

Energetikoje naudojamų plienų senėjimo vertinimas pagal struktūros pokyčius

Arūnas Baltušnikas,

Irena Lukošūtė,

Vidas Makarevičius,

Rita Kriūkienė,

Rimantas Levinskas,

Albertas Grybėnas

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

Esant aukštai temperatūrai eksploatacijos metu plieno struktūra keičiasi. Struktūros pokyčiai sukelia stiprumo savybių blogėjimą ir greitina valkšnumo procesą, mažina plienų atsparumą nuovargiui.

Šiame straipsnyje apibendrinti karštyje stiprių plienų senėjimo aukštoje temperatūroje tyrimai. Mažai legiruoto perlitinio 12X1MΦ ir legiruoto feritinio-martensitinio 9Cr1MoVNb (P91) plieno bandiniai buvo sendinami 600, 650 ir 700 °C temperatūrose. Kokybinei ir kiekybinei struktūros pokyčių analizei metale esantys intermetaliniai junginiai buvo elektrochemiškai atskirti iš kietojo tirpalo ir jų kristalografinių parametrų ypatumai tirti rentgeno struktūrinės analizės metodu (XRD). Nustatė, kad šiuose plienuose vyraujantis karbidas $M_{23}C_6$ yra stabilus, o kristalinės gardelės parametro a vertė nuolat didėja, buvo pasiūlyta jį naudoti kaip trukmės ir temperatūros indikatorių plienų pokyčiams įvertinti. Karbido $M_{23}C_6$ kristalinės gardelės parametro a tikslioms vertėms apskaičiuoti buvo naudojamos kompiuterinės programos (Powder Cell, GSAS ir Topas 4.2), pagrįstos Le Bail ir Rietveld algoritmais. Karbido $M_{23}C_6$ kristalinės gardelės parametro a pokyčio kinetika sendinimo metu aprašyta taikant Johnson-Mehl-Avrami (JMA) dėsnį. Įvertinta plienų gardelės transformacijos aktyvacijos energija E , transformacijos greičio konstanta k ir Avrami komponentė n . Šie skaičiavimai leido sudaryti plienų 12X1MΦ ir P91 struktūrinių parametrų pokyčių trukmės ir temperatūros priklausomumus, kurie gali būti naudojami šių plienų darbiniam būviui įvertinti.

Raktažodžiai: karštyje stiprus plienas, senėjimas, karbidai, XRD analizė, JMA dėsnis

ĮVADAS

Daugelyje šalių dar veikia senesnės kartos elektros, kuriose garo gamybos ir transportavimo įrenginiai yra pagaminti iš mažai legiruoto (iki 2,5 % legiravimo elementų), mažanglio ($0,08 \leq C \leq 0,3$ %) plieno. Šiame pliene pagrin-

diniai legiravimo elementai yra chromas (Cr), molibdenas (Mo) ir vanadis (V), suteikiantys plienams ne tik atsparumą korozijai ir oksidacijai, bet ir esant aukštai temperatūrai mechaninį stiprumą. Europos Sąjungoje naudojami 0,5Cr0,5Mo0,25V ir 2,25Cr1Mo markių plienai [1–3]. Šių plienų cheminė sudėtis nulemia jų

darbinius parametrus – temperatūrą iki 565 °C ir garo slėgį iki 30 MPa. Lietuvos elektrinėse eksploatuojami 1,2Cr0,3Mo0,3V (12X1MΦ), 1,5Cr1Mo0,4V (15X1M1Φ) ir 1,5Cr1Mo0,4VL (15X1M1ΦЛ) markių plienai 500–560 °C temperatūroje ir esant 10–15 MPa garo slėgiui [4]. Naujos kartos šiluminių elektrinių bei atominių reaktorių saugai, svarbių sistemų gamybai tiek JAV, tiek Europos šalyse plačiau taikomi karštyje stiprūs feritiniai-martensitiniai, turintys 9–12 % Cr – P91 (9Cr1MoVNb), P92 (9Cr0,5Mo1.8WV-Nb), X12CrMoWVNbN ir kt., plienai.

Šiuolaikiniai energetiniai įrenginiai dėl aukštesnės temperatūros, didesnių slėgių, agresyvesnės darbo aplinkos poveikio medžiagoms, numatomo ilgesnio eksploatacinio resurso ir kitų veiksnių visumos iškėlė papildomus reikalavimus medžiagoms, jų ilgaamžiškumui bei patikimumui. Todėl tyrimai šioje srityje, prognozuojant naujų energetinių įrenginių eksploatacijos laiką ar sprendžiant veikiančių darbo resurso pratęsimo uždavinius, siekiant nustatyti plienų patikimas patvarumo ribas, yra aktualūs. Atsižvelgiant į naujus medžiagoms keliamus reikalavimus, esamų duomenų, taikytų įvairių šalių projektavimo normų metodikoje (PCC-MRx, R5, ASME-NH, DDS ir kt.), šiuo metu nepakanka visiškai apibūdinti naujos kartos plienus. Šiems uždaviniams spręsti inicijuojami tarptautiniai projektai, pavyzdžiui, 7-osios bendrosios programos „MATTER“, programos „Horizontas 2020“ „INCEFA+“ ir kt.

Medžiagos parinkimą vamzdinams, įrenginių korpusinėms detalėms bei kitiems konstrukciniams elementams lemia darbo aplinka ir eksploatacijos parametrai. Ilgalaiškės eksploatacijos metu, esant aukštomis temperatūroms, plieno struktūra keičiasi [5, 6]. Struktūros pokyčiai daro įtaką stiprumo savybių blogėjimui ir greitina valkšnumo procesą [5, 7–9]. Todėl ilgalaiškės eksploatacijos metu struktūros degradacija, veikiant darbinėms apkrovoms, gali tapti pagrindiniu veiksniu, sukeliančiu irimo procesą. Atlikti tyrimai, taikant įvairius analizės metodus, patvirtina tiesioginį mikrostruktūros būklės ir atsparumo valkšnumui priklausomumą [1, 3, 10–18].

Esant aukštai temperatūrai, eksploatacijos metu plienuose išsiskiria karbidai, nitridai ir kt., kurių struktūra sudaryta iš įvairių cheminių

elementų, naudojamų plieno legiravimui, norint suteikti lydiniui tam tikras savybes. Vieni elementai stabdo išsiskyrusių junginių, didinančių plieno atsparumą valkšnumui, tirpumą arba slopina nenaudingų ir net žalingų junginių susidarymą. Kiti elementai ilgiau palaiko kietojo tirpalo pastovumą, užtikrinantį lydinio atsparumą korozijai [2].

Įvairūs tyrimai parodė, kad net nedidelis kiekis karbidų, išsiskiriančių eksploatuojant karštyje stiprius plienus, turi didelės įtakos lydinio mechaninėms, fizikinėms ir cheminėms savybėms.

Seka, pagal kurią pliene susidaro karbidai, priklauso nuo lydinio cheminės sudėties ir terminio apdirbimo. Intermetalidai (karbidai, nitridai) lemia plieno mikrostruktūrą, nuo kurios priklauso lydinio mechaninės savybės. Pirmasis karbidas, susidarantis pliene atleidimo metu, paprastai būna termodinamiškai nestabiliausias, tačiau ilgai formuojasi kiti, žymiai stabilesni, karbidai, kurių susidarymas paprastai vyksta pagal dėsninę seką [19].

D. Bakeris ir J. Nuttingas pirmieji išsamiai ištyrė karbidų susidarymo eigą 2,25Cr-1Mo pliene, esant temperatūroms nuo 400 iki 750 °C [20], o kiti tyrėjai įrodė, kad karbidų išsiskyrimo raida priklauso ir nuo plieno cheminės sudėties [21]. Kembridžo universiteto profesorius H. Bhadeshia su kolegomis tyrė karbidų susidarymo seką mažai legiruotuose šiluminių elektrinių plienuose [21]. Tirtiesiems plienams jie sudarė trukmės–temperatūros–karbidų sudėties (TTT) fazines diagramas. Šia tema paskelbta daug kitų tyrimų, susijusių su įvairių legiravimo elementų difuzija ir fazinės sudėties pokyčiais įvairiuose plienuose. Paskelbti darbai rodo, kad, skiriančios plienų cheminei sudėčiai, analogiškų fazinių virsmų kinetika gali keistis, o nuo to priklauso lydinų savybės.

Šiuo metu daug žinoma apie plienuose išsiskiriančių junginių sudėtį, struktūrą, morfologiją ir kristalų išsidėstymo orientaciją. Pagrindiniai mažai legiruotame ir mažai anglies turinčiame karštyje stipriame 12X1MΦ pliene išsiskiriantys junginiai yra Fe₃C, MC, M₇C₃ ir M₂₃C₆ karbidai [22], o P91 pliene – M₂₃C₆, NbN ir MX karbidai ir karbonitridai [23]. Eksploatuojant 12X1MΦ plieną, cementito (Fe₃C) grūdėliai tirpsta ir transformuojasi į termodinamiškai stabilius bei vyraujančius, ilgai aukštoje temperatūroje

išlaikytame pliene, legiruotuosius karbidus M_7C_3 ir $M_{23}C_6$, o eksploatuojant feritinius-martensitinius plienus, turinčius 9–12 % Cr, pradiniai karbidai netirpsta, bet susidaro naujos fazės (Laves ir Z) [24–26]. Vienas svarbiausių plieno būsenos įvertinimo rodiklių yra karbidų fazinė sudėtis, jų kiekis, koaguliacijos bei sferoidizacijos laipsnis, kristalinių gardelių parametru pokyčiai.

Šiame straipsnyje buvo tiriami karštyje stiprūs plienai: mažai legiruotas 12X1MΦ ir naujos kartos legiruotas 9Cr-1Mo (P91). Atlikti ilgalaikiai eksperimentiniai šių plienų senėjimo proceso tyrimai, nustatant bei modeliuojant struktūros pokyčių dėsningumus veikiant trukmei ir temperatūrai. Tyrimai atlikti taikant rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metodą, kuris sudaro galimybę kokybiškai ir kiekybiškai identifikuoti karbidus, karbonitridus, Laves, Z ir kt. fazes, taip pat nustatyti legiravimo elementų juose kitimą. Kadangi šiuo metodu plieno struktūroje sunku tiesiogiai nustatyti atskirus junginius / fazes, kurių kiekis plienuose dažniausiai yra artimas matavimo jautrumo ribai (0,5–3,0 %), buvo atlikti tyrimai ir sudaryta jų išskyrimo iš metalo matricos metodika.

