

MIKROSTRUKTURNE RAZISKAVE JEKLA X20CrMoV121

INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURE OF X20CrMoV121 STEEL

Danijela Anica Skobir¹, Franc Vodopivec¹, Ladislav Kosec², Savo Spaić²,
Boštjan Markoli²

¹Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za materiale in metalurgijo, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija
danijela.skobir@imt.si

Prejem rokopisa - received: 2000-10-24; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-11-16

Jekla, ki se vgrajujejo v termoenergetske objekte, so med obratovanjem izpostavljena dolgotrajnim termičnim in mehanskim obremenitvam. Zaradi tega nastajajo v jeklu različne mikrostrukturne in mehanske spremembe, kar ima za posledico spreminjanje prvotnih lastnosti cevi od vgraditve dalje. Za boljše razumevanje teh procesov sta bila raziskana vpliv temperature in časa izotermnega popuščenja na spremembe mikrostrukture ter kinetika izločanja in rasti karbidnih in drugih izločkov.

Ključne besede: temperaturno obstojna jekla, izotermno popuščenje, karbidni izločki

Steels in thermal power plants are subject to long-term thermal and mechanical stresses. This induces different types of mechanical and microstructural changes and a continuous change of the steel pipes' properties. To understand the processes involved in these changes, the influence of the temperature and time of isothermal annealing on the microstructure changes as well as the kinetics of precipitation and the growth of carbides and other precipitates was investigated.

Key words: high-temperature resistant steels, isothermal annealing, carbide precipitates

1 UVOD

Za gradnjo sodobnih naprav za proizvodnjo električne energije iz fosilnih gradiv se vse bolj uporabljajo temperaturno obstojna jekla z mikrostrukturno izpopuščene martenzita. Za najbolj vroče in z notranjim tlakom obremenjene dele teh naprav se mnogo uporablja jeklo z okoli 0,2% C, 12% Cr, 1% V in 1% Mo. Visoka vsebnost kroma daje jeklu odpornost proti površinski oksidaciji na dimni strani z dimnimi plini, v notranjosti naprav pa z vodno paro. Molibden in vanadij pa se v jeklo dodajata zato, ker tvorita karbidne izločke, ki jeklu zagotavljajo odpornost proti počasni deformaciji z lezenjem, s tem da zavirajo hitrost drsenja dislokacij.

Značilni predstavnik takega jekla je tudi X20CrMoV121. Tlak 250 bar in temperatura 540-560 °C sta maksimalna parametra obratovanja termoenergetske naprave, pri kateri ima to jeklo še zadostno odpornost proti lezenju.¹ Za dele naprav, ki so izpostavljeni višjim obratovalnim parametrom, pa se uporabljajo jekla, ki so dodatno legirana še z volframom, niobijem in dušikom, imajo nižjo vsebnost ogljika ter približno dvakrat višjo trdnost od jekla X20CrMoV121.

Med dolgotrajnim obratovanjem naprav pri temperaturi 550 °C ali več prihaja v teh jeklih zaradi razlik koncentracije in aktivnosti karbidotvornih elementov do spremembe kemijske sestave in po prekoračeni topnosti verjetno tudi do spremembe fazne sestave karbidnih izločkov. Rast izločkov in njihove medsebojne razdalje pa ima za posledico postopno zmanjšanje odpornosti

proti lezenju, kar lahko vodi tudi do zloma cevi. Zato je bil namen tega dela, da bi ugotovili vpliv temperature in časa izotermnega popuščenja jekla na kemijsko in fazno sestavo karbidnih izločkov.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Predmet raziskav so bile cevi iz jekla X20CrMoV121, ki so bile po ca 56000 urah obratovanja izrezane iz 325 MW parnega kotla v TE Šoštanj. Kemijska sestava jekla cevi je navedena v **tabeli 1**.

Tabela 1: Kemijska sestava jekla preizkušane cevi (mas. %)

Jeklo	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V
X20CrMoV121	0,19	0,24	0,51	0,009	0,014	11,7	0,96	0,66	0,27

Iz cevi dimenzije ϕ 40 x 4,5 mm so bili izrezani vzorci, ki so bili najprej gašeni s temperature 1040 °C. Ta temperatura je dovolj visoka, da zagotovi popolno topnost karbidne faze v avstenitu. Vzorci so bili nato popuščani v časovnem intervalu od 1 ure do 1344 ur oziroma 8 tednov in v temperaturnem razponu od 550 do 800 °C. Raziskave bi bilo treba sicer opraviti v razponu temperature obratovanja termoelektrarn, vendar bi zato bila potrebna zelo dolga žarjenja, tudi več deset tisoč ur. Zato je bila temperatura žarjenja pri laboratorijskih preiskavah povečana do 800 °C oziroma do meje 20-30 °C pod premensko temperaturo α - γ .

