

VAZBA MEZI ZKŘEHNUTÍM OCELE HR3C A MIKROSTRUKTURNÍMI ZMĚNAMI ZPŮSOBENÝMI TEPLOTNÍ EXPOZICÍ

RELATION BETWEEN EMBRITTLEMENT AND MICROSTRUCTURE CHANGES IN STEEL HR3C CAUSED BY HEAT EXPOSITION

Vojtěch Smola ^{a)}, Jakub Horváth ^{a) b)}, Jiří Janovec ^{a)}, Lucie Pilsová ^{a)} a Marie Horváthová ^{a)}

^{a)} ČVUT FS, Ústav materiálového inženýrství, Karlovo náměstí 13, 121 35 Praha 2

^{b)} UJP PRAHA a.s., Nad Kamínkou 1345, 156 10 Praha – Zbraslav

Abstrakt

Vlivem precipitace křehké sigma fáze dochází u austenitické žárovevné oceli HR3C, která se využívá pro konstrukci teplosměnných ploch přehříváků nadkritických uhelných elektráren, k výraznému zkřehnutí ocele. Příspěvek se zabývá mikrostrukturními změnami a degradací mechanických vlastností způsobenými izotermickou expozicí po předem definovaných expozičních časech. Kromě identifikace a kvantifikace sigma fáze příspěvek nabízí i návrh a ověření tepelného zpracování pro odstranění této nežádoucí fáze.

Abstract

Due to the precipitation of the brittle sigma phase in austenitic creep-resistant steel HR3C occurs to significant embrittlement of steel. This steel is used for application of superheaters of supercritical coal-fired power plant blocks. This paper deals with the microstructure changes and degradation of mechanical properties caused by heat exposition. In addition, to the identification and quantification of the sigma phase, the paper also offers the design and verification of heat treatment to dissolve this undesirable phase.

Úvod

Významnou skupinou konstrukčních materiálů, které splňují přísné materiálové požadavky pro aplikaci na přehřívákové trubky pracující za creepových podmínek při teplotách od 550 do 700 °C, jsou vysokopevné žárovevné austenitické oceli [1]. Problematikou řešenou touto prací je nežádoucí vliv teplotní expozice na mechanické vlastnosti a lomové chování oceli HR3C (25Cr-Ni-Nb-N), jež je řazena do skupiny austenitických ocelí s obsahem chromu 20 až 25 %.

System založený na zvýšeném obsahu legujících prvků chromu a niklu zajišťuje oceli HR3C dostatečnou odolnost proti korozi a oxidaci při vysokých provozních teplotách. Oproti oceli TP310, ze které byla ocel HR3C vyvinuta, obsahuje modifikovaná ocel navíc niob a dusík, díky nimž bylo dosaženo zvýšení pevnosti při tečení za zvýšených kritických teplot. Dusík nejenže zlepšuje žárovevnost precipitačními nitridy, díky nimž brání prokluzu hranic zrn, současně je i významným stabilizátorem austenitické struktury. Přídavek niobu přispívá k precipitačnímu vytvrzení a přednostním vázáním uhlíku tvoří karbidy, tím pomáhá k rovnoměrnému rozprostření chromu v matici. Nicméně u legujících prvků, jako jsou například právě chrom a niob, byl zaznamenán pozitivní vliv na tvorbu nežádoucí křehké sigma fáze. [2], [3]

Intermetalická sigma fáze disponuje tetragonální krystalickou mřížkou vyznačující se svou tvrdostí a křehkostí. Precipitační teploty sigma fáze se nachází v rozsahu 500 až 800 °C, vznik této sekundární fáze bývá podpořen kromě chromu také přítomností molybdenu a křemíku, menší vliv na tvorbu sigma fáze má mangan a kobalt [4]. Precipitační mechanismus může být urychlen například plastickou deformací nebo zvýšenou lokální koncentrací chromu.

V technických slitinách je výskyt sigma fáze ve většině případech nežádoucí. Jedním z nejvýznamnějších důvodů je pohlcování zpevňujících prvků jako jsou železo, chrom, molybden nebo wolfram, které vstupují do sigma fáze při její nukleaci a následném růstu. Především shlukování chromu může vést ke snížení korozivzdornosti v oblastech ochucených o tento prvek.