TYRIMŲ ĮRANGA IR METODAI

Tirti energetikoje naudojami karštyje stiprūs plienai: perlitinis mažai legiruotas 12X1MΦ ir feritinis-martensitinis legiruotas P91. Plienų cheminė sudėtis pateikta 1 lentelėje.

Bandinių paruošimas ir izoterminis sendinimas

Plieno bandiniai buvo sendinami elektrinėse krosnyse 600, 650 ir 700 °C temperatūroje, jos pastovumą palaikant ± 1 °C. Temperatūros palaikymo tikslumas buvo tikrinamas kalibruotomis termoporomis. Siekiant užtikrinti vienodą temperatūros pasiskirstymą bandiniuose bei sumažinti oksidaciją, bandiniai buvo patalpinti į plienines dėžutes ir užpilti ištisiniu kalcio karbonato sluoksniu. Tyrimams naudoti $18 \times 12 \times 30$ mm

bandiniai. Sendinimo trukmė ir laiko intervalas buvo koreguojami atsižvelgiant į logaritminį vykstančių struktūrinių pokyčių priklausomumą.

Šviesos (optinė) mikroskopija ir skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) su EDX

Plieno bandinių paviršiaus mikrostruktūros ir morfologijos tyrimai atlikti naudojant optinę mikroskopą Olympus BX51TF, skaitmeninę 21MPix kamerą QImaging, programinę įrangą QCapture Pro bei skenuojantį elektroninį mikroskopą ZEISS EVO MA10 (greitinančioji įtampa 20 kV) su EDX detektoriumi Bruker XFlash 6/10. Plieno 12X1MΦ mikrostruktūrai išryškinti poliruota bandinio plokštuma 20–40 s ęsdinta 5 % nitalio tirpalu, o plieno P91 – Vilella reagentu, po to nuplauta vandeniu, etanoliumi ir išdžiovinta karštu oru.

XRD analizė

Plieno 12X1MΦ karbidų XRD analizė atlikta bendros paskirties rentgeno difraktometru DPOH-YM1. Rentgeno spinduliuotės CuK_{α} 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 fluorescencinę spinduliuotę. Tai ypač svarbu tiriant su CuK_{α} spinduliuote geležies junginius. Difrakcinės kreivės užrašytos, detektoriumi judant 1 °/s greičiu, intensyvumą matuojant kas 0,02°. Legiruoto P91 atskirtų metalų karbidų XRD analizė atlikta naudojant rentgeno spindulių difraktometrą Bruker D8 Advance; 2,4 kW rentgeno spindulių vamzdį su Cu anodu, Bragg-Brentano optiką ir 1-D detektorių LynxEye su Ni-filtru. Goniometras suderintas naudojant Al_2O_3 standartą NIST 1976A Corundum.

Difrakcinės kreivės užrašytos 25–100° 2θ kampų intervale, užrašymo žingsnis – 0,02°, matavimo trukmė žingsnyje – 40 s. Plieno nemetaliniai cheminiai junginiai identifikuoti programa Diffra.Eva [27] naudojant PDF2 kristalografinių duomenų bazę [28].

1 lentelė. Karštyje stiprių plienų cheminė sudėtis, %

Plienas	C	Si	Mn	P	S	N	Al	Cr	Mo	Cu	Nb	Ni	V
12X1MΦ	0,14	0,34	0,67	0,02	0,027	<0,0025	0,0087	1,220	0,27	0,12	0,005	0,12	0,27
P91	0,094	0,38	0,35	0,006	<0,0005	0,035	0,012	8,78	0,96	0,07	0,08	0,16	0,18

Užrašant difrakcinę kreivę, jos profilis gali pasislinkti nuo tikrosios padėties dėl matavimo metu atsirandančių atsitiktinių ar sisteminių paklaidų. Karbidų kristalinių gardelių parametru matavimo tikslumui padidinti į tiriamąjį miltelių pavidalo bandinį buvo įmaišomas vidinis standartas (90 masės % : 10 masės %), pagamintas iš silicio (99,9 % grynumo) monokristalo, kurio kristalinės gardelės briaunos ilgis $a = 0,543088$ nm (PDF Nr. 27-1402) [28]. Ši vertė buvo naudojama karbidų eksperimentinių difrakcinių maksimumų padėties patikslinti, skaičiuojant $M_{23}C_6$ karbido kristalinės gardelės periodą a programa Diffra^{plus}Topas [29]. Atskirtų nuo metalo nuosėdų difrakciniam profiliui patikslinti ir periodui a skaičiuoti buvo taikomas Le Bail metodas (1 pav.). Šis metodas įvertina kiekvieno cheminio junginio erdvinį grupių charakteristikas bei kristalinių gardelių parametru vertes, jas patikslina ir teoriškai apskaičiuoja nuosėdų difrakcinį profilį, geriausiai sutampantį su eksperimentiniu. Taikant Le Bail metodą, $M_{23}C_6$ karbido kristalinės gardelės briaunos a vertė buvo išmatuota $\pm 0,00021$ Å tikslumu. Plieno atskirtų nuosėdų difrakcinių kreivių kiekybinei analizei taikytas Rietveld kristalinės struktūros patikslinimo metodas [29].

Johnson-Mehl-Avrami dėsnio taikymas karbidų kiekio ir karbido $M_{23}C_6$ kristalinės gardelės parametro a kitimui įvertinti ir prognozuoti

Karbidų Fe_3C ir $M_{23}C_6$ santykinų kiekių pokyčiai, nustatyti matuojant difrakcinių maksimumų integralių intensyvumų vertes, ir karbido $M_{23}C_6$ kristalų gardelės parametro a pokytis gali būti aprašyti Avrami kinetine lygtimi [31]:

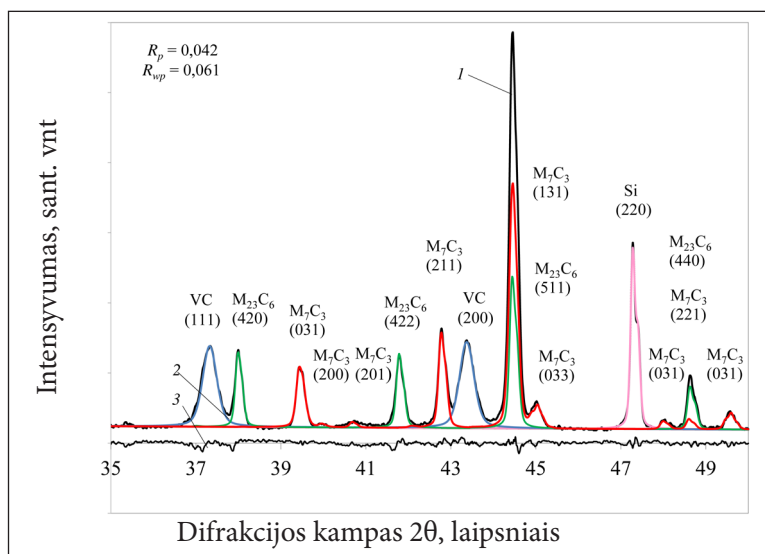
$$x(t) = 1 - \exp[-(kt)^n]; \quad (1)$$

čia: $x(t)$ – karbido kiekio arba parametro a pokytis per laiką t , k – karbido virsmo greičio konstanta, aprašoma lygtimi (2) ir yra susijusi su proceso aktyvacijos energija E , n – virsmo eilė arba Avrami komponentė, aprašanti proceso, sužadinto veikiant temperatūrai, mechanizmą.

Temperatūros įtaka virsmo greičiui (virsmo greičiui ir temperatūrą sieja eksponentinis priklausomumas) aprašoma Arrhenius lygtimi [32]:

$$k = A \cdot \exp(-E/RT); \quad (2)$$

čia: k – karbido virsmo greičio konstanta, A – Arrhenius konstanta, apibūdinanti kiekvieną



1 pav. Karbidų difrakcinio profilio analizės pavyzdys, taikant Le Bail profilių sulyginimo metodą. Difrakcinės kreivės: 1 – eksploatuoto 227 000 val. plieno 12X1MΦ atskirtų karbidų difraktograma, 2 – teorinis karbidų difrakcinis profilis, apskaičiuotas naudojant karbidų struktūrinius modelius ir atlikus difrakcinių maksimumų intensyvumų bei padėčių patikslinimą, 3 – skirtumas tarp teorinio ir eksperimentiškai užrašyto karbidų difrakcinių profilių [30]

konkretų virsmą, E – aktyvacijos energija, kJ/mol, R – universalioji (molinė) dujų konstanta 8,314 J/mol·K, T – temperatūra kelvinais.

Norint apskaičiuoti n ir k , Avrami lygtis išreiškiama logaritmine forma, kuri apjungia (1) ir (2) lygtis. Taip gaunamas Johnson-Mehl-Avrami (JMA) dėsnis, kuris aprašo karbido izotermio virsmo kinetiką [33]:

$$\ln(-\ln[1-x(t)]) = n \ln k + n \ln t. \quad (3)$$

JMA dėsnis plačiai taikomas kietojo kūno fizikos ir chemijos, paviršiaus chemijos ir fizikos, metalurgijos, chemijos inžinerijos ir kitose medžiagų mokslo ir inžinerijos kryptyse, analizuojant virsmų (kristalizacija, kristalinių gardelių transformacija, vieno junginio virtimas kitu, kietojo tirpalo ir karbidų užuomazgų susidarymas, augimas ir sferoidizacija) kietoje medžiagoje būsenoje izotermiškėmis sąlygomis kinetiką [34, 35].

Taikant JMA dėsnį, apskaičiuotos karbidų Fe_3C ir $M_{23}C_6$ virsmų greičio ir virsmų eilės konstantos bei aktyvacijos energija [34]:

$$E = R \cdot \frac{(\ln k_1 - \ln k_2)}{1/T_2 - 1/T_1}, T_1 > T_2; \quad (4)$$

čia: k_1 ir k_2 – virsmų, vykstančių T_1 ir T_2 temperatūrose, greičio konstantos.

