

NÁVRH A ROZBOR TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ OCELI SUPER 304H PRO ODSTRANĚNÍ VYPRECIPITOVANÉ SIGMA FÁZE

DESIGN AND ANALYSIS OF THE HEAT TREATMENT FOR DISSOLVING OF SIGMA PHASE IN EXPOSED STEEL SUPER 304H

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

a) ČVUT, Fakulta strojní, Ústav materiálového inženýrství, Karlovo nám. 13, 121 35 Praha 2
b) UJP PRAHA a. s., Nad Kamínkou 1345, 156 10 Praha – Zbraslav

Abstrakt

Komplexně legovaná austenitická žárovebná ocel SUPER 304H byla speciálně navržena pro aplikaci na přehřívací plochy nadkritických bloků uhelných elektráren. Ocel je tak vystavena kombinaci mechanického napětí a působení zvýšené teploty. Tato kombinace provozních parametrů vede nejen k rozvoji procesů tečení, ale také k rozvoji precipitace křehké sigma fáze. Jedním z vlivů precipitace sigma fáze na ocel SUPER 304H je v její postupném zkrěhnutí. Tento příspěvek se zabývá návrhem tepelného zpracování a následně hodnocením jeho dopadu na mikrostrukturu ocele SUPER 304H s cílem rozpustit sigma fázi. Pro hodnocení byly použity jako výchozí vzorky s laboratorní teplotní expozicí 20 000 hodin při teplotě 675 °C. Důvodem pro návrh tohoto tepelného zpracování je nutnost přípravy materiálu pro následné opravné svařové spoje tak, aby nedošlo k porušení materiálu v důsledku zbytkových napětí po svařování.

Abstract

The highly alloyed austenitic creep-resistant steel SUPER 304H has been specially designed for application to superheaters of supercritical coal-fired power plant blocks. The steel is thus exposed to a combination of mechanical stress at elevated temperature. This combination of operating parameters not only leads to the development of creep processes, but also to the development of brittle sigma phase precipitation. One of the effects of sigma phase precipitation on SUPER 304H is its gradual embrittlement. This paper deals with the design of heat treatment and consequently its impact on the microstructure of SUPER 304H with the aim of dissolving the sigma phase. Like the experimental material was used laboratory isothermally exposed material under condition 20 000 hours at 675 °C. The reason for designing this heat treatment is the necessity of preparing the material for subsequent repair weld joints so as not to break the material due to residual stresses after welding.

Úvod

Ocel SUPER 304H (označována jako X10CrNiCuNb 18-9-3) se řadí do skupiny austenitických ocelí 18%Cr-8%Ni. Optimalizací obsahu C a přidáváním legujících prvků N, B, Al a Cu byla zlepšena odolnost proti tečení. V porovnání se staršími ocelmi, jako je například TP347H, má vyšší mez pevnosti v tečení až o 20 % a také lépe odolává oxidaci za vysokých teplot [1]. Nicméně komplexní legování vede také k termodynamické nestabilitě slitiny a k precipitaci částic v mikrostruktuře během provozní expozice. Jedním z tipů těchto částic je sigma fáze.

Sigma fáze je intermetalikum s tetragonálním uspořádáním mřížky vyznačující se svou tvrdostí a křehkostí. Obecný rozsah precipitačních teplot je 500-800 °C [2]. Vznik této sekundární fáze bývá pro slitiny náchylné k jejímu vzniku akcelerován různými vlivy jako je plastická deformace, předvnesené napětí nebo zvýšená lokální koncentrace prvků jako je Cr.

V technických slitinách bývá sigma fáze většinou nežádoucí. Negativní vliv této fáze lze pozorovat ve třech oblastech – lokální křehnutí, zvýšená náchylnost k trhlinám za tepla a sní-

žení korozivzdornosti. Za určitých podmínek ji lze využít jako vytvrzující, například v ternárních soustavách Cr-W-Fe nebo Cr-Mo-Fe [3].

