

O deformacijski odpornosti jekel po uporabi v visokotlačnem parnem kotlu

On Steel Deformation Resistance after Use in a High Temperature Boiler

F. Vodopivec¹, IMT Ljubljana

B. Ule, Oddelek za materiale in metalurgijo, NTF, Univerza v Ljubljani

J. Žvokelj, IMT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Analizirana je mikrostruktura in določena je odpornost jekel X20CrMoV121 in 10CrMo910 proti lezenju pri statični obremenitvi in pri temperaturi 580°C. Preizkušanci so bili izdelani iz cevi, ki so bile izrezane iz visokotlačnega parnega kotla po eksploataciji več 10.000 ur. Odpornost proti lezenju je mnogo manjša pri jeklu s plamenske kot z dimne strani iste cevi. Vzrok je višja temperatura med obratovanjem kotla, zaradi katere se je močno spremenila porazdelitev precipitátov znotraj martenzitnih zrn. Na osnovi mikrostrukture in trdote je mogoče samo približno oceniti stopnjo zmanjšanja začetnih lastnosti jekla zaradi eksploatacije v parnem kotlu. Najbolj se obnese natezni preizkus pri konstantni obremenitvi in temperaturi obratovanja kotla.

Ključne besede: jeklo za kotlovske cevi, mikrostruktura po eksploataciji, odpornost proti lezenju, velikost karbidnih precipitátov, razlika med plamensko in dimno stranjo cevi

The microstructure and the resistance to deformation by static load at 580°C were investigated for tubes of steels 20CrMoV121 and 10CrMo910 from a high pressure steam boiler after several 10000 hr of operation. The deformation resistance is much lower on flame than on chimney side of the same exploited tube. The cause is the higher operation temperature on flame side, which modifies the micromorphology of the distribution of carbide precipitates in martensite grains. It is not possible to evaluate reliably the modification of initial steel properties solely on the base of microstructural examination and hardness measurements. The most reliable results are obtained by mechanical testing by slow straining under constant load at boiler operations temperature.

Key words: steel for boiler tubes, microstructure after operation, creep resistance, size of carbide precipitates, difference between flame and chimney side of tubes

1 Trdnostne lastnosti jekel

Trdnostne lastnosti jekel so odvisne od njihove kemijske sestave in mikrostrukture. Temeljna odlika jekla je možnost, da je pri neki sestavi mogoče trdnostne lastnosti močno spreminjati z deformacijsko termično zgodovino, s katero ustvarimo vnaprej željeno mikrostrukturo na nivoju nad približno 100 nm in strukturo na nivoju velikosti parametra kristalne mreže 0,1 nm. Trdnost jekel je odvisna od:

- narave in količine elementov v trdni raztopini, ki je pri konstrukcijskih jeklih feritna ali pa avstenitna.
- fazne sestave. Trdnost bainita, ki je mikrostruktura iz disperzije drobnih cementitnih precipitátov v feritu s specifičnim habitusom, je pri isti kemični sestavi večja od trdnosti perlita, kjer najdemo cementitno fazo v lamelah. Trdnost normaliziranih in valjanih konstrukcijskih jekel je tem večja, čim več je v njih cementita, ki jih utrjuje kot posebna faza, poimenovana perlit.
- velikosti kristalnih zrn. Čim manjša so kristalna zrna tem večja je trdnost jekla pri enaki duktilnosti, pa tudi temperatura prehoda iz duktilnega v krhko stanje se premakne k nižjim vrednostim.
- medsebojne oddaljenosti in porazdelitve izločkov, ki zavirajo gibanje dislokacij in

e) od začetne gostote (števila na enoto površine ali volumna) in konfiguracije dislokacij.

Analitični izrazi, ki kvantitativno povezujejo povečanje trdnosti zaradi mehanizmov od a do e, so navedeni v viru¹. Mehanizma a in e sta na velikostnem nivoju parametra kristalne mreže, mehanizma b in c učinkujeta na nivoju mikrostrukture nad 1000 nm, mehanizem d pa je učinkovit v vmesnem razponu velikosti, vendar lahko tudi na nivoju mikrostrukture, če je izločkov utrjevalne faze dovolj. Zaradi kompleksnosti in prepletanja mehanizmov je za opredelitev mehanizma utrditve potrebno poleg kemijske analize tudi ovrednotenje mikrostrukture v razponu parametra kristalne mreže do več 10000 nm, za kar sta potrebna optični in elektronski mikroskop ter difrakcija rentgenskih žarkov.

Načeloma isti dejavniki opredeljujejo tudi trdnost jekel v širokem razponu temperatur obratovanja termoelektroenergetskih naprav. V tem sestavku se bomo omejili na temperature v paroenergetskih objektih, kjer projektna delovna temperatura oziroma temperatura energetskega medija pare ne presega 600°C. Ko je temperatura dovolj visoka, da postane mogoča počasna deformacija z lezenjem, se učinkovitost različnih mehanizmov utrditve zmanjša. Kritično temperaturno področje je med 400 in 500°C, odvisno od sestave in začetnega stanja jekla. Trdnost jekla v območju deformacije z lezenjem je namreč odvisna od njegove sposobnosti, da zaradi sestave ali mikrostrukture zavre premikanje dislokacij, ki povzroča

¹ Prof. dr. Franc VODOPIVEC
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, 1000 Ljubljana

lezenje. Če je temperatura dovolj visoka, lahko robne dislokacije obidejo ovire s plezanjem, ki je mehanizem, povezan z difuzijo zaradi vrzeli v kristalni mreži, in je zato aktivacijska energija za lezenje enaka aktivacijski energiji za samodifuzijo železa. Pri lezenju srečamo 4 elementarne procese: drsenje in plezanje dislokacij, drsenje med zrni in difuzijo vrzeli. Hitrost lezenja je pri neki sestavi in mikrostrukturi tem večja, čim višja sta temperatura in obremenitev. Najhitreje se zmanjša učinek velikosti zrn in začetne gostote dislokacij (deformacijske utrditve), nekoliko počasneje pa učinek fazne sestave. Do najvišje temperature se ohrani učinek izločkov, ki so ponavadi karbidne in nitridne spojine, po najnovejših dognanjih (Hald²) pa tudi intermetalne faze. Te nastajajo pri dolgotrajnem žarjenju jekel, ki vsebujejo volfram ali molibden in imajo sestavo $(\text{FeCr})_2$ in (MoW) . Zmanjšanje trdnosti jekla pri povečani temperaturi je tudi posledica zmanjšanja elastičnega modula. Tok vrzeli je poleg drsenja kristalnih zrn fizikalna podlaga mehanizmov deformacije z lezenjem.

