

锅炉用钢中碳化物的结构和数量

李华瑞* 宋晓东* 陈梦滴* 寿林** 张琳**

摘 要: 采用X-线相分析方法测定了电站锅炉用钢12Cr2MoWVTiB(102钢)在使用过程中碳化物结构和数量的变化。结果是,MC型碳化物的数量基本保持不变。 $M_{23}C_6$ 和 M_6C 型碳化物在使用初期数量增加,至 8×10^4 h以后,数量的变化趋于稳定。

关键词: 碳化物, X-线相分析, 锅炉用钢

The Structure and Quantity of Carbides of Boiler Steel 12Cr2MoWVTiB During Service

Li Huarui* Song Xiaodong* Chen Mengze* Shou Lin** Zhang Lin**

ABSTRACT: By using X-ray phase analysis method, the structure and quantity change of carbides of power plant boiler steel 12Cr2MoWVTiB (Steel 102) during service were determined. The quantity of carbide MC remained basically unchanged during service. The $M_{23}C_6$ and M_6C contents increased during the first stage of service, and then gradually grew stable after 8×10^4 h of service.

KEY WORDS: carbide, X-ray phase analysis, boiler steel

北京石景山高井电厂7号炉高温过热器是采用我国自行研制的12Cr2MoWVTiB钢(102钢)制造。自1973年投入运行以来,102钢的使用时间已超过 12×10^4 h,它的累计使用时间是全国最长的,并仍在继续运行。考虑到102钢的设计使用寿命是 10×10^4 h,有必要正确估算102钢的使用寿命及判废标准。研究102钢高温过热器在使用过程中机械性能及其微观组织结构变化之间的关系是进行以上估算工作的重要理论依据。因此这一研究工作具有重要的实用意义和经济价值。

1989-09-04 收稿

* 材料物理系 (Department of Materials physics)

** 石景山发电厂 (Shijingshan Power Plant)

本文采用X-射线定性及定量相分析方法与相分离成分分析法对102钢在不同使用状态下的样品进行碳化物的结构、数量及成分分析,是102钢微观结构分析工作的一个组成部分。

1 实 验

1.1 钢管样品

样品自高温过热器钢管上截取,按不同使用时间分成5组:

新管: 12[#], 13[#], 14[#]

4×10⁴h: 4[#], 27[#], 1[#]

8×10⁴h: 18[#], 20[#], 22[#], 25[#]

11×10⁴h: 2[#], 3[#], 9[#], 10[#], 26[#]

持久^{*}: 101[#], 102[#]

1.2 碳化物样品

将钢管样品制成40mm×20mm×3mm电解用样品,按以下条件进行碳化物的电解萃取:

电解液: 7.5% KCl + 0.5% 柠檬酸水溶液

电流密度: 0.02~0.03 A/cm²

电解时间: 3h

1.3 X-射线衍射实验

X-射线衍射仪: Rigaku D/max-rB

单色化: 石墨后晶体单色器

工作电压及电流: 40kV, 120mA

扫描范围: 20°~100°(2θ)

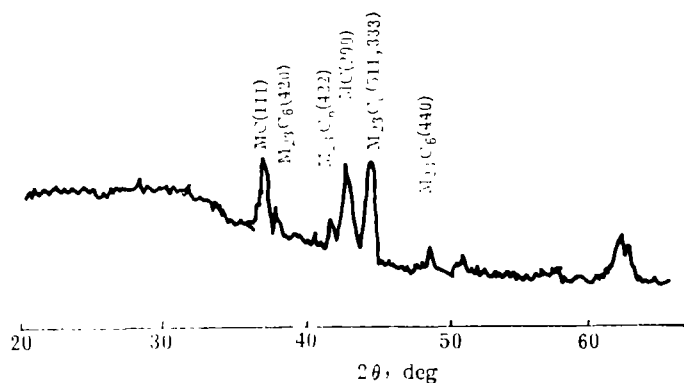


图1 12[#]样品(新管)的X-射线衍射图谱(铜靶) $\lambda=0.154\text{nm}$

Fig.1 X-ray diffraction analysis for 12[#] sample (new tube)

* 持久: 钢管样品在使用11×10⁴h以后,再于管壁压力122.5MPa和600°C之下使用约1003h(至管壁泄漏)。

样品：自每个碳化物样品，制备两个X-射线用样品。制备样品时，将碳化物粉末均匀地洒在18mm×20mm的玻璃片上（玻璃片上涂有胶水），分布面积约为12mm×14mm^{〔1~3〕}。