Apskaičiavus aktyvacijos energiją, nustatoma karbido transformacijos greičio konstanta k_x eksploatacinėje temperatūroje:

$$\ln k_x = -\frac{E(1/T_x - 1/T_1)}{R} + \ln k_1; \quad (5)$$

čia: k_x – karbido virsmo, vykstančio eksploatacinėje temperatūroje, greičio konstanta; T_x – eksploatacijos temperatūra kelvinais.

Karbidų kiekio (pagal difrakcinių maksimumų integralų intensyvumą I) arba kristalinės gardelės parametro a pokytis eksploatacinėje temperatūroje apskaičiuojamas laisvai pasirenkant keletą eksploatacijos trukmės taškų:

$$\ln \left[-\ln \frac{(I_t, a_t)}{I_0, a_0} \right] = f(\ln t). \quad (6)$$

REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Anodinė poliarizacija ir elektrocheminis ėsdinimas: karbidų išskyrimas

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (XRD) metodu galima nustatyti karbidų susidarymo seką ir jų kristalinių gardelių pokyčius, atlikti karbidų, karbonitridų ar kitų cheminių junginių, pavyzdžiui, Laves fazių P91 pliene, pokyčių kokybinę bei kiekybinę analizę. Tačiau XRD metodo jautrumas yra nepakankamas, nes plienuose yra palyginti nedidelis kiekis karbidų. Norint analizuoti jų struktūrinius pokyčius taikant šį metodą, tiriamąsias fazes būtina išskirti iš plieno matricos. Todėl buvo atlikti tyrimai ir nustatyti optimalūs elektrocheminio ėsdinimo parametrai.

Karbidų išskyrimas paremtas skirtingu jų atsparumu agresyviai aplinkai vykstant elektrocheminiams procesams, t. y. elektrocheminiu ėsdinimu, pagrįstu tiriamąjį bandinį sudarančių heterogeninių fazių nevienodu tirpimu elektrolitų tirpaluose, esant tam tikram potencialų skirtumui tarp bandinio ir netirpus katodo (ėsdinimas anodinio tirpinimo būdu). Kiekviena lydinį sudaranti fazė charakterizuojama tik jai vienai būdinga poliarizacijos kreive, o tos fazės tirpimo greitis priklauso nuo elektrolito sudėties, srovės tankio ir t. t. [36].

Naudojant potenciostatą PI-50-1 (maksimali darbinio elektrodo potencialo reguliavimo paklaida $\pm 0,5$ mV, srovės matavimo paklaida $\pm 0,2$ %) ir programatorių PR-8 elektrolitų 20 ± 2 °C tirpaluose užrašytos bandinių ($6 \times 0,2 \times 0,2$ cm, darbo plotas $2,2 \pm 2,5$ cm²) anodinės poliarizacijos kreivės. Bandinio potencialas nuo stacionarios vertės iki 1,2 V kito $5 \cdot 10^{-3}$ V/s greičiu, o srovė matuota pagal sidabro chlorido lyginamąjį elektrodą (EVL-1M3,1) [37].

Nustatant efektyvius tiriamojo plieno elektrocheminio ėsdinimo tirpalus, užrašytos bandinių anodinės poliarizacijos kreivės keliuose elektrolitų tirpaluose (kalio chlorido, citrinos ir oksalo rūgščių, azoto ir druskos rūgščių). Ištyrus poliarizacijos kreives, nustatyti elektrocheminiai parametrai: stacionarusis ir kritinis potencialas, kritinis srovės tankis (apibūdina plieno potencialo ir srovės tankio, iki kurių dar vyrauja plieno tirpimas, ribas) [37].

Nustatyta, kad perlitinį 12X1MΦ ir martensitinį P91 plieną tinkamiausia elektrochemiškai išdinti 0,05 % druskos ir 0,5 % citrinos rūgšties tirpaluose. 2a pav. (2 ir 3 kreivės) pateiktos 12X1MΦ anodinės poliarizacijos kreivės rodo, kad elektrocheminio proceso metu bandinys nepasidengia pasyvinančiąja plėvele. Tuo tarpu oksalo rūgšties tirpale (2a pav., 1 kreivė) anodinis plieno tirpimas vyksta labai siaurose potencialų ribose (po to susiformuoja pasyvinančioji danga), todėl būtų sunku išlaikyti tokias sąlygas. Padidinus citrinos rūgšties koncentraciją nuo 0,5 iki 2 %, pasiekiamas 81,8 mA/cm² kritinis srovės tankis (2b pav., 3 kreivė). Šiuo atveju, didėjant bandinio potencialui, plieno paviršiuje pradeda formotis pasyvinančioji plėvelė [37].

Atsižvelgiant į eksperimentų rezultatus, elektrocheminiam plieno bandinių išdininimui pasirinktas druskos rūgšties tirpalas, nes nustatyta, kad, didinant druskos rūgšties koncentraciją ir anodinės srovės tankį, tirtieji 12X1MΦ ir P91

plienai elektrolito tirpale nepasiekia kritinio srovės tankio (bandinys nepasidengia pasyvinančiąja plėvele ir elektrocheminio išdininimo metu nuolat tirpsta). Nustatyti elektrocheminio išdininimo parametrai, t. y. kritinis srovės tankis, kritinis potencialas, elektrolitas ir jo koncentracija. Tolesniuose eksperimentuose plienų bandiniai (20 × 10 × 10 mm) 8 val. išdinti 5 % druskos rūgšties vandeniniame tirpale naudojant nuolatinės srovės maitinimo šaltinį 1621A BP Precision (voltmetro ir ampermetro matavimo paklaida ±1 %) ir esant 130–150 mA/cm² srovės tankiui. Gauti tyrimų duomenys parodė, kad taikant šį metodą plieno P91 atveju, be M₂₃C₆ karbidų, yra išskiriami karbonitridai bei Laves fazės, kurios susidaro pliene jo senėjimo metu.

Indo dugne nusėdę karbidų ar kitų fazių milteliai išplauti distiliuotame vandenyje, išdžiovinti 95 °C temperatūroje.

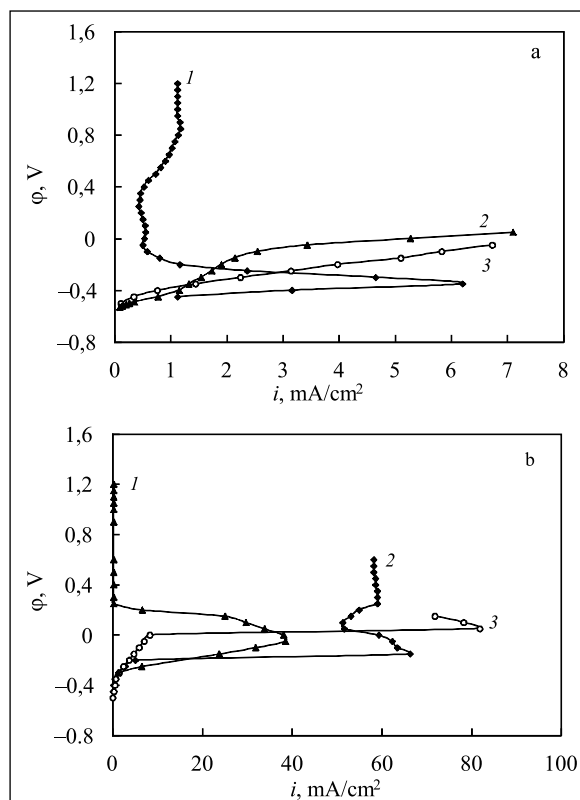
Mikrostruktūros tyrimas ir karbidų sekos nustatymas

Plienas 12X1MΦ. Eksploatuoto ir sendinto laboratorinėmis sąlygomis plieno mikrostruktūra pateikta 3 ir 4 pav.

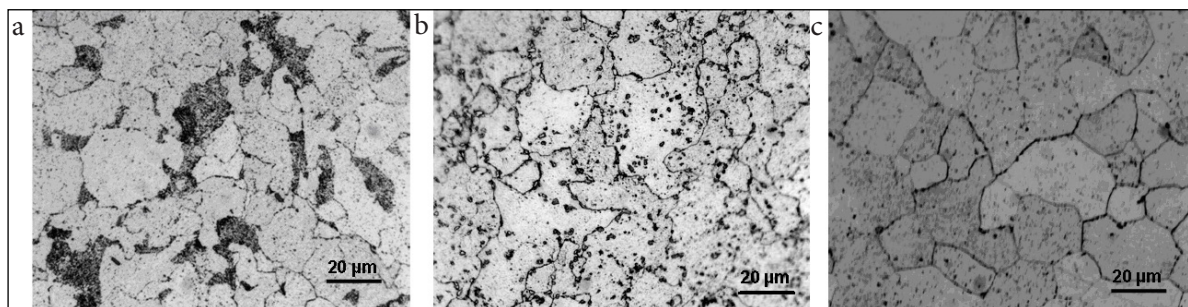
Neeksploatuoto plieno optinės mikroskopijos nuotraukose stebimi perlito ir ferito grūdėliai, tačiau sunku identifikuoti smulkius karbidų darinius (3a pav.). Pakaitinus bandinį 1 080 val. 650 °C, suyra perlito grūdėliai, susidaro legiruotieji karbidai, išsidėstę grūdėliuose ir jų ribose (3b pav.).

Pastebėta, kad, ilginant bandinių termino sendinimo trukmę ir keliant temperatūrą iki 700 °C, legiruotųjų karbidų koncentracija grūdėlių viduje ir ribose didėja, karbidai koaguliuoja, formuodami stambius grūdus ar grandinėles (3c pav.). Eksploatuoto plieno SEM nuotraukoje (4a pav.) stebima visiškai suirusio perlito struktūra, kurioje išsidėstę smulkūs karbidai bei ryškiai aplink grūdėlius matomos koaguliavusių karbidų grandinėlės. Pasendinus bandinį 240 val. 650 °C temperatūroje (4b pav.) pastebima iš dalies suirusi feritinė-perlitinė plieno struktūra ir aiškiai matomos grūdėlių ribose besiformuojančios karbidų grandinėlės, o po 2 400 val. – matomas karbidų išsidėstymas ir grūdėlių viduje (4c pav.).

