UNIVERZA V LJUBLJANI
NARAVOSLOVNOTEHNIŠKA FAKULTETA

MAGISTRSKO DELO

BERNARDA JANET

LJUBLJANA 2016

UNIVERZA V LJUBLJANI
NARAVOSLOVNOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA MATERIALE IN METALURGIJO

KARAKTERIZACIJA JEKLA X22CrMoV12-1 ZA ENERGETIKO

MAGISTRSKO DELO

BERNARDA JANET

LJUBLJANA, september 2016

UNIVERSITY OF LJUBLJANA
FACULTY OF NATURAL SCIENCES AND ENGINEERING
DEPARTMENT OF MATERIALS AND METALLURGY

CHARACTERIZATION OF X22CrMoV12-1 STEEL FOR ENERGY SECTOR

MASTER's THESIS

BERNARDA JANET

LJUBLJANA, September 2016

PODATKI O MAGISTRSKEM DELU

Število listov: 99

Število strani: 83

Število slik: 65

Število preglednic: 26

Število literaturnih virov: 40

Število prilog: 3

Študijski program: Metalurgija

Smer: Metalurgija

Komisija za zagovor magistrskega dela:

Predsednik*:* red. prof. dr. Milan Bizjak

Mentor**:** red. prof. dr. Ladislav Kosec

Član*:* izr. prof. dr. Aleš Nagode

red. prof. dr. Boštjan Markoli

Ljubljana, ……:

Mentorju red. prof. dr. Ladislavu Koscu se iskreno zahvaljujem za nasvete ter številne pogovore pri izdelavi dela. Za trud se zahvaljujem tudi izr. prof. dr. Alešu Nagodetu in red. prof. dr. Milanu Bizjaku ter red. prof. dr. Boštjanu Markoliju.

Za nesebično pomoč hvala red. prof. dr. Borutu Koscu, red. prof.dr. Jožefu Medvedu in dr. Borutu Žužku.

Naj se zahvalim še podjetju Metal Ravne in sodelavcema mag. Darji Oblak ter dr. Henriku Kakerju ter vsem drugim, ki so mi pomagali.

Hvala tudi moji družini za vso skrb in podporo.

IZVLEČEK

V Metalu Ravne stalno razvijamo nove vrste jekel in to predvsem z namenom, da bi zadostili potrebam posebnih uporab. Naš cilj je, da še v prihodnje soustvarjamo trg orodnih in specialnih jekel, zato smo nekako primorani slediti tudi dogajanju na globalnem trgu oziroma trendu uvajanja novih tehnologij, ki so na razpolago ali pa jih že uporablja naša konkurenca.

V magistrskem delu je predstavljena raziskava jekla X22CrMoV12-1(interna oznaka Metal Ravne: PT929), za katerega je danes med proizvajalci energetske opreme veliko zanimanje, saj je energetski sektor v porastu oziroma smo v obdobju obnove obstoječe energetske infrastrukture.

Izdelki iz jekla PT929 so tehnološko in kakovostno zelo zahtevni ter predstavljajo dvig nivoja zagotavljanja obvladovanja proizvodnega procesa. Povpraševanje po večjih profilih debeline nad 68 mm (do 100 kg/m ali več) narašča, prav tako se kvalitetni nivo zahtev pomika k vedno višjim trdnostnim razredom.

V magistrskem delu je predstavljena izboljšava obstoječe tehnološke poti proizvodnje jekla za turbinske lopatice z raziskavo vpliva proizvodnih parametrov, kot so:

- optimiranje temperature ogrevanja za vročo plastično predelavo,
- kontrolirano ohlajanje po vroči plastični predelavi,
- optimiranje parametrov toplotne obdelave.

Cilj dela je bil ugotoviti vpliv spremenjene tehnološke poti na:

- udarno žilavost jekla ter prehodno temperaturo žilavosti,
- mehanske lastnosti in mikrostrukturo po preseku izdelanih profilov.

Ugoden prispevek k tehnologiji izdelave izdelkov iz tega jekla pričakujemo tudi od meritev kinetike odprave kristalnih izcej med difuzijskim žarjenjem. Zaradi omenjenih tehnoloških sprememb se bo skrajšal proces izdelave. Z definiranjem kontrolno–proizvodnega procesa jekla želimo doseči:

- ponovljivost proizvodnega procesa,
- zmanjšati obseg ponavljanja toplotne obdelave ter neuspele proizvodnje,
- ustrezno kakovost in zagotoviti dobavne termine posameznih naročil.

Rezultati nam bodo pomagali določiti smernice postopka za nadaljnje obvladovanje osvajanja, razvoja in proizvodnje jekel za turbinske lopatice kot tudi za druge dele v energetskem sektorju.

Ključne besede: jeklo X22CrMoV12-1, PT929, valjanje, visokotemperaturno žarjenje, izceje, toplotna obdelava, dilatometer, udarna žilavost, trdota, FATT, lezenje.

ABSTRACT

Metal Ravne has been continually developing new steel grades, particularly in order to satisfy the requirements of special applications. It is our goal to continue co-creating the market of tool and special steels. Therefore, we have to monitor the global market and trend of introduction of new technologies which are available or which have already been used by our competitors.
The master paper represents a research of X22CrMoV12-1 steel (internal designation at Metal Ravne: PT929) which arouses a lot of interest among producers of energy equipment today. The energy sector has been growing and we are in the period of refurbishment of the existing energy infrastructure.
Products from PT929 steel are very demanding from the view of technology and quality, and they represent a higher level of production process management. The requirements for profiles of thickness larger than 68 mm (up to 100 kg/m or more) have been growing all the time. Also, the quality level of requirements has been moving towards higher strength categories.
The master paper represents an improvement of the existing technology path of steel production for turbine blades with a research of the influence of production parameters like:

- optimisation of heating temperature for hot rolling,
- controlled cooling after hot rolling,
- optimisation of heat treatment parameters.

The main target was to establish the influence of a changed technology path upon:

- impact toughness of steel and the transition temperature of toughness,
- mechanical properties and microstructure along the section of profiles.

We expect to see a favourable contribution to the production technology for products from this steel also from the measurement of kinetics of the removal of crystal segregations during diffusion annealing. These technology changes will reduce the process of production. By defining the control&production process, we wish to achieve:

- repeatability of production process,
- a reduced scope of repeated heat treatment and failed production,
- proper quality and fulfillment of delivery terms for orders.

Results will help us define the guidelines of process for future management of development and production of steels for turbine blades and other elements for energy sector.
Key words: X22CrMoV12-1 steel, PT929, rolling, high-temperature annealing, segregations, heat treatment, dilatometer, impact toughness, hardness, FATT, creep.

ŠIRŠI POVZETEK VSEBINE

Jeklo se je s svojimi dobrimi lastnostmi tako usidralo v nas, da si ne moremo predstavljati življenja brez njega, saj ga srečamo skoraj v vseh vsakodnevnih pripomočkih. Dobra lastnost jekla je tudi ta, da se popolnoma reciklira in v tehnološkem procesu ne nastajajo odpadki, temveč vse stranske produkte učinkovito uporabimo, tudi žlindro. Da bi zadostili posebne potrebe uporabe jekel, z različnimi kombinacijami dodatkov legirnih elementov nenehno stremimo k pridobitvi še več vrst jekel. V ta namen nam je v pomoč sodobna tehnologija, ki je podprta z računalniškimi programi in nam omogoča iskanje rešitev ter izdelavo simulacij že pred samo tehnološko izdelavo novega jekla.

Naš cilj je, da organiziramo proizvodnjo tako, da bo sposobna servisirati prodajo oziroma še več, čeprav večino naročil izdelujemo za znanega kupca, mora proizvodnja biti sposobna izdelati izdelek za enako ceno, kot bi bila ta v primeru masovne proizvodnje. Seveda pa tega ne moremo doseči brez poseganja v utečene tehnologije izdelave posameznih izdelkov.

V Metalu Ravne izdelujemo široko paleto jekel, ki jih v osnovi delimo v sedem skupin. V nalogi raziskovano jeklo PT929 je predstavnik jekel skupine za delo pri povišanih temperaturah. V tehničnem delu smo se v prvi vrsti dotaknili razvoja tega jekla skozi vso obdobje uporabe in opisali lastnosti, ki jih pričakujemo od njega, saj se uporablja predvsem v energetiki, in sicer za različne dele v elektrarnah na premog, plin in jedrsko energijo. V obdobju uporabe PT929 so se za 15 % izboljšale njegove lastnosti na področju maksimalne delovne temperaturne, ki je v začetku razvoja znašala 520 °C, danes pa dosega (presega) 600 °C.

V zadnjem času se razvoj preusmerja tudi na povečanje končnih presekov, pri katerih kupci navajajo dodatne zahteve:

- razlika v trdoti med najmehkejšo in najtršo palico v lotu toplotne obdelave ne sme biti več kot 35 HBW (en lot toplotne obdelave = ena dimenzija, ista šarža, ista kampanja toplotne obdelave),
- mehanske lastnosti (natezna trdnost Rm in napetost tečenja $Rp_{0,2}$) med površino in centrom palice se ne smeta razlikovati več kot 7,5 %,
- Rm v prečni smeri je od 90 do 110 % Rm v vzdolžni smeri,
- razlika med žilavostjo v prečni in vzdolžni smeri ne sme biti več kot 25 %,
- prehodna temperatura žilavosti (FATT = Fracture Appearance Transition Temperature) določena po ASTM A370 mora biti pod 25 °C,

- delež interkristalnega preloma na zlomljenih vzdolžnih žilavostnih preizkušancih pri sobni temperaturi ne sme biti več kot 10 %.

Kupčevih zahtev v proizvodnji ni lahko doseči, na eni strani se srečujemo z omejitvijo natančnosti proizvodne opreme, na drugi strani pa s ponovljivostjo samega procesa, ki ga je v metalurgiji zelo težko doseči.

Poudarek naloge je predvsem na optimiranju tehnološke poti in doseganju ponovljivosti procesa, kot smo ga že predhodno omenili.

Preiskovano šaržo smo izdelali na 45-tonski UHP peči, nadaljnjo obdelavo taline pa smo izvedli na vakuumski ponovčni peči (VPP). Pravimo, da vsako napako, ki jo naredimo v jeklarni, v nadaljevanju tehnološkega postopka le s težavo popravimo ali pa je ne moremo. Iz tega razloga smo v okviru naloge pričeli s spremljanjem poteka izdelave jekla že v jeklarni, kjer smo talino dobro razplinili (globoki vakuum) in jo ogreli na temperaturo litja. Temperaturo litja smo izračunali na osnovi izkustvene enačbe, ki jo uporabljamo v Metalu Ravne. V vlivališču smo primerno pripravili kokile. Tehnološki postopek odlitih in označenih ingotov smo nadaljevali v valjarni profilov, kjer je po dosedanji tehnologiji faza visokotemperaturnega žarjenja zelo dolgotrajna, saj traja 20 ur, s tem pa poleg višje porabe zemeljskega plina zaseda tudi ogrevne kapacitete. Iz tega razloga smo se odločili, da preizkušene ingote visokotemperaturno žarimo pri različnih temperaturah, obenem pa smo spreminjali čas žarjenja (1150 °C – 20 ur, 1180 °C – 20 ur in 1230 °C – 10 ur).

V vsaki fazi izdelave smo izvedli kontrolo, kot so karakterizacija trdote, mehanske lastnosti, žilavost, makrostrukture in mikrostrukture, mikročistoče, morfologije prelomnih površin in neporušne preiskave.

Cilj vseh teh sprememb je skrajšanje procesa izdelave, ugoden prispevek k skrajšanju tehnološkega postopka pričakujemo s skrajšanjem difuzijskega žarjenja, pri katerem smo nekoliko zvišali temperature, čas žarjenja pa skrajšali za polovico.

Jekla za turbinske lopatice v Metalu Ravne predstavljajo strateško usmeritev na področju valjarskih izdelkov. Izdelek je tehnološko in kakovostno zelo zahteven ter predstavlja dvig nivoja zagotavljanja obvladovanja proizvodnega procesa.

Značilno za te izdelke je omejeno število uporabnikov teh jekel, ki obvladujejo proizvodnjo turbinskih lopatic in velik potencial rasti potreb po teh izdelkih, saj je vedno več potreb po novih energetskih projektih ter posodabljanju obstoječih.

Z uspešnim razvojem in optimiranjem tehnološkega procesa za jeklo PT929 smo zagotovili boljše lastnosti izdelka. Med drugim smo izboljšali enakomernost lastnosti po preseku,

homogenost mikrostrukture in posledično znižali prehodno temperaturo žilavosti ter zmanjšali delež interkristalnega preloma pri sobni temperaturi. Z izboljšano tehnologijo smo si zagotovili tudi večji delež na zahtevnem trgu potrjenih dobaviteljev jekel za turbinske lopatice.

VSEBINSKO KAZALO

1. UVOD 1
2. TEORETIČNI DEL 2
2.1 RAZVOJ JEKEL ZA DELO PRI POVIŠANIH TEMPERATURAH 2
2.2 TEHNOLOŠKA POT IZDELAVE JEKEL ZA ENERGETIKO 4
2.2.1 POMEN RAZVOJA IN KONTROLE 5
2.3 JEKLO PT929 8
2.3.1 IZDELAVA JEKLA PT929 9
2.3.1.1 STRJEVANJE IN IZCEJE V INGOTIH 9
2.3.1.2 VISOKOTEMPERATURNO ŽARJENJE 12
2.3.2 STANDARDI IN OSNOVNE LASTNOSTI 13
2.3.3 MIKROSTRUKTURA IN TOPLOTNA OBDELAVA 18
2.4 IZLOČKI 25
2.5 LEZENJE 27
2.5.1 KRIVULJA LEZENJA 28
2.5.2 MEHANIZMI DEFORMACIJE PRI LEZENJU 29
3. EKSPERIMENTALNI DEL 31
3.1 IZDELAVA JEKLA IN PROIZVODNJA INGOTOV 31
3.1.1 TOPLOTNA OBDELAVA INGOTOV ZA RAZREZ 32
3.2 TERMODINAMIČNI IZRAČUN 32
3.3 VISOKOTEMPERATURNO ŽARJENJE JEKLA 33
3.4 OGREVANJE IN VALJANJE INGOTOV 34
3.5 PREISKAVE Z DILATOMETROM 35
3.6 TOPLOTNA OBDELAVA VALJANIH PROFILOV 35
3.7 ANALIZA MAKRO IN MIKROSTRUKTURE 36
3.8 KONČNA KONTROLA PROFILOV 37
3.8.1 IZREZ PREIZKUŠANCEV 37
3.9 NATEZNI PREIZKUS PRI SOBNI IN POVIŠANI TEMPERATURI 37
3.10 PREIZKUS UDARNE ŽILAVOSTI 38
3.11 PREIZKUS LEZENJA 39
3.12 NEPORUŠNE PREISKAVE 39
4. REZULTATI IN RAZPRAVA 41
4.1 KEMIČNA SESTAVA JEKLA 41
4.2 TRDOTA ŽARJENIH INGOTOV 41
4.3 TERMODINAMIČNI IZRAČUN 41
4.4 PREISKAVE Z DILATOMETROM 42
4.5 MAKROSTRUKTURA 44

4.5.1 MAKROSTRUKTURA INGOTA 44
4.5.2 MAKROSTRUKTURA VALJANIH PROFILOV 45
4.6 MIKROSTRUKTURA 45
4.6.1 IZHODNO STANJE 45
4.6.2 VISOKOTEMPERATURNO ŽARJENO JEKLO 48
4.6.3 VALJANI PROFILI 52
4.6.4 IZCEJANJE 57
4.7 MEHANSKE LASTNOSTI 60
4.7.1 TRDOTA HBW 65
4.7.2 PREHODNA TEMPERATURA ŽILAVOSTI 66
4.8 ANALIZA PRELOMNIH POVRŠIN 67
4.9 PREIZKUS LEZENJA 68
4.10 NEPORUŠNE PREISKAVE 71
5. ZAKLJUČKI 73
6. LITERATURNI VIRI 77

SEZNAM SLIK

Slika 1: Ključne stopnje procesa izdelave in lastnosti jekel za dele turbin 2
Slika 2: Tehnološka pot izdelave jekel za energetiko v Metalu Ravne 6
Slika 3: Shema kristalizacijskih con v ingotu [10] 11
Slika 4: Vzdolžni prerez klasično litega ingota [12] 11
Slika 5: Ponazoritev izcejanja s sinusno funkcijo 13
Slika 6: Krivulja popuščanja jekla PT929 [13] 16
Slika 7: Zahtevana napetost tečenja pri povišani temperaturi [17] 17
Slika 8: Schäfflerjev diagram za nerjavna jekla [3] 18
Slika 9: Tipična dilatometrska krivulja jekla PT929 [13] 21
Slika 10: CCT diagram jekla PT929 [13] 21
Slika 11: Shema toplotne obdelave jekla PT929 23
Slika 12: Mikrostrukturna nehomogenost v jeklu PT929; 24
Slika 13: Mikrostruktura jekla z 9–12 mas. % Cr po popuščanju in po lezenju; 25
Slika 14: Karbidi $M_{23}C_6$ na ali blizu meje podzrna [4] 27
Slika 15: Časovna mirujoča trdnost pri lezenju jekel za rotorje parnih turbin 28
Slika 16: Krivulja lezenja (konvencionalna delitev) 29
Slika 17: Uliti ingoti formata V20; a) oznaka ingotov; b) preiskovan ingot 1 32
Slika 18: Izrez vzorcev za visokotemperaturno žarjenje; a) glava ingota; b) noga ingota 33
Slika 19: Shema visokotemperaturnega žarjenja ingotov 34
Slika 20: Primer lokacije odvzema plošč po višini ingota 1 36
Slika 21: Ocena področja žilavega in krhkega preloma po ASTM A370-14 38
Slika 22: Vzorec za preizkus lezenja v Metalu Ravne 39
Slika 23: Stopničasti vzorec za preiskavo z magnetnimi delci 40
Slika 24: Termodinamični ravnotežni diagram za preiskovano talino jekla PT929 42
Slika 25: Mikrostruktura po kaljenju s hitrostjo 400 K/min, martenzit 43
Slika 26: Začetki perlita v mikrostrukturi pri hitrosti ohlajanja cca 1 K/min 43
Slika 27: CCT diagram preiskovanega jekla PT929 43
Slika 28: Makrostruktura noge ingota (N) 44
Slika 29: Makrostruktura glave ingota (G) 44
Slika 30: Makrostruktura valjanih profilov; a) makrojedkalne plošče; b) shema odvzema vz. 45
Slika 31: Mikrostruktura glave ingota 1, lito + žarjeno 650 °C + žarjeno 760 °C; 46
Slika 32: Mikrostruktura noge ingota 1; lito + žarjeno 650 °C 47
Slika 33: Mikrostruktura jekla žarjenega na temp. 1130 °C, glava ingota 49
Slika 34: Sprememba deleža pozitivnih izcej po žarjenju na 1130 °C, glava center 49
Slika 35: Mikrostruktura jekla žarjenega na temp. 1180 °C, glava ingota 50
Slika 36: Sprememba deleža pozitivnih izcej po žarjenju na 1180 °C, glava center 50
Slika 37: Mikrostruktura jekla žarjenega na temp. 1230 °C, glava center 51
Slika 38: Sprememba deleža pozitivnih izcej po žarjenju na 1230 °C, glava center 51
Slika 39: Velikost kristalnih zrn po visokotemperaturnem žarjenju jekla 52
Slika 40: δ (delta) ferit 53
Slika 41: Velikost kristalnih zrn v jeklu žarjenem na 1150 °C, 20 h 54
Slika 42: Velikost kristalnih zrn v jeklu žarjenem na 1150 °C, 20 h, glava ingota; 54
Slika 43: Velikost kristalnih zrn v jeklu žarjenem na 1180 °C, 20 h 55
Slika 44: Velikost kristalnih zrn v jeklu žarjenem na 1180 °C, 20 h, glava ingota; 55
Slika 45: Velikost kristalnih zrn v jeklu žarjenem na 1230 °C, 10 h 56
Slika 46: Velikost kristalnih zrn v jeklu žarjenem na 1230 °C, 10 h, glava ingota 56
Slika 47: Linijska analiza kroma, glava ingota 1 – center, lito jeklo 57
Slika 48: Mikrotrdota HV0,1 visokotemperaturno žarjenega jekla 58

Slika 49: Profil kristalnih izcej kroma v poboljšanem valjanem profilu, 1230 °C, 10 h,.....59
Slika 50: Mikrotrdota HV0,05 poboljšanega jekla, 1230 °C, 10 h, center, glava ingota 60
Slika 51: Razmerje med natezno trdnostjo in udarno žilavostjo KV, poboljšano jeklo,.....62
Slika 52: Razmerje med FATT in udarno žilavostjo KV, poboljšano jeklo, ...62
Slika 53: Razmerje med FATT in Hollomon - Jaffe parametrom (H), ...62
Slika 54: Krivulje nateznega preizkusa poboljšanega jekla, najtrša palica, glava ingota; 64
Slika 55: Raztezek in kontrakcija poboljšanega jekla; najtrša palica, glava ingota 65
Slika 56: Krivulja žilavosti (FATT) jekla 67
Slika 57: SEM slika prelomne površine poboljšanih in napetostno žarjenih žilavostnih vzorcev jekla PT929, najtrša palica, glava ingota; a) 1180 °C, 20 h, ~ 40 % interkristalnega preloma; b) 1230 °C, 10 h, ~23 % interkristalnega preloma. 68
Slika 58: Določitev hitrosti lezenja 69
Slika 59: Hitrost lezenja poboljšanega jekla, najtrša palica, glava ingota – center 69
Slika 60: Krivulja lezenja poboljšanega jekla, VTŽ = 1150 °C, 20 h 70
Slika 61: Krivulja lezenja poboljšanega jekla, VTŽ = 1180 °C, 20 h 70
Slika 62: Krivulja lezenja poboljšanega jekla, VTŽ = 1230 °C, 10 h 70
Slika 63: Primerjava krivulj lezenja poboljšanega in napetostno žarjenega jekla.....71
Slika 64: Indikacije na stopničastem vzorcu 72
Slika 65: Otoček δ - ferita na mestu najdene indikacije (prečen metalografski obrus).....72

SEZNAM PREGLEDNIC

Tabela 1: Razvoj feritnih/martenzitnih jekel za termoenergetski sektor 3
Tabela 2: Predpisana kemijska sestava jekla PT929 13
Tabela 3: Fizikalne lastnosti jekla PT929 [18] 14
Tabela 4: Temperaturni koeficient dolžinskega raztezka [18] 14
Tabela 5: Orientacijske (tipične) temperature plastične predelave in toplotne obdelave 14
Tabela 6: Predpisane mehanske lastnosti v poboljšanem stanju pri sobni temperaturi 15
Tabela 7: Minimalna 1 % časovna mirujoča meja lezenja v N/mm^2 pri povišani temperaturi 17
Tabela 8: Minimalna časovna mirujoča trdnost v N/mm^2 pri povišani temperaturi 18
Tabela 9: Glavne faze v jeklih z 9–12 mas. % kroma [20] 26
Tabela 10: Pogoji visokotemperaturnega žarjenja 34
Tabela 11: Temperaturno območje valjanja 35
Tabela 12: Hollomon-Jaffe parameter 36
Tabela 13: Kemična sestava preiskovanega jekla PT929 v mas. % 41
Tabela 14: Trdota žarjenih ingotov (prenosni merilec trdote Equotip) 41
Tabela 15: Temperaturni koeficient dolžinskega raztezka (10^{-6} K^{-1}) 42
Tabela 16: Ocena vsebnosti δ - ferita po GOST 11878 53
Tabela 17: Indeks in stopnja izcejanja kroma v izhodnem litem jeklu 57
Tabela 18: Mikrotrdota jekla HV0,1 po žarjenju v laboratoriju 58
Tabela 19: Indeks izcejanja kroma na končnih toplotno obdelanih (poboljšanih in napetostno žarjenih) profilih 59
Tabela 20: Mikrotrdota HV0,05 poboljšanega jekla (VTŽ + poboljšano + NŽ) 60
Tabela 21: Preizkušanje pri sobni temperaturi 61
Tabela 22: Primerjava mehanskih lastnosti pri sobni in povišani temperaturi; 63
Tabela 23: Trdota jekla poboljšanih in napetostno žarjenih valjanih profilih 65
Tabela 24: Žilavost KV in delež žilavega preloma pri različni temperaturi preizkušanja 66
Tabela 25: Delež interkristalnega preloma 67
Tabela 26: Rezultati preizkusov lezenja jekla najtrše poboljšane palice 69

SEZNAM OKRAJŠAV IN POSEBNIH SIMBOLOV

FATT	Fracture Appearance Transition Temperature (prehodna temperatura žilavosti)
EOP/ UHP	Elektroobločna peč
LF+VD/VOD	Ladle Furnace + Vacuum Degassing/Vacuum Oxygen Decarburization (Vakuumska ponovčna peč)
EPŽ	Elektro pretaljevanje pod žlindro
QT	Quenched and Tempered (kaljen in popuščen)
SEM	Vrstična elektronska mikroskopija
CCT	Kontinuirni TTT diagram
A_{c1}	Temperatura premene
A_{c3}	Temperatura premene
HBW	Trdota po Brinellu
HV	Trdota po Vickersu
EDS	Energijska disperzijska spektroskopija
M_f	Temperatura konca tvorbe martenzita
M_s	Temperatura začetka tvorbe martenzita
J	Watanabe faktor za izračun nagnjenosti jekla k popuščni krhkosti
R_m	Natezna trdnost / N/mm^2
$Rp_{0,2}$	Dogovorna napetost tečenja / N/mm^2
I_s	Indeks izcejanja
I_{sg}	Stopnja izcejanja
T_{liq}	Temperatura tališča
H	Hollomon-Jaffe parameter
δ	Feritno področje v faznem diagramu
γ	Avstenitno področje v faznem diagramu
s	Standardna deviacija
X_i	Posamezna meritev
$\bar{X}$	Povprečna vrednost
L	Vzdolžna smer
Q	Prečna smer

1. UVOD

V tem magistrskem delu smo opravili raziskavo jekla X22CrMoV12-1(interna oznaka Metal Ravne: PT929), za katerega je danes med proizvajalci energetske opreme veliko zanimanje.

Izdelek je tehnološko in kakovostno zelo zahteven ter predstavlja dvig nivoja zagotavljanja obvladovanja proizvodnega procesa. Povpraševanje po večjih profilih debeline nad 68 mm (do 100 kg/m ali več) narašča, prav tako se kvalitetni nivo zahtev pomika k vedno višjim trdnostnim razredom, zahteva za duktilne lastnosti pa ostaja praktično enaka.

Jekla za energetiko so dolgoročno strateškega pomena za Metal Ravne. V podjetju Metal Ravne želimo z razvojem in optimiranjem tehnološkega procesa poboljšanih profilov iz jekla PT929 zagotavljati boljše uporabne lastnosti končnega izdelka, zagotovili pa bi si tudi večji delež na zahtevnem trgu potrjenih dobaviteljev jekel za turbinske lopatice.

Naš cilj je izboljšati obstoječo tehnološko pot proizvodnje jekla za turbinske lopatice z raziskavo vpliva proizvodnih parametrov: optimiranje temperature ogrevanja za vročo plastično predelavo, kontrolirano ohlajanje po vroči plastični predelavi, optimiranje parametrov toplotne obdelave. V nekaterih primerih želimo klasično kaljenje nadomestiti z nestandardno toplotno obdelavo oz. s kaljenjem s temperature na koncu plastične deformacije.

Vse to zahteva zelo natančno kontrolo kakovosti v vsaki fazi izdelave. Sem spada tudi karakterizacija trdote, mehanskih lastnosti, žilavosti, makrostrukture in mikrostrukture, mikročistoče, morfologije prelomnih površin in neporušne preiskave.

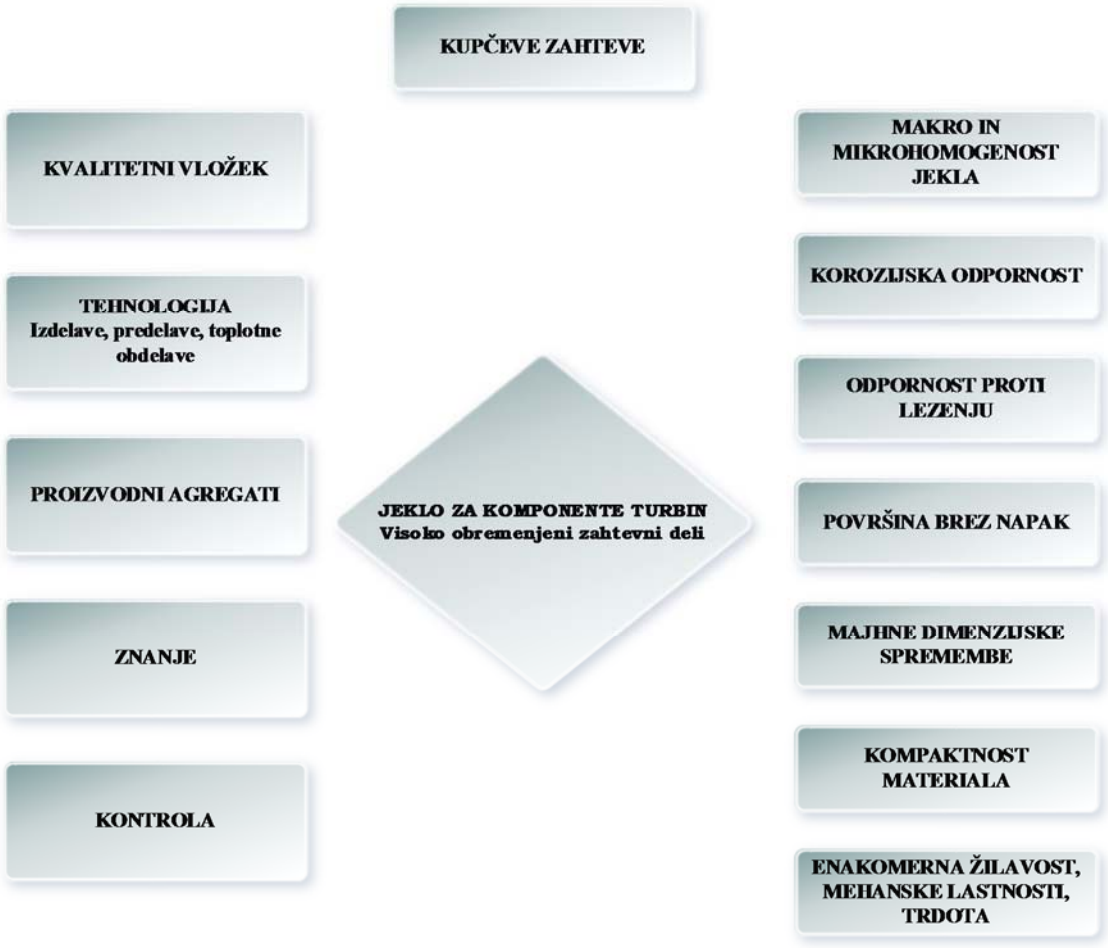
Cilj dela je bil ugotoviti vpliv spremenjene tehnološke poti na udarno žilavost jekla ter prehodno temperaturo žilavosti, mehanske lastnosti in mikrostrukturne lastnosti po preseku izdelanih profilov. Ugoden prispevek k tehnologiji izdelave izdelkov iz tega jekla pričakujemo tudi od meritev kinetike odprave kristalnih izcej med difuzijskim žarjenjem.

Zaradi omenjenih tehnoloških sprememb se bo skrajšal tudi proces izdelave. Z definiranjem kontrolno-proizvodnega procesa jekla želimo doseči ponovljivost proizvodnega procesa, zmanjšanje obsega ponavljanja toplotne obdelave ter neuspele proizvodnje, zagotavljanje ustrezne kakovosti in dobavnega termina. Rezultati nam bodo pomagali določiti tudi smernice postopka za nadaljnje obvladovanje osvajanja, razvoja in proizvodnje jekel za turbinske lopatice in za druge dele v energetskem sektorju.

2. TEORETIČNI DEL

2.1 RAZVOJ JEKEL ZA DELO PRI POVIŠANIH TEMPERATURAH

Jekla za delo pri povišanih temperaturah se uporabljajo za različne dele v elektrarnah na premog, plin ali jedrsko energijo. Za svetovno proizvodnjo električne energije je značilno, da kot vir prevladujejo konvencionalna fosilna goriva. Izboljšanje ekonomske učinkovitosti elektrarn, večja prijaznost do okolja in večja produktivnost so zahtevali kontinuiren razvoj materialov, med katere spadajo tudi jekla z 9–12 mas. % kroma. Izdelki iz teh jekel se vgrajujejo v dele turbin za proizvodnjo električne energije, kjer so izpostavljeni dolgotrajni obremenitvi pri povišani temperaturi in kjer morajo zagotavljati brezhibno delovanje tudi do trideset let ali več. Uporabljena jekla morajo združevati dobro odpornost proti lezenju, oksidaciji, obrabi ter koroziji. Poleg tega morajo imeti dobro žilavost ob zahtevani trdnosti. Te lastnosti so pogojene s kvalitetno izdelavo ter ustrezno čistočo jekla, ustrezno predelavo in toplotno obdelavo jekla. Na sliki 1 je prikazan zaokrožen proces izdelave teh jekel, slika 1.



Slika 1: Ključne stopnje procesa izdelave in lastnosti jekel za dele turbin

Zaradi specifičnosti teh jekel, ki se uporabljajo na področju energetike, so proizvajalci jekel skupno z uporabniki razvijali ter izboljševali zahtevane lastnosti, še posebej odpornost proti lezenju. V tabeli 1 je prikazan razvoj jekel za termoenergetski sektor [1].

Tabela 1: Razvoj feritnih/martenzitnih jekel za termoenergetski sektor

Generacija jekel	**Leto**	**Sprememba**	**Časovna mirujoča trdnost (MPa) 10^5 h, 600 °C**	**Jeklo**	**Maks. delovna temp. (°C)**
0	1940–1960	krom-molibdenova jekla	40	9Cr-1Mo 12Cr	520-538
1	1960–1970	dodatek Mo, Nb, V	60	9Cr-2Mo (VNb) 9Cr-1MoVNb 12Cr-0,5Mo 12Cr-1MoV (W)	565
2	1970–1985	optimizacija C, Nb, V, N	100	9Cr-1MoVNb 12Cr-1Mo-1WVNb	593
3	1985–1995	delna zamenjava Mo z W, dodan Cu, N, B	140	9Cr-0,5Mo-1,8WVNb 12Cr-0,5Mo2WVNbCu	620
4	>1995	povečanje W in dodatek Co	180	12Cr-WCo-NiVNb 12Cr-WCo-VNb	650

Začetek proizvodnje martenzitnih in feritnih jekel 9–12 mas. % Cr sega v leto 1912, ko je podjetje Krupp and Mannesmann izdelalo jeklo z 12 mas. % Cr in 2–5 mas. % Mo za lopatice parne turbine.

Razvoj jekel odpornih proti lezenju je zaznamoval razvoj termoelektrarn in dvig temperature pare na okoli 600 °C pri tlakih do 300 barov v sredini osemdesetih let [2].

Pri krom-molibdenovih jeklih – generaciji 0, so za boljšo korozijsko odpornost postopoma povečevali vsebnost kroma.

Jeklo X20CrMoV12-1 (1.4922), ki je bilo osnova za jeklo PT929 (X22Cr12MoV12-1, HT91, 1.4923), je bilo razvito v petdesetih letih za tanko in debelostenske komponente termoelektrarn ter spada v generacijo jekel 1. Njegova odpornost proti lezenju bazira na utrjevanju trdne

raztopine in izločanju karbidov tipa $M_{23}C_6$. To jeklo se je uspešno uporabljalo več desetletij do temperature okoli 565 °C, danes se uporablja do okoli 600 °C. K izločevalnemu utrjevanju jekel generacije 1 prispeva dodatek vanadija, molibdena in niobija. Jekla so odporna na korozijo in oksidacijo. V sedemdesetih letih so jih začeli uporabljati tudi v jedrskih elektrarnah.

