

ANALIZA PRECIPITATOV V JEKLU X20CrMoV121 Z METODO HR AES

AN ANALYSIS OF PRECIPITATES IN X20CrMoV121 STEEL USING THE HR AES TECHNIQUE

Danijela Anica Skobir¹, Franc Vodopivec¹, Monika Jenko¹, Ladislav Kosec²,
Goran Dražič³

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

²Univerza v Ljubljani, NTF-OMM Ljubljana, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

³Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 2002-11-18; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-11-25

Z metodo HR AES smo analizirali precipitate v vzorcu jekla X20CrMoV121, ki je bilo izotermno žarjeno 1, 7 in 1344 ur pri temperaturi 800 °C. Analiza je pokazala, da vsebujejo precipitati krom, železo, molibden in ogljik, spreminjajo se le razmerja elementov. Identifikacijo karbidnih faz smo naredili na osnovi primerjave rezultatov AES- in TEM-analiz. Ugotovljeno je tudi bilo, da je kemijska sestava precipitativ nehomogena, kar je razvidno iz SEM-posnetkov kot tudi iz linijskih AES-analiz.

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

The HR AES technique was used to analyse precipitates in a X20CrMoV121 steel sample isothermally annealed for 1, 7 and 1344 hours at 800 °C. The analysis showed that precipitates consisted of chromium, iron and molybdenum in various ratios. The identification of the carbide phases was made by comparing the results from AES and TEM analysis. The chemical composition of the precipitates was found to be nonhomogeneous from the SEM images and linescan AES measurements of the corresponding areas.

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

1 UVOD

Visokolegirano jeklo X20CrMoV121 z 0,18 % C, 12 % Cr ter dodatki molibdena in vanadija se uporablja za izdelavo kotlovskih cevi in drugih sestavnih delov termoenergetskih naprav, ki so izpostavljeni obratovanju pri povišanih temperaturah. Velika vsebnost kroma daje jeklu odpornost proti površinski oksidaciji na zunanji (sevalni oziroma dimni) strani, v notranjosti naprav pa proti oksidaciji z vodno paro. Molibden in vanadij pa se v jeklo dodajata zato, ker tvorita karbidne izločke. Le-ti jeklu zagotavljajo odpornost proti deformaciji z lezenjem, s tem da zavirajo premikanje dislokacij, ker morajo robne dislokacije izločke na poti drsenja obiti s plezanjem, ki je mnogo počasnejše od drsenja.¹

Med popuščanjem teh jekel se po mejah primarnih avstenitnih zrn in mejah podzrn začnejo izločati karbidni precipitati, ki jeklu zagotavljajo visoko trdnost pri povišanih temperaturah in odpornost proti deformaciji z lezenjem.^{1, 2}

Med dolgotrajnimi toplotnimi obremenitvami, katerih temperatura je mnogo nižja, kot je bila temperatura samega popuščanja, pa potekajo nadaljnje mikrostrukturne spremembe popuščenega jekla. Te spremembe se kažejo v nadaljnjem izločevanju karbidov, njihovi rasti in spremembi njihove kemijske sestave. Rast karbidnih izločkov in njihove medsebojne razdalje olajša plezanje dislokacij in postopno zmanjšuje odpornost proti leze-

nju.³ Le-ta se zelo hitro zmanjša, ko se zaradi rasti precipitativ nad neko kritično velikostjo izvrši rekristalizacija osnove, ki odpravi martenzitni habitus, porazdelitev karbidnih precipitativ pa se spremeni iz usmerjene (nizi precipitativ po mejah martenzitne podstrukture) v naključno.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Predmet raziskav so bile cevi iz jekla X20CrMoV121, ki so bile po pribl. 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 (masni delež / %)

Table 1: Chemical composition of the steel of the investigated pipe (wt. %)

Jeklo	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V
X20CrMoV121	0,18	0,24	0,51	0,009	0,014	11,7	0,96	0,66	0,27

Iz cevi dimenzije ϕ 40 mm 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.⁴ Vzorci so bili nato izotermno žarjeni 1, 7 in 1344 ur pri temperaturi 800 °C. Raziskave bi bilo treba sicer opraviti v razponu temperature obratovanja termoelektrarn, vendar bi bila zato 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 °C do 30 °C pod premensko temperaturo α - γ .