Stabilitu sigma fáze ovlivňuje její chemické složení a přítomnost nečistot. Vznik sigma fáze podporuje Mo, Si, méně pak Mn a Co. Omezení vzniku sigma fáze napomáhá legování N a poté C. Rychlost růstu a rozpadu sigma fáze ovlivňuje režim tepelného zpracování a také plastická deformace v předchozích operacích [2].

Nukleace sigma fáze může začít v různých oblastech struktury. Dle [3] rozlišujeme v korozivzdorných ocelích kritická místa vzniku, a to na hranicích zrn, trojném styku zrn a celulárně (nebo v rozích) v delta feritu. Obecně precipitace sigma fáze v oceli SUPER 304H je velmi pomalý děj, který je ovšem nutné kontrolovat a při jeho určité kritické hranici přistoupit k nutným opatřením jako je výměna komponenty, či jejímu tepelnému přepracování.

Experimentální část

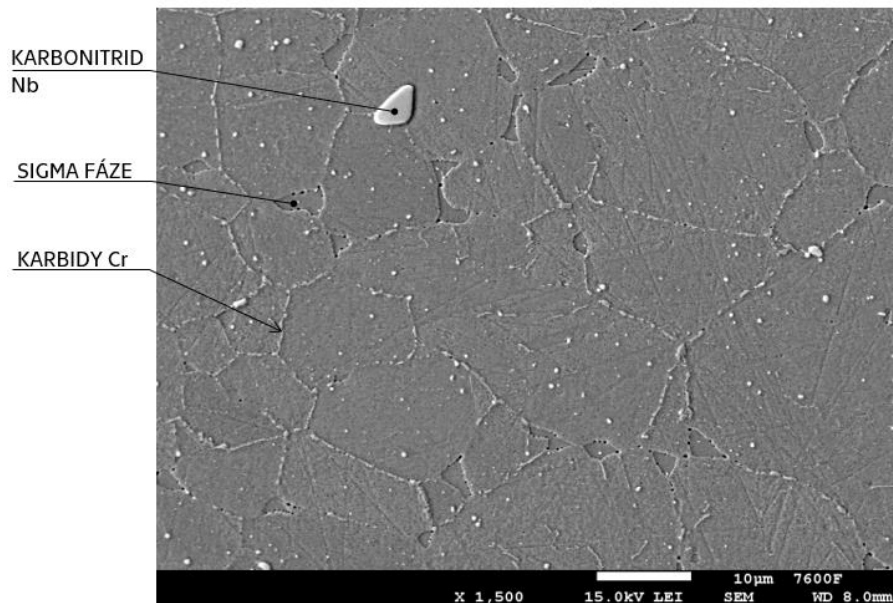
Experimentální materiál byl dodán ve formě bezešvých trubek dokončovaných za studena, o průměru 38,0 mm, tloušťce stěny 6,3 mm v délkách 4500-5500 mm. Před dodáním byl materiál podroben rozpouštěcímu žihání s výdrží 2 min na teplotě 1150 °C s následným ochlazením ve vodě [4, 5]. Po zdokumentování struktury (obr. 1) dodaného materiálu byla ocel podrobena laboratorní expozici 675 °C po dobu 20 000 h. V materiálu dodaném výrobcem nebyla dokumentována přítomnost vyprecipitované sigma fáze, jsou zde přítomny pouze karbonitridy niobu.



Obr. 1: Mikrostruktura dodané oceli SUPER 304H (světelný mikroskop)

Laboratorně exponovaný materiál

V laboratorně exponovaném materiálu (20 000 h/675 °C) označeném EM1 bylo možné pozorovat výskyt sigma fáze převážně na trojných stycích hranic zrn. Po hranicích rekrystalizovaných zrn byly vyloučeny jemné karbidy Cr a v matici se vyskytovaly karbonitridy Nb (obr. 2). Tím je dokumentován proces degradace způsobený teplotní expozicí, který má ovšem přímý vliv na mechanické a tím pádem i aplikační vlastnosti materiálu.



