidų dalelių dydį ir išsidėstymą dažniausiai feritinių, austenitinių grūdelių, taip pat martensito plokštelių ribose. Šiuo metodu galima nustatyti karbidinių dalelių dydį, jų pasiskirstymą ir kiekį. Pastaraisiais metais, padidinus skenuojančio elektroninio mikroskopo skiriamąją gebą, jau galima aptikti mažesnes nei 100 nm dydžio daleles [11–13]. Tačiau dažniausiai metalų struktūrai tirti SEM naudojamas nedidelis, 2000×–5000×, didinimas, nes tokiu atveju geriausiai matyti visi plieno struktūriniai elementai. Neeksploatuoto mažai legiruoto Cr–Mo–V plieno bandiniuose, tiriant juos SEM, stebima būdingoji feritinė-perlitinė struktūra su labai mažais, homogeniškai išsidėsčiusiais karbidų grūdeliais ferite ir jo grūdelių ribose. Valkšnumo sąlygomis 10000 val. eksploatuoto karštyje stipraus plieno struktūroje esant 5000× didinimui nustatoma karbidų koaguliacija ir grūdelių augimas perlitinėse srityse. Kartu galima matyti, kaip karbidai aplink ferito grūdelius sudaro žymiai didesnių, nei kietojo tirpalo viduje, matmenų grandinėles.

Naudojant SEM feritiniuose plienuose nustatyti šeši pagrindiniai karbidų sferoidizacijos lygiai bei įvertintas plieno mikrostruktūros ir jo eksploatacinės temperatūros ryšys. Ilgą laiką eksploatuotose šiluminių elektrinių vamzdynų ir katilų pitinginės korozijos paliestose plieno srityse aptikti koroziją sukeliantys elementai, t. y. K, Ca, Si, S ir Cl [14]. Ištirta karštyje stipraus mažai legiruoto perlitinio 15X1M1Φ plieno, eksploatuoto 1,7 · 10⁵ val. 545 °C temperatūroje ir 25 MPa slėgyje, mikrostruktūra. Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu ferito grūdeliuose matyti didelis kiekis mažų adatinės ir didesnių –apvalios formos karbidinės fazės darinių. Kita karbidinės fazės dalis yra išsidėsčiusi grūdelių ribose, vietomis sudarydama karbidų grandinėles (2 pav., 1 ir 2 nuotraukos). Pavieniai dideli karbidai aptinkami grūdelių viduje, bet ferito matrica vis dar sustiprinta tolygiai išsidėsčiusiais smulkiais karbidais, kurie varžo plastinę deformaciją ir trukdo judėti dislokacijoms. Naudojant SEM galima aptikti pirmuosius plieno irimo židinius, kurių dydis siekia kelis mikronus, mikroplyšius bei valkšnumo poras grūdelių ribose.

Peršviečiančiajame elektroniniame mikroskope elektronų pluoštelis skrieja kiaurai per ypač ploną tiriamosios medžiagos sluoksnį, kuriame jo absorbavimas priklauso nuo medžiagos cheminės sudėties ir tam tikro medžiagos storio. Mikroskopo skiriamoji geba priklauso nuo jo konstrukcijos ir siekia 0,15–0,50 nm, todėl galima matyti kelių angstremų eilės dydžio objektus. Tiriami ~0,5 µm storio ir <3 mm dydžio bandiniai, užšaldyti ir užfiksuoti polimere, dažnai padengti aukso ar kito sunkiojo metalo dalelėmis, kurios gerai sklaido elektronus.

TEM galima matyti plienų atskirų porų ir grūdelių formą, dydį bei pasiskirstymo pobūdį, taip pat tirti mikrostruktūros degradacijos pradžią, vystymąsi (3 pav., 1 ir 2 nuotraukos) ir pabaigą [15]. Naudojant TEM, pavyzdžiui, stebimas karbidų tirpimas pirminio austenito grūdelių ribose aukštoje temperatūroje suvirinant plieną ir beinito grūdelių, turinčių didelį kiekį anglies, susidarymas. Vėliau, eksploatacijos metu, fiksuojamas karbidų išsiskyrimas ir stambių karbidų susidarymas beinito grūdeliuose, o po to ir valkšnumo porų formavimasis grūdelių ribose, porų susiliejimas ir grūdelių atsiskyrimas, galiausiai zigzago pavidalo mikroplyšių susidarymas [16].