Na tako toplotno obdelanih vzorcih smo z metodama AES in TEM analizirali precipitate v jeklu. Vrsto karbidnih izločkov smo določili na podlagi primerjave rezultatov TEM- in AES-analiz.

Vzorci za AES-analizo so bili izrezani iz stene cevi in so imeli obliko polkrožne ploščice, velikosti približno 10 mm \times 5 mm in debelino približno 3 mm. Vzorci so bili najprej pripravljene po standardni metalografski metodi brušenja in poliranja ter nato jedkani z vodno raztopino feriklorida, zato da je možna karakterizacija precipitativ. Vzorci so bili nato očiščeni v ultrazvočni kopeli acetona in posušeni. Pred AES-analizo so bili vzorci očiščeni še z jedkanjem z ioni argona v analizni komori AES-spektrometra pri energiji 3 keV, ionskem toku 1 μ A in pri vpadnem kotu ionskega curka 60° po celi površini vzorca. Povprečni čas jedkanja pri danih parametrih je bil približno 30 minut. To je bil najkrajši potreben čas, da se Augerjev signal ogljika, adsorbiranega na površini vzorca, ni več zmanjševal. Analiza karbidnih delcev je bila izvršena z visokoločljivostnim spektrometrom Augerjevih elektronov Microlab 310-F. Analize so potekale v ultravisokem vakuumu (UVV < 10⁻⁹ mbar), energija primarnega elektronskega curka je bila 10 keV, primarni tok pa od 3 do 30 nA. Premer elektronskega curka (d) je \geq 10 nm.

Za TEM-analizo smo uporabili tanke kovinske folije. To je vzorec materiala v obliki ploščic s premerom od 2,5 mm do 3 mm in z debelino pod 200 μ m. Ker tako debele folije še ni mogoče presevati z elektroni, sledi še ionsko tanjšanje na debelino pod 200 nm, kjer z dvema curkoma ionov argona z energijo do 10 keV obstreljujemo vzorec. Ioni, ki vpadajo na površino, izbijajo atome s površine vzorca in ga na ta način stanjšajo na elek-

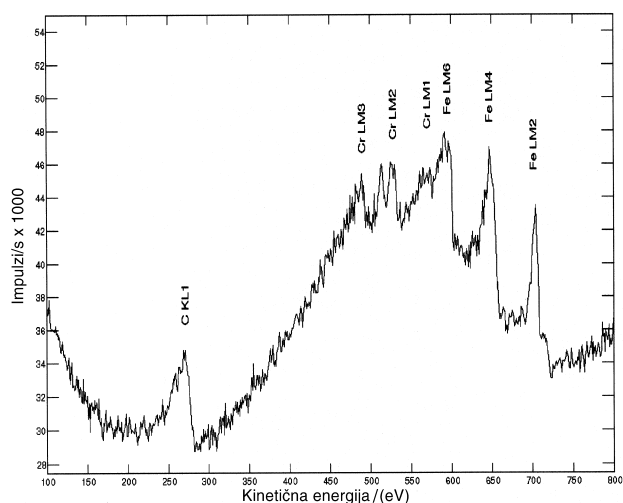
tronsko transparentno debelino, praviloma v njegovem osrednjem delu. Mikroskopske in uklonske preiskave tankih folij so bile izvedene na analiznem transmisijskem elektronskem mikroskopu Jeol AEM 2000 FX s pospeševalno napetostjo 200 kV in energijsko disperzijskim spektrometrom (EDS), ki omogoča kvalitativno analizo.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Z analizo precipitativ v jeklu X20CrMoV121 smo želeli ugotoviti vrsto precipitativ po kratkem času žarjenja (1 ura), po vmesnem času (7 ur) in po zelo dolgem času (1344 ur), pri katerem pričakujemo, da bi bile v jeklu le ravnotežne karbidne in druge faze. Podrobnejše raziskave (točkovna in linijska AES-analiza) smo naredili samo na vzorcu, žarjenem 1344 ur, ker so bili karbidni izločki tu največji (\sim 1 μ m do 2 μ m). Pri vzorcih, žarjenih krajši čas, pa so bili karbidni izločki dosti manjši (pod 0,05 μ m), zato smo na teh vzorcih naredili samo točkovne analize na največjih najdenih izločkih.