Na tako toplotno obdelanih vzorcih so bile izvedene naslednje preiskave:

1. Mikrostruktura preiskava v vrstičnem elektronskem mikroskopu (SEM) pri povečavah do 20000. Metalografski obrusi so bili pripravljene po standardnih postopkih brušenja in poliranja, jedkani pa z vodno raztopino feriklorida FeCl_3 .
2. Spremembe povprečne velikosti in velikostne porazdelitve karbidnih in drugih izločkov pri popuščenju smo določali na osnovi manualnega štetja in merjenja izločkov na posnetkih SE-mikroskopa.
3. Sestavo karbidnih izločkov pa smo določali z difrakcijsko in elementno analizo na ekstrakcijskih replikah na presevnem elektronskem mikroskopu Jeol AEM 2000 FX.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Po kaljenju v vodi je bila mikrostruktura iz finega igličastega martenzita. Izločkov ni bilo, ker je bila temperatura kaljenja nad mejo topnosti karbida M_{23}C_6 . Že po enournem popuščenju pri $600\text{ }^\circ\text{C}$ pa so se na mejah martenzitnih zrn pojavili drobni karbidni izločki, ki pa še niso v celoti odkrivali habitusa martenzita. S podaljševanjem časa in višanjem temperature popuščenja se je počasi izoblikovala mikrostruktura, v kateri so bile kristalne meje martenzitnih zrn in robovi martenzitnih iglic in paketov označeni z nizi karbidnih izločkov (**slika 1**).

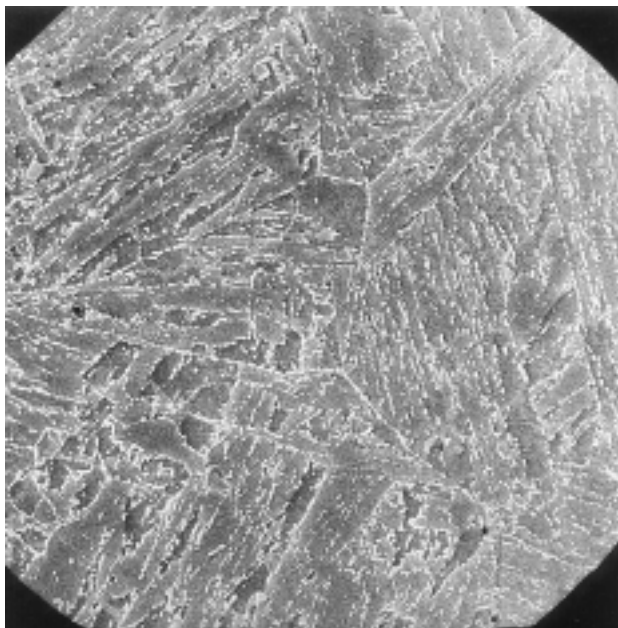
Pri popuščenju pri $800\text{ }^\circ\text{C}$ pa se je v kristalnih zrnih izvršila notranja rekristalizacija, ki je izbrisala martenzitni habitus. Porazdelitev karbidnih izločkov se je iz

usmerjene (nizi izločkov po mejah martenzitne podstrukture) spremenila v enakomerno in karbidni izločki zelo različnih velikosti so bili enakomerno porazdeljeni v feritni osnovi (**slika 2**). Ni znano, ali je notranja rekristalizacija posledica povečanja razdalje med izločki, ali spremembe njihove fazne sestave, ali pa nestabilnosti podstrukture popuščenega martenzita z veliko dolžino podmej v vsakem kristalnem zrnju ferita. Dejstvo je, da se rekristalizacija pojavi že prej kot po 100 urah popuščenja pri $800\text{ }^\circ\text{C}$, pri $750\text{ }^\circ\text{C}$ pa je ni še po 1344 urah popuščenja.