Taip pat TEM gana dažnai taikomas Laveso fazių (Fe, $Cr)_2$ (Mo, W) išsiskyrimui ir susidarymui tirti. Šios fazės yra labai svarbios eksploatuojamų karštyje stiprių plienų sustiprinimui, kai legiruojantys elementai pradeda difunduoti iš kietojo tirpalo į grūdelių ribas [13, 17, 18].

2.2. Spektrinės analizės metodai

Apžvelgsime keletą dažniausiai taikomų karštyje stiprių plienų spektrinės analizės metodų, t. y. Ožė spektroskopiją (AES), rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopiją (XPS arba ESCA) ir energinės dispersijos rentgeno spektrometriją (EDX arba EDS). Ožė spektroskopija - elektroninė spektroskopija, tirianti sužadintų atomų energijos lygmenis, kuri pagal atomų žadinimo būdą skirstoma į elektroninę, fotoelektroninę ir joninę. Pirmuoju atveju sužadinama elektronų pluošteliu, antruoju – fotonais (paprastai UV srities) ir trečiuoju - jonų pluošteliu. Ožė elektronai teikia informaciją apie tiriamų medžiagų paviršių, cheminės sudėties skirtumus ir elementų pasiskirstymą paviršiuje, o signalas gaunamas iš 0,1–2 nm storio bandinio sluoksnio. Šiuo metodu galima nustatyti labai mažus, iki 0,1-1,0 at. %, elementų kiekius ir tirti specialiai neapdorotus bei pakankamai grubius paviršius. Ožė spektroskopija įvertinama legiruojančių elementų difuzijos į plieno kietojo tirpalo grūdelių ribas kinetika. Analizuojant plieno X20CrMoV12-1, sendinto 800 °C temperatūroje, karbidų cheminę sudėtį, nustatyta fazinė karbidų išsiskyrimo

seka $M_3C \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_7C_3$, o šių junginių elementinės sudėties nevienodumas parodė, jog susidarę karbidai dar nėra termodinaminėje pusiausvyroje [19]. Tiriant X20CrMoV12-1 plieno tarpgrūdinės srities elementinę sudėtį, nustatyta eksploatacijos metu atsirandanti plieno trapumo priežastis, t. y. fosforo išsiskyrimas į austenito grūdelių ribas [20].

Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija (XPS arba ESCA) – spektroskopijos metodas, kai bandinys apšviečiamas monochromatiniais rentgeno spinduliais, sukeliančiais elektronų emisiją iš ~3 nm storio paviršinio bandinio sluoksnio. Šiuo metodu galima nustatyti elementinę medžiagos sudėtį ir cheminius ryšius.

Legiruotieji plienai plačiai naudojami šiluminių elektrinių konstrukciniuose elementuose, vamzdynuose, garotiekiuose ir kt. Legiravimas chromu, molibdenu, nikeliu ir kt. apsaugo tokius plienus nuo korozijos ir kitų žalingų aplinkos veiksnių. Eksploatacijos metu vyksta legiruojančių elementų difuzija iš kietojo tirpalo į tarpgrūdines sritis, elementų koncentracija pasiekia kritinę ribą ir plienas tampa jautrus tarpgrūdinei korozijai. Taikant AES ir XPS metodus, galima nustatyti karštyje stipriuose legiruotuosiuose plienuose susidarančių karbidų charakteristikas ir karbidų įtaką plieno savybėms. Karbidų struktūra ir kiekybinė elementinė sudėtis įvertinama Ožė spektroskopija, o rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija nustatomos tarp elementų susidarančios cheminės jungtys. Apibendrinus rezultatus gaunama, kad, eksploatuojant geležies-chromo plienus, jų paviršiuje susidaro $M_{23}C_6$ ir M_7C_3 (M – metalas), prisotinti chromu junginiai. Taigi legiruojančio elemento koncentracija kietajame tirpale sumažėja, ir plienas tampa neatsparus korozijai. XPS metodu tiriami ne tik plienuose susidarantys karbidai, geležies ir chromo santykis juose, bet ir plienų oksidacijos produktai, t. y. chromo ir geležies oksidų santykis, bei įvairių elementų oksidacijos laipsnis [21].