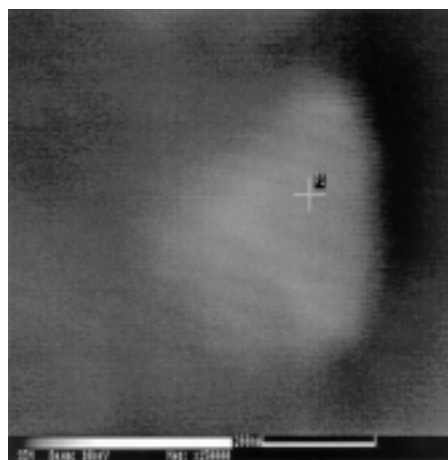
Točkovna AES-analiza na izbranih vzorcih je pokazala tri značilne spektre karbidnih izločkov:

- Tipičen spekter, dobljen na karbidnem izločku v vzorcu, žarjenem 1 uro pri temperaturi 800 °C, je prikazan na **sliki 1**. SEM-posnetek karbidnega izločka, na katerem je bil spekter posnet, je prikazan na **sliki 2**, kjer je tudi označena točka analize. S spektra je razvidno, da karbid vsebuje železo (molski delež 57,8 %), krom (molski delež 17,8 %) in ogljik (molski delež 24,4 %). Ker je delež železa znatno večji od kroma in ker je elektronska difrakcija pokazala, da so izločki ortorombični cementit (**slika 3**), sklepamo, da gre za železov karbid, najverjetneje cementit (Fe₂Cr)C z majhno vsebnostjo kroma, kar je razvidno tudi iz EDS-analize (**slika 4**).



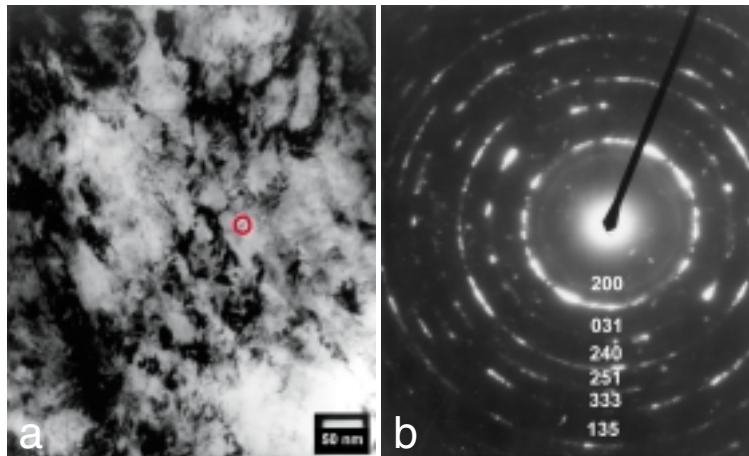
Slika 1: AES-spekter točkovne analize karbidnega delca v vzorcu, žarjenem 1 uro pri temperaturi 800 °C

Figure 1: AES spectrum of the carbide precipitate in the sample annealed 1 hour at 800 °C



Slika 2: SEM-posnetek karbidnega zrna v vzorcu, žarjenem 1 uro pri temperaturi 800 °C, z označeno točko analize

Figure 2: SEM image of the carbide precipitate in the sample annealed 1 hour at 800 °C; the point of the analysis is labeled



Slika 3: TEM-raziskave izločkov v jeklu, žarjenem 1 uro pri 800 °C; a) mikroskopska slika; b) indeksirana uklonska slika s polikristalnim uklonom za ortorombični cementit

Figure 3: TEM analysis of the precipitates in the sample annealed 1 hour at 800 °C; a) TEM image; b) TED image of the orthorombic cementite

AES-spekter na **sliki 5** prikazuje karbidni izloček, ki vsebuje železo (molski delež 22 %), krom (molski delež 31,2 %), molibden (molski delež 8,9 %) in ogljik (molski delež 37,9 %). Delež kroma je nekoliko večji od železa. Po primerjavi z rezultati TEM-analize, ki je pri tem vzorcu odkrila samo karbid $M_{23}C_6$ (**slika 6**), sklepamo, da gre pri tem spektru za kromov karbid $M_{23}C_6$ z dodatki železa in molibdena. Diagram EDS-analize je prikazan na **sliki 7**. Spekter je bil posnet na izločku v vzorcu, žarjenem 7 ur.