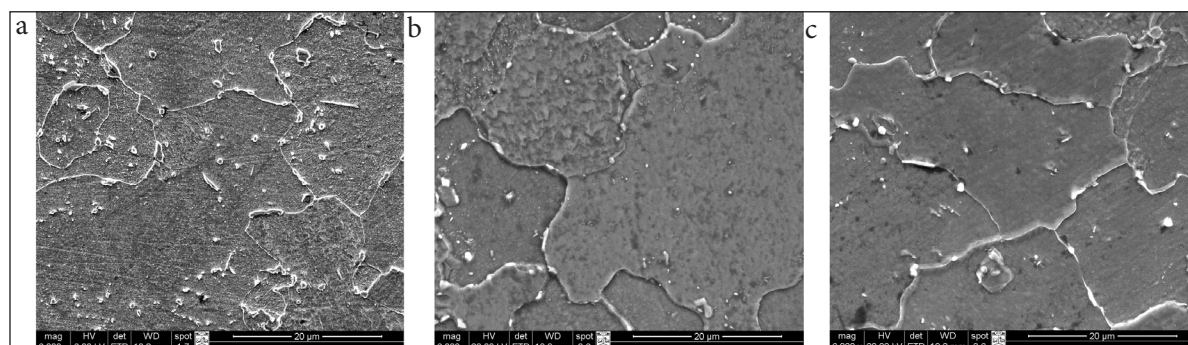
Siekiant nustatyti struktūrinius kriterijus plienų 12X1MΦ ir P91 būklei vertinti ir likusiam tarnavimo laikui prognozuoti, pirmiausia ištirta plienuose



2 pav. Plieno 12X1MΦ anodinės poliarizacijos kreivės elektrolitų tirpaluose: 1a – 0,5 % oksalo r., 1b – 0,5 % azoto r., 2a – 0,05 % druskos r., 2b – 0,5 % kalio chlorido, 3a – 0,5 % citrinos r., 3b – 2 % citrinos r. [37]



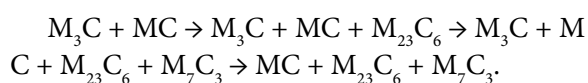
3 pav. Plieno 12X1MΦ bandinių optinės mikroskopijos nuotraukos: a – pradinis, b – sendintas 1 080 val. 650 °C, c – 2 400 val. 700 °C [30]



4 pav. Plieno 12X1MΦ bandinių SEM nuotraukos (didinimas 6 000^x): a – 227 000 val. eksploatuotų 550 °C temperatūroje esant 14 MPa slėgiui, b – 240 val. ir c – 2 400 val. kaitintų 650 °C temperatūroje [38]

susidarančių karbidų seka atsižvelgiant į temperatūros intensyvumą ir sendinimo trukmę.

Apibendrinus tyrimų rezultatus nustatyta, kad sendinant 12X1MΦ plieną visose trijose temperatūrose (600, 650 ir 700 °C) vyksta panašūs karbidų pokyčiai, tik skirtingais greičiais. Karbidų susidarymo seka yra tokia:



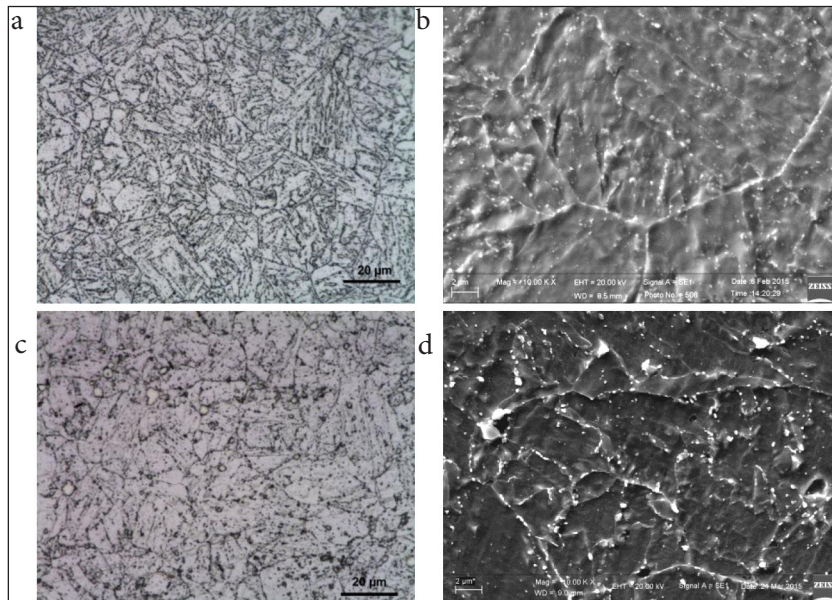
Svarbu pažymėti, kad nustatyta seka sutampa su eksploatuoto plieno bandiniuose susidarancia karbidų seka [20]. Tai leidžia teigti, kad laboratorinėmis sąlygomis sendinto plieno 12X1MΦ karbidų virsmų rentgeno struktūriniai tyrimo būdai yra korektiški ir gali būti naudingi sudarant eksploatuojamo plieno darbinės būsenos įvertinimo ir likusio tarnavimo laiko prognozės metodologiją. Įvertinus susidariusių karbidų stabilumą sendinant plieną nustatyta, kad MC kiekis išlieka pastovus, M_7C_3 susiformuoja tik sendinimo proceso pabaigoje, o M_3C ir $M_{23}C_6$ kiekis plieno bandiniuose

tyrimo metu nuolat kinta [39], todėl pastarieji du karbidai pasirinkti tolesniems tyrimams.

Plienas P91. Pradinio ir sendinto laboratorinėmis sąlygomis plieno P91 mikrostruktūra pateikta 5 pav.

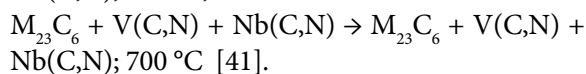
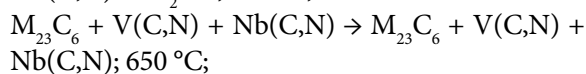
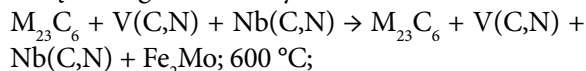
$M_{23}C_6$ karbidai išsidėstę aplink pirminio austenito grūdėlius ir martensito plokštelių pakraščiuose, o smulkūs MX karbonitridai matomi grūdėlių viduje (5a, b pav.). Plienuose, kuriuose anglies yra daugiau kaip 0,05 %, $M_{23}C_6$ karbidai vyrauja grūdėlių ribose [40]. Pradiniame pliene $M_{23}C_6$ karbidų dydis siekia 150–200 nm, o plieną sendinant vidutinis dalelių skersmuo padidėja iki 1 μm ir daugiau (5c, d pav.).

P91 plienas turi chromu prisotintą $M_{23}C_6$ karbidą ir vanadžiu arba niobiu prisotintus $M(C,N)$ karbidus / karbonitridus. Rietveld struktūros patikslinimo metodu nustatyta, kad 88,8 % sudaro $M_{23}C_6$ karbidas, o MX struktūros vanadžiu ir niobiu prisotintų karbonitridų kiekis siekia atitinkamai 8,85 ir 2,35 % [40]. Šiluminio poveikio metu karbidai ir karbonitridai išlieka, bet keičiasi jų elementinė sudėtis, o ilgainiui išsiskiria intermetalidas – Laves fazė Fe_2Mo . Sendinant 650 ir 700 °C temperatūrose



5 pav. Plieno P91 bandinių optinės mikroskopijos (a, c) ir SEM (b, d; didinimas 10 000^x) nuotraukos: a, b – pradinis, c, d – sendintas 5 640 val. 700 °C

Laves fazės XRD metodu neaptiktos. Įsiskverbimo fazių sekas galima užrašyti:

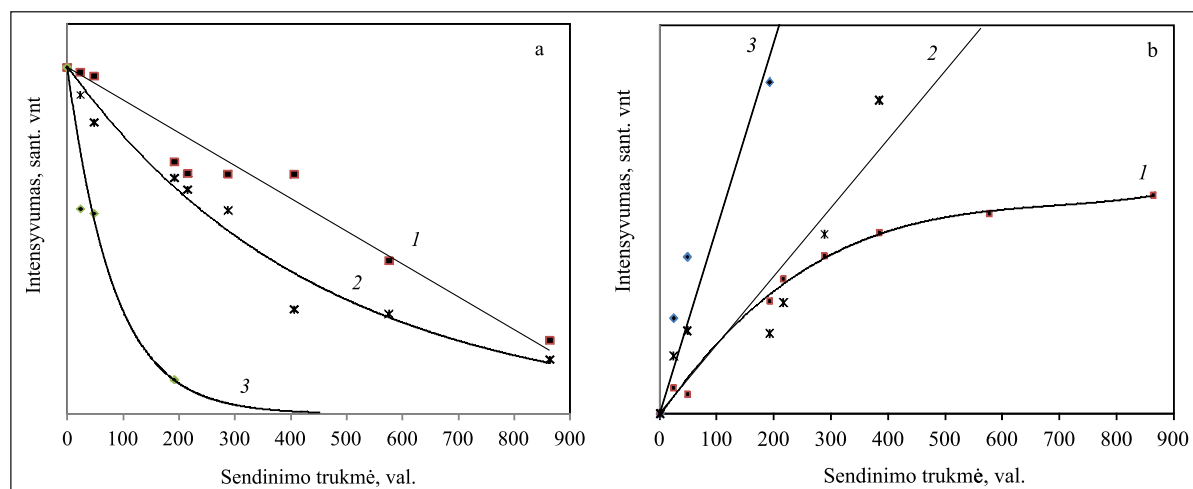


Karbidų kiekio nustatymas pagal XRD kreivių maksimumų intensyvumą: struktūrinio senėjimo proceso kriterijaus parinkimas