S **slike 3**, ki prikazuje spreminjanje povprečne velikosti izločkov v odvisnosti od časa žarjenja, je razvidno, da pri popuščenju pri $800\text{ }^\circ\text{C}$ povprečna velikost izločkov enakomerno raste pri podaljšanju popuščenja od 1 do 1344 ur. Pri popuščenju pri $650\text{ }^\circ\text{C}$ pa povprečna velikost izločkov raste do ca 50 ur popuščenja, nato pa se pri podaljšanju popuščenja do 1344 ur postopoma zmanjšuje.

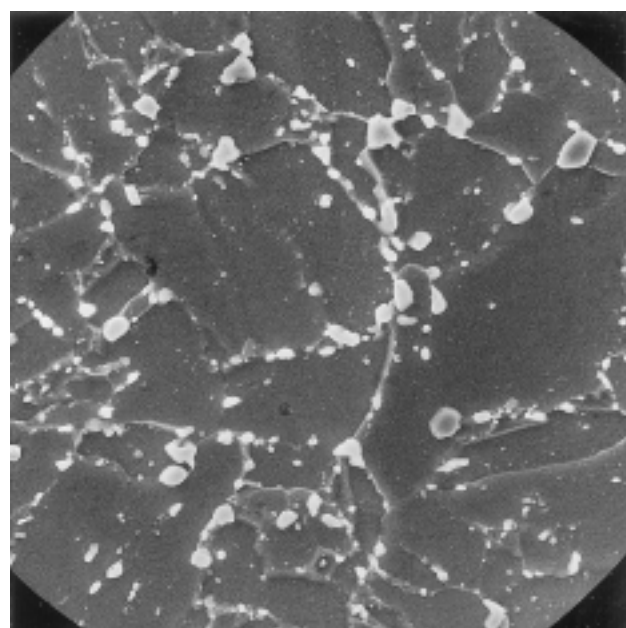
Podobna je tudi odvisnost med številom izločkov na enoto površine in časom popuščenja (**slika 4**). Število izločkov se enakomerno zmanjšuje pri popuščenju pri $800\text{ }^\circ\text{C}$, pri $650\text{ }^\circ\text{C}$ pa se do ca 50 ur popuščenja zmanjšuje, nato pa znova raste.

Nezveznost odvisnosti od časa popuščenja pri $650\text{ }^\circ\text{C}$ in povprečne velikosti izločkov oziroma števila izločkov je torej verjetno znak, da se v jeklu med popuščenjem izločata vsaj dve vrsti karbidov, od katerih eni rastejo hitreje od drugih zaradi krajše difuzijske poti. Tudi literaturni² vir navaja, da najdemo v jeklu z 12% Cr, 0,5% Mo in 1,8% W pri dovolj dolgem popuščenju poleg karbida M_{23}C_6 tudi karbide Mo_2C , VC in Laves-ove faze



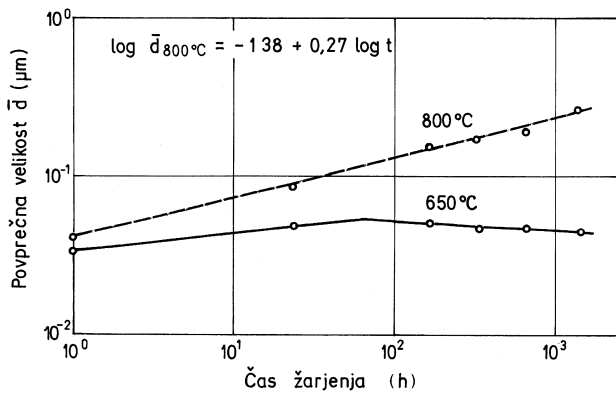
Slika 1: Mikrostruktura po popuščenju na $700\text{ }^\circ\text{C}$ in času 8 tednov. Pov. 2000-krat

Figure 1: Microstructure after annealing at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 weeks; mag. 2000x



Slika 2: Mikrostruktura po popuščenju na $800\text{ }^\circ\text{C}$ in času 8 tednov. Pov. 2000-krat