Generacija jekel 2, katere predstavnik je modificirano jeklo 9Cr-1Mo ali P91 jeklo, je bilo razvito za cevi ter majhne odkovke v japonskih ter evropskih elektrarnah s temperaturo pare do 600 °C. Večja odpornost tega jekla proti lezenju bazira na tvorbi termodinamično stabilnih VN in Nb(C,N) izločkov, k temu pa dodatno pripomore še manjša vsebnost okrog 9 mas. % kroma. Odpornost proti lezenju se je pri jeklih generacije 3 povečala še z dodatkom 0,003 mas. % B in 1,8 mas. % W ter z zmanjšanjem Mo z 1 mas. % na 0,5 mas. %, jeklo P92 (NF616). Bor zavira ogrobljanje izločkov $M_{23}(C,B)_6$, večja vsebnost volframa pa vodi do večje vsebnosti Lavesove faze.

Zadnja generacija jekel naj bi dosegla delovno temperaturo do okoli 650 °C. V teh jeklih z okoli 0,1 mas. % ogljika se naj bi še naprej zmanjševal delež molibdena in zviševal delež W do 2,6–3 mas. %. Ker nikelj poslabšuje odpornost proti lezenju, so ga nadomestili s kobaltom (2,5–3 mas. %).

Nadaljnji izziv pri razvoju jekel z 9–10 mas. % Cr predstavlja, kako se izogniti izločanju Z-faze (izločki $Cr_2(Nb,V)_2N_2$) ter izločanju borovih nitridov in boridov.

Za obratovanje pri višjih temperaturah do okoli 680 °C se uporabljajo avstenitna jekla, katerih slabost je, da imajo slabo toplotno prevodnost ter velik temperaturni koeficient dolžinskega raztezka in niso primerna za tankostenske komponente. Njihova manjša toplotna prevodnost vodi k nastajanju poškodb, ki nastajajo pri pogostem zagonu ter ustavljanju stroja.

Nerjavna jekla za parne turbine se lahko uporabljajo tudi v plinskih turbinah, a samo do enake delovne temperature. Temperatura energentov v plinskih turbinah je višja, kot jo ima para, zato morajo biti deli odporni proti visokotemperaturni koroziji – oksidacji. Pri temperaturah do 700 °C se uporabljajo dražje superzlitine na osnovi niklja ter kobalta. [3, 4]

Dimenzije komponent iz jekel za povišane temperature se povečujejo, kakovostne zahteve pa ostajajo enake ali celo strožje. Zato je ključnega pomena tudi kontinuirni razvoj procesa taljenja, litja, vroče predelave, toplotne obdelave, varjenja ter kontrole teh jekel.

2.2 TEHNOLOŠKA POT IZDELAVE JEKEL ZA ENERGETIKO

V Metalu Ravne zadnjih 15 let izdelujemo naslednja jekla za energetiko:

- jekla za turbinske lopatice v obliki:

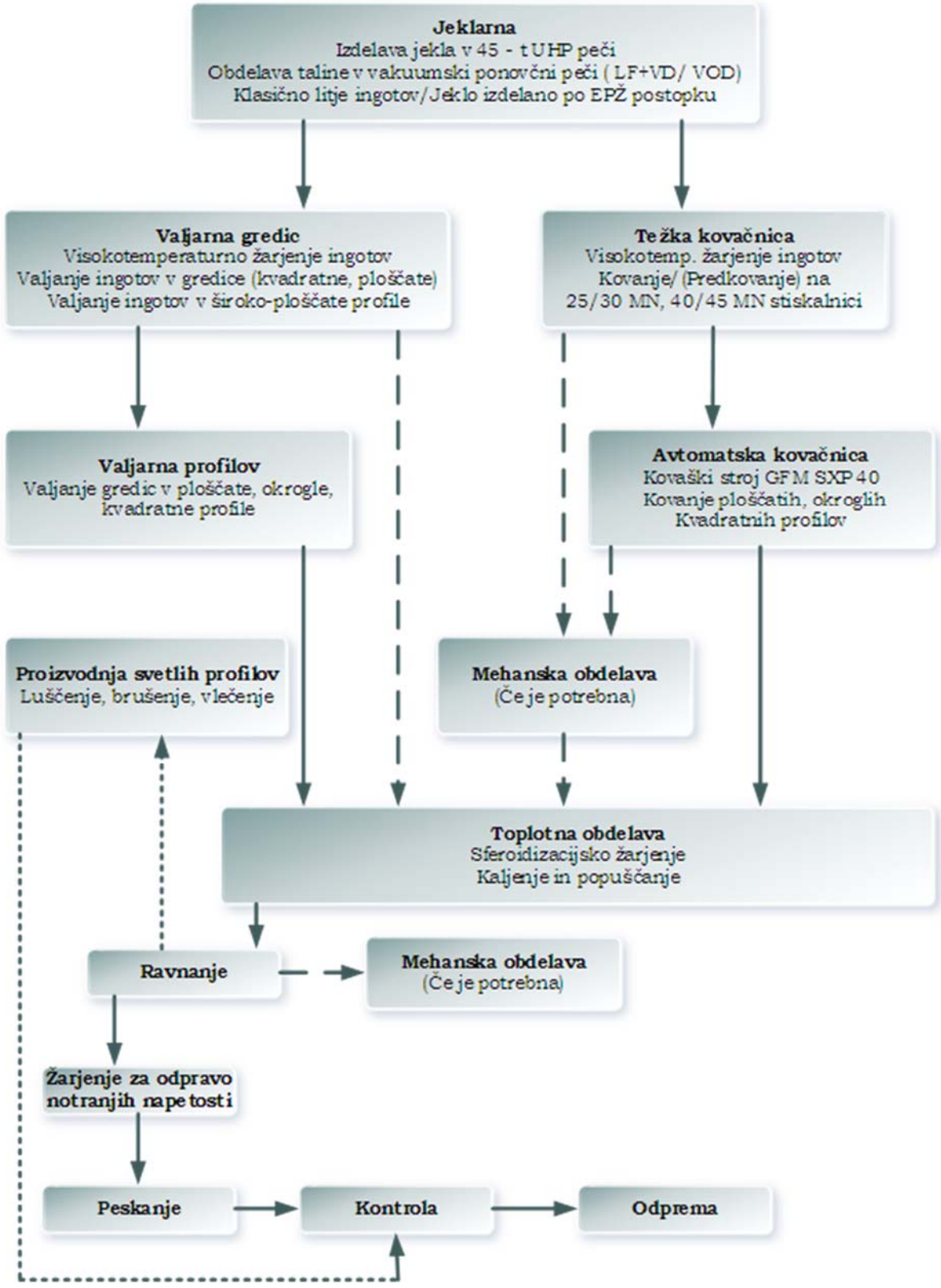
- profilov za nadaljnjo mehansko obdelavo in izdelavo lopatic,
- polproizvodov (gredic in palic) za nadaljnjo kovanje lopatic,

- jekla za pritrditvene elemente v elektrarnah – sorniki, matice,
- jekla za različne komponente v turbinah – odkovki za ventile, servisni deli.

Pri teh jeklih predstavljajo ploščati valjani poboljšani profili z debelino ≤ 68 mm okrog 70 % proizvodnje. Sledi okroglo ter kvadratno jeklo z ostrimi in zaobljenimi robovi. Jeklo dobavljamo v žarjenem ali poboljšanem stanju, površina je peskana oz. mehansko obdelana.
Jeklo izdelujemo po postopku v elektro-obločni peči LF+VD/VOD (ladle furnace + vacuum degassing/vacuum oxygen decarburization) ali pa z elektro-pretaljevanjem pod žlindro (EPŽ). Ingote pred plastično predelavo visokotemperaturno žarimo. Profile manjših dimenzij (do cca. 50 kg/m ali do cca. 100 kg/m) izdelujemo preko valjarne gredic ter valjarne profilov in/ali proizvodnje svetlih profilov. Večje profile izdelujemo preko težke in avtomatske kovačnice. Po plastični predelavi profile toplotno obdelamo (poboljšanje, sferoidizacijsko žarjenje), ravnamo, žarimo za odpravo notranjih napetosti ter peskamo. Proces zaključimo s končno kontrolo, s katero potrdimo rezultate predhodnih vmesnih kontrol in hkrati zagotovimo, da izdelki v celoti ustrezajo zahtevam in specifikacijam kupca. Tehnološka pot izdelave jekel za energetiko je prikazana na sliki 2.

2.2.1 POMEN RAZVOJA IN KONTROLE

RAZVOJ: Zahtevnejši kupci jekel za energetiko zahtevajo od dobaviteljev jekla, da pred redno proizvodnjo določenega izdelka iz določenega jekla opravijo kvalifikacijo. Med kvalifikacijo mora razvojni dobavitelj opraviti dodatne preiskave s povečanim obsegom. Na osnovi rezultatov kupec potrdi kontrolno-proizvodni plan (MPP=Manufacturing and Process Plan), v katerem so zajete vse tehnološke in kontrolne operacije v skladu s kupčevo specifikacijo. Med kvalifikacijo velja za najmanj prva tri naročila povečan obseg kontrole. V tem času se, če je potrebno, optimizirajo proizvodni parametri. Potrjen MPP je osnova za nadaljnjo redno proizvodnjo. Vsakršno odstopanje tehnologije od MPP-ja mora biti ponovno odobreno s strani kupca. Zaželeno je, da se med redno proizvodnjo spremlja ponovljivost proizvodnega procesa in da se izvedejo potrebni ukrepi za odstopanja. Posamezni kupci imajo poseben sistem za javljanje in beleženje morebitnih odstopanj.
KONTROLA: Pri izdelavi jekel za energetiko je zelo pomembna kontrola lastnosti, s katero zagotavljamo odpremo kakovostnega jekla. Vsaka palica mora biti pregledana v skladu s kupčevimi specifikacijami.



Slika 2: Tehnološka pot izdelave jekel za energetiko v Metalu Ravne

V fazi kontrole izvedemo naslednje kontrolne meritve:

- vizualna kontrola površine ter merjenje dimenzije in oblike profilov,
- neporušne preiskave jekla – 100 % kontrola z ultrazvokom, kontrola z magnetnimi delci, kontrola z vrtinčnimi tokovi; najdemo in izločimo jeklo s površinskimi in notranjimi napakami,
- merjenje trdote poboljšanih profilov (žarjenih polproizvodov),
- na najmehkejši in najtrši poboljšani palici določimo mehanske lastnosti in izvedemo pregled mikrostrukture, velikosti avstenitnega kristalnega zrna ter vsebnosti nekovinskih vključkov,
- kontrola jekla s spektroskopom.

S kontrolo, ki je sicer dolgotrajen in zahteven proces, zagotovimo, da kupcu dobavimo le ustrezne profile in s tem preprečimo morebitne mehanske poškodbe elementov, ki so vgrajeni v turbine elektrarn.

V Metalu Ravne uporabljamo za neporušno preiskavo jekel za turbinske lopatice:

- ultrazvočno kontrolo (volumenska metoda),
- kontrolo z magnetnimi delci (površinska metoda),
- za okrogle profile do določene dimenzije uporabljamo metodo kontrole z vrtinčnimi tokovi.

Z ultrazvočno kontrolo odkrivamo nezveznosti v notranjosti preiskovane palice (lunker, notranje razpoke, poroznost, nekovinski vključki idr.). Določimo velikost, lego in karakter indikacije. Velikost indikacije, ki se prikaže kot signal na ekranu ultrazvočnega aparata, se primerja z odbojem ultrazvoka od izvrtine z ravnim dnom. Sprejemljivost indikacije je pogojena z namenom uporabe izdelka, vrsto jekla in velikostjo preiskovanega izdelka. Pri jeklenih palicah do debeline cca. 120 mm (150 mm) za turbinske lopatice, je velikost dovoljene posamezne indikacije od 1 do 2 mm in je predpisana s kupčevo specifikacijo. Ultrazvočna kontrola ni primerna za odkrivanje izcej v jeklu. Lahko odkrijemo samo tiste nehomogenosti, katerih akustične lastnosti se razlikujejo od akustičnih lastnosti jekla.

Izceje odkrivamo z makrojedkanjem, z metalografsko preiskavo ali pa s kontrolo z magnetnimi delci na posebej izdelanem stopničastem vzorcu.

Pri kontroli z magnetnimi delci odkrivamo nehomogenosti na površini preiskovanega jekla (razpoke, izceje). Izdelamo stopničast vzorec (da zajamemo večjo pregledano površino oz. volumen izdelka) in ga namagnetimo s pretokom električnega toka v vzdolžni smeri preizkušanca. Na ta način se ustvari magnetno polje prečno na os preizkušanca. Fluorescentne

magnetne delce nanašamo na preiskovano površino pred magnetenjem in v času magnetenja. Magnetenje traja nekaj sekund dlje kot nanašanje, da se indikacije razvijejo. Nakopičene delce na mestu indikacij opazujemo pod UV svetlobo. Na mestu indikacije izrežemo vzorec in naredimo metalografsko preiskavo.

V elektrarnah uporabljajo preventivno metodo jemanja replik (metalografska preiskava komponent), ki jo običajno izvedejo med remonti elektrarn. Vsa jekla, obstojna pri povišanih temperaturah iz skupine visokolegiranih nerjavnih martenzitnih kromovih jekel, so feromagnetna. Zato se za kontrolo površine uporablja kontrola z magnetnimi delci. To predstavlja za komponente, ki so nagnjene k poškodbam (turbinske lopatice ali tlačne cevi), prednost pri zagotavljanju kakovosti. Več kot 50 % poškodb med obratovanjem komponent parnih turbin je posledica:

- temperaturnega utrujanja (temperaturne razlike med površino in notranjostjo turbine ob zagonu, ciklične temperaturne spremembe pri istočasnih cikličnih napetostih),
- napetostnega korozijskega pokanja (npr. delovanje centrifugalne sile oz. napetosti v jeklu in/ali delovnega medija – prisotnost kloridov in sulfidov) in
- korozijskega utrujanja (delovanje korozivnega medija in trajno nihajoče napetosti). [3, 5, 6]

2.3 JEKLO PT929

Jeklo PT929 (1.4923, X22CrMoV12-1) je martenzitno nerjavno jeklo, odporno proti lezenju in obstojno do temperature okoli 600 °C. Najbolje se obnese kot jeklo za lopatice v parnih turbinah ter kompresorjih in v cevovodih. Uporablja se še za gredi, rotorje, matice in vezne elemente ohišij v energetiki. Najdemo ga v elektrarnah na premog, plin in na fosilna goriva. Namenjeno je tudi za komponente, odporne proti komprimiranemu vodiku v kemijski industriji. Široko se uporablja za turbinske lopatice v pogojih, kjer je potrebna dobra korozijska odpornost jekel z 12 mas. % kroma in je podobno kot jeklo X20Cr13, X15Cr13 ter X20CrMo13 odporno proti škajanju do okoli 700 °C zaradi večje vsebnosti kroma. Uporaba tega jekla pri temperaturah nad 600 °C ni priporočljiva zaradi močnega padca meje plastičnosti ter padca odpornosti proti lezenju [7, 8]. Jeklo je varivo. Pred varjenjem je potrebno predgretje na 200 do 300 °C, po varjenju pa je priporočljivo zelo počasno ohlajanje ter ponovna toplotna obdelava (popuščanje, žarjenje), s katero zmanjšamo zaostale napetosti pri kaljenju. Jeklo PT929 se v elektrarne vgrajuje z mikrostrukturo iz popuščenega martenzita. Kupcem večinoma dobavljamo poboljšane ter napetostno žarjene palice in odkovke, iz katerih z mehansko obdelavo izdelajo

končni izdelek. PT929 dobavljamo tudi v mehko žarjenem stanju v obliki polizdelkov (palic in gredic), namenjenih za nadaljnjo plastično predelavo.

2.3.1 IZDELAVA JEKLA PT929

Jeklo PT929 v Metalu Ravne izdelujemo v elektroobločni peči (EOP) po naslednjih tehnoloških fazah: zalaganje peči, taljenje vložka, oksidacija in razfosforenje, dodajanje ferokroma, odstranitev žlindre in prebod taline iz EOP v ponovco. Nadaljnjo obdelavo taline izvedemo na vakuumski ponovčni peči (VPP), po postopku LF+VD (ladle furnace + vacuum degassing), kjer potekajo procesi sekundarne metalurgije: legiranje jekla, ogrevanje taline in degazacija. Jeklo ulijemo v ingote po postopku ulivanja preko lijaka in livnih kanalov v kokilo od spodaj. Glede na zahteve kupcev lahko ulito jeklo pretalimo na napravi za elektro pretaljevanje pod žlindro.

2.3.1.1 STRJEVANJE IN IZCEJE V INGOTIH

Med strjevanjem ingota nastanejo tri kristalizacijske cone:

- ZUNANJA ”GAŠENA” drobnozrnata globulitna cona enakoosnih (ekviaksialnih) kristalov ob steni kokile, ki je globoka le nekaj milimetrov,
- TRANSKRISTALNA CONA podolgovatih stebričastih kristalov z večjo globino in rastjo dendritov pravokotno na steno kokile,
- SREDIŠČNA GLOBULITNA CONA grobih enakoosnih kristalov.

Pri strjevanju nastane pri glavi primarni ali odprti lunker in poroznost med dendritnimi vejami ali mikrolunker. Razlika v temperaturi vpliva na razliko strjevanja med površino in sredino, pa tudi med glavo in nogo ingota ter na razliko v kemični sestavi. Deli kristalov, ki se strdijo najprej, vsebujejo manj legirnih elementov in imajo drugačno kemično sestavo kot izhodna talina. Zadnji se strdijo predeli ingota iz preostale bogatejše legirane taline. V ingotu pride zaradi neravnotežnega strjevanja do različnih koncentracij legirnih elementov oz. do izcejanja (plastni kristali). Glede na mehanizem nastajanja in obseg ločimo *mikroizceje ali kristalne izceje ter makroizceje ali blokovne izceje. Kristalne izceje* nastanejo kot rezultat nižje topnosti zlitinskih elementov v trdnem stanju v primerjavi s tekočim in so zato neizogibne. *Makroizceje* se pojavijo, če se povprečna kemična sestava v makroskopskem področju lite strukture razlikuje od povprečne kemične sestave ingota. Ločimo normalne blokovne, obratne blokovne in težnostne izceje. [9, 10, 11]

Glede na lego ter obliko izcej v ingotu ločimo *V-izceje* (v središčni coni zgornje polovice ingota), *A-izceje* (zunaj središčne cone, po celi dolžini ingota), *negativne izceje* (v sredini spodnjega dela ingota) in *pozitivne izceje*, slika 3. [10, 12]

Izcejam se ne moremo izogniti, lahko pa vplivamo nanje z:

- obliko ter velikostjo ingota,
- parametri litja: temperatura in hitrost litja, velikost ingota, temperatura kokil, hitrost ohlajanja. [9 , 10, 12]

Stopnja izcejanja raste z višjo temperaturo litja, nepravilnimi parametri litja, nepravilnim počasnim ohlajanjem v temperaturnem intervalu likvidus – solidus ter premajhno stopnjo predelave. Strjevanje se prične pri temperaturi liquidus (T_{liq}), ki jo lahko izračunamo z naslednjim izrazom in ki ga uporabljamo tudi v Metalu Ravne [13], delež elementov je v mas. %:

$$T_{liq}\,(°C) = 1539 - 71{,}5 \cdot \%\,C - 27{,}5 \cdot \%\,S - 10 \cdot \%\,Si - 1 \cdot \%\,Cr - 4 \cdot \%\,Ni - 2 \cdot \%\,V - 1 \cdot \%W - 1{,}5 \cdot \%\,Co - 1{,}8 \cdot \%\,Ti - 1{,}5 \cdot \%\,Al - 6 \cdot \%\,Cu - 4 \cdot \%\,Mn - 2{,}5 \cdot \%\,Mo - 29 \cdot \%\,P - 72 \cdot \%\,O \quad (1)$$

Razmere pri strjevanju lahko obravnavamo s porazdelitvenim koeficientom k, ki je razmerje koncentracije zlitinskega elementa v trdni (C_S) in tekoči fazi (C_L) pri isti temperaturi:

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (2)$$

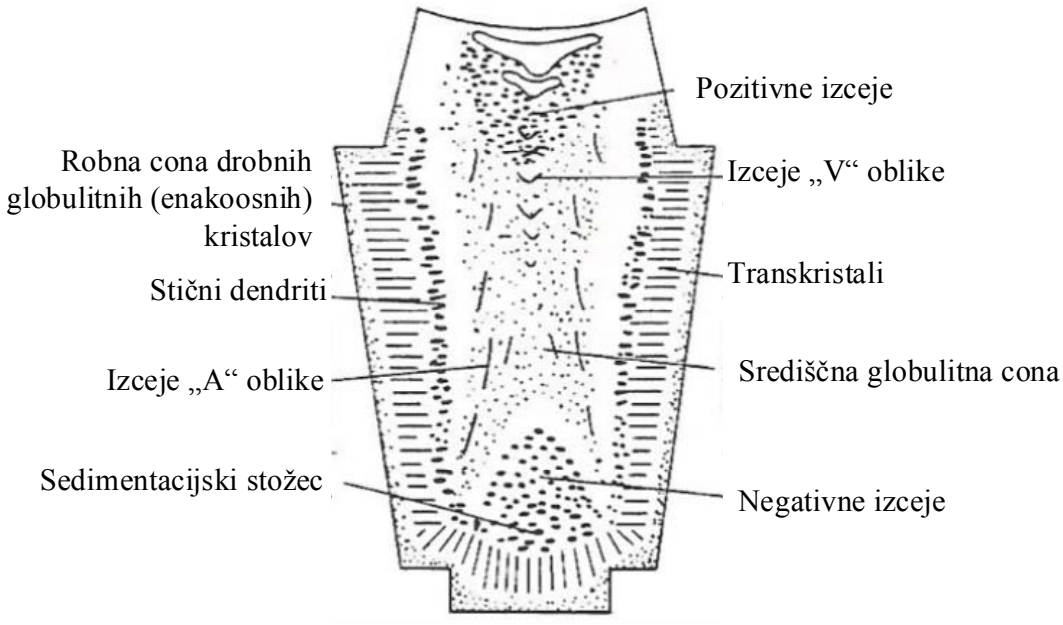
Kristalne izceje se kvantitativno opišejo z indeksom izcejanja I_S:

$$I_S = \frac{C_{Smax}}{C_{Smin}} \quad (3)$$

Indeks izcejanja je razmerje med največjo (C_{Smax}) in najmanjšo (C_{Smin}) koncentracijo elementa v nehomogeni trdni raztopini (npr. v dendritih osnove zlitine), ki se določi z mikrokemično analizo. Izcejanje lahko opišemo tudi s stopnjo izcejanja I_{Sg}.

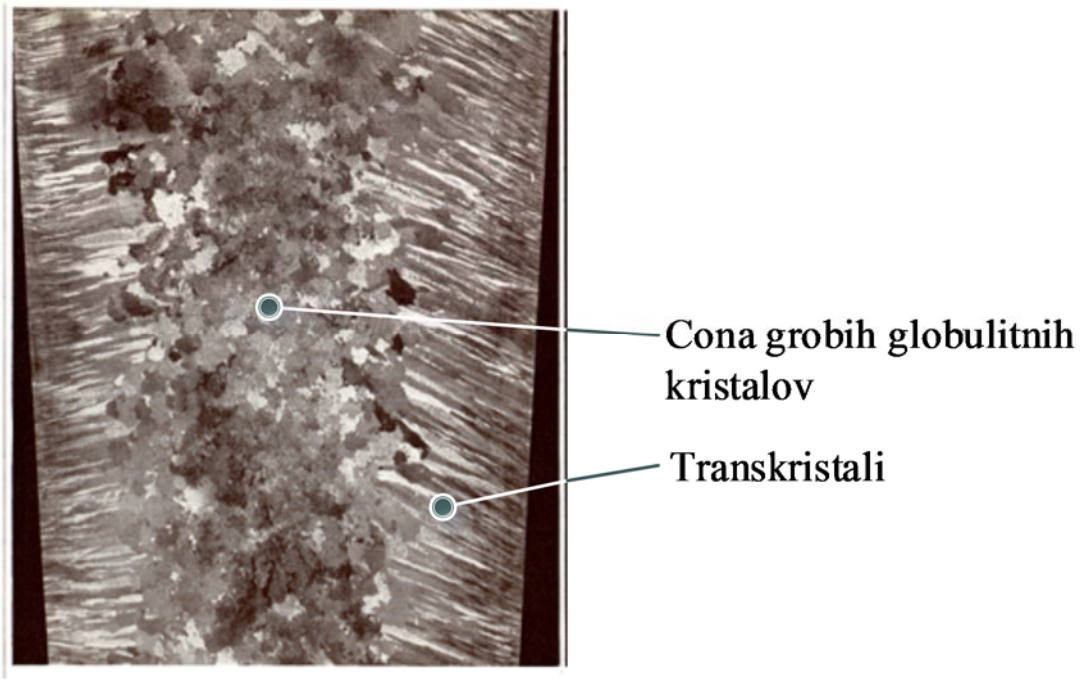
$$I_{Sg} = \frac{C_{Smax} - C_{Smin}}{C_0} \cdot 100\ (\%) \quad (4)$$

Pri večjem številu manjših dendritnih kristalov je manjša tudi razdalja med dendritnimi vejami. Mikropodročja, ki imajo koncentracijo legirnih elementov večjo od povprečne koncentracije v zlitini, so področja pozitivnih izcej. Mikropodročja, v katerih je koncentracija legirnih elementov manjša od povprečne koncentracije v zlitini, so področja negativnih izcej. Z največjimi in najmanjšimi koncentracijami legirnih elementov v teh področjih je določena amplituda tega periodičnega pojava [14].



Slika 3: Shema kristalizacijskih con v ingotu [10]

Slika 4 prikazuje makrostrukturo običajnega klasično litega ingota z dvema območjema kristalizacije: ob površini je pod cono drobnih globulitnih kristalov sloj izrazitih transkristalov, v sredini pa cona velikih globulitnih kristalov.



Slika 4: Vzdolžni prerez klasično litega ingota [12]

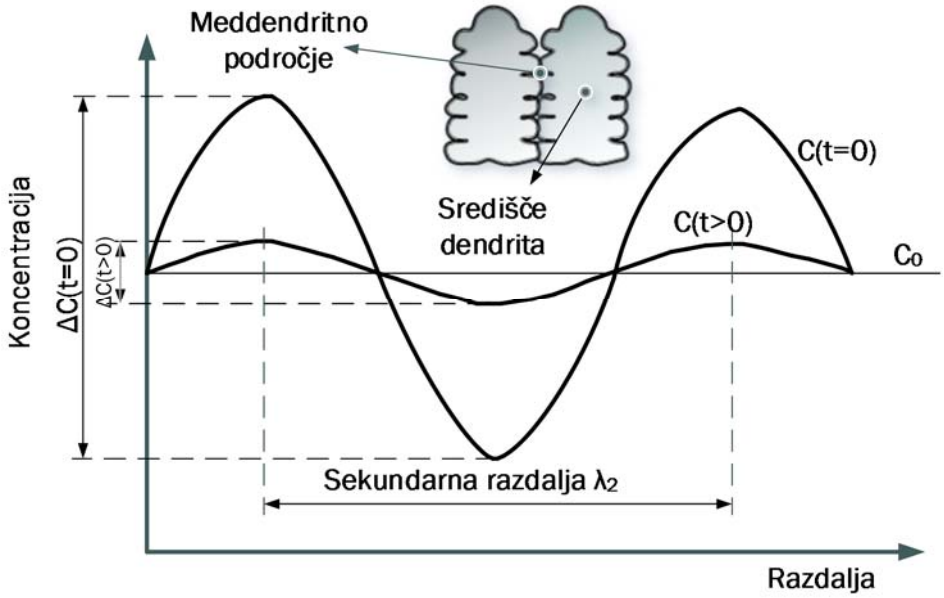
2.3.1.2 VISOKOTEMPERATURNO ŽARJENJE

Zaradi specifičnih pogojev se jeklo v kokilah strjuje s precejšnjimi izcejami. Najdemo jih tudi v vroče plastično predelanih ter toplotno obdelanih palicah iz jekla PT929.

Učinek izcej na življenjsko dobo obratovanja končnega izdelka v turbini nam ni poznan, niti ga nismo zasledili v literaturi. Velike izceje lahko poslabšajo mehanske lastnosti in povečajo razliko le-teh v vzdolžni ter prečni smeri. Posledica različne kemične sestave v izcejah je lahko tudi razlika v fizikalno kemičnih lastnostih, v razteznostnih koeficientih, trdoti, trdnosti, odpornosti proti koroziji ipd. Cilj plastičnega preoblikovanja in visokotemperaturnega žarjenja je zmanjšati izceje, nastale med procesom strjevanja jekla. Ukrep za zmanjšanje izcej je lahko tudi uporaba večje stopnje plastičnega preoblikovanja. V praksi je potrebno najti kompromis med velikostjo ingota ter časom in temperaturo visokotemperaturnega žarjenja. Previsoka temperatura lahko vodi do izločanja δ (delta) - ferita, zato so nam pri določanju maksimalne temperature visokotemperaturnega žarjenja v pomoč termodinamični izračuni področij nastanka posameznih faz. Pri časih difuzijskega žarjenja okrog 20 ur in več je potrebno upoštevati razpoložljivost in vzdržljivost peči ter doseganje zadovoljivih učinkov.

V literaturi ni na razpolago podatkov o stopnji izcejanja jekel za delo pri povišanih temperaturah. Pri drugem tipu jekla – orodnem jeklu za delo v vročem, ki se homogenizira pri temp. nad 1250 °C, se kristalne izceje najbolj zmanjšajo na začetku difuzijskega žarjenja v 8 do 10 urah, nato pa se efekt žarjenja zmanjša [12]. V literaturi najdemo za jeklo X20Cr13 podatek o ugodnem vplivu znižanja vsebnosti titana in niobija na zmanjšanje izcej [15].

Na porazdelitev legirnih elementov med visokotemperaturnim žarjenjem vpliva difuzija legirnega elementa po osnovni kovini, čas in razdalja med vrhom pozitivne in vrhom negativne izceje. Slika 5 kaže spremembo koncentracij izcej pred visokotemperaturnim žarjenjem in po njem.



Slika 5: Ponazoritev izcejanja s sinusno funkcijo

Krivulja C(t=0) prikazuje lito stanje, krivulja C(t>0) pa preostalo nehomogenost (kristalne izceje) po visokotemperaturnem žarjenju, C_o je srednja koncentracija [9]

2.3.2 STANDARDI IN OSNOVNE LASTNOSTI

2.3.2.1 ZNAČILNOSTI

Jeklo X22CrMoV12-1 (1.4923, PT929) je standardizirano po EN 10302, EN 10269 ... Osnovna različica jekla X22CrMoV12-1 je jeklo X20CrMoV11-1 (1.4922), ki ima manj ogljika od 0,17 do 0,23 mas. % ter manj kroma od 10 do 12,5 mas. % in je standardizirano po EN 10302 ter 10222-2. Predpisana kemijska sestava X22CrMoV12-1 je podana v tabeli 2, EN 10088-1. [16, 17]

Tabela 2: Predpisana kemijska sestava jekla PT929

mas. %	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	P	S
min.	0,18		0,40	11,0	0,80	0,30	0,25		
maks.	0,24	0,50	0,90	12,5	1,20	0,80	0,35	0,025	0,015

Optimalna kemijska sestava z gamagenimi ter alfagenimi elementi omogoča po kaljenju s temperature avstenitizacije doseganje martenzitne mikrostrukture z majhnim deležem δ - ferita do maks. 1 % (do maks. 5 %).

V tabeli 3 in 4 so podane orientacijske fizikalne lastnosti jekla PT929.

Tabela 3: Fizikalne lastnosti jekla PT929 [18]

Modul elastičnosti 10^3 x N/mm^2	**Gostota (g/cm^3)**	**Toplotna prevodnost W/(m.K)**	**Specifični električni upor $\Omega.mm^2/m$**	**Specifična toplota J/(g.K)**
216	7,76	pri 20 °C: 24 W/(m.K) 20 – 600 °C: 27 W/(m.K)	0,60	0,46

Tabela 4: Temperaturni koeficient dolžinskega raztezka [18]

v 10^{-6} K^{-1} za temperaturni interval od 20 °C do….°C							
100	**200**	**300**	**400**	**500**	**600**	**700**	**800**
10,7	11,1	11,5	11,5	11,8	12,2	12,3	12,5

2.3.2.2 PLASTIČNA PREDELAVA IN TOPLOTNA OBDELAVA

Tabela 5: Orientacijske (tipične) temperature plastične predelave in toplotne obdelave

Plastična predelava v vročem	1100 – 850 °C
Sferoidizacijsko žarjenje	750 – 850 °C (do 780 °C)
Kaljenje, kalilno sredstvo	1020 – 1070 °C (1020-1040° C) zrak, olje, polimer
Popuščanje	QT1: 680 – 740 °C (680 – 710 °C) QT2: 660 – 720 °C (650 – 700 °C)
Žarjenje za odpravo notranjih napetosti	20 do 30 °C pod temperaturo popuščanja, počasno ohlajanje na zraku

2.3.2.3 MEHANSKE LASTNOSTI

V mehko žarjenem stanju ima jeklo PT929 trdoto maks. 302 HBW.

Ustrezne lastnosti dosežemo s poboljšanjem na dva različna trdnostna razreda: na manjšo trdnost 800 do 950 N/mm^2 oz. trdoto 245 do 290 HBW (razred QT1, QT = quenched and tempered) ter večjo trdnost 900 do 1050 N/mm^2 oz. trdoto 265 do 315 HBW (razred QT2), tabela 6. Zahtevnejši kupci predpisujejo višje duktilne lastnosti ne glede na dimenzijo ter zahtevajo enakomerne lastnosti po celotnem preseku palice ali odkovka.

Dodatne zahteve posameznih kupcev pri jeklu PT929 za turbinske lopatice:

- razlika v trdoti med najmehkejšo in najtršo palico v lotu toplotne obdelave ne sme biti več kot 35 HBW (en lot toplotne obdelave = ena dimenzija, ista šarža, ista kampanja toplotne obdelave),
- mehanske lastnosti (natezna trdnost Rm in napetost tečenja $Rp_{0,2}$) med površino in centrom palice se ne smeta razlikovati več kot 7,5 %,
- Rm v prečni smeri je od 90 do 110 % Rm v vzdolžni smeri,
- razlika med žilavostjo v prečni in vzdolžni smeri ne sme biti več kot 25 %,
- prehodna temperatura žilavosti po videzu prelomne površine (FATT=Fracture Appearance Transition Temperature) določena po ASTM A370 mora biti pod 25 °C,
- delež interkristalnega preloma na zlomljenih vzdolžnih žilavostnih preizkušancih pri sobni temperaturi ne sme biti več kot 10 % prelomne površine.

