

ANALIZA KARBIDNIH IN NITRIDNIH PRECIPITATOV V JEKLU X20CrMoV121 Z VISOKO LOČLJIVO SPEKTROSKOPIJO AUGERJEVIH ELEKTRONOV (HR AES)

INVESTIGATION OF CARBIDE AND NITRIDE PRECIPITATES IN STEEL X20CrMoV121 BY HIGH RESOLUTION AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY (HR AES)

Danijela Anica Skobir, Franc Vodopivec, Monika Jenko

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

Prejem rokopisa - received: 2000-03-06; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-04-10

Jekla za termoenergetske naprave imajo med 0,1 in 0,2% C, zato je v njih po eksploataciji v temperaturnem razponu od 500 do 600 °C praktično ves ogljik vezan v karbidno fazo oziroma v precipitate. Precipitati so spočetka cementit (Fe_3C), sčasoma pa v visokokromovih jeklih nastaja karbid M_{23}C_6 , v katerem so na kationskem mestu M krom, železo in molibden. Karbidi vrste MC nastanejo, če jeklo vsebuje vanadij, niobij, titan, molibden ali volfram, in sicer počasneje, ker je teh elementov manj in počasi difundirajo. Nitridi, ki precipitirajo med eksploatacijo in vsebujejo predvsem titan, vanadij in niobij, so zaradi majhne količine za utrditev jekla manj pomembni od karbidov.

Ključne besede: jeklo, visoko legirano kromovo jeklo, cementit, karbidni precipitati, nitridni precipitati, Laves-ove faze, AES

Steels for high temperature components in power plants contain between 0,1 and 0,2% C, therefore, during use in temperature range between 500 and 600°C virtually all carbon is bound to carbide precipitates. The precipitates at first appear as cementite (Fe_3C), but in high-alloyed chromium steels gradually M_{23}C_6 carbide is formed with chromium, iron and molybdenum in cation position M. Carbide of the type MC is formed if steel contains vanadium, niobium, titanium, molybdenum or tungsten. They grow slower than other carbides since the concentration of these elements as well as their diffusion rate are low. Nitrides, that precipitates during the use and contain predominantly titanium, vanadium and niobium are less important than carbides for hardening of the steel due to their low content.

Key words: steel, high chromium steel, cementite, carbide precipitates, nitride precipitates, Laves phase, AES

1 UVOD

Za varno in ekonomično delovanje termoenergetskih naprav in objektov je bistvenega pomena pravilna izbira jekla za izdelavo najbolj obremenjenih delov. Jeklene cevi so v parnih kotlih in drugih termoenergetskih napravah namreč izpostavljene dolgotrajnim termičnim in mehanskim obremenitvam ter vplivom različnih medijev.

Vse cevi, ki so mehansko in toplotno visoko obremenjene, so izdelane iz legiranih jekel v poboljšanem stanju. Mikrostruktura takega jekla je iz visoko popuščenega martenzita, v kateri je igličasti habitus te faze še močno poudarjen. Po mejah nekdanjih avstenitnih zrn in feritnih podmejah pa so izločeni karbidni in nitridni precipitati. Prednost take mikrostrukture je v tem, da se pri popuščanju ohrani visoka gostota dislokacij tudi med uporabo pri delovni temperaturi ter pospeši homogena nukleacija in precipitacija karbidnih in nitridnih delčkov. Fina porazdelitev in visoka termična stabilnost teh izločkov sta v teh jeklih pogoj za visoko odpornost proti lezenju.^(1,2)

Eno prvih takih visokotemperaturno obstojnih feritno martenzitnih jekel je bilo jeklo X20CrMoV121 z 9-12% Cr ter legirano z molibdenom in vanadijem, ki je postalo

vsesplošno uporabljano za toplotno obremenjene dele termoenergetskih naprav in objektov po vsej Evropi. Kasneje je bila razvita cela vrsta novih feritno-martenzitnih jekel, pri katerih je bila izboljšana trdnost pri visokih temperaturah dosežena predvsem z dodatkom vanadija, niobija in dušika ali pa s podvojitvijo vsebnosti molibdena. Najnovejša jekla na tem področju so tista, legirana z volframom, npr. jeklo z 9% Cr, 1/2% Mo in 2% WVNbN, ki imajo kar dvakrat višjo trdnost kot pa jeklo X20CrMoV121.^(1,2)

