

JANUSZ LISAK*

ZASTOSOWANIE DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ
DO OCENY ZUŻYCIA MATERIAŁU POBRANEGO
Z ELEMENTÓW KOTŁA PAROWEGOADAPTATION OF THE XRD METHOD FOR WEAR
AND TEAR EVALUATION
OF PRESSURE VESSEL ELEMENTS

Streszczenie

Skład fazowy wydzielen węglikowych obserwowanych w stalach typu 15HM po długotrwałej eksploatacji zależy głównie od czasu i temperatury wygrzewania. Wraz ze zmianami następują zmiany własności użytkowych tych stali. Dlatego badając ten parametr, można wnioskować o stopniu zużycia materiału. Zastosowanie rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej do badań składu fazowego wydzielen węglikowych w stalach używanych w energetyce na elementy kotła parowego pozwoliło na precyzyjne określenie różnic w składzie fazowym faz węglikowych pojawiających się po kilku wariantach wyżarzania. Warunkiem właściwego przebiegu procesu identyfikacji fazowej jest wyizolowanie faz węglikowych z osnowy metalicznej tak, aby nie doszło do ich rozpadu.

Słowa kluczowe: stale dla energetyki, ocena zużycia, dyfrakcyjna analiza fazowa, wydzielenia węglikowe, identyfikacja węglików

Abstract

The results of the investigation 15HM steel after 250 000 hours of work as the pressure chamber in thermal power plant was shown. Phase composition of the carbides in 15HM type steels after long-time work is mainly time and temperature-dependent of the soaking. All changes in the phase composition induce the decrease in working properties. The XRD analysis was used to identification of phase carbides. This methods were successful for the differences in phase composition identification. The only one condition is to isolate carbide phases without the destruction.

Keywords: X-ray diffraction, carbide phases, XRD analysis, steel for thermal power plant

* Dr inż. Janusz Lisak, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Konstrukcyjne stale stopowe stosowane do budowy urządzeń pracujących w energetyce, zwane potocznie stalami dla energetyki, stosowane są głównie na:

- walczaki kotłów parowych, rury kotłowe przegrzewaczowe i przewodowe, komory zbiorcze pary,
- turbiny parowe wodne i gazowe,
- armaturę kotłów i turbin,
- zbiorniki ciśnieniowe.

Wykorzystuje się je również na konstrukcje energetyki konwencjonalnej bądź jądrowej oraz w przemyśle chemicznym, gdy ich praca odbywa się przy podwyższonych temperaturach. Są to najczęściej niskostopowe stale chromowe lub chromowo-molibdenowe o zawartości węgla ok. 0,20%.

Przewidywane warunki pracy powodują, że oprócz wysokiego poziomu własności mechanicznych w temperaturze otoczenia wymaga się od nich gwarantowanych poziomów granicy plastyczności i odpowiedniej wytrzymałości na pełzanie w temperaturze pracy. Własności te osiąga się dzięki obróbce cieplnej polegającej na normalizowaniu, normalizowaniu i odprężaniu, a także często ulepszaniu cieplnym. W czasie takiej obróbki cieplnej dobór temperatur odprężania (odpuszczania) wynika z założenia, że powinny one być o 100–200°C wyższe od przewidywanej najwyższej temperatury pracy elementu, aby zapobiec zmianie struktury stali, a co za tym idzie – zmianom jej własności w trakcie pracy. Niestety, z przyczyn oczywistych nie jest możliwe przeprowadzenie tej obróbki cieplnej w czasie porównywalnym z czasem rzeczywistej eksploatacji w podwyższonych temperaturach. Powoduje to, że nawet najlepiej przeprowadzona obróbka cieplna idealnie dobranej do warunków pracy stali nie zabezpiecza jej całkowicie przed zmianami wywołanymi długotrwałą eksploatacją. Zmiany te polegają przede wszystkim na wydzielaniu faz węglkowych, a ich efektem jest utrata własności materiału, co przesądza o zużyciu konstrukcji.

Dlatego badając skład fazowy stali po długotrwałej eksploatacji, możemy określać stopień jej zużycia i przydatność do dalszej eksploatacji.

