

ТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 621.052.08

А.Н.Смирнов

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА СТАЛИ 12Х1МФ ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Известно [1], что в процессе длительной эксплуатации паропроводов тепловых электростанций при высоких температурах и давлениях в структуре металла происходят сложные физико – химические явления, заключающиеся в дифференциации перлитной составляющей, коагуляции карбидной фазы, преимущественному выделению карбидов по границам зерен, зарождении и развитии микронесплошностей. Для оценки ресурса работоспособности элементов различных технических устройств необходимо четко представлять структурное состояние металла в текущий момент времени.

В настоящей работе исследован участок паропровода, изготовленного из стали 12Х1МФ после 150537 часов эксплуатации. Рабочие параметры составляли: давление – 14,0 Мпа; температура - 550⁰ С. Диаметр паропровода – 273 мм, толщина стенки – 32 мм.

Цель исследования заключалась в изучении тонкой структуры, дальнодействующих полей напряжений и фазового состава трубы из стали 12Х1МФ. Для выполнения поставленной задачи использовали следующие методы исследования: металлографический, электронно-микроскопический и рентгеноструктурный.. Металлографический метод использовался для изучения поверхности шлифов, вырезанных из разных зон трубы; электронно-микроскопический и рентгеноструктурный – для изучения фазового состава стали, строение фаз и тонкой структуры матрицы в тех же сечениях.

Участок паропровода изучали с наружной, средней и внутренней поверхностей трубы.

Качественный фазовый анализ. В исследованном состоянии сталь 12Х1МФ состоит, в основном, из α – фазы – твердого раствора на основе α – железа с ОЦК – кристаллической решеткой. Наряду с α – фазой в сплаве присутствуют специальные карбиды и окислы хрома. Кроме этого в исследованной стали обнаружено некоторое количество пор в α – фазе. Параметр кристаллической решетки α – фазы в исследуемой стали находится в пределах $0,2867_{(6)} \rightarrow 0,2868_{(4)}$ нм. Эти значения свидетельствуют о наличии небольшого количества примесей в твердом растворе на основе α – железа. Параметр решетки для чистого α – железа

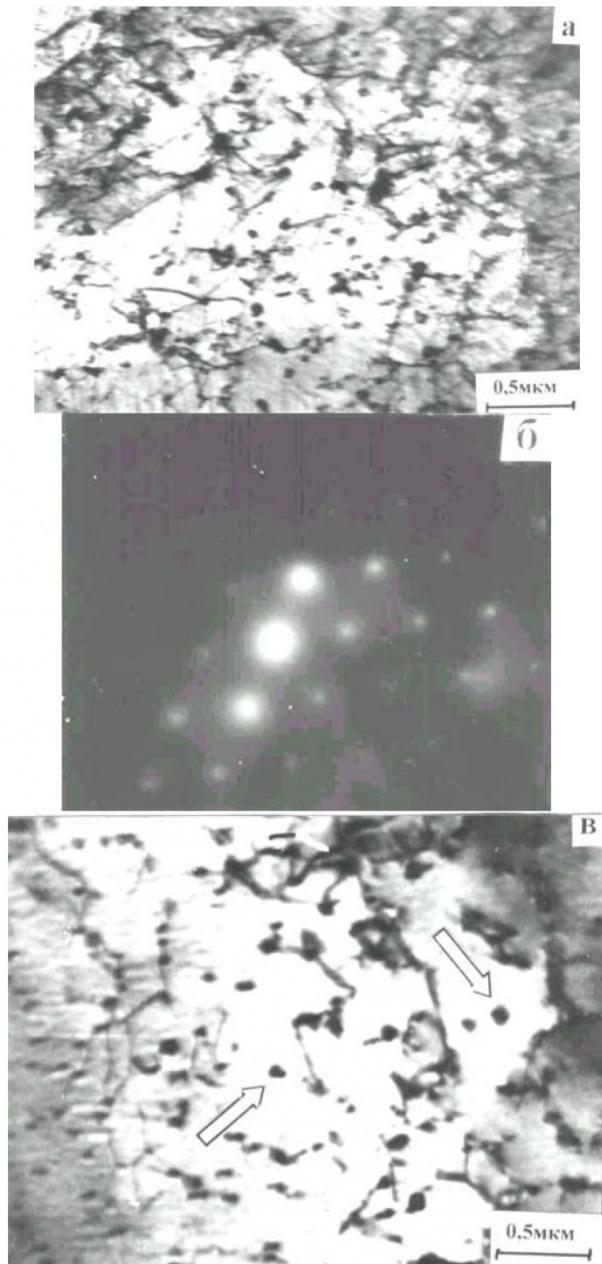


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение участка фольги α -фазы: а) светлопольное изображение; б) электронограмма участка и ее схема; в) изображение дислокаций и карбидных частиц (частицы указаны стрелками)