Med obratovanjem pride v ceveh, izdelanih iz omenjenih jekel, do procesov popuščanja, lezenja in celo porušitve. Procesi popuščanja so zelo počasni in potekajo pri temperaturi, ki je nižja od tiste, pri kateri je bilo jeklo popuščeno pred vgradnjo v parni kotel. Pri tem se spreminjajo prvotne lastnosti cevi od vgraditve dalje. Opisani pojav popuščne nestabilnosti jekel se kaže v različnih mikrostrukturnih spremembah, kot npr. v precipitaciji faz, najbolj očitno pa v spremembi habitusa mikrostrukture, koagulaciji in razporeditvi karbidnih faz, pa tudi v spremembi sestave nekaterih karbidov, pri čemer se spreminja osnovna trdnost feritne matice.

2 PRECIPITACIJA KARBIDOV V JEKLU X20CrMoV121

Kot je bilo že v uvodu omenjeno, je bistvenega pomena za visoko odpornost proti lezenju pri jeklih z 9-12% Cr izločanje stabilnih precipitativ, ki predstavljajo pregrade za napredovanje in gibanje dislokacij, ki je glavni mehanizem deformacije z lezenjem.

Glavni precipitat v jeklih z 9-12% Cr je karbid $M_{23}C_6$, sestavljen iz kroma, železa, molibdena, (volframa) in ogljika. Med popuščanjem se izloča na mejah podzrn in je glavni nosilec odpornosti proti lezenju jekla X20CrMoV121. Karbid $M_{23}C_6$ povišuje odpornost proti lezenju tako, da zavira rast podzrn, ki je glavni vir deformacije zaradi lezenja v teh zlitinah. Stabilnost tega karbida je relativno visoka.⁽¹⁾

V jeklih, modificiranih z vanadijem in/ali niobijem so tudi izločki tipa MX, ki so sestavljeni iz vanadija, niobija in dušika. Izločajo se znotraj podzrn, kjer zasedajo proste dislokacije in tudi zvišujejo odpornost proti lezenju. Pri jeklu X20CrMoV121 je povišana trdnost dosežena z izločanjem vanadijevega nitrida.⁽¹⁾

Karbidni tipa M_2X (M_2C in W_2C) se izločajo med izotermnim staranjem pri 650 °C. Zaradi relativno nizke termične stabilnosti je ta faza nezaželena. Izloča se v istih področjih kot faza MX, to je znotraj podzrn, kjer se pomeša s fino porazdeljenimi MX - izločki.

S spreminjanjem vsebnosti molibdena ali dodatkom volframa lahko zvišamo porušno trdnost pri lezenju tudi za 30%. Sprememba vsebnosti molibdena in volframa namreč vodi do nastanka Laves-ove faze $(Fe,Cr)_2(Mo,W)$ pri temperaturah pod približno 700 °C. To pomeni, da te faze v jeklu v dobavljenem stanju ni, ampak se začne izločati med obratovanjem pri delovnih temperaturah okrog 600 °C.⁽¹⁾

Foldyna in sodelavci navajajo, da nastajajo intermetalne spojine (Laves-ove faze) v vseh 9-12% Cr jeklih, ki imajo vsaj 1% Mo in se raztopijo pri 650 °C, v jeklih z volframom pa se faza Fe_2W raztopi šele nad 700 °C.⁽³⁾

Halb pa navaja, da nastajajo Laves-ove faze pri temperaturi eksploatacije v kotlih cca 600 °C. Za jeklo z 0,11% C, 9% Cr, 0,47% Mo, 1,84% W in 0,2% V s 100000-urno časovno trdnostjo 132 MPa pri 600 °C pravi, da nastaja Laves-ova faza Fe_2W že pri segrevanju 10000 in več ur nad 500 °C in se raztopi nad 700 °C.⁽³⁾

Zelo dolgo je veljalo mnenje, da je utrjevalni efekt molibdena in volframa v jeklih z 9-12% Cr odvisen od utrjanja trdne raztopine (izločanje Laves-ove faze), ki naj

bi odstranilo molibden in volfram iz trdne raztopine in neugodno vplivalo na odpornost proti lezenju.⁽¹⁾

3 EKSPERIMENTALNI DEL

Predmet raziskav so bile cevi iz jekla X20CrMoV121, ki so bile po več 10000-urnem obratovanju izrezane iz 325 MW parnega kotla v TE Šoštanj. Kemijske sestave jekel cevi so navedene v tabeli 1. Ker so imele vse tri cevi zelo podobno kemijsko sestavo, smo raziskave izvedli samo na vzorcih ene cevi.