2 Procesi v jeklu pri temperaturah deformacije z lezenjem

Pri temperaturah obratovanja paroenergetskih naprav nastajajo v jeklu spremembe, ki olajšajo deformacijo z lezenjem na nivoju velikosti in medsebojne oddaljenosti izločkov in na nivoju parametra kristalne mreže. Deformacijska utrditev, če dislokacije niso zasidrane s precipitatom, se zmanjšuje že pri temperaturi nad 350°C. Velikost kristalnih zrn se ne spreminja pomembno do premenske temperature ferit - avstenit, vendar pa postanejo že pri nižji temperaturi kristalne meje zmanjšana ovira za premik dislokacij. Poleg tega kristalne meje omogočajo deformacijo z lezenjem nad temperaturo, pri kateri postanejo atomi močnejše gibljivi in pomenijo meje zrn oz. oslabiljeno področje kovine. Vzrok zato je napetostno inducirana difuzija atomov z vertikalnih mej na horizontalne in zato postopna deformacija, ki je tem intenzivnejša, čim manjša so zrna. Na ta način si razložimo manjšo odpornost drobnozrnatih jekel proti lezenju. Še pri nižji temperaturi se izgubi utrdilni učinek zaradi intersticijsko in substitucijsko raztopljenih atomov, ki zavirajo procese plezanja in prečnega drsenja dislokacij. Pri zadostnih temperaturah prihaja do nastajanja, koagulacije in prerazporeditve precipitatomov tem hitreje, čim višja je temperatura in čim manj je v precipitatih elementov, ki v feritu počasi difundirajo, predvsem molibdena in volframa. Topnost intersticijsko raztopljenih ogljika in dušika je v feritu zelo majhna. Pitch³ navaja za topnost ogljika v feritu izraz:

$$N_C / N_{Fe} = 0,12 \exp 4850/T \quad (1)$$

V enačbi so:

N_C - število atomov ogljika

N_{Fe} - število atomov železa (Avogadrovo število)

T - temperatura v K

Izračun pokaže, da je pri 500°C v trdni raztopini v feritni osnovi 0,001%, pri 600°C pa 0,002% ogljika. Jekla za termoenergetske naprave imajo med 0,1 in 0,2% C. Zato je v njih po eksploataciji v temperaturnem razponu 500 do 600°C, ki nas zanima, 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 molibden². V jeklih z nizkim kromom se v cementitu del železa nadomesti s kromom in molibdenom. Karbidi vrste MC nastanejo, če jeklo vsebuje vanadij, niobij, titan, molibden ali volfram počasneje, ker je teh elementov manj in počasi difundirajo. Vsebnost dušika je v jeklih za termoenergetiko okoli 20-krat manjša kot vsebnost ogljika. Tudi topnost dušika pri temperaturah termoenergetskih naprav ne presega topnosti ogljika⁴. Nitridi, ki precipitirajo med eksploatacijo in vsebujejo predvsem titan, vanadij in niobij, so zaradi majhne količine za utrditev jekla manj pomembni od karbidov. Velja torej, da ogljik in dušik, ki ostaneta v trdni raztopini, lahko zanemarimo kot vplivna faktorja pri temperaturah v termoenergetskih napravah.

Ravnotežna koncentracija vrzeli je odvisna od temperature in aktivacijske energije zanjo. German⁵ navaja za izračun ravnotežne koncentracije vrzeli enačbo:

$$N_V / N_{Fe} = \exp - (Q/RT) \quad (2)$$

V enačbi so: N_V - število vrzeli in Q - aktivacijska energija za nastanek vrzeli. Po Wertu in Thompsonu⁶ je za večino kovin Q približno 1 eV ali približno 96 kJ/mol; R je plinska konstanta, $R = 8,32 \text{ J/mol K}$.

Izračun pokaže, da je pri 580°C, (temperatura, pri kateri so bili kasneje izvršeni preizkusi jekla iz kotlovskih cevi), število vrzeli $7,76 \times 10^{17}/\text{g}$ atom železa. To ustreza koncentraciji 0,00012% (računano na število atomov železa v kristalni mreži) in medsebojni razdalji med vrzelmi 92 atomov železa.

Sauthof⁷ navaja, da se poveča koncentracija vrzeli pri zmerni napetosti σ za:

$$\Delta N_V / N_V = \frac{1}{2} \left(\frac{Gb^3}{kT} \right)^2 \quad (3)$$

V enačbi so: ΔN_V - povečanje števila vrzeli, b - Burgersov vektor ($b = 2,87 \times 10^{-10} \text{ m}$) in k - Boltzmanova konstanta, $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

Pri napetosti 170 MPa, ki je bila uporabljena pri kasneje opisanih preizkusih in temperaturi 580°C, se teoretično poveča začetna koncentracija vrzeli za okoli 5%, razdalja med njimi pa se zmanjša za dva atoma. Vrzeli je torej v jeklu zelo malo in zato je hitrost lezenja, ki ga povzročajo v absolutnem smislu, zelo majhna, poveča se, ko zaradi deformacije nastanejo nove vrzeli.

Hornbogen⁸ navaja, da je med deformacijo z lezenjem hitrost premikanja dislokacij V_T v jeklu, v katerem je na pr. povprečna razdalja med precipitatom $L_T = 2,5 \times 10^{-6} \text{ m}$:

$$V_T = (b/kTG) \cdot L_T \cdot \sigma^2 \cdot D \quad (4)$$

V izrazu so: G - strižni modul za jeklo, $G = 0,596 \times 10^7$ MPa, D - konstanta za samodifuzijo železa. Po Leymoniu⁹ izračunamo, da je pri 580°C : $D = 2,06 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$.