Таблица 1

Кристаллические решетки основных фаз в стали 12Х1МФ

Фазы	(Fe, Cr) ₂₃ C ₆	VC _{1-X}	α -MoC _{1-X}	α -Fe
Кристаллическая решетка	Кубическая D ₈ ₄	ГЦК (типа NaCl)	ГЦК (типа NaCl)	ОЦК
Параметр решетки, нм	1,0659	0,4126-0,4166	0,4281	0,2866

составляет 0,2866 нм [2].

Электронно – микроскопическое изображение участка фольги с α - фазой представлен на рис.1.

Наряду с α - фазой в стали присутствуют карбиды хрома, ванадия, молибдена, а именно: (Fe, Cr)₂₃C₆, (VMo)C. В кристаллическую решетку этих карбидов в разной степени входит железо [3]. В табл. 1 даны сведения о типах кристаллических решеток и параметрах основных фаз, присутствующих в стали. Из таблицы видно, что карбиды VC и MoC имеют одну и ту же кристаллическую решетку и близкие параметры решетки, поэтому их линии на рентгенограммах и рефлексы на электронограммах практически совпадают. Фактически эти карбиды объединяются в один карбид – (VMo)C.

Частицы карбида (Fe, Cr)₂₃C₆ имеют большие размеры и расположены либо на границах зерен, либо в теле зерен. Карбид (VMo)C в основном расположен внутри зерен, чаще всего на дислокациях. Помимо карбидов с стали присутствуют окислы Сг в количестве, позволяющем их идентифицировать. Рентгеноструктурный анализ показал наличие в стали окислов хрома: Cr₂O₃, Cr₃O₄ и CrO₄. Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы окислов мелкие и располагаются, в основном, на дислокациях. В этом случае в ядре дислокации и в окрестности его образуется атмосфера из атомов кислорода. Вследствие этого контраст от дислокации становится более размытым, нерезким. Известно, что ввиду малой растворимости кислорода в α -железе (менее 0,1 %) [4]), объемная диффузия кислорода в α -железе происходит в основном по дислокации. Отметим, что в структуре стали обнаруживаются микропоры. В ходе электронно-микроскопических исследований идентифицировать поры и отделить их изображения от изображений тех участков, где могли находиться карбидные и оксидные частицы нелегко. Поскольку частицы иногда вываливаются из фольги в процессе ее утонения, поэтому для идентификации пор был использован количественный анализ на карбиды и оксиды. Поры по границам зерен обычно идентифицируются хорошо на стадии развитого межзеренного растрескивания [5].

Зеренная структура сплава. Методом металлографии исследовалась поверхность образцов, вырезанных из разных зон трубы. Измерения показали, что средний размер зерен убывает к внешнему сечению материала. На внешней поверхности трубы $d = 16,6 \pm 7,2$ мкм, в средней части –

$17,1 \pm 6,7$ мкм, во внутренней части – $20,4 \pm 7,3$ мкм. Очевидно, что рост зерен, связанный с повышением температуры во внутренней части трубы, привел к таким изменениям. Наиболее вероятные значения размеров зерен находятся в интервале между 15...17 мкм и имеют относительную частоту около 0,35 функции распределения. Правая и ле-

