

## VPLIV POPUŠČANJA NA FAZNO SESTAVO KARBIDNIH IZLOČKOV V JEKLU X20CrMoV121

### THE INFLUENCE OF TEMPERING ON THE PHASE COMPOSITION OF THE CARBIDE PRECIPITATES IN X20CrMoV121 STEEL

Danijela Anica Skobir<sup>1</sup>, Franc Vodopivec<sup>1</sup>, Monika Jenko<sup>1</sup>, Savo Spač<sup>2</sup>,  
Boštjan Markoli<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup>Univerza v Ljubljani, NTF-OMM Ljubljana, Askerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

danijela.skobir@imt.si

Prejem rokopisa – received: 2003-09-29; sprejem za objavo – accepted for publication: 2003-11-17

Maloogljična jekla, legirana s karbidotvornimi elementi: kromom, molibdenom in vanadijem, se uporablajo za izdelavo temperaturno najbolj obremenjenih delov termoenergetskih naprav in objektov. Izhodna mikrostruktura teh jekel je iz popuščenega martenzita, kar zagotavlja optimalno odpornost proti lezenju. Ta mikrostruktura se po rekristalizaciji martenzitnih zrn spremeni v mikrostrukturo s homogeno porazdeljenimi karbidnimi izločki v feritni osnovi, kar povzroči znatno zmanjšanje odpornosti proti lezenju.

Delo obravnava raziskavo vpliva temperature in časa popuščanja v intervalu od 650 °C do 800 °C in do 1344 h na razvoj fazne sestave karbidnih izločkov s poudarkom na temperaturi popuščanja 800 °C.

Ključne besede: kromova jekla, jeklo X20CrMoV121, karbidni izločki, izotermno žarjenje

Low-carbon steels alloyed with carbide-forming elements such as chromium, molybdenum and vanadium are widely used for the manufacturing of high-temperature components designated for thermal power plants. The initial microstructure of these steels consists of tempered martensite, and this ensures the optimum creep resistance. This microstructure is changed after a recrystallisation of the martensite grains to form a homogenous distribution of carbide particles within the ferrite matrix, and as a result the creep resistance is significantly decreased.

A systematic investigation of the effect of the annealing temperature in the range from 650 °C to 800 °C and times up to 1344 hours on the evolution of the phase composition of the carbide precipitates was performed with the emphasis on an annealing temperature of 800 °C.

Keywords: chromium steel, steel X20CrMoV121, carbide precipitates, isothermal annealing

## 1 UVOD

V zadnjih desetletjih je za izdelavo kotlovskev cevi in drugih sestavnih delov termoenergetskih naprav in objektov zelo razširjena uporaba martenzitnih jekel z 9–12 % Cr. Za razumevanje mehanskih lastnosti materiala ter predvsem njegovih lastnosti v praktični uporabi so številni raziskovalci uporabili preizkuse lezenja. Pri tem so ugotavljali vpliv lezenja na material v izhodnem stanju in po dolgotrajni izpostavitvi obratovalnim razmeram.<sup>1–4</sup> Eno od jekel 12CrMoV, ki je standardizirano za izdelavo kotlovskev cevi po nemškem standardu DIN 17175, je tudi X20CrMoV121, ki se je v te namene uporabljal že od leta 1960, tako v Evropi kot tudi drugod po svetu. Nekatere kotlovske cevi so bile v uporabi več kot 20 let, pri čemer je prišlo do degradacije mehanskih lastnosti in mikrostrukture. Za ocenitev oziroma podaljšanje njihove trajnostne dobe so predvsem pomembne raziskave mehanskih lastnosti in mikrostrukturne stabilnosti. Pri tem je eden najpomembnejših vidikov mikrostrukture porazdelitev karbidnih izločkov.<sup>5</sup> Nekatere raziskave na ceveh iz jekla 12CrMoV so pokazale, da so bili v jeklu po topotni obdelavi oziroma po opravljenem preizkusu lezenja predvsem karbidni izločki vrste M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>2</sub>X in

MX (M označuje kovinski element, X pa enega od nekovinskih elementov C ali N), ki so odločilnega pomena za izločevalno utrjevanje kot tudi za visoko odpornost jekla proti lezenju.<sup>6–8</sup> V preteklosti je bila pozornost usmerjena predvsem na ogrobljenje karbidnih delcev po mejah zrn, medtem ko morfologija in značilnosti karbidnih izločkov v matrici niso bile identificirane.

V tem članku so opisani rezultati presevne elektronske mikroskopije (TEM) na fazno sestavo karbidnih izločkov v jeklu X20CrMoV121 po različnih časih in pri različnih temperaturah popuščanja ter vpliv porazdelitve izločkov na hitrost lezenja materiala.