Hornbogen dalje navaja, da je v primeru veljavnosti enačbe (4) povprečna hitrost deformacije z lezenjem α :

$$\epsilon = (b^2/kTG) \cdot L_T \cdot N_d \cdot \sigma^2 \cdot D \quad (5)$$

Pri znani hitrosti lezenja lahko izračunamo gostoto dislokacij:

$$N_d = \epsilon/b \cdot V_T \quad (6)$$

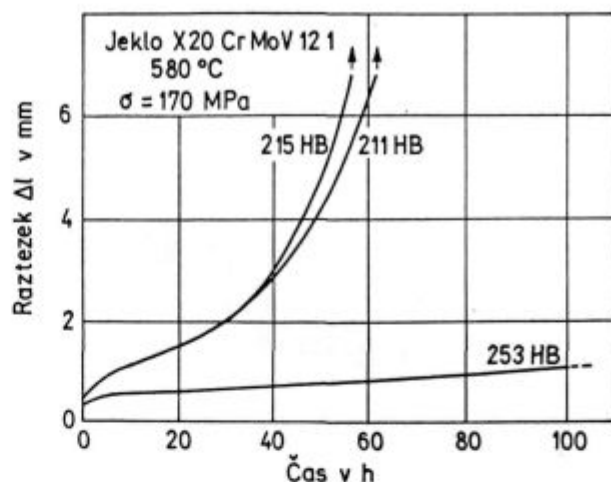
Na **sliki 1** so predstavljeni rezultati preizkusov jekla s plamenske in z dimne strani cevi, ki je bila v eksploataciji v kotlu več 10000 ur in sta se zaradi tega spremenila mikrostruktura in odpornost proti deformaciji pri konstantni obremenitvi pri 580°C . Za jeklo na plamenski strani je bilo z linearno interpolacijo med 10 in 30 uro obremenitve izračunana hitrost deformacije $\epsilon = 3,04 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, kar ustreza gostoti dislokacij $N_d = 4,2 \times 10^9/\text{m}^2$ in povprečni razdalji med njimi $d = 15,4 \text{ }\mu\text{m}$. Za dimno stran iste cevi so bile izračunane: hitrost deformacije $3,5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, $N_d = 4,9 \times 10^8/\text{m}^2$ in povprečna razdalja med dislokacijami $D = 45,1 \text{ }\mu\text{m}$.

Če se upošteva število atomov v gram atomu železa, so gostote vrzeli in dislokacij relativno majhne, vendar v zelo dolgi dobi eksploatacije jeklenih delov v parnih kotlih zadostne, da povzročijo dimenzijske spremembe, če pa temperatura zraste, pa tudi netesnosti in lome.

3 Lastnosti nekaterih jekel po eksploataciji v parnem kotlu

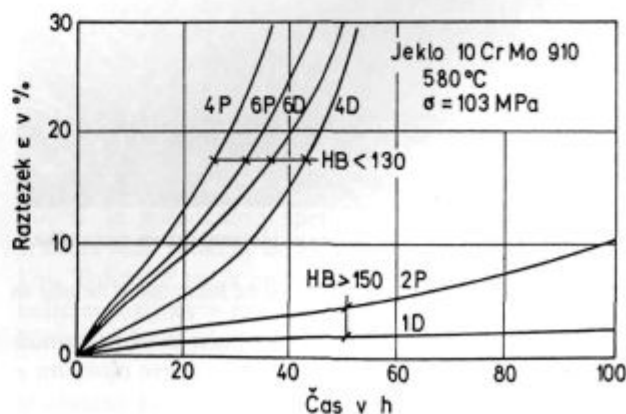
Na voljo so podatki za cevi iz jekel X20CrMoV121 (0,17 do 0,23% C, 10 do 12,5% Cr, 0,8 do 1,2% Mo, 0,3 do 0,8% Ni in 0,25 do 0,35% V) in 10 CrMo 910 (0,08 do 0,15% C, 12 do 2,5% Cr in 0,9 do 1,2% Mo), ki sta bili vgrajeni v vročem delu parnega kotla več 10000 ur. To je dovolj dolga doba, da so se njune začetne lastnosti in mikrostruktura spremenile in je bilo doseženo ravnotežno stanje, značilno za delovno temperaturo. Na **sliki 1** so prikazani rezultati preizkusov, pri katerih je bila obremenitev 170 MPa pri 580°C izbrana zato, da bi dosegli prelom v 100 urah¹⁰. Preizkušanece, izdelane iz jekla na dimni strani cevi, se je po 100 urah zelo malo deformiralo, dva preizkušanece s plamenske strani cevi pa sta se močno deformirala in sta se pretrgala že po približno 60 urah. V prvem primeru je lezenje še v celoti stacionarno, v drugem pa so izražena vsa tri stanja lezenja in stacionarnem lezenju približno ustreza le obdobje med 8. in 32. uro obremenitve.

Rezultate podobnega preverjanja jekla 10CrMo910 iz eksploatacije cevi pri obremenitvi 103 MPa prikazuje **slika 2**¹¹. So podobni kot na **sliki 1**. Odpornost jekla proti lezenju na dveh diametralno nasprotnih strani cevi se močno razlikuje, kar pove, da je bila tudi različna temperatura jekla na obeh straneh cevi in je zato izrabljen različen delež preostale dobe trajanja cevi. Zaradi tega



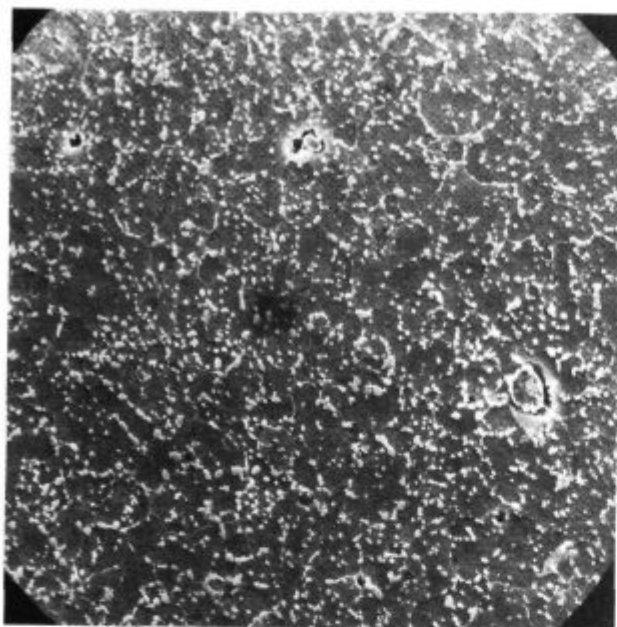
Slika 1: Deformacija jekla X20CrMoV121 pri konstantni napetosti 170 MPa in temperaturi 580°C . Preizkušanci z manjšo trdoto so bili izdelani s plamenske, preizkušanci z večjo trdoto pa z dimne strani iste cevi, ki je bila vgrajena v visokotlačnem parnem kotlu več 10.000 ur
Figure 1: Deformation of steel X20CrMoV121 by constant stress 170 MPa and temperature 580°C . Specimens with smaller hardness were manufactured from the flame and specimens with greater hardness from the chimney side of the same tube after several 10.000 hr. of service in a high pressure boiler