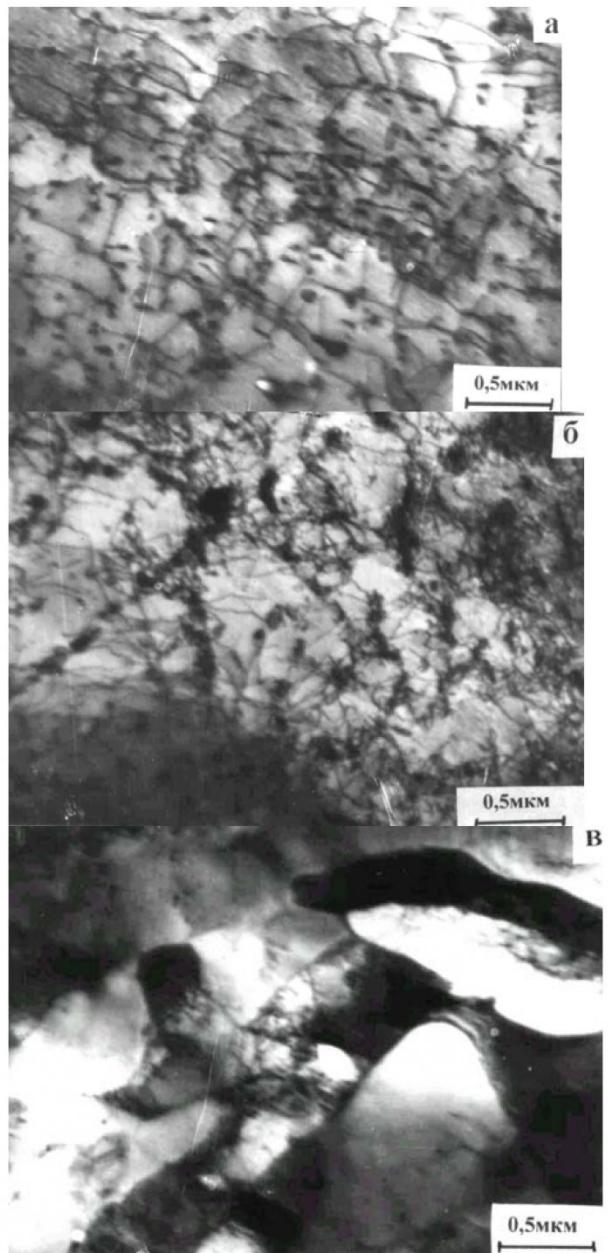


Рис. 2 .Типы наблюдаемых дислокационных структур в исследуемой стали: а) сетчатая; б) клубково-ячеистая; в) фрагментированная

Таблица 2
Параметры дислокационной структуры

Зона	P_V , сет-чтая	P_V , фрагментированная	P_V , клубково-ячеистая	$\rho \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, Средняя наиболее вероятная	Размер фрагментов d_f , мкм	Размер ячеек D , мкм	Толщина стенок ячеек h , мкм
Внутренняя	0,93	0,01	0,06	$\frac{3,30}{3,50}$	0,80	0,50	0,08
Средняя	0,97	0,00	0,03	$\frac{3,90}{4,50}$	-	0,30	0,05
Внешняя	0,90	0,05	0,05	$\frac{4,90}{5,00}$	0,80	0,25	0,03

вия части функции распределения относительно наиболее вероятного значения отличаются для исследуемых трех зон. Правая часть распределений характеризует рост зерен, левая - сохранение мелкого размера. Асимметрия функции распределения такова, что во внутренней зоне трубы преимущественно присутствуют зерна больше наиболее вероятного значения, а в средней и внешней зонах - напротив, меньше наиболее вероятного. Они подтверждают заключение о росте зерен во внутреннем сечении в течение времени эксплуатации трубы.

Наблюдение границ зерен показало, что наиболее изогнутые границы имеют место во внутренней зоне. Это свидетельствует о протекавших процессах миграции границ зерен при эксплуатации трубы.

Сведения о текстуре материала. Измерение текстуры проводилось двумя методами: электронно-микроскопическим и рентгеноструктурным. Электронно-микроскопически измерялась вероятность наблюдений различных ориентаций зерен параллельных сечений, вырезанных из разных зон трубы. Результаты измерений и их анализ показывает, что при перемещении от внешней зоны к внутренней имеет место четкое изменение ориентации. Во внешней зоне ориентация зерен сосредоточена вдоль сторон треугольника $[0\ 0\ 1] - [\bar{1}\ 1\ 1]$ и $[\bar{1}\ 1\ 1] - [0\ 1\ 1]$. Тогда как во внутренней зоне - большая часть ориентации от стороны $[0\ 0\ 1] - [\bar{1}\ 1\ 1]$ смещается к углу $[0\ 1\ 1]$ с рассеянием, значительным по $\bar{1}$ центральной части треугольника и частично локализованным к стороне $[0\ 0\ 1] - [0\ 1\ 1]$. Любопытно, что наиболее устойчивыми ориентировками, сохраняющимися в разных зонах, являются ориентировки $[0\ 0\ 1]$ и $[\bar{1}\ 1\ 1]$.

