

ЭЛЕКТРОННО–МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ И ПОЭЛЕМЕНТНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИНОРОДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ХРОМ–МОЛИБДЕН-ВАНАДИЕВЫХ ТРУБАХ

ГЕРАСИМОВ ВИТАЛИЙ ВИКТОРОВИЧ

Казанский кооперативный институт

В трубах для теплоэнергетики из жаропрочной стали обнаружены следы инородных включений. Выполненный поэлементный анализ указывает, с большой степенью вероятности, на их шлаковое происхождение.

Ключевые слова: дефекты, сталь 12Х1МФ, микроструктура, элементный анализ, шлаковые включения, состав, идентификация.

Дефекты трубопрокатных производств обычно идентифицируются внешним осмотром или другими известными способами входного контроля. Более сложную задачу представляет обнаружение внутренних дефектов. Для труб в системе теплоэнергетики, в связи с высокими температурно-временными технологическими параметрами их эксплуатации, выявление внутренних дефектов является исключительно важным.

Используемые в настоящее время, в соответствии с ГОСТ 183543–79, стандартные методы обнаружения внутренних дефектов с помощью, в частности, акустических дефектоскопов УД2-12 или USN-50, не дают должного результата. Как известно, аналитический сигнал не генерируется в случаях: весьма малых структурных образований, следов инородных включений, а также в случае отсутствия границы раздела фаз «металл – инородное включение».

Контрольные испытания труб дали основание полагать, что в перлитных сталях, поступающих на объекты энергетики, возможны внутренние дефекты на микроструктурном уровне. Возникла необходимость применения электронной микроскопии с совмещенным структурным и поэлементным химическим анализом объекта.

В качестве объекта для исследования использовали широко применяемую в теплоэнергетике перлитную сталь 12Х1МФ. Она отличается дешевизной, благодаря относительно малым количествам вводимых легирующих элементов: молибдена, ванадия, хрома, и в тоже время является достаточно жаропрочной, что обеспечивает возможность ее применения в качестве паропроводов при 550–570°C в условиях длительной эксплуатации до 100000 часов и более. Важно было установить: есть ли вторая фаза в исходном металле, которую можно было бы определить как внутренний дефект? Тем более, что это может сказаться, с одной стороны, на механических параметрах индивидуальных зерен и, соответственно, сопряженных с ними участков металла; с другой – могут возникнуть структурные образования, говоря иначе, локальные внутренние концентраторы напряжений, что снизит ожидаемый срок эксплуатации.

Цель работы: электронно-микроскопический и поэлементный анализ внутренних металлургических дефектов труб из жаропрочной стали 12Х1МФ, поступивших на Казанскую ТЭЦ–3. Кроме того, ставилась задача выявить особенности распределения легирующих и примесных элементов по структурным образованиям металла.

Усредненный химический состав исходной стали 12Х1МФ, определенный спектральным методом с помощью стилоскопа СЛ-13, в соответствии с РД 34.10.122-94, следующий (табл.1):

Таблица 1

Химический состав стали 12Х1МФ, %

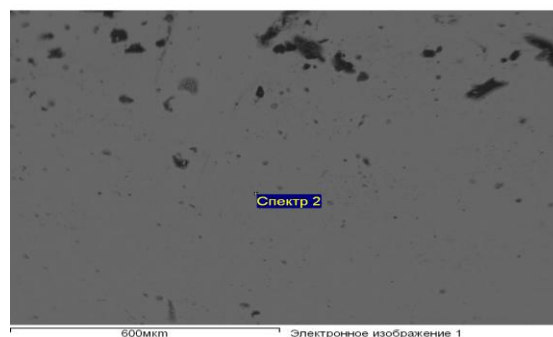
Марка стали	Углерод С	Марганец Mn	Кремний Si	Фосфор P	Сера S	Никель Ni	Хром Cr	Молибден Mo	Ванадий V
12Х1МФ	0,12	0,53	0,27	0,017	0,035	0,30	1,15	0,30	0,25
Требования ТУ 14-3Р-55-2001 к стали 12Х1МФ	0,10 – 0,15	0,40 – 0,70	0,17 – 0,37	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,25	0,90 – 1,20	0,25 – 0,35	0,15 – 0,30

Из табл. 1 видно, что в стали, помимо специально вводимых легирующих элементов: хром, молибден, ванадий, присутствуют примесные элементы – марганец, кремний, фосфор, сера, никель.