sta se spremenili tudi trdota v hladnem stanju in mikrostruktura. V jeklu X20CrMoV121 najdemo na dimni, toplotno manj obremenjeni strani, pri trdoti HB 254 karbidne izločke, večinoma po mejah morfoloških komponent martenzita (**slika 3**), ki je nastal pri kaljenju cevi pred vgradnjo. Na plamenski strani cevi so pri trdoti HB 204 večji in bolj redki karbidni izločki enakomerno razporejeni (**slika 4**) in ni mogoče več razpoznati začetnega habitusa martenzita. V jeklu 10CrMo910 najdemo na dimni strani pri trdoti HB 154 v feritu enakomerno porazdeljene izločke (**slika 5**). Kristalne meje so ponekod obložene z nizi, drugod pa z zvezno plastjo kar-



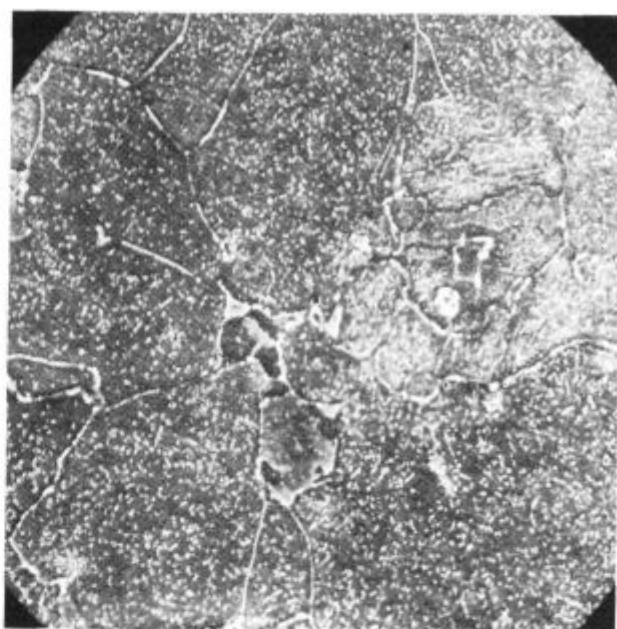
Slika 2: Jeklo 10CrMo910. Podobni preizkusi kot na **sliki 1**. Napetost 103 MPa in temperatura 580°C

Figure 2: Steel 10CrMo910. Similar tests as in **figure 1**, stress 103 MPa and temperature 580°C



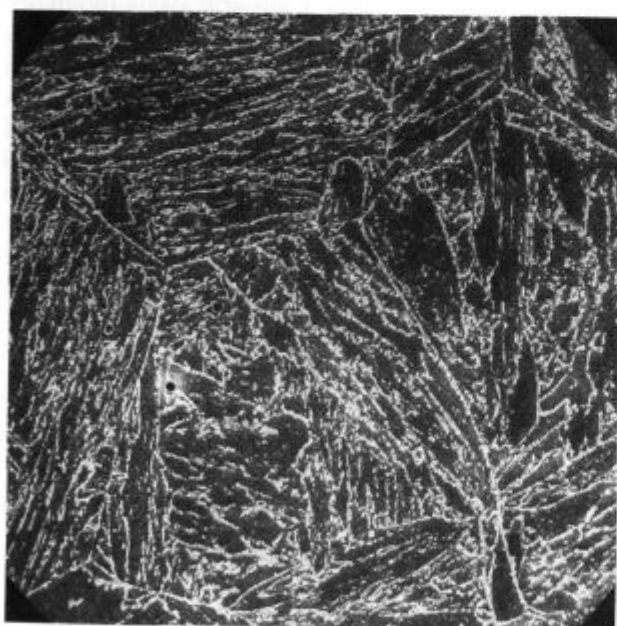
Slika 3: Pov. 2000x. Jeklo X20CrMoV121. Mikrostruktura na dimni strani cevi, ki je bila vgrajena v visokotlačnem parnem kotlu več 10.000 ur. Trdota jekla HB 253

Figure 3: Mag. 2000x, steel X20CrMoV121. Microstructure on the chimney side of a tube after several 10.000 hr. of service in a high pressure boiler. Hardness HB 253



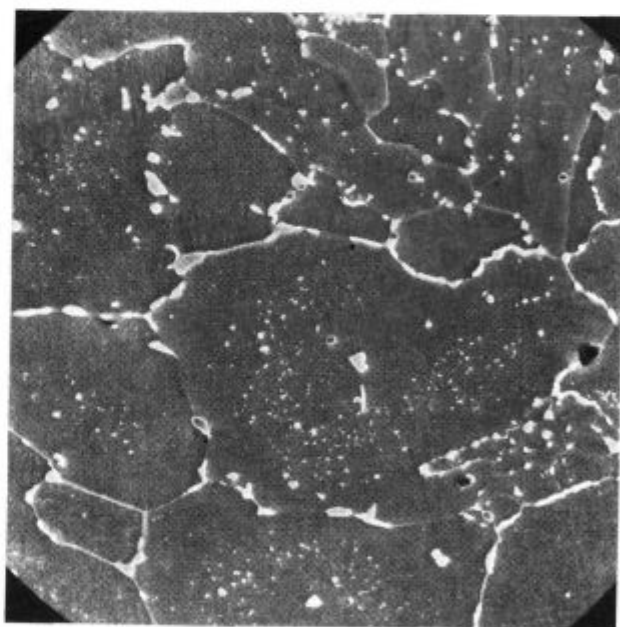
Slika 5: Pov. 2000x. Jeklo 10CrMo910. Mikrostruktura na dimni strani cevi, ki je bila vgrajena v visokotlačnem parnem kotlu več 10.000 ur. Trdota HB 154

Figure 5: Mag. 2000x, steel 10CrMo910. Microstructure on the chimney side of a tube after several 10.000 hours of service in a high pressure boiler. Hardness HB 154



Slika 4: Pov. 2000x. Mikrostruktura na plamenski strani cevi s slike 3. Trdota HB 204

Figure 4: Mag. 2000x. Microstructure on the flame side of the tube on figure 3. Hardness HB 204



Slika 6: Pov. 2000x. Ista cev kot na sliki 5. Mikrostruktura na plamenski strani. Trdota HB 123

Figure 6: Mag. 2000x, the same tube as in figure 5. Microstructure on the flame side. Hardness HB 123

bidne faze. Pri trdoti HB 123 so na plamenski strani karbidni izločki manj enakomerni, kristalne meje pa obložene z bolj povezano in debelejšo karbidno oblogo (slika 6).