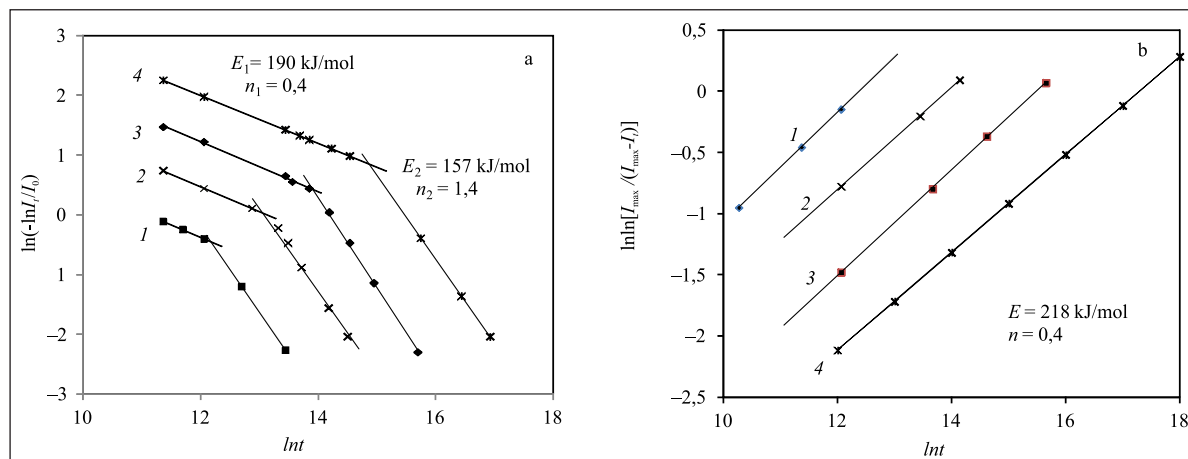
Nustatytas 12X1MΦ plieno sendinimo metu susidarantių $M_{23}C_6$ ir M_3C karbidų kiekio priklausomumas

nuo sendinimo temperatūros ir trukmės. Tuo tikslu buvo apskaičiuoti karbidų difrakcinių maksimumų, atitinkamai (422) ir (031), integralūs intensyvumai ir nustatyti jų priklausomumai nuo sendinimo trukmės (6 pav.) [39].

Karbidų santykinių kiekių vertės, apskaičiuotos pagal difrakcinių maksimumų (031) cementitui Fe_3C ir (422) karbidui $M_{23}C_6$ integralų intensyvumą (7 pav.), buvo pritaikytos karbidų pokyčiams modeliuoti izoterminėmis sąlygomis, taikant klasikinę JMA dėsnį (3 lygtis). Taikant 4 lygtį apskaičiuota proceso aktyvacijos energija, o 5 lygtį – nustatyti karbidų integralūs intensyvumai plieną eksploatuojant 550 °C temperatūroje.



6 pav. Karbidų Fe_3C (a) ir $M_{23}C_6$ (b) kiekio priklausomumas nuo plieno 12X1MΦ sendinimo temperatūros ir trukmės: 1 – 600 °C, 2 – 650 °C, 3 – 700 °C [39]



7 pav. Plieno 12X1MΦ, izotermiškai sendinto skirtingose temperatūrose, karbidų Fe_3C (a) ir $M_{23}C_6$ (b) kiekio pokyčio priklausomumas nuo sendinimo trukmės natūrinių logaritmų skalėse. Sendinimo temperatūros: 1 – 700 °C, 2 – 650 °C, 3 – 600 °C ir 4 – karbidų kiekio pokytis apskaičiuotas [42]

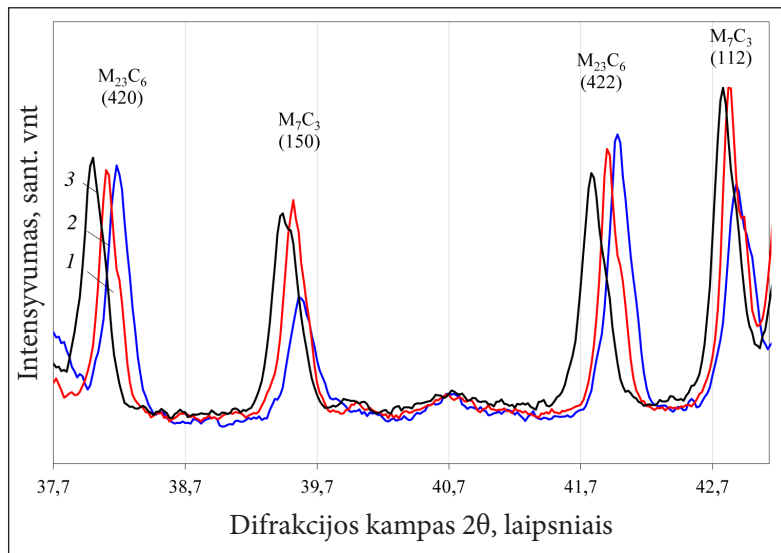
Karbido Fe_3C kiekio pokyčio priklausomumas nuo laiko sudarytas iš dviejų nuosekliai einančių tiesių. Paaikškėjo, kad šio karbido virsmas vyksta dviem etapais, kurių kiekvienas aprašomas virsmų eile n_1 ir n_2 bei greičių konstantomis k_1 ir k_2 . Taip pat apskaičiuotos šių dviejų stadijų aktyvacijos energijos (E) – 190 ir 157 kJ/mol. Pirmosios E gali būti siejama su stambių Fe_3C dalelių tirpimu, o antroji – su likusių smulkių, turinčių didesnę paviršiaus plotą, tirpimu. Parametras k priklauso nuo temperatūros ir gali būti nustatytas iš izoterminės trukmė–intensyvumas kreivės (6a ir 6b pav., 1–3 kr.). Kuo aukštesnė temperatūra, tuo virsmo greitis yra didesnis (2 lentelė).

2 lentelė. Fe_3C ir $M_{23}C_6$ virsmų reakcijos greičio konstantos [42]

Temperatūra, °C	Fe_3C		$M_{23}C_6$
600	$0,33 \cdot 10^{-6}$	$0,68 \cdot 10^{-6}$	$0,19 \cdot 10^{-6}$
650	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$	$0,90 \cdot 10^{-6}$
700	$15,0 \cdot 10^{-6}$	$7,60 \cdot 10^{-6}$	$4,15 \cdot 10^{-6}$

Skirtingai nei Fe_3C , karbido $M_{23}C_6$ kiekio didėjimas vyksta viena stadija, kuriai būdinga 218 kJ/mol aktyvacijos energija. Abiem atvejais pagal teoriškai apskaičiuotas eksploatacinės temperatūros (550 °C) kreives galima nustatyti plieno 12X1MΦ realų eksploatacijos laiką ir numatyti tolesnę jo struktūros kitimo eigą. Tačiau po 384 val. sendinimo 650 °C temperatūroje

karbidų $M_{23}C_6$ ir M_7C_3 difrakcinių maksimumų intensyvumai nebekinta. Todėl karbidų integralaus intensyvumo pokyčio priklausomumas nuo šiluminio poveikio trukmės gali būti naudingas vertinant tik ribotą laiką eksploatuoto plieno 12X1MΦ būklę. 12X1MΦ plieno eksploatacijos ar senėjimo metu karbidas M_3C palaipsniui transformuojasi į karbidą $M_{23}C_6$ [39], kuris išlieka visą eksploataavimo laikotarpį, bet kinta šio karbido kristalinės gardelės parametras a (briaunos ilgis), nes Fe atomus, vykstant legirujančių elementų difuzijai iš matricos į karbido grūdėlius, pakeičia Cr ir Mo. Šių elementų atominis spindulys yra didesnis (atitinkamai 0,125 ir 0,135 nm), negu Fe (0,124 nm), todėl karbido kristalinė gardelė palaipsniui plečiasi (8 pav.) [16, 43, 44]. Dėl šios priežasties tolesniems tyrimams naudojome karbido $M_{23}C_6$ gardelės parametro a vertę, kaip indikatorių plieno struktūros degradacijos laipsniui įvertinti. 8 pav. parodyta plieno 12X1MΦ atskirtų karbidų difrakcinių profilių išplėsta atkarpa, išryškinanti aukštos temperatūros ir jos trukmės įtaką karbidų struktūros pokyčiams. Trys laisvai pasirinktos būdingos difrakcinės kreivės rodo karbido $M_{23}C_6$ difrakcinių maksimumų 420 ir 422 poslinkį mažų difrakcijos kampų link. Panašiai slenka ir karbido M_7C_3 difrakciniai maksimumai 150 ir 112. Difrakcijos kampų mažėjimas rodo, kad karbido kristalų gardelėje didėja atitinkamas atstumas tarp kristalografinių plokštumų.

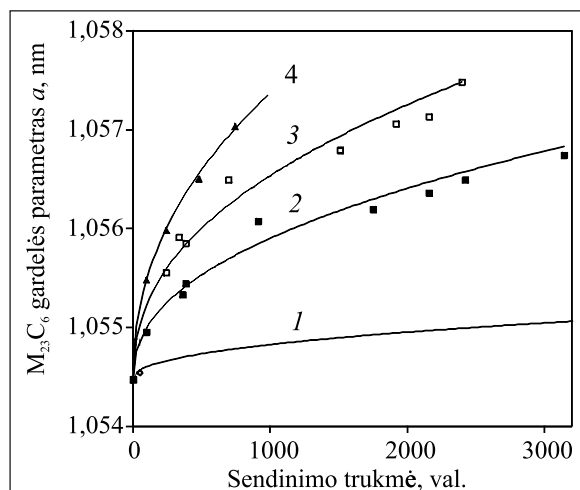


8 pav. Plieno 12X1MΦ karbidų rentgeno spinduliuotės difrakcinės kreivės: 1 – plienas, sendintas 42 h 700 °C temperatūroje, 2 – plienas, sendintas 288 val. 700 °C temperatūroje ir 3 – plienas, eksploatuotas 227 000 val. 550 °C temperatūroje ir esant 14 MPa slėgiui [30]

Karbido $M_{23}C_6$ kristalų gardelės parametro a kitimo tyrimas

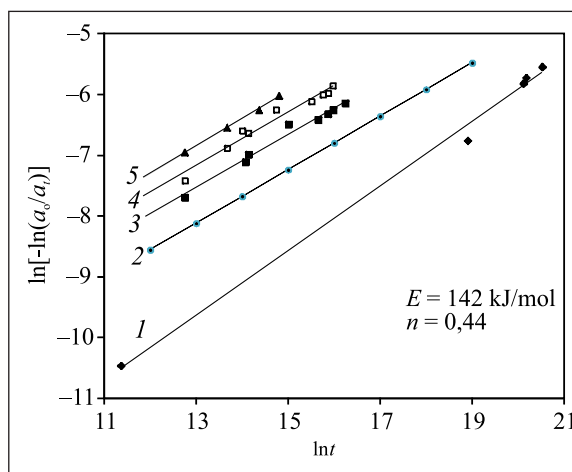
Karbido $M_{23}C_6$ kristalinės gardelės parametro a vertei apskaičiuoti naudota difrakcinių profilių analizės metodika – PowderCell programa ir Le Bail metodas.

