

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НОВООБРАЗОВАНИЯ ЦЕМЕНТИТА ВБЛИЗИ ТРОЙНОГО СТЫКА ЗЕРЕН В СФЕРОИДИЗИРОВАННОЙ ТЕПЛОУСТОЙЧИВОЙ ПЕРЛИТНОЙ СТАЛИ

ГЕРАСИМОВ В.В.

Казанский кооперативный институт

Исследовался образец теплоустойчивой перлитной стали 12Х1МФ с контрольного участка главного паропровода Казанской ТЭЦ-3 после выработки расчетного ресурса эксплуатации 100000 ч. С применением оптического микроскопа Неофет – 32 и многоцелевого растрового электронного микроскопа EVO – 50, снабженного рентгеновским спектрометром EDS/WDS, идентифицировано новообразованное зерно легированного цементита. Уточнена картина происходящих в нагруженной стали диффузных процессов.

Ключевые слова: сталь 12Х1МФ, сфероидизация, микроструктура, элементный анализ, цементит, идентификация.

Армирующие пластинки цементита в составе зерен перлита существенно повышают механические и эксплуатационные характеристики перлитных сталей. Широко используемая в теплоэнергетике перлитная сталь 12Х1МФ отличается дешевизной, благодаря относительно малым количествам дорогостоящих легирующих элементов ванадия и молибдена, и, вместе с тем, является в достаточной мере жаропрочной, что обеспечивает возможность ее эксплуатации при 550...570 °С до 100000 ч и более.

Ранее было показано [1–3], что при эксплуатации происходит закономерное снижение физико-механических характеристик стали. Указана причина: дробление армирующих цементитных пластинок и их дальнейшая сфероидизация. Ключевое значение при реализации высоких эксплуатационных характеристик стали 12Х1МФ представляет, таким образом, цементит.

Из диаграммы состояния железо-углеродистых сплавов известно, что цементит, как конструкционный компонент, формируется в системе аустенита – твердого раствора углерода в γ -Fe (область AESG) и выкристаллизовывается из пересыщенного твердого раствора в виде вторичных структур $\text{Fe}_3\text{C}_{(2)}$ – по линии ES. Это высокопрочные клееподобные образования, которые прочно скрепляют перлитные зерна в единый конгломерат, тем самым весьма существенно повышают характеристики материала – инструментальных сталей. Неясным остается вопрос: что означает пересыщенный раствор цементита в аустените, как сосуществуют цементит и аустенит? Неизвестен механизм протекания химической реакции между железом и углеродом. Нет экспериментальных данных по константам скорости, порядку реакции, стадиям процесса, энергии активации. Как можно применить для описания процесса уравнение Аррениуса? Эти вопросы требуют более детального изучения. Диаграмма является обобщающим документом, кинетические вопросы остаются вне рассмотрения. Имеются лишь основания полагать, что цементит в виде дискретных образований в аустените существует задолго до приближения к линии ES. Постепенно увеличивается его концентрация вплоть до насыщения. Происходит кристаллизация.

Попробуем, хотя бы, вычислить равновесную температуру процесса. Запишем схему реакции: $3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C} + \Delta H^\circ_{\text{обр}}$.

Правда, в такой записи мы полагаем, что реакция гетерогенная, и считаем, что взаимодействующие компоненты представляют собой структурно-совершенные индивидуальные вещества. В нашем случае реакция гомогенная. Процесс происходит в твердом растворе – аустените. Ионы железа в виде Fe^{+2} и Fe^{+3} дислоцированы по узлам гексагональной базовой решетки железа. А углерод и новообразованные соединения Fe_3C дислоцируются, главным образом, в междоузельном пространстве.