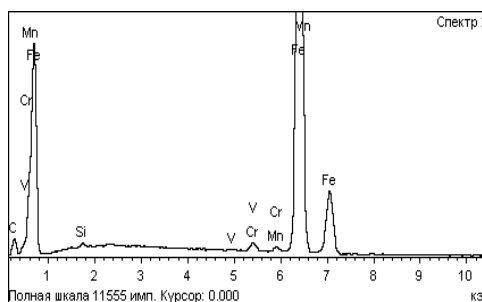
Экспериментальные данные, в основном, соответствуют требованиям технических условий.

Подготовка шлифов для анализа производилась в соответствии с ОСТ 34-70-690-96. Образец металла подвергался травлению 4-х процентным раствором азотной кислоты с 4–5 кратной переполровкой. Последнее травление производилось 2-х процентным раствором азотной кислоты. Для детального исследования образца использовался многоцелевой растровый электронный микроскоп EVO-50 с диапазоном увеличений 5х–1000000х, снабженный рентгеновским спектрометром (EDS/WDS). На нем с помощью вторичных и отраженных электронов регистрировалась морфология поверхности изучаемого объекта и фазовый состав. Путем анализа характеристического рентгеновского излучения анализировался элементный состав. Ранее данный метод нами был использован в работе [1]. Данные по механическим и эксплуатационным характеристикам стали 12Х1МФ представлены в работах [2–6].

На рис. 1 А, Б, В показаны: электронные изображения, сами спектры, данные элементного состава анализируемого участка образца при малом увеличении. На снимке 1, А дано изображение с указанием линейного разрешения 600 мкм. Обнаруживается 2-фазная система: на фоне, практически, однородного металла имеются темные образования различной формы и размеров от 10 до 150 мкм. Важно было установить: что это такое? Какое различие в элементном составе в «квазифазах», т.е. без четко выраженной границы между ними?



А)



Б)

Эталон

C CaCO₃ 1-июн-1999 12:00 AM
 Si SiO₂ 1-ноя-2007 06:07 PM
 V V 1-июн-1999 12:00 AM
 Cr Cr 1-июн-1999 12:00 AM
 Mn Mn 1-июн-1999 12:00 AM
 Fe Fe 1-июн-1999 12:00 AM

Элемент	Весовой %	Атомный%
C	7,78	28,10
Si	0,33	0,50
V	0,15	0,13
Cr	0,86	0,72
Mn	0,61	0,48
Fe	90,27	70,07
Итоги	100,00	

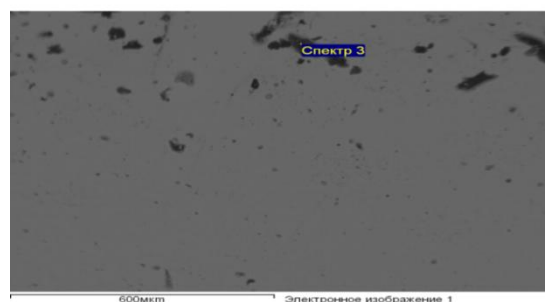
В)

Рис. 1. Электронное изображение – А, спектры – Б, элементный состав – В участка образца исходной стали 12Х1МФ с линейным разрешением 600 мкм. Электронный луч сфокусирован на фазе, практически, однородного металла

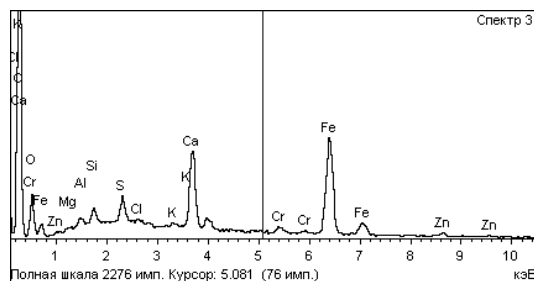
Из изображения на рис.1, А однозначно следует, что металл в массе «механически» неоднороден. Мы не говорим о структурных элементах – зернах, т.к. при разрешении 600 мкм они не проявляются. Зерна, как основные структурные элементы стали, проявятся на рис. 3, А, когда разрешение установлено 200 мкм. Было уместно предположить, что неоднородности – это шлаковые включения шихтового материала. Попробуем это показать.