AES-spekter na **sliki 8** prav tako prikazuje karbidni izloček, ki vsebuje železo (molski delež 11,3 %), krom (molski delež 35,2 %), molibden (molski delež 6,9 %) in ogljik (molski delež 46,6 %), le da je v tem primeru razmerje kroma in železa še bolj na strani kroma, kot je bilo to v prejšnjem primeru. Spekter je bil posnet na izločku v vzorcu, žarjenem 1344 ur. Z elektronsko difrakcijo smo pri tem vzorcu odkrili le karbid vrste M_7C_3 (**slika 9**), ki ni čisti kromov karbid, ampak vsebuje

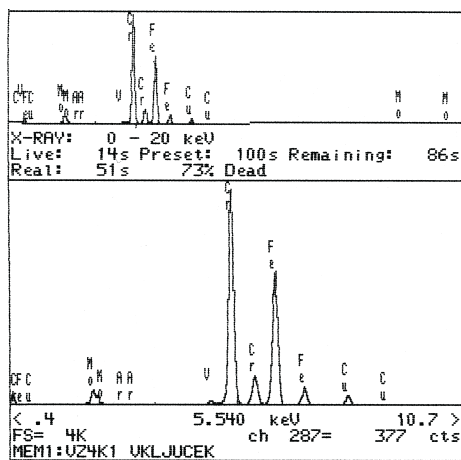
tudi nekaj železa in molibdena, kot je razvidno iz diagrama EDS-analize na **sliki 10**. Na podlagi tega sklepamo, da gre v tem primeru za spekter karbida M_7C_3 .

Kot je bilo pričakovati, ima ogljikov vrh v vseh treh spektrih obliko, značilno za karbidne delce.

Različnost v sestavi, predvsem v vsebnosti železa, z upoštevanjem proste energije za tvorbo čistih karbidov železa, kroma in molibdena, navaja na sklep, da tudi po tako dolgem žarjenju ni dosežena ravnotežna sestava karbidne faze.

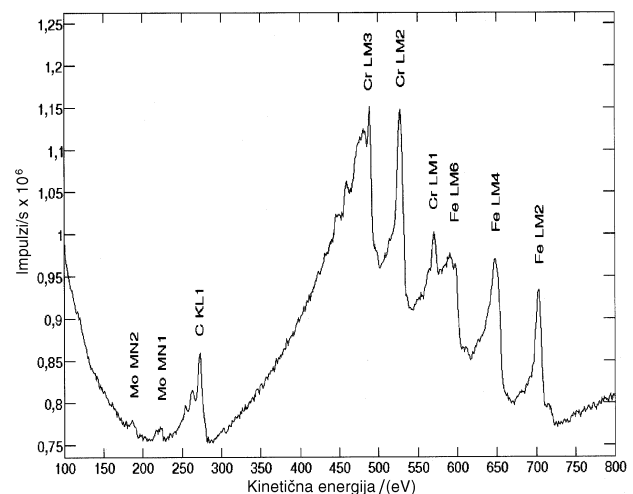
Približno izračunana difuzijska pot kromovih in molibdenovih atomov po 1, 7 in 1344 urah pri 800 °C, izračunana z izrazom $X \approx \sqrt{2Dt}$ je: $X_{Cr, 1} = 1,38 \mu m$, $X_{Mo, 1} = 1,93 \mu m$, $X_{Cr, 7} = 5,15 \mu m$, $X_{Mo, 7} = 7,20 \mu m$, $X_{Cr, 1344} = 71,34 \mu m$, $X_{Mo, 1344} = 99,83 \mu m$.

Že po 7-urnem žarjenju pri 800 °C je difuzijski doseg atomov kroma in molibdena zadosten glede na medse-