Известно*, что ΔH° обр. $\text{Fe}_3\text{C}=+25$ кдж/моль, т.е. формирование цементита есть процесс эндотермический. Известны* значения энтропии: $S_{298}^0 \text{ Fe}=27,15$; $S_{298}^0 \text{ Fe C} = 5,4$; $S_{298}^0 \text{ Fe}_3\text{C}=108$ дж/моль. К. Покажем, что изменение энтропии составляет величину $\Delta S_{\text{х.р.}}=108-(3 \times 27,15+5,4)= 21,15$ дж/моль $\times$ К. Изменение изобарно-изотермического потенциала, как известно, выражается формулой: $\Delta S_{\text{х}}=\Delta H-T \times \Delta S$. При термодинамическом равновесии $\Delta S=0$. Таким образом, равновесная температура образования цементита составляет

$$T_{\text{равн}}=\Delta H/\Delta S=25000/21,15=1182\text{K}=909^\circ\text{C}.$$

При эквимолекулярном соотношении компонентов установленная температура подпадает по диаграмме состояния на середину линии ES. Это означает, что при $T \geq T_{\text{равн}}$ реакция возможна; при $T \leq T_{\text{равн}}$ реакция, в общем случае, термодинамически запрещена. Но, как следует из диаграммы, при увеличении соотношения Fe:C, т.е. при снижении углерода, фактическая температура формирования цементита существенно уменьшается. При достижении C=0,8% температура достигает эвтектической точки S, т.е. 727°C . Таким образом, мы видим, что конкретные условия реакции весьма существенно влияют на ход реакции. Было предположено, что дальнейшее снижение температуры формирования цементита также возможно, например, в случае, когда углерод будет находиться в активированном, говоря иначе, в атомарном состоянии; а компонент – железо может быть также активированным – насыщенным пограничными дислокациями.

Подобные условия возникают в процессе эксплуатации, т.е. в нагруженной стали. По границам зерен возникают магистральные линии, по которым могут свободно циркулировать не только дислокационные несовершенства, но и углерод, и другие элементы в атомарном состоянии. Особый интерес, как объект исследования, представят, на наш взгляд, тройные стыки зерен. Условия должны быть эксплуатационные: $550\text{--}570^\circ\text{C}$. Было предположено, что более достоверная информация о новообразованиях может быть получена при исследовании отработанной сфероидизированной стали.

Работ в доступной литературе по идентификации новообразований цементита в структуре отработавшей расчетный ресурс стали нами не установлено..

Цель работы: обнаружение местоположения и локальный элементный анализ новообразования зерна цементита перлитной стали 12Х1МФ на образце с контрольного участка главного паропровода Казанской ТЭЦ-3, после выработки им расчетного ресурса эксплуатации 100 000ч.; уточнение картины диффузных процессов в нагруженной стали.

Усредненный химический состав исходной стали 12Х1МФ до эксплуатации, определенный спектральным методом в соответствии с РД 34.10.122-94, приведен в табл. 1.

Из таблицы видно, что экспериментальные данные состава по основным элементам соответствуют требованиям технических условий. Однако по содержанию серы и никеля имеются определенные отклонения. По никелю превышение составляет 20%, по сере – 86%.

*Использовались уточненные значения термодинамических характеристик, главным образом, из Интернета.

Таблица 1

Химический состав изучаемой стали 12Х1МФ, %

Марка стали	Углерод С	Марганец Mn	Кремний Si	Фосфор Р	Сера S	Никель Ni	Хром Cr	Молибден Mo	Ванадий V
12Х1МФ	0,12	0,53	0,27	0,017	0,035	0,30	1,15	0,30	0,25
Требования ТУ 14-3Р-55-2001 к стали 12Х1МФ	0,10-0,15	0,40-0,70	0,17-0,37	≤0,25	≤0,25	≤0,25	0,90-1,20	0,25-0,35	0,15-0,30

В дальнейшем при локальном химическом исследовании состава легированного цементита никель не проявился, т.е. никель в результате диффузных подвижек в состав новообразованного зерна цементита не вошел. Но произошло увеличение концентрации серы, по сравнению со средним значением, более чем в три раза.

Исследование микроструктуры на оптическом уровне проводилась на микроскопе Неофот-32 при 100-, 500-кратных увеличениях. Подготовка шлифов для металлографического анализа проводилась в соответствии с ОСТ 34-70-690-96. Образец металла подвергался травлению 4% раствором азотной кислоты с четырех-пятикратной переполнкой. Последнее травление производилось 2% раствором азотной кислоты.