Plienas 12X1MΦ. Plieno 12X1MΦ, sendinto 600, 650 ir 700 °C temperatūrose, karbido kristalinės gardelės parametro a pokyčio priklausomumas nuo sendinimo trukmės parodytas 9 pav. (atitinkamai 2–4 kr.). Taip pat buvo nustatytas įvairių laiką eksploatuoto plieno karbido gardelės parametro a pokytis (9 pav., 1 kr.) [30].



9 pav. Plieno 12X1MΦ karbido $M_{23}C_6$ kubinės kristalinės gardelės parametro a pokyčio priklausomumas nuo sendinimo trukmės. Kreivės: 1 – eksploatuotame pliene, 2 – sendintame 600 °C, 3 – 650 °C ir 4 – 700 °C temperatūrose [30]

Plieno 12X1MΦ parametro a pokytis aprašytas JMA dėsnio (3 lygtis) ir pateiktas 10 pav.



10 pav. Plieno 12X1MΦ karbido $M_{23}C_6$ kristalo gardelės parametro a pokytis: 1 – eksploatuotame pliene, 2 – prognozuojamas parametro a pokytis 550 °C temperatūroje, kai $n = 0,44$, 3 – sendintame 600 °C, 4 – 650 °C ir 5 – 700 °C temperatūrose [30]

Nustatyti tiesiniai priklausomumai (10 pav., 1 ir 3–5 kr.) rodo, kad legiravimo elementų difuzija aukštesiose temperatūrose vyksta pagal JMA dėsnį. Proceso kinetiniai parametrai pateikti 3 lentelėje.

Taikant 4 lygtį apskaičiuota proceso, vykstančio 600–700 °C temperatūrų diapazone, aktyvacijos energija $E = 142$ kJ/mol [30]. Karbido kristalinės gardelės transformacijos greičio konstanta k_x apskaičiuota pagal 5 lygtį eksploatacinei 550 °C temperatūrai, $k_x = 2,17 \cdot 10^{-14}$.

3 lentelė. Plieno 12X1MΦ karbido $M_{23}C_6$ kristalų gardelės parametro a kitimo kinetiniai parametrai [30]

$T, ^\circ\text{C}$	n	$\ln k$	k
600	0,4368	-30,23	$7,24 \cdot 10^{-14}$
650	0,4407	-29,28	$1,93 \cdot 10^{-13}$
700	0,4497	-28,23	$5,51 \cdot 10^{-13}$

Prognozuojamas parametro a pokytis 550 °C temperatūroje, pateiktas 9 pav. 2 kr., išreiškiamas tiesės lygtimi:

$$y = 0,44x - 13,842; \quad (7)$$

čia: $y = \ln[-\ln(a_0/a_t)]$ ir $x = \ln t$ [30].

10 pav. 2 kreivė ir 7 lygtis gali būti naudojama plieno struktūros pokyčiams pagal karbido $M_{23}C_6$ kristalinės gardelės kitimus įvertinti eksploatacijoje temperatūroje arba žinant plieno eksploatacijoje trukmę ir karbido $M_{23}C_6$ kristalinės gardelės parametro a vertę galima apskaičiuoti vidutinę tikrąją šio plieno eksploatacijoje temperatūrą. Be to, perrašius (3) lygtį, galima prognozuoti parametro a vertę bet kuriuo laiko t momentu pasirinktoje temperatūroje:

$$a_t = \frac{a_0}{e^{-e^{(n \ln t + n \ln k)}}}; \quad (8)$$

čia: $a_0 = 1,05519$ nm yra pradinio 12X1MΦ plieno $M_{23}C_6$ karbido kristalinės gardelės parametro vertė, $n = 0,44$ plieno $M_{23}C_6$ karbido kristalinės gardelės parametro a transformacijos Avrami komponentė.

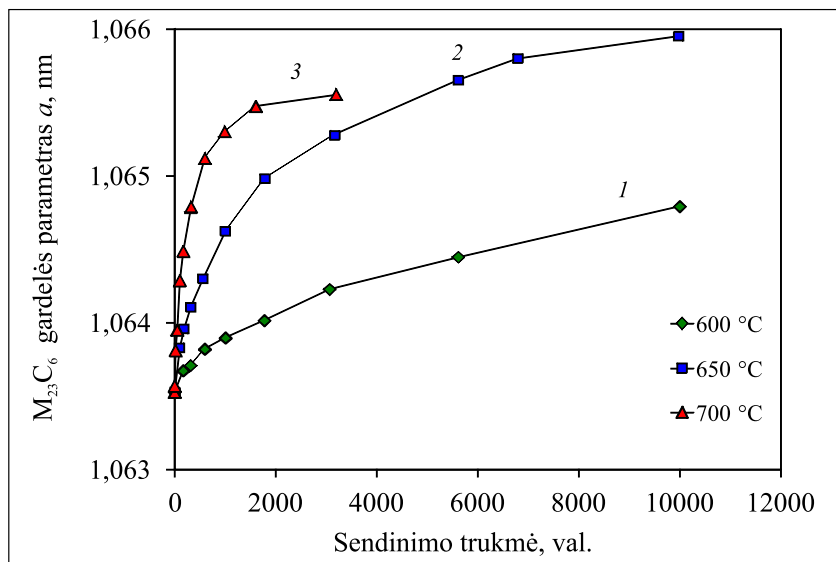
Plienas P91. Pagrindinis intermetalinis junginys, susidarantis gaminant P91 plieną ir jam senėjant, yra $M_{23}C_6$ karbidas. Plieną eksploatuojant ar sendinant laboratorinėmis sąlygomis, kinta šio karbido kristalinės gardelės parametras a , nes vyksta legiravimo elementų difuzija iš matricos į karbido grūdelius. Todėl plieno P91 senėjimo kinetiką charakterizuojančiu struktūriniu parametru taip pat pasirinktas $M_{23}C_6$ kubinės kristalinės gardelės briaunos ilgio a vertės pokytis. Kadangi Cr difuzijos koeficientas yra didesnis nei Mo, todėl ilgai, eksploatacijos ar sendinimo metu, karbido kristalinėje gardelėje ima vyrėti Cr atomai [45].

EDX metodu nustatyta, kad Cr/Fe masių santykis $M_{23}C_6$ karbido dalelėse priklauso nuo šiluminio sendinimo temperatūros ir trukmės. Keičiant temperatūrą ir ilginant sendinimo trukmę, Cr/Fe santykis didėja, taigi ir karbido kristalinės gardelės parametras auga.

Tikslūs $M_{23}C_6$ karbido kristalinės gardelės parametrai a išmatuoti XRD metodu ir apskaičiuoti TOPAS 4.2 programa Le Bail metodu. Nustatyta, kad a vertės kinta nuo 1,06353 nm pradiniam pliene iki 1,06552 nm (3 168 val. sendintame 700 °C temperatūroje) ir iki 1,06595 nm (sendintame 9 984 val. 650 °C temperatūroje).

Karbido $M_{23}C_6$ kristalinės gardelės parametro a priklausomumas nuo sendinimo temperatūros ir trukmės pateiktas 11 pav.

Karbido $M_{23}C_6$ parametro a pokytis aprašytas JMA dėsniu (3 lygtis). Nustatyta, kad kristalinės gardelės parametras tam tikrame apibrėžtame



11 pav. P91 plieno $M_{23}C_6$ karbido kristalinės gardelės parametro a priklausomumas nuo sendinimo temperatūros ir trukmės. Kreivės: 1 – 600 °C, 2 – 650 °C, 3 – 700 °C [40]

plieno sendinimo trukmės intervale visose eksperimento temperatūrose (600, 650 ir 700 °C) kinta tiesiškai. Tiesinio kitimo intervalo galiojimo sąlygos apibrėžtos 13 pav. grafike. Šiame intervale karbido $M_{23}C_6$ gardelės transformacijai galioja kinetinė Avrami lygtis (1 lygtis). Parametro a transformaciją apibūdinančios krypties linijos aprašytos lygtimis:

$$\begin{aligned} y_{(700^\circ\text{C})} &= 0,541x - 14,249; R^2 = 0,9981; \\ y_{(650^\circ\text{C})} &= 0,5393x - 15,04; R^2 = 0,9995; \\ y_{(600^\circ\text{C})} &= 0,5404x - 16,131; R^2 = 0,9971; \end{aligned} \quad (9)$$

čia: $y = \ln[-\ln(a_0/a_t)]$, o $x = \ln t$.

Pagal eksperimento rezultatus tam tikroje temperatūroje aprašančių krypties linijų lygtis sudarytas bendras procesus apibūdinantis priklausomumas:

$$\ln[-\ln(a_0/a_t)]_T = n \ln t - b_T; \quad (10)$$

čia: b_T – krypties linijos susikirtimo su y ašimi vertė.