Таблица 3
Значения α_y для разных зон трубы

зона	внутренняя	средняя	внешняя
α_y	0,37	0,41	0,42

1]. Полученные данные недвусмысленно свидетельствуют о процессах рекристаллизации в ходе эксплуатации трубы с изменением ориентировки зерен.

Дислокационная структура. Типы дислокационных структур (или субструктур), наблюдавшихся

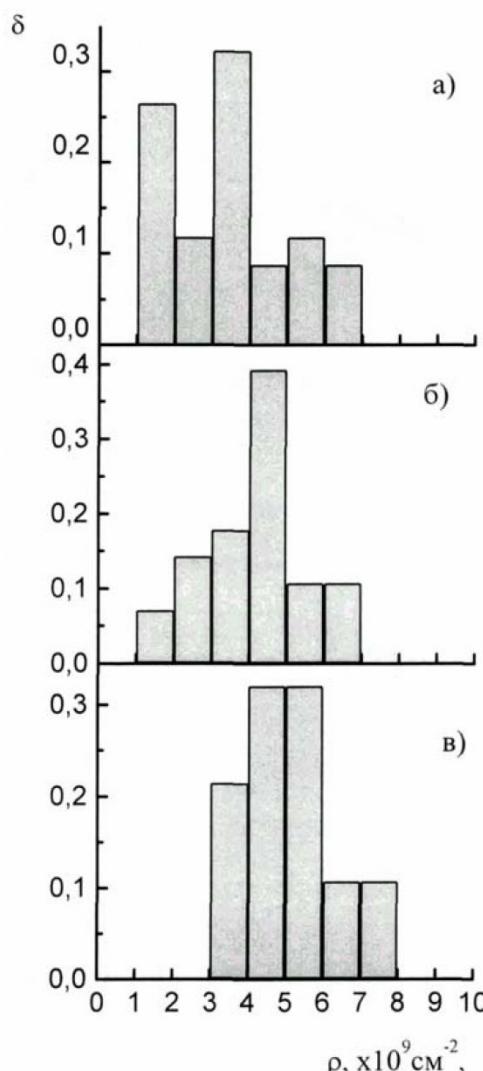


Рис. 3. Распределение плотности дислокаций в разных зонах трубы:
а) внутренняя; б) средняя; в) внешняя