Для детального исследования поверхности, определения местоположения и элементного состава индивидуального зерна цементита использовали многоцелевой растровый электронный микроскоп EVO-50 с диапазоном увеличений 5 ... 1 000 000, снабженный рентгеновским спектрометром (EDS/WDS). При помощи вторичных и отраженных электронов регистрировалась морфология поверхности изучаемого объекта и фазовый состав. Методом анализа характеристического рентгеновского излучения определялся элементный состав.

На рис.1 показана микроструктура стали на оптическом уровне при соответствующих 100- и 500-кратных увеличениях.

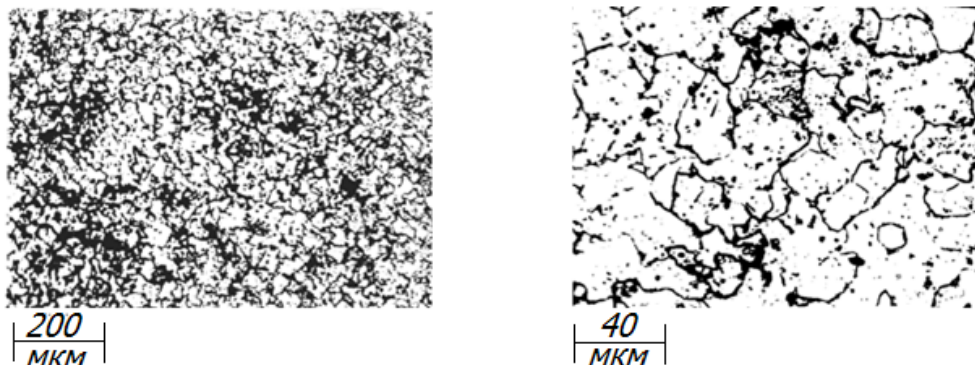


Рис.1. Микроструктура стали 12Х1МФ после 100 тысяч часов эксплуатации

На рис.2 представлены: электронное изображение, сами спектры (№8), данные элементного состава локального новообразования эллипсоидной формы вблизи тройного стыка, на котором фокусировался электронный луч.