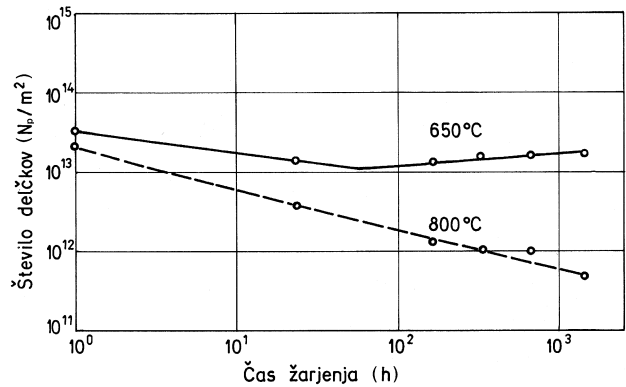
Figure 2: Microstructure after annealing at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 weeks; mag. 2000x



Slika 3: Povprečna velikost izločkov v odvisnosti od časa popuščenja
Figure 3: The dependence of the average size of the particles on the annealing time

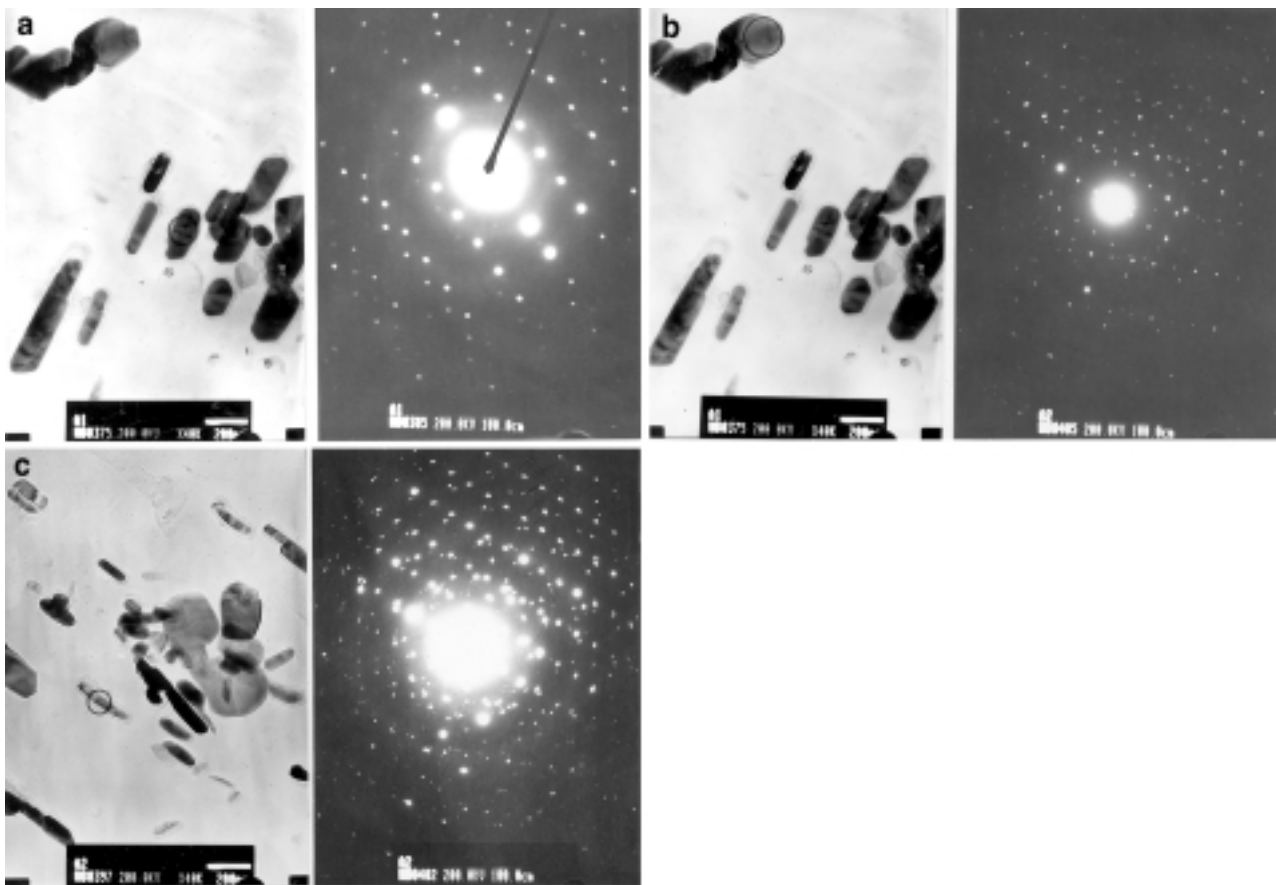
(FeCr)₂(MoW). Slednje se pri temperaturah nad 700 °C ponovno raztopijo.