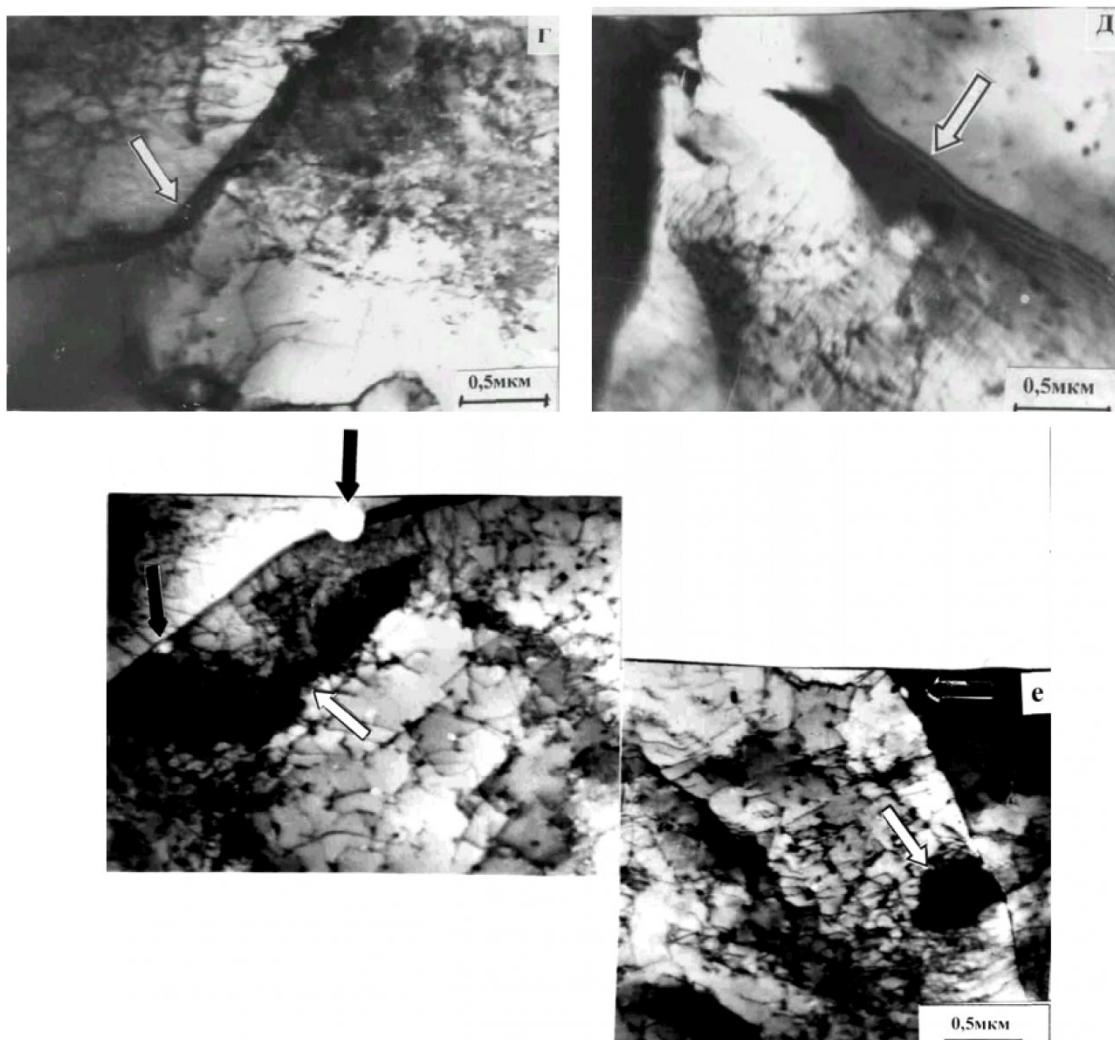


Рис.4 Границы зерен с дислокациями (г), без дислокаций (д), с порами и контуром изгиба – кручения (е).

в исследуемой стали, приведены на рис. 26. Обнаружено три типа дислокационных субструктур (ДСС): сетчатая, клубково-ячеистая и фрагментированная. Классификация субструктур дана в соответствии с принятой в [6]. Основным типом субструктуры во всех трех исследуемых зонах трубы является сетчатая (рис.2). Клубково-ячеистая и фрагментированная ДСС встречаются значительно реже. Измерения объемных долей (P_V) различных типов субструктур в исследуемых зонах количественно подтверждают это заключение. Эти сведения представлены в табл. 2. Отметим, что хотя объемная доля клубково-ячеистой субструктуры в стали невелика, но, тем не менее, во внутренней зоне доля ее больше, чем в других зонах.

Наряду с объемными долями субструктур были измерены и другие характеристики дислокационной структуры: средняя скалярная плотность дислокации ρ , размер ячеек D и ширина их стенок h и размер фрагментов d_f . Эти данные также представлены в табл. 2. Анализ этих данных показывает, что размер ячеек во внутренней зоне ока-

зывается почти в два раза больше, чем в других зонах. Размер ячеек и доля ячеистой субструктуры во внутренней зоне трубы в сравнении с другими зонами свидетельствуют об ускоренных процессах возврата и рекристаллизации внутри трубы [5]. Отметим здесь также, что результаты рентгеноструктурных измерений коррелируют с электронно-микроскопическими. Действительно, размеры блоков когерентного рассеяния, измеренные рентгеновским методом, оказываются достаточно близкими к значению размера ячеек, измеренных электронно-микроскопически.

Аналогичным образом ведет себя средняя скалярная плотность дислокации: она убывает к внутренней зоне трубы (табл. 2). Несмотря на большую неоднородность плотности дислокации во всех зонах трубы, гистограммы функции распределения плотности дислокации (рис. 3) закономерно смещаются к меньшим плотностям дислокации при переходе от внешней зоны трубы к внутренней. Это означает, что при всей стохастичности процессов возврата и рекристаллизации в ходе эксплуатации трубы, они протекают во

внутренней зоне интенсивнее.