MEHANSKE LASTNOSTI PRI SOBNI TEMPERATURI:

Tabela 6: Predpisane mehanske lastnosti v poboljšanem stanju pri sobni temperaturi

Zahteva/ toplotna obdelava	**Debelina d oz. (a,b)** mm	Napetost tečenja **$Rp_{0,2}$** N/mm^2 min.	Natezna trdnost **Rm** N/mm^2 min.	Raztezek **A5** % min.	Udarna žilavost **KV** J min.	Kontrakcija **Z** % min.
Standard/ QT1	do 160, vzorčenje 12,5 mm pod površino	600	800 – 950	14	27	40
Tipična 1 L smer Q smer	*Predpisana globina vzorčenja	600	800 – 950	14 11	povp. 27, min.19 povp. 15, min.15	40 25
Standard/ QT2	do 160, vzorčenje 12,5 mm pod površino	700	900 –1050	11	20	35
Tipična 2 L/Q smer	*Predpisana globina	700	900 – 1050	11	povp. 20 (25) min. 14	35
Tipična 3 L/Q smer	*Predpisana globina vzorčenja	700	850 – 1050	11 (13)	povp. 20, min.14	35 (40)

L – vzdolžna smer, Q – prečna smer, povp. – povprečje meritev

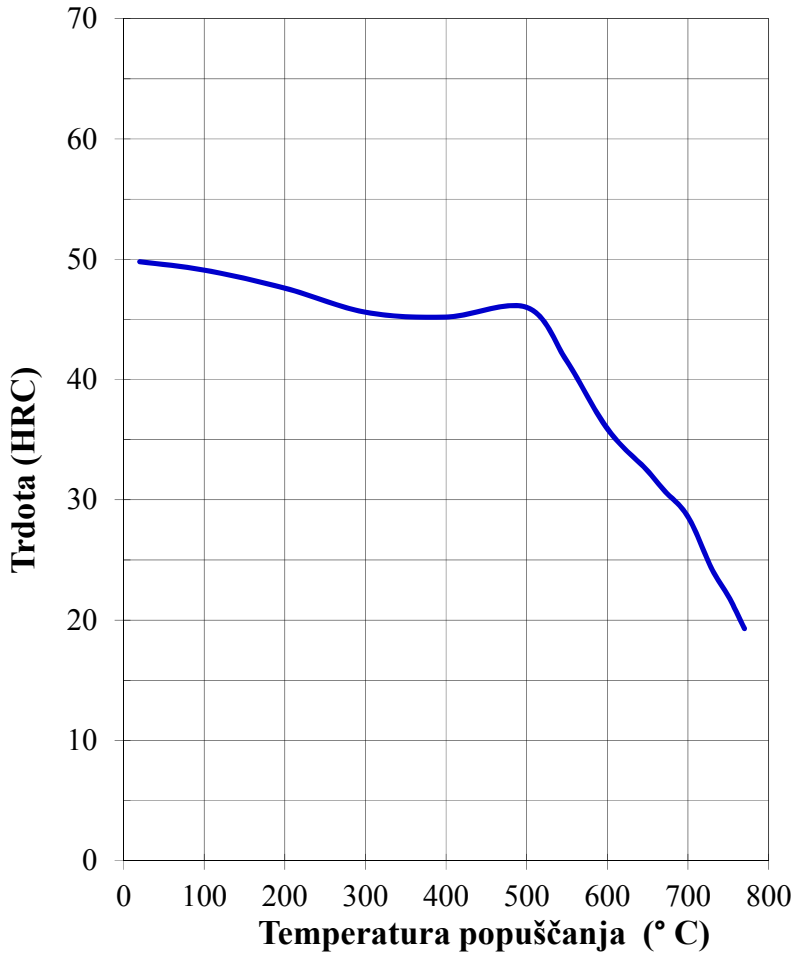
* *Globina vzorčenja glede na tipično zahtevo*:

Tipična 1: d (a,b): ≤ 100 mm 12,5 mm pod površino, L smer; >100 mm d/3 oz. a/3 in b/3.

Tipična 2: center, ½ debeline in ½ širine.

Tipična 3: d (a,b): ≤ 100 mm 12,5 pod površino, L smer; >100 in ≤ 150 mm 25 mm pod površino; > 150 mm srednja tretjina preseka.

Na sliki 6 je prikazana krivulja popuščanja. Jeklo PT929 je popuščno obstojno. Zaradi izločanja karbidov pride med popuščanjem do sekundarnega utrjevanja pri temperaturah od 400 do 500 °C. Pomembno je, da ga lahko za doseganje mehanskih lastnosti popuščamo pri temperaturah, ki so nad temperaturo uporabe. S tem se izognemo pojavu krhkega loma med uporabo.



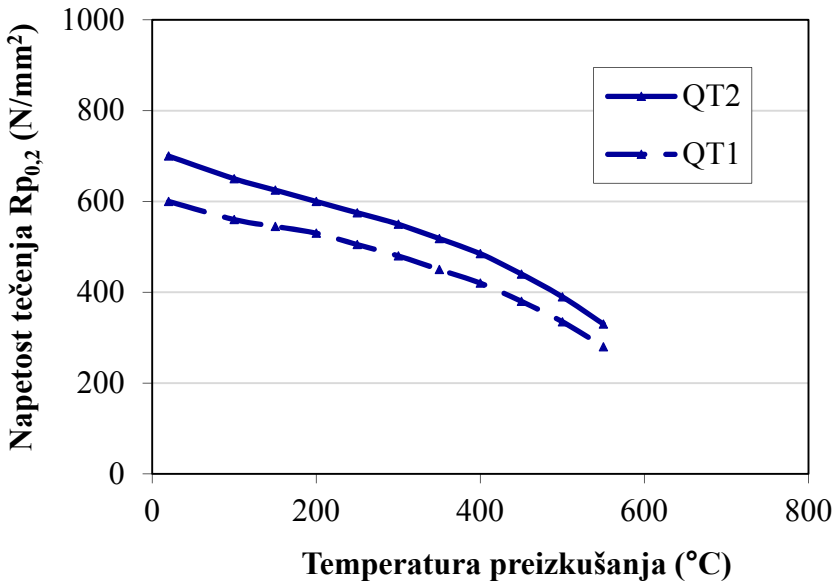
Slika 6: Krivulja popuščanja jekla PT929 [13]

MEHANSKE LASTNOSTI PRI POVIŠANI TEMPERATURI:

Tipična zahteva za stanje QT2 pri 600 °C:

- $Rp_{0,2}$ min. 285 N/mm^2, Rm min. 380 N/mm^2, A5 min. 18 %, Z min. 60 %,
- pri obremenitvi 180 MPa mora vzorec brez porušitve zdržati min. 200 h.

Pri višjih temperaturah uporabe se jeklo mehča, legirni elementi, kot so krom, molibden in vanadij, pa omogočajo, da napetost tečenja s temperaturo ne pada tako hitro kot pri drugih manj legiranih jeklih. Več, ko je raztopljenih legirnih elementov in ogljika v osnovi, večja je časovna mirujoča trdnost, tem pozneje pride do porušitve oz. menjave izdelka. Slika 7 prikazuje odvisnost $Rp_{0,2}$ od temperature preizkušanja.



Slika 7: Zahtevana napetost tečenja pri povišani temperaturi [17]

V tabeli 7 in 8 so podane zahtevane lastnosti pri povišani temperaturi in po določenem času obremenitve [17].

Tabela 7: Minimalna 1 % časovna mirujoča meja lezenja v N/mm^2 pri povišani temperaturi

	Temperatura °C								
ure	**450**	**460**	**480**	**500**	**520**	**540**	**560**	**580**	**600**
10 000	436	405	344	289	235	187	144	108	79
100 000	373	341	278	221	170	127	91	64	44

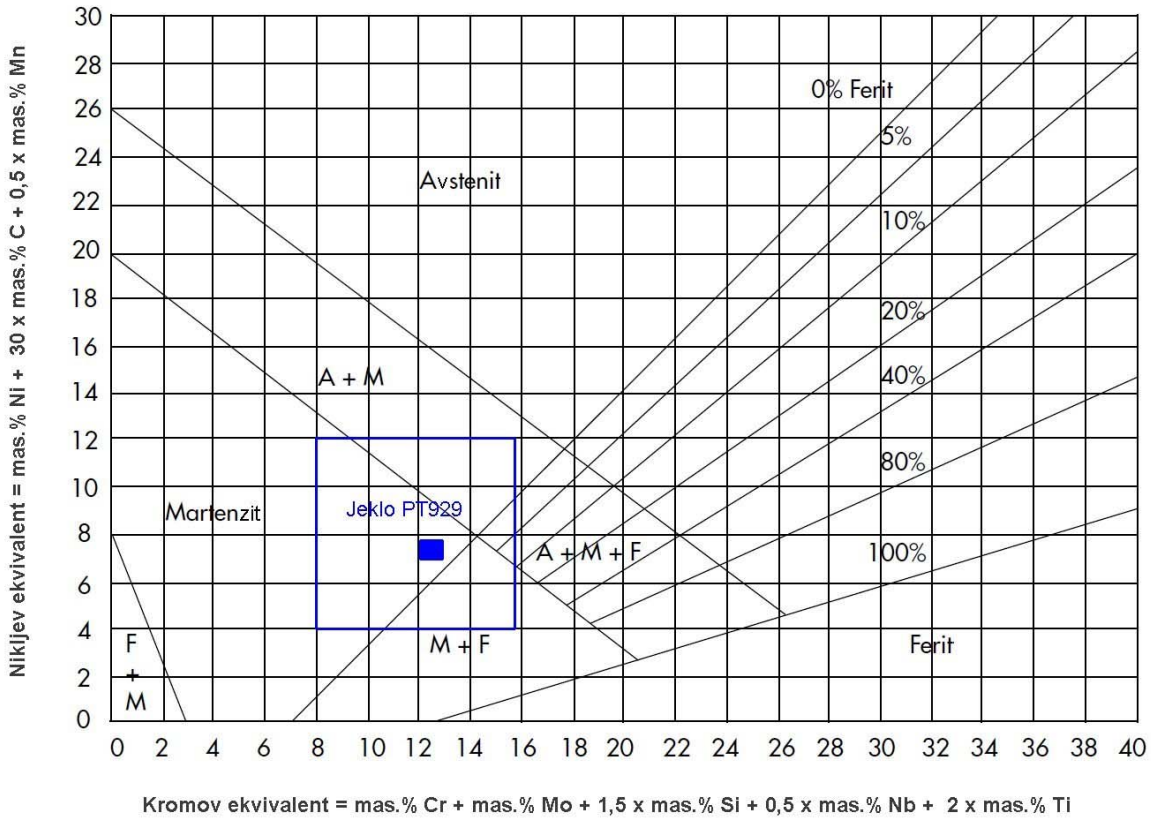
Tabela 8: Minimalna časovna mirujoča trdnost v N/mm^2 pri povišani temperaturi

	Temperatura °C								
ure	**450**	**460**	**480**	**500**	**520**	**540**	**560**	**580**	**600**
10 000	480	451	394	338	286	235	187	143	103
100 000	432	397	336	275	216	161	118	83	59

2.3.3 MIKROSTRUKTURA IN TOPLOTNA OBDELAVA

Odpornost proti lezenju, mehanske lastnosti in prelomne karakteristike jekla PT929 so močno odvisne od mikrostrukture. Ta pa je povezana s kemijsko sestavo, taljenjem, litjem in procesi ohlajanja med posameznimi fazami. Mikrostruktura se lahko modificira s toplotno obdelavo in termo-mehansko obdelavo litega in/ali predelanega jekla [4].

2.3.3.1 SCHÄFFLERJEV DIAGRAM



Slika 8: Schäfflerjev diagram za nerjavna jekla [3]

Nastajanje različnih mikrostruktur v nerjavnih jeklih v odvisnosti od kromovega in nikljevega ekvivalenta najlažje ponazorimo s Schäfflerjevim diagramom (slika 8). V odvisnosti od teh dveh ekvivalentov tvorijo nerjavna jekla čisti avstenit, martenzit ali ferit, pa tudi vmesne

mikrostrukture. Krom stabilizira ferit, nikelj pa avstenit. Z najbolj ugodnim razmerjem teh dveh ekvivalentov dosežemo želeno mikrostrukturo v odvisnosti od kemijske sestave za martenzitno jeklo PT929. Po poboljšanju je to 100 % popuščen martenzit z majhnim deležem δ - ferita (maks. 5 %).

Cr ekvivalent = mas. % Cr + mas. % Mo + 1,5 mas. % Si + 0,5 mas. % Nb + 2 mas. % Ti (5)

Ni ekvivalent = mas. % Ni + 0,5 mas. % Co + 0,5 mas. % Mn + 30 mas. % C + 0,5 mas. % Cu + 30 mas. % N (6)

Ti enačbi veljata, če so elementi v trdni raztopini. Kromov ekvivalent se največkrat uporablja kot merilo za občutljivost jekla za nastanek δ - ferita. Splošno naj bi bil kromov ekvivalent maksimalno 10 [19]. Za nekatera jekla legirana z do 0,2 mas. % niobija (modifikacija jekla X12Cr13) pa je predpis za kromov ekvivalent maksimalno 7, ciljati 4.

V diagramu na sliki 8 je vrisana točka za jeklo PT929 s tipično kemično sestavo.

2.3.3.2 VPLIV ELEMENTOV V JEKLU

Vpliv legirnih elementov na lastnosti jekla je kompleksen. Večina jih je dodana zaradi stabilizacije faz, ki izboljšajo odpornost jekla proti lezenju ali pa da zmanjšajo delež škodljivih faz. Nekateri imajo utrjevalni učinek ali pa izboljšajo korozijsko odpornost jekla.

OGLJIK je močan stabilizator avstenita z relativno veliko topnostjo v avstenitu in zelo malo topnostjo v feritu, kar povzroča nastanek karbidov. Je intersticijski element. Manj ga je v jeklu, tem višja je temperatura premene M_s in M_f [1, 20]. Če okoli dve tretjini ogljika v jeklu X20CrMoV12-1 zamenjamo z dušikom, lahko po ustrezni toplotni obdelavi jeklo X20CrMoV12-1 uporabimo pri temperaturah nad 600 °C, napetosti 100 MPa ter času 10^5 ur [3].

KROM stabilizira ferit in tvori karbide. Jeklu se dodaja v glavnem zaradi odpornosti proti oksidaciji in koroziji. Med popuščanjem tvori izločke tipa $M_{23}C_6$. Več kot 11 mas. % Cr močno izboljša korozijsko odpornost pri 650 °C. Vsebnost kroma do 12 mas. % v jeklu PT929 upočasnjuje difuzijo ogljika v avstenitu ter premika perlitni nos v CCT diagramu k daljšim časom. Večja koncentracija kroma (okrog 12 mas. %) pospešuje nastanek δ – ferita. Krom povečuje gonilno silo za nastanek Z – faze [4].

MOLIBDEN je feritotvorec, ki povečuje popuščno obstojnost. Nad 1 mas. % molibdena v jeklu pospešuje nastanek Lavesove faze in povečuje nagnjenost k pojavu δ - ferita , zato mora biti uravnotežen z drugimi gamagenimi elemeti. Stabilizira izločke tipa M_2X ter $M_{23}C_6$. V

nekaterih jeklih ga zamenjuje volfram. Molibdenov ekvivalent = mas. % Mo + 0,5 (mas. % W) [3].

VANADIJ je močan karbidotvorec. Tvori fine karbide in karbonitride, ki preprečujejo rast kristalnega zrna in močno izboljšajo odpornost proti lezenju ter popuščno obstojnost jekla.

NIKELJ IN MANGAN stabilizirata avstenit in preprečujeta nastanek δ - ferita. Nikelj močno znižuje temperaturo premene Ac_1. Obstajajo znaki, da nikelj pospešuje ogrobitev izločkov ter zato zmanjšuje odpornost proti lezenju. Mangan je šibkejši stabilizator avstenita kot pa nikelj ter ima podoben učinek na ogrobitev izločkov.

SILICIJ lahko vpliva na kinetiko izločanja karbidov. Pospešuje izločanje in ogrobitev Lavesove faze. Podpira nastanek škodljivega δ - ferita. Tvori zaščitno oksidno plast.

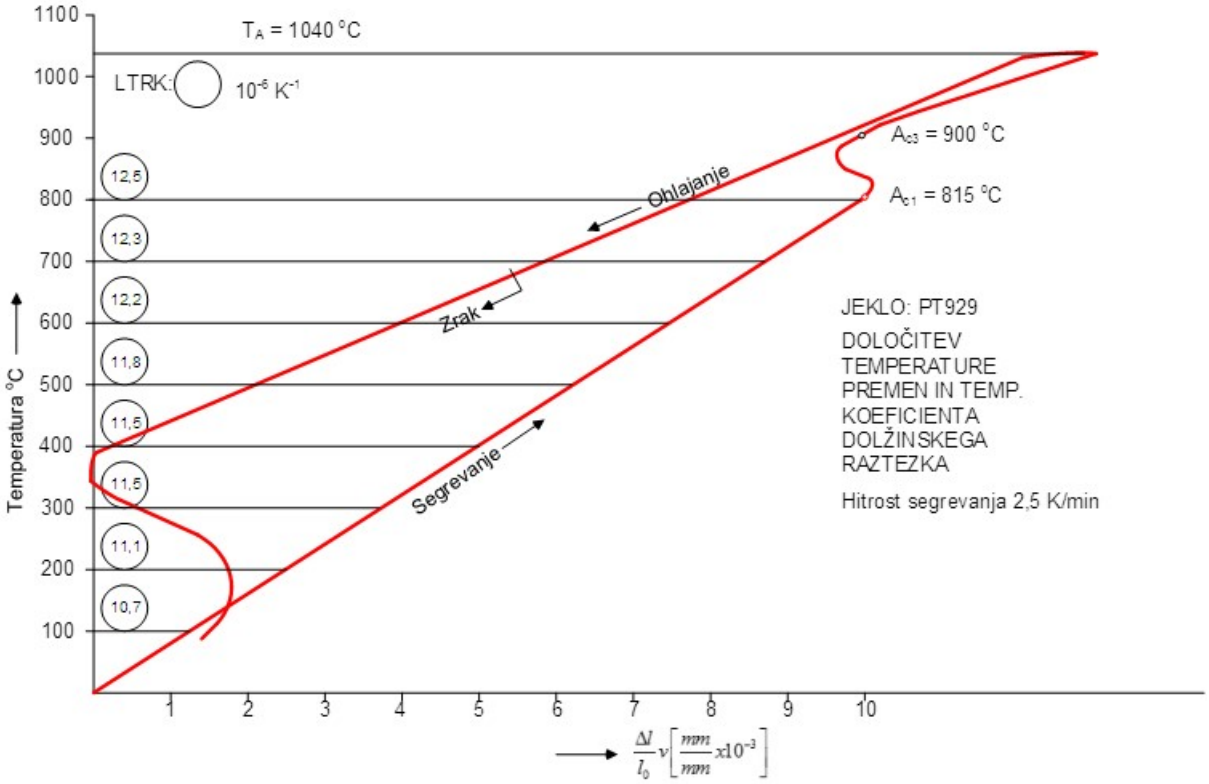
KOBALT stabilizira avstenit, povišuje temperaturo M_s. V jeklu naj bi zaviral difuzijske procese in zmanjševal ogrobitev izločkov. Nekateri kupci zahtevajo v jeklih za turbinske lopatice omejitev kobalta (jedrska tehnika).

BOR povečuje prekaljivost jekla in zavira ogrobljanje izločkov.

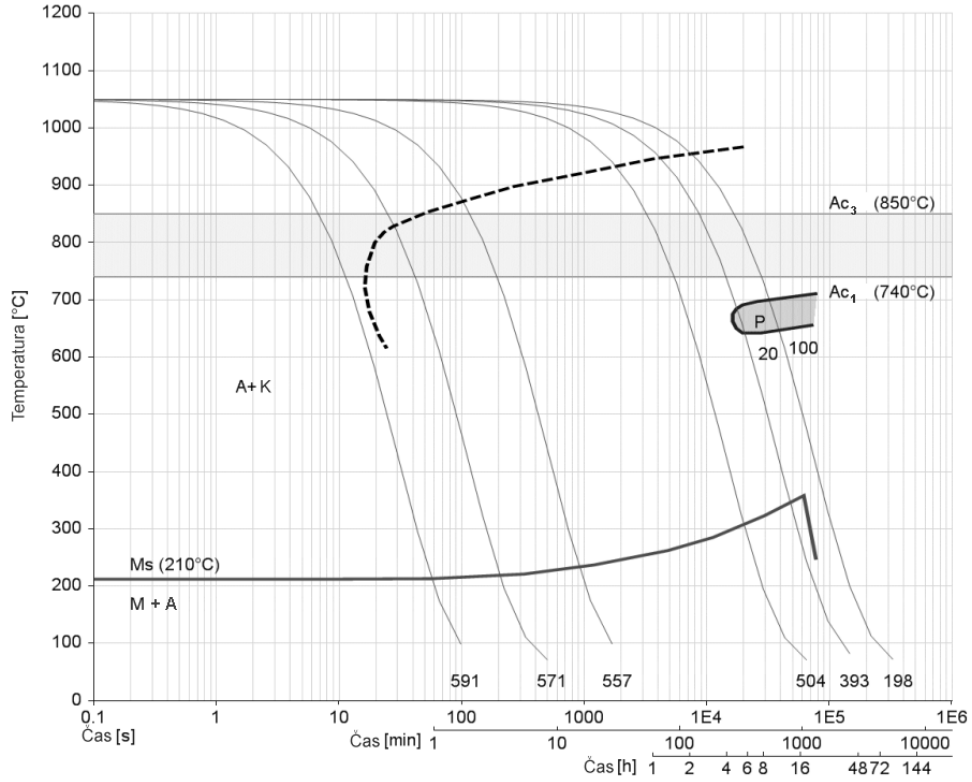
KISIK in **ŽVEPLO** sta s svojo prisotnostjo tesno povezana z vsebnostjo nekovinskih vključkov in ju moramo omejiti. Prav tako se mora zaradi zmanjšanja popuščne krhkosti omejiti vsebnost **FOSFORJA, ANTIMONA, KOSITRA** in **ARZENA** na minimalno vrednost, kar pa je pogojeno s čistočo vložka.

2.3.3.3 TOPLOTNA OBDELAVA

Končna toplotna obdelava ima pomemben vpliv na želene lastnosti končnega izdelka. Kot pripomoček pri toplotni obdelavi jekla nam služijo premenski diagrami (TTT diagrami, TTT = čas – temperatura – transformacija), ki jih lahko delimo na kontinuirne in izotermne diagrame. Premenske diagrame skonstruiramo iz dilatometrskih krivulj, na katerih so vidni odkloni pri spremembi kristalografskih modifikacij med segrevanjem ter ohlajanjem jekla. Tipična dilatometrska krivulja je prikazana na sliki 9, slika 10 pa prikazuje kontinuirni (CCT) diagram za jeklo PT929.



Slika 9: Tipična dilatometrska krivulja jekla PT929 [13]



Slika 10: CCT diagram jekla PT929 [13]

CCT diagram nam omogoča določitev potrebne kritične hitrosti ohlajanja za doseganje martenzitne mikrostrukture. Za prakso so pomembne temperature premen Ac_1, Ac_3, M_s in M_f, ki so odvisne od kemijske sestave in hitrosti segrevanja oz. ohlajanja jekla. Pomemben je tudi podatek o temperaturnem koeficientu dolžinskega raztezka, ki ga moramo upoštevati pri načrtovanju izdelka. Jekla za energetiko morajo imeti v področju delovnih temperatur čim manjše dimenzijske spremembe.

Klasična toplotna obdelava jekla PT929 sestoji iz kaljenja, popuščanja in žarjenja za odpravo notranjih napetosti, slika 11. Orientacijski vpliv zlitinskih elementov na temp. M_s in Ac_1 podajata enačbi 7 in 8 [21], vsebnost elementov v enačbah je v mas. % .

$$M_s = 550\ °C - 450C - 33Mn - 20Cr - 17Ni - 10W - 20V - 10Cu - 11Nb - 11Si + 15C \quad (7)$$

$$Ac_1 = 727\ °C - 30Ni - 25Mn - 5Co + 25Si + 30Al + 25Mo + 50V \quad (8)$$

Okvirne temperature premen za jeklo PT929 so:

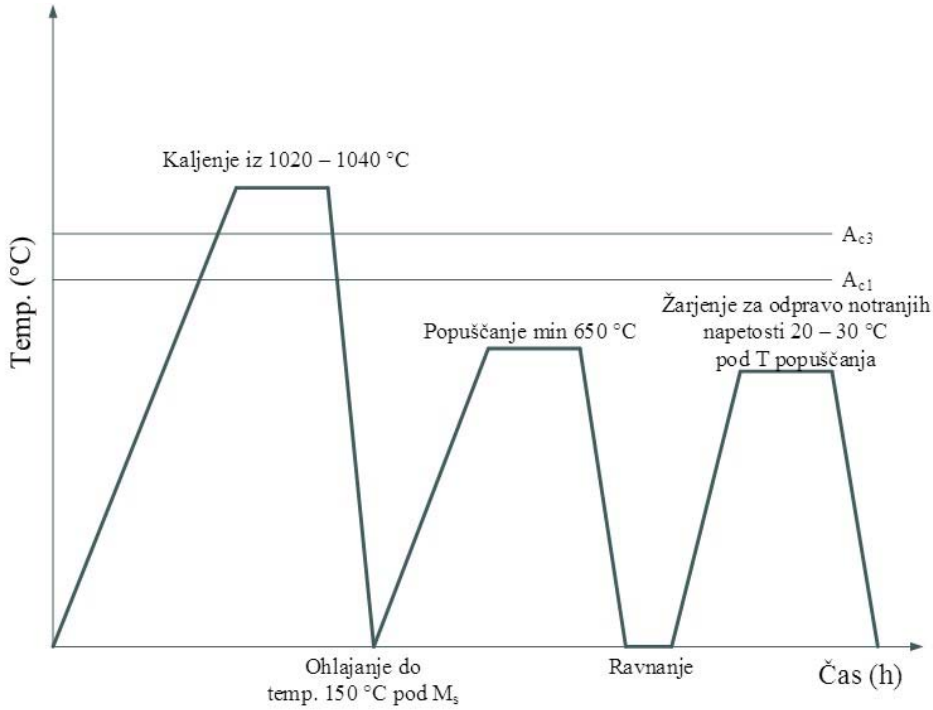
M_s = 300 do 400 °C; M_f = 100 °C; Ac_1 = 800 °C; Ac_3 = 900 °C.

AVSTENITIZACIJA IN KALJENJE: Jeklo kontrolirano segrejemo na temperaturo avstenitizacije, kjer se po določenem času popolno ali delno raztopijo karbidotvorni elementi. Temperatura in čas avstenitizacije morata biti optimalna, da ne pride do nastanka grobega kristalnega zrna in poslabšanja lastnosti. Sledi ohlajanje pod temperaturo M_s do temp. okoli 100 do 150 °C, s katerim želimo doseči popolno martenzitno mikrostrukturo brez zaostalega avstenita. Manjše preseke, palice debeline pod 100 mm, lahko ohladimo na mirujočem zraku. Pri večjih debelinah se poslužujemo pospešenega kaljenja na zraku ali pa kaljenja v olju in polimeru. Po podatkih iz literature naj bi jeklo X20CrMoV12-1 prekalilo na zraku do debeline cca. 80 do 100 mm [4]. V jeklu PT929 je po kaljenju prisotnost zaostalega avstenita redka, če pa je že v jeklu zaostali avstenit, moramo jeklo ponovno toplotno obdelati (dvakratno popuščanje). Iz prakse poznamo tudi primere, ko posamezni kupci dovoljujejo kaljenje s temperature na koncu valjanja.

POPUŠČANJE: Po kaljenju sledi segrevanje jekla na temperaturo popuščanja pod Ac_1, za doseganje želenih mehanskih lastnosti. Cilj popuščanja je, da stabiliziramo mikrostrukturo, izboljšamo žilavost, zmanjšamo trdoto in kalilne napetosti v jeklu.

ŽARJENJE ZA ODPRAVO NOTRANJIH NAPETOSTI: Po poboljšanju ostanejo v jeklu zaostale napetosti. Če moramo jeklo po poboljšanju poravnati (ravnamo v hladnem), vnesemo v jeklo še dodatne napetosti. Po ravnanju sledi žarjenje za odpravo notranjih napetosti pri temperaturah nad 600 °C. Če jeklo pred odpremo h kupcu ne bi bilo žarjeno za odpravo notranjih napetosti, bi prišlo do krivljenja jekla pri sami izdelavi turbinskih lopatic na visoko

zmogljivih avtomatih z veliko hitrostjo odvzemanja. To bi pomenilo izpad proizvodnje ter dodatne stroške.



Slika 11: Shema toplotne obdelave jekla PT929

2.3.3.4 MIKROSTRUKTURA IN NEHOMOGENOST

Jekla za turbinske lopatice morajo imeti po preseku čim bolj homogeno mikrostrukturo, z enakomernim popuščenim martenzitom in kristalnim zrnom velikosti min. 4 po ASTM E112 (velikost zrn 98,8 do 115 μm) ali bolj drobnim. Po mejah kristalnih zrn ne smejo biti izločeni kromovi karbidi. V odvisnosti od kemijske sestave lahko v nerjavnih jeklih prihaja do tvorbe različnih faz. Ena izmed njih je tudi visokotemperaturna faza δ - ferit, z dovoljeno vsebnostjo maks. 5 % (maks. 1 %). Zvezni trakovi δ - ferita niso dovoljeni. Vsebnost nekovinskih vključkov v jeklu mora biti čim manjša. V jeklu PT929 običajno nastopajo vključki tipa B in D po ASTM E45-A. Jeklo je čisto in ima majhno vsebnost žvepla, zato so izjemoma prisotni posamezni vključki tipa A.

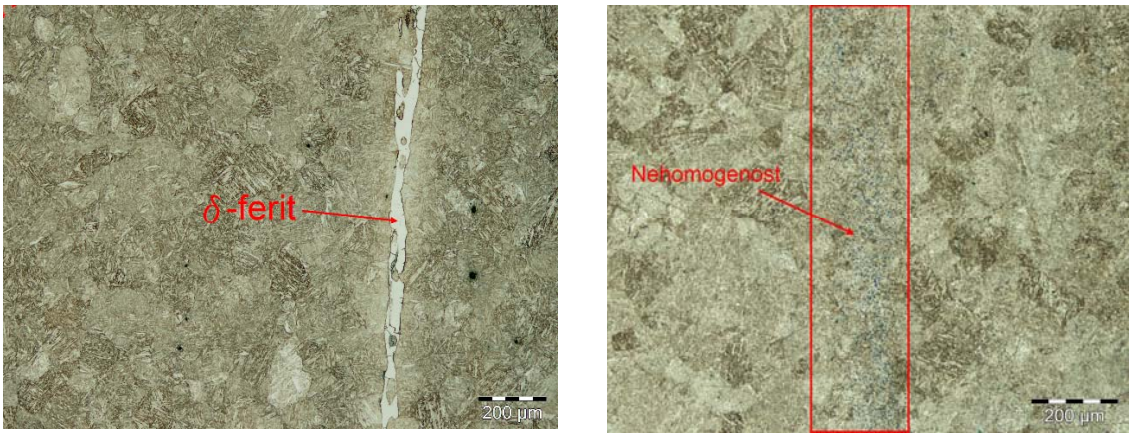
POPUŠČNA KRHKOST: Martenzitna nerjavna jekla z 9 do 12 mas. % Cr so pri počasnem ohlajanju ali zadrževanju pri temperaturah 600 do 400 °C nagnjena k popuščni krhkosti. Na meje kristalnih zrn precipitirajo karbidi in segregirajo elementi fosfor, arzen, antimon in kositer, kar zmanjšuje žilavost jekla ter zvišuje prehodno temperaturo iz žilavega v krhki lom (FATT). Temperatura FATT mora biti čim nižja in če je pod najnižjo temperaturo v procesu, se

izognemo krhkosti. Zato je pri izdelavi jekla za energetski sektor pomembno, da uporabljamo čist vložek s čim manjšo vsebnostjo elementov antimona, kositra, arzena, fosforja in žvepla. Literatura [22, str. 373] navaja, da v jeklih za termoenergetiko nastane zaradi dolgotrajne uporabe pri povišanih temperaturah segregacija fosforja na mejah primarnih avstenitnih kristalnih zrn, zaradi katere se močno zmanjša žilavost jekla pri temperaturi okolice (interkristalna krhkost, jekla legirana z nikljem, kromom in molibdenom). Nagnjenost krom-molibdenovih jekel k popuščni krhkosti lahko opišemo z Watanabe J-faktorjem, ki je podan v spodnji enačbi. Tveganje za popuščno krhkost jekla je manjše, če je vrednost J < 150, vsebnost elementov v mas. % [23]:

$$J=(Mn + Si) \times (P + Sn) \times 10000 \qquad (9)$$

INTERKRISTALNI PRELOM: Ob neprimerni toplotni obdelavi in pri prepočasnem ohlajanju v temperaturnem območju od 600 do 400°C, se po kristalnih mejah izločijo karbidi, kar vodi do povečanega deleža interkristalnega preloma [24]. Zahteve s strani nekaterih kupcev jekla PT929 so, da je lahko delež interkristalnega preloma samo do 10 %.

***δ* (DELTA) FERIT IN KARBIDNE IZCEJE:** *δ* - ferit v martenzitni osnovi negativno vpliva na mehanske lastnosti v prečni smeri, žilavost in na odpornost proti lezenju. Povečanje vsebnosti kroma in molibdena izboljša odpornost jekla proti lezenju in pospešuje nastanek *δ* - ferita v jeklu, ki se mu je potrebno izogniti z optimizirano kemijsko sestavo. V jeklu PT929 se pojavljajo izceje z *δ* - feritom (slika 12a) in/ali povečano koncentracijo karbidov (slika 12b), ki pri preiskavi končnih izdelkov z magnetnimi delci (MT-magnetic particle testing) povzročijo indikacije na površini preiskane površine.



a) b)

Slika 12: Mikrostrukturna nehomogenost v jeklu PT929;

a) *δ* - ferit; b) področje nehomogenosti

2.4 IZLOČKI

Precipitacija ima tri stopnje: nukleacijo, rast in ogrobitev izločkov. Za nukleacijo so najprimernješa mesta napake v kristalni mreži – kristalne meje, dislokacije in drugi izločki. Izločki rastejo na račun spremembe proste energije, difuzije in zlitinskih elementov, ki so v osnovi. Martenzitno-feritna osnova jekla z 9–12 mas. % Cr ima veliko gostoto dislokacij ter mnogo mejnih površin, kot so meje prvotnih avstenitnih kristalnih zrn, meje kristalnih zrn, meje med martenzitnimi latami in meje podzrn. Glede na kemijsko sestavo so v mikrostrukturi po popuščanju prisotni različni karbidi $M_{23}C_6$ in karbonitridi MX, shema na sliki 13a. Pri izpostavljenosti jekel povišanim tempraturam do 650 °C ter dolgotrajnim obremenitvam pride do mikrostrukturnih sprememb v podzrnih. Zmanjša se odpornost proti lezenju zaradi ogrobitve izločkov (npr. Lavesove faze, $M_{23}C_6$) in izločanja Z - faze, shema na sliki 13b.



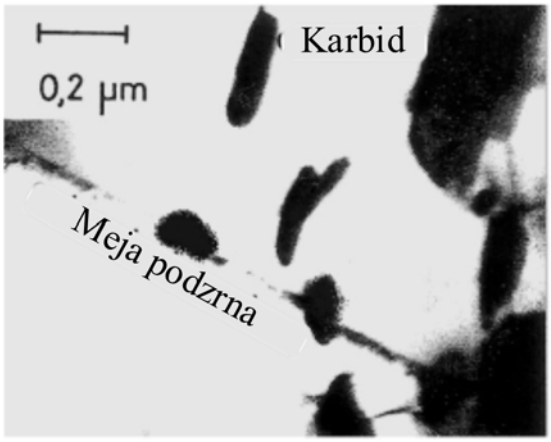
a) b)

Slika 13: Mikrostruktura jekla z 9–12 mas. % *Cr* po popuščanju in po lezenju;
a) popuščeni martenzit; b) lezenje – ogrobitev mej in izločanje [21]

Glavne karakteristike faz, ki nastopajo v jeklih z 9–12 mas. % Cr so zbrane v tabeli 9.
V literaturi je navedeno, da med popuščanjem jekla z 12 mas. % Cr na 720 °C, ki je legirano z molibdenom ter kromom, nastanejo izločki karbida $M_{23}C_6$ (mesto M = krom ter nekaj železa in molibdena) [22]. Izločki so razporejeni na mejah martenzitnih lat ter ovirajo premikanje dislokacij. To vodi do povišanja odpornosti proti lezenju in napetosti tečenja pri optimalni temperaturi uporabe [25, 26]. Med obratovanjem nastajajo tudi karbidi vrste Mo_2C in VC ter do okoli 700 °C tudi Lavesove faze $(FeCr)_2Mo$ [22]. Slika 14 prikazuje karbide v jeklu X20CrMoV12-1 po lezenju na 650 °C, 80 MPa in 12 % raztezku [4].