X-射线衍射图谱：共摄照X-射线图谱60张，图1及图2是其中的两张。

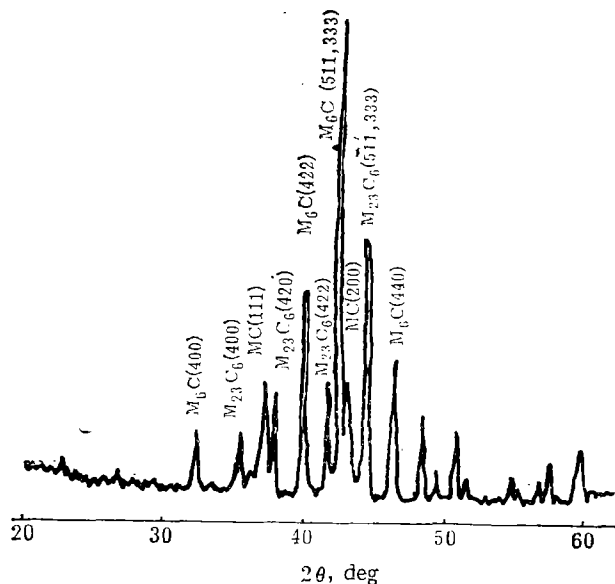


图2 3*样品(10×10⁴h)的X-射线衍射图谱(铜阳极) $\lambda=0.154\text{nm}$

Fig.2 X-ray diffraction analysis for 3* sample (after 10×10⁴h)

1.4 碳化物的定性及定量相分析方法

(1) 定性相分析 用所摄照X-射线衍射图谱的数据与JCPDS卡片相对比来确定碳化物的类型。

(2) 定量相分析 采用直接对比法，计算时所依据的公式如下^{〔4〕}：

$$I_1/I_2 = V_0^2 \cdot \angle P_1 \cdot |F|_1^2 \cdot H_1 \cdot V_1 / V_0^2 \cdot \angle P_2 \cdot |F|_2^2 \cdot H_2 \cdot V_2$$

$$I_1/I_6 = V_0^2 \cdot \angle P_1 \cdot |F|_1^2 \cdot H_1 \cdot V_1 / V_0^2 \cdot \angle P_2 \cdot |F|_6^2 \cdot H_6 \cdot V_6$$

上式中，下标1、2、6分别代表MC、M₂₃C₆和M₆C3种碳化物。其中， I 为衍射线的积分强度，它正比于X-射线图谱中衍射线形状的面积 S ； V_0 ：单胞体积；MC、M₂₃C₆、M₆C均为面心立方晶体，其晶格常数 $a(0.1\text{nm})$ 分别为：4、16、10.62、11.04； LP ：角因数，在有晶体单色器的条件下， $\angle P = (1 + \cos^2 2\theta \cdot \cos^2 2\theta_c) / \sin^2 \theta \cdot \cos \theta$ ，式中 θ_c 是石墨晶体单色器的布拉格角。在本工作中，使用Cu阳极， $\theta_c = 13.1^\circ$ ； H ：重复因数； $|F|^2$ ：结构因数。

由前述联立方程求出各碳化物相的体积百分比之后，按下式求出其质量百分比。

$$G_1/G_2 = \rho_1 V_1 / \rho_2 V_2$$

$$G_1/G_6 = \rho_1 V_1 / \rho_6 V_6$$

$$G_1 + G_2 + G_6 = 1$$

上式中 ρ 是碳化物的密度。

最后,按下式求出每 100g 钢中各碳化物的质量:

$$g_i = G_i \cdot C_D$$

其中 C_D 是钢中碳化物的百分含量。

2 实验及计算结果

2.1 定性相分析结果

定性相分析的实例请参看图 1、图 2, 所得结果示于表 1。

表 1 碳化物定性相分析结果

Table 1 Results of qualitative analysis for carbides

使用时间 $\times 10^4$ h	碳化物类型
新管	MC, $M_{23}C_6$
4	MC, $M_{23}C_6$, M_6C
8	MC, $M_{23}C_6$, M_6C
11	MC, $M_{23}C_6$, M_6C

表 2 碳化物中金属原子合金元素含量 (at%)

Table 2 Alloying elements content in carbides(at%)

碳化物	MC					$M_{23}C_6$				M_6C			
	Cr	Mo	W	V	Ti	Cr	Mo	W	V	Fe	Fe	Mo	W
新管	0.13	0.17	0.03	0.47	0.20	0.28	0.01	0.01	0.01	0.66	—	—	—
4×10^4 h	0.20	—	—	0.57	0.23	0.38	0.03	0.01	0.02	0.56	0.50	0.10	0.10
8×10^4 h	0.02	0.08	—	0.69	0.21	0.40	0.04	0.01	0.01	0.51	0.50	0.10	0.10
11×10^4 h	—	—	—	0.77	0.23	0.15	0.03	0.01	0.01	0.50	0.50	0.10	0.10