Дальнодействующие поля напряжений. Внутренние упругие дальнодействующие поля напряжений были измерены в α -фазе двумя методами - электронно-микроскопическим и рентгеноструктурным. В целом проведенные исследования показали, что внутренние упругие поля напряжений сравнительно невелики. Так, на электронно-микроскопических изображениях структуры стали контуры изгиба-кручения практически отсутствуют. Это свидетельствует о спокойном состоянии структуры [7,8]. Действительно, значения внутренних напряжений растяжения-сжатия (нормальные), измеренные по размытию рентгеновских линий, находятся в пределах 100-120 МПа. Их значения во внутреннем сечении трубы наименьшие. Электронно-микроскопические поля напряжений, запасенные в материале в процессе эксплуатации трубы, были измерены по кривизне дислокационных линий. Это скальывающие (касательные) напряжения. Их значения также невелики – 40-60 МПа и в два раза меньше, чем напряжения растяжения-сжатия. Упругие скальывающие напряжения оказываются также меньше во внутренней зоне трубы по сравнению с другими зонами. Внешний слой трубы оказывается наиболее напряженным.

Как видно, области реализации значений скальывающих упругих напряжений слабо перекрываются. При перемещении от внутренней зоны трубы к внешней значительным образом смещается весь спектр значений τ_y . Очевидно, что дислокационная структура во внутреннем сечении наиболее релаксирована, что еще раз свидетельствует о процессах возврата, происходящих в большей степени во внутреннем сечении трубы.

Известно, что внутренние упругие напряжения τ_y связаны с плотностью дислокации соотношением [9]:

$$\tau_y = \alpha_y \mu b \sqrt{\rho} \quad (1)$$

где α_y - коэффициент, характеризующий релаксацию упругого поля. Используя данные табл. 2, можно определить значения α_y . Рассчитанные по данным электронно-микроскопических измерений значения α_y даны в табл. 3.

Значения α_y подтверждают, во-первых, что процессы возврата во внутренней зоне протекали во время эксплуатации трубы более интенсивно. Во-вторых, эти значения слишком велики для сетчатой дислокационной структуры [9], которая является основной для всех зон трубы. Это означает, что источником полей напряжений являются не только дислокации, большую роль здесь играют карбидные частицы.

Границы зерен. Границы зерен в исследуемой стали весьма часто имеют криволинейную форму, либо фасетированы. В них содержатся дефекты: это могут быть решеточные дислокации, вошед-

шие в границы зерен, и также зернограничные дислокации. Чистые границы, без дефектов, встречаются довольно редко. Кроме дислокации границы зерен очень часто содержат частицы. На границах зерен также обнаружены поры (рис.4, поры указаны черными стрелками).

Поры встречаются самых разнообразных размеров от 0,08 до 0,6 мкм. Часто поры обнаруживаются в стыках зерен. Трешины на границах встречаются редко. Дальнодействующие поля напряжений вблизи границ зерен невелики. Об этом свидетельствует тот факт, что экстинкционные контуры изгибакручения вблизи границ зерен встречаются не часто. Один из редких примеров наблюдения такого контура приведен на рис. 4e (см. белые стрелки). Как видно из рисунка, контуры широкие. Это свидетельствует о том, что если внутренние напряжения и имеются в некоторых участках вблизи границ зерен, то они невелики [7,8]. Это подтверждает данные, полученные рентгеноструктурным и электронно-микроскопическим методами.

На основании проведенного исследования можно сделать следующее заключение. В процессе эксплуатации сталь подвергалась переменным термическим и механическим нагрузкам. Характер зеренной и тонкой структуры материала свидетельствует о слабом развитии процесса термической усталости. Плотность дислокации и микропор не велика и далека от критической. Некоторую опасность представляет локализация микропор на границах зерен, однако, к настоящему моменту материал на границах зерен разрушается вязко.

Процессы ползучести также выражены слабо. Они фиксируются лишь по миграции границ зерен, их анизотропному росту и изменениям в текстуре материала. Можно утверждать, что серьезных деформаций ползучести материал не испытывал в ходе эксплуатации, лишь вялотекущие процессы динамической рекристаллизации в локальных местах имели место. Во многом это обусловлено низким уровнем напряжений и закреплением границ зерен и дислокации карбидными частицами.

Основным процессом, который прогрессировал в ходе эксплуатации стали и внес значительные изменения в ее структуру, был процесс комплексного старения. Он включал в себя распад твердого раствора на основе α -железа и перекристаллизацию карбидов. В результате этого процесса цементит распался, углерод и карбидообразующие элементы ушли из α -железа и возникли новые комплексные карбиды - $M_{23}C_6$ и MC . В значительной степени вновь образовавшиеся карбиды оказались тесно связанными с дефектной структурой стали. Мелкие частицы карбидов (VMo)С частично локализованы на дислокациях, закрепляя таким образом дислокационные сетки. Частицы специального карбида $(Fe, Cr)_{23}C_6$ лока-

лизованы на границах зерен и их стыков, закрепляя тем самым зеренную структуру материала.