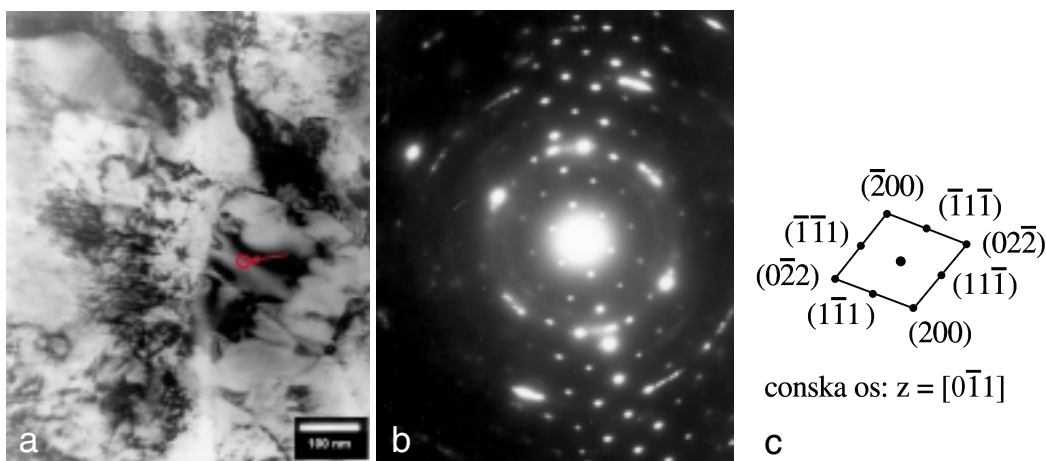
Slika 4: Rentgenska elementna mikroanaliza izločka v jeklu, žarjenem 1 uro pri 800 °C

Figure 4: EDS analysis of the precipitate in the sample annealed 1 hour at 800 °C



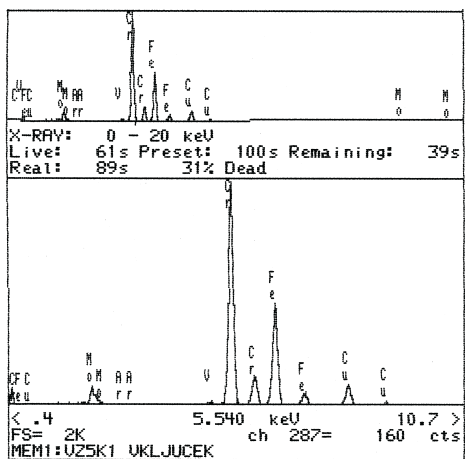
Slika 5: AES-spekter točkovne analize karbidnega delca v vzorcu, žarjenem 7 ur pri temperaturi 800 °C

Figure 5: AES spectrum of the carbide precipitate in the sample annealed 7 hours at 800 °C



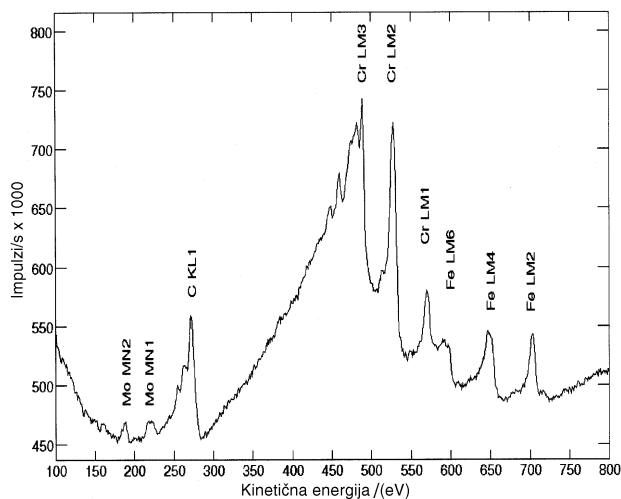
Slika 6: TEM-raziskave izločkov v jeklu, žarjenem 7 ur pri 800 °C; a) mikroskopska slika; b) uklonska slika izločka; c) indeksirana uklonska slika za karbid $M_{23}C_6$

Figure 6: TEM analysis of the precipitates in the sample annealed 7 hours at 800 °C; a) TEM image; b) TED image of the carbide $M_{23}C_6$