Obr. 2: Snímek EM1 pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu

Mechanické zkoušky základního a výchozího exponovaného materiálu

Pro porovnání výsledků dopadu tepelného zpracování bylo provedeno (případně převzato) hodnocení mechanických vlastností jako byly zkoušky rázem v ohybu, zkoušky tahem a měření tvrdosti. Absorbovaná energie dodaného materiálu dle inspekčního certifikátu [5] byla měřena na redukovaných tyčích 10x2,5 mm, což v přepočtu na redukovanou tyč 10x5 mm znamená hodnotu 62 J. Na exponovaném materiálu bylo měření provedeno na redukovaných tyčích 10x5 mm. Měřená průměrná hodnota byla 28 J, což potvrzuje postupující zkrěhnutí ocele SURER 304H v důsledku její expozice.

Dopad teplotní expozice na pevnost ocele SUPER 304H je dokumentovatelný na nárůstu meze kluzu i meze pevnosti. Měřená mez kluzu pro základní materiál byla 305 MPa a mez pevnosti 638 MPa. Exponovaný materiál vykazuje zpevnění jak na mezi kluzu, tak i na mezi pevnosti. Měřené hodnoty pro exponovaný materiál byly 328 MPa na mezi kluzu a 718 MPa na mezi pevnosti. Stejný trend byl dokumentován i z měření tvrdosti, kde došlo k nárůstu tvrdosti z hodnoty pro základní materiál 170 HV10 na tvrdost 202 HV10 pro exponovaný materiál. Na základě tvrdosti bude dokumentováno i úspěšné provedení tepelného zpracování materiálu.

Návrh tepelného zpracování

Pro výpočet doby ohřevu τ [h] byl použit vztah dle Dobrochotova [6]:

$$\tau = k_M \cdot \kappa \cdot t_p \cdot \sqrt{t_p}, \quad (1)$$

kde charakteristický rozměr polotovaru je roven $t_p = 16,6 \times 10^{-3}$ m, součinitel rozmístění v peci $\kappa = 1,25$ (pro osamocený vzorek na keramické podložce), materiálový součinitel pro vysokolegované oceli $k_M = 20$.

$$\tau = 20 \cdot 1,25 \cdot 16,6 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{16,6 \cdot 10^{-3}} = 191 \text{ s.}$$

Pro dobu výdrže byl použit orientační vztah [6]:

$$\tau_v = \tau \cdot 1,25. \quad (2)$$

Doba ohřevu byla vypočtena dle (1) na 3 min a od ní se odvíjející doba výdrže dle (2) na přibližně 4 min. Doba ohřevu a výdrže stanovená dle empirických vzorků se jevila velmi krátká, proto pro porovnání byla zvolena i delší doba teplotní výdrže vzorku v peci, a to 60 min. Navržené teplotní režimy shrnuje tab. 1.

Tab. 1: Navržené režimy tepelného zpracování

Vzorek	ZM1	EM1	ZM2	EM2	ZM3	EM3	ZM4	EM4	ZM5	EM5	ZM6	EM6
T [°C]		675	900	900	900	900	1100	1100	1100	1100	1000	1000
Doba pobytu v peci [min]	Dodaný stav	20 000 h	7	7	60	60	7	7	60	60	7	7