2. Fazy węglkowe w stalach chromowo-molibdenowych

Stale chromowo-molibdenowe typu 15HM i 10H2M są stosowane po normalizowaniu w temperaturze 1170–1230°K i następnym odpuszczaniu w temperaturze 920–1050°K. Mają wówczas strukturę ferrytyczno-bainityczną zawierającą niewielką ilość perlitu i wydzielania węglków chromu i molibdenu. Chrom i molibden występują jednak przede wszystkim w roztworze stałym jako pierwiastki substytucyjne.

W trakcie długotrwałej eksploatacji w temperaturach 770–870°K w strukturze tych stali zachodzą procesy wydzielania i tworzenie się węglków kosztem zubożenia osnowy ferrytycznej w pierwiastki stopowe. A. Barbacki i in. [1] stwierdzili, że przy zawartości węgla 0,22%, chromu 0,8–2,5% i molibdenu 0,4–1,0% w zależności od temperatury i czasu eksploatacji mogą się tworzyć węgliki wymienione w tab. 1.

Z kolei R. Wielgosz [2] wykazał, że węglik Cr_{23}C_6 może rozpuszczać w sobie do ok. 50% żelaza, tworząc $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, jeżeli w stali nie ma molibdenu. Gdy w stali występuje molibden, powstaje $\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$. W stalach chromowo-molibdenowych może wystąpić

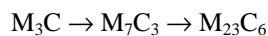
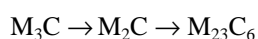
ciągłe przejście od składu $\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$ do składu $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ ze względu na zbliżone parametry sieci obu węglików. W stalach typu 15HM wygrzewanych w długim czasie obserwowano węgliki $(\text{Cr,Mo,Fe})_{23}\text{C}_6$. Natomiast węgiel M_6C występuje w zakresie składow od $\text{Fe}_4(\text{Mo,Cr})_2\text{C}$ do $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ lub $\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{C}$, rosnąc dzięki rozpadowi węglików M_{23}C_6 , Cr_7C_3 i Mo_2C .

Tabela 1

Dane krystalograficzne węglików występujących w układzie Fe-Mo-Cr-C

Wzór stechiometryczny węglika	Typ sieci	Grupa przestrzenna	Parametry sieci przestrzennej [m ⁻¹⁰]
Fe_3C	rombowa	Pnma	a = 4,524 b = 5,088 c = 6,741
Cr_7C_3	heksagonalna	P 31c	a = 13,93 c = 4,523
$\text{Cr}_3\text{Fe}_4\text{C}_3$	heksagonalna	P 31c	a = 13,875 c = 4,465
$(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$	heksagonalna	P 31c	a = 13,982 c = 4,506
Cr_{23}C_6	regularna	Fm3m	a = 10,638
M_{23}C_6	regularna	Fm3m	a = 10,621
$\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$	regularna	Fm3m	a = 10,56
Mo_2C	heksagonalna	P6 ₃ /mmc	a = 3,002 c = 4,724
M_6C	regularna	Fd3m	a = 11,082
$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}_6$	regularna	Fd3m	a = 11,14
$\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}_6$	regularna	Fd3m	a = 11,26
Fe_2MoC	rombowa		a = 16,27 b = 10,03 c = 1,32

Tamaki i Suzuki [3] podali jako możliwe dwie sekwencje wydzielania węglików w czasie odpuszczania stali chromowo-molibdenowych



Sekwencja pierwsza występuje w stalach zawierających mało chromu, zaś sekwencja druga w stalach wysokochromowych. Natomiast w stalach chromowo-molibdenowych obserwuje się obie sekwencje jednocześnie.

Uwzględniając dodatkowo rezultaty prac Kurzydłowskiego i in. [6], którzy stwierdzili po 8000 h wygrzewania stali typu 15HM pojawienie się wydzieleni węglika M_6C , potwierdzające znaną w tym względzie hipotezę Bakera i Nuttinga [4], należy uznać, że najbardziej typowa sekwencja wydzieleni faz węglikowych w stali typu 15HM jest następująca

$\text{M}_3\text{C} \rightarrow \text{M}_3\text{C} + \text{M}_2\text{C} \rightarrow \text{M}_3\text{C} + \text{M}_2\text{C} + \text{M}_{23}\text{C}_6 + (\text{M}_7\text{C}_3) \rightarrow \text{M}_3\text{C} + \text{M}_2\text{C} + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \text{M}_6\text{C}$
oraz ewentualnie dodatkowe wydzielania M_7C_3 .