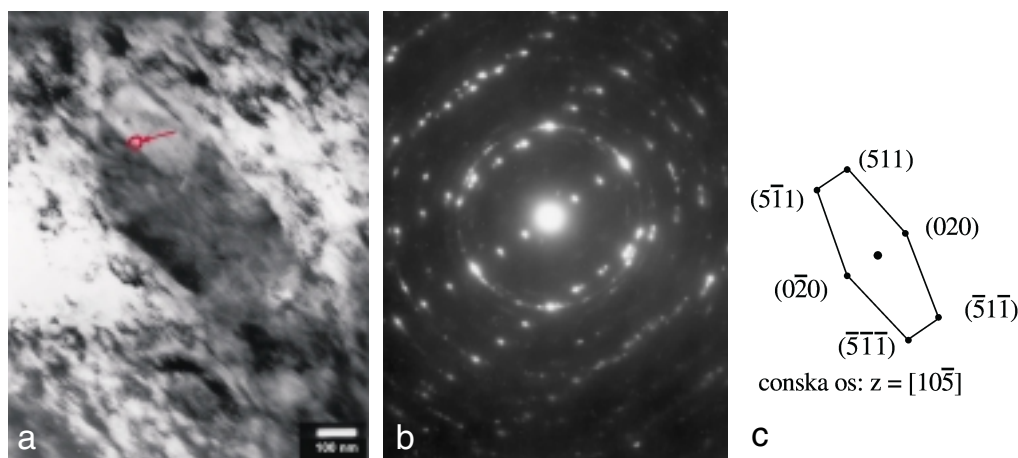
Slika 7: Rentgenska elementna mikroanaliza izločka v jeklu, žarjenem 7 ur pri 800 °C

Figure 7: EDS analysis of the precipitate in the sample annealed 7 hours at 800 °C



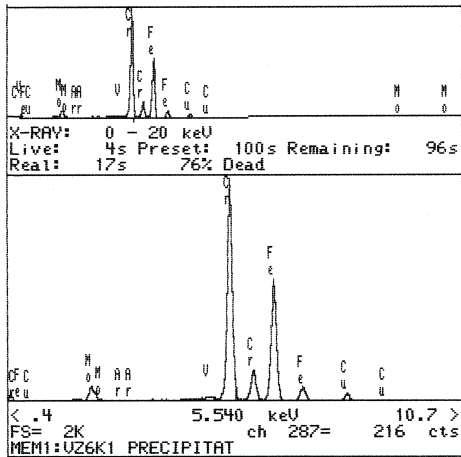
Slika 8: AES-spekter točkovne analize karbidnega delca v vzorcu, žarjenem 1344 ur pri temperaturi 800 °C

Figure 8: AES spectrum of the carbide precipitate in the sample annealed 1344 hours at 800 °C



Slika 9: TEM-raziskave izločkov v jeklu, žarjenem 1344 ur pri 800 °C; a) mikroskopska slika; b) polikristalna uklonska slika izločkov; c) indeksirana uklonska slika za karbid M_7C_3

Figure 9: TEM analysis of the precipitates in the sample annealed 1344 hours at 800 °C; a) TEM image; b) TED image of the carbide $M_{23}C_6$



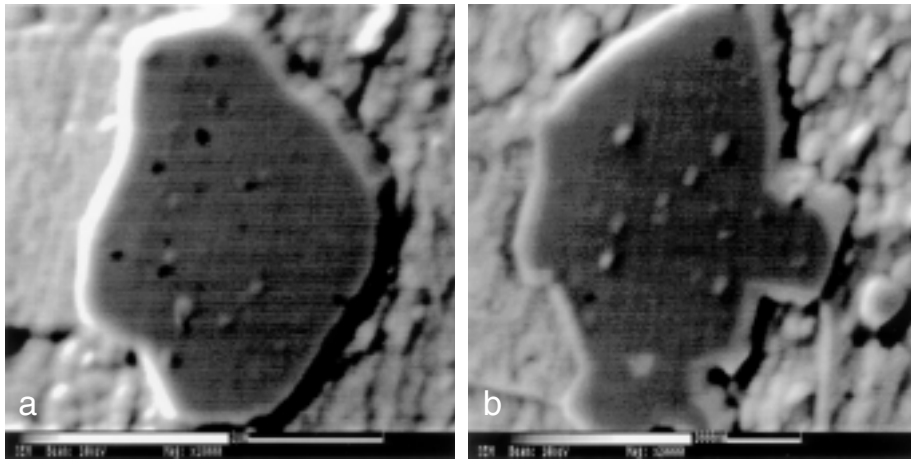
Slika 10: Rentgenska elementna mikroanaliza izločka v jeklu, žarjenem 1344 ur pri 800 °C

Figure 10: EDS analysis of the precipitate in the sample annealed 1344 hours at 800 °C

bojno razdaljo izločkov za doseg sestave, ki jo določa termodinamično ravnotežje. Po 1344 urah žarjenja pa bi pričakovali, da bo doseženo popolno ravnotežje, če bi bilo to odvisno le od števila atomov, ki iz trdne raztopine difundirajo na mejo kovina-karbid.