V okviru prizadevanja, da bi razumeli procese nastanka in tvorbe karbidov, so bile izvršene nekatere preiskave izločkov na ekstrakcijskih replikah na presevnem elektronskem mikroskopu (TEM). V tem delu poročamo o predhodnih rezultatih preiskav na naslednjih vzorcih:

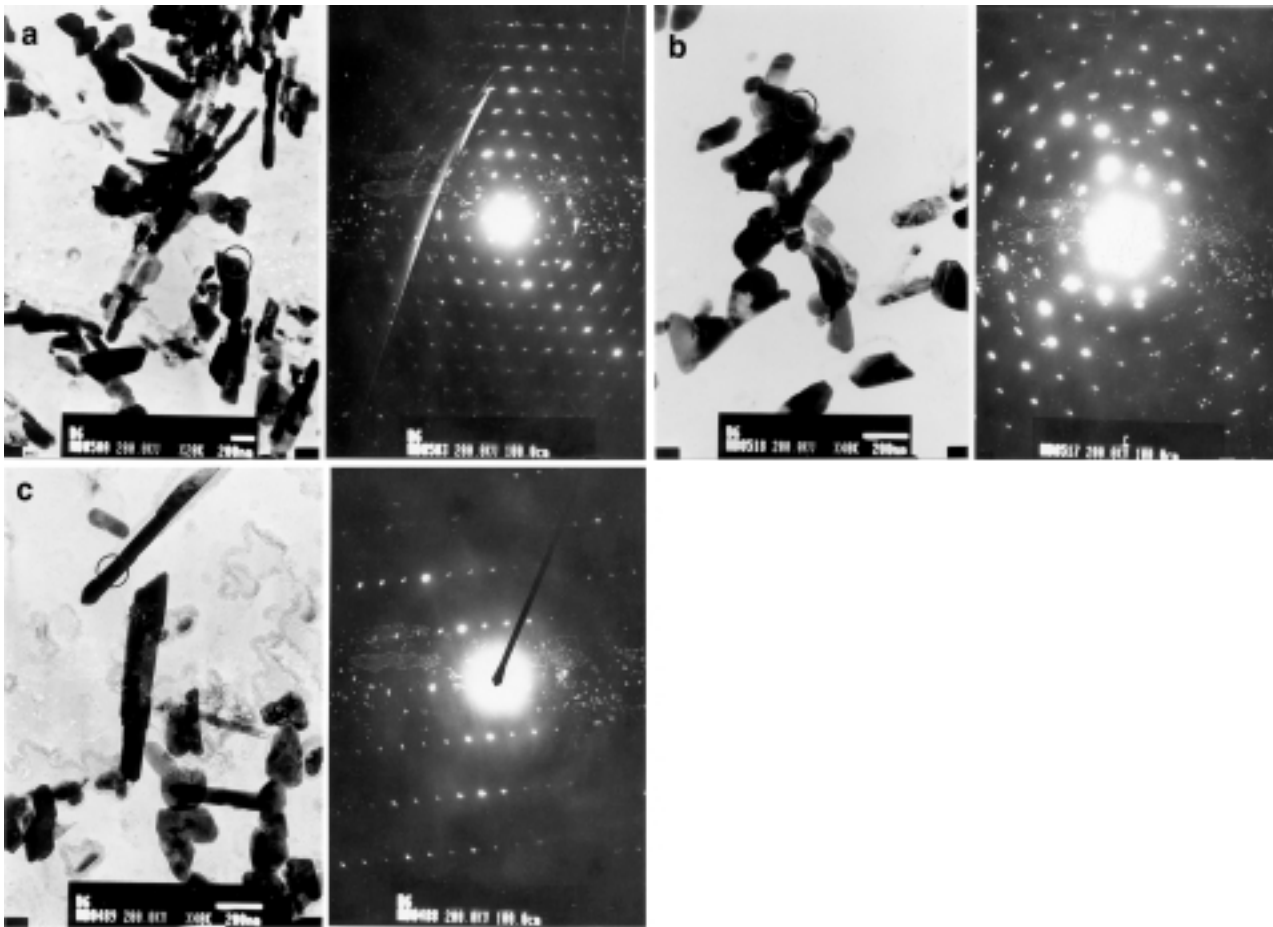


Slika 4: Število izločkov na enoto površine v odvisnosti od časa popuščenja
Figure 4: The dependence of the number of particles per unit surface on the annealing time

- ekstrakcijska replika A1, vzeta z vzorca, popuščenega 1 uro na temperaturi 800 °C,
- ekstrakcijska replika B6, vzeta z vzorca, popuščenega 4 tedne na temperaturi 650 °C,
- ekstrakcijska replika C3, vzeta z vzorca, popuščenega 4 tedne na temperaturi 800 °C.