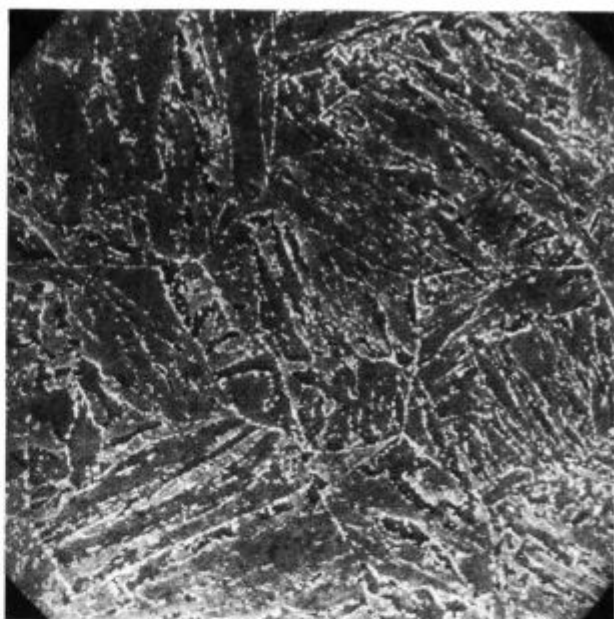
Pri temperaturi ambienta je bila trdnost jekla 10CrMo910 iz šestih cevi, izrezanih iz kotla na dimni strani med 450 in 525 MPa, meja plastičnosti pa med 207 in 265 MPa. Na plamenski strani je bila izmerjena trdnost med 434 in 484 MPa, meja plastičnosti pa med 180 in 245 MPa. Pri velikih vrednostih za mejo plastičnosti in trdnost je bilo razmerje med obema okoli 0,5, pri majhnih pa okoli 0,44. Razlike v trdnosti in v meji plastičnosti med jeklom iz več cevi dokazujejo, da je v kotlu različna termična obremenitev cevi iz istega jekla.

Duktilnost jekla 10CrMo910 je na obeh straneh cevi velika, kljub temu da so kristalne meje obložene z izločki ali pa z zvezno plastjo. Tudi prelom pri sobni temperaturi je popolnoma duktilen, kar je dokaz, da termična obremenitev v kotlu vpliva na trdnostne lastnosti, nima pa zaznavnega vpliva na duktilnost.

4 Ocena vpliva toplotne obdelave na mikrostrukturo in lastnosti jekla X20CrMoV121

Preizkušanci so bili kaljeni v vodi s temperatur 940, 1030 in 1070°C, ki so vse v avstenitnem področju². Po podatkih iz tega vira se karbidna faza v tem jeklu raztopi v avstenitu šele pri temperaturi 985°C, jeklo pa je v dvofaznem alfa in gama področju med 790 in 860°C. Po kaljenju z obeh višjih temperatur je bilo izločanje karbidne faze po martenzitnem habitusu zelo izrazito (slika 7), po kaljenju z 940°C pa je habitus martenzita komaj zaznaven (slika 8). Po popuščanju so bile meje martenzitivnih zrn obeležene z izločki, ki so bili enake velikosti kot izločki znotraj zrn. Tudi po popuščanju pri najvišji temperaturi je ostala ohranjena razlika v mikrostrukturi, ki je nastala pri kaljenju. To pove, da je kalilna mikrostruktura morfološko zelo stabilna in so seveda stabilne tudi vse lastnosti, povezane z njenimi mikroskopskimi in submikroskopskimi značilnostmi. Po kaljenju z obeh višjih temperatur in popuščanju pri 760°C in višje je bila mikrostruktura podobna, kot na plamenski strani preje opisanih cevi iz istega jekla (slika 9).

S slike 10 je razvidno, da velikost izločkov in razdalja med njimi rasteta praktično proporcionalno s temperaturo popuščanja vse do dvofaznega alfa + gama polja, ko se rast zmanjša. Izločki in razdalja med njimi so manjši po kaljenju s 1030°C kot po kaljenju z 940°C. Enačba (5) pravi, da je hitrost lezenja proporcionalna razdalji med izločki. Pričakovali bi torej, da bo hitrost lezenja po kaljenju s 1030°C in popuščanju pri 760°C približno 1,4 krat manjša kot po kaljenju z 940°C. S slike 12, ki prikazuje rezultate enakih preizkušanj kot slika 1 (vendar za jeklo, termično obdelano v laboratoriju), pa lahko ugotovimo, da je dejanska razlika 3,5-kratna.



Slika 7: Pov. 2000x, Jeklo X20CrMoV121. Mikrostruktura po kaljenju s 1030°C in popuščanju pri 800°C. Trdota HB 237

Figure 7: Mag. 2000x, steel X20CrMoV121. Microstructure after quenching from 1030°C and tempering at 800°C. Hardness HB 237

Trdnost in meja plastičnosti sta pri enakih drugih značilnostih odvisni od količine oziroma medsebojne oddaljenosti izločkov. Hornbogen¹² priporoča, da se za izračun povečanja meja plastičnosti DMP uporabi Ashbyeva enačba:

