

Zvariteľnosť austenitickej žiarupevnej ocele s vysokým obsahom mangánu

Brziak Peter, Bernasovský Peter, Paľo Miroslav, Výskumný Ústav Zvaračský - Priemyselný Inštitút SR, Bratislava

Pecha Jozef, Slovenské Energetické Strojárne, Tlmače,
Výrostková Anna, Ústav materiálového výskumu SAV, Košice

Anotácia

Zvariteľnosť austenitickej žiarupevnej ocele s obsahom cca. 6 hm. % mangánu. Imitácia teplotného cyklu zvarovania. Zváranie matching prídavným materiálom. Mechanické skúšky. Mikroskopický rozbor.

1. Úvod

Prvoradým cieľom priemyselne vyspelých krajín je trvalo udržateľný rast celej spoločnosti, ktorý sa okrem iného dosahuje zapojením agrosektoru do „tradične“ priemyselných odvetví. Ako príklad sa dajú menovať dotácie do výroby špeciálnych odrôd poľnohospodárskych plodín pre výrobu bionafty.

Najväčší nárast však dosahuje výroba energií alternatívnymi palivami, ako sú napríklad slama, drevené štiepky z topoľov, briez a špeciálne geneticky upravených krovín. Keď sa pred desiatimi rokmi výnimočne používalo kombinované spaľovanie uhlie/drevo, v poslednom období nie je výnimočné spaľovanie dreva spoločne s komunálnym odpadom. Tento trend sa bude len zvyšovať, nakoľko sa počet krajín kde je zakázané podzemne uskladňovať komunálny odpad stále zvyšuje. Spoločným menovateľom týchto postupov výroby energie je presun materiálovej problematiky zo superkritických teplôt a tlakov do oblasti „klasických“ parametrov, pri ktorých kotle spaľujúce alternatívne palivá pracujú. S tým, že najkritickejšia sa stáva odolnosť materiálov spaľovacích komôr voči vysokoteplotnej korózii. Spaľovanie alternatívnych palív si teda vyžaduje špecifické požiadavky na vývoj materiálov so zvýšenou odolnosťou v agresívnych korózných prostrediach. Bežné parametre pary z kotla spaľujúceho drevené štiepky + 6 % plastov sú 480°C/6 MPa. Z hľadiska použitého tlaku a teploty by teda bolo možné v spaľovacích komorách použiť klasické materiály na báze 0,5 – 2,25 hm. % Cr. Tieto však nie sú schopné odolávať koróznemu napadnutiu vysokoteplotnými formami korózie. Jediná rozšírená alternatíva je v súčasnosti použitie vyššie legovaných 9 – 12 % Cr ocelí, prípadne použitie povlakov. Aj austenitické ocele si nachádzajú čoraz väčšie uplatnenie pri výrobe kotlových komponentov.

Stúpajúce ceny niklu však nútia výrobcov testovať možnosti jeho náhrady lacnejšími alternatívami. Jednou z nich je koncepcia náhrady niklu mangánom. Predložený článok pojednáva o základných skúškach zvariteľnosti austenitickej ocele s obsahom cca. 6 hm. % mangánu, ktorá bola vyvinutá v rámci riešenia projektu COST 536 (Alloy development for critical components of environmentally friendly steam power plant).

2. Experimentálny program

Oceľ bola vyrobená vo firme Corus (Veľká Británia), ktorá dodala VÚZ – PI SR skúšobný materiál vo forme plechov s hrúbkou 14 mm. Plechy boli dodané bez tepelného spracovania, ktoré sa aplikovalo vo VÚZ – PI SR (1100°C/ 20min voda). Smerné chemické zloženie je uvedené v **tab.1**. Obsah Mn sa pohybuje na úrovni 6.10 hm. %. Navyše obsahoval ZM aj bór dusík, molybdén a vanád.

Tab.1 Chemické zloženie použitej ocele (hmotnostné %).