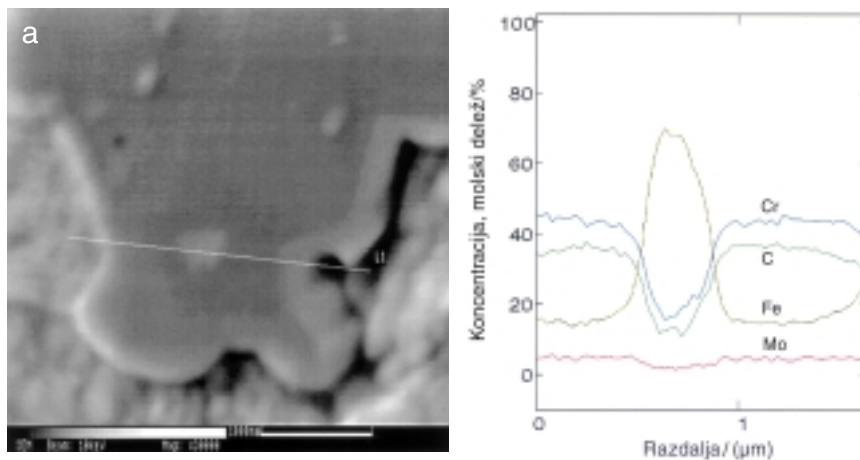
Spreminjanje kemične sestave karbidov (razmerje med elementi v karbidnih izločkih) kaže, da se v karbidni fazi kopičita oba legirna elementa z večjo prosto energijo nastanka karbida, torej krom in molibden. Zastavlja se vprašanje, kaj je torej pri zadostnem difuzijskem dosegu obeh vrst atomov in precejšnji razliki v prosti energiji tvorbe čistih karbidov vzrok za počasno izmenjavo atomov med trdno raztopino na osnovi železa (ferrit) in karbidno fazo.

Pri preiskavah vzorca, žarjenega 1344 ur smo z AES-analizo ugotovili, da so karbidi nehomogeni in imajo dvofazno sestavo. Na **slikah 11a** in **b** sta SEM-posnetka dveh različnih karbidnih zrn, kjer so



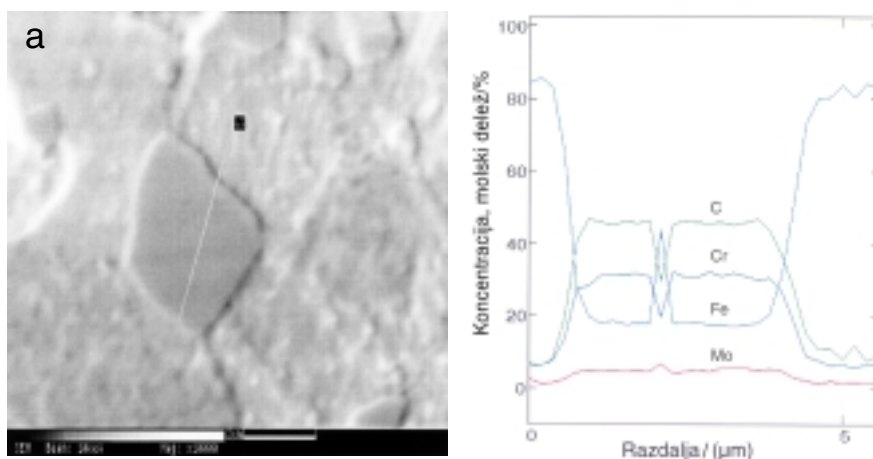
Slika 11: AES-analiza vzorca, žarjenega 1344 ur pri temperaturi 800 °C; a) in b) SEM posnetka dveh karbidnih zrn z dvofazno sestavo

Figure 11: AES analysis of the sample annealed 1344 hours at the temperature 800 °C; a) and b) SEM images of two carbide grains with a two-phase structure



Slika 12: AES-analiza vzorca, žarjenega 1344 ur pri temperaturi 800 °C; a) SEM posnetek karbidnega zrna z označenim potekom linijske analize; b) diagram koncentracij posameznih elementov vzdolž linijske analize