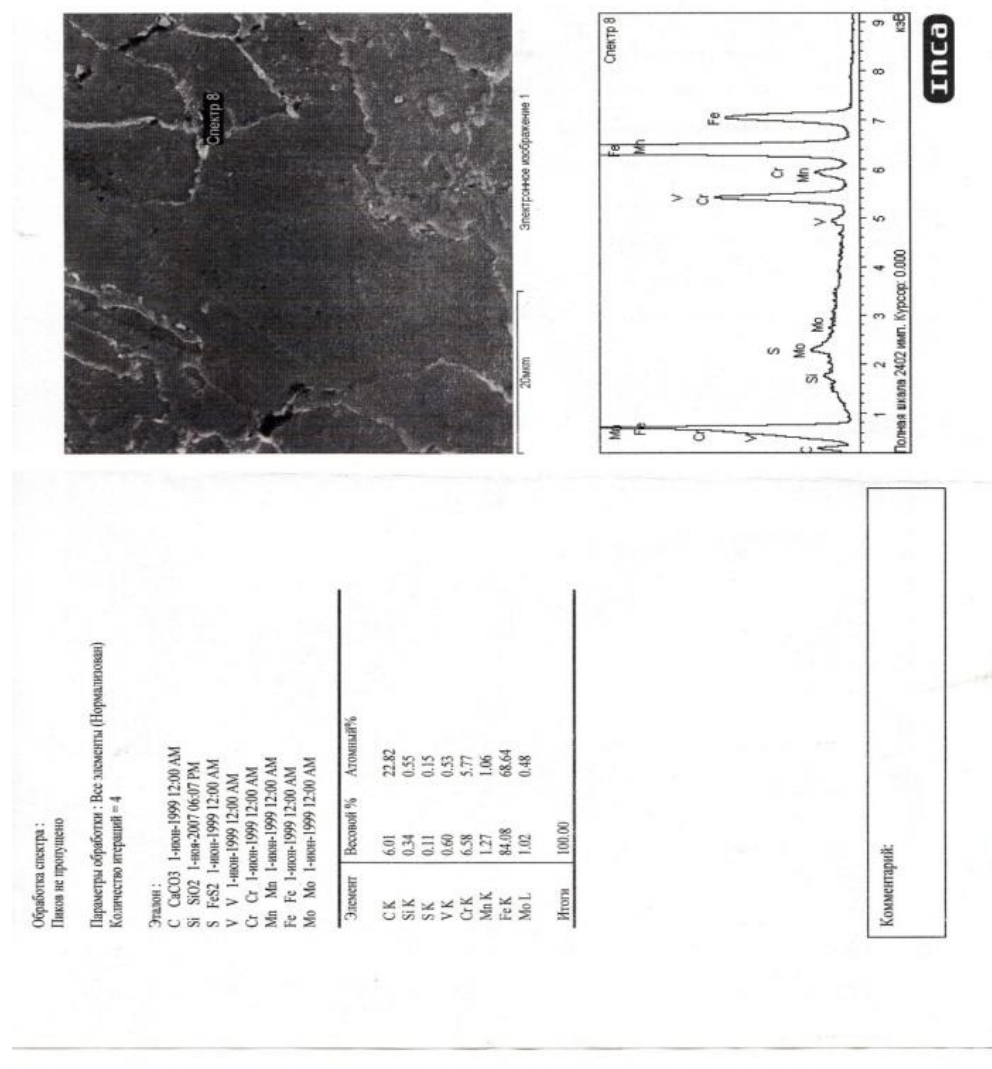


Рис.2. Электронное изображение, спектры (№8) элементный состав зерна вблизи тройного стыка границ в обработанной стали 12X1МФ

Для определения наиболее вероятного местоположения индивидуальных образований цементита рассмотрим процессы, которые протекают в перлитных структурах при длительной эксплуатации и высоких температурах. Перлит и бейнит претерпевают существенные изменения – распад в области высоких температур. При 450...580⁰С армирующие пластинки цементита в зернах перлита дробятся и постепенно приобретают сферическую форму или приближаются к ней. Этот процесс называется, как известно, сфероидизацией.

Сфероидизация [1] значительно увеличивает скорость ползучести стали; на временное сопротивление влияет меньше, снижая его на 10...15%. Относительное сужение и относительное удлинение повышаются. На ударной вязкости сфероидизация

отражается обычно слабо, однако в тех случаях, когда сфероиды образуются преимущественно по границам зерен, ударная вязкость может снижаться.

Контроль сфероидизации металла на производстве является важной аналитической операцией: снимаются реплики, определяется балл сфероидизации по ОСТ 34-70-690-96 (приложение Е), по которому косвенно оценивают степень изношенности металла [4]. Одновременно при сфероидизации происходит объединение мелких карбидов в более крупные. На границах зерен в местах сопряжения решеток появляется большое количество глобулярных карбидов. Там же располагаются в большом количестве дислокации и вакансии. На границы зерен диффундируют из массы металла атомы углерода, атомы легирующих элементов: хрома, молибдена, ванадия; также атомы примесных элементов: кремния, серы, марганца. Углерод диффундирует на границы зерен быстрее благодаря малым размерам атомов – 0,079 нм. Его концентрация в пространстве между зернами, как следует ожидать, будет весьма высокой. Углерод и карбидообразующие легирующие элементы на границах зерен могут реализовать свои валентные «притязания» и химически, соответственно, прореагировать.