Iz cevi dimenzije ϕ 40 x 4,5 mm so bili izrezani vzorci, ki so bili najprej kaljeni s temperature popolne topnosti karbidne faze v avstenitu (1040 °C) in nato popuščeni v časovnem intervalu od 1 ure do 1344 ur oziroma 8 tednov in v temperaturnem razponu od 550 do 800 °C.

Pri tako toplotno obdelanih vzorcih smo poleg drugih preizkusov (merjenja trdote, metalografske analize z optičnim in vrstičnim elektronskim mikroskopom ter 100-urnih statičnih nateznih preizkusov) želeli določiti tudi vrsto in sestavo karbidnih in nitridnih precipitativ, njihovo povprečno velikost v odvisnosti od časa žarjenja ter število precipitativ na enoto površine.

Za natančno fizikalno-metalurško karakterizacijo sprememb v mikrostrukturi jekel, ki so posledica obratovanja termoeenergetskih naprav, se uporablja metoda AES. Po tej metodi se v visokem vakuumu lahko določa kemijska sestava zelo majhnih karbidnih in nitridnih izločkov na obrusku, pripravljenem za opazovanje mikrostrukture v optičnem mikroskopu in SEM-u.

Pri metodi AES primarni elektroni z energijo 0,5-20 keV vzbudijo elektrone atomov na površini. Pri prehodu v osnovno stanje vzbujeni atomi oddajajo tudi Augerjeve elektrone. Energija teh elektronov je za različne elemente v območju od 20 eV do 2,5 keV. Ti elektroni lahko prepotujejo le kratko razdaljo v trdni snovi, ne da bi izgubili energijo zaradi neelastičnih trkov. Zato je informacijska globina omejena le na nekaj atomskih plasti. AES omogoča predvsem kvalitativno analizo. Če pa imamo na voljo standarde, lahko sestavo vzorca ugotovimo kvantitativno.⁽⁴⁾

Analiza karbidnih precipitativ v jeklu X20CrMoV121 je bila izvršena v spektrometru Microlab 310-F s hemisferičnim analizatorjem, ki omogoča visoko energijsko ločljivost. Spektrometer deluje pri osnovnem tlaku $4 \cdot 10^{-10}$ mbar. Energija primarnega elektronskega curka je bila 5 keV, primarni tok pa $3 \cdot 30 \cdot 10^{-9}$ A.

Vzorci za analizo so bili najprej brušeni in polirani, jedkani z vodno raztopino feriklorida $FeCl_3$ in nato

Tabela 1: Kemijske sestave jekel preizkušanih cevi (mas. %)

Oznaka Vzorca	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V
A	0,18	0,37	0,49	0,026	0,024	11,5	1,09	0,66	0,29
B	0,19	0,24	0,51	0,009	0,014	11,7	0,96	0,66	0,27
C	0,18	0,36	0,49	0,028	0,024	11,5	1,08	0,66	0,2

očiščeni v ultrazvočni kopeli acetona. Površina vzorcev je bila očiščena z jedkanjem z ioni Ar⁺ v AES - spektrometru.