Figure 12: AES analysis of the sample annealed 1344 hours at 800 °C; a) SEM image of the carbide grain; b) concentration diagram of the elements along line L1 in figure 12a



Slika 13: AES-analiza vzorca, žarjenega 1344 ur pri temperaturi 800 °C; a) SEM posnetek karbidnega zrna z označenim potekom linijske analize; b) diagram koncentracij posameznih elementov vzdolž linijske analize

Figure 13: AES analysis of the sample annealed 1344 hours at 800 °C; a) SEM image of the carbide grain; b) concentration diagram of the elements along line L1 in figure 13a

znotraj posameznega karbidnega zrna lepo vidne druge faze. Da bi ugotovili, kako se spreminja kemična sestava, smo naredili linijsko analizo skozi eno izmed teh faz. Na **sliki 12a** je povečan SEM-posnetek dela karbidnega zrna s **slike 11b** z označenim potekom linijske analize. V linijski analizi smo zajeli kemično sestavo matice, osnovnega karbidnega zrna in faze znotraj osnovnega zrna. Koncentracije posameznih elementov vzdolž črte linijske analize so prikazane na diagramu na **sliki 12b**. Iz diagrama je razvidno, da je kemična sestava osnovnega karbida bistveno drugačna od kemijske sestave faze znotraj karbida. Koncentraciji kroma in ogljika se v tej fazi zmanjšata od približno molskega deleža Cr 43 % in približno molskega deleža C 38 % na približno molski delež Cr 18 % oziroma molski delež C 15 %. Koncentracija železa pa naraste od približno molskega deleža 18 % na približno molski delež 68 %. Problematika tvorbe karbidov je še vedno premalo poznana, da bi lahko dali odgovor na to, zakaj se znotraj karbidov tvorijo še druge faze. Za pojasnitev tega bi bilo treba določiti potek difuzije posameznih karbidotvornih elementov ter določiti natančno kinetiko tvorbe karbidov.

Tudi v primeru, ko na SEM-posnetku zaradi preslabe slike faz znotraj karbidnega zrna nismo razložili, je naključna linijska AES-analiza pokazala isti fenomen (**slika 13a** in **b**). Tako smo ugotovili, da ima tudi navidezno homogen karbid v bistvu dvofazno sestavo, kar kaže na veliko prednost Augerjeve elektronske spektroskopije pri teh preiskavah.

4 SKLEP

Na osnovi analiz uklonskih slik elektronov na karbidnih delcih in AES-analiz sklepamo, da pri žarjenju pri 800 °C nastanek in sprememba karbidnih faz poteka po naslednji shemi: trdna raztopina $[M, C]_{\alpha} \rightarrow M_3C \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_7C_3$.

Vsebnost kroma v cementitu po 1 uri žarjenja pri 800 °C pove, da je prehod kroma iz osnovne (trdne raztopine) hiter. Ta prehod zapišemo kot: $Fe_3C + [Cr]_{\alpha} \rightarrow (Fe_2Cr)C + Fe$, pri čemer je $(Fe_2Cr)C$ le ena od možnih oblik zmesnega karbida, v tem primeru cementita. Ko je dosežena kritična vsebnost kroma v cementitu, pride do premene v karbid $M_{23}C_6$, vendar mehanizem premene še ni razložen. Zato imajo na določeni stopnji karbidna zrna dvofazno sestavo, na primer $(Fe_xCr_{1-x})_3C + (Cr_yFe_{1-y})_{23}C_6$.

5 LITERATURA

- Hald, J. Metallurgy and creep properties of new 9-12 % Cr steels. Steel Research, 67(1996)9, 369-374
- Blum, R., Hald, J., Bendick, W., Rossetlet A. und Vaillant J. C. Neuentwicklungen hochwarmfester ferritisch-martensitischer Stähle aus den USA, Japan und Europa. VGB Kraftwerkstechnik, 74(1994)8, 641-652
- Žvokelj, J. in Vodopivec, F. Življenjska doba materialov termoenergetskih naprav. Poročilo MI Ljubljana št. 89-010, Ljubljana, Metalurški inštitut, 1989
- German, R. M. Sintering theory and practice. New York, J. Wiley, 1996, str. 8
- Marinković, V. Fizikalna metalurgija II. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, NTF, Oddelek za materiale in metalurgijo, 1999