C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	W	Nb
0,11	0,49	6,10	22,90	15,40	2,70	1,49	0,605

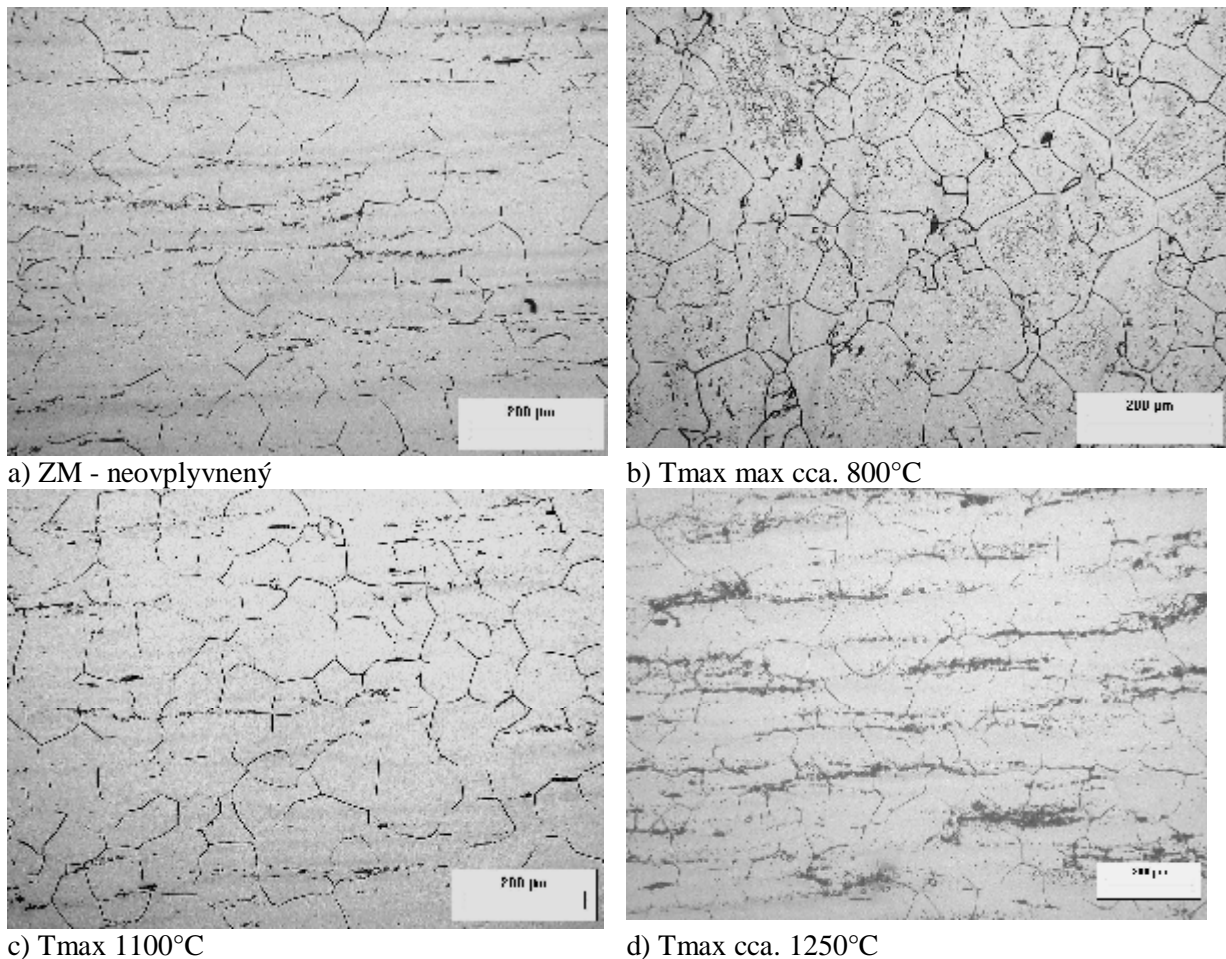
Experimentálny program bol rozdelený na dve časti:

1. Overenie vplyvu tepelných cyklov zvarovania na úžitkové vlastnosti TOO ZM. Experimenty boli uskutočnené pomocou Imitátora tepelno deformačných cyklov zvarovania Thermorestor. Vzhľadom na malé množstvo experimentálneho materiálu, v tejto časti programu boli urobené v prvom štádiu len jednoduché zvaracie cykly a to s T_{max} 1250°C (imitácia hrubozrnej TOO) a 1100°C (imitácia jemnozrnej TOO). Rýchlosť ohrevu bola v oboch prípadoch 62,5°C/s. Rýchlosť ochladzovania medzi 1250°C(1100°C) a 500°C bola cca. 62.5°C/s, potom sa znížila na 5°C/s. Z takto imitovaných vzoriek boli vyrobené telieska na pevnostné skúšky pri 20°C.
2. Skúšky zvariteľnosti na reálnych zvarových spojoch. Zvary boli vyhotovené v SES Tlmače a.s.. Zváralo sa technológiou ROZ experimentálnym prídavným materiálom dodaným firmou Metrode Ltd. (UK).

Vývoj mikroštruktúry ZS bol dokumentovaný pomocou svetelnej mikroskopie, rastrovacej a transmisnej elektrónovej mikroskopie.

3. Výsledky a diskusia

Mikroštruktúra základného materiálu po tepelnom spracovaní materiálu je austenitická, s polyedrickým zrnom, bez výskytu delta feritu– **obr.1a**. Rôzna úroveň leptania primárnych zŕn svedčí o selektívnej precipitácii karbidickej fázy.

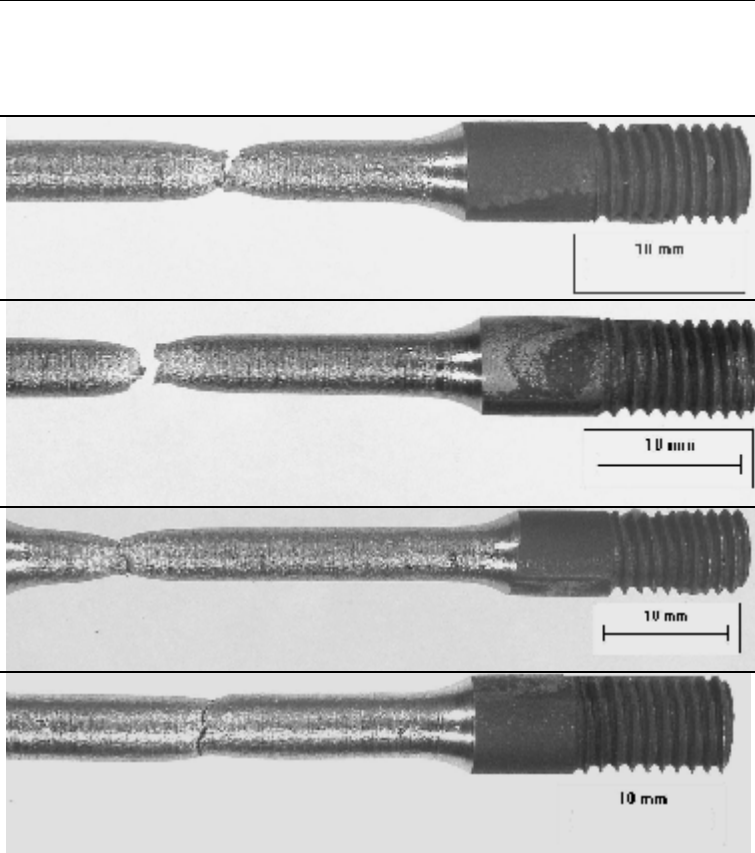


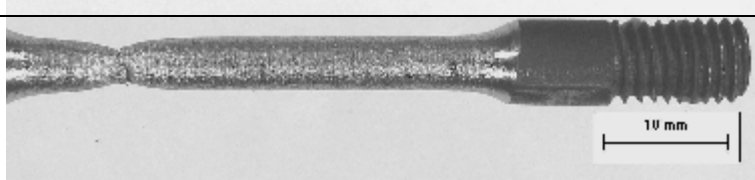



Obr.1 Mikroštruktúra ZM a imitovanej TOO ZM.