## 2 EKSPERIMENTALNO DELO

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

Iz cevi dimenzije  $\phi 40 \text{ mm} \times 4,5 \text{ mm}$  so bili izrezani vzorci, ki so bili najprej gašeni s temperatujo 1040 °C. Ta temperatura je dovolj visoka, da je zagotovila popolno topnost karbidne faze v avstenitu.<sup>9</sup> Vzorci so

**Tabela 1:** Kemijska sestava jekla preizkušane cevi z masnimi deleži elementov (%)  
**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

bili nato izotermno žarjeni pri temperaturah 650 °C in 800 °C različno dolgo. Raziskave bi bilo sicer treba opraviti v razponu temperature obratovanja termoelektrarn, vendar bi bila zato potrebna zelo dolgotrajna žarjenja, tudi več deset tisoč ur. Zato je bila temperatura žarjenja pri laboratorijskih preiskavah povečana do 800 °C oziroma do meje od 20 °C do 30 °C pod premensko temperaturo  $\alpha$ - $\gamma$ . Na tako toplotno obdelanih vzorcih smo z metodo TEM analizirali precipitate.

Za TEM-analizo smo uporabili tanke kovinske folije in ekstrakcijske replike. Tanka kovinska folija je vzorec materiala v obliki ploščice s premerom od 2,5 mm do 3 mm in z debelino pod 200 µm. 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 vzorca, izbijajo atome in ga tako stanjšajo na elektronsko transparentno debelino, praviloma v njegovem osrednjem delu.

Pri replični metodi smo uporabili naparjene replike iz ogljika. Pri tem smo predhodno poliran in rahlo jedkan metalografski vzorec vložili v napravo z visokim vakuumom, kjer se pri uparjanju ogljika le-ta nalaga na površino vzorca. Tako naparjen vzorec smo nato potopili v 10-odstotno raztopino brom-metanola, v kateri se je naparjena replična plast ločila od površine vzorca. Repliko smo nato "ulovili" na nosilno mrežico iz bakra s 100–200 okni na kvadratni milimeter. Z ekstrakcijsko repliko smo izvlekli vključke ali druge majhne delce

določenih faz, ki so se po naparevanju ločili od matrice, s kemičnim ali elektrokemičnim jedkanjem. Pri tem rabi replika kot nosilec ekstrahiranih elektronsko transparentnih delcev, pri katerih z analitično TEM določimo kristalografsko zgradbo, velikost, obliko in porazdelitev, z metodo EDS pa kemijsko sestavo.

Mikroskopske in uklonske preiskave tankih folij in ekstrakcijskih replik so bile izvedene na analiznem presevnem elektronskem mikroskopu Jeol AEM 2000 FX s pospeševalno napetostjo 200 kV in energijsko disperzijskim spektrometrom (EDS), ki omogoča kvalitativno analizo.

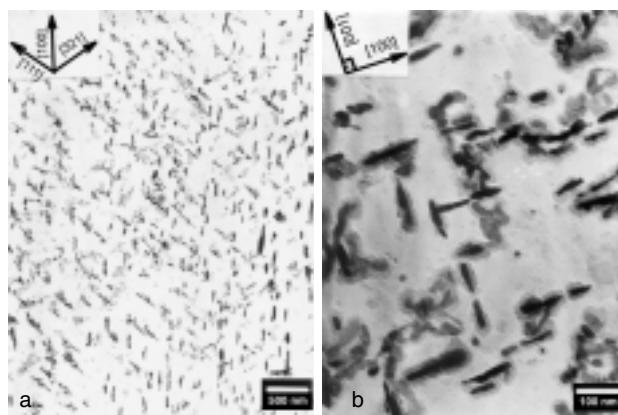
Hitrost deformacije oziroma lezenja smo določali s stournimi statičnimi nateznimi preizkusni pri temperaturi 580 °C in obremenitvi 170 MPa na računalniško krmiljeni napravi, ki omogoča merjenje deformacije do 10<sup>-6</sup> m.

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

#### 3.1 Identifikacija karbidnih faz

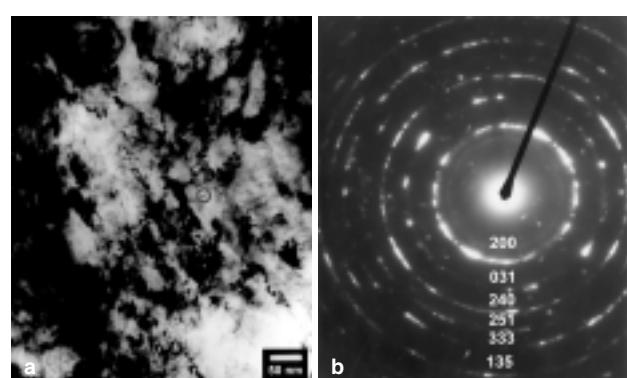
Pri krajših časih žarjenja (od 0,5 do 7 ur) pri temperaturi 650 °C so karbidni izločki drobni, enakomerno dispergirani in imajo izrazito prednostno orientiranost v matrici  $\alpha_{Fe}$  v smereh [100], [111] ter [321] (**slika 1a**), možen pa je tudi medsebojni orientacijski odnos izločkov v smereh [100] in [001] (**slika 1b**). Izločki so letvaste oblike, dolžine od 100 nm do 200 nm in debeline od 15 nm do 20 nm.