Из спектра (рис. 1, Б) и таблицы с данными химического состава «однородной» фоновой матрицы (рис. 1, В) следует, что в системе обнаруживаются элементы: C, Si, V, Cr, Mn, Fe. Представлены весовые и атомные проценты. В сумме – 100%. Но по данным спектрального анализа (см. табл.1) имеем: C, Si, V, Cr, Mn, Fe, P, S, Ni, Mo. Вызывает удивление, что в случае применения прибора EVO-50 не обнаруживается легирующий элемент молибден. Отсутствует также никель. Не проявляются вредные элементы: фосфор и сера. Причина – анализ производится на конкретном локальном участке 1х1х1 мкм, т.е. анализ осуществляется в том месте, где их нет. Однако молибден обнаруживается в спектре на границе индивидуального зерна при разрешении 200 мкм (рис. 3, Б и В). Аналогично, на том же рисунке обнаруживаются фосфор и сера. Обратим внимание, что локальное содержание серы достигает значительной величины 0,11 %. Это превышает норматив на 84 %. При нашем исследовании никель никак не проявился. Причина, видимо, та же – существенная неоднородность системы по поэлементному составу образца.

Проанализируем рис. 2, где показаны: электронное изображение – А, спектр – Б, элементный состав – В участка образца исходной стали 12Х1МФ с линейным разрешением, как в предыдущем случае, 600 мкм. Электронный луч сфокусирован на частице второй фазы (темное структурное образование).



А)



Б)

C CaCO₃ 1-июн-1999 12:00 AM
 O SiO₂ 1-ноя-2007 06:07 PM
 Mg MgO 1-июн-1999 12:00 AM
 Al Al₂O₃ 1-июн-1999 12:00 AM
 Si SiO₂ 1-ноя-2007 06:07 PM
 S FeS₂ 1-июн-1999 12:00 AM
 Cl KCl 1-июн-1999 12:00 AM
 K MAD-10 Feldspar 1-июн-1999 12:00 AM
 Ca Wollastonite 1-июн-1999 12:00 AM
 Cr Cr 1-июн-1999 12:00 AM
 Fe Fe 1-июн-1999 12:00 AM
 Zn Zn 1-июн-1999 12:00 AM

Элемент	Весовой %	Атомный%
C	63,53	80,98
O	11,70	11,20
Mg	0,16	0,10
Al	0,29	0,16
Si	0,64	0,35
S	1,03	0,49
Cl	0,19	0,08
K	0,19	0,07
Ca	4,52	1,73
Cr	0,68	0,20
Fe	15,91	4,36
Zn	1,17	0,27
Итоги	100,00	

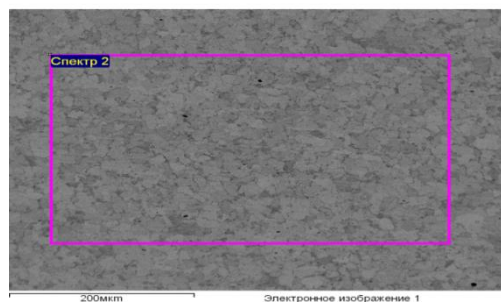
В)

Рис. 2. Электронное изображение – А, спектры – Б, элементный состав – В участка образца исходной стали 12Х1МФ с линейным разрешением 600 мкм. Электронный луч сфокусирован на частице второй фазы (темное структурное образование)

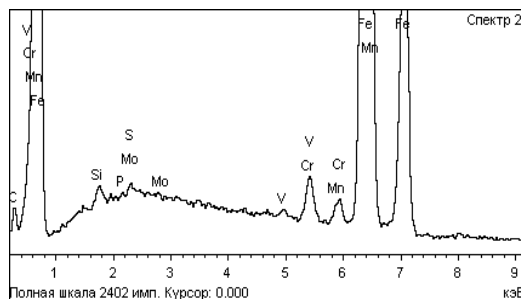
Обнаружились следующие элементы: C, O, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Cr, Fe, Zn. Попробуем соотнести восстановители с окислителями. Например, экспериментальное содержание восстановителя Mg из табл. 2 составляет 0,16 вес.%, что соответствует $\text{г}/\text{M}_{\text{Mg}} = 0,16/24 = 0,0066$ молям. Для формирования соединения – оксида магния (соотношение 1:1) – требуется то же количество окислителя кислорода: 0,0066 моля. Из экспериментальной таблицы имеем кислорода в целом $11,7/16 = 0,73$ моля. Остающихся 0,7234 молей кислорода достаточно для связывания других потенциальных восстановителей. Таким образом, можно с определенной степенью вероятности сделать