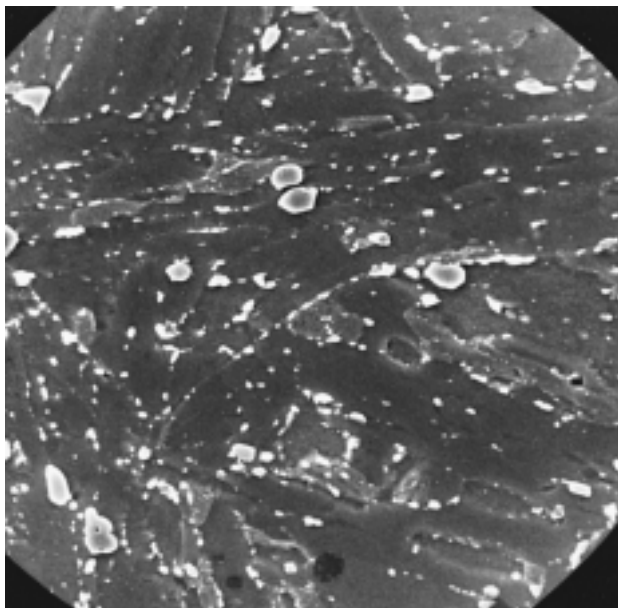
Velikostna analiza precipitativ pa je bila izvršena z manualnim štetjem in merjenjem precipitativ na posnetkih, ki so bili narejeni na vrstičnem elektronskem mikroskopu Jeol JSM-35S pri povečavah 10000- in 20000-krat.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

Analiza precipitativ z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) pri povečavah 10000- in 20000-krat je pokazala, da sta v jeklu vsaj dve vrsti precipitativ, od katerih imajo prvi premer blizu 1 μm , premer drugih pa je pod 0,05 μm (sliki 1 in 2).

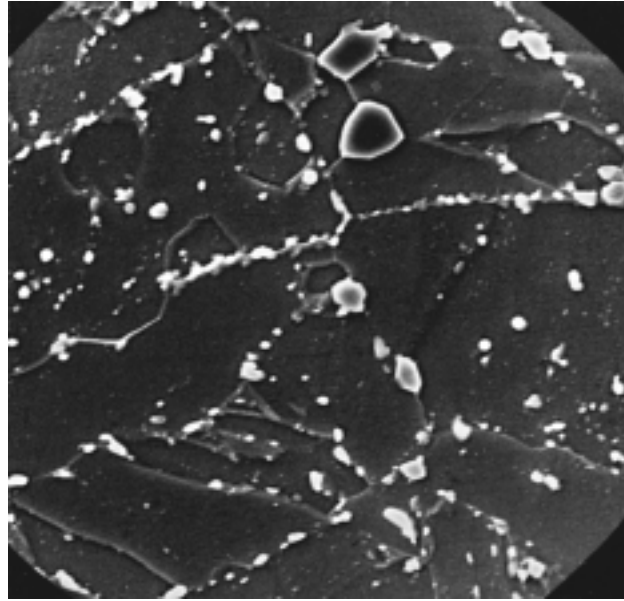
Spreminjanje povprečne velikosti in števila precipitativ nazorno prikazujeta diagrama na slikah 3 in 4, ki sta rezultat manualnega štetja in merjenja precipitativ. Za vsak vzorec je bilo upoštevano zadostno število raziskanih mest, da so bile povprečne vrednosti zanesljive.

S slike 3 je razvidno, da pri žarjenju pri 800 °C v logaritemskem prikazu karbidni precipitati enakomerno rastejo, ne glede na stopnjo ohranjenosti habitusa martenzita, hkrati pa se zmanjšuje njihovo število na enoto površine (slika 4). Tako je bila po enournem žarjenju povprečna velikost precipitativ 0,042 μm , povprečna razdalja med njimi pa 0,17 μm . Po 1344-urnem popuščanju je bila povprečna velikost 0,27 μm , povprečna razdalja pa 1,11 μm . Povprečna razdalja med precipitativ je bila izračunana iz izraza, ki ga navaja



Slika 1: Mikrostruktura po popuščanju na 800 °C in času 4 tednov. Pov. 2000-krat. Razvidna je dvojna narava precipitativ.

Figure 1: Microstructure after tempering at 800 °C for 4 weeks; mag. 2000x. Evident double nature of precipitates.



Slika 2: Mikrostruktura po popuščanju na 800 °C in času 8 tednov. Pov. 2000-krat. Razvidna je dvojna narava precipitativ.