Izločki, nastali po polurnem žarjenju pri 650 °C, so ortorombični cementit, kot je razvidno iz indeksirane



**Slika 1:** TEM-posnetka izločkov v jeklu, žarjenem 1 h pri 650 °C; ekstrakcijska replika; **a**) pregledni posnetek dominantne orientacije izločkov; **b**) podrobni posnetek značilne medsebojne orientacije izločkov

**Figure 1:** TEM analysis of the precipitates in the sample annealed for 1 h at 650 °C; extraction replica; **a**) low-magnification image of the precipitates' dominant orientation; **b**) detailed image of the characteristic relative orientation of the precipitates



**Slika 2:** TEM-raziskave izločkov v jeklu, žarjenem 0,5 h pri 650 °C; kovinska folija; **a**) mikroskopska slika; **b**) indeksirana uklonska slika analiziranega področja z orientacijo v matrici  $[011]_{\alpha_{Fe}} \parallel [013]_{Fe_3C}$

**Figure 2:** TEM analysis of the precipitates in the sample annealed for 0,5 h at 650 °C; thin foil; **a**) TEM image; **b**) TED image of orthorombic cementite with the orientation relative to the matrix  $[011]_{\alpha_{Fe}} \parallel [013]_{Fe_3C}$

uklonske slike (**slika 2b**). Cementit je v naslednjem kristalografskem odnosu z matrico  $\alpha_{\text{Fe}}$ :  $[011]_{\alpha_{\text{Fe}}} \parallel [013]_{\text{Fe}_3\text{C}}$ . V tem primeru gre torej za populacijo izločkov, ki je dispergirana v matrici in kaže določen kristalografski odnos, značilen za to temperaturo in čas žarjenja. Izločki so ovalne oblike, njihova velikost pa je od 15 nm do 25 nm.

S trajanjem žarjenja jekla pri tej temperaturi krom in molibden počasi nadomeščata železo v cementitu. Nastane zmesni karbid  $\text{M}_3\text{C}$ , ki se tudi po mrežnih parametrih razlikuje od cementita  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Mrežni parameter zmesnega karbida  $\text{M}_3\text{C}$  je 0,729 nm, cementita pa 0,509 nm. Poleg značilnih letvastih izločkov in mestoma njihovih agregatov so vidna tudi področja oglatih, bolj grobih izločkov velikosti od 120 nm do 200 nm, za katere je značilnejša ureditev v aglomerate (**slika 3a**). To potrjuje tudi uklonska slika (**slika 3b**) s pojavom dodatnih uklonskih motivov poleg osnovnega, ki pripada identificiranemu mešanemu karbidu vrste  $\text{M}_3\text{C}$  (**slika 3c**).

Po dolgotrajnem žarjenju pri tej temperaturi (1344 h) pa se del cementita transformira v karbid  $\text{M}_7\text{C}_3$ . To potrjuje uklonska slika (**slika 4b**), na kateri Debye-Scherrerjevi krogi pripadajo cementitu, monokristalni uklon pa pripada karbidu vrste  $\text{M}_7\text{C}_3$  (**slika 4c**). Uklonskega motiva, značilnega za matrico  $\alpha_{\text{Fe}}$ , na tej sliki ni bilo mogoče ugotoviti.

Tudi pri krajsih časih žarjenja pri temperaturi 800 °C imajo karbidni izločki prednostno orientacijo v matrici. Izločki imajo letvasto obliko in ležijo v nizih agregatov, ponekod pa tudi kot skupki oziroma aglomerati. Po enournem žarjenju pri temperaturi 800 °C so bile v jeklu identificirane tri karbidne faze s kubično ploskovno centrirano kristalno mrežo, podobno kemijsko sestavo in različnim mrežnim parametrom. Od tega sta bili dve fazi identificirani kot karbida vrste  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . Identifikacija tretje faze pa ni bila popolnoma zanesljiva, ker pa je mrežni parameter blizu mrežnemu parametru cementita,

sklepamo, da gre za karbid vrste  $\text{M}_3\text{C}$ . V **tabeli 2** so navedene kemijske sestave posameznih karbidov ter njihovi mrežni parametri. Ker EDS-analiza ne zajema koncentracije ogljika, je treba te vrednosti zmanjšati za delež, ki ustreza ogljiku. V karbidu  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  je to atomski delež 20,7 %.