* 对持久样品取值与 11×10^4 h 的样品相同

需说明,在碳化物样品中未发现 M_2C 型碳化物。这是指在 X-射线分析的灵敏度范围内未能检测出 M_2C , 即 M_2C 在钢中的含量小于 0.02%, 相当于在萃取的碳化物样品中, M_2C 的含量小于 2%。

$M_{23}C_6$ 、 M_6C 和 MC 的原子坐标位置 (X_a 、 Y_a 、 Z_a) 值可由文献[5]提供。合金元素的原子百分数 (at%) 列于表 2。 f_M 与 f_C 值列入表 3。

由上述数据可计算 F_{HKL} , 计算结果列于表 4。

2.2 钢中碳化物总量的百分数 C_D

$$C_D = \frac{G_c(\text{电解萃取碳化物的总量})}{G_s(\text{钢样电解前的量}) - G_A(\text{钢样电解后的量})} \times 100\%$$

表 3 计算用碳化物各衍射线的 f_M 及 f_c Table 3 f_M and f_c of diffraction curve for carbide

碳化物	HKL	θ	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	f_M				f_c
				新 管	$4 \times 10^4 h$	$8 \times 10^4 h$	$11 \times 10^4 h$	
MC	111	18.6	0.21	19.98	18.45	18.80	18.80	2.9
	220	31.6	0.34	15.78	14.47	14.78	14.78	2.0
	311	38.1	0.40	14.49	13.29	13.57	13.57	1.9
	400	47.7	0.48	12.83	11.78	12.00	12.00	1.7
$M_{23}C_6$	333, 511	22.3	0.25	19.64	18.66	18.47	17.23	2.6
	440	24.3	0.27	18.90	17.87	17.73	16.48	2.5
	442, 600	25.7	0.28	18.56	17.63	17.46	16.26	2.4
	622	28.9	0.31	17.51	16.62	16.44	15.30	2.2
M_6C	850, 644	36.6	0.39	15.49	14.70	14.44	13.54	1.9
	442	20.3	0.23	—	26.99	26.99	26.99	2.7
	511, 333	21.4	0.24	—	26.47	26.47	26.47	2.7
	440	23.2	0.26	—	25.71	25.71	25.71	2.5
	620	26.2	0.29	—	24.46	24.46	24.46	2.4
	622	27.7	0.30	—	23.97	23.97	23.97	2.3
	551, 711	30.1	0.33	—	22.79	22.79	22.79	2.1

表 4 结构因数的计算

Table 4 Calculation of structure factors

碳化物 类型	HKL	新 管		$4 \times 10^4 h$		$8 \times 10^4 h$		$11 \times 10^4 h$	
		F	$ F ^2$	F	$ F ^2$	F	$ F ^2$	F	$ F ^2$
MC	111	68.3	4 668	62.2	3 869	63.6	4 050	63.6	4 045
	220	71.1	5 058	65.9	4 340	67.1	4 505	67.1	4 505
	311	50.4	2 536	45.6	2 076	46.7	2 179	46.7	2 179
	400	58.1	3 278	53.9	2 907	54.8	3 007	51.8	3 007
$M_{23}C_6$	333	1 160.4	1 346 504	1 115.4	1 244 185	1 093.0	1 194 542	1 021.5	1 043 416
	511	599.1	358 944	568.1	322 818	562.2	316 033	523.0	273 541
	440	609.3	371 287	579.0	335 217	527.7	278 507	538.0	289 469
	600	624.0	389 388	594.1	352 955	588.6	346 490	550.1	302 610
	442	247.0	61 019	235.3	55 358	233.1	54 353	218.0	47 521
	622	321.5	103 383	-307.4	94 505	304.6	92 758	-286.5	82 071
	820	-176.1	31 014	-166.9	27 839	-163.8	26 831	-153.5	23 487
	644	-411.4	169 253	-389.6	151 806	-382.5	146 272	-357.6	127 908
M_6C	422	—	—	-859.4	738 502	-859.4	738 502	-859.4	738 502
	333	—	—	-982.8	965 818	-982.8	965 818	-982.8	965 818
	511	—	—	712.4	507 444	712.4	507 444	712.4	507 444
	440	—	—	1 139.4	1 298 140	1 139.4	1 298 140	1 139.4	1 298 140
	620	—	—	29.4	862	29.4	862	29.4	862
	622	—	—	-106.7	11 378	-106.7	11 378	-106.7	11 378
	551	—	—	-149.2	22 267	-149.2	22 267	-149.2	22 261
	711	—	—	111.0	12 315	-111.0	12 315	-111.0	12 315