Tabela 9: Glavne faze v jeklih z 9–12 mas. % kroma [20]

Precipitat	Nastanek med	Prednostno izločanje	Karakterizacija s/z	Glavni prispevek k
$M_{23}C_6$	popuščanje	na mejah prvotnih avstenitnih kristalnih zrn in mejah martenzitnih lat	srednja stopnja rasti med lezenjem	izločevalno utrjanje
Nb(C,N)	strjevanje	na mejah avstenitnih kristalnih zrn	preprečuje rast kristalnih zrn	izločevalno utrjanje
$M_2X(Cr_2N)$	popuščanje pod 700 °C	znotraj podzrn in martenzitnih lat	raztapljanje med lezenjem pri višjih temperaturah	izločevalno utrjanje
sekundarni MX(VN)	popuščanje nad 700 °C, lezenje	znotraj podzrn, martenzitnih lat, in/ali na dislokacijah	večja dimenzijska stabilnost med lezenjem	izločevalno utrjanje
Cr(V,Nb)N Z-faza	dolgotrajno lezenje	$M_{23}C_6$, Nb(C, N)	raztapljanje Nb(C,N), M_2X in VN	zmanjšanje izločevalnega utrjevanja
Lavesova faza $Fe_2(Mo, W)$	dolgotrajno lezenje	na mejah kristalnih zrn in mejah podzrn $M_{23}C_6$	raztapljanje nad 650 °C, hitra ogrobitev pri 600 °C	zmanjšanje utrjevanja v trdni raztopini, zmanjšanje izločevalnega utrjevanja, slaba plastičnost
M_6X	dolgotrajno lezenje (>1,6 mas. % Mo)	na mejah kristalnih zrn in mejah podzrn $M_{23}C_6$	večja hitrost ogrobitve, raztapljanje M_2X, Nb(C, N), zmanjšanje Mo, W v trdni raztopini	zmanjšanje utrjevanja v trdni raztopini, zmanjšanje izločevalnega utrjevanja, slaba plastičnost
AlN plastičnost	popuščanje	na mejah kristalnih zrn in podzrn	večja hitrost ogrobitve, zmanjšanje N v trdni raztopini	slaba plastičnost



Slika 14: Karbidi $M_{23}C_6$ na ali blizu meje podzrna [4]

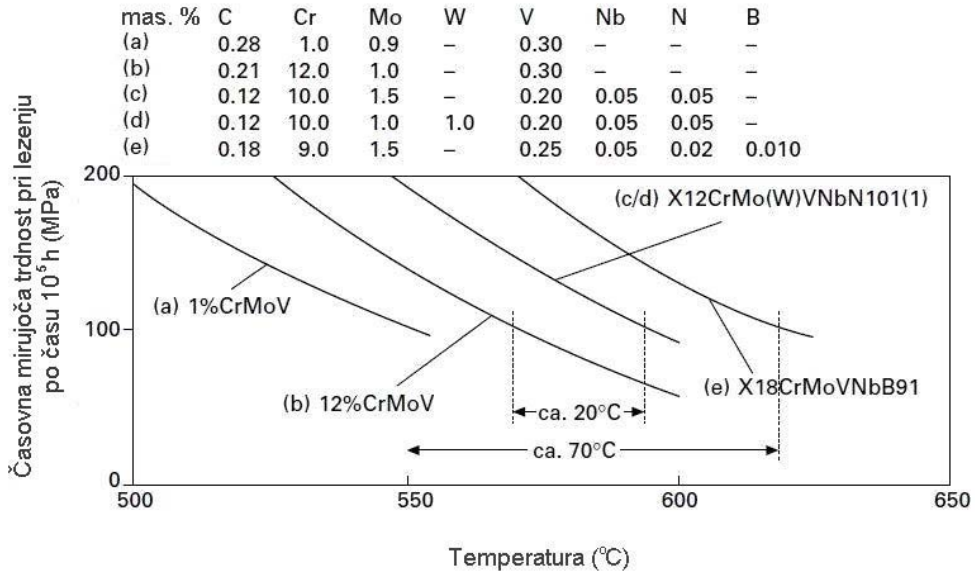
2.5 LEZENJE

Lezenje imenujemo proces, ko pri dolgo časa trajajoči konstantni obremenitvi, ki je nižja od napetosti tečenja materiala, deformacija materiala *(ε)* narašča s časom. Komponente in naprave, ki v termoelektrarnah obratujejo pri pogojih, kjer prihaja do lezenja, se načrtujejo tako, da sprememba dimenzij v času obratovanja npr. 10^5 ur, ne preseže 0,1 %. To pomeni, da je pri pogojih obratovanja največja dovoljena hitrost lezenja 10^{-8} % na uro. Lezenje poleg drugih lastnosti postane pomembno pri temperaturah nad 0,35 T_t in do 0,65 T_t (T_t = temperatura tališča). [3, 22]

Tipične lastnosti, ki karakterizirajo lezenje, so:

- *trajna mirujoča trdnost:* največja napetost, pri kateri zdrži material neskončno dolgo,
- *časovna mirujoča trdnost*: napetost, pri kateri se material pri določeni temperaturi poruši po določenem času,
- *časovna mirujoča meja lezenja*: napetost, pri kateri ostane v materialu na določeni temperaturi in po določenem času preizkušanja določena deformacija.

Diagram na sliki 15 prikazuje časovno mirujočo trdnost po času lezenja 10^5 h v odvisnosti od temperature preizkušanja za nekatera jekla z 9 do 12 mas. % Cr. Jeklo (b) je preiskovano jeklo PT929 [19].



Slika 15: Časovna mirujoča trdnost pri lezenju jekel za rotorje parnih turbin po času 10^5 h [19]

2.5.1 KRIVULJA LEZENJA

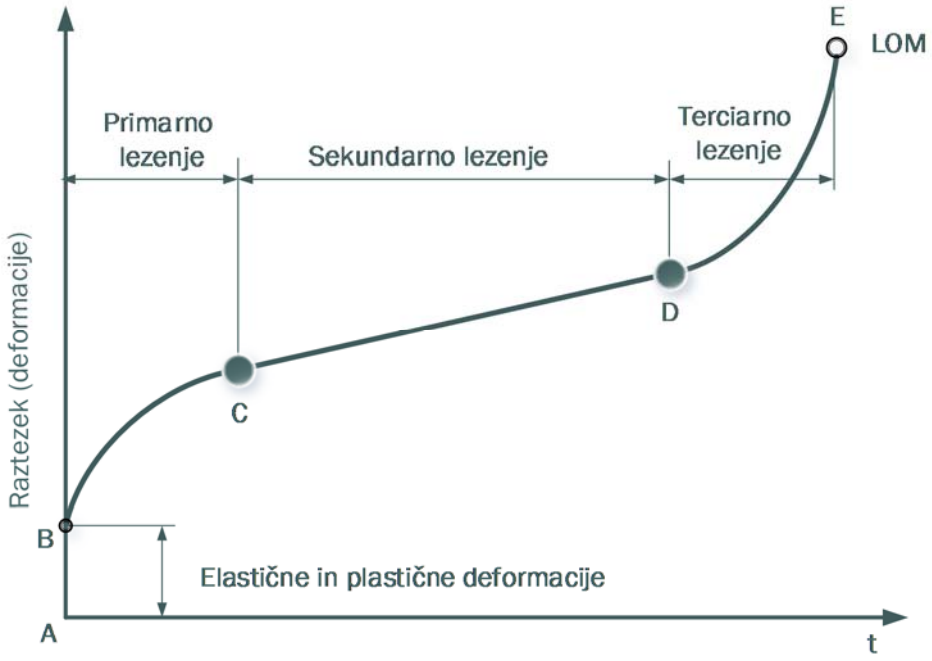
Krivulja lezenja grafično prikazuje odvisnost deformacije od časa pri konstantni temperaturi in konstantni obremenitvi, slika 16. Hitrost stacionarnega lezenja $\dot{\varepsilon}$ izračunamo iz naklona krivulje $d\varepsilon/dt$.

Po začetni deformaciji, nastali z obremenitvijo, lahko krivuljo lezenja po konvencionalnem načinu razdelimo na tri značilna področja:

- *primarno ali prehodno lezenje:* parabolična zveza deformacija – čas (ε - t),
- *sekundarno ali stacionarno lezenje*: ε napreduje skoraj linearno s časom t,
- *terciarno ali pospešeno lezenje*: ε zelo hitro narašča in se praviloma zaključi s porušitvijo.

V fazi *primarnega lezenja* se hitrost lezenja po začetni hitri deformaciji upočasni zaradi različnih defektov, ki ovirajo gibanje dislokacij (deformacijsko utrjevanje). Najpomembnejše na krivulji je področje sekundarnega (*stacionarnega) lezenja*, ki odloča o primernosti materiala za dolgotrajnejšo uporabo pri povišanih temperaturah. Tu v ravnotežju delujejo procesi poprave, ki povečujejo gibanje dislokacij in procesi deformacijskega utrjevanja, zato je hitrost

lezenja konstantna [27]. Hitrost stacionarnega lezenja je določena s plezanjem robnih dislokacij ter je odvisna od temperature in podana z izrazom $\exp(-Q_L/RT)$. Pri tem je Q_L aktivacijska energija lezenja, ki je enaka aktivacijski energiji za samodifuzijo Q_{SD}. Z rastočo deformacijo narašča gostota dislokacij. Za odpornost proti lezenju (zmanjšanju gibljivosti dislokacij) je potrebna velika Q_{SD} (dodatek legirnih elementov) in čim bolj drobno dispergirani izločki [27]. V tretji fazi lezenja (*terciarno lezenje)* se zaradi deformacije zmanjša prerez preizkušanca in zaradi mikrorazpok v jeklu se poveča hitrost lezenja, nakar pride do porušitve. [27]



Slika 16: Krivulja lezenja (konvencionalna delitev)

2.5.2 MEHANIZMI DEFORMACIJE PRI LEZENJU

Mehanizme deformacije, ki so posledica lezenja, lahko razdelimo na več posameznih različnih mehanizmov, kot jih opisuje vir [3]:

DRSENJE IN PLEZANJE DISLOKACIJ: dislokacije se gibljejo vzdolž drsnih ravnin ter premagujejo ovire s termično aktivacijo; ta mehanizem poteka pri večjih napetostih v materialu; razmerje napetost σ in strižni modul G je: $\sigma/G > 10^{-2}$; sidranje dislokacij poveča odpornost proti lezenju, naraščanje temperature pa omogoči njihovo gibljivost ter pospeši lezenje.

DISLOKACIJSKO LEZENJE: gibajoče se dislokacije premagujejo ovire s termično aktivirano difuzijo praznin (plezanjem dislokacij) ali intersticij; ta mehanizem poteka pri $10^{-4} < \sigma/G < 10^{-2}$.

DIFUZIJSKO LEZENJE: nastopi pri visokih temperaturah in majhnih napetostih, ko je $\sigma/G < 10^{-4}$. Gre za tok praznin in intersticij skozi kristalno zrno pod zunanjo napetostjo. Proces lezenja po Nabarru in Herringu je odvisen od napetosti, ki vpliva na difuzijo atomov. Zaradi spremembe napetosti se spremeni kemični potencial atomov na površini kristalnih mej. To povzroči tok praznin iz mej kristalnih zrn, kjer so natezne napetosti, na področja, kjer so tlačne napetosti. Atomi istočasno potujejo v nasprotni smeri, kar privede do raztezanja kristalnih zrn. Nabarro-Herringovo lezenje poteka pri višjih temperaturah skozi kristalno mrežo, pri nižjih temperaturah pa poteka Coblejevo lezenje po kristalnih mejah.

DRSENJE PO KRISTALNIH MEJAH: poteka vzdolž mej med kristalnimi zrni; ne prispeva veliko k sekundarnemu lezenju, je pa pomembno pri nastajanju interkristalnega loma.

Delež opisanih mehanizmov pri lezenju je odvisen od temperature in napetosti, ki ji je material izpostavljen. Običajno je aktivnih več mehanizmov hkrati, in v tem primeru ima največji učinek najhitrejši mehanizem. [3]

3. EKSPERIMENTALNI DEL

V nalogi smo preiskovali lastnosti jekla PT929 po visokotemperaturnem žarjenju v laboratoriju (pri temp. 1130, 1180, 1230 °C in časih 1, 4, 9, 16, 25, 36 ur) ter po poboljšanju valjanega jekla iz predhodno žarjenih industrijskih ingotov (pri 1150, 1180, 1230 °C in po času 20 ur oz. 10 ur). Pri delu smo uporabili naslednje raziskovalne metode:

- termodinamični izračun fazne sestave jekla,
- preiskave z dilatometrom,
- svetlobno mikroskopijo,
- preiskavo prelomnih površin z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM),
- vizualno oceno deleža žilavega preloma na zlomljenih žilavostnih preizkušancih po ASTM A370 in določitev prehodne temperature žilavosti,
- določitev deleža interkristalnega preloma,
- elektronsko mikroanalizo,
- merjenje trdote po Vickersu HV in po Brinellu HBW,
- natezne preizkuse pri sobni ter povišani temperaturi,
- preizkušanje udarne žilavosti KV,
- preizkuse lezenja,
- neporušne preiskave.

3.1 IZDELAVA JEKLA IN PROIZVODNJA INGOTOV

Preiskovano šaržo iz jekla PT929 smo izdelali v Metalu Ravne na 45-tonski UHP (Ultra High Power) elektroobločni peči (EOP). Nadaljnjo obdelavo taline smo izvedli na vakuumski ponovčni peči (VPP), po postopku LF+VD (Ladle Furnace+Vacuum Degassing). Sledilo je klasično litje jekla v kokile formata V20 (ingot z glavo tehta okoli 2 toni; dimenzija cca. kv. 500 mm / kv.400 mm x 1550 mm), s temperaturo litja 1545 °C. Temperaturo litja smo izračunali (danes pri zahtevnejših jeklih merimo temperaturo litja po koncu obdelave na LF peči, tik pred litjem). Poudarek na tem segmentu je poleg tehnologije za zagotavljanje minimalne vsebnosti nečistoč tudi višja čistoča vložka. Ulitih je bilo 24 ingotov. Za preiskave smo uporabili tri ingote, ki so bili uliti v kokile s temperaturo cca. 50 °C, na isti livni plošči z enako oddaljenostjo od livnega lijaka. Po stripanju smo ingote odložili v izolirano paleto in jih odpeljali na žarjenje. Tri ingote smo označili s številkami 1, 2 in 3.

3.1.1 TOPLOTNA OBDELAVA INGOTOV ZA RAZREZ

Ingote smo najprej ohladili v peči do 600 °C, sledilo je žarjenje za razrez v žarilni peči 3 v obratu EPŽ (elektro-pretaljevanje pod žlindro). Plošči za preiskave smo odrezali od glave in noge ingota 1. Po prvem žarjenju na 650 °C smo lahko odrezali samo ploščo od noge ingota, zato smo ingote še enkrat žarili na temp. 760 °C:

- žarjenje I, žarilna peč 3, obrat EPŽ: 600 °C, 4 h → ogrevanje s hitrostjo 50 °C/h na temp. 650 °C → 650 °C, 14 h → ohlajanje 20 °C/h do 300 °C, nato v izklopljeni peči do sobne temperature,
- žarjenje II, komorna peč, žarilnica valjarne: 400 °C, 5 ur →ogrevanje s hitrostjo 70 °C/h na temp. 650 °C→650 °C, 5 h → ogrevanje s hitrostjo 70 °C/h →760 °C, 20 h →ohlajanje v izklopljeni peči maks. 20 °C/h do 400 °C, nato na zraku do sobne temperature.

Pri nogi smo odrezali predviden tehnološki odpad materiala in prečno ploščo debeline okoli 20 mm za raziskave na razdalji cca. 4 % od dna ingota (50 mm), slika 17a in 17b.



a) b)

Slika 17: Uliti ingoti formata V20; a) oznaka ingotov; b) preiskovan ingot 1

Pri glavi ingota 1 smo zaradi težav pri razrezu odrezali več, kot je predpisano (predpisano 11 %, dejansko odrezano 18 %). Lokacija plošče od glave ingota je bila na višini 1145 mm od dna ingota (na cca. 93 % višine ingota brez glave) .

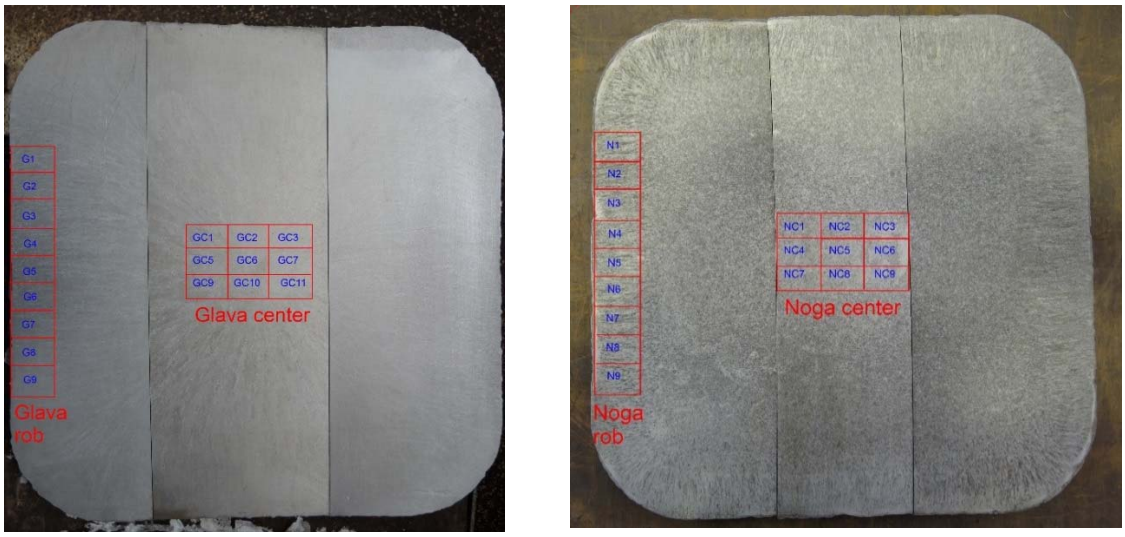
3.2 TERMODINAMIČNI IZRAČUN

Pred žarjenjem smo s pomočjo Thermo-calc programa naredili termodinamični izračun ravnotežnega diagrama za preiskovano šaržo. Določili smo zgornjo temperaturo

visokotemperaturnega žarjenja, pri kateri se v mikrostrukturi naj ne bi pojavljala visokotemperaturna faza δ - ferit.

3.3 VISOKOTEMPERATURNO ŽARJENJE JEKLA

Iz plošč od glave ter noge ingota smo iz centra ter pod površino izrezali vzorce dimenzije 30 mm x 20 mm x 20 mm za visokotemperaturno žarjenje. Uporabili smo rezalnik z abrazivnim vodnim curkom znamke Omax (abrazivno sredstvo kremenov pesek), na Fakulteti za strojništvo v Ljubljani, slika 18.



a) **b)**

Slika 18: Izrez vzorcev za visokotemperaturno žarjenje; a) glava ingota; b) noga ingota

Poskus visokotemperaturnega žarjenja smo izvedli v komorni elektro uporovni peči brez zaščitne atmosere TIP EUP-K 12,5/1800 na NTF Ljubljana. Vzorce smo žarili v kovinskih škatlah iz jekla PK19, ki so pred oksidacijo bili še dodatno zaščiteni z mešanico glinice in ogljikovih briketov. Poskus smo izvajali na treh različnih temperaturah 1230, 1180 in 1130 °C ter pri časih 1, 4, 9, 16, 25 in 36 ur. Po žarjenju smo vzorce ohladili na zraku. V tabeli 10 so podani pogoji žarjenja, posebej smo označili vzorce za nadaljnje preiskave.

Tabela 10: Pogoji visokotemperaturnega žarjenja

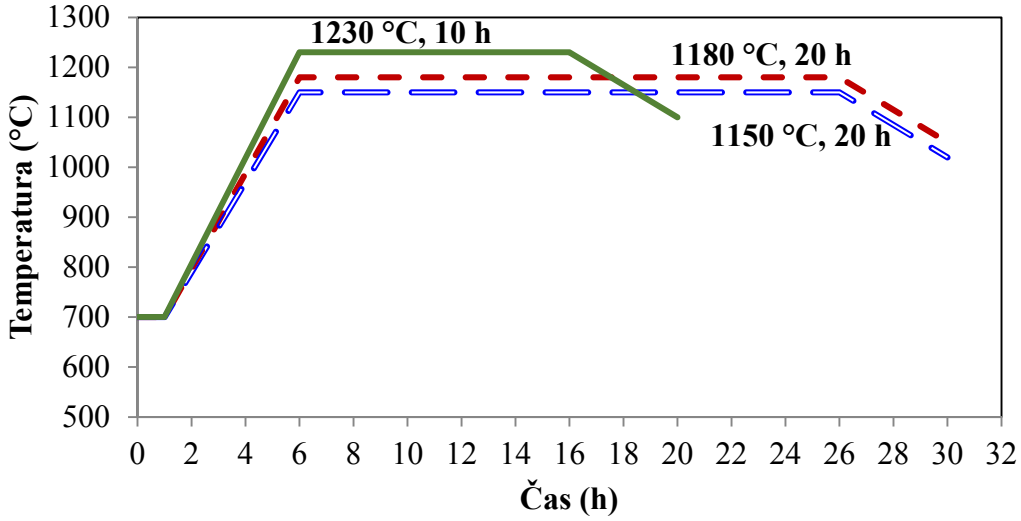
Temp. (°C)	Oznaka vzorca	Čas (h)					
		1	4	9	16	25	36
1230	A - GC, NC, G,N	A1=GC3	A5=GC3	A9=GC2	A13=GC2	A17=GC1	A21=GC5
		A2=NC3	A6=NC3	A10=NC2	A14=NC2	A18=NC1	A22=NC4
		A3=G3	A7=G3	A11=G2	A15=G2	A19=G1	A23=G4
		A4=N3	A8=N3	A12=N2	A16=N2	A20=N1	A24=N4
1180	B - GC, NC, G,N	B1=GC7	B5=GC7	B9=GC6	B13=GC6	B17=GC5	
		B2=NC6	B6=NC6	B10=NC5	B14=NC5	B18=NC4	
		B3=G6	B7=G6	B11=G5	B15=G5	B19=G4	
		B4=N6	B8=N6	B12=N5	B16=N5	B20=N4	
1130	C - GC, NC, G,N	C1=GC11	C5=GC11	C9=GC10	C13=GC10	C17=GC9	
		C2=NC9	C6=NC9	C10=NC8	C14=NC8	C18=NC7	
		C3=G9	C7=G9	C11=G8	C15=G8	C19=G7	
		C4=N9	C8=N9	C12=N8	C16=N8	C20=N7	
	preiskovani vzorci						
GC=glava center, NC=noga center, G=glava rob, N=noga rob							

Po žarjenju smo pripravili metalografske obruse v vzdolžni smeri glede na os ingota.

3.4 OGREVANJE IN VALJANJE INGOTOV

Preizkus visokotemperaturnega žarjenja smo na osnovi laboratorijskih rezultatov izvedli še v industrijskih pogojih. Hladne ingote smo ogrevali v globinski peči ELPIT v valjarni gredic po treh različnih režimih, slika 19:

- ingot 1: 1230 °C, 10 h,
- ingot 2: 1180 °C, 20 h,
- ingot 3: 1150 °C, 20 h.



Slika 19: Shema visokotemperaturnega žarjenja ingotov

Iz ingotov smo na Blumingu izvaljali profile dimenzije 167 mm x 122 mm. Skupni odrez pri nogi posameznega ingota je znašal 3 do 4 % mase izhodnega ingota, pri glavi ingota pa 11 %. Pri ingotu 1 smo pri glavi zaradi zavaljanih robov odrezali dodatno 1,5 m, skupen odrez je znašal 20 %. Začetna in končna temperatura valjanja profilov je podana v tabeli 11.

Tabela 11: Temperaturno območje valjanja

Temp. ogrevanja (° C)	**Začetna temp. valjanja (° C)**	**Končna temp. valjanja (° C)**
1230	1143	1018
1180	1058	985
1150	1091	973

3.5 PREISKAVE Z DILATOMETROM

Kot pripomoček pri izbiri režima toplotne obdelave so nam služile dilatometrske preiskave na dilatometru Linseis, tipa L78 R.I.T.A. Izdelali smo standardne vzorce premera Φ = 4 mm in dolžine l = 10 mm. Vzorce smo segreli s hitrostjo 90 K/min (1,5 K/s) na temperaturo avstenitizacije 1030 °C ter jih po času avstenitizacije 20 minut ohladili z različno hitrostjo. Iz dobljenih krivulj smo skonstruirali CCT diagram. Dilatometrske krivulje za določitev temperature premen smo posneli s hitrostjo segrevanja 2,5 K/min, krivulje za določitev temperature M_s in M_f pa s hitrostjo ohlajanja 400 K/min. Pri preiskavi smo uporabili kvarčna držala vzorcev.

3.6 TOPLOTNA OBDELAVA VALJANIH PROFILOV

Profile smo kalili s temperature na koncu valjanja tako, da smo jih razloženo ohladili do temp. 50 °C na zraku v času 8 do 12 ur. Sledilo je popuščanje v komorni kalilno popuščni liniji na temperaturi 690 °C, 4 h. Natančnost peči ustreza ameriškemu standardu AMS 2750 [28] razred 3, +/- 8 °C. Po popuščanju smo profile poravnali ter rezkali na širino (končna dimenzija 142 mm x 122 mm) ter jih odžarili za odpravo notranjih napetosti na temperaturi 660 °C, 4 h.

Zaradi lažjega prikazovanja vpliva različnega režima visokotemperaturnega žarjenja na lastnosti, smo za vse tri režime izračunali Hollomon-Jaffe parameter H [23] (ki ga sicer uporabljamo pri popuščanju) po enačbi:

$$H = T(C + \log t)/1000 \qquad (10)$$

H = Holloman-Jaffe parameter, tabela 12

T = temperatura v Kelvinih (° C + 273,15),

t = čas v urah, C = konstanta (za jeklo z 0,15 do 0,45 mas. % ogljika, je C = 19,5).

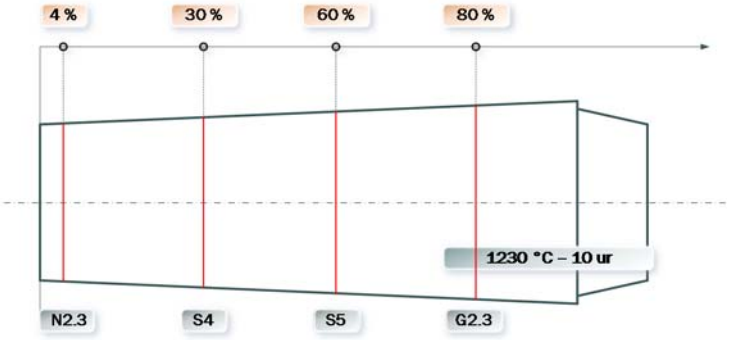
Tabela 12: Hollomon-Jaffe parameter

Parameter	1150 °C, 20 h	1180 °C, 20 h	1230 °C, 10 h
H	29, 59987	30,2239	30,8115

Za preiskovano šaržo iz jekla PT929 smo izračunali še Watanabe J-faktor, s katerim opišemo nagnjenost jekla k popuščni krhkosti. Po enačbi *(9)* je J-faktor =121,6, tveganje za popuščno krhkost je majhno, ker je J < 150.

3.7 ANALIZA MAKRO IN MIKROSTRUKTURE

MAKROSTRUKTURA: makrostrukturo smo najprej pregledali v izhodnem stanju pri glavi ter nogi ingota 1. Poleg tega smo makrostrukturo pregledali tudi po valjanju vseh treh ingotov na Blumingu, in sicer na več lokacijah po celotni višini od noge do glave posameznega ingota. Na sliki 20 je shematski prikaz lokacije prečnih plošč po višini ingota 1. Odrezane prečne jedkalne plošče debeline cca. 20 mm smo pred razrezom popuščali pri temperaturi 700 °C in jih po brušenju vroče jedkali v 50 % raztopini HCl pri 50 °C.



Slika 20: Primer lokacije odvzema plošč po višini ingota 1

Razdalja od dna ingota: 4 % = 50 mm; 30 % = 360 mm; 60 % = 670 mm; 80 % = 990 mm

MIKROSTRUKTURA: mikrostrukturo smo pregledali v izhodnem stanju ingotov, na visokotemperaturno žarjenih laboratorijskih vzorcih in na toplotno obdelanih valjanih profilih. Iz jedkalnih plošč valjanih profilov smo izrezali vzdolžne metalografske obruse po preseku, iz roba (R), ¼ premera (D/4) in v jedru (J). Ocenili smo velikost zrn po ASTM E112 – intercepcijsko dolžino [29], vsebnost nekovinskih vključkov po metodi ASTM E45-A [30] in vsebnost δ - ferita po metodi GOST 11878 [31] na najslabšem mestu.

Na vzorcih, ki so bili visokotemperaturno žarjeni v laboratoriju, smo z optičnim mikroskopom izmerili velikost zrn po ASTM E112 (intercepcijsko dolžino) ter površinski delež pozitivnih mikroizcej na osnovi različnega jedkalnega efekta med pozitivno mikroizcejo in martenzitno

osnovo (programska oprema Analysis Pro, Olympus). Povprečno smo analizirali 10 različnih mest na posameznem vzorcu pri 50–kratni povečavi ter opazovali, kako se spreminja delež pozitivnih mikroizcej s temperaturo in časom visokotemperaturnega žarjenja.

Vzorce za mikroskopske preiskave smo pripravili na stroju Struers (MAPS 2) za avtomatsko pripravo obrusov in jih jedkali z 10 % alkoholnim Adlerjevim jedkalom (raztopina 1 + raztopina 2 + 800 ml alkohola: raztopina 1 = 25 ml destilirane vode, 3 g [$(NH_4)_2CuCl_4$ x $2H_2O$]); raztopina 2 = 50 ml HCl + 10 ml $FeCl_3$).

Analizo mikrostukture smo opravili s pomočjo:

- optičnega mikroskopa Olympus BX60M in z uporabo programske opreme za analizo slike Analysis Pro,
- vrstičnega elektronskega mikroskopa (Scanning Electron Microsope – SEM) JEOL-JSM 5610 z energijsko disperzijskim spektrometrom (EDS) na NTF Ljubljana, pri pospeševalni napetosti 20 kV,
- vrstičnega elektronskega mikroskopa SEM JEOL JSM 6510 z EDS v laboratoriju za SEM-EDS v Metalu Ravne, pri pospeševalni napetosti 15 kV, meritvena linija 1280 μm, čas analize 30 minut, povečavi 100x, čas točkovne mikroanalize 100 sekund.

S SEM-EDS smo naredili linijske, točkovne in površinske analize mikrokemične sestave. Analizirali smo elemente V, Cr, Fe, Ni in Mo.

3.8 KONČNA KONTROLA PROFILOV

Na toplotno obdelanih valjanih profilih smo izmerili trdoto s prenosnim merilnikom MIC20. Izmerili smo dimenzije ter jeklo ultrazvočno pregledali in odrezali vzorce od najmehkejše in najtrše palice, na katerih smo izmerili trodot HBW 5/750 s stabilnim trdomerom Briviskop 3000H.

3.8.1 IZREZ PREIZKUŠANCEV

Iz vzorcev od najmehkejše in najtrše palice smo izdelali vzorce za kontrolo mikrostrukture po preseku profila (R, D/4, J) ter za preiskavo mehanskih lastnosti, priloga 1. Od najtrše palice smo izdelali tudi vzorce za lezenje in neporušno preiskavo z magnetnimi delci.

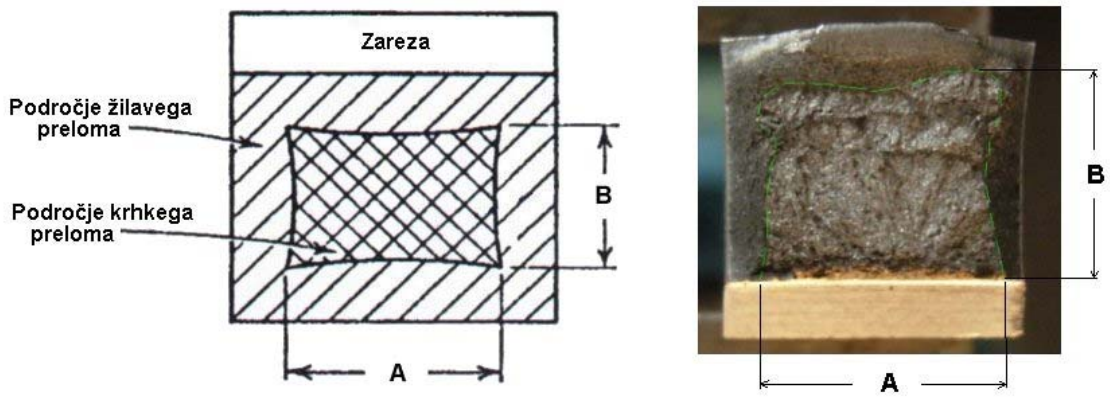
3.9 NATEZNI PREIZKUS PRI SOBNI IN POVIŠANI TEMPERATURI

Natezni preizkus smo opravili na univerzalnem 100 kN hidravličnem stroju Zwick/Roell Z100. Preizkus smo izvedli v skladu s standardom SIST EN ISO 6892-1:2010 pri sobni temperaturi [32] ter v skladu s SIST EN ISO 6892-2:2011 pri povišani temperaturi [33] 450 in 600 °C.

Preizkušance za natezni preizkus premera Φ = 10 mm ter merilne dolžine l_0 = 50 mm smo izdelali po standardu DIN 50125:2009 [34]. Določili smo dogovorno napetost tečenja ($Rp_{0,2}$), natezno trdnost (Rm), raztezek (A) in kontrakcijo (Z). Preizkušance smo izrezali v vzdolžni smeri pod površino in v jedru profila ter v prečni smeri v jedru profila, priloga 1.

3.10 PREIZKUS UDARNE ŽILAVOSTI

Preizkus udarne žilavosti smo izvedli na 450 J Chapyjevem kladivu proizvajalca Galdabini (Italija). Za preizkus smo uporabili žilavostni preizkušanec KV dimenzije 10 mm x 10 mm x 55 mm z 2 mm V-zarezo po standardu SIST EN ISO 148-1:2010 [35]. Merili smo energijo (v J) pri lomu preizkušanca. Preizkušance, ki smo jih izrezali v vzdolžni smeri pod površino in v jedru profila ter v prečni smeri v jedru profila, smo zlomili pri sobni temperaturi. Vzdolžne preizkušance iz jedra profila smo zlomili pri 0, 40, 60, 80 in 100 °C. Smer zareze na žilavostnih preizkušancih je bila obrnjena proti površini. Izrez je podan v prilogi 1.
Na zlomljenih vzdolžnih žilavostnih preizkušancih smo po standardu ASTM A370-14 [36] ocenili področje žilavega in krhkega preloma (slika 21), kar nam je služilo kot kriterij za določitev *prehodne temperature žilavosti (FATT)*, priloga 2.