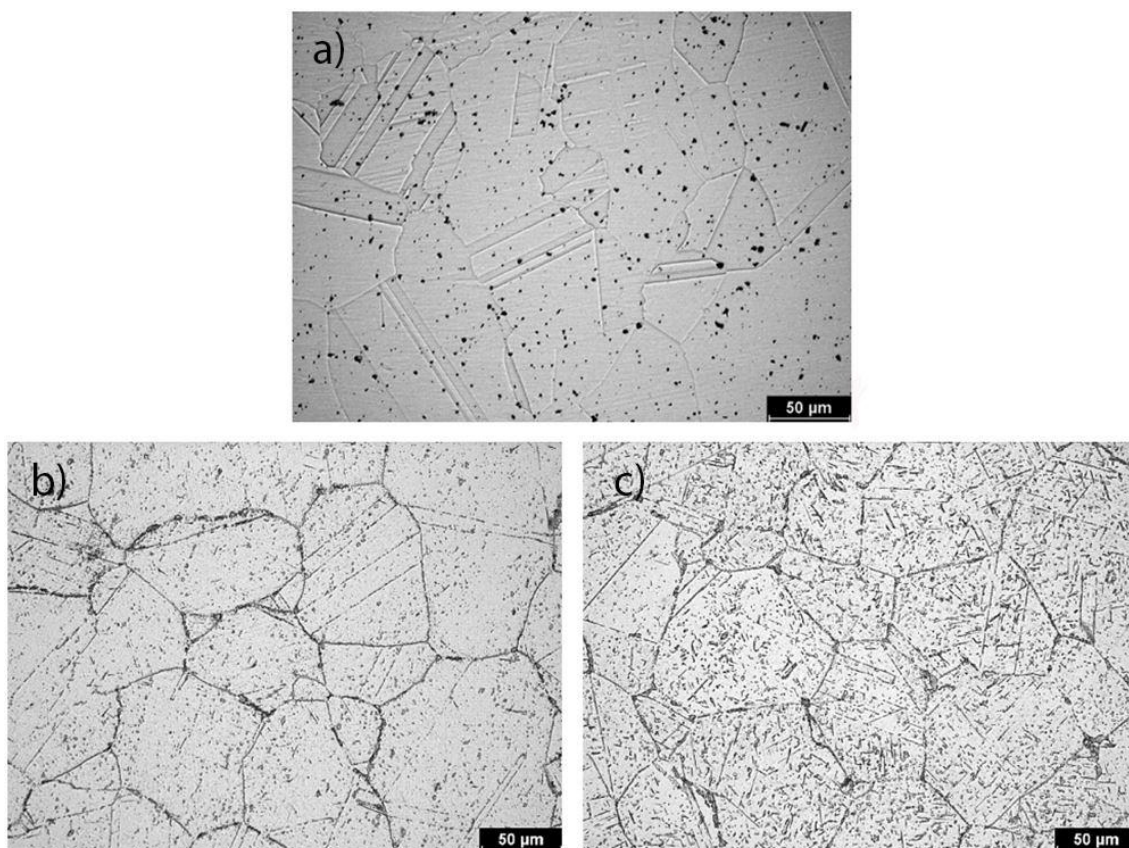
Kromě snížení korozivzdornosti může dojít k lokálnímu zkrěhnutí a ke zvýšení náchylnosti k trhlinám za tepla. [5]

Experimentální část

K experimentálnímu zkoušení byly dodány bezešvé trubky HR3C o průměru 38 mm, stěny 6,3 mm a délce 4500 až 5500 mm. Tepelné zpracování bylo voleno dvojnásobným ohřevem na teplotu 1250 °C s následným ochlazením ve vodě [6].

Precipitační mechanismus

Pro zjištění degradace materiálu vlivem teplotní expozice byly laboratorně exponovány dva stavy: 15 000 h / 675 °C; 30 000 h / 675 °C. Pomocí světelné mikroskopie byla porovnána mikrostruktura neexponovaného stavu, u něhož byla potvrzena nepřítomnost sigma fáze, se stavy po teplotní expozici, čímž byl zdokumentován průběh precipitačního mechanismu (obr. 1). Bylo zjištěno, že nejdříve dochází k precipitaci sekundární fáze na hranicích zrn, přičemž nejvýraznějším místem jsou trojné styky hranic zrn. S rostoucí dobou teplotní expozice byla zaznamenána i silná precipitace uvnitř zrn.



Obr. 1: Mikrostruktura oceli HR3C (světelná mikroskopie)
a) neexponovaná; b) 15 000 h / 675 °C; c) 30 000 h / 675 °C

Identifikace a kvantifikace sigma fáze

Analýzou EDS bylo zjištěno chemické složení sekundární fáze (Částice 1) v trojném styku hranic zrn, které je zobrazeno v tab. 1. Porovnáním s literaturou [5] byla potvrzena shoda chemického složení se sigma fází. Zároveň analýzou EDS byly identifikovány karbonitridy niobu (Částice 2).