Slike 5a, b, c: Mikroskopske in uklonske slike izločkov na repliki A1 (800 °C, 1 ura)
Figure 5a, b, c: TEM and TED images of precipitates on A1 replica (800 °C, 1 hour)



Slike 6a, b, c: Mikroskopske in uklonske slike izločkov na repliki B6 (650 °C, 4 tedne)
 Figure 6a, b, c: TEM and TED images of precipitates on B6 replica (650 °C, 4 weeks)

Ugotovili smo, da se izločki na posameznih replikah med seboj razlikujejo po velikosti, obliki, kemijski sestavi in mrežnem parametru.

Na slikah 5a, b in c so prikazane mikroskopske in uklonske slike izločkov z replike A1 (800 °C, 1 h). Po obliki smo izločke razvrstili v tri skupine:

- podolgovate ovalne
- oglate in
- paličaste.

Iz uklonskih slik so bili izračunani mrežni parametri,

ki so:

- Za podolgovate ovalne izločke je mrežni parameter $a = 10,459$ in je najbližje vrednosti mrežnega parametra $a = 10,619$, ki ustreza karbidu $\text{Cr}_{18,93}\text{Fe}_{4,07}\text{C}_6$.
- Za oglate izločke je mrežni parameter $a = 10,340$ in je najbližje vrednosti mrežnega parametra $a = 10,599$, ki ustreza karbidu $\text{Cr}_{15,58}\text{Fe}_{7,42}\text{C}_6$.
- Za paličaste izločke pa je mrežni parameter $a = 6,984$ in v literaturi faza s takšnim mrežnim parametrom ni identificirana.

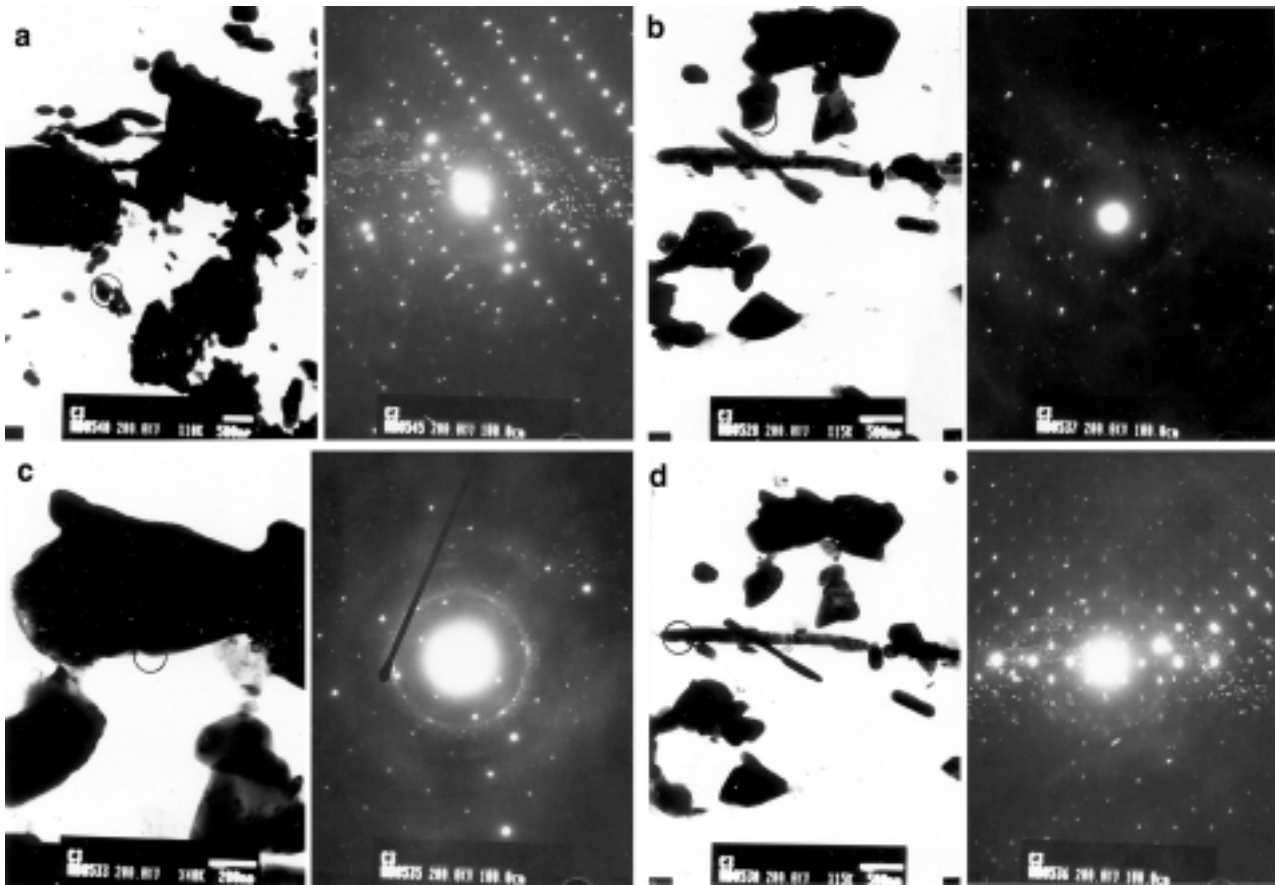
Vse navedene vrednosti mrežnih parametrov so v Å.