Opomba: Na prelomni površini ISO-V Charpy vzorca ocenjujemo področje žilavega in krhkega preloma. Izmerjene vrednosti A in B so v mm in zaokrožene na 0,5. Področja prelomov preberemo iz tabele v standardu ASTM A370-14 (glej prilogo).

Slika 21: Ocena področja žilavega in krhkega preloma po ASTM A370-14

Na prelomni površini vzdolžnih žilavostnih preizkušancev, ki smo jih zlomili pri sobni temperaturi, smo v SEM ocenili delež interkristalnega preloma. Na vsakem vzorcu smo slikali

tri prelomna področja pri 200x ali 500x povečavi. Iz slik smo ocenili delež interkristalnega preloma. Skupni rezultat za interkristalni prelom je aritmetična sredina treh meritev.

3.11 PREIZKUS LEZENJA

Preizkuse lezenja smo izvedli v skladu standardom SIST EN ISO 204:2011 [37] pri naslednjih pogojih: temperatura preizkušanja 600 °C, napetost preizkušanja 180 MPa. Material naj bi po kupčevem predpisu zdržal brez porušitve minimalno 200 ur. Preizkušance (slika 22) smo izdelali iz toplotno obdelane palice z najvišjo trdoto iz vseh treh industrijskih ingotov. Material za izdelavo preizkušancev smo odvzeli iz dela, ki je ustrezal glavi ingota.

Preizkuse lezenja smo izvedli tako v Metalu Ravne kot na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije (IMT) v Ljubljani. V Metalu Ravne uporabljamo napravo proizvajalca Amsler & Co. (Švica), z načinom merjenja deformacije – pomika na mehanski urici na 0,01 mm natančno. Preizkušanci so imeli začetni premer $\Phi = 10$ mm in merilno dolžino $l_0 = 50$ mm. Preizkuse na IMT Ljubljana smo izvedli na napravi s kontinuiranim elektronskim beleženjem deformacije in hitrosti lezenja. Preizkušanci so imeli začetni premer 6 mm in merilno dolžino $l_0 = 30$ mm.

Po vpetju preizkušanca v napravo za preizkus lezenja smo vzorec obremenili z majhno predobremenitvijo, ki mora biti v skladu s standardom manjša od 10 % preizkusne obremenitve. Po poravnavi vzorca smo prižgali peč in počasi segrevali vzorec na preizkusno temperaturo. Ko je bila dosežena preizkusna temperatura, smo počakali še 30 minut, da se je vzorec popolnoma pregrel, nakar smo ga obremenili z glavno obremenitvijo in začeli s preizkusom.



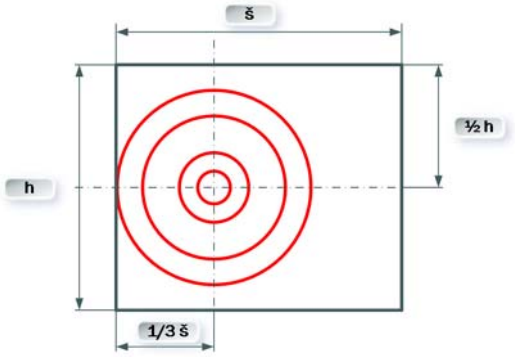
Slika 22: Vzorec za preizkus lezenja v Metalu Ravne

3.12 NEPORUŠNE PREISKAVE

Notranjost toplotno obdelanih valjanih profilov smo po peskanju ultrazvočno prekontrolirali po kupčevem predpisu SEP 1923 [38] na eni širši in dveh ožjih ploskvah valjanca. Kupčev kriterij

sprejemljivosti je za posamezne indikacije max. 2 mm, indikacije z raztezanjem so lahko velike 1 mm, z merljivo dolžino 10 mm.

Izvedli smo tudi kontrolo površine toplotno obdelanih profilov z magnetnimi delci po standardu AMS 2301 [39] na posebej izdelanem stopničastem vzorcu od vsakega ingota, slika 23. Izdelali smo vzorec dolžine cca. 130 mm s 4 stopnicami z dolžinami 25 mm in premerom fi 17,5, fi 35 mm, fi 70 ter fi 94 mm. Center vzorca je bil na 1/3 širine in ½ višine profila. Uporabili smo naslednje parametre preiskave: osvetljenost 18 lx, intenziteta UV-A svetlobe 12 W/cm^2, jakost magnetnega polja 7,5 do 8,3 kA/m, naprava za magnetenje Tiede Universal 50 AUT.



Slika 23: Stopničasti vzorec za preiskavo z magnetnimi delci

4. REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 KEMIČNA SESTAVA JEKLA

Za preiskave smo uporabilo talino s kemično sestavo v mas. %, ki je podana v tabeli 13. Kemična sestava jekla ustreza standardom za jeklo X22CrMoV12-1 (PT929).

Tabela 13: Kemična sestava preiskovanega jekla PT929 v mas. %

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Al	Sn
0,22	0,22	0,54	0,011	0,002	11,25	0,55	0,84	0,27	0,05	0,014	0,005

4.2 TRDOTA ŽARJENIH INGOTOV

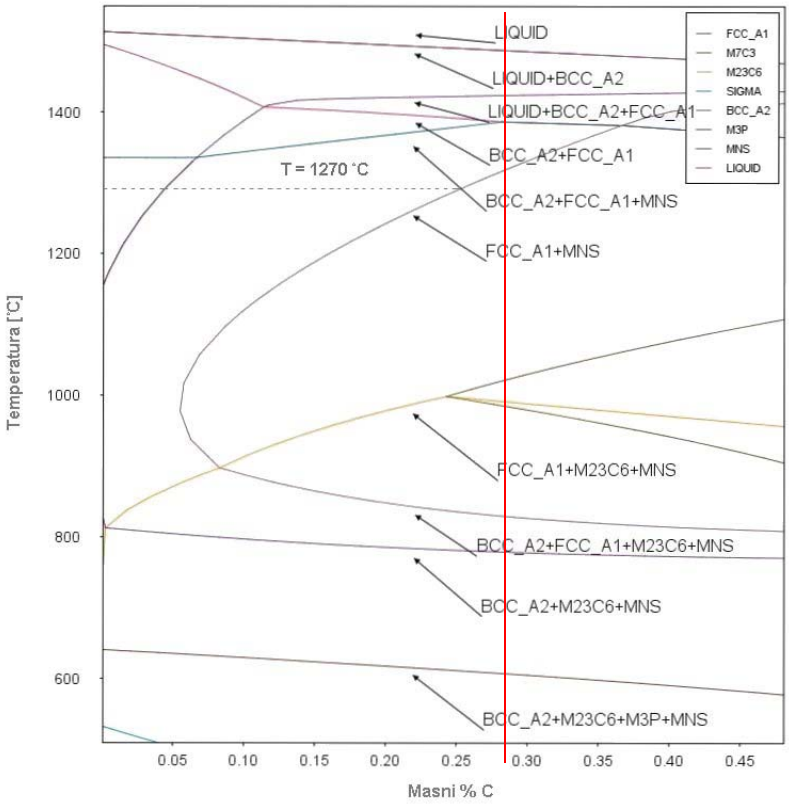
Na ingotih smo po prvem žarjenju na temperaturi 650 °C izmerili trdoto okoli 300 HBW pri nogi, 360 HBW v sredini ter 380 HBW pri glavi ingota. Zaradi previsoke trdote pri glavi ingota, smo ingote ponovno žarili na temp. 760 °C in dosegli bolj enakomerno trdoto po višini ingotov od 190 do 200 HBW, tabela 14.

Tabela 14: Trdota žarjenih ingotov (prenosni merilec trdote Equotip)

Ingot	Noga(N), žarj I	N, žarj.II	Sredina(S), žarj. I	S, žarj.II	Glava(G), žarj. I	G, žarj. II
1	318	202	366	195	353	201
2	308	185	370	181	394	198
3	264	187	358	185	388	202

4.3 TERMODINAMIČNI IZRAČUN

Na sliki 24 je prikazan izračun ravnotežne fazne sestave jekla s Thermo-calc programom. S slike je razvidno, da je δ - ferit stabilen nad temperaturo 1270 °C. Da bi se izognili dvofaznemu temperaturnemu področju γ + δ med visokotemperaturnim žarjenjem, smo za maksimalno temperaturo visokotemperaturnega žarjenja izbrali cca. 30 do 50 °C nižjo temperaturo.



Slika 24: Termodinamični ravnotežni diagram za preiskovano talino jekla PT929

S pomočjo izkustvene enačbe, ki jo uporabljamo v Metalu Ravne, smo določili temperaturo likvidusa 1502 °C (enačba 1). Dobljena temperatura se ujema s termodinamičnim izračunom.

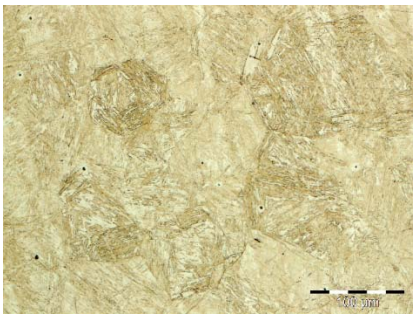
4.4 PREISKAVE Z DILATOMETROM

Z dilatometrom smo določili naslednje temperature premen: Ac_1 = 809 °C, Ac_3 = 872 °C, M_s = 275 °C in M_f = 90 °C. Temperaturni koeficient dolžinskega raztezka je podan v tabeli 15. Na osnovi dobljenih dilatometrskih krivulj smo izrisali CCT diagram, slika 27.

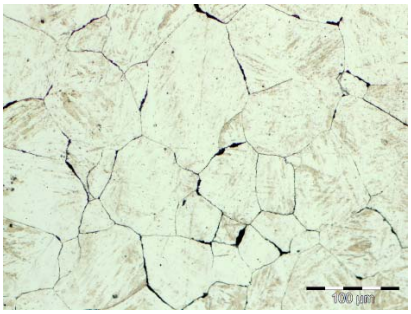
Tabela 15: Temperaturni koeficient dolžinskega raztezka (10^{-6} K^{-1})

20-100 °C	**20-200 °C**	**20-300 °C**	**20-400 °C**	**20-500 °C**	**20-600 °C**
10,1	10,8	11,0	11,2	11,4	11,6

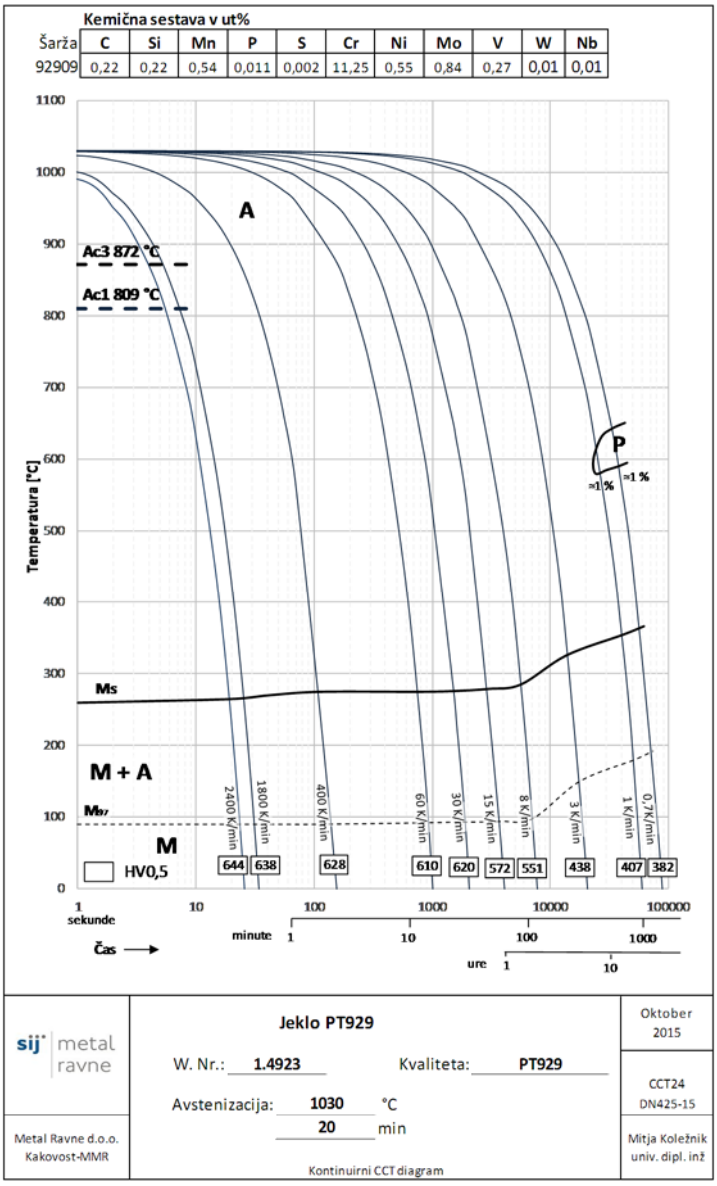
Jeklo je kaljivo na zraku. Vzorci, ki smo jih s temperature avstenitizacije ohladili s hitrostjo več kot 1 K/min, so imeli v mikrostrukturi samo martenzit, slika 25. Iz CCT diagrama je razvidno, da se perlit začne pojavljati v mikrostrukturi vzorcev, ki so bili ohlajani s temperature avstenitizacije s hitrostjo približno 1 K/min, kar smo potrdili tudi z metalografsko preiskavo vzorcev, slika 26.



Slika 25: Mikrostruktura po kaljenju s hitrostjo 400 K/min, martenzit



Slika 26: Začetki perlita v mikrostrukturi pri hitrosti ohlajanja cca 1 K/min



Slika 27: CCT diagram preiskovanega jekla PT929

4.5 MAKROSTRUKTURA

4.5.1 MAKROSTRUKTURA INGOTA

Slika 28 in 29 prikazuje makrostrukturo noge in glave ingota 1.



Slika 28: Makrostruktura noge ingota (N)



Slika 29: Makrostruktura glave ingota (G)

Ploščo na sliki 28 smo odrezali na razdalji cca. 4 % višine ingota (50 mm od dna), in sicer takoj po prvem žarjenju na temperaturi 650 °C. Področje transkristalov sega do globine med 43 in 52 mm, ostalo je področje grobih kristalov.

Po žarjenju na temp. 650 °C plošče v področju glave ni bilo možno odrezati, zato smo ponovili žarjenje pri temp. 760 °C. Poleg tega je bila v območju glave ingota ugotovljena napaka pri valjanju, kar je imelo za posledico dodaten odrez in s tem večji tehnološki odpadek (skupno cca. 18 do 20 %), kot smo ga planirali. Ploščo od glave ingota smo odrezali na višini 1145 mm od dna ingota. V sredini pregledane plošče je vidna groba enakoosna središčna cona, brez lunkerja in poroznosti.

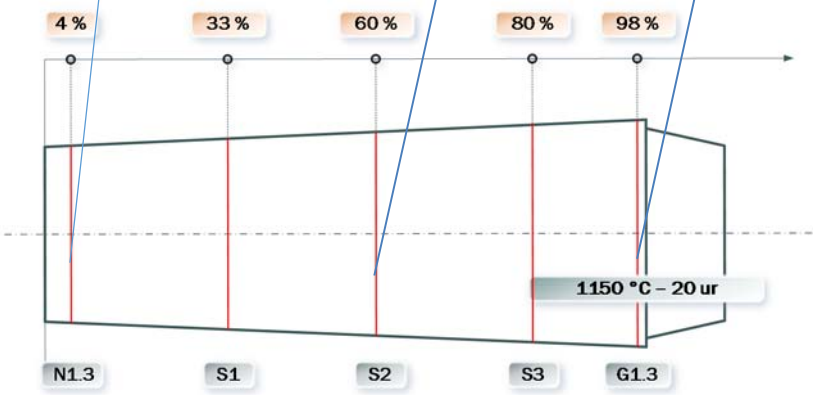
4.5.2 MAKROSTRUKTURA VALJANIH PROFILOV

V makrostrukturi valjanih profilov, izdelanih iz različno homogeniziranih ingotov, nismo opazili bistvenih razlik ali makrostrukturnih napak. Slika 30 prikazuje makrostrukturo profilov iz ingota 3, ki je bil homogeniziran na temperaturi 1150 °C.



N1.3 S2 G1.3

a)



b)

Slika 30: Makrostruktura valjanih profilov; a) makrojedkalne plošče; b) shema odvzema vz.

Razdalja od dna ingota: 4 % = 50 mm; 33 % = 360 mm; 60 % = 670 mm; 98 % = 1210 mm

Iz ingotov dimenzije kv. 500 mm pri glavi ter kv.400 mm pri nogi ingota smo zvaljali profile dimenzije 167 mm x122 mm, *s stopnjo predelave 11,3-krat pri glavi ter 7,9-krat pri nogi ingota.*

4.6 MIKROSTRUKTURA

4.6.1 IZHODNO STANJE

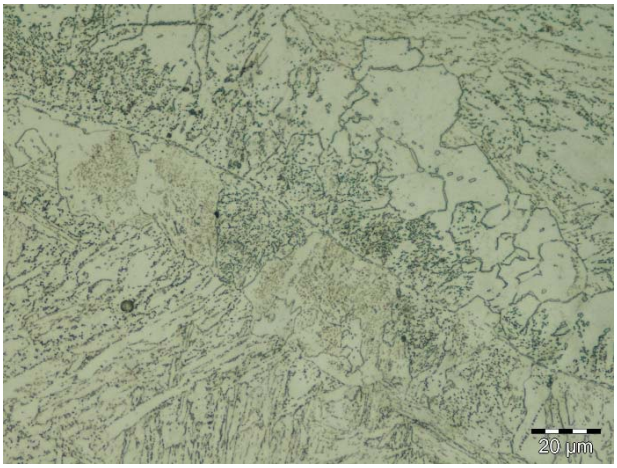
Na sliki 31 in 32 je prikazana mikrostruktura vzorcev iz plošč odrezanih od glave in noge ingota 1 v izhodnem stanju. Mikrostruktura vzorcev iz G in N ingota je različna.

Vzorec – plošča iz noge ingota je bila odrezana po žarjenju na 650 °C. Osnovna mikrostruktura je iz martenzita in lamelarnega perlita na mejah kristalnih zrn martenzita.

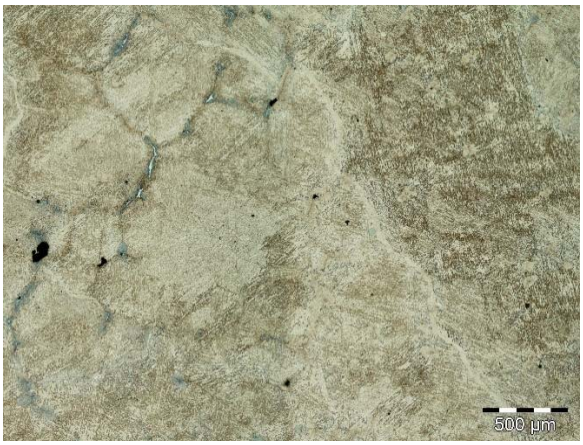
Vzorec – plošča iz glave ingota pa je bila odrezana po žarjenju pri temperaturi 650 °C + 760 °C. Razlog za to je, da je bila trdota pri glavi po žarjenju pri 650 °C previsoka in nam plošče ni uspelo odrezati, zato smo ponovili žarjenje pri višji temperaturi in nato odrezali ploščo. Osnovna mikrostruktura je zrnati perlit.



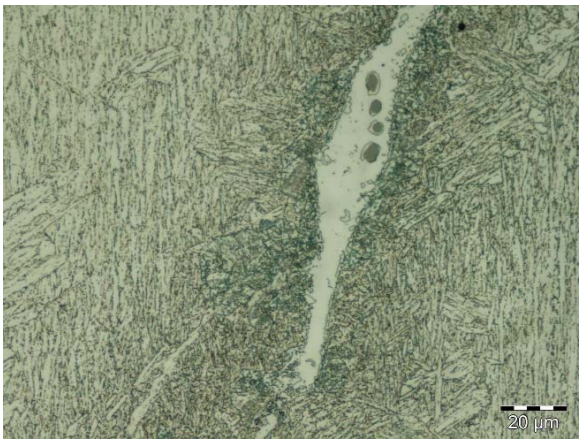
a) Glava rob: Globulitna cona na površini je večinoma odpadla, na posameznih mestih je debela do 0,3 mm. Sledi cona transkristalov.



b) Glava rob: Mikrostruktura na mejah zrn, kjer je bil pred žarjenjem perlit. Meje so obložene s karbidi.

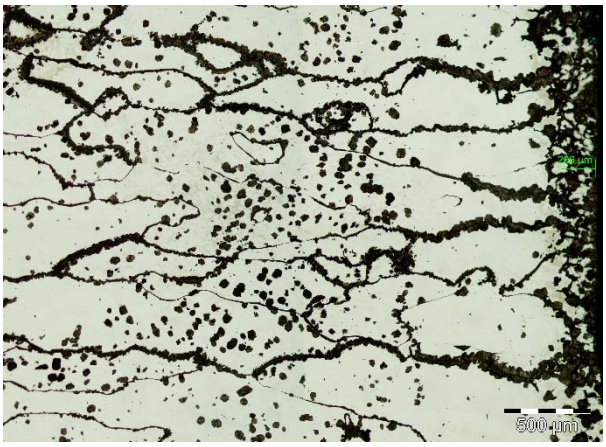


c) Globulitna zrna v sredini ingota.

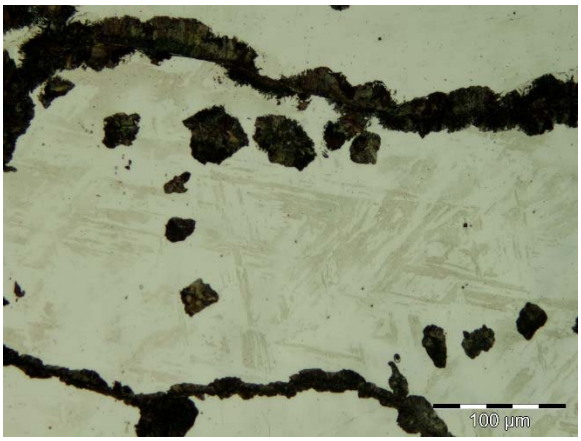


d) δ - ferit in karbidi v izcejah na stičišču kristalnih zrn v litem jeklu.

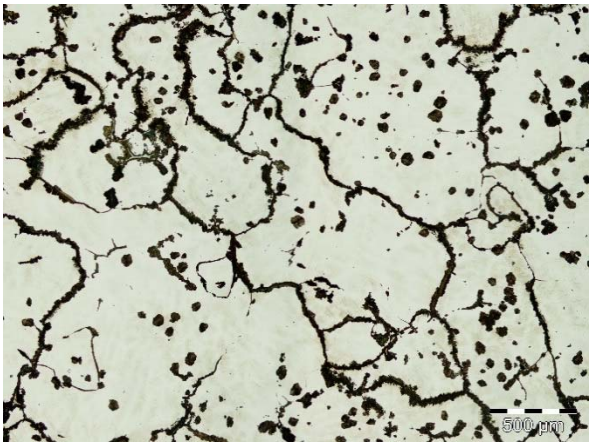
Slika 31: Mikrostruktura glave ingota 1, lito + žarjeno 650 °C + žarjeno 760 °C;
a) in b) Glava rob, c) in d) Glava jedro.



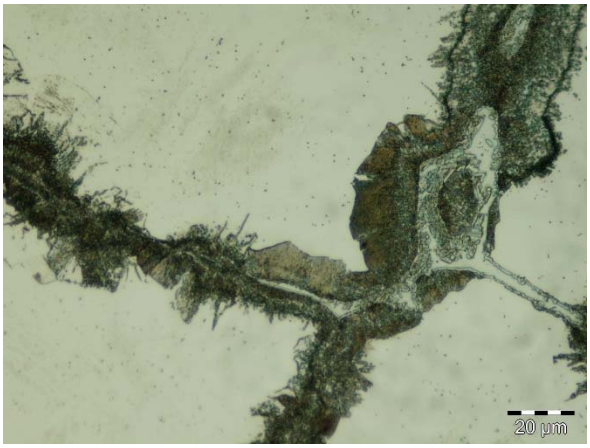
a) Noga rob: Globulitna zrna do globine 0,3 mm, naprej so transkristalna zrna.



b) Noga rob: Mikrostruktura je iz martenzita in lamelarnega perlita na mejah kristalnih zrn martenzita in v otočkih znotraj kristalnih zrn martenzita v litem jeklu.



c) Globulitna zrna v sredini ingota.



d) Karbidi na mejah kristalnih zrn in ob δ - feritu v litem jeklu.

Slika 32: Mikrostruktura noge ingota 1; lito + žarjeno 650 °C

a) in b) Noga rob, c) in d) Noga jedro

Na robu je v glavi ter v nogi ingota do globine 0,3 mm cona globulitnih kristalov, ki ji sledi cona transkristalov. V sredini glave ingota je globulitna cona s povečano količino karbidov v centru izcej. Na mestih, kjer se je ogljik vezal v karbide, je nastal δ - ferit. V nogi ingota je mikrostruktura iz martenzita in karbidov na mejah kristalnih zrn martenzita in ob δ - feritu. Po mejah je nastal perlit.

4.6.2 VISOKOTEMPERATURNO ŽARJENO JEKLO

Mikrostruktura vzorcev po visokotemperaturnem žarjenju je sestavljena iz martenzita.

Na visokotemperaturno žarjenih vzorcih smo opazovali spremembo mikrostrukture s temperaturo in časom visokotemperaturnega žarjenja z optičnim mikroskopom. V vseh vzorcih so prisotne kristalne izceje. Pri delu smo se osredotočili na vzorce v centru glave ingota, kjer lahko pričakujemo največje izcejanje. Izmerili smo površinski delež pozitivnih mikroizcej na osnovi jedkalnega efekta in naredili statistično analizo dobljenih rezultatov za posamezen vzorec. Izračunali smo aritmetično sredino meritev in standardno deviacijo (s = sigma σ) po enačbi 11 [40]:

$$s = \sqrt{\frac{(X_1-\bar{X})^2+(X_2-\bar{X})^2+\cdots+(X_n-\bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(X_2-\bar{X})^2}{n-1}} \qquad (11)$$

X_i – posamezna meritev, $\bar{X}$ – povprečna vrednost

Statistični podatki so zbrani v prilogi 3.

Po laboratorijskem poskusu žarjenja smo izmerili tudi velikost zrn. Pri določanju intercepcijske dolžine smo pod optičnim mikroskopom prešteli število zrn, ki jih je presekala premica dolžine 1420 μm pri 50x povečavi. Na enem vzorcu smo prešteli minimalno 50 zrn ter izračunali intercepcijsko dolžino:

Intercepcijska dolžina (μm) = vsota dolžin premic (μm) / vsota preštetih zrn (12)

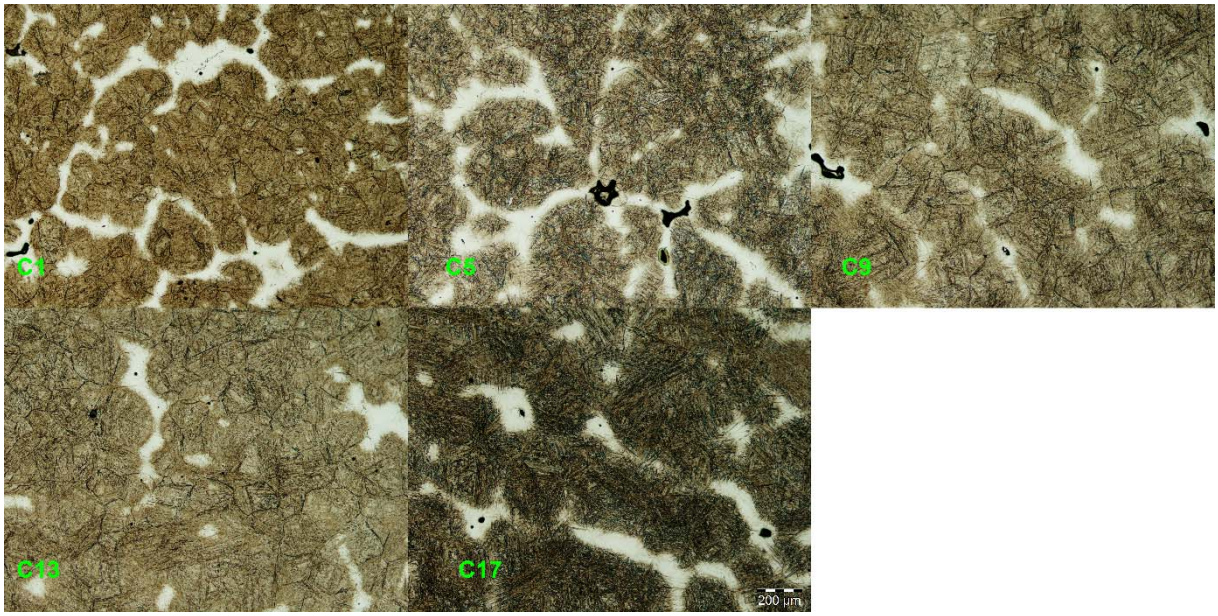
S slike 33 in iz diagrama na sliki 34 je razvidno, da se pri temp. 1130 °C delež pozitivnih izcej z daljšim časom ne spremeni bistveno, saj tudi po 25 h ni bistvenih sprememb. S tega stališča je temperatura 1130 °C prenizka za difuzijsko žarjenje.

Pri temperaturi žarjenja 1180 °C in 1230 °C (slika 35, 36, 37 in 38) smo zasledili podoben trend postopnega manjšanja deleža izcej z naraščajočim časom, še posebej pri časih nad 25 ur.

Ker se mikrostruktura – velikost prvotnih avstenitnih zrn in martenzitnih lat spreminja, prihaja do večjih razlik v jedkalnem efektu. Zato ni mogoče zagotoviti, da bi se vsi vzorci enako zjedkali, od tod tudi možnost večjih odstopanj oz. napak pri sami analizi, ki se kaže v obliki anomalij na krivulji. Poleg tega smo imeli za vsako temperaturo in čas svoj vzorec, izhodno stanje pri analizi, zato ni povsod enako. Pri delu smo opazili, da je začetno lito jeklo lokalno zelo nehomogeno in bolj neenakomerno, kot smo pričakovali.

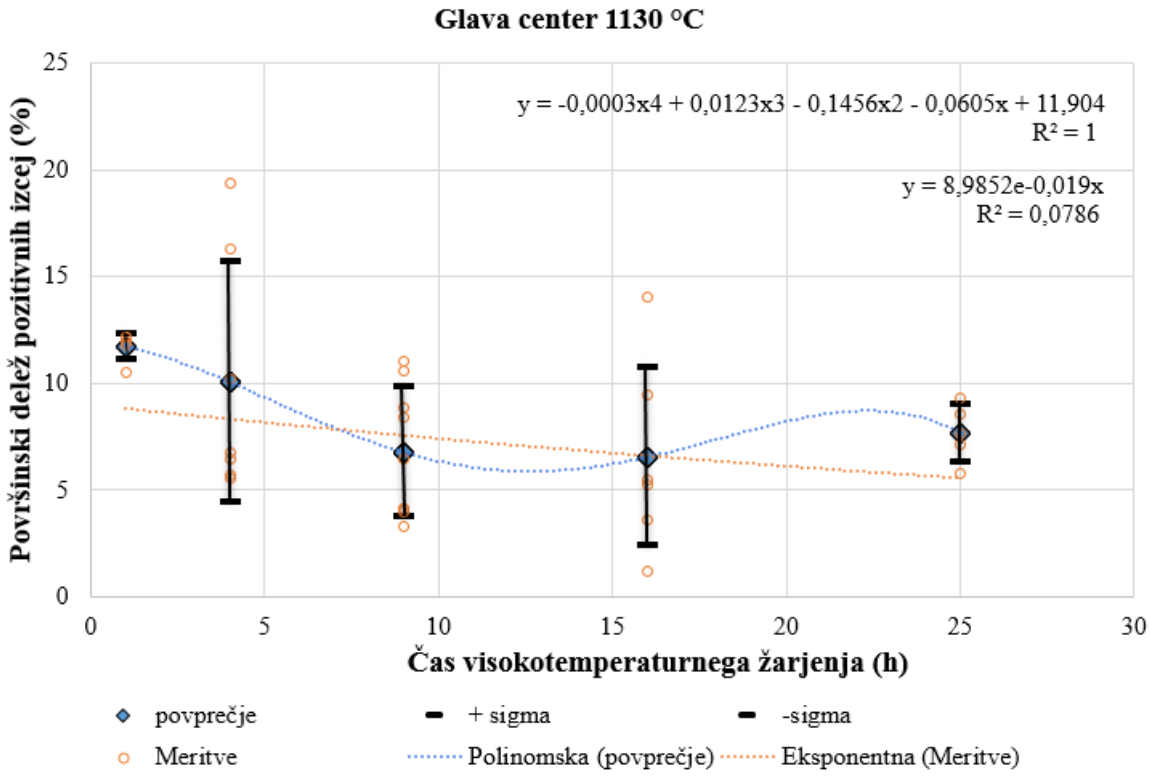
Zasledovali smo tudi spremembno velikosti kristalnih zrn, slika 39. Pri višji temperaturi 1230°C začnejo kristalna zrna zelo naraščati pri času nad 10 urami žarjenja.

TEMPERATURA 1130 °C, glava center:



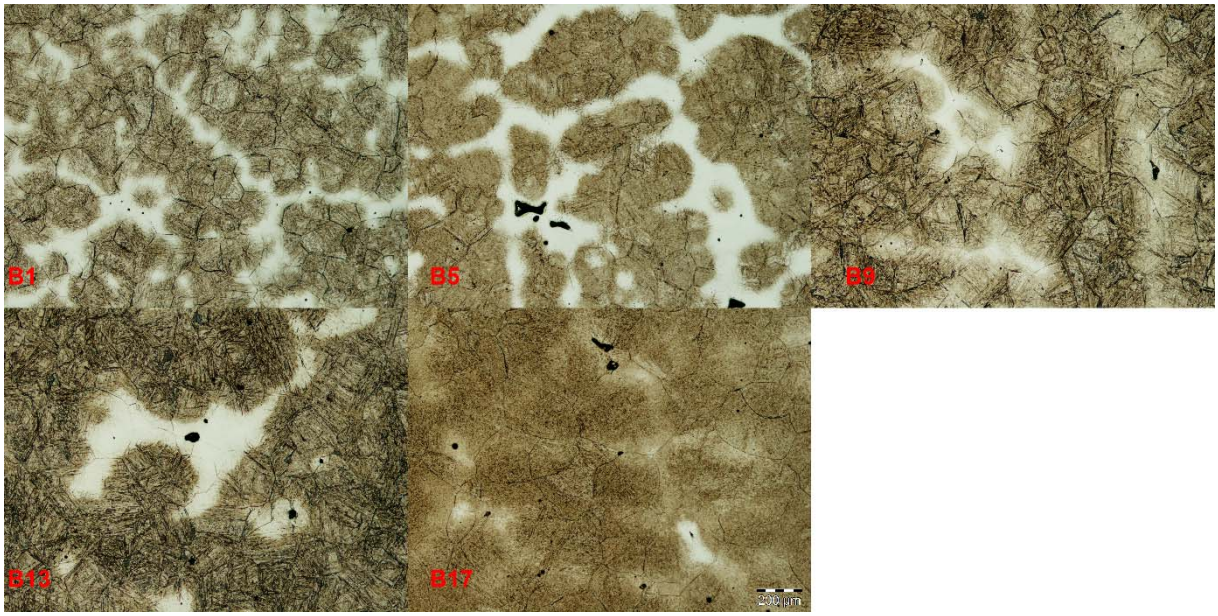
Slika 33: Mikrostruktura jekla žarjenega na temp. 1130 °C, glava ingota

C1 = 1 h, C5 = 4 h, C9 = 9 h, C13 = 16 h, C17 = 25 h.