数值 C_B 表示每 100g 钢中各类碳化物的总量(g)。
 电解萃取碳化物时天平称重所测得的 C_B 值列于图 3。

2.3 碳化物的密度

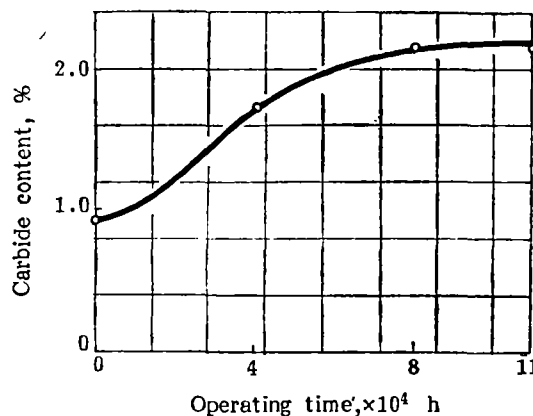


图3 钢中碳化物含量随运行时间的变化
 Fig.3 The change of carbide content in steel with time

碳化物的密度按下式计算理论值, 由于晶体内部具有缺陷, 实际值略低于理论值。

$$\rho = \frac{\text{单胞内原子的重量(g)}}{\text{单胞的体积(cm)}} \\ = \frac{(n_1 \cdot G_{AM} + n_2 G_{AC}) \times 1.67 \times 10^{-24}}{(a_0 \times 10^{-8})^3}$$

G_{AM} 和 G_{AC} 分别是金属原子和碳原子的重量(原子单位), n_1 和 n_2 是单胞中金属原子和碳原子的总数。 ρ 的计算结果列于表 5。

$$G_{AM} = \sum_i A_i \cdot AG_i$$

A_i 和 AG_i 是组成碳化物的各金属原子的原子百分比和原子量。

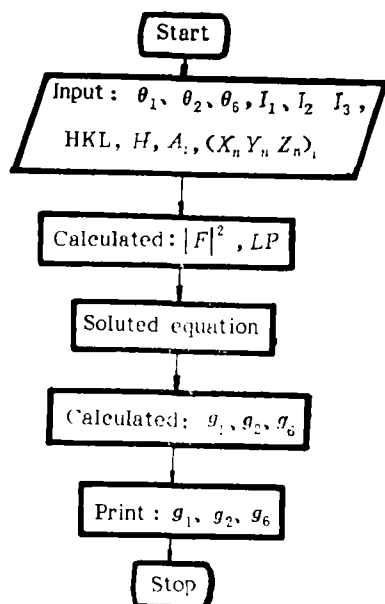


图4 定量相分析程序图
 Fig.4 Block diagram of quantitative analysis

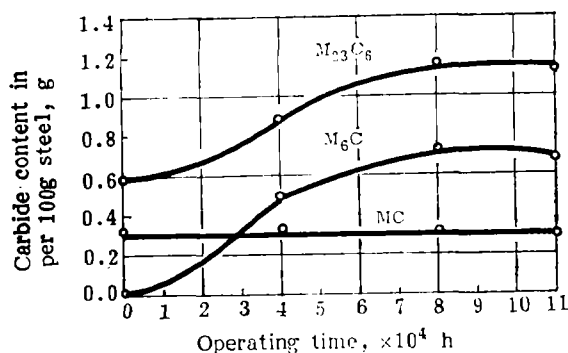


图5 102钢中各类碳化物含量随运行时间的变化
 Fig.5 The change of various carbide contents with running time

3.5 定量相分析的计算

由于试样取自生产用钢管, 实验数据的统计波动较大, 为了保证结果的可靠性, 对每一

表 5 碳化物的密度
Table 5 The density of carbides

	ρ_{MC}	$\rho_{M_{23}C_6}$	ρ_{M_6C}
新 管	7.23	7.74	—
$4 \times 10^4 h$	5.80	7.69	9.91
$8 \times 10^4 h$	6.12	7.67	9.91
$11 \times 10^4 h$	5.78	7.60	9.91
持 久	5.78	7.60	9.91

个试验点都做了多次重复, 重复次数一般在24次以上。计算机程序如图 4, 结果见图 5。

3 结 论

在长达 $11 \times 10^4 h$ 的使用过程中, MC 相在钢中的含量基本保持不变。在使用 $8 \times 10^4 h$ 以前, 钢中碳化物总量的增加主要是由于 $M_{23}C_6$ 和 M_6C 相的大量增加所致; 使用以后, 各类碳化物在钢中的含量基本保持稳定。因此, 碳化物的数量在 $8 \times 10^4 h$ 以后已不再对钢的各种性能发生影响, 但由于碳化物的聚集, 它的形貌及分布将起一定的作用。

参 考 文 献

- 1 李华瑞等. 理化检验 (物理分册), 1983, (4): 17
- 2 李华瑞等. 冶金物理测试, 1985, (3): 13
- 3 李华瑞. 北京钢铁学院博士学位论文. 1986: 96
- 4 Durnin J, Ridal K A. J. Iron and Steel Inst, 1968, 206: 60
- 5 Villars P and Calvert L D. Pearson's Hand book of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American Society for Metals. 1985, 1: 770