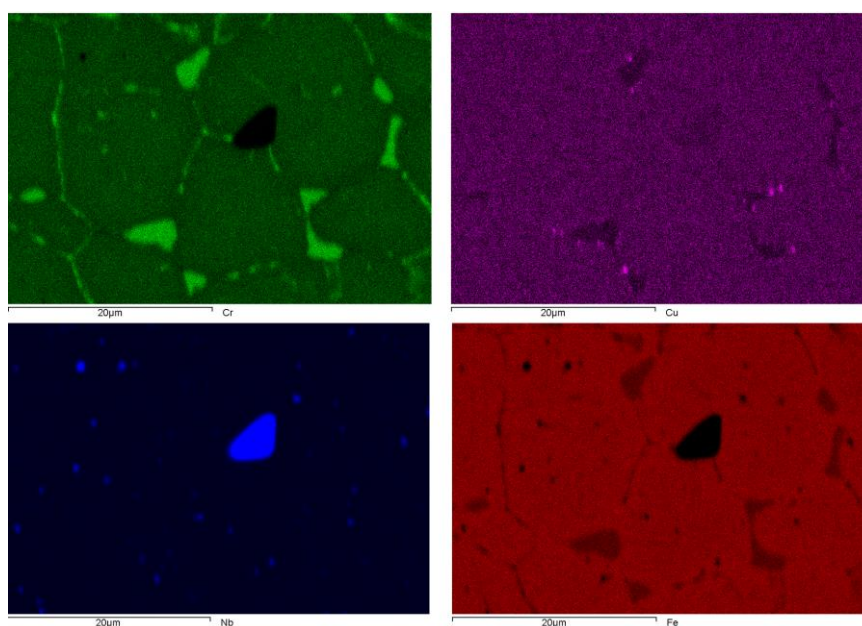
Diskuze

Na základě pozorování na elektronovém mikroskopu lze tvrdit, že sigma fáze se v exponovaném materiálu nejčastěji vyskytuje v místě trojného styku zrn, kde silně ovlivňuje mechanické vlastnosti degradovaného materiálu. Sigma fáze je v tomto případě pozorovatelná i na světelném mikroskopu. Ve struktuře se dále nalézají rekrystalizovaná polyedrická zrna s karbidy chromu vyprecipitovanými po hranicích zrn.

Analýza EDS na skenovacím elektronovém mikroskopu prokázala shodu ve složení sigma fáze uvedenou v literatuře [3, 7, 8] se složením sigma fáze měřené na vzorku EM1. Složení sigma fáze pro dvě separované částice uvádí tab. 2. Obecně lze konstatovat, že sigma fáze je intermetalikum bohaté na chrom a železo, což dokládají i výsledky v tab. 2. Chemické mapy na obr. 3 potvrzují, že sigma fáze částečně absorbuje do své struktury Cr z okolní matrice. Jsou patrné také kolonie Cu shlukující se na hranicích sigma fáze. Toto je způsobeno nerozpustností Cu v sigma fázi, která vytlačuje Cu před svou precipitační frontu.

Tab. 2: Analýza EDS sigma fáze ve vzorku EM1

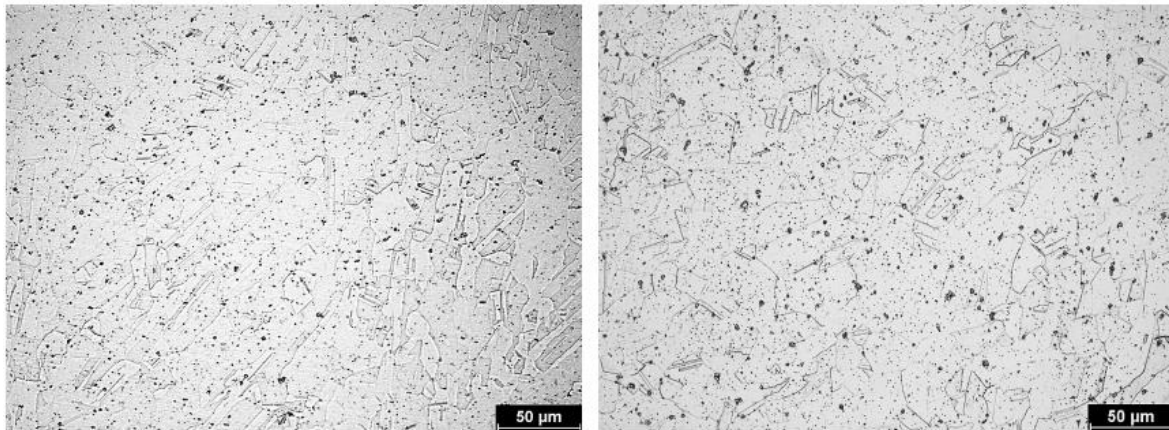
Spektrum	Si	Cr	Fe	Ni	Cu	Nb
Částice 1	0,78	35,20	46,41	3,00	10,81	3,80
Částice 2	0,66	35,21	48,14	3,24	11,02	-



Obr. 3: Chemická mapa EM1 (Cr, Cu, Nb, Fe)

Cílem navrženého tepelného zpracování je, aby výsledná mikrostruktura odpovídala co nejlépe dodanému materiálu od výrobce, a aby nedošlo k degradaci deklarovaných vlastností původního materiálu například zhrubnutím zrna, nebo vytvořením lokálních kolonií částic.