**Tabela 2:** Kemijska sestava atomskih deležev izločkov (%) po enournem žarjenju pri 800 °C

**Table 2:** Chemical composition of precipitates of atomic fraction (%) after 1 hour of annealing at 800 °C

	Karbid $\text{M}_{23}\text{C}_6$	Karbid $\text{M}_3\text{C}$	Karbid $\text{M}_3\text{C}$
Cr	67,10	64,40	66,30
Fe	22,69	22,99	24,36
Mn	6,92	7,44	6,46
Mo	2,30	2,63	2,34
V	0,97	2,54	0,53
parameter $a$ (nm)	1,0459	1,0340	0,6984

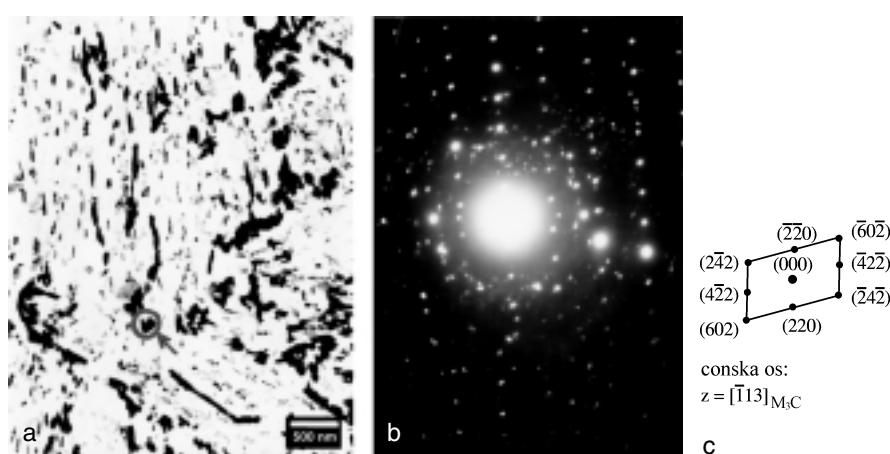
Po 7 urah žarjenja je bila v karbidu vsebnost kroma že večja od vsebnosti železa. Po uklonski sliki (**slika 5b, c**) sklepamo le na karbid vrste  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  z naslednjo orientacijo glede na matrico  $\alpha_{\text{Fe}}$ :

$$\begin{aligned} &[\bar{1}11]_{\alpha_{\text{Fe}}} \parallel [0\bar{1}1]_{\text{M}_{23}\text{C}_6} \\ &(101)_{\alpha_{\text{Fe}}} \parallel_{4^\circ} (200)_{\text{M}_{23}\text{C}_6} \end{aligned}$$

V zvezi z ugotovljenim prednostnim orientacijskim odnosom za izločke vrste  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , navaja strokovna literatura<sup>1</sup> še en prednostni orientacijski odnos teh izločkov z matrico  $\alpha_{\text{Fe}}$ , ki je identičen kristalografskemu odnosu, ki ga navajata Singhal in Martin<sup>10</sup>:

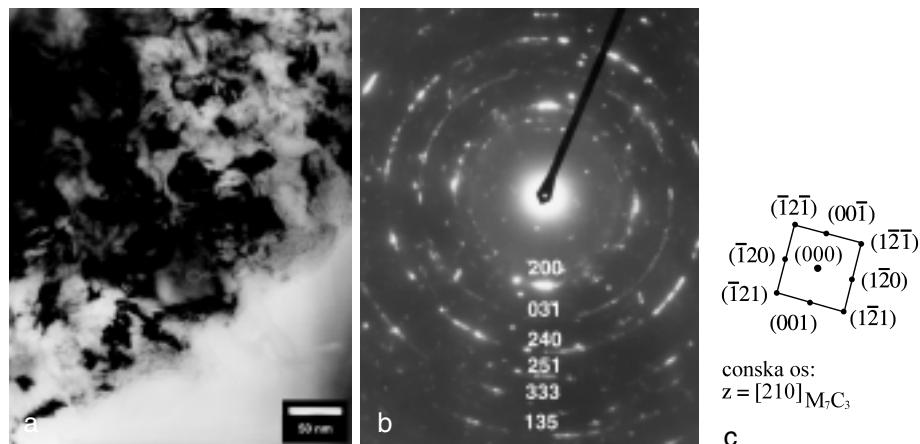
$$[001]_{\alpha_{\text{Fe}}} \parallel [110]_{\text{M}_{23}\text{C}_6}$$

Predvsem z daljšanjem časa (672 h in 1344 h) in višjo temperaturo žarjenja (800 °C) prihaja do ogrobljenja karbidnih delcev, pojava fasetiranja, izgube prednostne orientacije in izrazitejše nagnjenosti k tvorbi gruč