Apskaičiuotos karbido $M_{23}C_6$ kristalinės gardelės parametro a transformacijos greičio konstantos, kurių vertės priklauso nuo šiluminio sendinimo temperatūros – kuo aukštesnė temperatūra, tuo greičiau vyksta procesas. Parametro n vertė nepriklauso nuo plieno sendinimo temperatūros ir yra pastovus, kiekvienam plienui būdingas dydis, todėl tolesniuose skaičiavimuose

buvo naudota jo vidutinė vertė $n = 0,5402$. Taisant 10 lygtį apskaičiuotas karbido kristalinės gardelės parametro a prognozuojamas kitimas eksploatacinėje temperatūroje:

$$y_{(550^\circ\text{C})} = 0,5402x - 17,247. \quad (11)$$

Karbido $M_{23}C_6$ transformacijos aktyvacijos energijos skaičiavimas ir proceso kinetika

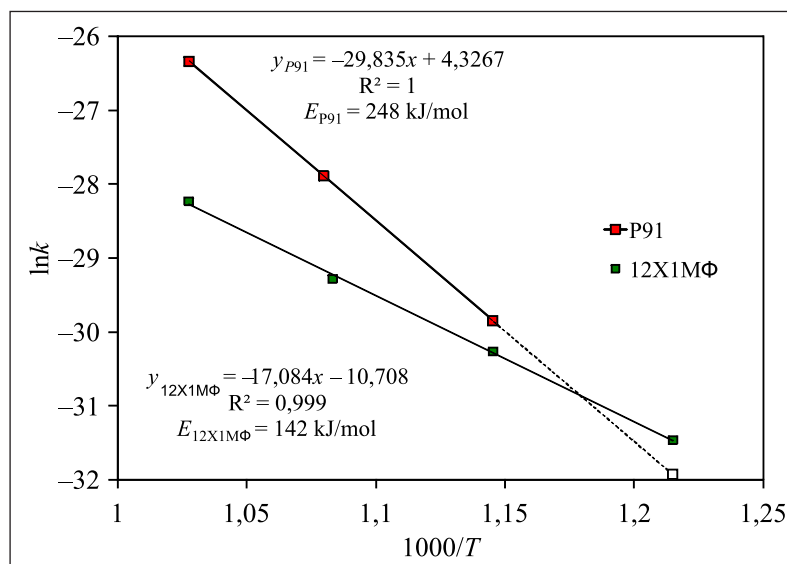
Pagal nustatytas karbido $M_{23}C_6$ transformacijos greičio konstantas buvo nubrėžtas jų verčių natūrinio logaritmo ($\ln k$) priklausomumo nuo atvirkštinės sendinimo temperatūros ($1/T$) grafikas (Arrhenius grafikas) (12 pav.). Iš gautų tiesių nuolinio verčių apskaičiuojama abiejų plienu karbido $M_{23}C_6$ transformacijos aktyvacijos energija.

Gardelės transformacijos aktyvacijos energija E apskaičiuota pasinaudojus greičio konstantos k priklausomumu nuo eksperimento temperatūros pagal 12 pav. parodytas tiesių lygtis plienui P91 ir 12X1MΦ [43]:

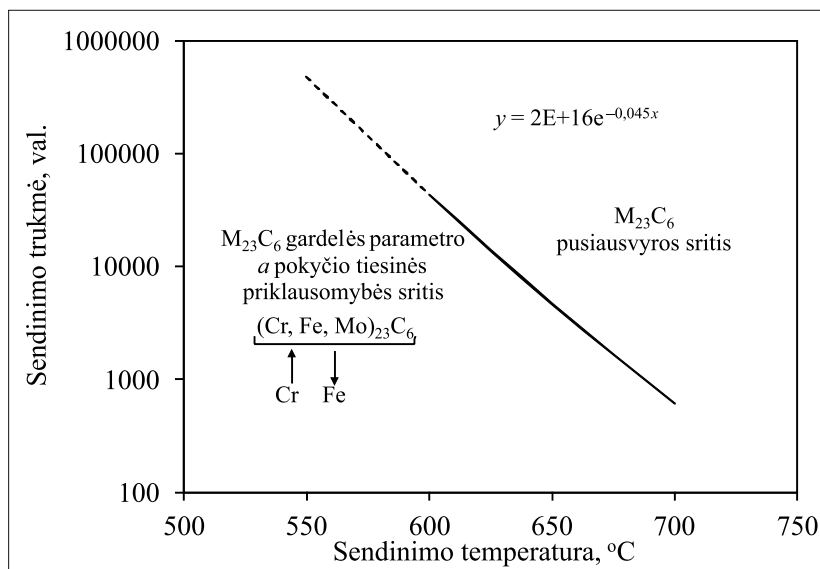
$$E = -(C \cdot 1000)R; \quad (12)$$

čia $C = -29,8$ plienui P91 ir $C = -17,1$ plienui 12X1MΦ, $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

Palyginę dviejų plienu Arrhenius grafikus (12 pav.), matome, kad plieno P91 karbido $M_{23}C_6$ parametro a kitimo aktyvacijos energijos E vertė 248 kJ/mol yra daug didesnė už 12X1MΦ plieno parametro a kitimo aktyvacijos energijos vertę, t. y. $E = 142 \text{ kJ/mol}$ [30]. Iš gautų rezultatų matome,



12 pav. Arrhenius grafikas, skirtas 12X1MΦ ir P91 plienu $M_{23}C_6$ karbido transformacijos aktyvacijos energijai nustatyti [40]



13 pav. JMA lygties galiojimo sąlygos tiesinei $M_{23}C_6$ karbido kristalinės gardelės parametro transformacijai [40]

kad vienodomis sąlygomis difuzijos procesai mažai legiruotame pliene 12X1MΦ, taip pat ir jo senėjimas vyksta greičiau nei legiruoto P91 plieno.

Apskaičiuota P91 plieno $M_{23}C_6$ karbido kristalinės gardelės kitimo aktyvacijos energijos vertė yra artima chromo difuzijos feritinėje matricoje (267,7 kJ/mol) ir geležies difuzijos ferite (250,6 kJ/mol) aktyvacijos energijoms, bet žymiai mažesnė už molibdeno difuzijos α -Fe E [46]. Cr difuzija, matyt, yra pagrindinis temperatūros sukeltas (aktyvuotas) procesas, nuo kurio priklauso $M_{23}C_6$ karbido formavimasis [40].

Pagal parametą a trijose temperatūrose aprašant tiesių lygtis ir vidutinę n vertę išvestas $M_{23}C_6$ karbido kristalinės gardelės a pokyčius 550 °C temperatūroje apibūdinantis priklausomumas. Tyrimų rezultatai apibendrinti lygtimi, analogiška plieno 12X1MΦ (8 lygtis), išreikšiančia a vertės priklausomumą nuo sendinimo trukmės nustatytoje temperatūroje. Šioje lygtyje $a_0 = 1,06353$ nm yra pradinio P91 plieno $M_{23}C_6$ karbido kristalinės gardelės parametro vertė, $n = 0,5402$ P91 plieno $M_{23}C_6$ karbido kristalinės gardelės parametro a transformacijos Avrami komponentė.

Iš išraiškos (10 lygtis), atspindinčios difuzijos procesų kinetiką $M_{23}C_6$ karbide ir susijusios su vykstančiais pokyčiais visoje plieno matricoje, išvestas šio proceso trukmės ir temperatūros priklausomumas:

$$\ln t_2 = \ln t_1 - C (1000/T_1 - 1000/T_2); \quad (13)$$

čia: $C = E/R$ – plieno konstanta (P91 ir 12X1MΦ C reikšmė atitinkamai lygi $-29,8$ ir $-17,1$); t_2 – apskaičiuotas ekvivalentinis sendinimo laikas temperatūroje T_2 ; t_1 , T_1 – sendinimo laikas ir temperatūra.

Apibendrinta JMA lygties galiojimo sritis P91 plieniui pateikta 13 pav.

Ribotos JMA lygties galiojimo trukmės priežastis yra ta, kad termiškai sendinant P91 plieną chromo kiekis $M_{23}C_6$ karbide palaipsniui artėja prie prisotinimo ribos, taip pat lėtėja ir kristalinės gardelės a parametro kitimas, tačiau didžiausia nustatyta a vertė nepasiekia gardelės, kurioje visa geležis yra pakeista chromu, t. y. $Cr_{23}C_6$ (1,06599 nm PDF No 35-783 [28]), dydžio [40].

12X1MΦ plieniui JMA lygtis galioja visą sendinimo / eksploataavimo laikotarpį (žr. 10 pav.), nes chromo kiekis šio plieno $M_{23}C_6$ karbide, remiantis gautais tyrimo duomenimis, nepasiekia prisotinimo ribos.

IŠVADOS

Atlikti karštyje stiprių 12X1MΦ ir P91 plienų, sendintų 600, 650 ir 700 °C temperatūroje, tyrimai parodė XRD analizės galimybes kokybiškai ir kiekybiškai ištirti karbidų sudėtį, apskaičiuoti atskirų, plieno sudėtyje esančių, intermetalinių junginių kristalografinių parametrų vertes bei nustatyti plieno struktūrinių pokyčių dėsningumus, priklausančius nuo temperatūros ir laiko.

Tiriant senėjimo metu plieną sudarančių intermetalinių junginių struktūrinius pokyčius nustatyta, kad $M_{23}C_6$ karbidas išlieka ilgą laikotarpį, o jo kristalinės gardelės parametro a vertė vykstant difuziniams procesams kinta dėsningai, todėl šių procesų kinetika gali būti taikoma kaip trukmės ir temperatūros indikatorius plieno senėjimo poveikiui įvertinti.

Nustatyta, kad tirtųjų plienų $M_{23}C_6$ karbido kristalinės gardelės a parametro pokyčio kinetiką senėjimo metu galima aprašyti Johnson-Mehl-Avrami dėsniumi. Apskaičiuotos $M_{23}C_6$ karbido gardelės transformacijos aktyvacijos energijos: 12X1MΦ plieniui $E = 142$ kJ/mol, o P91 plieniui $E = 248$ kJ/mol.

Iš gautų išraiškų, apibūdinančių $M_{23}C_6$ karbido gardelės a parametro pokyčio, kuris yra susijęs su difuzijos procesais, vykstančiais visoje plieno matricoje, kinetiką, gauta lygtis, apibrėžianti šį pokytį trukmės ir temperatūros priklausomumu. Nustatytos parametro a vertės prognozavimo kinetinių lygčių galiojimo sąlygos P91 plieniui. 12X1MΦ plieno atveju nustatyta, kad gardelės a parametro pokyčio kinetiniai dėsningumai, skirtingai nei pliene P91, nesikeičia, todėl prognozavimo lygtis galioja visą plieno eksploatavimo laikotarpį.