Podle [3] by sigma fáze obecně měla být odstraněna tepelným zpracováním za teploty 1050 °C. Pozorováním na elektronovém mikroskopu bylo potvrzeno, že u oceli SUPER 304H došlo k rozpuštění sigma fáze při režimu 1100 °C / 7 min (vzorek EM4). Dokumentace mikrostruktury u vzorku EM4 po tepelném zpracování potvrzuje že strukturní stav odpovídala materiálu před teplotní expozicí ZM1 (tedy výrobcem dodanému materiálu). Srovnání austenitické struktury základního materiálu ZM1 a vzorku EM4 ukazuje obr. 4.



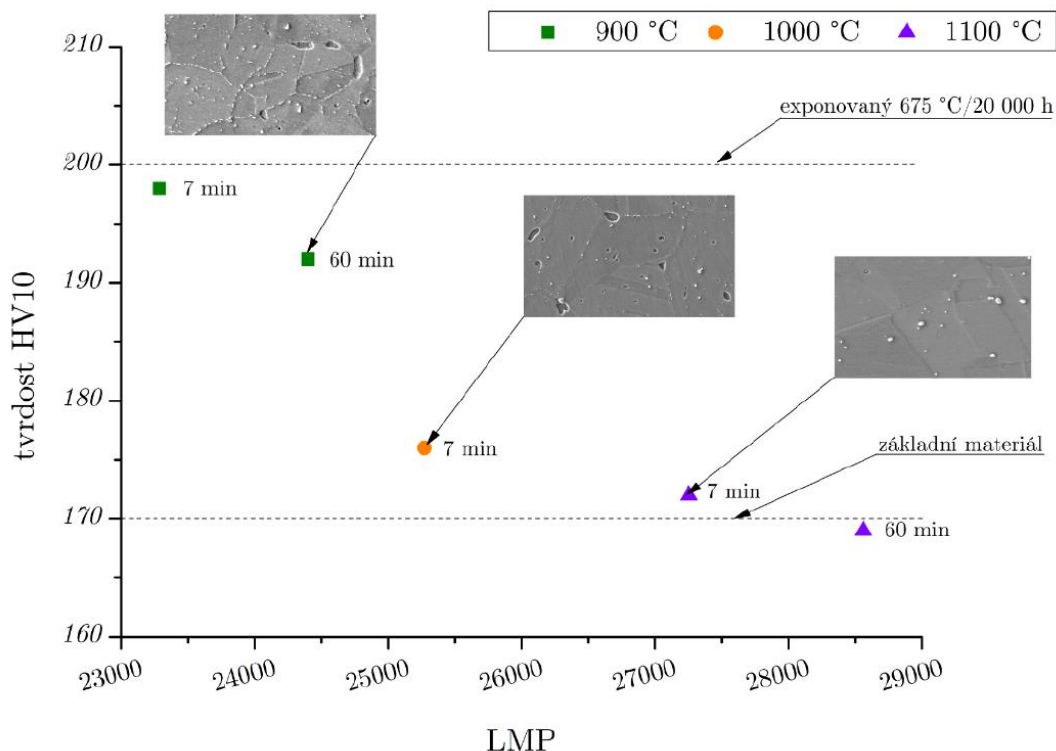
Obr. 4: Porovnání struktury EM4 a ZM1

Z porovnání mikrostruktury lze pozorovat jednak rozpuštění sigma fáze, jednak fakt, že na karbonitridy niobu nemělo tepelné zpracování vliv. Poslední částice dokumentované v mikrostruktuře byly karbidy chromu, u kterých došlo také k jejich rozpuštění. Tím by se dala mikrostruktura z pohledu částic hodnotit jako plně odpovídající mikrostruktuře základního materiálu.