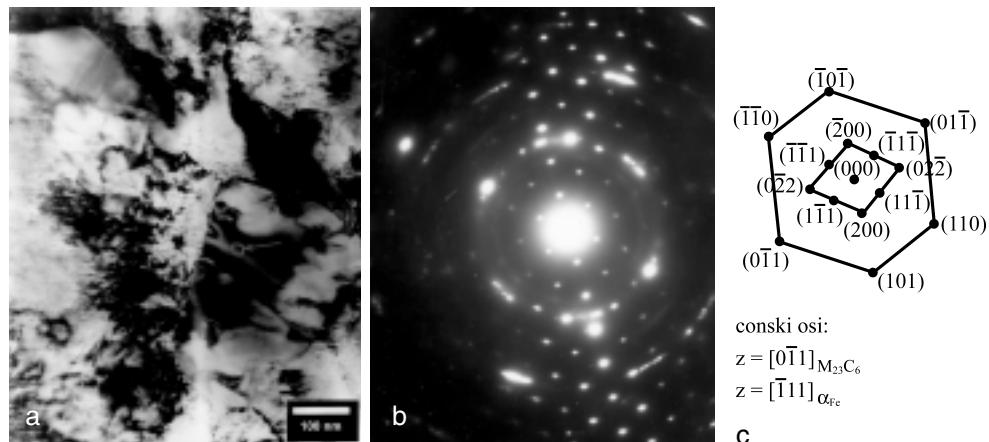
**Slika 3:** TEM-raziskave izločkov v jeklu, žarjenem 1 h pri 650 °C; ekstrakcijska replika; **a)** mikroskopska slika; **b)** uklonska slika analiziranega izločka; **c)** indeksirana uklonska slika za karbid  $\text{M}_3\text{C}$

**Figure 3:** TEM analysis of the precipitates in the sample annealed for 1 h at 650 °C; extraction replica; **a)** TEM image; **b)** TED image of the analysed precipitate; **c)** indexing of the diffraction pattern of the carbide  $\text{M}_3\text{C}$



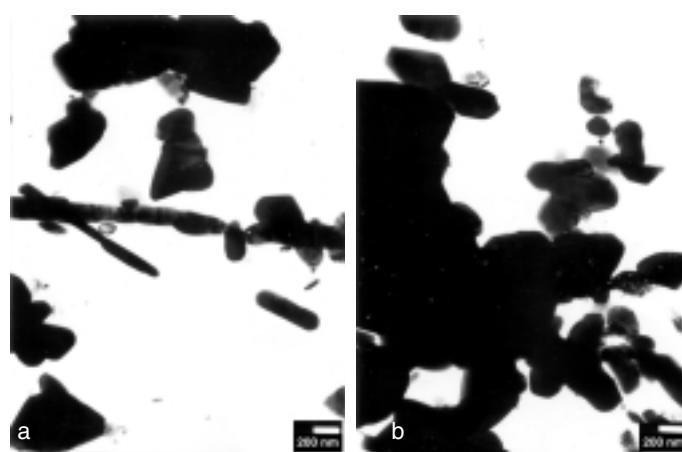
**Slika 4:** TEM-raziskave izločkov v jeklu, žarjenem 1344 h pri 650 °C; kovinska folija; **a)** mikroskopska slika; **b)** uklonska slika analiziranega področja z indeksiranimi ravninami za ortorombični cementit  $\text{Fe}_3\text{C}$ ; **c)** indeksirana uklonska slika za karbid  $\text{M}_7\text{C}_3$

**Figure 4:** TEM analysis of precipitates in the sample annealed for 1344 h at 650 °C; thin foil; **a)** TEM image; **b)** TEM image of the analysed area with polycrystalline and monocrystalline diffractions; the polycrystalline diffractions are due to orthorombic cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$ ; **c)** indexing of the monocrystalline diffraction pattern of the carbide  $\text{M}_7\text{C}_3$



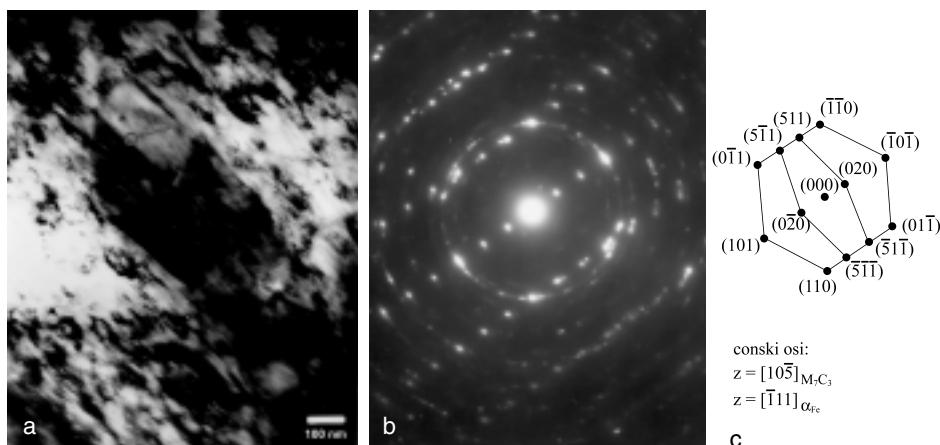
**Slika 5:** TEM-raziskave izločkov v jeklu, žarjenem 7 h pri 800 °C; kovinska folija; **a)** mikroskopska slika; **b)** uklonska slika analiziranega področja; **c)** indeksirana uklonska slika za karbid  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  in matrico  $\alpha_{\text{Fe}}$  z medsebojno orientacijo  $\begin{bmatrix} \bar{1}11 \end{bmatrix}_{\alpha_{\text{Fe}}} \parallel \begin{bmatrix} 0\bar{1}1 \end{bmatrix}_{\text{M}_{23}\text{C}_6}; (\bar{1}01)_{\alpha_{\text{Fe}}} \parallel_{4^\circ} (200)_{\text{M}_{23}\text{C}_6}$