3.1 Imitácia zväracích cyklov

Výsledky skúšok pevnosti teliesok imitovaných na rôznu T_{max} sú zhrnuté v **tab.2**, spoločne s výsledkami neovplyvneného ZM.

Tab.2 Pevnostné vlastnosti ZM a imitovanej TOO ZM.

Vzorka	$R_{p0.2}$	R_m	A	Z	
	(MPa)		(%)		
ZM	339	710	51	73	
ZM	341	708	54	73	
T_{max} 1100°C	347	723	51	69	
T_{max} 1250°C	355	606	21	36	

Ako vidno, teplota imitovaného zväracieho cyklu 1100°C nemala výrazný vplyv na pevnostné vlastnosti, ktoré zostávajú na úrovni ZM. Avšak teplota imitovaného cyklu 1250°C spôsobila pokles ako pevnosti tak aj kontrakcie a predĺženia. Na **obr.1bcd** sú dokumentované mikroštruktúry imitovaných vzoriek. Tepelne ovplyvnené vzorky majú výraznejšie hranice zrn ako neovplyvnený ZM, pravdepodobne z dôvodu precipitácie. Mikroštruktúra vyhriata na 1250°C obsahovala lokálne natavené oblasti, ktoré spôsobili pri ochladzovaní vznik sťažnenín, čo mohlo byť aj príčinou zhoršenej plasticity imitovanej vzorky. V mikroštruktúre vyhriatej nad cca. 800°C bola pozorovaná výrazná intragranulárna precipitácia. Vo všetkých imitovaných vzorkách bola meraná tvrdosť HV1 naprieč imitovanými oblasťami. Namerané hodnoty sa pohybovali medzi 162 -185 jednotkami HV1, nezávisle od teploty, na ktorú boli vzorky počas imitácie vyhriate. Dokonca ani v regiónoch s výraznou precipitáciou neboli pozorované zmeny tvrdosti.

3.2 Zváranie

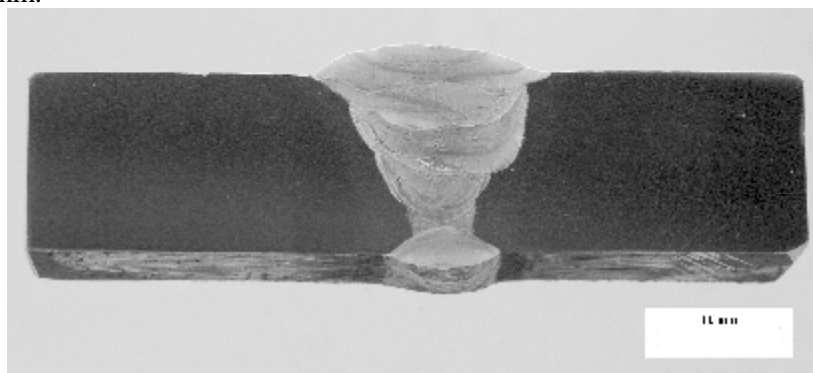
Zvarové spoje boli vyrobené v SES Tlmače a.s. ručným oblúkovým zváraním elektródami ϕ 3.2 mm. Chemické zloženie obalených elektród sa principiálne zhodovalo s chemickým zložením ZM. Zvárací úkos mal 60° s otupením v koreni 1.5 – 2 mm. Medzera v koreni sa pohybovala medzi 1.5 a 2 mm. Zvárací prúd bol 90 až 110 A, napätie 26 až 28 voltov. Pred zváraním boli elektródy sušené 2.5 h pri teplote 300°C . Po zvarení a skúškach ultrazvukom boli vyrobené vzorky pre skúšky ťahom čistého ZK, ZS a pre skrátené creepové skúšky ZS.