Druhým krokem bylo ověření, zda nedošlo provedením tepelného zpracování ke zhrubnutí zrna, které by bylo kritické z pohledu zachování žárovevnosti ocele SUPER 304H. U všech vzorků bylo provedeno měření velikosti zrna lineární metodou a vypočteno číslo velikosti zrna, konkrétně u ZM1 byla stanovena velikost zrna $G = 8$, která bude sloužit jako referenční hodnota. Stejně tak u tepelně zpracovaných EM4 a EM5 byla stanovena velikost zrna $G = 8$. Tento výsledek potvrzuje, že nedošlo ke zhrubnutí zrna provedením tepelného zpracování a tím pádem ke znehodnocení vlastností z pohledu žárovevnosti. Hodnota čísla velikosti zrna G byla stanovena i pro ostatní vzorky a mezi jednotlivými vzorky se nelišila o více než jeden stupeň velikosti G .

Jako poslední bylo provedeno měření tvrdosti kvůli zhodnocení dopadu tepelného zpracování na mechanické vlastnosti. Měření tvrdosti prokázalo, že výskyt sigma fáze v mikrostruktuře souvisí s nárůstem tvrdosti materiálu. U základního materiálu ZM1 dodaného výrobcem byla tvrdost stanovena 170 HV10, naopak po teplotní expozici 20 000 h/675 °C vzrostla tvrdost až na 202 HV10. Úspěšnost TZ a tedy rozpouštění křehké sigma fáze lze potvrdit na základě změřeného poklesu tvrdosti na hodnotu, 172 HV10 u EM4 (1100 °C/7 min), resp. 169 HV10 u EM5 (1100 °C/60 min), k počáteční tvrdosti 170 HV10. Celkové hodnocení změřené tvrdosti spolu s přiřazenými mikrostrukturními stavy je zobrazeno na následujícím obr. 5.

Celkově tak na základě získaných výsledků lze zhodnotit, že je možné tepelně přepracovat degradovaný materiál SUPER 304H, tak aby došlo k odstranění negativního vlivu sigma fáze na ocel SUPER 304H. Dalším krokem bude nutné stanovit, zda proces degradace materiálu bude mít stejnou kinetiku jako před provedením tepelného zpracování.



Obr. 5: Dopad tepelného zpracování na změnu mechanických vlastností včetně mikrostruktur

Poděkování

Tento příspěvek vznikl na základě výsledků získaných za podpory Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky v rámci projektu č. FV40166.

Literatura

- [1] Abe, F., Kern, T.-U. (2008): *Creep-resistant steels*. Woodhead, Cambridge. ISBN 978-1-84569-178-3
- [2] Roubal, M. (1967): *Sigma fáze a její vlastnosti*. Výzkumná zpráva, č. Z-67-1867/I, Státní výzkumný ústav materiálu, Praha.
- [3] 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
- [4] Nippon Steel & Sumitomo Metals (2015): *Seamless Steel Tubes and Pipes for Boilers*. Katalog ocelí, Japonsko. Dostupné také z: http://www.nssmc.com/product/catalog/_download/pdf/P008en.pdf
- [5] Sumitomo Metal Industries (2012): *Inspection Certificate*. Inspekční zpráva o dodané tavně, Amagasaki, Japonsko.
- [6] Drastík, F. (1960): *Kovářství*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha.
- [7] Villanueva, D. M. E., Junior, F. C. P., Plaut, R. L., Padilha, A. F. (2013): *Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferitic and duplex*. Materials Science and Technology, Vol. 22, pp. 1098-1104. ISSN 0267-0836
- [8] Fonseca, G. S., Mendes, P. S. N., Silva, A. C. M. (2019): *Sigma Phase: Nucleation and Growth*. Metals, Vol. 9, No. 1, paper 34. ISSN 2075-4701