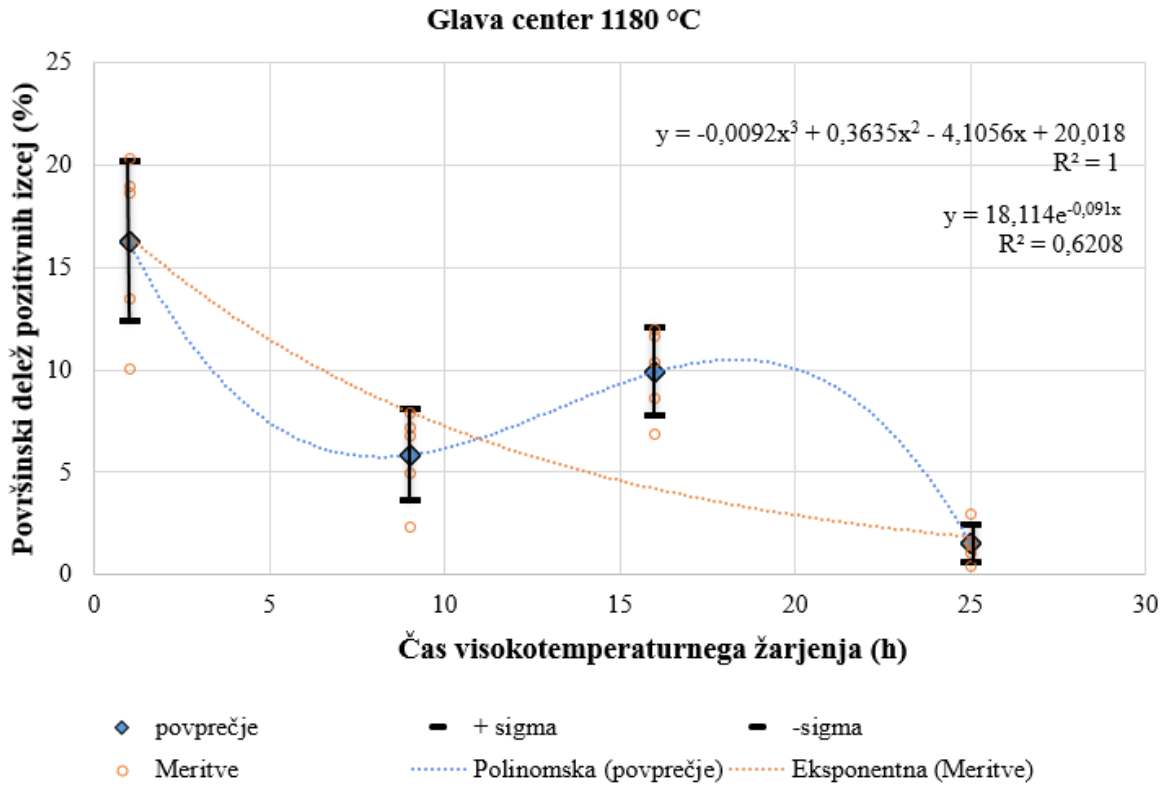
Slika 34: Sprememba deleža pozitivnih izcej po žarjenju na 1130 °C, glava center

TEMPERATURA 1180 °C, glava center:



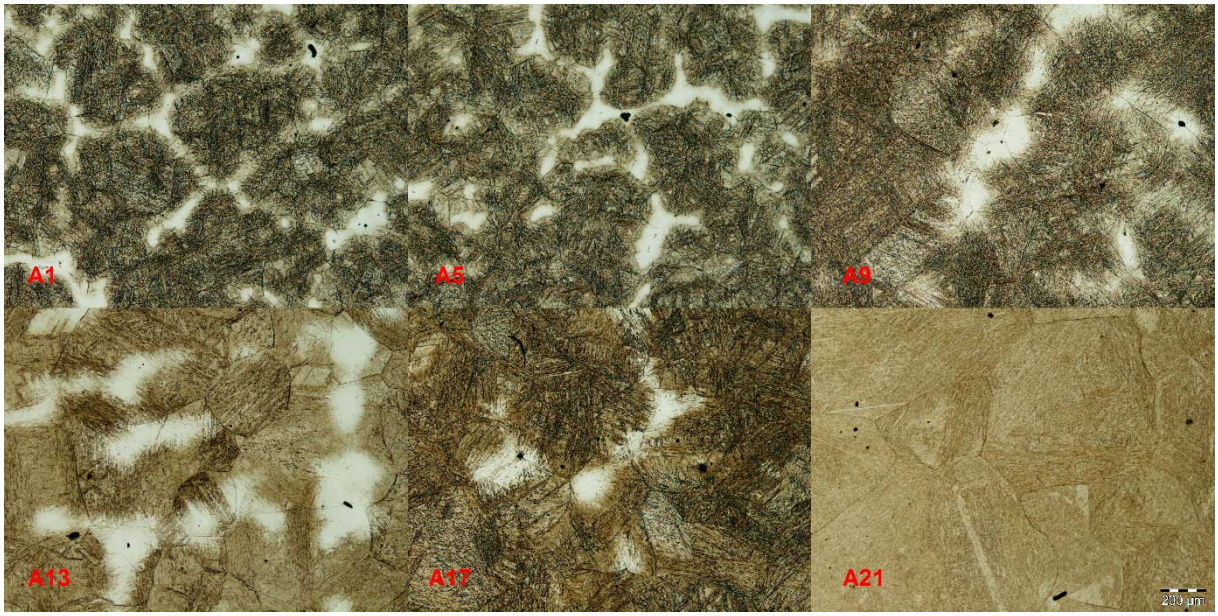
Slika 35: Mikrostruktura jekla žarjenega na temp. 1180 °C, glava ingota

B1 = 1 h, B5 = 4 h, B9 = 9 h, B13 = 16 h, B17 = 25 h



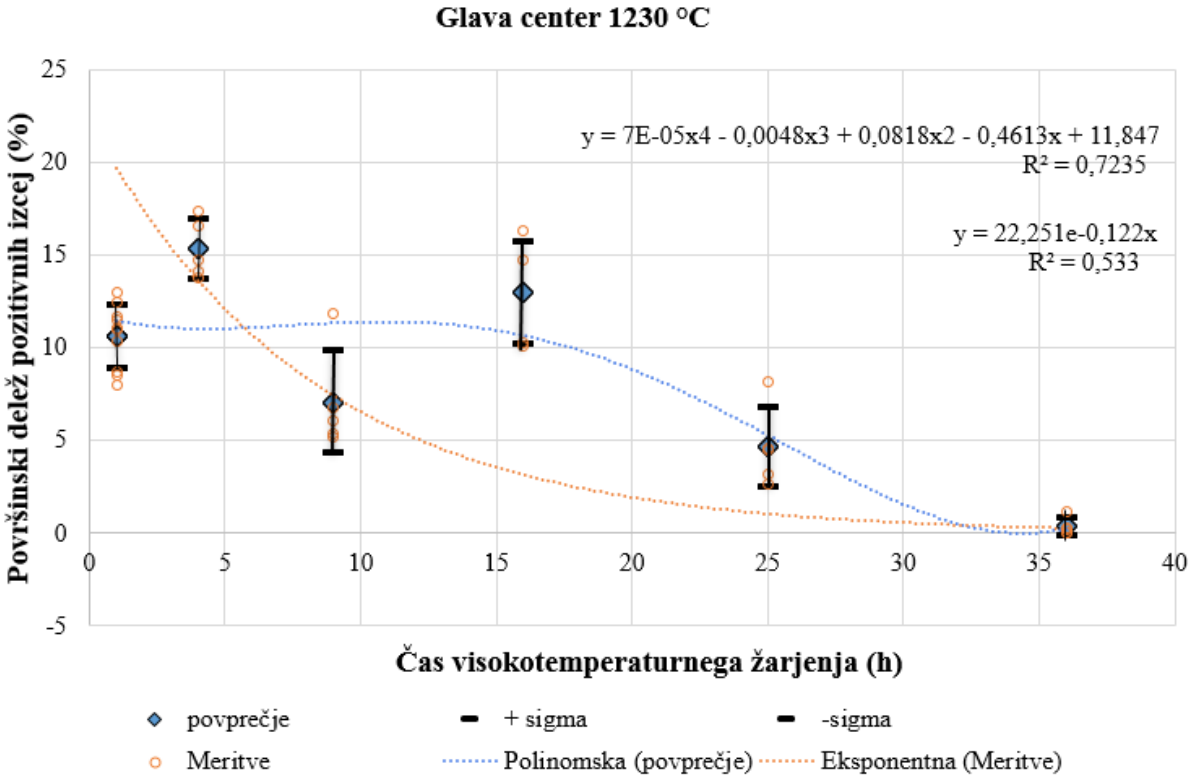
Slika 36: Sprememba deleža pozitivnih izcej po žarjenju na 1180 °C, glava center

TEMPERATURA 1230 °C, glava center:

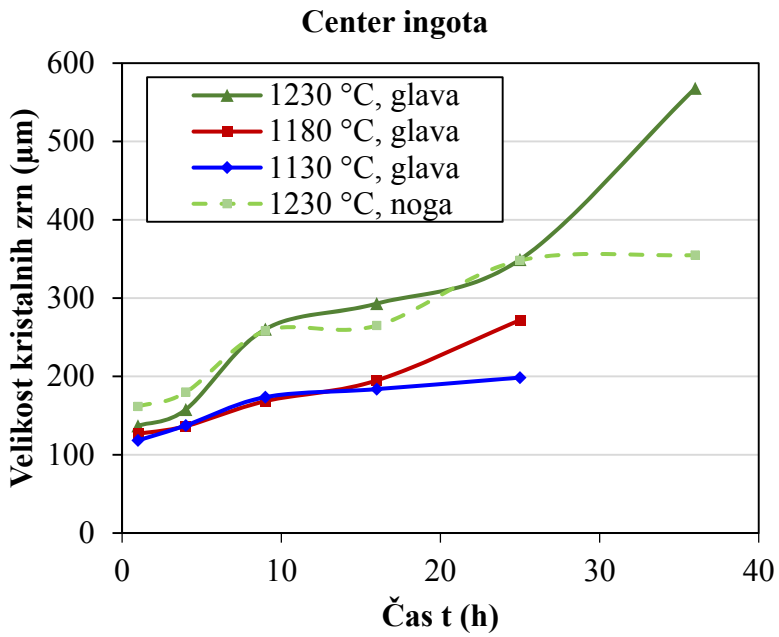


Slika 37: Mikrostruktura jekla žarjenega na temp. 1230 °C, glava center

A1 = 1 h, A5 = 4 h, A9 = 9 h, A13 = 16 h, A17 = 25 h, A21 = 36 h



Slika 38: Sprememba deleža pozitivnih izcej po žarjenju na 1230 °C, glava center



Slika 39: Velikost kristalnih zrn po visokotemperaturnem žarjenju jekla

4.6.3 VALJANI PROFILI

V mikrostrukturi preoblikovanega jekla ni videti več izrazitih mikroizcej, prisotna je samo še rahla trakavost. V mikrostrukturi toplotno obdelanih valjanih profilov je enakomeren popuščen martenzit brez izločenih karbidov v trakovih. Na posameznih mestih se v jeklu pojavi zelo malo δ - ferita.

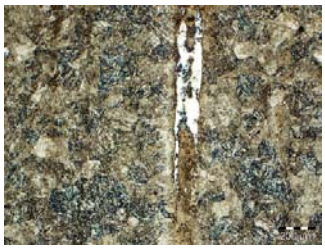
Na valjanih poboljšanih in napetostno žarjenih profilih smo prekontrolirali čistost jekla, vsebnost δ - ferita po GOST11878 ter velikost kristalnih zrn (intercepcijska dolžina pri 100x povečavi, dolžina premice 710 µm). Nekovinske vključke smo ocenili po metodi ASTM E45 – A. V jedru profila smo našli tanke nekovinske vključke Bt in Dt za maks. oceno 1,5 ter debele nekovinske vključke Dd za oceno 1 (B – aluminatni nekovinski vključki, D – globulitni nekovinski vključki). V tabeli 16 je podana ocena vsebnosti δ - ferita. Ocena mikrovključkov in δ - ferita na najslabšem mestu je v predpisanih mejah za jeklo PT929, ena ocena za delta ferit od skupno dvanajstih pri temp. 1230 °C odstopa od povprečja. Na sliki 40 so prikazani posnetki δ - ferita na najslabšem mestu.

Tabela 16: Ocena vsebnosti δ - ferita po GOST 11878

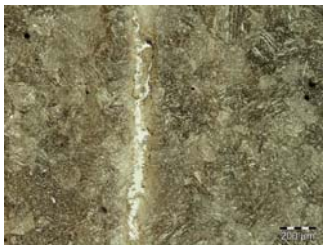
Vzorec	Skupno število vzorcev	Oc. 0 (0 %)	Oc. 0,5 (1-2 %)	0c. 1 (2,5-3,5 %)	Oc.1,5 (4-5 %)
1150 °C, 20 h	15	12		2	1
1180 °C, 20 h	12	10	1		1
1230 °C, 10 h	12	7	2	1	1 1 odstopanje



1150 °C, 20 h, jedro trak δ - ferita za oc. 0,5 po GOST 11878



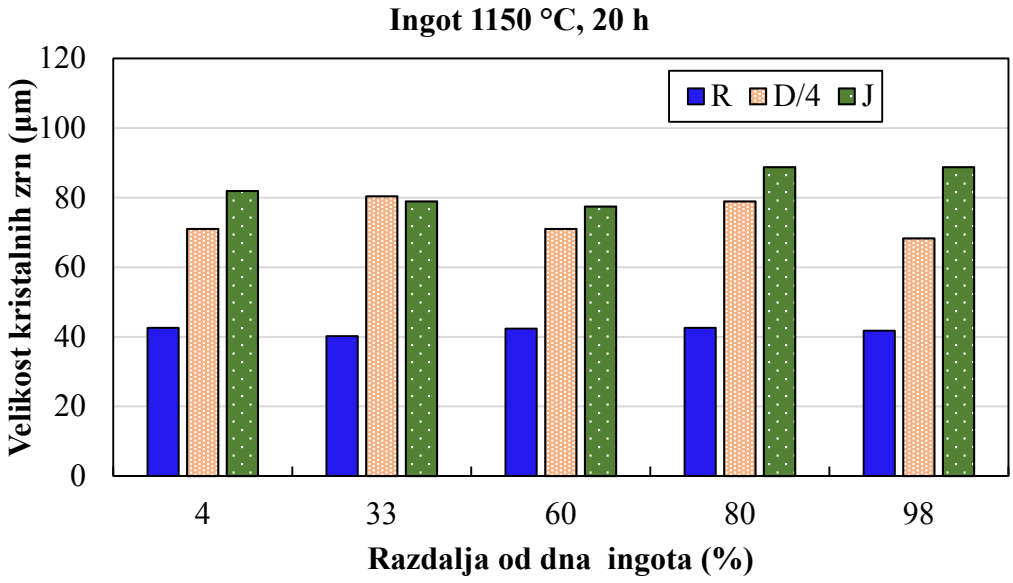
1180 °C, 20 h, jedro trak δ - ferita za oc. 1,5 po GOST 11878



1230 °C, 10 h, jedro trak δ - ferita za oc. 1,5 po GOST 11878

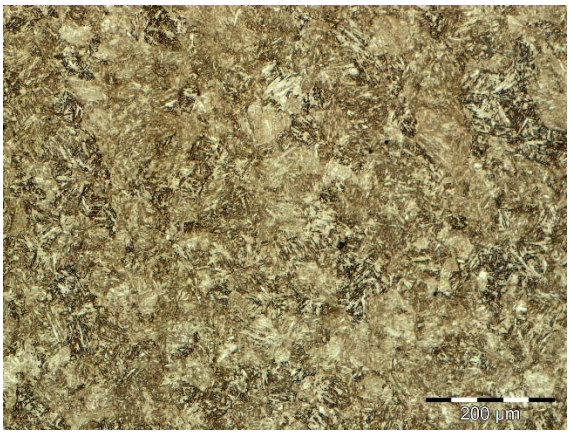
Slika 40: δ (delta) ferit

Na slikah 41 do 46 je grafičen prikaz spremembe velikosti kristalnih zrn po višini od dna ingota ter po preseku valjanega profila v odvisnosti od temperature in časa žarjenja posameznega ingota. Ingoti so bili pred valjanjem visokotemperaturno žarjeni po različnih režimih. Pri temp. 1150 °C ni velike razlike v velikosti kristalnih zrn. Pri nogi ingota smo zaradi manjše stopnje predelave pričakovali malo večja kristalna zrna kot pri glavi, kar se lepo ujema pri temp. 1180 °C. Pri temperaturi 1150 in 1180°C imamo na površini valjanih profilov kristalna zrna za oceno 5 do 6 po ASTM E112, v jedru pa kristalna zrna za oceno 4 po ASTM E112. Pri temp. 1230 °C so večje razlike med kristalnimi zrni na površini ter v jedru profila. Glede na rezultate za velikost kristalnih zrn je še mogoče malo dvigniti temp. homogenizacije, pri čemer smo omejeni s temperaturo nastajanja δ - ferita in obremenitvijo ogrevne peči.



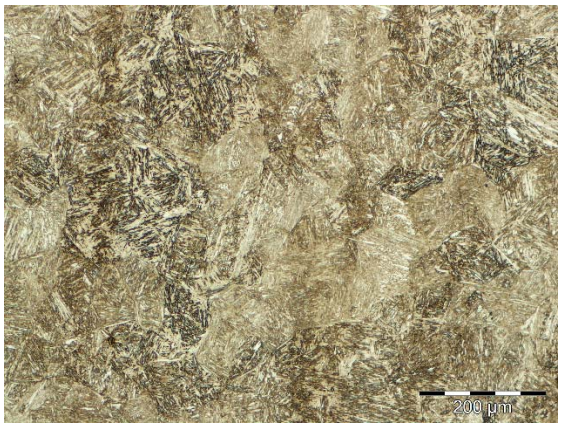
Slika 41: Velikost kristalnih zrn v jeklu žarjenem na 1150 °C, 20 h

(lokacija vzorca na valjanem profilu R = rob, D/4 = 1/4 preseka, J =jedro)



Kristalna zrna za oc. 6 po ASTM E112, rob

a)

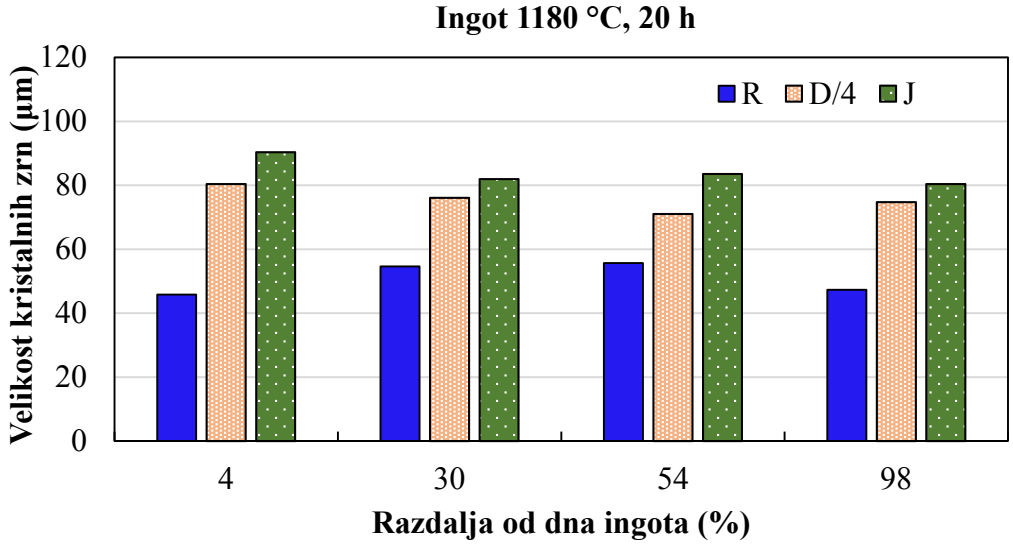


Kristalna zrna za oc. 4-5 po ASTM E112, jedro

b)

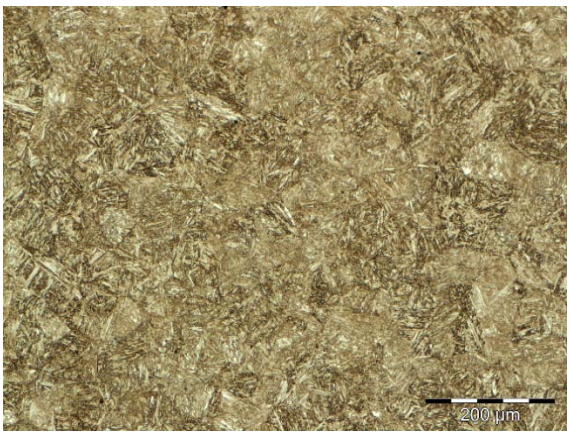
Slika 42: Velikost kristalnih zrn v jeklu žarjenem na 1150 °C, 20 h, glava ingota;

a) rob valjanega profila; b) jedro profila

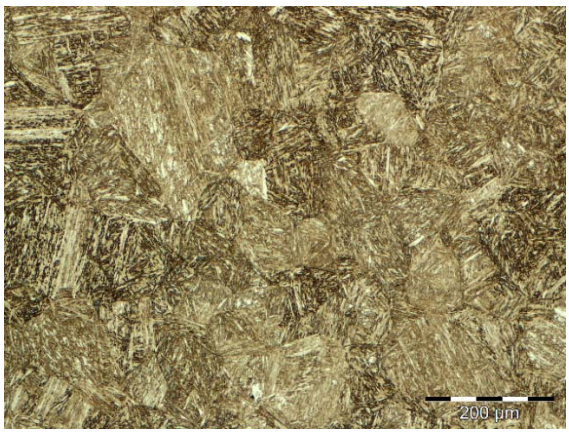


Slika 43: Velikost kristalnih zrn v jeklu žarjenem na 1180 °C, 20 h

(lokacija vzorca na valjanem profilu R = rob, D/4 = 1/4 preseka, J =jedro)



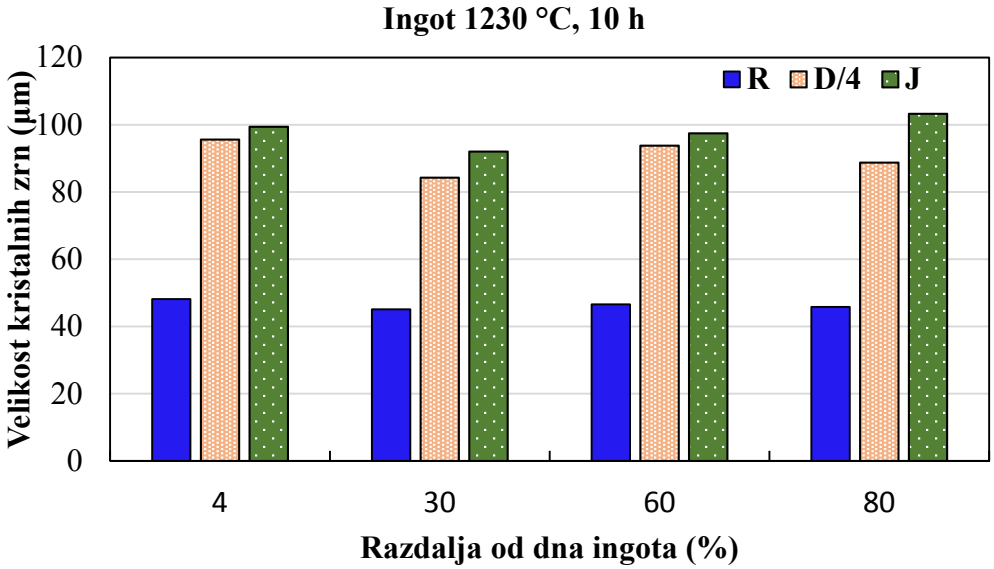
Kristalna zrna za oc. 6 po ASTM E112, rob



Kristalna zrna za oc. 4 po ASTM E112, jedro

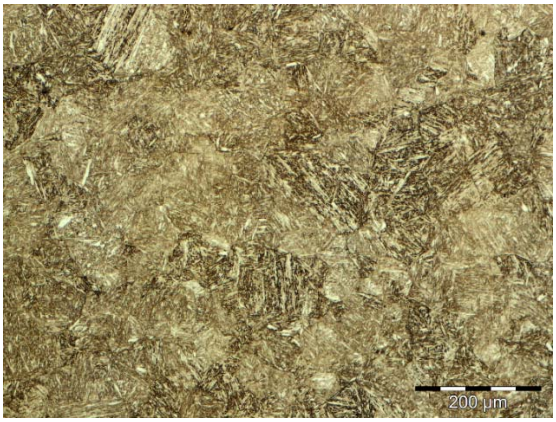
Slika 44: Velikost kristalnih zrn v jeklu žarjenem na 1180 °C, 20 h, glava ingota;

a) rob valjanega profila; b) jedro profila

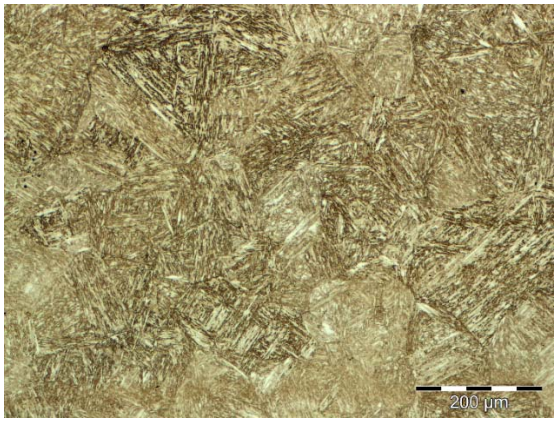


Slika 45: Velikost kristalnih zrn v jeklu žarjenem na 1230 °C, 10 h

(lokacija vzorca na valjanem profilu R = rob, D/4 = 1/4 preseka, J = jedro)



Kristalna zrna za oc. 6 po ASTM E112, rob



Kristalna zrna za oc. 4 po ASTM E112, jedro

Slika 46: Velikost kristalnih zrn v jeklu žarjenem na 1230 °C, 10 h, glava ingota

a) rob valjanega profila; b) jedro profila

4.6.4 IZCEJANJE

Z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) smo z analizo EDS analizirali vzorce jekla po laboratorijskem visokotemperaturnem žarjenju (VTŽ) in po visokotemperaturnem žarjenju v industriji.

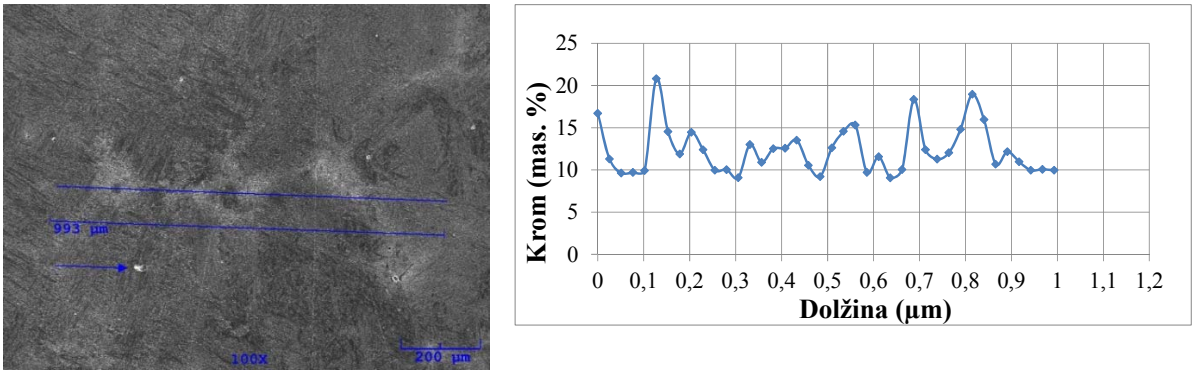
Najprej smo naredili linijske in površinske analize mikrokemične sestave v litem jeklu. Med sabo smo primerjali minimalno ter maksimalno koncentracijo kroma v jeklu.

Iz vseh meritev smo izračunali indeks (I_S) ter stopnjo izcejanja kroma (I_{Sg}) po enačbi *(3)* oz. *(4)* za izhodno stanje, tabela 17. Povprečno koncentracijo elementa v jeklu - C_o, smo izmerili s površinsko analizo.

Tabela 17: Indeks in stopnja izcejanja kroma v izhodnem litem jeklu

Lokacija v ingotu	Cr max (mas %)	Cr min (mas %)	Cr (konc. C_o) (mas %)	Is	I_{Sg} (%)
G center	20,809	8,423	11,247	2,47	110,13
N center	16,428	9,543	11,435	1,72	60,21
G rob	17,851	8,632	11,123	2,07	82,88
N rob	16,987	9,636	11,508	1,76	63,88

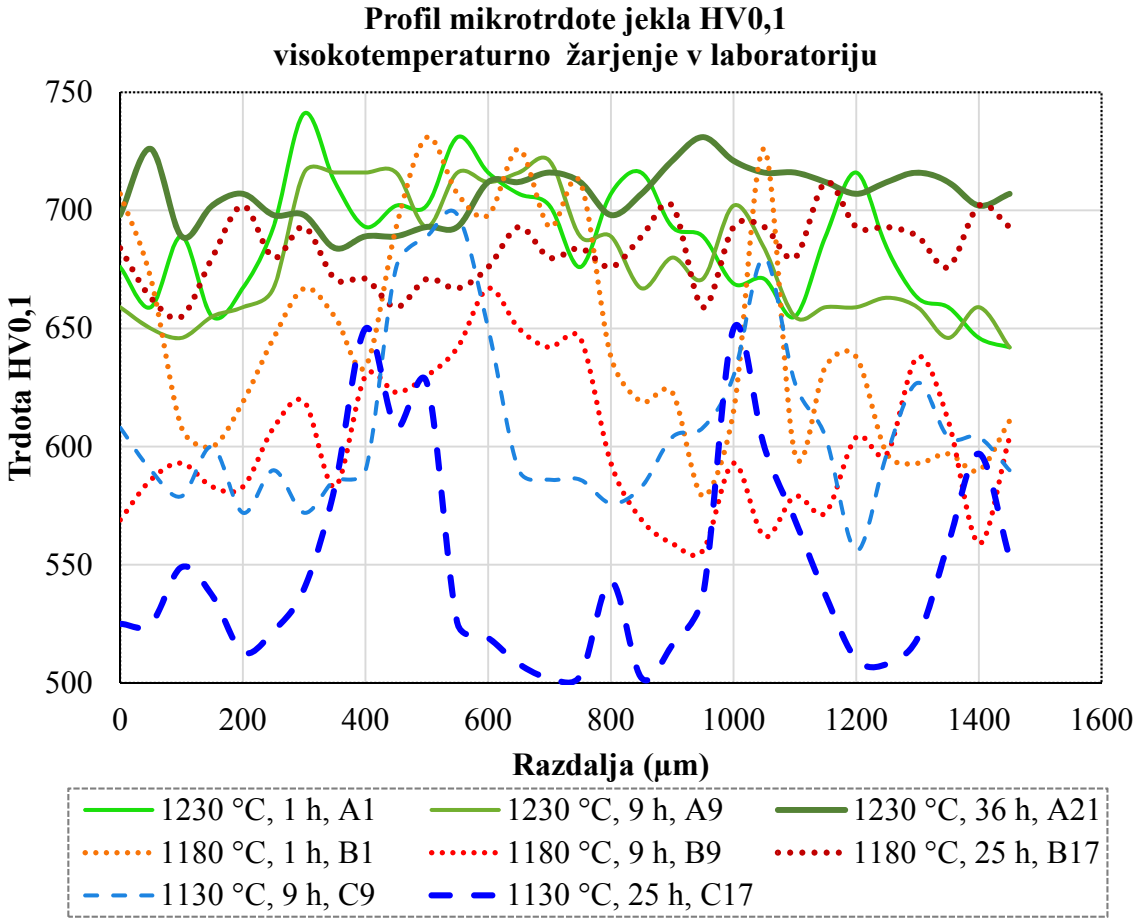
Največji indeks izcejanja kroma smo izmerili v centru glave ingota, zato smo se pri nadaljnjih preiskavah v glavnem osredotočili na to mesto. Na sliki 47 je prikazan primer karakteristične linijske analize porazdelitve kroma.



Slika 47: Linijska analiza kroma, glava ingota 1 – center, lito jeklo

Na nekaterih vzorcih smo po različnih tehnologijah visokotemperaturnega žarjenja izmerili mikrotrdoto po Vickersu, kar nam je dalo dodatno informacijo o izcejanosti jekla, slika 48 in tabela 18. Rezultati kažejo, da se s časom difuzijskega žarjenja pri temp. 1230 °C zmanjšuje razlika v mikrotrdoti, kar se ujema tudi z zmanjševanjem površinskega deleža pozitivnih mikroizcej legirnih elementov. Temperatura visokotemperaturnega žarjenja odločujoče vpliva na homogenost mikrostrukture. Pri istem času 25 ur žarjenja dobimo pri temperaturi 1130 °C

bolj nehomogeno mikrostrukturo in večje razlike v profilu trdote kot pa pri 50 °C višji temperaturi.

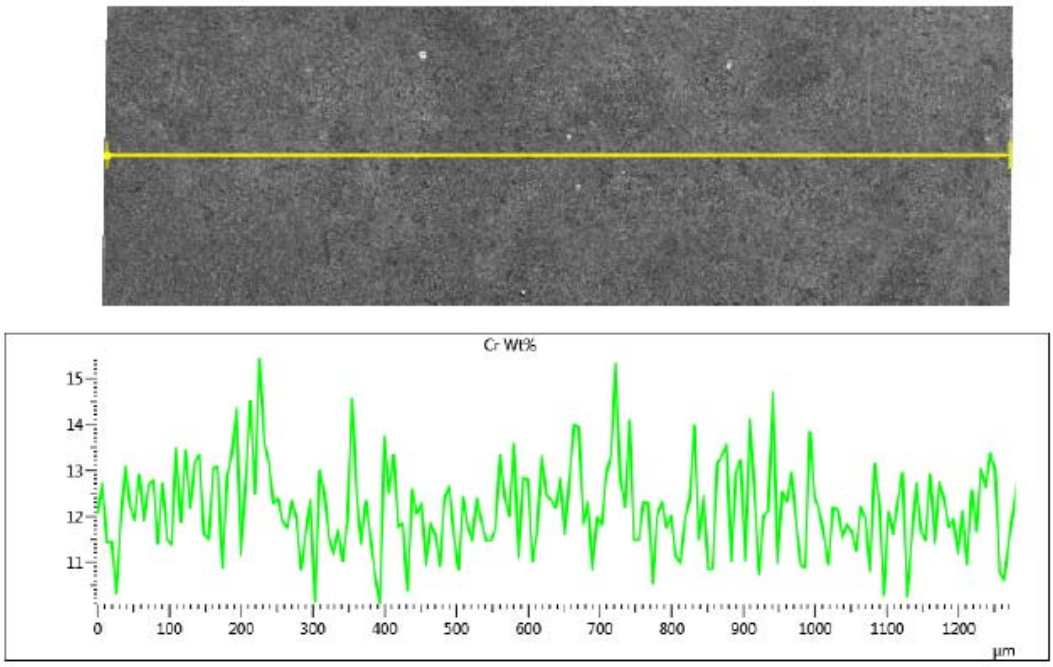


Slika 48: Mikrotrdota HV0,1 visokotemperaturno žarjenega jekla

Tabela 18: Mikrotrdota jekla HV0,1 po žarjenju v laboratoriju

	1230 °C, 1 h, A1	**1230 °C, 9 h, A9**	**1230 °C, 36 h, A21**	**1180 °C, 1 h, B1**	**1180 °C, 9 h, B9**	**1180 °C, 25 h, B17**	**1130 °C, 9 h, C9**	**1130 °C, 25 h, C17**
vzorec								
min	642	642	684	579	556	655	556	502
maks	741	721	731	731	667	712	698	650
razlika	99	79	47	152	111	57	142	148
povprečje	687	679	707	647	602	683	608	548

Stopnjo izcejanja kroma smo zasledovali tudi na vzorcih jekla poboljšanih in napetostno žarjenih valjanih profilov, ki so pripadali centru glave ingota. Na sliki 49 je prikazan profil izcejanja kroma na poboljšanem jeklu, ki je bilo valjano iz ingota homogeniziranega na 1230 °C, 10 h.