3. Materiał do badań

Badania przeprowadzono na materiale stali typu 15HM pobranym z rurociągów parowych elektrociepłowni węglowej po 180 tys. i 250 tys. h pracy. Skład chemiczny stali podano w tab. 2.

Tabela 2

Skład chemiczny materiału badanej stali typu 15HM

C [%]	Si [%]	Mn [%]	Cr [%]	Mo [%]
0,18	0,25	0,62	0,80	0,40

Jedną partię materiału poddano wstępnej obróbce cieplnej. Na tę obróbkę składa się wyżarzanie w temperaturze 920°C w czasie 20 min z chłodzeniem w powietrzu atmosferycznym oraz odpuszczanie w temperaturze 700°C w czasie 30 min z chłodzeniem w spokojnym powietrzu. Celem tej obróbki było przynajmniej częściowe przywrócenie w próbkach pierwotnej struktury – takiej, jaka istniała przed rozpoczęciem eksploatacji, poprzez doprowadzenie do rozpadu wydzielonych faz węglkowych i powrotnego przejścia pierwiastków stopowych i węgla do roztworu stałego.

Następnie tak przygotowane próbki poddano wygrzewaniu w temperaturze 650°C w czasie 625 h. Temperaturę wygrzewania przyjęto o 50°C wyższą od maksymalnej temperatury pracy stali 15HM, ale niższą o 70°C od temperatury odpuszczania tej stali. Podstawą takiego wyboru było oparte na teorii procesów dyfuzyjnych założenie, że w ich trakcie temperatura jest czynnikiem działającym wielokrotnie silniej niż czas.

Miało to doprowadzić do ponownego wydzielenia faz węglkowych analogicznych do powstających w czasie eksploatacji.

4. Identyfikacja faz węglkowych

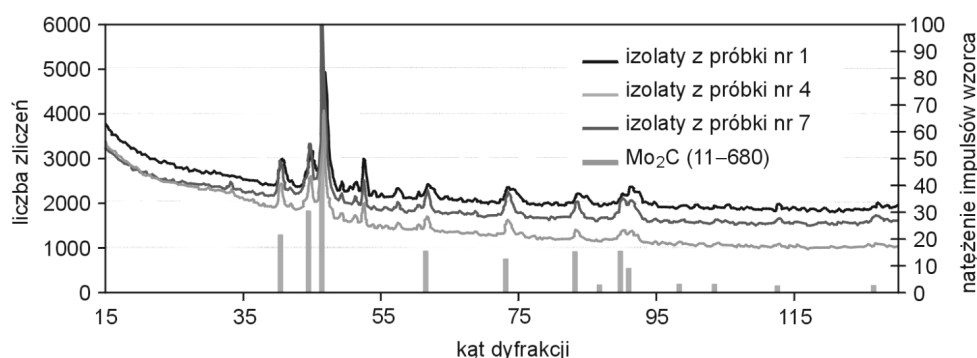
Identyfikację faz węglkowych występujących w badanym materiale przeprowadzono metodą rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej. Badania wykonano z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego TUR M-62 z goniometrem HZG 4A wyposażonym w łącze komputerowe do rejestracji i interpretacji danych pomiarowych.

Do identyfikacji faz węglkowych występujących w badanym materiale konieczne było przeprowadzenie ich ekstrakcji z próbek litych, gdyż niewielki udział objętościowy węglków danego rodzaju uniemożliwiał ich poprawną identyfikację.

Do rozpuszczenia osnowy metalicznej użyto 30% roztworu wodnego kwasu fosforowego H₃PO₄. O wyborze kwasu zdecydowała jego mała agresywność w stosunku do wydzieleni węglkowych. Po zakończeniu roztwarzania osnowy dekantowano uzyskany osad, przemywano izolat 5% roztworem H₃PO₄, ponownie dekantowano i płukano kilkakrotnie w wodzie destylowanej. Na zakończenie produkty ekstrakcji przemywano alkoholem etylowym.