Kot je razvidno iz mrežnih parametrov, gre v primeru a in b za karbidne izločke vrste M_{23}C_6 , ki se med seboj razlikujejo zaradi različnih vsebnosti kroma, železa in molibdena na kationskem mestu M in po obliki. To je razvidno tudi iz kemijskih sestav posameznih vrst izločkov (tabela 2), ki so bile določene z metodo EDS (energijsko disperzna spektroskopija karakterističnih rentgenskih prehodov).

Tabela 2: Kemijska sestava posameznih vrst izločkov na repliki A1 (mas. %)

	Cr	Fe	Mn	Mo	V
Podolgovati ovalni izločki	64,49	23,43	7,10	4,11	0,87
Oglati izločki	61,60	23,68	7,54	4,65	2,53
Paličasti izločki	63,66	25,12	6,56	4,16	0,50

Karbid M_{23}C_6 je glavni precipitat v jeklih z 9-12% Cr in je sestavljen iz kroma, železa, molibdena, (volframa) in ogljika. Med popuščanjem se izloča na mejah podzrn in je glavni nosilec odpornosti proti lezenju jekla, ker karbidne pregrade močneje ovirajo premikanje dislokacij kot pa enakomerno porazdeljeni karbidni izločki.



Slike 7a, b, c, d: Mikroskopske in uklonske slike izločkov na repliki C3 (800 °C, 4 tedne)

Figure 7a, b, c, d: TEM and TED images of precipitates on C3 replica (800 °C, 4 weeks)

Na repliki B6 (650 °C, 4 tedne) smo ugotovili, da gre za isto vrsto karbidov kot na repliki A1. Izločki so približno enakih oblik in velikosti (slike 6a, b in c), razlikujejo pa se vrednosti mrežnega parametra in kemijska sestava (tabela 3).

Tabela 3: Kemijska sestava posameznih vrst izločkov na repliki B6 (mas. %)

	Cr	Fe	Mn	Mo	V	Ni
Podolgovati ovalni izločki	68,94	15,47	8,71	1,82	4,58	0,49
Oglati izločki	71,66	17,32	8,79	1,44	0,54	0,24
Paličasti izločki	70,22	19,03	9,17	0,6	0,71	0,26

Na repliki C3 (800 °C, 4 tedne) pa so bili ugotovljeni naslednji izločki:

- Majhni oglati izločki z mrežnim parametrom $a = 3,418$, ki je najbližje mrežnemu parametru karbida $(Cr, Fe)_2C$, pri katerem je $a = 3,6183$. Vendar pa v literaturi podatkov o sestavi tega karbida ni, zato ni gotovo, ali gre res za ta karbid.
- Oglati izločki z mrežnim parametrom $a = 10,66$, ki je najbližje mrežnemu parametru karbida $(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$, pri katerem je $a = 10,651 - 10,687$.