Energinės dispersijos rentgeno spektrometrijos (EDX arba EDS) metodu atliekama bandinių elementinė analizė, įvertinama plienų struktūra ir savybės. Metodas pagrįstas pirminių elektronų sąveika su tiriamos medžiagos atomų elektronais. Spektrometras gali būti įtaisytas skenuojančiame (SEM) ir peršviečiančiajame elektroniniuose (TEM) mikroskopuose, o tada galima analizuoti cheminius elementus, jų pasiskirstymą bandinyje ir aptikti daugelio elementų iki 100–200 ppm koncentraciją.

EDX metodu tirta karštyje stiprių 12CrMoVNb plienų $M_{23}C_6$ karbidų cheminė sudėtis ir nustatyta, kad apie 70 at. % metalo elementų šiame karbide sudaro chromas (Cr). $M_{23}C_6$ karbido prisotinimas Cr ir Mo įrodo, kad matrica netenka legiruojančių elementų ir dėl šios priežasties kietasis tirpalas susilpnėja [22].

EDX metodu įvertinta karbidų, susidarančių 15 metų eksploatuotame 5Cr–0.5Mo pliene, elementinė sudėtis. Valkšnumo sąlygomis pliene aplink kietojo tirpalo grūdelius susidaro dideli chromu (Cr) prisotinti karbidų dariniai, o grūdelių pakraščiuose vyrauja molibdeno (Mo) turtingi karbidai. Šie junginiai yra trapūs ir, eksploatuojant plieną, atsiranda mikroporų, o vėliau susidaro ir plyšių [23].

Karštyje stipriuose feritiniuose daug chromo turinčiuose plienuose, eksploatuojamuose aukštose temperatūrose ir esant dideliam slėgiui, kinta mikrostruktūra, taigi ir plienų mechaninės savybės. Didelę įtaką plienų stipruminėms savybėms ir valkšnumui turi legiruojančių elementų, ypač vanadžio (V) ir niobio (Nb), karbidų susidarymo mechanizmas, karbidų elementinė sudėtis (nustatoma EDX metodu), struktūra, dalelių dydis ir pasiskirstymas kietajame tirpale. Žinoma, kad tiek vanadžio, tiek niobio smulkiadispersiniai karbidai ir / arba nitridai [MX(V(C, N) ir / arba Nb(C, N)] pasižymi plienus sustiprinančiu efektu [24].

2.3. Difrakciniai tyrimo metodai

Difrakciniai tyrimo metodai skirstomi į elektronų, rentgeno spinduliuotės (XRD) ir neutronų difrakciją. Elektronų difrakcijos metodu galima tirti labai plonus (10⁻⁵–10⁻⁷ cm) sluoksnius. Metodas pagrįstas greitųjų elektronų dvejopa prigimtimi, t. y. jiems būdingos ir dalelių, ir bangų savybės, todėl elektronai tiriamos medžiagos paviršiuje arba labai ploname sluoksnyje gali interferuoti ir difraguoti. Elektronų difrakcijos įrenginiai dažniausiai būna įtaisyti skenuojančiame ir peršviečiančiajame mikroskopuose ir todėl atitinkamai jais gaunama arba atspindėtų elektronų (EBSD), arba kiaurai praėjusių ir išsklaidytų elektronų difrakcija. Jei elektronai difraguoja polikristalinėje medžiagoje, tai ekrane / fotoplokštelėje formuojamas difrakcinis, sudarytas iš koncentriškų apskritimų, vaizdas. Kai elektronai difraguoja monokristale, tai gaunamas difrakcinis vaizdas, sudarytas iš simetriškai išsidėsčiusių taškų arba dėmių.

Iš difrakcinio vaizdo galima nustatyti išsiskyrusių karbidų ir Laveso fazių kristalų struktūrą bei kristalografinių plokštumų orientaciją kietojo tirpalo atžvilgiu, t. y. ferito / cementito (ferito / karbidų) ir martensito / cementito (martensito / karbidų) orientacijos sąryšį. Tai svarbu tiriant martensito irimo ar austenito susidarymo mechanizmus ir karbidų išsiskyrimo kinetiką [25].