**Figure 5:** TEM analysis of precipitates in the sample annealed for 7 h at 800 °C; thin foil; **a)** TEM image; **b)** TED image of the analysed area; **c)** indexing of the diffraction pattern of the carbide  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  and of the matrix  $\alpha_{\text{Fe}}$  with the orientation  $\begin{bmatrix} \bar{1}11 \end{bmatrix}_{\alpha_{\text{Fe}}} \parallel \begin{bmatrix} 0\bar{1}1 \end{bmatrix}_{\text{M}_{23}\text{C}_6}; (\bar{1}01)_{\alpha_{\text{Fe}}} \parallel_{4^\circ} (200)_{\text{M}_{23}\text{C}_6}$



**Slika 6:** TEM-posnetka izločkov v jeklu, žarjenem 672 h pri 800 °C; ekstrakcijska replika; **a)** paličasta in **b)** poliedrična oblika izločkov

**Figure 6:** TEM images of the precipitates in the steel, annealed for 672 h at 800 °C; extraction replica; **a)** elongated and **b)** polyhedral shape of the precipitates



**Slika 7:** TEM-raziskave izločkov v jeklu, žarjenem 1344 h pri 800 °C; kovinska folija; **a)** mikroskopska slika; **b)** uklonska slika analiziranega področja; **c)** indeksirana uklonska slika za karbid  $M_7C_3$  in matrico  $\alpha_{Fe}$  z medsebojno orientacijo  $[111]_{\alpha_{Fe}} \parallel [105]_{M_7C_3}$ ;  $(101)_{\alpha_{Fe}} \parallel (020)_{M_7C_3}$ ;  $(101)_{\alpha_{Fe}} \parallel (020)_{M_7C_3}$

**Figure 7:** TEM analysis of the precipitates in the sample annealed for 1344 h at 800 °C; thin foil; **a)** TEM image; **b)** TED image of the analysed area; **c)** indexing of the diffraction pattern of the carbide  $M_7C_3$  and of the matrix  $\alpha_{Fe}$  with the orientation  $[111]_{\alpha_{Fe}} \parallel [105]_{M_7C_3}$ ;  $(101)_{\alpha_{Fe}} \parallel (020)_{M_7C_3}$ ;  $(101)_{\alpha_{Fe}} \parallel (020)_{M_7C_3}$

ali aglomeratov. Karbidi so še vedno paličasti, pri čemer je vidna tendenca nastanka poliedrov (**slika 6a, b**). Vsi ti procesi izgube koherence, dezorientacije in izrazitejša nagnjenost k tvorbi gruč verjetno prispevajo k zmanjšanju utrjevalnega učinka izhodno drobnih, fino dispergiranih karbidnih delcev.

Po 1344 urah žarjenja pride do premene karbida  $M_{23}C_6$  v karbid  $M_7C_3$ , ki obdrži prednostni kristalografski odnos z matrico  $\alpha_{Fe}$  (**slika 7**):

$$[111]_{\alpha_{Fe}} \parallel [105]_{M_7C_3}$$

$$(\bar{1}\bar{0}\bar{1})_{\alpha_{Fe}} \parallel (020)_{M_7C_3}$$

Mehanizem pretvorbe karbidov še ni popolnoma poznan. Spreminjanje kemijske sestave karbidov kaže, da se določena karbidna faza, v tem primeru cementit  $Fe_3C$ , bogati z elementi karbidotvorci. Nad neko določeno koncentracijo kroma nastane nova karbidna faza  $M_{23}C_6$ , ki se naprej bogati s kromom in molibdenom in siromaši z železom ter pri določeni sestavi preide v naslednjo karbidno fazo, to je  $M_7C_3$ . Ker ni podatkov o difuziji kroma v cementitu, ni jasno, ali je kemijska sestava vsakega karbidnega zrna homogena ali pa je zaradi majhne difuzivnosti kroma v karbidu in hitrejše izmenjave atomov kroma iz ferita površina bogatejša s kromom.