$$\Delta MP = 0,85 \cdot (3 G b / 2\pi L_T) \cdot \ln \cdot (d/x) \quad (7)$$

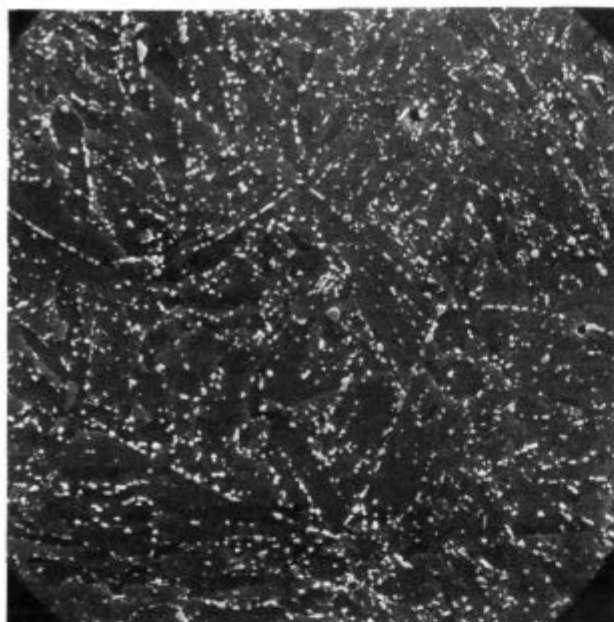
d - premer izločkov

x - premer polja elastičnega vpliva dislokacije,

$x = 10^{-9}$ m

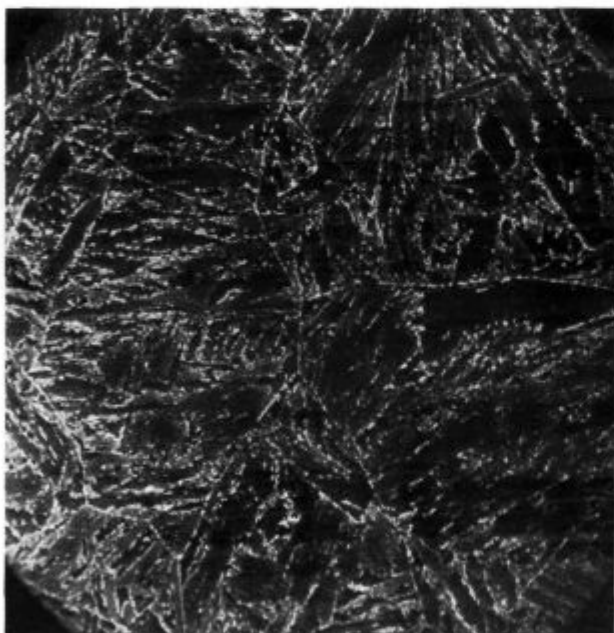
Za jeklo, ki je bilo po kaljenju popuščeno pri najnižji temperaturi in v katerem je razdalja $L_T = 2,65 \times 10^{-6}$ m in $d = 0,128 \times 10^{-6}$ m je prirastek meja plastičnosti 1,26 MPa, kar je mnogo manj od predpisane meja plastičnosti za jeklo X20CrMo121. To je ponoven dokaz, da za to jeklo nista pomembna toliko medsebojna oddaljenost in velikost karbidnih izločkov, temveč že omenjena morfolologija mikrostrukture in podstrukture.

Trdota jekla se hitro zmanjšuje z naraščanjem temperature popuščanja do 760°C, doseže minimum pri cca 800°C in nato znova spet zraste (slika 11), čeprav zraste tudi velikost in medsebojna oddaljenost izločkov. Trdota je večja po kaljenju s 1030°C zaradi večje količine ogljika v raztopini v avstenitu. Pri duktilnih konstrukcijskih jeklih je trdota približno proporcionalna s trdnostjo oziroma z mejo plastičnosti, katere povečanje je obratno proporcionalno medsebojni oddaljenosti med precipitati. Po popuščanju pri 680 in 760°C je razmerje med medsebojno oddaljenostjo izločkov $2,65 / 2,94 = 0,90$, razmerje trdot pa $245 / 307 = 0,8$, torej manjše. Poleg povečanja trdote po popuščanju pri 840°C je ta



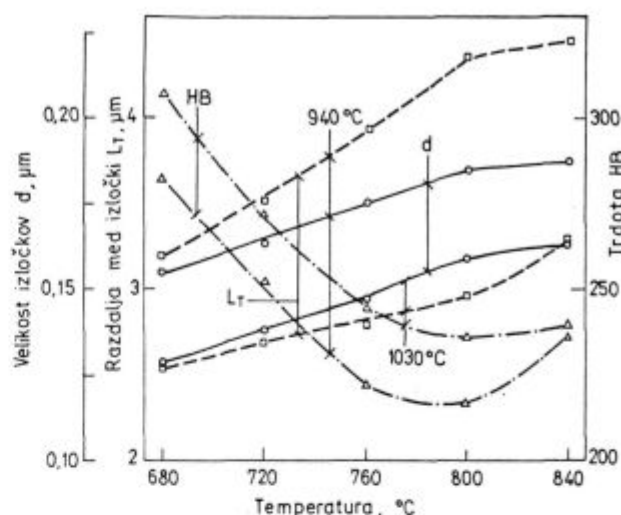
Slika 8: Pov. 2000x. Isto jeklo kot na sliki 7. Temperatura kaljenja 940°C in temperatura popuščanja 800°C. Trdota HB 217

Figure 8: Mag. 2000x. The same steel as in figure 7. Quenching temperature 940°C and tempering temperature 800°C. Hardness HB 217



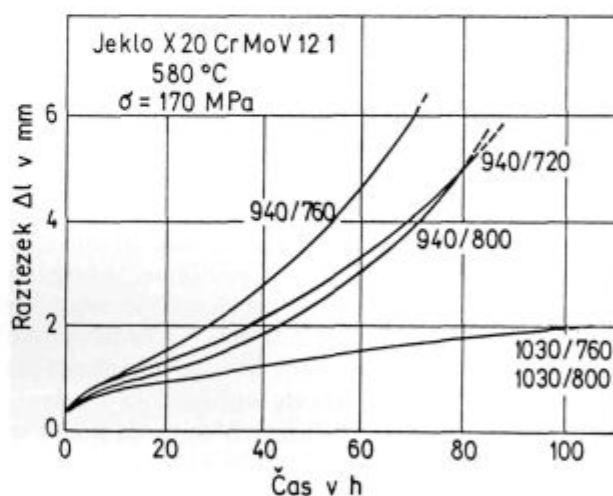
Slika 9: Pov. 2000x. Isto jeklo kot na sliki 7. Temperatura kaljenja 1030°C in temperatura popuščanja 760°C. Trdota HB 245

Figure 9: Mag. 2000x, the same steel as in figure 7. Quenching temperature 1030°C and tempering temperature 760°C. Hardness HB 245



Slika 10: Jeklo X20CrMoV121. Vpliv temperature popuščanja po kaljenju s 940 in 1030°C na trdoto, velikost in medsebojno oddaljenost karbidnih izločkov

Figure 10: steel X20CrMoV121. Influence of tempering temperature after quenching from 940 and 1030°C on hardness as well as mutual distance of carbide precipitates



Slika 11: Jeklo X20CrMoV121. Deformacija pri 580°C pri konstantni napetosti 170 MPa. Preizkušanci so bili kaljeni in popuščeni pri navedenih temperaturah

Figure 11: steel X20CrMoV121. Deformation at 580°C by constant stress of 170 MPa. The specimens were quenched and tempered at indicated temperatures

razlika posredna eksperimentalna potrditev prejšnjega sklepa, da lastnosti jekla niso v neposredni zvezi z velikostjo in medsebojno oddaljenostjo karbidnih izločkov.