Atspindėtų elektronų difrakcija labai naudinga kiekybiškai tiriant martensito – termodinamiškai nestabilios fazės – mikrostruktūrą, siekiant įvertinti ilgalaikio terminio poveikio įtaką jos atsistatymui. Tam tikslui EBSD buvo naudojama kiekybiškai nustatyti suminį grūdelių ribų ilgį numatytoje ploto dalyje nubraižant inversinius polinių figūrų žemėlapius [26].

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (XRD) metodu tiriami karbidų tirpimo ir susidarymo procesai, vykstantys eksploatuojamuose boilerių ir turbinų plienuose [27]. Tyrimams naudojamos karbidų nuosėdos, susidarančios elektrochemiškai ėsdinant plieną druskos rūgšties vandeniniame tirpale. Karbidai identifikuojami taikant rentgeno struktūrinės kokybinės analizės metodiką ir duomenų bazių standartus bei atsižvelgiant į kristalografinius susidariusių junginių požymius. Paprastai karštyje stiprių plienų karbidų difrakcinių maksimumų padėtys nesutampa su duomenų bazėse esančių standartų difrakciniais maksimumais dėl to, kad karbidų cheminė sudėtis yra kintanti ir nestechiometrinė bei neatitinka duomenų bazėse esančių standartų sudėties. Pavyzdžiui, kubinis $M_{23}C_6$ karbidas, kuris yra pagrindinis junginys visuose karštyje stipriuose plienuose, lyginant su duomenų bazių standartais labai dažnai identifikuojamas kaip $Mn_{23}C_6$ arba $Cr_{23}C_6$, tačiau iš tikrųjų tai yra Fe ir daugelio kitų legiruojančių elementų (Cr, Mo, Mn) nestechiometrinis karbidas.

Dažnai pasitaiko, kad kubinio karbido MC (čia M–V ir kiti legiruojantys elementai bei Fe) difrakciniai maksimumai labai išplitę, o tai rodo, kad jo dalelės (kristalitai) yra labai mažos ir jų cheminė sudėtis (vyrauja V) pakankamai sudėtinga.

Termiškai apdirbant bei eksploatuojant karštyje stiprius plienus, juose gali susidaryti daugiausia šie karbidai: Fe₃C, MC, M_2C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ ir M_6C (čia M – Fe ir legiruojantys elementai). Eksploatuojant šiuos plienus, termodinamiškai nestabilūs karbidai tirpsta ir susidaro stabilesni karbidai (4 pav.). Mažai legiruotame ir mažai anglies turinčiame pradiniame pliene beveik visą karbidinės fazės dalį sudaro heksagoninis karbidas – cementitas Fe₃C, o kitų karbidų aptinkami tik pėdsakai.

Plieno eksploatacijos metu cementito kiekis nuolat mažėja, bet didėja kubinių karbidų M7C3 ir M23C6 koncentracija (difrakcinių maksimumų intensyvumas didėja), o karbido MC kiekis kurį laiką beveik nesikeičia. Tokiu metodu tiriant plienus galima sudaryti įvairių karbidų kiekio priklausomybes nuo eksploatacijos laiko ir jas panaudoti kitų objektų plienų eksploatacinei būsenai įvertinti [28]. Tačiau dėl šiluminių elektrinių eksploatacijos ypatybių bei netolygaus ir nevienodo temperatūros režimo temperatūros poveikio parametrai nėra tiksliai žinomi, todėl tokios priklausomybės gali būti labai netikslios. Siekiant išvengti šio trūkumo, buvo pasiūlyta sudaryti karbidų struktūrinių transformacijų priklausomybes nuo temperatūros ir laiko, sendinant plieną laboratorinėmis sąlygomis aukštesnėse nei eksploatacinė temperatūrose [6]. Tai suteikia galimybę, taikant įvairius matematinius modelius, ekstrapoliuoti nustatytuosius karbidų struktūros parametrų pokyčius į darbinę temperatūrą,



4 pav. Plieno 15X1M1⊕, eksploatuoto 1,7 · 10⁵ val. 545 °C temperatūroje ir esant 25 MPa slėgiui, elektrochemiškai atskirtų karbidų rentgeno spinduliuotės difrakcinė kreivė

taip įvertinant realią temperatūros poveikio įtaką metalui, bei prognozuoti likusią plieno eksploatacijos trukmę.