Kot navaja literatura<sup>1</sup> se v jeklih z 12 % Cr pojavljajo številni karbidni izločki, na primer:  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_3C$ ,  $M_2C$  in  $MC$ , njihova prisotnost pa je močno odvisna od kemijske sestave in postopka toplotne obdelave jekla. Mikrostrukturne raziskave izhodnega stanja jekel 12CrMoV so pokazale, da so v matrici tudi fino dispergirani delci karbidov  $M_2X$  in  $MX$ ;  $M_2X$  je karbid, bogat s Cr,  $MX$  pa je karbid, bogat z V. Med dolgotrajnim obratovanjem pri povišanih temperaturah se te karbidne

faze ponovno raztopijo, delci karbidne faze  $M_{23}C_6$  pa se na račun tega ogrobijo.

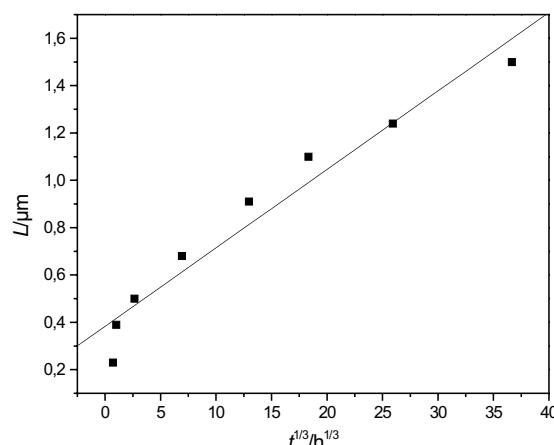
### 3.2 Vpliv porazdelitve izločkov na hitrost lezenja

Na **sliki 8** je prikazana odvisnost razdalje med izločki od časa žarjenja. Razdalja med izločki ( $L$ ) je sorazmerna z njihovo velikostjo ( $d$ ) in obratno sorazmerna s tretjim korenom celotne mase karbidov ( $f$ )<sup>11</sup>:

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

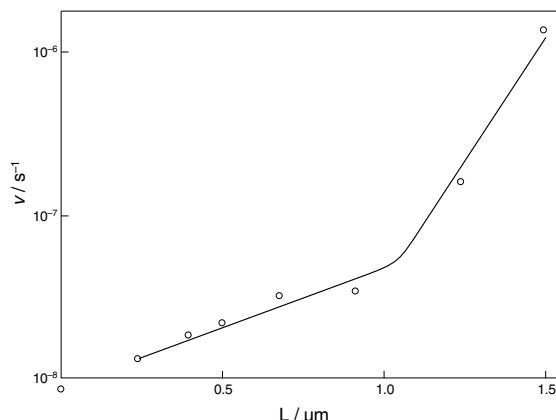
Povprečna velikost izločkov pa narašča proporcionalno s tretjim korenem časa žarjenja, kar se sklada z Lifšic-Wagnerjevim izrazom za rast delcev v matrici<sup>12</sup>:

$$r_t^3 - r_0^3 = \frac{k}{RT} \cdot V_m^2 \cdot D \cdot \gamma \cdot t \quad (2)$$



**Slika 8:** Razdalja med izločki  $L$  v odvisnosti od časa žarjenja  $t^{1/3}$

**Figure 8:** The dependence of the interparticle distance  $L$  on the annealing time  $t^{1/3}$



Slika 9: Hitrost sekundarnega lezenja  $v$  v odvisnosti od razdalje med izločki  $L$

Figure 9: The dependence of the creep rate  $v$  on the interparticle distance  $L$

kjer so:

$r_0$  – povprečni radij izločka v začetnem stanju

$r_t$  – povprečni radij izločka v času  $t$

$D$  – difuzijski koeficient topljenja v matrici

$\gamma$  – energija mejne površine izloček/matrica

$V_m$  – molski volumen izločka

$k$  – konstanta

Na sliki 9 je prikazana odvisnost med razdaljo med karbidnimi izločki in hitrostjo sekundarnega lezenja. Kot napoveduje teorija je hitrost sekundarnega lezenja proporcionalna medsebojni razdalji izločkov. Funkcijsko odvisnost prikazujeta dve premici z različnim naklonom. Presečišče teh dveh premic je približno pri medsebojni razdalji izločkov od  $0,9 \mu\text{m}$  do  $1,1 \mu\text{m}$ . Na levi strani infleksionske točke so karbidni izločki večinoma po mejah martenzitnih podzrn. Na desni strani infleksionske točke pa so karbidni izločki večinoma enakomerno porazdeljeni po matrici. Iz tega sklepamo, da je naraščajoča hitrost sekundarnega lezenja posledica razlike v porazdelitvi karbidnih izločkov. Hitrost sekundarnega lezenja po infleksionski točki naraste za približno 4,2-krat. To pomeni, da karbidni izločki v pregradah približno 4-krat bolj učinkovito zavirajo gibanje dislokacij kot pa karbidni izločki podobne velikosti, ki so enakomerno porazdeljeni v notranjosti feritnih zrn.