Kot je bilo že omenjeno, so bili tudi na jeklu X20CrMoV121, ki je bilo termično obdelano v laboratoriju, izvršeni podobni preizkusi, kot na jeklu iz kotlovskih cevi iz eksploatacije in ki so prikazani na **sliki 1**. Rezultati preizkusov na laboratorijskih jeklih so prikazani na **sliki 11**. Po kaljenju s 1030 in 1070°C je odpornost proti deformaciji v vročem večja kot po kaljenju

z 940°C. Razmerje med oddaljenostjo izločkov po kaljenju z 940 in 1030°C in popuščanju pri 720°C je $3,51 / 2,94 = 1,19$, razmerje hitrosti deformacije med 10. in 40. uro obremenitve pa je $0,43 / 0,16 = 2,68$. Je mnogo večje in dokaz, da izločki niso neposredno primarni faktor odpornosti jekla X20CrMoV121 proti deformaciji z lezenjem pri statični obremenitvi. To potrjuje domnevo, da je odpornost tega jekla proti deformaciji pri temperaturah lezenja povezana s podstrukturo, ki nastane pri kaljenju in popuščanju in je, kot je bilo prej pokazano, povezana z mikrostrukturo, ki nastane pri kaljenju. Pomembne značilnosti obeh se pri popuščanju spremenijo, trdnostne lastnosti pa se poslabšajo bolj, kot je mogoče opredeliti iz sprememb v velikosti in medsebojni oddaljenosti precipitativ.

5 Razprava in sklepi

Vrsta izračunov in laboratorijskih dognanj kaže, da velikost in medsebojna oddaljenost karbidnih izločkov nista neposredna dejavnika trdnosti jekla X20CrMoV121 pri temperaturi uporabe v parnih kotlih. Prevladuje vpliv dejavnikov, ki jih ne razpoznamo z opazovanjem v optičnem in vrstičnem elektronskem mikroskopu in se pokažejo pri preizkusu določitve trdnosti jekla pri 100-urni obremenitvi, pri katerem je prelom posledica deformacije z lezenjem. Spremembe niso posledica zmanjšanja utrdilnega učinka zaradi elementov v trdni raztopini in tudi ne zaradi spremembe v velikosti zrn. Na osnovi eksperimentalnih dognanj sklepamo, da so povezane s spremembami na nivoju substrukture in kristalne mreže. Pri segrevanju pri 1030°C pred kaljenjem je v avstenitu ravnotežna koncentracija vrzeli 0,013%. Večji del teh vrzeli ostane ohranjen tudi po kaljenju. Pri premeni avstenit - martenzit nastane tudi mnogo dislokacij in notranjih napetosti. S. Reškovič¹³ je eksperimentalno določila, da je bila po kaljenju jekla z 0,13% C, 0,75% Mn in 0,48% Nb s 1000°C gostota dislokacij cca $7 \times 10^{13}/m^2$. To je za nekaj redov velikosti več, kot je bilo izračunano za preizkuse na **sliki 1**. Vse troje: veliko dislokacij, notranje napetosti in prenasičenost z vrzelmi, je vzrok za neravnotežno stanje, ki pospešuje procese v kristalni mreži kaljenega jekla, vse od preurejanja točkastih in linijskih napak do tvorbe izločkov. Blum in sodelavci¹⁴ pišejo, da izločki karbida $M_{23}C_6$ stabilizirajo subzrna in zagotovijo večjo toplotno trdnost. Navajajo tudi, da v jeklih, ki imajo vanadij, niobij in dušik nastajajo izločki karbida oziroma nitrída vrste MC oziroma MN v notranjosti feritnih zrn in dodatno zasidrajo strukturo dislokacij. Zanimiva je domneva teh avtorjev, da popuščanje jekel z 9 do 12% kroma blizu temperature AC1 poveča časovno toplotno trdnost dovolj, da ohranijo stabilne lastnosti do 10^6 ur. Rezultati naših preizkusov na ceveh iz vročega dela kotla te domneve ne potrjujejo.

Eggeler in sodelavci¹⁵ navajajo, da nastane pri kaljenju jekla X20CrMoV121 s 1030°C latost in igličast martenzit in da karbidni precipitativ zasidrajo meje subzrn. V kaljenem jeklu so našli 6×10^{13} mobilnih dis-

lokacij/ m^2 , kar je blizu vrednosti, ki jo navaja vir¹³. V jeklu, ki je bilo deformirano 1 oziroma 12% pri 650°C pa 10^{13} mobilnih dislokacij/ m^2 , kar je mnogo več, kot je mogoče izračunati iz enačbe (6), vendar pa manj kot po kaljenju. Naša razlaga je, da so se dislokacije zaradi kombiniranega vpliva temperature in deformacije deloma izničile, deloma pa zasidrale. Zmanjšanje hitrosti deformacije po primarnem lezenju pripisujejo prav zmanjšanju števila mobilnih dislokacij. Največ in najhitreje nastajajo izločki po mejah avstenitnih zrn in na vmesnih površinah med martenzitnimi iglami in latami, ki so zato trdna ovira proti gibanju dislokacij in rasti subzrn.

Foldyna in sodelavci¹⁶ 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.

Halb² 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.