PADĖKA

Tyrimus finansavo Lietuvos mokslo taryba (su-
tarties Nr. MIP-023/2014).

Gauta 2016 06 27
Priimta 2016 08 04

Literatūra

1. Thomson R. C. *Carbide Composition Changes in Power Plant Steels as a Method of Remnant Creep Life Prediction*. Doctor Thesis. Cambridge, England, 1992. 226 p.
2. Masuyama F. History of power plants and progress in heat resistant steels. *ISIJ International*. 2001. Vol. 41. No. 6. P. 612–625.
3. 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.
4. 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. Vol. 9. No. 2. P. 164–168.
5. Antikayn P. A. *Metally i raschyot na prochnost' i trubopovodov*. Moskva: Energoatomizdat, 1990. 368 s.
6. Gustafson A., Hattestrand M. Coarsening of precipitates in an advanced creep resistant chromium steel – quantitative microscopy and simulations. *Materials Science and Engineering*. 2002. A333. P. 279–286.
7. Race J. M., Bhadeshia H. K. D. H. Precipitation sequences during carburisation of Cr-Mo steel. *Materials Science and Technology*. October 1992. Vol. 8. P. 875–882.
8. Li H., Mitchell D. Microstructural characterization of P91 steel in the virgin, service exposed and post-service re-normalized conditions. *Steel Research International*. 2013. Vol. 84. Iss. 12. P. 1302–1308.
9. Tulyakov G. A. *Termicheskaya ustalost' v teploenergetike*. Moskva: Mashinostroenie, 1976. 199 s.
10. Zhao J., Han S., Gao H., Wang L. Remaining life assessment of a CrMoV steel using the Z-parameter method. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 2004. Vol. 81. P. 757–760.
11. Das 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. Vol. 477 A. P. 185–192.
12. 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.
13. 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.
14. Mandziej S. T. Accelerated microstructure transformation caused by thermal-mechanical fatigue. *Materials Science Forum*. 2012. Vol. 706–709. P. 871–877.
15. 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.
16. Spigarelli S. Microstructure-based assessment of creep rupture strength in 9Cr steels. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 2013. Vol. 101. P. 64–71.
 17. 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.
 18. 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 A*. 2007. Vol. 460/461. P. 261–267.
 19. Fujita N. *Modelling Carbide Precipitation in Alloy Steels*. Doctor Thesis. Cambridge, England, 2000. 216 p.
 20. Janovec J., Svoboda M., Vydrostková A., Kroupa A. Time–temperature–precipitation diagrams of carbide evolution in low alloy steels. *Materials Science and Engineering*. 2005. Vol. 402A. P. 288–293.
 21. Robson J. D., Bhadeshia H. K. D. H. Kinetics of precipitation in power plant steels. *CALPHAD*. 1996. Vol. 20. No. 4. P. 447–460.
 22. Lanskaya K. A., Kulikova L. V., Veksler E. Ya., Chaykovskii V. M. Struktura i svoystva dlitel'no rabotayushchikh tub iz stali 12X1MΦ. *Teploenergetika*. 1975. Nr. 10. S. 9–10.
 23. Parida P. K., Dasgupta A., Saibaba S. Study of microstructure and microtexture of modified 9Cr–1Mo steel subjected to high deformation. *Journal of Nuclear Materials*. 2013. Vol. 432(1–3). P. 450–454.
 24. Panait C. G., Bendick W., Fuchsmann A., Gourgues-Lorenzon A. F., Besson J. Study of the microstructure of the grade 91 steel after more than 100,000 h of creep exposure at 600 °C. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 2010. Vol. 87(6). P. 326–335.
 25. Srinivas Prasad B. S., Rajkumar V. B., Hari Kumar K. C. Numerical simulation of precipitate evolution in ferritic-martensitic power plant steels. *CALPHAD*. 2012. Vol. 36. P. 1–7.
 26. Korcakova L., Hald J., Somers M. A. J. Quantification of laves phase particle size in 9CrW steel. *Materials Characterization*. 2001. Vol. 47(2). P. 111–117.
 27. <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/overview/eva.html/> [žiūrėta 2015-01-03].
 28. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) – International centre for diffraction data (ICDD), Powder Diffraction File (PDF)-2 database. Philadelphia, USA, 2003.
 29. TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. <http://www.topas-academic.net/> [žiūrėta 2015-01-03].
 30. Baltušnikas A., Lukošiuūtė I., Levinskas R. Transformation kinetics of $M_{23}C_6$ carbide lattice parameters in low alloyed steel. *Materials Science–Medžiagotyra*. 2010. Vol. 16. No. 4. P. 320–323.
 31. Christian J. W. *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, 2nd ed. Pergamon-Press, 1975. 586 p.
 32. Galwey A., Brown M. Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified? *Thermochimica Acta*. 2002. Vol. 386. No. 1. P. 91–98.
 33. Vittayakorn N. Phase formation and crystal structure of 0.9PZT-0.1PZN powders prepared by columbite precursor. *Journal of Applied Science Research*. 2006. Vol. 2. No. 12. P. 1355–1358.
 34. Adamaszek K., Jurasz Z. Comparison of two methods of calculation of activation energy for some chosen industrial steels after its oxidation at high-temperatures in air. *Defect and Diffusion Forum*. 2005. Vol. 237/240. P. 979–984.
 35. Heireche L., Belhadji M. The methods Matusita, Kissinger and Ozawa in the study of the crystallization of glasses. The case of Ge–Sb–Te alloys. *Chalcogenide Letters*. 2007. Vol. 4. No. 2. P. 23–33.
 36. Levinskas R., Baltušnikas A., Lukošiuūtė I., Kriūkienė R. Optical and XRD study of microstructure alteration during ageing of steel. *Proceedings of V International Scientific Conference BALTRIB'2009, Kaunas, Lithuanian University of Agriculture, November 19–21, 2009, Kaunas*. P. 170–175.
 37. Levinskas R., Baltušnikas A., Lukošiuūtė I. Perlitinio karščiui atsparaus plieno 12X1MF karbidinės fazės elektrocheminio atskyrimo parametru nustatymas. *Energetika*. 2007. Nr. 3. P. 77–83.

38. Levinskas R., Baltušnikas A., Lukošiuūtė I., Grybėnas A., Kriūkienė R. Some aspects of XRD investigation of heat resistant steel structure degradation by thermal ageing. *Proceedings of the 14th International Conference Mechanika 2009, April 2–3, 2009, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania*. P. 239–243.
39. Baltušnikas A., Levinskas R., Lukošiuūtė I. Kinetics of carbide formation during ageing of pearlitic 12X1MΦ steel. *Materials Science–Medžiagotyra*. 2007. Vol. 13. No. 4. P. 286–292.
40. Baltušnikas A., Lukošiuūtė I., Makarevičius V., Kriūkienė R., Grybėnas A. Influence of thermal exposure on structural changes of $M_{23}C_6$ carbide in P91. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2016. Vol. 25. No. 5. P. 1945–1951.
41. *Naujos kartos plieno ilgaamžiškumo įvertinimo modelis: ataskaita*. Sutartis Nr. MIP-023/2014, 2015. 27 p.
42. Levinskas R., Baltušnikas A., Lukošiuūtė I. Assessment of state of power plant steel 12X1MΦ from the structure point of view. *Proceedings of the 13th International Conference Mechanika 2008, April 3–4, 2008, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania*. P. 314–319.
43. Vodarek V. and Strang A. Compositional Changes in Minor Phases Present in 12CrMoVNb Steels During Thermal Exposure at 550 °C and 600 °C. *Materials Science and Technology*. 2000. Vol. 16. Iss. 10. P. 1207–1213.
44. Baltušnikas A., Levinskas R., Lukošiuūtė I. Analysis of heat resistant steel state by changes of lattices parameters of carbides phases. *Materials Science–Medžiagotyra*. 2008. Vol. 14. No. 3. P. 210–214.
45. Panait C. G., Zielinska-Lipiec A., Koziel T., Czyrska-Filemonowicz A., Gourgues-Lorenzon A. F., Bendick W. Evolution of dislocation density, size of subgrains and MX-type precipitates in a P91 steel during creep and during thermal ageing at 600 °C for more than 100,000 h. *Materials Science and Engineering A*. 2010. Vol. 527. No. 16–17. P. 4062–4069.
46. Nitta H., Yamamoto T., Kanno R., Takasawa K., Iida T., Yamazaki Y., Ogu S., Iijima Y. Diffusion of molybdenum in α-iron. *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50. P. 4117–4125.

**Arūnas Baltušnikas, Irena Lukošiuūtė,
Vidas Makarevičius, Rita Kriūkienė,
Rimantas Levinskas, Albertas Grybėnas**

ASSESSMENT OF AGEING OF HEAT RESISTANT STEEL FROM THE STRUCTURAL POINT OF VIEW

Summary

The microstructure of heat resistant steels grade 12X1MΦ and P91 undergoes evolution in the thermal power plant facilities during long-term operation or when tempering in laboratory conditions at 600, 650, and 700 °C. Structural changes were investigated by XRD analysis, optical and scanning electron microscopy. It was established that the evolutionary sequence of carbides in steel aged at elevated temperatures is the same as that in operated steel. To raise the quantitative content of carbide phases, an optimal electrochemical separation technique was created by analysing the anodic polarization process in different electrolyte solutions. Steel microstructure after thermal treatment was evaluated by changes of integral intensities of X-ray diffraction peaks for Fe_3C and $M_{23}C_6$ carbides. Testing revealed that carbide $M_{23}C_6$ crystal lattice parameter changes as a function of service time and heat exposure in laboratory conditions. Lattice parameter progressively increases due to enhanced diffusion of alloying elements from the matrix into the carbide lattice. Kinetic parameters of $M_{23}C_6$ lattice transformation were described using the Johnson–Mehl–Avrami (JMA) equation. The activation energy E , rate constant k and Avrami exponent n were established, which made it possible to develop a time–temperature relationship for carbide structural parameter transformation in steels. The obtained relationship could be used as an indicator for the assessment of the real temperature exposure time of heat resistant steel.

Keywords: heat resistant steels, ageing, carbides, XRD, JMA equation