Skirtingos cheminės sudėties plienuose susidarančių karbidų junginių seka, jų kiekis bei struktūrinių parametrų pokyčiai gali žymiai skirtis. Todėl būtina kiekvienam plienui nustatyti minėtus karbidų transformacijų dėsningumus aukštesnėse, nei darbinė, temperatūrose ir panaudoti tinkamą matematinį prognozavimo modelį.

Be šių anksčiau aprašytų pagrindinių praktinių medžiagų analizės metodų, karštyje stiprių plienų struktūros tyrimams dar gali būti taikomi metodai, pagrįsti medžiagų fizikinių savybių nustatymu. Pavyzdžiui, matuojami: elektrinis laidis, magnetinė koercityvinė (sulaikomoji) jėga arba magnetinė histerezė [29], ultragarso išilginių bangų sklidimo greitis (eksploatuojamo garotiekio vamzdžių sienelių ir vidinio oksidinio sluoksnio storiui bei defektams nustatyti) [30], rentgeno spinduliuotės skvarba (defektams, poroms atrasti). Kartais taikomi sunkiau prieinami, brangūs ir specifiniai metodai - tai neutronų difrakcija (metodas ypač jautrus lengviesiems elementams, vandeniliui, taip pat liekamiesiems įtempiams nustatyti) [31], sinchrotroniniai elektromagnetinės spinduliuotės šaltiniai (labai galingi, smarkiai sufokusuojantys monochromatinę spinduliuotę) [32], antrinių jonų masės spektrometrija (SIMS) (identifikuoja visus cheminius elementus) [33], atominės jėgos mikroskopija (AFM) [34], skenuojanti tunelinė mikroskopija (STM) (atominė skiriamoji geba) [35], magnetinio branduolių rezonanso spektroskopija (MBR), branduolių gama-rezonansinė (Mesbauerio) spektroskopija (karbidų transformacijoms tirti) [36].

3. IŠVADOS

Vertinant šiluminių elektrinių įrangos likusią darbo trukmę, nepakanka nustatyti vien mechanines plienų savybes, bet būtina ištirti ir struktūros pokyčius, atsirandančius ilgalaikės eksploatacijos metu. Tam dažniausiai taikomi mikroskopiniai, spektriniai ir difrakciniai tyrimo metodai, kuriems būdingi tam tikri pranašumai ir trūkumai. Optiniu ir skenuojančiu elektroniniu mikroskopais galima nustatyti susidarančių karbidinių junginių dydį, išsidėstymą, bet neįvertinama elementinė sudėtis. TEM aptinkami labai smulkūs, iki 0,15-0,50 nm struktūros pokyčiai. Spektrinė analizė (AES ir EDX) teikia informaciją apie junginių elementinę sudėtį, chemines jungtis, atskirų elementų išsidėstymą paviršiuje, oksidacijos laipsnį. Difrakciniais metodais nustatoma junginių kristalinė struktūra bei kristalografinių plokštumų orientacija. Taigi šie metodai apima skirtingus struktūrinius elementus, todėl vienas kitą papildo ir sudaro galimybę išsamiai ištirti šiluminėse elektrinėse naudojamus plienus.

> Gauta 2009 01 05 Priimta 2009 02 17

Literatūra

 Клевцов И. А., Дедов А. В., Боголюбова Е. А., Бояринова Т. П. Прямое измерение механических свойств металла энергетического оборудования // Теплоэнергетика. 2008. № 5. С. 65–68.