Tab. 1: Analýza EDS částic v HR3C po teplotní expozici 30 000 h/675 °C

Spektrum	Fe	Cr	Ni	Nb	C	N	Si	S	W
Částice 1	44,62	46,33	7,63	-	-	-	1,09	0,32	-
Částice 2	8,52	29,20	1,79	43,82	7,28	8,57	-	-	0,83

Následně pomocí metody prahování byl kvantifikován plošný podíl sigma fáze – ve stavu po izotermickém stárnutí 15 000 h / 675 °C byl plošný podíl roven 1,6 %. S rostoucí dobou teplotní expozice na 30 000 h vzrostl plošný podíl sigma fáze na 7,9 %, což bylo způsobeno především precipitací sigma fáze uvnitř zrn.

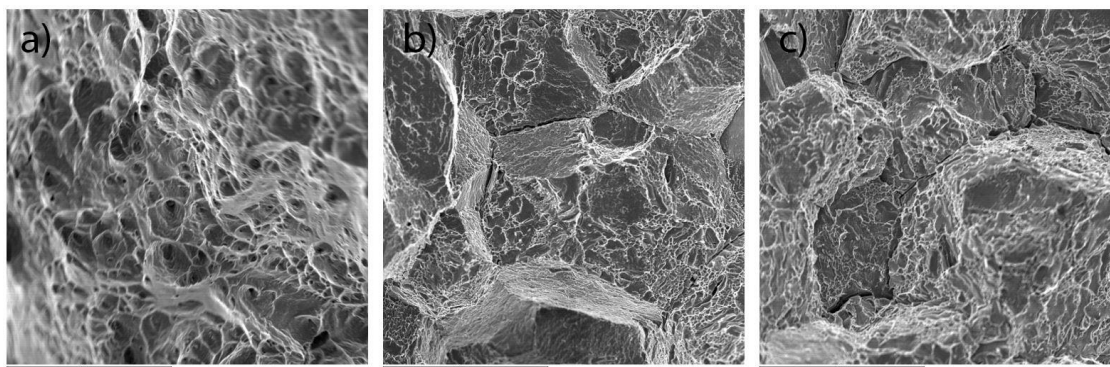
Zkoušení mechanických vlastností

Pro posouzení dopadu precipitace křehké sigma fáze na mechanické vlastnosti oceli HR3C byly provedeny následující zkoušky – zkouška tvrdosti dle Vickerse, zkouška rázem v ohybu metodou Charpy a zkouška tahem. Po provedení zkoušek byly lomové plochy zdokumentovány pomocí sekundárních elektronů skenovací elektronové mikroskopie.

Zkouška tvrdosti podle Vickerse byla provedena na metalografických výbrusech základní a exponované oceli HR3C. Pro stav bez expozice byla naměřena průměrná hodnota tvrdosti 186 HV10, pro stav expozice 15 000 h / 675 °C byla zjištěna hodnota 224 HV10 a pro expozici 30 000 h/675 °C byla stanovena hodnota 234 HV10. Z naměřených dat je zjevná tendence k růstu tvrdosti oceli vlivem teplotní expozice, což blíže souvisí s křehnutím oceli HR3C.

Dopad teplotní expozice na pevnost oceli HR3C byl vyhodnocen pomocí zkoušky tahem, přičemž u exponovaných stavů byl zjištěn nárůst meze kluzu i meze pevnosti. Na základním stavu byla naměřena mez kluzu 321 MPa a mez pevnosti 718 MPa. U exponovaných stavů oceli HR3C bylo zaznamenáno zvýšení smluvní meze kluzu na 392 MPa, respektive na 402 MPa a meze pevnosti na 760 MPa, respektive na 754 MPa.

U neexponovaného stavu oceli HR3C byl pozorován tvárný lom s plasticky deformovanými důlky, jak je zobrazeno na obr. 2, hodnota absorbované energie byla stanovena 110,7 J. Po 15 000 h teplotní expozice při 675 °C byl zjištěn smíšený lom, u něhož bylo dominantní štěpné interkrystalické porušení, na povrchu zrn je možné definovat části lomu jako tvárné, současně byl zdokumentován výrazný pokles absorbované energie na 2,9 J, degradace byla způsobena z důvodu precipitace sigma fáze na hranicích zrn. Nepatrné snížení absorbované energie na 2,3 J bylo naměřeno u stavu po 30 000 h, u něhož sigma fáze byla pozorována i uvnitř zrn, čímž bylo potvrzeno, že precipitace sigma fáze na hranicích zrn má výrazně podstatnější vliv na zkřehnutí oceli než precipitace uvnitř zrn.



Obr. 2: Vývoj lomových ploch v závislosti na době stárnutí
a) základní materiál; b) 15 000 h / 675 °C; c) 30 000 h / 675 °C

Návrh tepelného zpracování

K odstranění nežádoucí sigma fáze bylo zvoleno rozpouštěcí žíhání. Žíhací teploty byly určeny 1 050, 1 100, 1 150 a 1 200 °C. Doba setrvání na teplotě po prohřátí vzorku byla stanovena poměrně krátká, z důvodu nebezpečí zhrubnutí zrna, na 20 minut. Ochlazení bylo provedeno do vody.