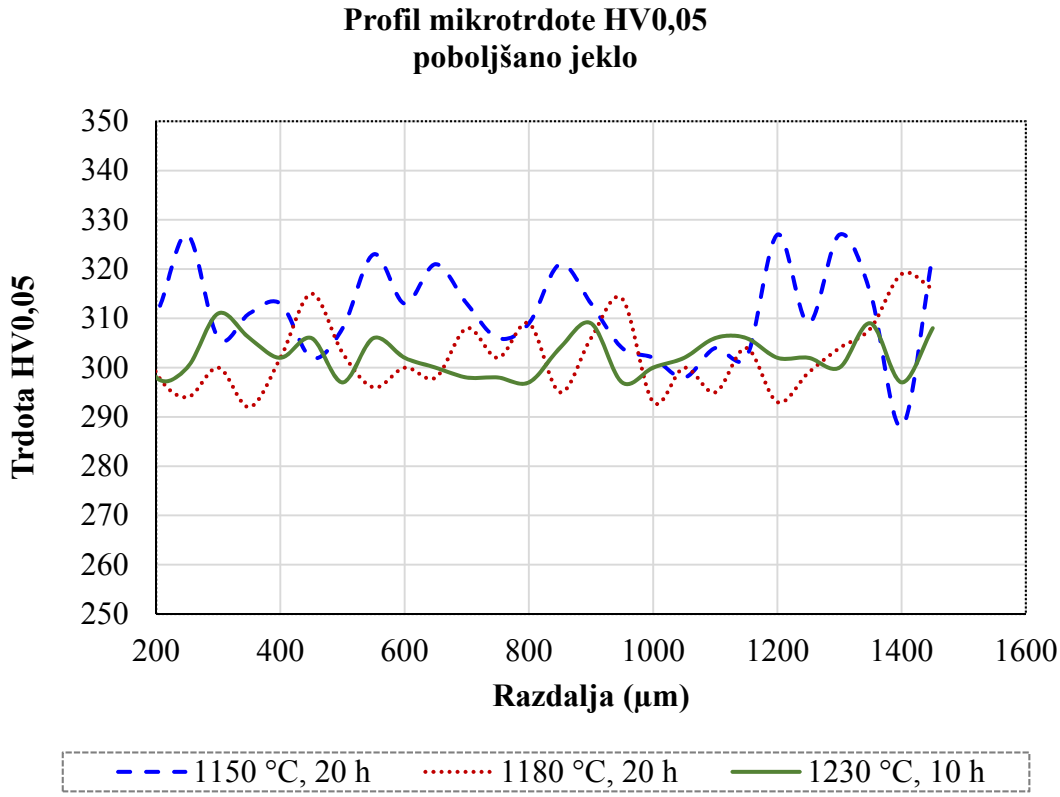
Slika 49: Profil kristalnih izcej kroma v poboljšanem valjanem profilu, 1230 °C, 10 h, glava ingota, center

Po plastičnem preoblikovanju se je po pričakovanju zmanjšala stopnja izcejanja kroma – tabela 19 in tudi razlika v izmerjeni trdoti, slika 50, tabela 20.

Tabela 19: Indeks izcejanja kroma na končnih toplotno obdelanih (poboljšanih in napetostno žarjenih) profilih

Vzorec jekla VTŽ + poboljšano + NŽ	**Cr $_{max}$ (mas %)**	**Cr $_{min}$ (mas %)**	**Cr (konc.C_o) (mas %)**	**Is**	**Ig (%)**
1150 °C, 20 h	15,44	9,29	11,80	1,66	52,12
1180 °C, 20 h	16,16	10,35	12,3	1,56	47,23
1230 °C, 10 h	15,44	10,06	12,06	1,53	44,61

VTŽ = visokotemperaturno žarjenje; poboljšano = kaljeno s temperature na koncu valjanja + popuščeno; NŽ = žarjeno za odpravo notranjih napetosti



Slika 50: Mikrotrdota HV0,05 poboljšanega jekla, 1230 °C, 10 h, center, glava ingota (VTŽ + poboljšano + NŽ)

Tabela 20: Mikrotrdota HV0,05 poboljšanega jekla (VTŽ + poboljšano + NŽ)

	1150 °C,	**1180 °C,**	**1230 °C,**
vzorec	**20 h**	**20 h**	**10 h**
min	288	292	297
maks	327	319	311
razlika	39	27	14
povprečje	311	303	303

4.7 MEHANSKE LASTNOSTI

Mehanske lastnosti na končno toplotno obdelanih valjanih profilih smo preizkušali pri sobni ter pri povišani temperaturi. Vzorce smo izrezali iz najmehkejše in najtrše palice valjancev, ki so bili izdelani iz različno visokotemperaturno žarjenih (VTŽ) ingotov. Vzorci iz najtrše palice ustrezajo mestu, ki pripada glavi ingota (G).

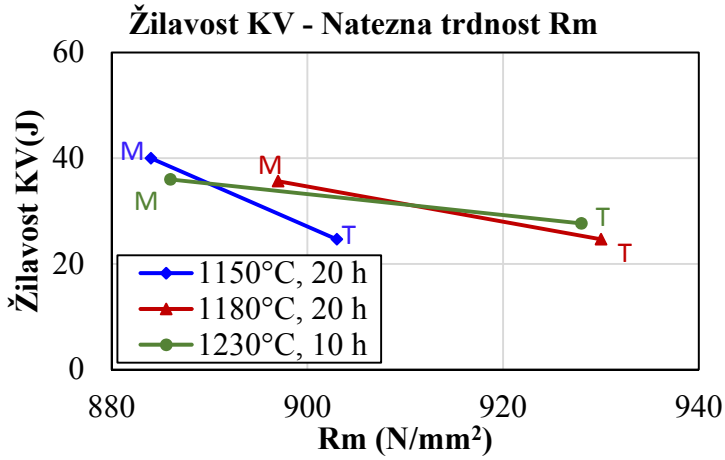
Iz tabele 21 je razvidno, da večina mehanskih lastnosti ($Rp_{0,2}$, A5, Z in KV), razen natezna trdnost v centru profila najmehkejše palice, ustreza zahtevam. Pod dopustno mejo sta tudi raztezek in kontrakcija v prečni smeri na enem trgalnem preizkušancu iz jedra. Vzrok temu je velika količina MnS nekovinskih vključkov v prelomni površini, kar smo potrdili s preiskavo z vrstično elektronsko mikroskopijo. Poboljšano jeklo ima zelo enakomerne trdnostne lastnosti po preseku, razlika med robom in jedrom je do 6 %. Rm v prečni smeri je od 98 % do 102 % Rm v vzdolžni smeri. Razlika med žilavostjo v vzdolžni in prečni smeri pri sobni temperaturi pa je od 4 do 12 %.

Tabela 21: Preizkušanje pri sobni temperaturi

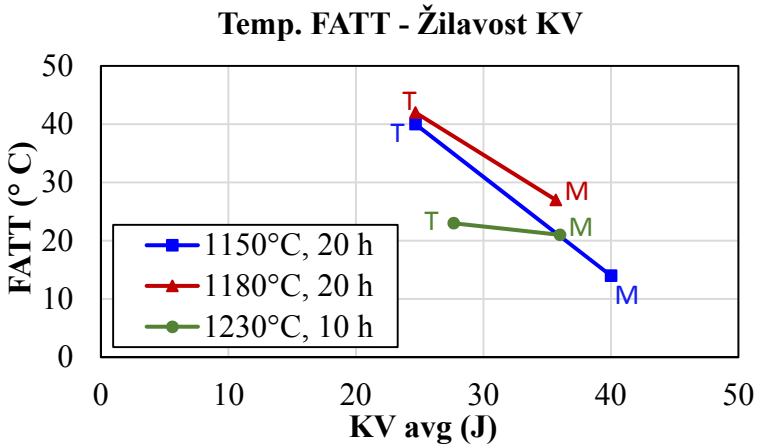
Preizkušanje sobna temperatura														
Vzorec		Lokacija	$Rp_{0.2}$ (N/mm^2)	Rm (N/mm^2)	A5 (%)	Z (%)	KV1	KV2	KV3	KV avg (J)	FATT (°C)	IK prelom (%)	Trdota HB (MIC20)	Hollomon-Jaffe parameter
M	1150°C, 20 h + poboljšano + NŽ	RL	769	932	15,5	52	33	36	36	35			306-315	29,599866
M		P	733	893	14,5	51	40	39	42	40				
M		JL	719	884	16	49	42	39	39	40	14	15		
T (G)		RL	794	948	13,5	47	23	25	23	24				
T (G)		P	764	930	12	38	24	20	25	23				
T (G)		JL	740	903	14,5	44	24	24	26	25	42	29		
M	1180°C, 20 h + poboljšano + NŽ	RL	780	937	14	48	32	30	34	32			265-284	30,223897
M		P	736	888	13	43	25	34	38	32				
M		JL	740	897	14,5	44	37	33	37	36	27	24		
T (G)		RL	789	942	14	44	28	27	29	28				
T (G)		P	756	912	9,5	30	34	24	25	28				
T (G)		JL	763	930	13,5	38	25	24	25	25	42	42		
M	1230°C, 10 h + poboljšano + NŽ	RL	762	926	15,5	50	30	35	36	34			305-314	30,8115
M		P	729	892	14,5	48	38	30	33	34				
M		JL	723	886	15,5	50	33	37	38	36	21	19		
T (G)		RL	783	945	15,5	37	28	30	31	30				
T (G)		P	760	932	13,5	43	25	25	32	27				
T (G)		JL	753	928	15	43	27	27	29	28	23	20		
Zahteva			Min. 700	900-1050 (850-1050)	Min. 11 (13)	Min. 35 (40)	Min. 20 J (min. 14 J)				< 25°C	maks. 10 %	265-315 (265-310)	
M..najmehkejša palica , T…najtrša palica							VTŽ=visokotemperaturno žarjenje							
P=prečna smer, L=vzdolžna smer, R=12,5 mm pod površino, J=jedro							poboljšano=kaljeno s temp. valjanja+popuščeno							
G=glava ingota							NŽ = žarjeno za odpravo notranjih napetosti							

V tabeli 21 sta dve zahtevi. Z rdečo barvo je označena zahteva 1 in odstopanje od zahteve 1. S črno barvo je označena zahteva 2 in rezultati, ki ustrezajo eni ali drugi zahtevi. Z modro barvo je označena vrednost, ki je enaka za obe zahtevi.

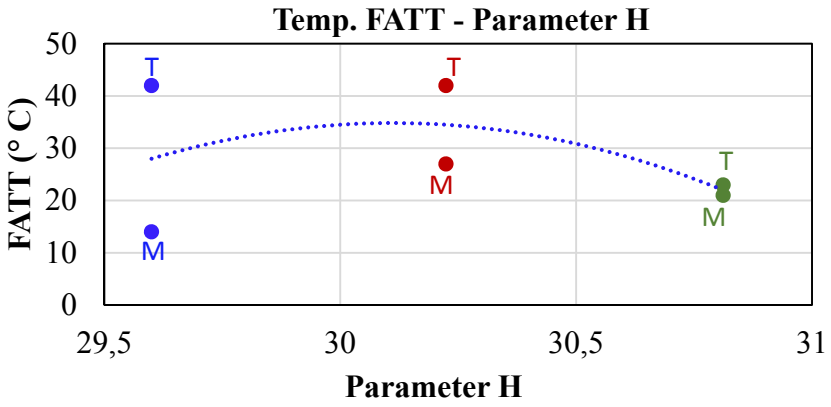
Bolj enakomerne trdnostne in duktilne lastnosti ima jeklo, ki je bilo homogenizirano pri temp. 1180 in 1230 °C, slika 51. Z naraščajočo žilavostjo se znižuje prehodna temperatura žilavosti, slika 52. Z višjo temperaturo homogenizacije (oziroma večjim parametrom H) se manjša razlika v FATT temperaturi (slika 53) ter v žilavosti KV med najtršo in najmehkejšo palico.



Slika 51: Razmerje med natezno trdnostjo in udarno žilavostjo KV, poboljšano jeklo, najtrša (T) in najmehkejša (M) palica, jedro



Slika 52: Razmerje med FATT in udarno žilavostjo KV, poboljšano jeklo, najtrša (T) in najmehkejša (M) palica, jedro



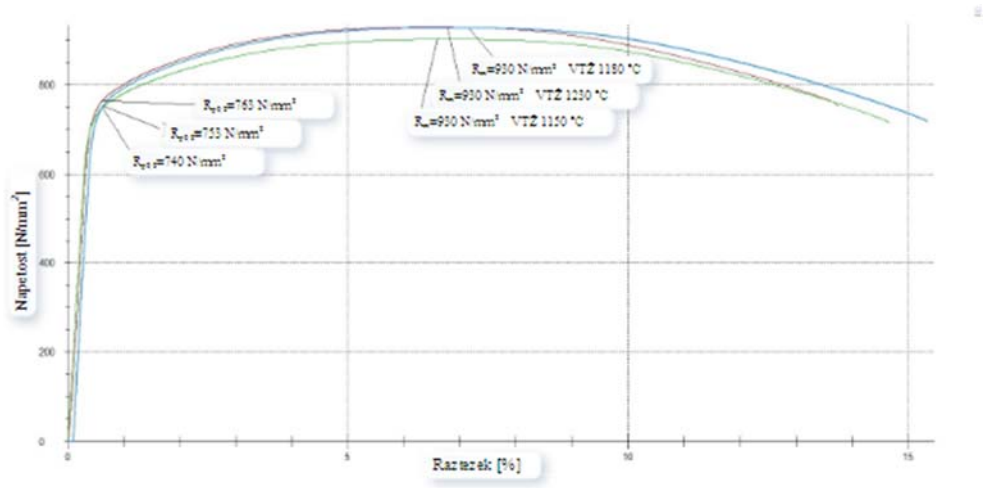
Slika 53: Razmerje med FATT in Hollomon - Jaffe parametrom (H), poboljšano jeklo, najtrša (T) in najmehkejša palica (M), jedro

Med sabo smo primerjali tudi rezultate nateznega preizkusa pri sobni in pri povišanih temperaturah, tabela 22 in diagrami na sliki 54 in 55. Vsi preizkušanci so bili izrezani iz jedra najtrše poboljšane valjane palice na mestu, ki je ustrezalo glavi ingota. Ugotovili smo, da dobimo pri enakem času VTŽ pri sobni temperaturi višjo napetost tečenja in natezno trdnost pri vzorcu, ki je bil žarjen pri višji temperaturi (1180 °C), slika 54a. Enak trend se nam ponovi pri preizkusih izvedenih pri 450 °C (slika 54b), medtem ko je pa pri preizkusih izvedenih pri 600 °C (slika 54c) situacija ravno nasprotna in ima vzorec VTŽ pri nižji temp (1150 °C) višje mehanske lastnosti. Z VTŽ pri višjih temperaturah ob krajšem času dobimo pri sobni temperaturi za Rp0,2 in Rm zelo podobne oziroma malenkost manjše vrednosti kot pri daljšem žarjenju na 1180 °C. Pri preizkušanju na 450 °C pa jeklo, ki je bilo žarjeno pri višjih temperaturah za krajši čas, kaže nekoliko višjo Rp0,2 in Rm kot druga dva vzorca jekla. Raztezek in kontrakcija sta po različnih žarjenjih podobna (slika 55). Najmanjši raztezek in kontrakcijo smo dosegli po preizkušanju pri povišanih temperaturah po VTŽ na 1180 °C.

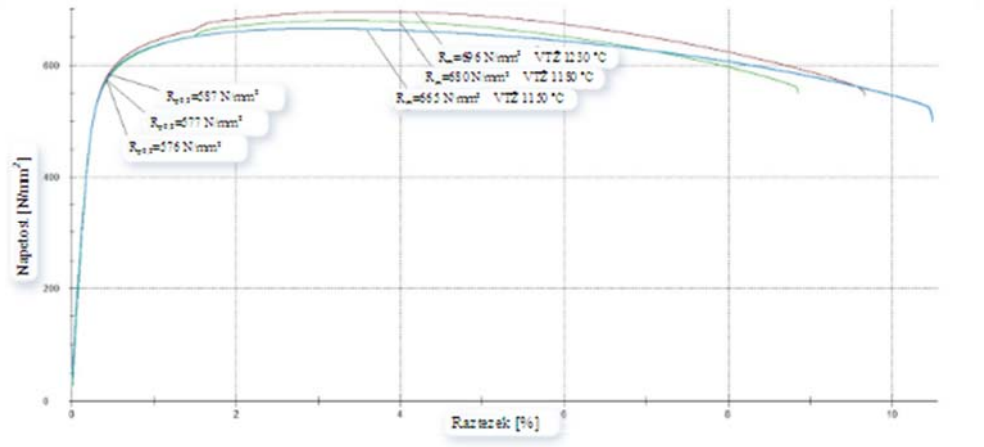
Tabela 22: Primerjava mehanskih lastnosti pri sobni in povišani temperaturi;

glava ingota, center (najtrša palica)

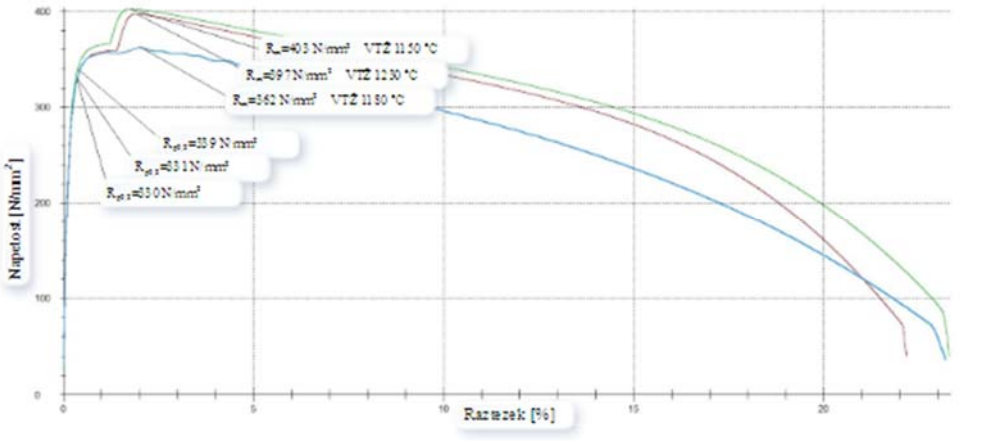
Preizkušanje		**sobna temperatura**				**450 °C**				**600 °C**			
VTŽ + poboljšano + NŽ	**Vzorec**	**$Rp_{0.2}$ (N/mm^2)**	**Rm (N/mm^2)**	**A5 (%)**	**Z (%)**	**$Rp_{0.2}$ (N/mm^2)**	**Rm (N/mm^2)**	**A5 (%)**	**Z (%)**	**$Rp_{0.2}$ (N/mm^2)**	**Rm (N/mm^2)**	**A5 (%)**	**Z (%)**
1150 °C, 20 h	L	740	903	14,5	44	577	665	14,5	47	339	403	37,5	87
1180 °C, 20 h	L	763	930	13,5	38	576	680	12	39	330	362	30,5	91
1230 °C, 10 h	L	753	928	15	43	587	696	13,5	45	331	397	39	92
Zahteva	L	min. 700	900-1050 (850-1050)	min. 11 (13)	min. 35 (40)					min. 285	min. 380	min. 18	min. 60
L = vzdolžna smer													



a) Krivulje pri sobni temperaturi

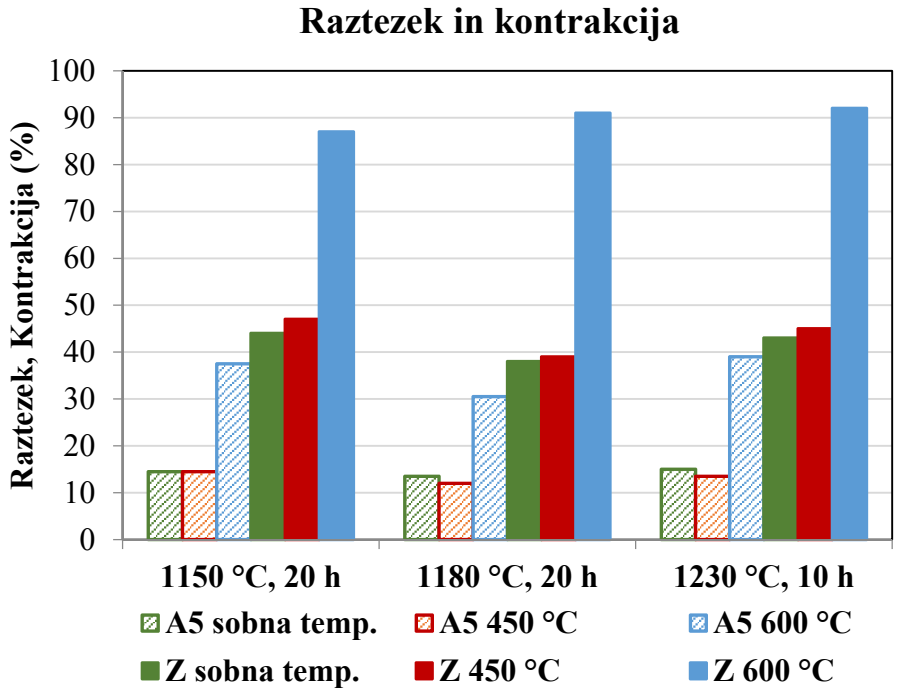


b) Krivulje pri 450 °C



c) Krivulje pri 600 °C

Slika 54: Krivulje nateznega preizkusa poboljšanega jekla, najtrša palica, glava ingota; a) pri sobni temperaturi; b) pri 450 °C; c) pri 600 °C



Slika 55: Raztezek in kontrakcija poboljšanega jekla; najtrša palica, glava ingota

4.7.1 TRDOTA HBW

Po poboljšanju in napetostnem žarjenju trdota jekla ustreza zahtevam in je podobna, ne glede na režim difuzijskega žarjenja, tabela 23. Razlika med najtršo in najmehkejšo palico je manjša od 35 HBW.

Tabela 23: Trdota jekla poboljšanih in napetostno žarjenih valjanih profilih

vzorec	**HBW 5/750 laboratorij**			**MIC20**
VTŽ + poboljšano + NŽ	**R**	**¼ preseka**	**jedro**	**površina**
1150°C, 20 h				
M	292	285	282	306
T	298	296	284	315
1180 °C, 20 h				
M	288	288	282	265
T	296	292	285	284
1230 °C, 10 h				
M	282	275	269	305
T	285	278	275	314
zahteva	**265 – 315 HBW**			

M = najmehkejša palica, T= najtrša palica

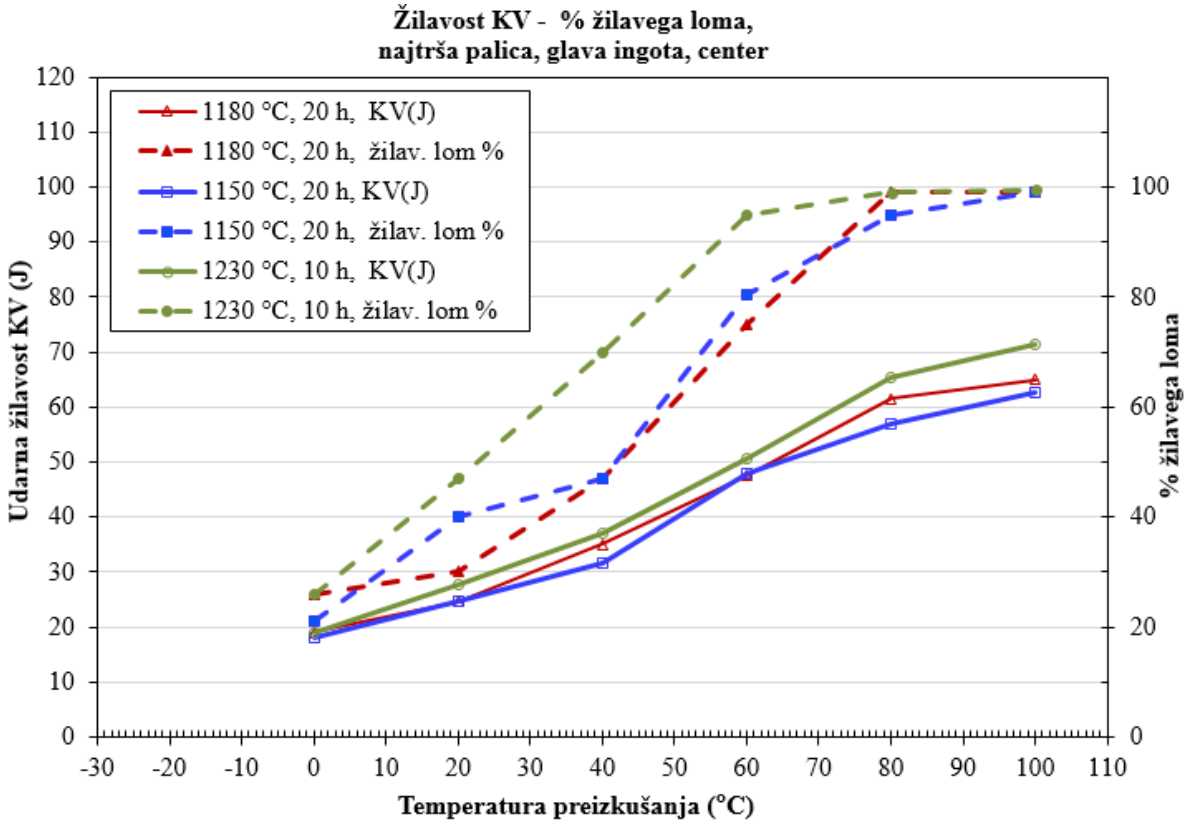
4.7.2 PREHODNA TEMPERATURA ŽILAVOSTI

Eden izmed kriterijev za uporabnost jekel za turbinske lopatice je prehodna temperatura žilavosti (FATT = Fracture Appearance Transition Temperature), izmerjena po videzu prelomne površine. Serijo žilavostnih vzorcev smo preizkusili pri različnih temperaturah, tabela 24:

Tabela 24: Žilavost KV in delež žilavega preloma pri različni temperaturi preizkušanja

VTŽ + poboljš. + NŽ	**Temp. preizkuš.(°C)**	**0**	**20**	**20**	**20**	**40**	**40**	**60**	**60**	**80**	**80**	**100**	**100**
1180 °C, 20 h, M	KV (J)	25	37	33	37	55	58	75	77	91	90	97	89
	Delež žilavega loma (%)	35	44	44	47	72	75	90	90	98	98	100	100
1180 °C, 20 h, T	KV (J)	19	25	24	25	33	37	49	46	59	64	62	68
	Delež žilavega loma (%)	31	34	38	39	39	42	85	85	92	98	98	98
1150°C, 20 h, M	KV (J)	27	42	39	39	59	55	87	92	96	93	96	100
	Delež žilavega loma (%)	35	56	56	56	78	77	99	99	100	100	100	100
1150°C, 20 h, T	KV (J)	18	24	24	26	31	32	49	47	58	56	65	60
	Delež žilavega loma (%)	21	40	40	40	47	47	81	80	95	95	99	99
1230°C, 10 h, M	KV (J)	24	33	37	38	51	49	87	95	100	97	102	100
	Delež žilavega loma (%)	40	45	50	53	70	70	99	99	100	100	100	100
1230°C, 10 h, T	KV (J)	19	27	27	29	39	35	51	50	64	67	70	73
	Delež žilavega loma (%)	33	44	44	48	58	58	80	80	93	97	100	100
M = najmehkejša palica, T = najtrša palica													

Za določanje FATT-a smo uporabili kriterij: 50 % žilavega ter 50 % krhkega preloma. Primerjava FATT vrednosti pri različnih tehnologijah je prikazana v diagramu na sliki 56. Med sabo smo primerjali vzorce, ki so bili vzeti iz najtrše palice, ki ustreza mestu glave ingota. Najnižjo temperaturo FATT smo izmerili na jeklu poboljšanih valjanih profilih, ki so bili izdelani iz ingota homogeniziranega pri temperaturi 1230 °C, 10 ur.



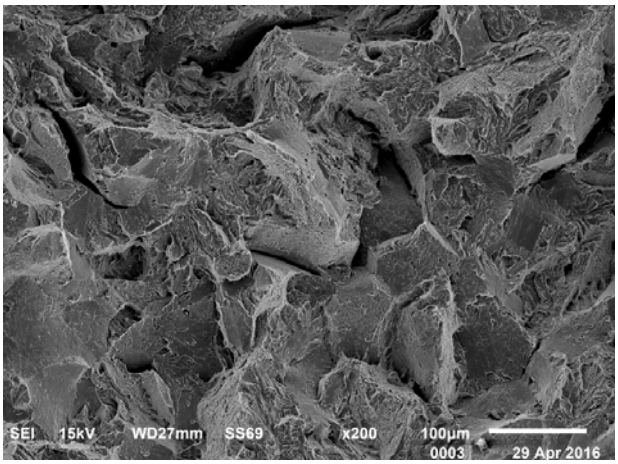
Slika 56: Krivulja žilavosti (FATT) jekla

4.8 ANALIZA PRELOMNIH POVRŠIN

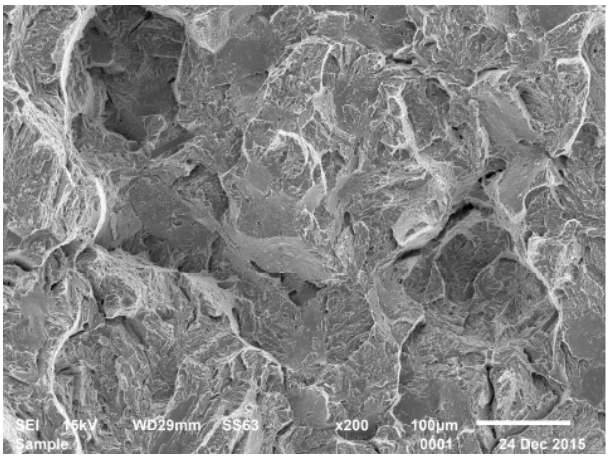
S pomočjo preiskave v SEM smo raziskali morfologijo prelomnih površin ter ocenili delež interkristalnega preloma na vzorcih od najmehkejše in najtrše toplotno obdelane palice, tabela 25. SEM sliki 57a ter 57b prikazujeta prelomno površino žilavostnih vzorcev PT929, preizkušanih pri sobni temperaturi, glede na različno tehnologijo izdelave. V povprečju smo dobili najboljši rezultat za valjance izdelane iz ingotov, ki so bili homogenizirani pri 1230 °C, 10 h.

Tabela 25: Delež interkristalnega preloma

	delež interkristalnega preloma (%)																							
VTŽ + poboljšanje + NŽ	M11			M12			M13			TI1			TI2			TI3			povpr. M	povpr. T	min. M	maks. M	min. T	maks. T
1180°C, 20 h poboljš.+NŽ	26	23	23	20	32	28	24	22	22	45	44	40	38	45	38	45	40	40	**24**	**42**	20	32	38	45
1150°C, 20 h poboljš. +NŽ	18	15	8	15	15	23	15	15	15	35	25	30	30	20	20	30	38	30	**15**	**29**	8	23	20	38
1230°C, 10 h poboljš. +NŽ	12	12	12	15	20	15	27	22	22	25	23	12	23	25	28	12	23	12	**19**	**20**	12	27	12	28
M = najmehkejša palica; T = najtrša palica																			predpis: maks. 10 % interkristalnega preloma					
NŽ= napetostno žarjenje																								



a)



b)

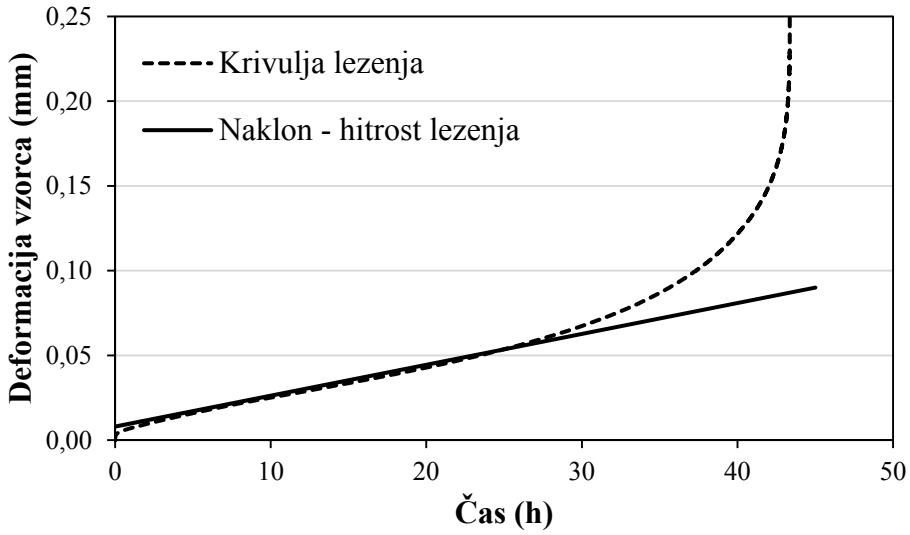
Slika 57: SEM slika prelomne površine poboljšanih in napetostno žarjenih žilavostnih vzorcev jekla PT929, najtrša palica, glava ingota; a) 1180 °C, 20 h, ~ 40 % interkristalnega preloma; b) 1230 °C, 10 h, ~23 % interkristalnega preloma.

4.9 PREIZKUS LEZENJA

Preizkuse lezenja smo izvedli pri naslednjih pogojih:

- temperatura preizkušanja 600 °C,
- napetost preizkušanja 180 MPa.
- vzorec mora zdržati brez porušitve minimalno 200 ur.

Preizkušance smo izdelali iz poboljšane palice jekla z največjo trdoto, izrezane iz glave ingotov, ki so bili visokotemperaturno žarjeni po treh različnih režimih. Hitrost lezenja za vse preizkušance smo določili iz krivulje lezenja. Na krivulji lezenja smo na sekundarnem oziroma stacionarnem delu naredili premico, ki je imela enak naklon kot krivulja ter iz naklona premice izračunali stacionarno hitrost lezenja. Primer določitve stacionarne hitrosti lezenja je prikazan na spodnji sliki (slika 58).