#### 4 SKLEP

Pri žarjenju jekla X20CrMoV121 pri temperaturi  $650^\circ\text{C}$  tudi po 1344 urah izotermnega žarjenja martenzit ne rekristalizira. Pri žarjenju pri temperaturi  $800^\circ\text{C}$  pa je martenzit popolnoma rekristaliziral. Rekristalizacija poteka od 50 h do 200 h. Zaporedje nukleacije in premen karbidov pri žarjenju pri temperaturi  $800^\circ\text{C}$  je nasled-

nje<sup>13</sup>: Martenzit  $[\text{M}, \text{C}]_\alpha \rightarrow \text{M}_3\text{C}$  (cementit)  $\rightarrow \text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{M}_7\text{C}_3$ .

Gibbsova prosta tvorbena energija nastanka čistega karbida  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  je manjša od iste vrednosti karbida  $\text{M}_7\text{C}_3$ . Vzrok za obrnjeno zaporedje je verjetno večja koncentracija želeta v karbidu  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , katerega energija vezave v karbidih je manjša od energije vezave legirnih elementov (Cr, Mo).

Na osnovi eksperimentalnih doganj je mogoče neposredno skleniti, da je odpornost proti lezenju povezana s kemijsko sestavo karbidov. Ker pa je kinetika rasti izločkov cementita hitrejša, je upravičen sklep, da odpornost proti lezenju zagotavlja le izločki karbidov  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  in  $\text{M}_7\text{C}_3$ . Tudi še po zelo dolgem žarjenju na temperaturi  $800^\circ\text{C}$  in še mnogo daljšem obratovanju v parnem kotlu ne dosežejo ravnotežne kemijske sestave.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> H. Zheng-Fei, Y. Zhen-Guo: Identification of the precipitates by TEM and EDS in x20CrMoV121 after long-term service at elevated temperature, Journal of Materials Engineering and Performance, 12 (2003) 1, 106–111
- <sup>2</sup> S. Straub, M. Meier, J. Ostermann, W. Blum: Entwicklung der Microstruktur und der Festigkeit des Stahles X20CrMoV121 bei 823 K Während Zeitstandbeanspruchung und Glühung, VGB Kraftwerkstechnik, 73 (1993) 8, 744
- <sup>3</sup> E. El-Magd, G. Nicolini, M. A. Nasser: The influence of prior aging on microstructure, tensile properties and hot hardness of alloy 800HT, Metall., 50 (1996) 11, 805
- <sup>4</sup> D. B. Hahn, D. W. Bendick: Erfahrungen aus der Zustandsbewertung eines FD- und HZÜ-Rohrleitungssystems aus dem werkstoff X20CrMoV121 nach einer Betriebszeit von über 180,000 h, VGB Kraftwerkstechnik, 11 (2000), 85
- <sup>5</sup> R. B. Carruthers, M. J. Collins: Carbide transformations in microstructurally unstable low alloy ferritic steel, Met. Sci. 17 (1983) 3, 107
- <sup>6</sup> R. C. Thomson, H. K. D. H. Bhadeshia: Carbide precipitation in 12CrMoV Power Plant Steel, Metall. Trans., 23A (1992) 4, 1171–79
- <sup>7</sup> A. Strang, V. Vodarek: Microstructural stability of creep resistant martensitic 12 % Cr Steels in microstructure of high temperature materials, No. 2, A. Strang, J. Cawley, G. W. Greenwood, The Institute of Metals, London, UK, 1998, 117–33
- <sup>8</sup> P. Bianchi, P. Bontempi, A. Benvenuti, N. Ricci: Microstructural evolution of P91 steel after long term creep tests in microstructure of high temperature materials, No. 2, A. Strang, J. Cawley, G. W. Greenwood, The Institute of Metals, London, UK, 1998, 107–16
- <sup>9</sup> R. M. German: Sintering theory and practice. New York, J. Wiley, 1996, 8
- <sup>10</sup> L. K. Singhal, J. W. Martin: The nucleation and growth of Widmannstätten  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  precipitation in an austenitic stainless steel, Acta Metall., 16 (1968) 9, 1159
- <sup>11</sup> E. Hornbogen: Einfluß von Teilchen einer zweiten Phase auf das Zeitstandverhalten. V. W. Dahl, W. Pitsch: Festigkeits- und Bruchverhalten bei höheren Temperaturen, Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1980, 31–52
- <sup>12</sup> R. W. K. Honeycombe, H. K. D. H. Bhadeshia: steels microstructure and properties. Second Edition, London: Edward Arnold, 1995
- <sup>13</sup> D. A. Skobir: Ph. D. Thesis, Ljubljana 2003