Výsledky skúšok pevnosti ZK a ZS sú uvedené v **tab.3**. Pri porovnaní pevnostných vlastností ZK so ZM (údaj prebratý z **tab.2**) vidno, že medza klzu ZK je o cca. 200 MPa vyššia ako ZM. Aj medza pevnosti je vyššia o cca. 30 Mpa (okrem prípadu, keď lom nastal mimo meranej dĺžky). Predĺženie a kontrakcia sú však v ZK oveľa nižšie ako v ZM. Pevnostné vlastnosti ZS sú na úrovni ZM, o čom svedčí aj miesto lomu – ZM. ZK teda zabezpečuje dostatočnú zásobu pevnosti.

Tab.3 Pevnostné vlastnosti ZK a ZS.

		Rp0.2 (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Z (%)	Poznámka
ZM		340	709	52	73	Typická hodnota pre porovnanie
ZK	1	534	725	14,5	24,9	
	2	513	536			Lom nastal mimo meranej dĺžky
	3	509	734	28,5	48,6	
ZS	1		705			Lom nastal v ZM
	2		697			Lom nastal v ZM

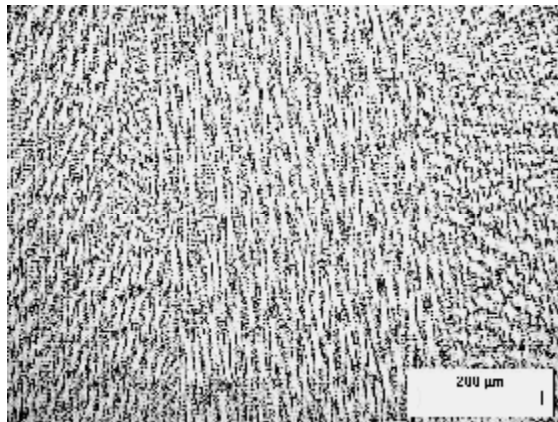
Makroštruktúru zvarového spoja dokumentuje **obr.2**. Na obrázku vidieť nevýraznú kresbu liaceho slohu krycích húseníc. Zvarový spoj je celistvý, bez výskytu trhlín, dutín, neprievarov a väčších vtúsenín.



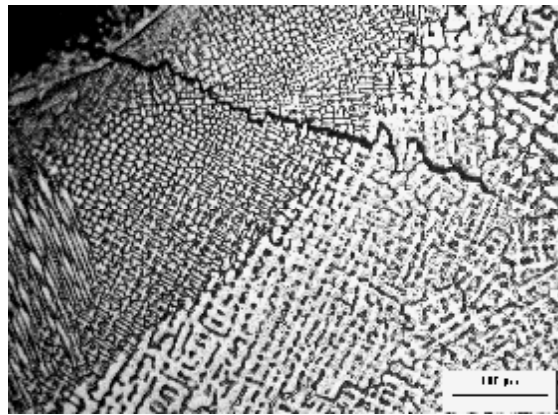
Obr.2 Makroštruktúra ZS.

Mikroštruktúru ZK dokumentuje **obr.3abcd**. Vo všetkých oblastiach má ZK austenitickú mikroštruktúru s dobre viditeľným dendridickým slohom. Podobne ako v ZM, ani v mikroštruktúre ZK nebol výskyt σ – feritu identifikovaný. Necelistvosti typu dutín neboli tiež identifikované. Lokálne však boli identifikované medzidendridické trhlinky v krycej húsenici – **obr.3b**. Tieto môžu byť spôsobené viacerými faktormi. Podľa Schaefflerovho diagramu je však zvarový kov čisto austenitický, čo zvyšuje náchylnosť na vznik tohto typu trhlín.