В процессе карбидообразования три атома углерода $C^* 2S^1 2P^3$ отдают по одному валентному электрону на дозаполнение, соответственно, трех вакантных орбиталей d-подуровня атома железа $Fe 4S^2 3d^6$, образуются три σ -связи. В формирующейся структуре один электрон – $2s^1$ при атоме углерода остается неспаренным. У каждого из трех атомов железа имеются по две орбитали $4s^2$ и $3d^6$, которые первоначально являются заполненными; одна орбиталь, образующая σ -связь с атомом углерода, в трех оставшихся орбиталях – по одному неспаренному электрону: $3d^1$, $3d^2$, $3d^3$. Всего неспаренных электронов 10. Неспаренные электроны обладают высокой подвижностью, и их связь с положительно заряженными ионами железа является металлической. В целом, подвижностью указанных электронов при наложении разности потенциалов может быть объяснено известное свойство – электропроводность цементита.

Важно было установить, какие именно карбиды образуются. Фоновых атомов железа там более чем достаточно, чтобы произошло формирование локальных кристаллических новообразований – карбидов железа. Границы утолщаются и огрубляются. Характерно, что на рис.1 нет типичных легко узнаваемых перлитных (полосатых) структур, а обнаруживаются резко выраженные формы границ зерен и существенное их утолщение. Внутри зерен отчетливо видны черные точки сфероидизированных карбидов. Таким образом, структура на снимке представлена лишь ферритными и карбидными зернами, перлитные участки полностью распались. Балл сфероидизации по шкале приложения Е ОСТа 34-70-690-96 был определен как имеющий максимальное значение – 6.

Известно, что подвижность вакансий и атомов вдоль границ зерен на порядок выше [5], чем внутри зерен. Перемещаясь вдоль границы, подвижные структуры должны собираться около препятствий – стыков зерен, особенно на тройных стыках, скоплениях дислокаций, карбидных и неметаллических включений. Местами их естественного стока являются границы зерен, расположенные перпендикулярно растягивающим напряжениям. Когда колонии вакансий и диффундирующих атомов на стыке достигают определенного критического размера, при условии их пространственного кристаллографического соответствия, возможно зарождение новообразований субмикроскопических структур – карбидов, имеющих первоначально форму с гранями, соответствующими ромбической решетке цементита, затем их рост и формирование структур, близких к шаровой, которую мы обнаруживаем на рис. 2.

При изучении электронного изображения мы обращали особое внимание на тройные стыки, где имеются все условия формирования индивидуальных карбидов. На снимке (рис. 2) видно, что границы между зернами имеют отличительный белый цвет и толщину ~ 1 мкм.

В правой верхней четверти изображения на тройном стыке обнаруживается характерный участок белого цвета весьма значительных размеров формы типа эллипсоида: большая ось – 5 мкм, малая – 2,5 мкм. Угол между составляющими стыка $\sim 120^\circ$. Было предположено, что именно здесь вероятно формирование карбидов. Электронный луч был сфокусирован на середину этого образования. Выявилась картина: образование – цементит; покажем это.

По данным элементного весового анализа (рис. 2) установлено: 6,01%С, 84,08% Fe. Рассчитаем, какова масса этих элементов на 1 г вещества:

$$\text{C: } 6,01 \times 1 \text{ г} / 100 = 0,0601 \text{ г}; \quad \text{Fe: } 84,08 \times 1 \text{ г} / 100 = 0,8408 \text{ г}.$$

Покажем, сколько г-атомов это составляет:

$$\text{C: } 0,0601 \text{ г} / 12 \text{ г-атом} = 0,00500 \text{ ат.}; \quad \text{Fe: } 0,8408 \text{ г} / 55,85 \text{ г-атом} = 0,01505 \text{ ат.}$$

Соотношение между атомами: $\text{Fe:C} = 0,01505 / 0,00500 = 3,01$, т.е. на один атом углерода приходится $\sim$ три атома железа $\text{Fe:C} = 3:1$; получили формулу соединения Fe_3C .

Погрешности могут возникнуть при округлении значений г-атомов железа и углерода. Прибор выдает, кроме того, конкретные атомные проценты (рис. 2). С учетом этих данных получим более точное соотношение $\text{Fe ат\%} / \text{C ат\%} = 68,64 / 22,82 = 3,00787$. Получили тот же результат, но на порядок точнее. Таким образом, мы получили вполне достоверное заключение о формировании цементита в пограничной области вблизи тройного стыка зерен.