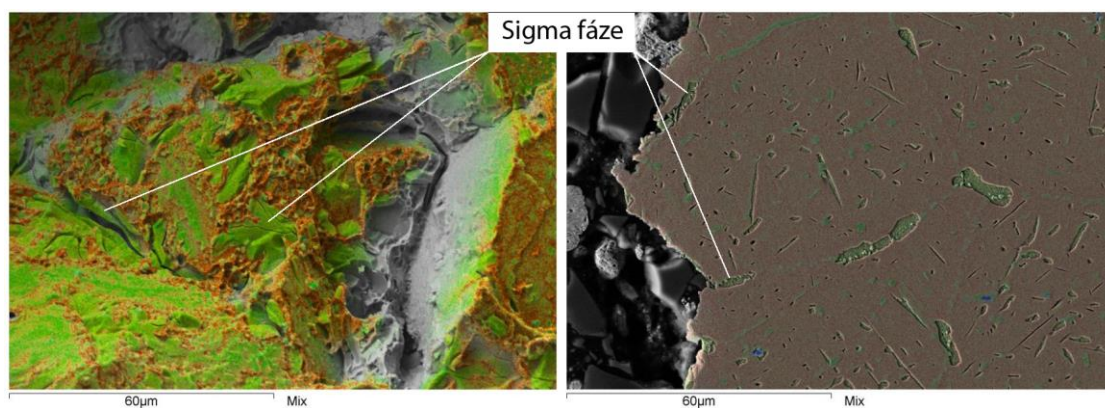
K posouzení úspěšnosti tepelného zpracování byla použita světelná mikroskopie a měření tvrdosti. Z pohledu mikrostruktury bylo zdokumentováno rozpuštění sigma fáze v teplotním rozsahu 1 100 až 1 200 °C. Nicméně z hlediska mechanických vlastností byla u exponovaných

stavů 1 100 °C / 20 minut a 1 150 °C / 20 minut naměřena tvrdost 204 HV10 a 206 HV10, což neodpovídá základnímu stavu (187 HV10). U nejvyšší teploty tepelného zpracování 1 200 °C byla naměřena optimální tvrdost 188 HV10.

Závěr

V souvislosti s pozorováním a provedením měření, lze konstatovat, že v austenitické oceli HR3C vlivem dlouhodobé vysokoteplotní expozice dochází k precipitaci křehké sigma fáze, především v trojných stycích hranic zrn, což vede k výraznému poklesu absorbované energie při lomovém procesu a k následnému nízkoenergetickému křehkému porušení materiálu.

Zkřehnutí oceli HR3C vlivem precipitace sigma fáze je potvrzeno na obr. 3, na němž je zobrazeno viditelně tvarované zrno a rozštěpená sigma fáze na hranici zrna, která podporuje interkrystalické šíření trhliny vyznačující se nízkou spotřebou energie. Na obr. 3 lze vidět i řez lomovou plochou, na němž je zdokumentováno lomové porušení jdoucí po hranici zrna mezi dvěma sigma fázemi.



Obr. 3: Mix map chemického složení (zelená – Cr, červená – Fe, modrá – Ni) lomové plochy ze zkoušky rázem v ohybu metodou Charpy exponovaného stavu HR3C 30 000 h / 675 °C

Poděkování

Príspevek byl vypracován na základě výsledků získaných za finanční podpory Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky v rámci projektu č. FV40166.

Literatura

- [1] Borek, W. (Ed.) (2017): *Austenitic Stainless Steels, New Aspects*. IntechOpen, Rijeka (Croatia). ISBN 978-953-51-3702-3
- [2] Golański, G., Kolan, C., Zieliński, A., Klimaszewska, K., Merda, A., Sroka, M., Kłosowicz, J. (2016): *Microstructure and mechanical properties of HR3C austenitic steel after service*. Archives of Materials Science and Engineering, Vol. 81, pp. 62-67. ISSN 1897-2764
- [3] Abe, F., Kern, T.-U. (2008): *Creep-resistant steels*. Woodhead, Cambridge. ISBN 978-1-84569-178-3
- [4] Roubal, M. (1967): *Sigma fáze a její vlastnosti*. Výzkumná zpráva, č. Z-67-1867/I, Státní výzkumný ústav materiálu, Praha.
- [5] Hsieh, C.-C., Wu, W. (2012): *Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels*. ISRN Metallurgy, Vol. 2012, paper 16. ISSN 2090-8717
- [6] Sumimoto Metal Industries (2012): *Inspection Certificate*. Inspekční zpráva o dodané tavně, Sumimoto Metal Industries, Amagasaki (Japan).