- Rudzinskas V., Valiulis A. V., Černašėjus O., Višniakov N. Dynamics of properties and structure changes of pearlite steel during long-lived operation // Materials Science. 2003. Vol. 9. No. 2. P. 164–168.
- Антикайн П. А., Должанский П. Р., Рябова Л. И. Опыт длительной эксплуатации паропроводов из стали 12Х1МФ при 560–570 °С // Теплоэнергетика. 1976. № 8. С. 74–78.
- Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение. Москва: Машиностроение, 1990. 528 с.
- Thomson R. C. Carbide Composition Changes in Power Plant Steels as a Method of Remanent Creep Life Prediction. Doctor Thesis. Cambridge, England, 1992.
- Baltušnikas A., Levinskas R., Lukošiūtė I. Analysis of heat resistant steel state by changes of lattices parameters of carbides phases // Materials Science. 2008. Vol. 14. No. 3. P. 210–214.
- Masuyama F. History of power plants and progress in heat resistant steels // ISIJ International. 2001. Vol. 41. No. 6. P. 612–625.
- Hald J. Microstructure and long-term creep properties 9–12 % Cr steels // International Journal of Pressure Vessels and Piping. 2008. Vol. 85. P. 30–37.
- Dobrzanski J. Internal damage processes in low alloy chromium-molybdenum steels during high-temperature creep service // Journal of Materials Processing Technology. 2004. Vol. 157 / 158. P. 297–303.
- Dasa C. R., Albert S. K., Bhaduri A. K., Srinivasan G., Murty B. S. Effect of prior microstructure on microstructure and mechanical properties of modified 9Cr–1Mo steel weld joints // Materials Science and Engineering. 2008. A 477. P. 185–192.
- Hald J., Korcakova L. Precipitate stability in creep resistant ferritic steels–experimental investigations and modelling // ISIJ International. 2003. Vol. 43. No. 3. P. 420–427.
- Zielinski A., Dobrzanski J., Krzton H. Structural changes in low alloy cast steel Cr–Mo–V after long time creep service // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2007. Vol. 25. No. 1. P. 33–36.
- Bose S. C., Kulvir Singh, Raya A. K., Ghosha R. N. Effect of thermal ageing on mechanical properties and microstructures of a standard G-X 12 CrMoVWNbN 1011 grade of cast steel for turbine casing // Materials Science and Engineering. 2008. A 476. P. 257–266.
- Satyabrata Chaudhuri. Some aspects of metallurgical assessment of boiler tubes–Basic principles and case studies // Materials Science and Engineering. 2006. A 432. P. 90–99.
- Stan T. Mandziej. Application of accelerated creep test to evaluation of lifetime for high temperature plants // COST 538 meeting, Krakow, May 10–11, 2007.
- Tezuka H., Sakurai T. A trigger of Type IV damage and a new heat treatment procedure to suppress it. Microstructural investigations of long-term ex-service Cr–Mo steel pipe elbows // International Journal of Pressure Vessels and Piping. 2005. Vol. 82. P. 165–174.
- Vyrostkova A., Homolova V., Pecha J., Svoboda M. Phase evolution in P92 and E911 weld metals during ageing // Materials Science and Engineering. 2008. A 480. P. 289–298.

- Korcakova L., Hald J., Marcel A., Somer J. Quantification of Laves phase particle size in 9CrW steel // Materials Characterization. 2001. Vol. 47. P. 111–117.
- Skobir D. A., Jenko M., Mandrino D. The characterization of various chromium carbide compounds in X20CrMoV121 steel // Surface and Interface Analysis. 2004. Vol. 36. P. 941–944. Published online in Wiley InterScience (www. interscience. wiley.com).
- Zheng-Fei Hu, Zhen-Guo Yang. An investigation of the embrittlement in X20CrMoV12.1 power plant steel after long-term service exposure at elevated temperature // Materials Science and Engineering. 2004. A 383. P. 224–228.
- Detroye M., Reniers F., Buess-Herman C., Vereecken J. AES–XPS study of chromium carbides and chromium iron carbides // Applied Surface Science. 1999. Vol. 144 / 145. P. 78–82.
- Vodarek V., Strang A. Minor-phase composition changes in 12CrMoVNb steels during long-term exposure // Materials Chemistry and Physics. 2003. Vol. 81. P. 480–482.
- Mohapatra J. N., Ray A. K., Swaminathan J., Mitra A. Creep behaviour study of virgin and service exposed 5Cr– 0.5Mo steel using magnetic Barkhausen emissions technique // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2008. Vol. 320. P. 2284–2290.
- Takashi Onizawa, Takashi Wakai, Masanori Andob, Kazumi Aoto. Effect of V and Nb on precipitation behavior and mechanical properties of high Cr steel // Nuclear Engineering and Design. 2008. Vol. 238. P. 408–416.
- Shtansky D. Decomposition of martensite by discontinuous-like precipitation reaction in an Fe-17Cr-0.5C alloy // Acta Materialia. 2000. Vol. 48. Issue 4. P. 969–983.
- Sanchez-Hanton J. J., Thomson R. C. Characterization of isothermally aged Grade 91 (9Cr-1Mo-Nb-V) steel by electron backscatter diffraction // Materials Science and Engineering. 2007. A 479 P. 460–461.
- 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. Vol. 47. P. 17–26.
- Baltušnikas A., Levinskas R., Lukošiūtė I. Kinetics of carbide formation during ageing of pearlitic 12X1MΦ Steel // Materials Science. 2007. Vol. 10. No. 13. P. 286–292.
- Gandy D. The Grade 22 Low Alloy Steel Handbook.
 2-1/4Cr-1Mo, 10CrMo9 10, 622, STPA24 // Technical Report. Electric Power Research Institute, California, USA.
 2005. 101 p. (www.epri.com.).
- Li J., Gao J., Wang Q., Xiao X., Wang J. Analysis of AFM for precipitate from heat resistance steel (http://www.metal. citic.com/iwcm/UserFiles/img/cd/2005-HSLA-NB/HSLA-041.pdf).
- Francis J. A., Bhadeshia H. K. D. H., Withers P. J. Welding residual stresses in ferritic power plant steels // Materials Science and Technology. 2007. Vol. 23. No. 9. P. 1009–1020.
- 32. Dai H., Francis J. A., Stone H. J., Bhadeshia H. K. D. H., Withers P. J. Characterizing phase transformations and their effects on ferritic weld residual stresses with X-rays and neutrons // Metallurgical and Materials Transactions. 2008. Vol. 39A. P. 3070–3078.