закключение, что темные образования представляют собой конгломераты оксидов: MgO , Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , ZnO . Также возможно формирование хлоридов, соединений серы и фосфора типа сульфидов, фосфидов и, конечно, в значительной степени карбидов. Все эти структуры входят в шлаковые образования и формируются в процессе плавки в трубном производстве. По оценке количества «темной» фазы, можно полагать, что их объемная доля может достигнуть 1–2 % и более. Количество шлаков зависит от точности соблюдения технологии.

На рис. 3 показаны соответствующие экспериментальные данные участка стали 12Х1МФ с разрешением 200 мкм. На снимке обнаруживается зернистая структура. Электронный луч был сфокусирован на границу индивидуального зерна. Границы зерен, как известно, являются местом стока дислокаций. Мы же видим, что эта область весьма богата содержанием элементов. Именно здесь концентрируются легирующие элементы: хром, молибден, ванадий. К сожалению, в нашем случае оказалось недостаточным увеличение изображения. Мы не увидели перлитных зерен с характерной полосатой структурой. При проектировании стали, как известно, изначально предполагалось, что компактные ионы молибдена будут диффундировать в «тесную» решетку ОЦК и легировать феррит. Ванадий, имея соответствующее химическое сродство к углероду, должен был по механизму замещения сформировать карбид, диффундировать и, соответственно, легировать карбидную фазу. Таким образом, перлитная сталь должна быть комплексно легированной как по ферритной фазе, так и по армирующим карбидным плоскостям. Судя по высоким эксплуатационным показателям, теплоустойчивости и повышенным механическим характеристикам стали 12Х1МФ, можно полагать, что так оно и есть, т. е. материал «правильно» легирован. Говоря иначе, фактический процесс легирования, как и проектировалось, так и происходит. Конечно, это суждение требует дополнительного экспериментального подтверждения.



А)



Б)

Элемент	Весовой %	Атомный%
---------	-----------	----------

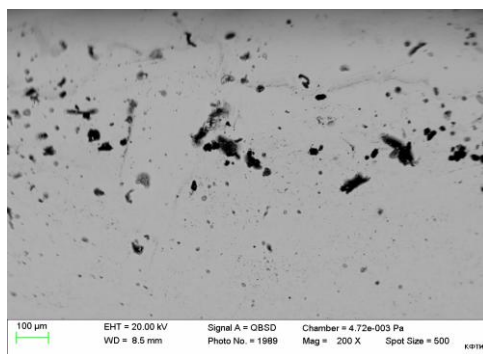
C CaCO₃ 1-июн-1999 12:00 AM
 Si SiO₂ 1-ноя-2007 06:07 PM
 P GaP 1-июн-1999 12:00 AM
 S FeS₂ 1-июн-1999 12:00 AM
 V V 1-июн-1999 12:00 AM
 Cr Cr 1-июн-1999 12:00 AM
 Mn Mn 1-июн-1999 12:00 AM
 Fe 1-июн-1999 12:00 AM
 Mo Mo 1-июн-1999 12:00 AM

C	2,80	11,78
Si	0,31	0,55
P	0,00	0,01
S	0,11	0,17
V	0,17	0,17
Cr	0,98	0,95
Mn	0,73	0,67
Fe	94,87	85,70
Mo	0,03	0,02

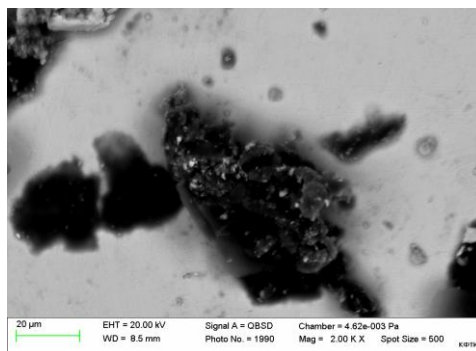
В)

Рис. 3. Электронное изображение – *А*, спектры – *Б*, элементный состав – *В* участка образца исходной стали 12Х1МФ с разрешением 200 мкм. Электронный луч сфокусирован на границе индивидуального зерна