Mikrostrukturne in mehanske preiskave jekla X20CrMoV121, ki je bilo izrezano iz visokotlačnega parnega kotla po več 10000-urnem obratovanju ali pa toplotno obdelano v laboratoriju kažejo, da:

- nastane pri kaljenju s 1030°C zelo izrazit igličast in latost habitus martenzita, ki je po kaljenju z 940°C mnogo manj razvit;
- da ostaja pri kratkotrajnem laboratorijskem popuščanju v veliki meri ohranjen začetni habitus martenzita z razporeditvijo precipitativ še pri temperaturi 800°C;
- da v vsem območju temperature popuščanja 680 do 840°C, ki se prekriva z intervalom, ki ga priporoča standard, najdemo nize precipitativ na mejah zrn in na mejah igel in lat v martenzitu v notranjosti zrn;
- da je v jeklu na dimni strani cevi še po več 10000-urnem delu v kotlu ohranjen začetni habitus martenzita in na njega vezana porazdelitev precipitativ karbidne faze, medtem ko je porazdelitev precipitativ na plamenski strani popolnoma spremenjena in ne kaže nobene podobnosti s porazdelitvijo na dimni strani;
- da je hitrost deformacije pri isti temperaturi in isti statični obremenitvi nekajkrat višja pri jeklu s plamenske kot pri jeklu z dimne strani iste cevi.

Iz eksperimentalnih rezultatov in iz citiranih virov je očitno, da je odpornost proti deformaciji z lezenjem odvisna predvsem od razporejenosti karbidnih izločkov znotraj martenzitnih zrn, ki je odvisna od mikromorfologije te faze. Odpornost proti deformaciji je velika, če najdemo precipitate po mejah zrn ter po mejah martenzitnih igel in lat, in je mnogo manjša, če najdemo precipitate po mejah zrn in enakomerno razporejene v njihovi notran-

josti, kljub temu da je velikost izločkov v obeh primerih le nekoliko različna. Drži torej razlaga, da hitra in preferenčna tvorba karbidnih izločkov v martenzitu stabilizira substrukture, torej velikost in obliko subzrn, ki so neke vrste poligonizacijska zrna. Slabše lastnosti jekla po kaljenju z 940°C so posledica razlike v začetni mikro-morfologiji martenzita. Prisotnost neraztopljenih zrn karbidne faze ima za posledico, da nastane pri kaljenju z 940°C martenzit z mnogo manj poudarjenim igličasto latakstom habitusom, kot po kaljenju s 1030°C. Po kaljenju z 940°C je v martenzitu raztopljeno tudi manj atomov ogljika. Oboje, manj prenasajeni in drugačen martenzit sta razlog, da je precipitacija karbidne faze v kristalnih zrnih po kaljenju s 940°C manj učinkovita kot po kaljenju s 1030°C. To kaže, da je poligonizacijska struktura, ki je rezultat zasidranja dislokacij, neposredno povezana s habitusom martenzita.

Vse dosedaj zapisano nam dovoljuje sklep, da so preiskave mikrostrukture v optičnem in v vrstičnem elektronskem mikroskopu in meritve trdote le indikativni znak za obseg sprememb, ki jih je utrpelo jeklo, ki je bilo dalj časa na delovni temperaturi v parnem kotlu. To stanje enostavno in dovolj zanesljivo predstavi preizkus, v katerem pride do počasne deformacije zaradi statične obremenitve pri temperaturi, kateri so izpostavljene stene cevi pri obratovanju kotla. Da bi razumeli in dokazali mehanizem, ki povzroči, da se odpornost jekla proti statični deformaciji pri temperaturah obratovanja kotla bistveno spremeni, bo potrebno izvršiti nove preiskave v presevnem elektronskem mikroskopu, ki bodo odkrile spremembe v jeklu na nivoju substrukture, ki jih omogoči prerazporeditev precipitativ. Končno je mogoče na osnovi v tem članku zapisanega oceniti, da je bila temperatura na plamenski strani cevi, za katero se

rezultati preizkušanja prikazani na **sliki 1**, 50 do 100°C višja kot na dimni strani cevi.

6 Literatura

- ¹ F. Vodopivec: *Kovine Zlitine Tehnologije*, 28, 1994, 45-52
- ² J. Hald: *Steel Research*, 67, 1996, 369-374
- ³ W. Pitch: Plastizität bei Versetzungsblockierung durch angelagerte Fremdatome in W. Dahl und W. Pitch: *Festigkeits- und Bruchverhalten bei höheren Temperaturen*, V. Stahleisen, Düsseldorf, 1980, 149-175
- ⁴ H. A. Wriedt: *Metallurgical Transactions A*, 11A, 1980, 1731-1736
- ⁵ R. M. German: *Sintering theory and practice*: J. Wiley, New York, 1996, 8
- ⁶ C. A. Wert in R. M. Thomson: *Physics of Solids*, McGraw - Hill, New York, 1964, 49
- ⁷ G. Sauthoff: Stabilität und Optimierung des Gefüges: W. Dahl und W. Pitch: *Festigkeit und Bruchverhalten bei höheren Temperaturen*, V. Stahleisen, Düsseldorf, 1980, 100-148
- ⁸ E. Hornbogen: *Einfluss von Teilchen einer zweiten Phase auf das Zeitstandverhalten*, ibidem, 31-52
- ⁹ C. Leymonie: *Les traceurs radioactifs en metallurgie physique*, Dunod, Paris, 1969
- ¹⁰ J. Žvokelj, F. Vodopivec in D. Kmetič: Vpliv termične obdelave cevi in jekla X20CrMoV121 na dobo trajanja v uporabi. *Poročilo MI Ljubljana*, št. C2-2557, 1987
- ¹¹ J. Žvokelj in F. Vodopivec: Življenjska doba materialov v termoelektrotehniških napravah; *Poročilo MI Ljubljana*, št. 89-010, 1989
- ¹² Hornbogen: Festigkeitssteigerung durch Ausscheidung; *Grundlagen des Festigkeits und Bruchverhaltens*, Verlag Stahleisen, 1974, Düsseldorf, 86-100
- ¹³ S. Reškovič: Študij mehanizma precipitacije i rekristalizacije u području završnog oblikovanja mikrolegiranog čelika; *Disertacija*, Univerza v Zagrebu, 1997
- ¹⁴ R. Blum, J. Hald, W. Bendick, A. Rosselet in J. C. Vaillant: *VGB. Kraftwerkstechnik*, 74, 1994, 641-650
- ¹⁵ G. Eggeler, N. Nilsvang in B. Ilshner: *Steel Research*, 58, 1987, 97-103
- ¹⁶ V. Foldyna, Z. Kubon, M. Filip, K. H. Mayer in C. Berger: *Steel Research*, 67, 1996, 375-381