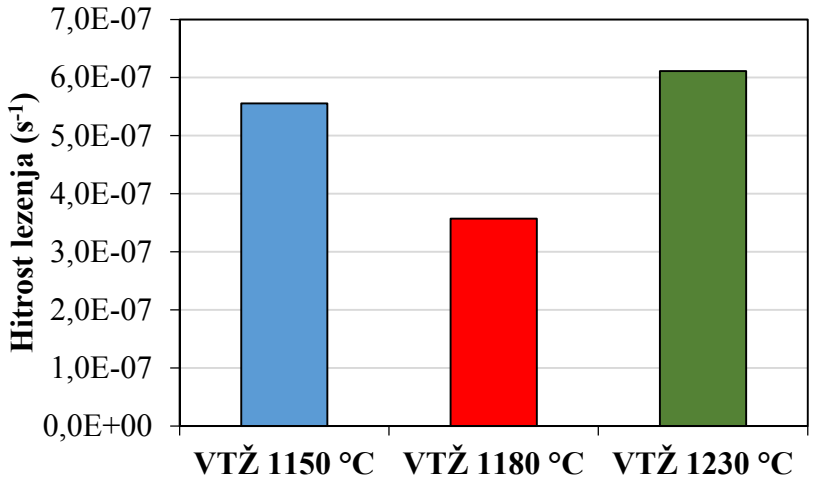


Slika 58: Določitev hitrosti lezenja

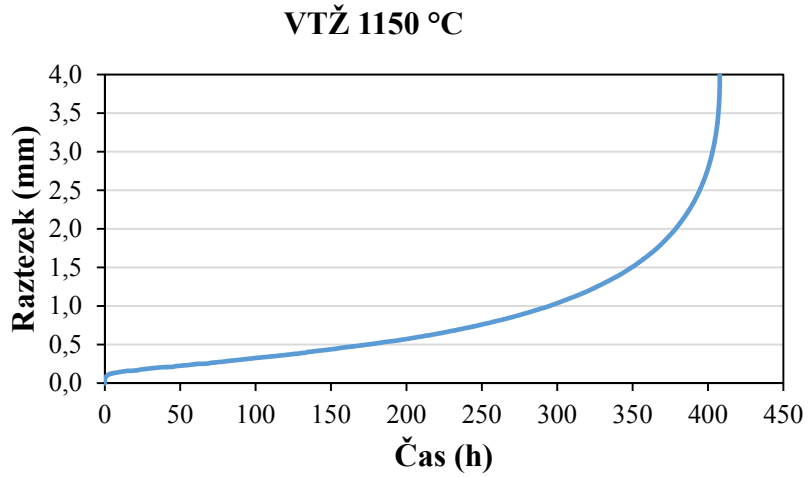
Rezultati preizkusov lezenja so zbrani v tabeli 26. Krivulje lezenja so podane na diagramih na slikah od 59 do 62.

Tabela 26: Rezultati preizkusov lezenja jekla najtrše poboljšane palice

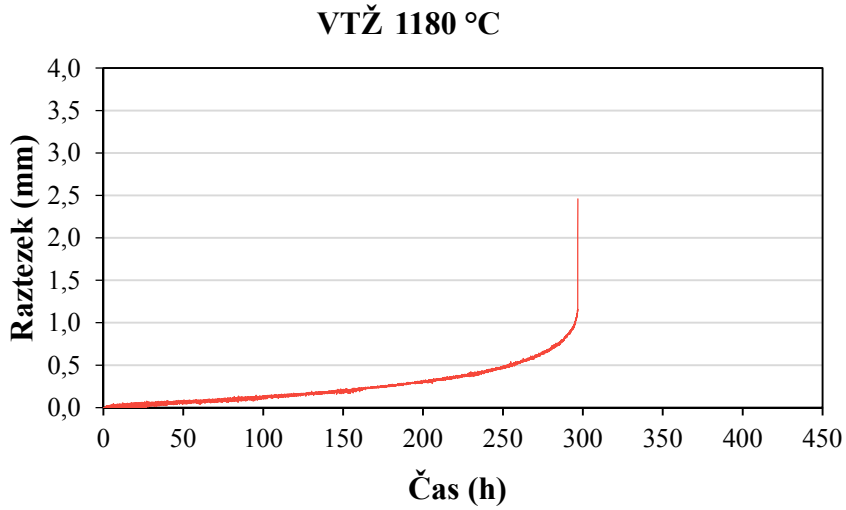
VTŽ + poboljšanje + NŽ	Hitrost lezenja s^{-1}	Čas do porušitve (h)
1150 °C, 20 h	$5{,}56 \times 10^{-7}$	408
1180 °C, 20 h	$3{,}57 \times 10^{-7}$	297
1230 °C, 10 h	$6{,}11 \times 10^{-7}$	333



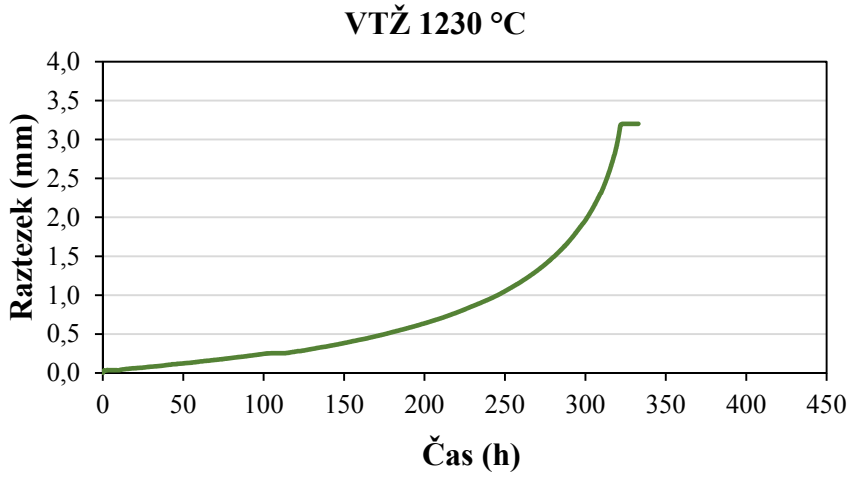
Slika 59: Hitrost lezenja poboljšanega jekla, najtrša palica, glava ingota – center



Slika 60: Krivulja lezenja poboljšanega jekla, VTŽ = 1150 °C, 20 h

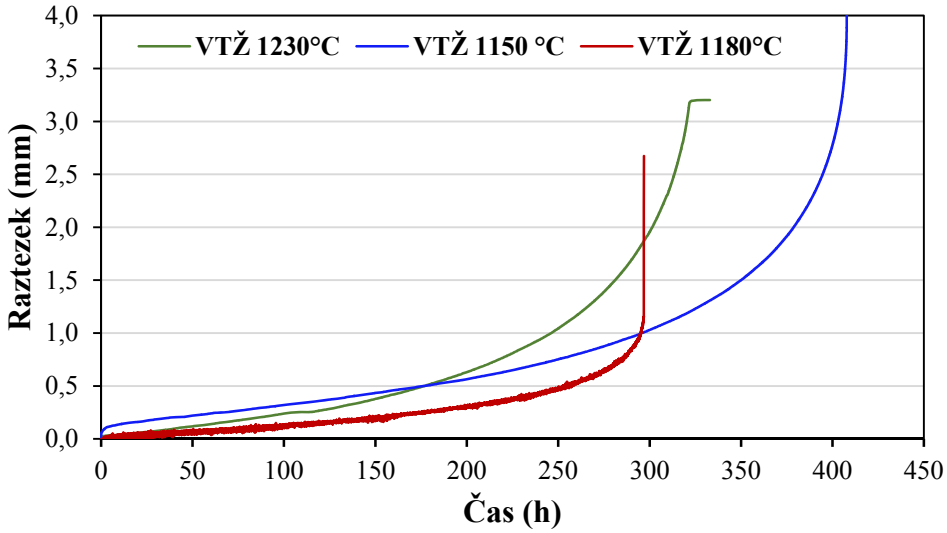


Slika 61: Krivulja lezenja poboljšanega jekla, VTŽ = 1180 °C, 20 h



Slika 62: Krivulja lezenja poboljšanega jekla, VTŽ = 1230 °C, 10 h

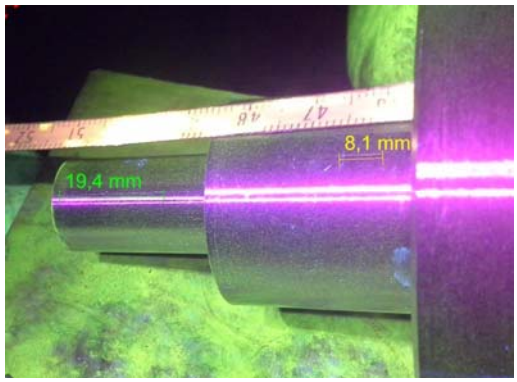
Največjo hitrost lezenja 6,11 x 10^{-7} s^{-1} ima jeklo, ki je bilo visokotemperaturno žarjeno na 1230 °C. Srednjo hitrost lezenja ima jeklo po žarjenju na 1150 °C, to je 5,56 x 10^{-7} s^{-1}. Poboljšano jeklo žarjeno na 1180 °C pa ima najmanjšo hitrost lezenja, to je 3,57 x 10^{-7} s^{-1}. Pri vseh treh vzorcih iz poboljšanega jekla smo dosegli pogoj minimalno 200 ur brez porušitve pri napetosti preizkušanja 180 MPa ter 600 °C. Pri vsakem režimu smo na lezenje preizkusili samo en vzorec, zaradi zanesljivosti meritev bi morali preizkusiti večje število vzorcev.



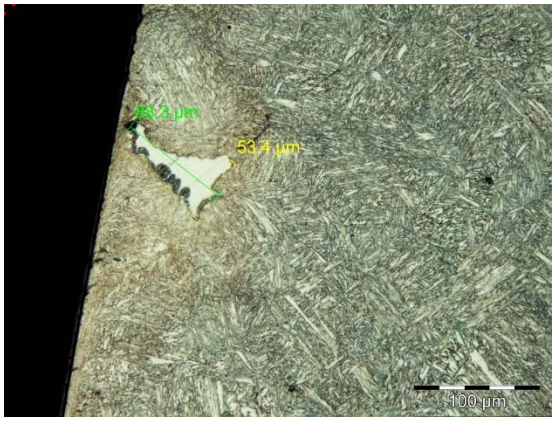
Slika 63: Primerjava krivulj lezenja poboljšanega in napetostno žarjenega jekla po različnih režimih VTŽ

4.10 NEPORUŠNE PREISKAVE

Jeklo ima enakomerno popuščeno martenzitno strukturo z zelo majhno vsebnostjo δ – ferita, tj. pod 5 %. Ultrazvočno preiskano jeklo ustreza zahtevam. Pri preiskavi z magnetnimi delci smo našli manjše indikacije, ki izvirajo iz nehomogenosti v mikrostrukturi. Indikacije na stopničastem vzorcu so majhni otočki δ - ferita, katerega vsebnost je v okviru dovoljenih mej za jeklo PT929. Na sliki 64 je primer najdenih indikacij na enem izmed pregledanih vzorcev iz popuščenega valjanega profila, glava ingota – center, visokotemperaturno žarjenega na 1230 °C, 10 h.



Slika 64: Indikacije na stopničastem vzorcu



Slika 65: Otoček δ - ferita na mestu najdene indikacije (prečen metalografski obrus)

5. ZAKLJUČKI

V magistrski nalogi smo pregledali osnovne zahteve za jeklo PT929 ter raziskali vpliv visokotemperaturnega žarjenja na lastnosti jekla z namenom izboljšanja proizvodnega procesa v podjetju Metalu Ravne. Pri delu smo uporabili različne preiskovalne metode, kot so termodinamični izračun fazne sestave jekla, analiza z dilatometrom, metalografske preiskave (optični metalografski mikroskop, SEM in elektronsko mikroanalizo), merjenje trdote, natezni preizkus pri sobni ter povišani temperaturi, preizkus udarne žilavosti, analiza prelomnih površin, preizkus lezenja ter neporušne preiskave.

Med nastajanjem magistrske naloge smo prišli do naslednjih zaključkov:

1) UPORABA:

Jeklo X22CrMoV12-1 (PT929) je bilo razvito v petdesetih letih za komponente termoenergetskih naprav in je tudi še danes aktualno za izdelavo turbinskih lopatic, sornikov, ohišij ventilov, gredi, rotorjev in drugih delov. Uporablja se pri temperaturah do 565 (600) °C in tlakih do 140 barov v plinsko – parnih elektrarnah ter do 230 barov v elektrarnah na fosilna goriva. Metal Ravne je več kot 25 let proizvajalec jekla PT929, za uporabo v energetskem sektorju pa je podjetje potrjen dobavitelj zadnjih 15 let. Kupcem dobavljamo palice in odkovke v poboljšanem stanju, po žarjenju za odpravo napetosti ali pa sferoidizacijsko žarjene polizdelke. Najbolj karakteristične lastnosti jekla PT929 so dobra odpornost proti koroziji in oksidaciji, popuščna obstojnost in odpornost proti lezenju. Za doseganje ustreznih lastnosti je jeklo legirano s kromom, molibdenom in vanadijem. Odlikuje ga dobra žilavost ob zahtevani trdnosti. Pomembna je makro in mikrohomogenost ter enakomernost lastnosti po preseku jekla. Pri jeklu kontroliramo: trdoto, makrostrukturo, vsebnost nekovinskih vključkov, velikost kristalnega zrna, mikrostrukturo, vsebnost δ - ferita, mehanske lastnosti pri sobni temperaturi in povišani temperaturi (450 °C in 600 °C), določimo prehodno temperaturo žilavosti ter delež interkristalnega preloma, izvedemo kontrolo dimenzij, površine ter ultrazvočno kontrolo jekla.

2) TEHNOLOGIJA IZDELAVE JEKLA:

Tehnologija izdelave jekla PT929 obsega naslednje pomembne faze: taljenje v elektroobločni peči, sekundarno metalurgijo na vakuumski ponovčni peči (postopek LF+VD), klasično litje ingotov, ogrevanje na temperaturo plastične predelave in visokotemperaturno žarjenje ingotov, plastično predelavo ingotov v palice/gredice, kaljenje s temperature na koncu plastične deformacije/sferoidizacijsko žarjenje, toplotno obdelavo palic (popuščanje na temp. min. 650

°C ali klasično poboljšanje: kaljenje s temp. 1020 do 1040 °C, popuščanje na min. 650 °C; žarjenje za odpravo notranjih napetosti), končno kontrolo in preizkušanje.

3) LITI BLOKI:

Liti bloki (ingoti) imajo naslednje pomembne značilnosti: jeklo je bilo ulito v ingote mase okrog 2 toni. Kristalizacija jekla sledi obliki kokile in sestoji iz drobnozrnate globulitne cone do globine 0,3 mm, cone transkristalov ter središčne grobe globulitne cone. Po žarjenju ingotov za razrez na temp. 650 °C in ohlajanju na zraku sestoji mikrostruktura iz popuščenega martenzita in lamelarnega perlita. Pri ponovnem žarjenju na 760 °C se je martenzit še naprej popuščal, lamelarni perlit pa se je spremenil v zrnati perlit. V mikrostrukturi so prisotni še karbidi in majhen delež δ - ferita. Trdota se je po drugem žarjenju zmanjšala s 380 do 300 HBW na 200 do 190 HBW.

4) KRISTALNE IZCEJE – LABORATORIJSKI PREIZKUS:

Med strjevanjem jekla nastanejo kristalne izceje, ki smo jih sistematično preiskovali v litem jeklu in po difuzijskem žarjenju v laboratoriju na 1130, 1180 in 1230 °C ter časih 1, 4, 9, 16, 25 in 36 ur. Kristalne izceje imajo pomemben vpliv na mehanske in fizikalno kemične lastnosti jekla. Največja koncentracija kroma v litem jeklu je bila 21 mas. %, najmanjša pa 8 mas. %. Določili smo indeks izcejanja kroma, ki je 2,5 v centru glave ingota in 1,7 v centru noge ingota. Ugotovili smo, da se z daljšim časom žarjenja na temp. 1180 in 1230 °C postopoma bistveno zmanjša površinski delež pozitivnih kristalnih izcej legirnih elementov. Po času žarjenja 1 ure je delež kristalnih izcej 16 %, po času 25 in 36 ur pa 1 %. Hkrati se tudi za dvakrat do trikrat zmanjša amplituda profila izmerjene mikrotrdote HV0,1 (od 150 do 100 HV0,1 na 60 do 50 HV0,1), pri povprečni vrednosti od 602 do 707 HV0,1. Pri temp. žarjenja 1130 °C daljši čas nima posebej pomembnega vpliva, mikrostruktura ostaja nehomogena, povprečna mikrotrdota je od 548 do 608 HV0,1.

5) VISOKOTEMPERATURNO ŽARJENJE INGOTOV:

Homogenost jekla pred preoblikovanjem izboljšamo z visokotemperaturnim (difuzijskim) žarjenjem ingotov. Iz rezultatov in dosedanjih izkušenj smo ugotovili optimalne pogoje za visokotemperaturno žarjenje ingotov 1180 °C, 20 ur oziroma 1230 °C, 10 ur. Po teh režimih se indeks izcejanja kroma na toplotno obdelanih valjanih palicah v centru glave ingota zmanjša na 1,56 oz. 1,53. Po žarjenju na 1150 °C, 20 ur, je indeks izcejanja kroma večji – 1,66.

6) TOPLOTNA OBDELAVA PO PLASTIČNEM PREOBLIKOVANJU:

Standardna toplotna obdelava preoblikovanega jekla presekov debeline nad 100 mm je klasično poboljšanje z ohlajanjem s temp. avstenitizacije v tekočem kalilnem mediju. V okviru naloge smo jeklo po preoblikovanju toplotno obdelali po nestandardnem postopku s kontroliranim ohlajanjem – kaljenjem s temperature na koncu valjanja do 50 °C na zraku ter enakim režimom popuščanja in žarjenja za odpravo notranjih napetosti. Pri tem je jeklo doseglo večino predpisanih lastnosti.

7) LASTNOSTI POBOLJŠANEGA VALJANEGA JEKLA:

Lastnosti na poboljšanem valjanem jeklu so odvisne od predhodnega visokotemperaturnega žarjenja ingotov.

MIKROSTRUKTURA: Mikrostruktura jekla je popuščeni martenzit brez karbidov v trakovih z do 5 % δ - ferita. Na predelanem jeklu ni več izrazitih kristalnih izcej, prisotna je samo še rahla trakavost. Velikost kristalnih zrn na robu profilov je 5 do 6, v jedru pa 4 po standardu ASTM E112, če ingote difuzijsko žarimo na 1150 ali 1180 °C, 20 ur. Po žarjenju na temp. 1230 °C, 10 ur je velikost kristalnega zrna še vedno v okviru dopustnih mej (min. 4 po ASTM E112). Nekoliko večja je razlika med robom in jedrom profila.

MEHANSKE LASTNOSTI: Jeklo ima trdoto od 269 do 298 HBW. Rezultati nateznega in žilavostnega preizkusa pri sobni temperaturi po različnih temperaturah difuzijskega žarjenja kažejo na majhne razlike v izmerjenih vrednostih, ki so v povprečju: $R_{p0,2}$ = 750 N/mm^2, Rm = 917 N/mm^2, A5 = 14 % , Z = 45 % in KV = 31 J. Z naraščajočo temperaturo difuzijskega žarjenja se zmanjšuje razlika med žilavostjo v vzdolžni in prečni smeri in znaša od 12 do 4 % (dopustna je maks. 25 %). Prav tako pada razlika med robom in centrom profila za napetost tečenja in je od 7 do 4 % ter za natezno trdnost od 5 do 1 % (dopustna je maks. 7,5 %). Na spodnji dopustni meji ali tik pod njo je, ne glede na temperaturo difuzijskega žarjenja, natezna trdnost v jedru najmehkejše palice. Bolj enakomerne duktilne in trdnostne lastnosti ima jeklo, ki je bilo homogenizirano na 1180 in 1230 °C. Pri sobni temperaturi ima v povprečju na lastnosti bolj ugoden vpliv temperatura 1180 °C, pri temp. preizkušanja 450 in 600 °C pa temperatura 1230 °C.

Prehodna temperatura žilavosti (FATT) določena po videzu prelomne površine po standardu ASTM A370, je od 14 do 42 °C. Z višjo temperaturo žarjenja dobimo bolj enakomerno žilavost. Zmanjša se razlika med najtršo in najmehkejšo palico v žilavosti in v temp. FATT, manjša pa se tudi delež interkristalnega preloma.

Ne glede na temp. difuzijskega žarjenja so vsi preizkušani vzorci dosegli pogoj za lezenje (min. 200 h, 180 MPa, 600 °C). Najmanjšo stacionarno hitrost lezenja 3,57 x 10 -^{7}s^{-1} ima jeklo po difuzijskem žarjenju na 1180 °C, 20 h. Pri enakem času je imelo jeklo, ki smo ga difuzijsko žarili na nižji temperaturi 1150 °C, približno 1,5-krat večjo stacionarno hitrost lezenja. Največjo hitrost lezenja 6,11 x10^{-7} s^{-1} pa je imelo jeklo žarjeno na 1230 °C, 10 h.
NEPORUŠNE PREISKAVE: Notranjost jekla je bila prekontrolirana z ultrazvočno metodo. Nezveznosti, ki bi presegale dopustno mejo regristriranja (posamezne indikacije maks. 2 mm in indikacije z raztezanjem dolžine 10 mm maks. 1 mm), nismo našli. Pri preiskavi z magnetnimi delci smo na stopničastih vzorcih našli manjše indikacije, ki so povezane z lokalno prisotnostjo δ - ferita v jeklu.

8) Z optimiranjem tehnologije smo izboljšali enakomernost lastnosti, zlasti udarne žilavosti. Pomembno vlogo ima visokotemperaturno žarjenje ingotov, kaljenje s temperature na koncu valjanja, popuščanje in žarjenje za odpravo notranjih napetosti. Glede na vse lastnosti preiskovanega jekla lahko zaključimo, da smo optimalne lastnosti dosegli po času 10 ur na temperaturi homogenizacije 1230 °C pred plastičnim preoblikovanjem. Razpolovili smo dosedanji čas žarjenja, s tem pa lahko dosežemo prihranke in sprostimo proizvodne kapacitete. Rezultati nam bodo pomagali določiti tudi smernice postopka za nadaljnje obvladovanje razvoja, proizvodnje in karakterizacije jekla PT929.

6. LITERATURNI VIRI

1. KLUEH, R.L. *Elevated- temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors.* OAK Ridge National Laboratory Tennessee, 2004.

2. NAGODE, A. et al., Review of creep resistant alloys for power plant applications, Metalurgija, 2011, let. 50, št. 11.

3. VEHOVAR, L. *Nerjavna jekla in njihova korozijska odpornost*. Ljubljana, 2010, str. 454–512, str. 534–543, str. 573–574.

4. X20CrMov12-1 *Steel Handbook*,1012740, Electric Power Research Insitute, USA, 2006.

5. GOUTAM, D.et al. Turbine blade failure in a thermal power plant, Engineering Failure Analysis 10 (2003) 85–91.

6. ZIEGLER, D. et al., Investigation of turbine blade failure in a thermal power plant, Case Studies in Engineering Failure Analysis 1 (2013), 192–199.

7. BOJINOV, V. et al. Microstructural investigations in steel X20CrMOV 12 1 after nonstandard heat treatment, Part I: Varied normalising temperature, Part II: Varied tempering temperature, Scandinavian Journal of Metallurgy 18 (1989), str. 214–220.

8. RIESENBECK, S., NEIDEL A. Seizing of Gas Turbine Vane Fixing Bolts Made of X22CrMoV12-1. Practical Metallography 51 (2014) 8.

9. SPAIĆ, Savo. *Fizikalna metalurgija: Zgradba kovinskih materialov, Strjevanje kovinskih talin.* NTF, Oddelek za materiale in metalurgijo, Ljubljana 2002.

10. Catalogue of Ingot Defects, Stahl Institut VDeh, 2003.

11. TORKAR, M., VODOPIVEC, F. et al. Raziskava mikroizcej v jeklu UTOPMO2 s strjevalno mikrostrukturo, Železarski zbornik 19 (1985).

12. RODIČ, J. s sodelavci, Orodna jekla za delo v vročem, 2002.

13. Interni arhiv Metal Ravne, Razvoj in kontrola.

14. KOSEL, F., KOSEC, L., Toplotno razpokanje orodij za delo v vročem, Strojniški vestnik, Ljubljana 1983, 7–9.

15. NEIDEL, A. et al. The Metallurgical Causes of Structural Inhomogeneities in Hot Rolled Bars of Martensitic 12% Chromium Steels, Practical Metallography: Vol. 49, No. 3, pp. 171-184, 2012.

16. *Nerjavna jekla- 1.del: Seznam nerjavnih jekel.* SIST EN 10088-1:2005.

17. *Jekla in nikljeve zlitine za pritrdilne elemente za delo pri povišanih in/ali nizkih temperaturah.* SIST EN 10269:2000/A1:2006.

18. Visokokvalitetna jekla. Priročnik Metal Ravne, Slovenska industrija jekla.

19. ABE, F. et al. *Creep resistant steels*, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2008.

20. BAZAZI, A. A. *Evolution of Microstructure during Long-term Creep of a Tempered Martensite Ferritic Steel*. Bochum, 2009.

21. JARA, D. R. *9-12% Cr heat resistant* steels: alloy design, TEM characterisation of microstructure evolution and creep response at 650 °C. Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum, 2011.

22. VODOPIVEC, F. *Kovine in zlitine: kristalna zgradba, mikrostruktura, procesi, sestava in lastnosti*. Ljubljana: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, 2002.

23. What is temper embrittlement and how can it be controlled, dostopno na svetovnem spletu: http://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/material.

24. BHAMBRI, S.K., Intergranular fracture in 13 wt% chromium martensitic stainless steel. Journal of material science 21 (1986), 1741–1746.

25. SKOBIR, D.A., VODOPIVEC, F., KOSEC, L., SPAIĆ, S., MARKOLI, B., Vpliv toplotne obdelave na mikrostrukturo in trdoto jekla X20CrMoV12-1. Materiali in tehnologije, 2000, let-34, št. 6.

26. VODOPIVEC, F., KAFEXHIU, F., ŽUŽEK, B., Change of M23C6 Particle Size and Spacing by Tempering a High-Chromium Creep Resistant Steel at 800-550 °C. Steel Research int. 86(2015), No.3.

27. MARINKOVIĆ, V. *Nauk o kovinah – II del* (interna skripta), Ljubljana 1988, FNT.

28. *Aerospace Material Specification, (R) Pyrometry.* SAE AMS 2750, rev. E, 2012-07.

29. *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. ASTM E112 – 13.

30. *Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel.* ASTM E45 – 13.

31. *Standard Test Methods for Determining the δ – Ferrite Content.* GOST 11878 – 66.

32. *Kovinski materiali – Natezni preskus 1. del: Metoda preskušanja pri sobni temperaturi (ISO 6892-1:2009).* SIST EN ISO 6892-1:2010.

33. *Kovinski materiali – Natezni preskus 2. del: Metoda preskušanja pri povišani temperaturi (ISO 6892-2:2011).* SIST EN ISO 6892-2:2011.

34. *Prüfung metallischer Wekstoffe –Zugproben*. DIN 50125:2009.

35. *Kovinski materiali – Udarni preskus žilavosti po Charpyju - 1. del: Preskusna metoda. ISO 148-1:2009).* SIST EN ISO 148-1:2010.

36. *Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products.* ASTM A370 – 14..

37. *Metallic materials – Uniaxial creep testing in tension – Method of test*. ISO 204:2009.

38. *Ultraschallprüfung von Schmiedestücken aus Stahl mit höheren Anforderungen, insbesondere für Bauteile in Turbinen – und Generatoranlagen.* SEP 1923:2009.
39. *Aerospace Material Specification, Steel Cleanliness, Aircraft Quality, Magnetic Particle Inspection Procedure.* SAE AMS 2301, rev. K, 2010-08.
40. Manual on Presentation of Data Control Chart Analysis, ASTM International, 2010.

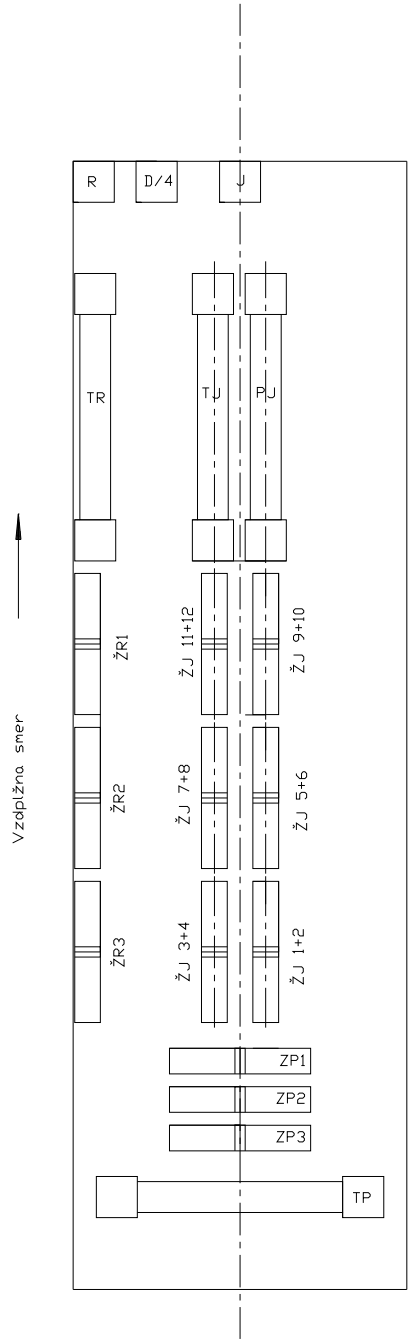
PRILOGE

Kazalo prilog:

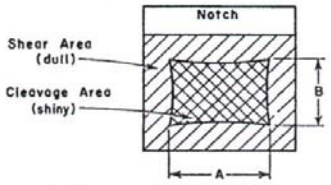
Priloga 1: Izrez preizkušancev iz najmehkejše in najtrše palice 81
Priloga 2: Ocenjevanje deleža krhkega in žilavega preloma po ASTM A370-14..... 82
Priloga 3: Statistična analiza površinskega deleža pozitivnih mikroizcej 83

Priloga 1: Izrez preizkušancev iz najmehkejše in najtrše palice

Oznaka na skici:	**Opis:**
TR in TJ (sobna temp.) PJ (povišana temp.)	Preizkušanec za določitev mehanskih lastnosti v vzdolžni smeri
ŽJ 1, 2, …12 ŽR1, ŽR2, ŽR3	Preizkušanci za določitev žilavosti v vzdolžni smeri
TP	Preizkušanec za določitev mehanskih lastnosti v prečni smeri
ŽP1, ŽP2, ŽP3	Preizkušanci za določitev žilavosti v prečni smeri
R, D/4, J	Obrusi za metalografske preiskave in merjenje trdote



Priloga 2: Ocenjevanje deleža krhkega in žilavega preloma po ASTM A370-14



NOTE 1—Measure average dimensions *A* and *B* to the nearest 0.02 in. or 0.5 mm.
NOTE 2—Determine the percent shear fracture using Table 7 or Table 8.

FIG. 13 Determination of Percent Shear Fracture

TABLE 7 Percent Shear for Measurements Made in Inches

NOTE 1—Since this table is set up for finite measurements or dimensions *A* and *B*, 100% shear is to be reported when either *A* or *B* is zero.

Dimension *B*, in.	Dimension *A*, in.																
	0.05	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20	0.22	0.24	0.26	0.28	0.30	0.32	0.34	0.36	0.38	0.40
0.05	98	96	95	94	94	93	92	91	90	90	89	88	87	86	85	85	84
0.10	96	92	90	89	87	85	84	82	81	79	77	76	74	73	71	69	68
0.12	95	90	88	86	85	83	81	79	77	75	73	71	69	67	65	63	61
0.14	94	89	86	84	82	80	77	75	73	71	68	66	64	62	59	57	55
0.16	94	87	85	82	79	77	74	72	69	67	64	61	59	56	53	51	48
0.18	93	85	83	80	77	74	72	68	65	62	59	56	54	51	48	45	42
0.20	92	84	81	77	74	72	68	65	61	58	55	52	48	45	42	39	36
0.22	91	82	79	75	72	68	65	61	57	54	50	47	43	40	36	33	29
0.24	90	81	77	73	69	65	61	57	54	50	46	42	38	34	30	27	23
0.26	90	79	75	71	67	62	58	54	50	46	41	37	33	29	25	20	16
0.28	89	77	73	68	64	59	55	50	46	41	37	32	28	23	18	14	10
0.30	88	76	71	66	61	56	52	47	42	37	32	27	23	18	13	9	3
0.31	88	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	18	10	5	0

TABLE 8 Percent Shear for Measurements Made in Millimetres

NOTE 1—Since this table is set up for finite measurements or dimensions *A* and *B*, 100% shear is to be reported when either *A* or *B* is zero.

Dimension *B*, mm	Dimension *A*, mm																	
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10
1.0	99	98	98	97	96	96	95	94	94	93	92	92	91	91	90	89	89	88	88
1.5	98	97	96	95	94	93	92	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81
2.0	98	96	95	94	92	91	90	89	88	86	85	84	82	81	80	79	77	76	75
2.5	97	95	94	92	91	89	88	86	84	83	81	80	78	77	75	73	72	70	69
3.0	96	94	92	91	89	87	85	83	81	79	77	76	74	72	70	68	66	64	62
3.5	96	93	91	89	87	85	82	80	78	76	74	72	69	67	65	63	61	58	56
4.0	95	92	90	88	85	82	80	77	75	72	70	67	65	62	60	57	55	52	50
4.5	94	92	89	86	83	80	77	75	72	69	66	63	61	58	55	52	49	46	44
5.0	94	91	88	85	81	78	75	72	69	66	62	59	56	53	50	47	44	41	37
5.5	93	90	86	83	79	76	72	69	66	62	59	55	52	48	45	42	38	35	31
6.0	92	89	85	81	77	74	70	66	62	59	55	51	47	44	40	36	33	29	25
6.5	92	88	84	80	76	72	67	63	59	55	51	47	43	39	35	31	27	23	19
7.0	91	87	82	78	74	69	65	61	56	52	47	43	39	34	30	26	21	17	12
7.5	91	86	81	77	72	67	62	58	53	48	44	39	34	30	25	20	16	11	6
8.0	90	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0

Priloga 3: Statistična analiza površinskega deleža pozitivnih mikroizcej

	Podatki	temp												
	Povprečje od Area			StdOdk od Area			Povprečje od čas			Vsota Povprečje od Are	Vsota StdOdk od Are	Vsota Povprečje od čas		
vzorec	šifra	1130	1180	1230	1130	1180	1230	1130	1180	1230					
GC1130-1	C1	11,70948861			0,690824445				1		11,70948861	0,690824445	1		
GC1130-16	C13	6,540666397			4,167869933				16		6,540666397	4,167869933	16		
GC1130-25	C17	7,664994383			1,348529994				25		7,664994383	1,348529994	25		
GC1130-4	Tv1	10,04855002			5,61992173				4		10,04855002	5,61992173	4		
GC1130-9	C90	6,765134946			3,035066767				9		6,765134946	3,035066767	9		
GC1180-1	B10		16,26709516			3,899237048				1	16,26709516	3,899237048	1		
GC1180-16	B13		9,879767923			2,158774956				16	9,879767923	2,158774956	16		
GC1180-25	B17		1,492353452			0,933355476				25	1,492353452	0,933355476	25		
GC1180-9	B90		5,836626838			2,236550891				9	5,836626838	2,236550891	9		
GC1230-1	A1			10,60775378			1,703811217			1	10,60775378	1,703811217	1		
GC1230-16	Tv65			12,941202			2,734651428			16	12,941202	2,734651428	16		
GC1230-25	A17			4,628446691			2,170993002			25	4,628446691	2,170993002	25		
GC1230-36	A21			0,342747906			0,498244336			36	0,342747906	0,498244336	36		
GC1230-4	A5			15,30221737			1,579627697			4	15,30221737	1,579627697	4		
GC1230-9	A90			7,054591759			2,757468047			9	7,054591759	2,757468047	9		
Skupna vsota		8,299489224	8,745062478	8,783530469	3,956854707	6,202347545	5,161966513	10,63636364	12,19047619	13,14285714	8,594977785	4,978311962	11,98876404		