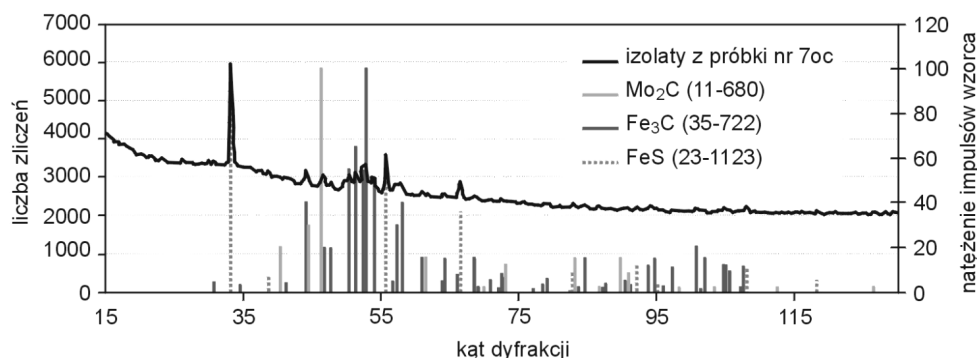
W celu przeprowadzenia rentgenowskiej analizy dyfraktometrycznej proszek węglkowy nanoszono na zmatowioną płytkę szklaną. Izolat dobrze przywierał do powierzchni matowego szkła, co pozwoliło uniknąć stosowania warstwy klejowej. Dzięki temu rejestrowane dyfraktogramy były wolne od efektów dyfrakcyjnych substancji innych niż sam izolat.

W próbkach w stanie dostawy, tj. po długotrwałej eksploatacji w warunkach przemysłowych, jako najsilniejszy występował pik przy odległości międzypłaszczyznowej $d = 2,0274$, co odpowiada najsilniejszemu pikowi ferrytu (rys. 1). Może to oznaczać, że w izolacie pozostały fragmenty nierozpuszczonej osnowy metalicznej. Kolejne piki, w tym drugi co do wielkości w zarejestrowanych dyfraktogramach przy $d = 2,2403$, pozwoliły na identyfikację węgla molibdenu Mo_2C .



Rys. 1. Dyfraktogramy izolatów pobranych z materiału w stanie dostawy
Fig. 1. X-ray diffraction patterns, using $\text{CoK}\alpha$ radiation, of carbides extracted from steel subjected to long-range work

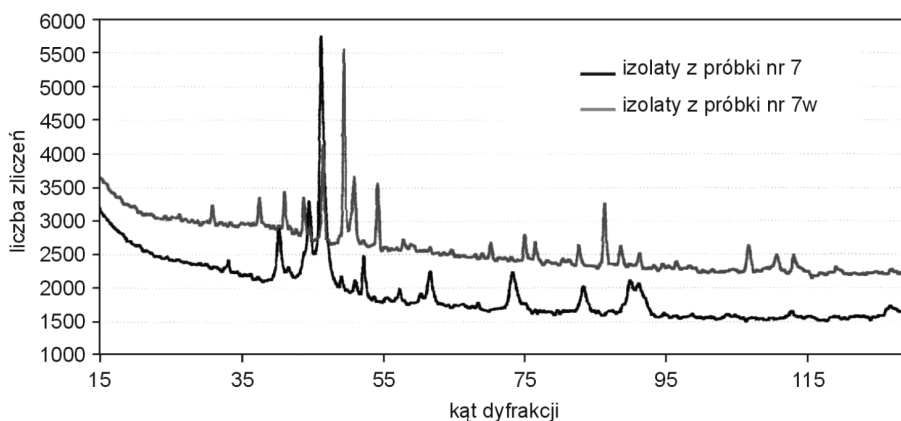
Izolat z obróbenego cieplnie materiału po 250 tys. h eksploatacji zawierał wyraźne piki dyfrakcyjne. Ich identyfikacja potwierdziła występowanie cementytu i węgla molibdenu Mo_2C . Stwierdzono również obecność siarczku żelaza FeS (rys. 2).