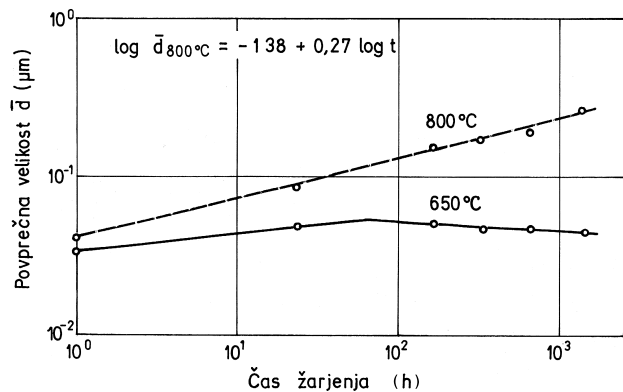
Figure 2: Microstructure after tempering at 800 °C for 8 weeks; mag. 2000x. Evident double nature of precipitates.

Hornbogen⁽⁹⁾ in ki pravi, da se v enakomerni disperziji precipitativ povprečno velikost izločkov (d) in povprečno razdaljo med njimi (L) izračuna iz enačbe:

$$d = (\pi / 4) L f^{1/3} \quad (1)$$

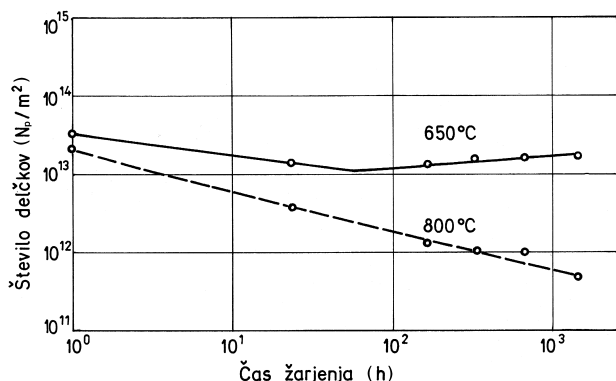
če je f volumski delež faze, iz katere so precipitativ.

Pri popuščanju pri 650 °C pa povprečna velikost karbidnih precipitativ enakomerno raste do cca 60 ur izotermnega žarjenja, nato pa se povprečna velikost precipitativ zmanjšuje (slika 3). Po eni uri žarjenja je bila povprečna velikost 0,033 μm , po 24 urah 0,049 μm , po 168 urah 0,050 μm , po 1344 urah pa 0,044 μm . Ustrezno velikosti se je spreminjala tudi povprečna razdalja med precipitativ. Število precipitativ se je do cca



Slika 3: Povprečna velikost izločkov v odvisnosti od časa žarjenja

Figure 3: Average size of particles in dependence of the annealing time



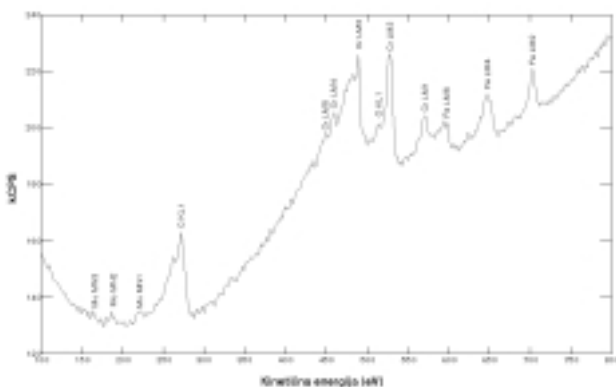
Slika 4: Število precipitátov na enoto površine v odvisnosti od časa žarjenja

Figure 4: Number of particles per surface unity in dependence of the annealing time

60 ur žarjenja zmanjševalo, nato pa znova rastle (**slika 4**).

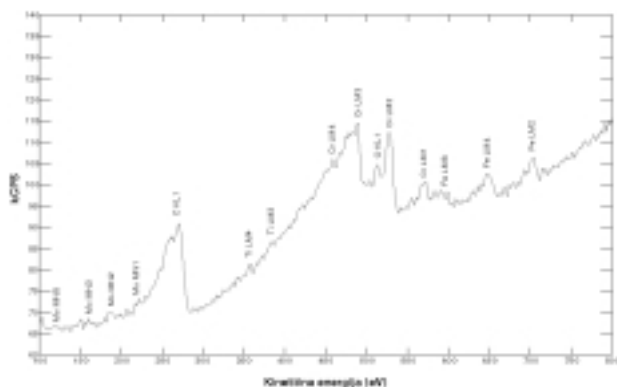
Najverjetneje nastanejo v začetku popuščanja precipitati Fe_3C , ker je difuzija ogljika hitra. Difuzijska pot, izračunana iz izraza $x=2\sqrt{Dt}$ (D difuzijska konstanta za ogljik in t čas popuščanja v s), je namreč po 1 uri pri 650 °C 31,5 μm , kar je mnogo več od razdalje med precipitati.