Изобразим новообразованную кристаллическую решетку цементита (рис.3), заимствованную из работы [6].

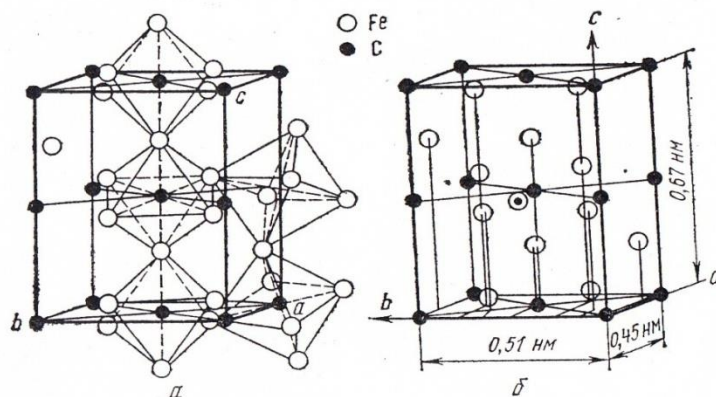


Рис. 3. Решетка цементита (а) и расположение в ней атомов углерода (б)

Решетка цементита – сложная ромбическая, состоит из структурных элементов – октаэдров, оси которых расположены под некоторыми углами одна к другой. В центре каждого октаэдра расположен атом углерода. Атомы углерода образуют ромбическую решетку с осями a , b , и c (рис. 3, б). В октаэдре (рис. 3, а) шесть атомов железа окружают один атом углерода, и каждый атом железа принадлежит двум октаэдрам, что соответствует атомному соотношению $\text{Fe:C} = 3:1$. При малом содержании карбидообразующих элементов: Mn, Cr, Mo, V, как в рассматриваемом случае, вероятно образование твердых растворов замещения. Из соотношения атомных процентов можно сделать заключение, что в узлах решетки вместо железа

оказываются: атомы марганца – 1,54%, хрома – 8,40%, молибдена – 0,69%, ванадия – 0,77%. Но возможен и другой вариант. Остающиеся после выполнения достаточного и необходимого условия для решетки соотношения 3:1 легирующие элементы: хром, марганец, молибден, ванадий, которые не обеспечены атомами углерода для формирования собственных карбидов, могут по реакционной способности аранжироваться в структуре другим образом: Элементы по устойчивости карбидных фаз располагаются в следующем порядке: $Fe \leq Mn \leq Cr \leq Mo \leq V$. У всех этих элементов не заполнен d-подуровень. Число вакансий в орбиталях подуровня возрастает слева направо. Несколько другая ситуация для хрома и марганца, у которых происходит провал электрона на предвнешний s-подуровень с формированием структур типа $4S^1d^5$ и $5S^14d^5$. Но закономерность от этого не изменяется. Вакансии в подуровне реализуются путем формирования σ -связей с атомами углерода по схеме донорно-акцепторного взаимодействия. Есть и другие данные, что в решетке цементита реализуется связь не ковалентного, а, скорее, металлического типа: путем взаимодействия ионной решетки с коллективизированными электронами. Приводятся следующие доказательства: для цементита характерны ферромагнетизм, металлическая проводимость [5–6]. Этот вопрос мы выше затронули. Требуются дальнейшее обсуждение и новые экспериментальные свидетельства. Имеющиеся атомы ванадия (0,53%) и молибдена (0,48%) в формирующемся цементите в условиях дефицита углерода «отнимут» его сначала от карбида марганца, затем от карбида хрома. Новообразованные карбиды ванадия и молибдена «встроятся» в решетку цементита, и атомы хрома и молибдена займут, соответственно, вакантные узлы решетки. Подобный вариант не противоречит экспериментальным данным, так как при соотношении $(68,64\% + 0,53\% + 0,48\%) / 22,82 = 3,052$ картина количественно не меняется. Образуется твердый раствор на основе решетки цементита – легированный цементит.