Rys. 2. Dyfraktogram izolatu z materiału po 250 tys. h eksploatacji i obróbce cieplnej
Fig. 2. X-ray diffraction patterns, using $\text{CoK}\alpha$ radiation, of carbides extracted from 15 HM steel subjected to long-range work and heat treatment

Wszystkie izolaty pobrane z materiału po eksploatacji, a także te po przeprowadzonej w ramach opisanego w niniejszym artykule eksperymencie obróbce cieplnej i następnym długookresowym wygrzewaniu w temperaturze 650°C , miały podobny charakter, co potwierdza przyjęte założenie, że zastosowana obróbka cieplna przywróciła stali 15HM stan pierwotny przed eksploatacją, a przeprowadzone wygrzewanie dobrze symuluje warunki

eksploatacyjne. Stwierdzono jednak różnicę między tymi dyfraktogramami i otrzymanymi z materiałów po długotrwałej eksploatacji. W izolacie stwierdzono występowanie: Fe_2MoC , Cr_3C_2 i Fe_2C oraz niewielkie ilości Fe_3C i Mo_2C (rys. 3). Taki skład fazowy wydzielen węglikowych odpowiada wynikom badań R. Wielgosza i in. [5], co potwierdza poprawność przyjętej dla potrzeb niniejszego eksperymentu temperatury i czasu wygrzewania próbek.



Rys. 3. Porównanie dyfraktogramów izolatów otrzymanych z materiału w stanie dostawy oraz po obróbce cieplnej i wygrzewaniu symulującym warunki eksploatacyjne

Fig. 3. X-ray diffraction patterns, using $\text{CoK}\alpha$ radiation, of carbides extracted from 15 HM steel subjected to long-range work and heat treatment followed by soaking

5. Wnioski

Analiza składu fazowego wydzielen węglikowych obserwowanych w stalach chromo-molibdenowych pracujących przez długi czas w wysokich temperaturach pozwala ocenić stopień zużycia tych materiałów, gdyż informuje o stopniu zubożenia osnowy metalicznej materiału w węgiel i pierwiastki stopowe, a co za tym idzie – o zmianie własności użytkowych.

Zastosowana w niniejszym artykule metodyka badawcza okazała się wystarczająco dokładna dla określenia subtelnych zmian składu fazowego wydzielen wynikających z odmiennej historii ciepłej materiału, a więc także do określania stopnia zaawansowania procesu zużycia materiału.

Badania materiału po długim czasie eksploatacji poddanego ponownej obróbce cieplnej pozwalają wnioskować, że przynajmniej pod względem składu fazowego wydzielen węglikowych udało się przywrócić stan pierwotny. Obecność cementytu w próbkach po takiej obróbce świadczy, że w procesie normalizowania nastąpił rozpad wydzielen węglikowych i rozpuszczenie się uwolnionych atomów chromu, molibdenu i węgla w austenicie. Następne wyżarzanie w temperaturach poniżej temperatury przemiany eutektoidalnej doprowadziło jedynie do wydzielen węgla i powstania cementytu ze względu na zbyt krótki czas, aby w tych temperaturach mogła nastąpić dyfuzja pierwiastków substytucyjnych.

Wyniki badań próbek poddanych symulowanemu procesowi eksploatacji potwierdzają zasadność stosowania takiej procedury. Nie jest to zgodne z rezultatami prac A. Barbackiego i in. Z tego względu, a także biorąc pod uwagę, że symulowana eksploatacja nie uwzględniała czynników takich, jak naprężenia czy wpływ środowiska pracy, ostateczne rozstrzygnięcie jej poprawności wymaga dalszych badań.

Literatura

- [1] Barbacki A., Kachlicki T., Wachowiak A., *Inżynieria Materiałowa* 4, 1987, 105.
- [2] Wielgosz R., *Próba prognozowania trwałości stali chromowo-molibdenowych dla energetyki*, Zeszyty Naukowe Politechniki Krakowskiej 8, 1988.
- [3] Tamaki A., Suzuki J., *Res. Rep. Fac. Eng. Mie. Univ.* 7, 1982, 39.
- [4] Baker R.G., Nutting J., *JISI* 192, 1959, 257.
- [5] Wielgosz R., Lisak J., *Forum Materiałoznawstwa Energetycznego*, Kraków 25–27.11.1993.
- [6] Zieliński Z., Kurzydłowski K., Grabski M.W., *Prace IV Konferencji Mikroskopia Ciała Stałego*, 1981, 195.