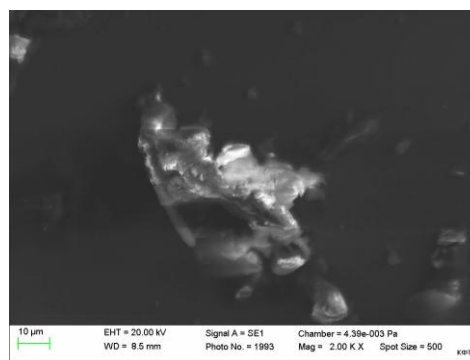
На рис. 4 показаны увеличенные электронные изображения индивидуальных шлаковых образований с разрешением: *А* – 100; *Б* – 20 и *В* – 10 мкм. Это бесформенные аморфно-подобные включения без граней и четко выраженных углов, т.е. отсутствуют какие-либо признаки даже начала формирования кристаллической фазы. Подобные включения не дадут аналитического сигнала.



А)



Б)



В)

Рис. 4. Электронное изображение двухфазной системы участка образца исходной стали 12Х1МФ с разрешением 100 мкм – А; электронные изображения индивидуальных образований с разрешением, мкм: В – 20; В – 10

Рассмотрим вопрос о количественных соотношениях элементов в массе металла. Обратим внимание на неувязку – аномально высокое присутствие углерода. Как следует из таблицы (рис 1, В), прибор *EVO-50* указал на содержание углерода в фоновой матрице $C=7,78$ вес %, что аномально много. По данным спектрального анализа (стилоскоп Л-13), табл.1, содержание углерода в металле составляет 0,12 %. Соответственно оказываются заниженными данные по другим элементам. Контрольные измерения указали на причину искажения – наличие на поверхности образца адсорбционного слоя инородных органических образований, которое, соответственно, и фиксирует прибор. Несоответствие легко устраняется при выполнении операции нормирования. В результате получим уточненную картину фактического содержания элементов в фоновой матрице (%): $C = 0,12$; $Si = 0,35$; $V = 0,16$; $Cr = 0,93$; $Mn = 0,66$; $Fe = 97,88$. В сумме имеем 100 %. Данные, также как и в предыдущем случае, оказываются в пределах требований ТУ 14-4Р-55-2001 к стали 12Х1МФ.

Таким образом, нами установлено наличие в массе металла следов шлаковых включений, определен их химический состав. Можно полагать, что существует пороговая их концентрация, когда шлаковые включения могут негативно повлиять на физико-технические характеристики металла. Однозначно это зависит от соблюдения технологии на трубном производстве. Применение прибора *EVO-50* позволило экспериментально установить, что даже в смежных микроструктурах в стали существует весьма существенная неоднородность распределения как по легирующим, так и по примесным элементам.

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

Литература

1. Герасимов В.В. Электронно-микроскопическая и химическая идентификация индивидуального зерна новообразованного цементита в сфероидизированной перлитной стали 12Х1МФ // Технология металлов. 2014. №11. С. 20–25.
2. Герасимов В.В., Переверзева О.В. Микроповреждаемость жаропрочной стали при длительной эксплуатации металла в системах элементов теплоэнергетических установок // Материаловедение. 2006. №4. С. 31–35.

3. Герасимов В.В., Переверзева О.В. Изменение структуры и механических характеристик жаропрочной стали при длительной эксплуатации металла в системах элементов теплоэнергетических установок // Материаловедение. 2004. №4. С.39–43.

4. Герасимов В.В. Анализ деградации перлитной теплоустойчивой стали 12Х1МФ при длительной эксплуатации в системах тепловых электрических станций // Технология металлов. 2013. №11. С. 40–49.

5. Трусов Л.П., Маркин И.Л., Богатырев Ю.М. Свойства металла паропроводов из стали 12Х1МФ после длительной эксплуатации // Теплоэнергетика. 1975. №10. С.6–9.

6. Смирнов А.Н., Козлов Э.В. Субструктура, внутренние поля напряжений и проблема разрушения паропроводов из стали 12Х1МФ. Кемерово: Кузбассвуиздат, 2004.

Поступила в редакцию

26 апреля 2016 г.

Герасимов Виталий Викторович – д-р техн. наук, профессор Казанского кооперативного института.
Тел: 8(843) 564-42-82; 89179369697. E-mail: viktorovich1941@gmail.com.