Такое квазиравновесное совмещение карбидов и дефектов структуры имеет положительные и отрицательные черты. Локализация частичек (V р)C на дислокационной сетке стабилизирует ее, препятствует размножению дислокаций и затрудняет развитие фрагментированной структуры. Хорошо известно [10-12], что фрагментированная структура является предвестником разрушения материала. К настоящему времени эксплуатации доля фрагментированной структуры в исследуемой стали мала, и зарождение микротрещин не наблюдается. В то же время ускоренная диффузия легирующих элементов, и особенно углерода, вдоль дислокаций предвещает в дальнейшем коагуляцию частиц специальных карбидов и развитие субструктурных превращений.. Хуже обстоит дело с карбидом $Me_{23}C_6$ на границах и в стыках зерен. Выделения его сильно анизотропны, вытянуты вдоль границ зерен и, очевидно, несколько их ослабляют. Диффузия по границам зерен идет быстрее и несомненно, что через несколько де-

сятков тысяч часов эксплуатации коагуляция этого карбида может привести к трещинообразованию по границам зерен. Уже сейчас цепочки из карбидных частиц вдоль границ зерен представляют значительную опасность в случае возникновения термических напряжений в материале, что совершенно должно быть исключено в ходе эксплуатации.

Дислокационная структура, выделившаяся частицы специальных карбидов, различие термических коэффициентов расширения этих частиц и матрицы стали и остаточные термические напряжения сформировали после релаксационных процессов определенный уровень внутренних напряжений в объеме материала. Эти напряжения относительно невелики и заметно меньше предела текучести стали при комнатной температуре. Нормальные компоненты меняются в пределах 100...120 МПа, касательные - в два раза меньше, 50...60 МПа. При комнатной температуре такие напряжения не опасны, но при температурах эксплуатации стали, они могут ускорить развитие всех протекающих в ней процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куманин В.И. Об изменении состояния границ зерен в котельной стали в процессе эксплуатации // Металловедение и термическая обработка.-1981.-№3.- С.37 – 40.
2. Горелик С.С., Растиоргуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннографический анализ. М.: Металлургия, 1970.- 368с.
3. Винокур Б.В., Бейнисович Б.Н., Геллер А.Л., Натансон М.Э. Легирование машиностроительной стали. М.: Металлургия, 1967.- 198 с.
4. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.П. М.: Физматгиз, 1962. – С. 667-681.
5. Минц И.И., Ходыкин Л.Е., Шульгин Н.Г.// Металловедение и термическая обработка металлов. – 1993. – №11. – С. 15-18.
6. Конева Н.А., Козлов Э.В., Тришкина Л.И. Классификация дислокационных субструктур. // Металлофизика. – 1991. – Т.13. – №10. – С. 49-58.
7. Конева Н.А., Козлов Э.В., Тришкина Л.И., Лычагин Д.В. Дальнодействующие поля напряжений, кривизна-кручение кристаллической решетки и стадии пластической деформации. Методы измерения и результаты. // Новые методы в физике и механики деформируемого твердого тела. Ч.1. – 1990. – Терскол. – С. 83-93.
8. N.A. Koneva, E.V. Kozlov. Internal fields and others contributions to flow stress // Mater. Sci. and Eng. – 1997. – V. A234-236 – P.982-986.
9. Э.В. Козлов, Д.В. Лычагин, Н.А. Попова, Л.И. Тришкина, Н.А. Конева / Дальнодействующие поля напряжений и их роль в деформации структурно-неоднородных материалов // Физика прочности гетерогенных материалов. - Л.: ФТИ. – С. 3-13.
10. Лихачев В.А. Физико-механические модели разрушения // Модели механики сплошной среды. – Новосибирск: СО АН СССР ИТПМ, 1983. – С. 255-277.
11. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
12. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Козлов Э.В. Эволюция субструктур и зарождение разрушения // Современные вопросы физики и механики материалов. Материалы XXXII семинара "Актуальные проблемы прочности". Санкт-Петербург: НИИ НМ СПбГУ, 1997. – С. 322-332.

Автор статьи:

Смирнов
Александр Николаевич
– канд. тех. наук, доц. каф. технологии металлов