- McPhail D. S. Applications of secondary ion mass spectrometry (SIMS) in materials science // Journal of Materials Science. 2006. Vol. 41. P. 873–903.
- Artamonov V. V., Artamonov V. P. Nondestructive examination of metal microstructure in thermal power generating facilities // Russian Journal of Nondestructive Testing. 2002. Vol. 38. No. 2. P. 105–112.
- Brezenitsky M., Moreh R., Dayan D., Kimmel G. Comparative study of steel alloys using STM and XRD // Journal of Alloys and Compounds. 1999. Vol. 290. Iss. 1–2. P. 257–261.
- Carpene E., Schaaf P., Ariely S., Schnek R. Long-term Changes in a heat exchanger steel // Hyperfine Interactions. 2002. Vol. 139 / 140. P. 495–499.

Arūnas Baltušnikas, Rimantas Levinskas, Irena Lukošiūtė, Albertas Grybėnas, Rita Kriūkienė

EVALUATION OF DEGRADATION OF HEAT-RESISTANT STEELS BY METHODS OF METAL STRUCTURE ANALYSIS

Summary

The assessment of heat-resistant steel degradation by methods of metal structure investigation is discussed. Changes of steel properties are related with processes taking place during exploitation. The structure and properties of steel undergo changes due to diffusion of alloying elements from the solid solution into grain boundaries with the formation of special alloying carbides. Different metal structure analysis methods are used to study these changes, and most popular of them are discussed. The advantages and disadvantages of microscopic, spectral and diffraction analysis methods are compared when the degradation of a power plant equipment and the remaining life are assessed. The significance of XRD analysis in the determination of crystal structure changes is emphasized.

Key words: heat-resistant steels, alloying elements, degradation of properties, methods of structure investigation

Арунас Балтушникас, Римантас Левинскас, Ирена Лукошюте, Альбертас Грибенас, Рита Крюкене

ОЦЕНКА ДЕГРАДАЦИИ ЖАРОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ МЕТОДАМИ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ

Резюме

Обсуждается оценка деградации жаропрочных сталей методами исследования структуры металлов. Изменения свойств металлов связаны с происходящими при эксплуатации сталей процессами, в результате чего легирующие элементы из твердого раствора диффундируют на границу зерен и образуют специальные легированные карбиды. Таким образом, изменяются структура и свойства стали. Для инструментального анализа металлов применяются различные методы. В настоящей статье обсуждаются самые популярные. Сопоставлены превосходства и недостатки микроскопических, спектральных и дифракционных методов анализа при оценке степени повреждения и эксплуатационной продолжительности оборудования тепловых электростанций. Отмечена важность рентгеноструктурного анализа при определении изменения кристаллической структуры сталей.

Ключевые слова: жаропрочные стали, легирующие элементы, деградация свойств, структурные методы исследования