Iz literature je znano, da Fe_3C topi do okoli 20% kroma. Zato verjetno nastaja karbid $M_{23}C_6$, ko vsebnost kroma v cementitu prekorači mejno topnost, ne pa z direktno precipitacijo atomov kroma in ogljika. Po infleksijski točki povprečna velikost karbidnih precipitátov $M_{23}C_6$ in Fe_3C raste, povprečna velikost vseh precipitátov pa se zmanjšuje, zato ker nastajajo izločki neke nove faze. Ta nova faza so lahko: karbid Mo_2C ali VC ali pa intermetalna faza Fe_2Mo . Za podobno fazo $Fe_2(MoW)$ literatura navaja, da nastane v jeklu s kromom, molibdenom in volframom pri temperaturi 600 do 700 °C.



Slika 5: AES-spekter sestave karbidnih faz za vzorec, popuščan 1344 ur pri 650 °C

Figure 5: AES spectra of carbide phases for the sample, annealed 1344 hours at 650 °C



Slika 6: AES-spekter sestave karbidnih faz za vzorec, popuščan 1344 ur pri 800 °C

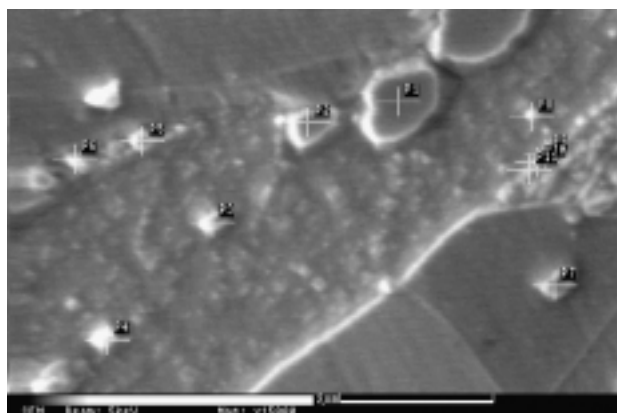
Figure 6: AES spectra of carbide phases for the sample, annealed 1344 hours at 800 °C

Da bi ugotovili, kateri od teh precipitátov se dejansko izločajo v jeklu, smo precipitate analizirali s spektroskopijo Augerjevih elektronov.

Za analizo so bili izbrani naslednji preizkušanci:

- vzorci cevi, popuščani 1344 ur pri 650 °C in
- vzorci cevi, popuščani 1344 ur pri 800 °C.

Po popuščanju pri 650 °C je analiza pokazala, da je sestava karbidnih precipitátov naslednja (v atomskih %): 53,8% Cr, 12,4% Mo, 13,5% Fe in 20,1% C (**slika 5**). Ta analiza z zadostno zanesljivostjo kaže na karbidno fazo $M_{23}C_6$, v kateri na mestu kationa prevladuje sicer krom, vendar pa vsebuje tudi pomembne deleže molibdena in železa. Železo v karbidu $M_{23}C_6$ je bilo pričakovano, molibden pa ne, ker ta element tvori karbid Mo_2C . Ni izključeno, da ni razlagati velike vsebnosti molibdena v karbidu $M_{23}C_6$ kot vmesno fazo njegove pretvorbe v karbid Mo_2C . Glede na sestavo jekla, ki vsebuje dva močna karbidotvorca, molibden in vanadij, namreč lahko pričakujemo, da pri dovolj dolgem žarjenju nastajajo tudi karbidi obeh teh elementov, celo vanadijev nitrid. Moramo opozoriti na dejstvo, da analiza v karbidu $M_{23}C_6$



Slika 7: SEM-posnetek vzorca, popuščanega 1344 ur pri 800 °C z jasno vidnimi izločki

Figure 7: SEM image of the sample, annealed 1344 hours at 800 °C with precipitates