- Oglati izločki z mrežnim parametrom $a = 8,826$, ki je najbližje mrežnemu parametru intermetalne faze χ , pri katerem je $a = 8,826$.
- Paličasti izločki z mrežnim parametrom $a = 11,76$, ki še niso bili identificirani.

Mikroskopske in uklonske slike analiziranih izločkov so prikazane na slikah 7a, b, c in d. Iz primerjave izločkov iz replik A1 in C3 je razvidno, da so oglati in paličasti izločki ohranili obliko in velikost, nekateri od oglatih izločkov so zelo zrasli (faza χ), na repliki C3 pa se je pojavila tudi populacija zelo malih oglatih izločkov. Primerjava kemijskih sestav (tabela 4) pa kaže, da se je pri vseh izločkih iz replike C3 povečala koncentracija Cr, koncentraciji Fe in Mo pa sta se zmanjšali.

Tabela 4: Kemijska sestava posameznih vrst izločkov na repliki C3 (mas. %)

	Cr	Fe	Mn	Mo	V	Ni
Mali oglati izločki	67,96	22,36	8,03	1,22	0,18	0,25
Oglati izločki	68,54	21,89	8,45	0,92	0,09	0,23
Oglati izločki	68,61	22,08	7,96	0,72	0,49	0,15
Paličasti izločki	66,75	23,41	8,54	1	0,2	0,09

Analiza sestave izločkov kaže na to, da podaljšanje časa popuščanja pri nižji temperaturi (650 °C, 4 tedne) nima bistvenega vpliva na kemijsko in fazno spremembo izločkov. V jeklu so le karbidi vrste $M_{23}C_6$.

Po štirih tednih popuščanja pri 800 °C pa v jeklu poleg karbidov $M_{23}C_6$ nastajata še intermetalna faza χ in neidentificirana faza.

4 SKLEP

Karbidni izločki, ki so nastali s kaljenjem in popuščanjem jekla, zagotavljajo jeklu odpornost proti počasni deformaciji z lezenjem, s tem da zavirajo hitrost drsenja dislokacij. Rast izločkov in njihove medsebojne razdalje pa imajo za posledico postopno zmanjšanje odpornosti jekla proti lezenju. Skokoma se ta odpornost zmanjša, ko se zaradi rasti izločkov preko neke kritične velikosti ali celo spremembe fazne sestave v kristalnih zrnih ferita izvrši notranja rekristalizacija osnove, ki izbriše martenzitni habitus, porazdelitev izločkov pa se spremeni iz usmerjene v enakomerno.

Raziskave kinetike izločanja karbidov še nadaljujemo in pričakujemo, da bodo rezultati omogočili boljše razumevanje procesov in kinetike degradacije jekel za

termoenergetske naprave ter načrtovanje kemijske sestave jekel tako, da bo mikrostruktura pri delovnih temperaturah bolj stabilna, jekla pa zato odporna proti lezenju.

5 LITERATURA

- ¹ J. Hald: Service Performance of a 12 CrMoV Steam Pipe Steel v Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications, London, Institute of Materials, 1998, 173-184
- ² H. H. Reichel: VGB Kraftwerkstechnik, 77 (1997), 920-926
- ³ J. W. Schinkel, P. L. F. Rademakers, B. R. Drenth, C. P. Scheepens: Heat Treatment, Aging Effects, and Microstructure of 12 Pct Cr Steels, J. Heat Treat., 3 (1984) 3, 237-248
- ⁴ A. Iseda, Y. Sawaragi, S. Kato: Development of a New 0.1C-11Cr-2W-0.4Mo-1Cu Steel for Large Diameter and Thick Wall Pipe for Boilers v Creep, Characterization, Damage and Life Assessments, ASM International (USA), 1992, 389-397
- ⁵ F. Vodopivec, B. Ule in J. Žvokelj: Kovine, zlitine, tehnologije, 31 (1997), 361-368
- ⁶ J. Žvokelj, F. Vodopivec, D. Kmetič: Vpliv termične obdelave cevi in jekla X20CrMoV121 na dobo trajanja v uporabi, Poročilo MI Ljubljana, št. C2-2557, 1987
- ⁷ D. Kmetič, B. Arzenšek in F. Vodopivec: Preiskave cevi pregrevalnika po dolgotrajnem obratovanju, Sanacija termoenergetskih objektov, Rogaška Slatina 1997, Izvlečki, 60