Кремний (0,55%) – не карбидообразующий элемент – вероятно, формирует интерметаллиды типа Fe_3Si_2 и $FeSi_2$. Сера (0,15%) находится в стали в виде легкоплавкого химического соединения FeS . Сульфид железа разъединяет компоненты зерна, снижает пластичность и вязкость стали. Кроме того, образует эвтектику, плавящуюся при 988^0C . Сера, как известно, придает стали краснеломкость. MnS имеет температуру плавления 1620^0C , т.е. выше, чем у железа, и может находиться как внутри зерен, так и в межзерновом пространстве. Сульфид марганца ослабляет вредное влияние серы на свойства стали.

В заключение отметим, что идентифицированное нами зерно легированного цементита в отработанной стали не влияет положительным образом на ее дальнейшую работоспособность. В принципе, для стали этого уже не требуется. В системе уже произошло разрушение столь необходимых армирующих пластинок цементита в перлите, что является следствием длительной эксплуатации стали. Вопрос представляет интерес с точки зрения рассмотрения происходящих в нагруженной стали диффузных процессов. В общем случае проблема работоспособности стали 12Х1МФ при длительной эксплуатации, вплоть до 150537 ч., подробно рассмотрена в монографии А.Н. Смирнова и Э.В. Козлова [7]. Авторами детально изложены вопросы: субструктура, внутренние поля напряжений, причины разрушения парaproводов. Нами же показано, что подвижка и направленные стоки легирующих и других компонентов стали 12Х1МФ при длительной эксплуатации могут быть весьма существенными и происходят они по межзерновым проводящим каналам. Предположено, что именно в районе стыков проводящих каналов было возможным их химическое взаимодействие. В итоге нами экспериментально установлено новообразование весьма значительного по размерам зерна цементита.

Автор благодарит Ю. Н. Осина – директора Междисциплинарного центра аналитической микроскопии Казанского (Приволжского) федерального университета за содействие в работе.

Литература

1. Герасимов В.В. Анализ деградации перлитной теплоустойчивой стали 12Х1МФ при длительной эксплуатации в системах тепловых электрических станций // Технология металлов. 2013. № 11. С. 40–49.
2. Герасимов В.В., Переверзева О.В. Микроповреждаемость жаропрочной стали при длительной эксплуатации металла в системах элементов теплоэнергетических установок // Материаловедение. 2006. №4. С. 31–37.
3. Герасимов В.В., Переверзева О.В. Изменение структуры и механических характеристик жаропрочной стали при длительной эксплуатации в системах теплоэнергетических установок // Материаловедение. 2004. № 4. С. 39–44.
4. Минц И.И., Ходыкина Л.Е., Шульгина Н.Г. и др. Метод оценки микроповрежденности металла паропроводов с помощью пластиковых реплик // Теплоэнергетика. 1990. № 6. С. 61–63.
5. Антикайн П.А. Металлы и расчет на прочность котлов и трубопроводов. 4-е изд. М.: Энергосервис, 2001. С. 440.
6. Арзамасов Б.Н., Макарова В.И., Мухин Г.Г. и др. Материаловедение. М.: Изд-во МГТУ им Н.Э. Баумана, 2002. 648 с.
7. Смирнов А.Н., Козлов Э.В. Субструктура, внутренние поля напряжений и проблема разрушения паропроводов из стали 12Х1МФ. Кемерово: Кузбассвуиздат, 2004.

Summary

The microstructure of pearlitic steel 12X1MΦ spent its service life has been investigated by the microscope Neofot – 32. To identify the cementite grain and carry out its elemental analysis was used the multipurpose scanning electron microscope EVO – 50 with the X-ray spectrometer EDS/WDS. A new formation of an alloyed cementite grain was found out. The picture of diffuse processes in loaded steel was made more exact.

Keywords: steel 12X1MΦ, spheroidization, microstructure, elemental analysis, cementite, identification.

Поступила в редакцию

07 июля 2015 г.

Герасимов Виталий Викторович – д-р техн. наук, профессор Казанского кооперативного института (филиал). Тел.: 8(843)5644282; 8(917)9369697. E-mail: viktorovich1941@gmail.com.