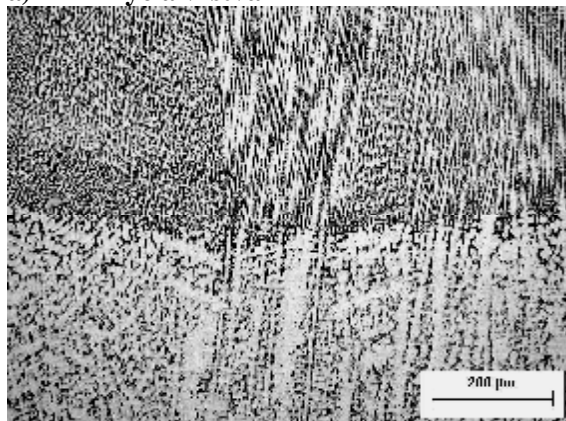
TOO je nevýrazná, k zhrubnutiu pôvodného austenitického zrna nedošlo. V TOO pri hranici natevenia bolo identifikovaných viacero interkryštalických trhlín likvačného typu, ktoré lokálne zasahovali až do ZK, vid' **obr.3f**.



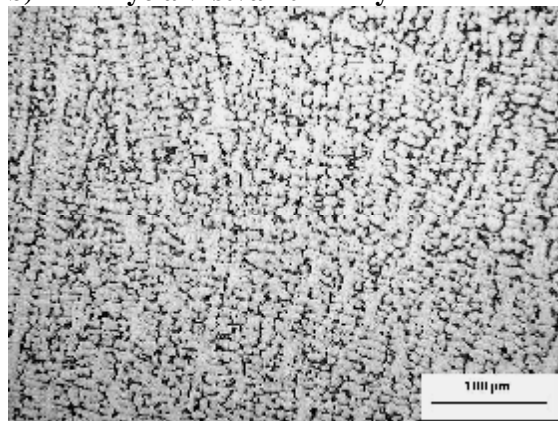
a) ZK krycia vrstva



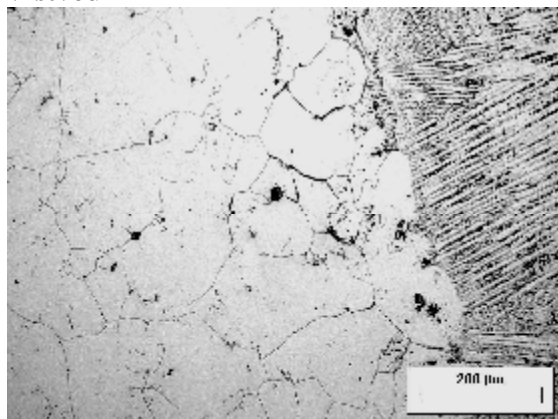
b) ZK krycia vrstva - trhlinky



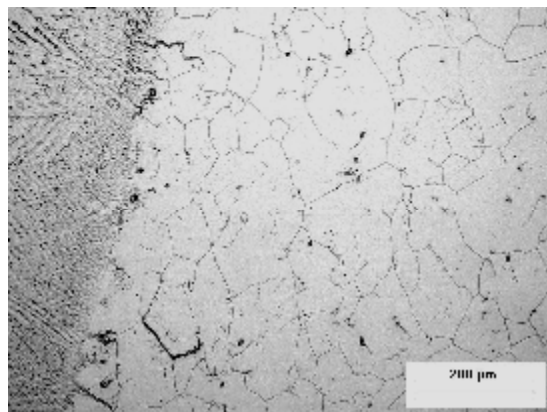
c) ZK, prechod medzi krycou a predposlednou vrstvou



d) ZK koreň



e) TOO pri krycej vrstve
Obr.3. Mikroštruktúra ZS.



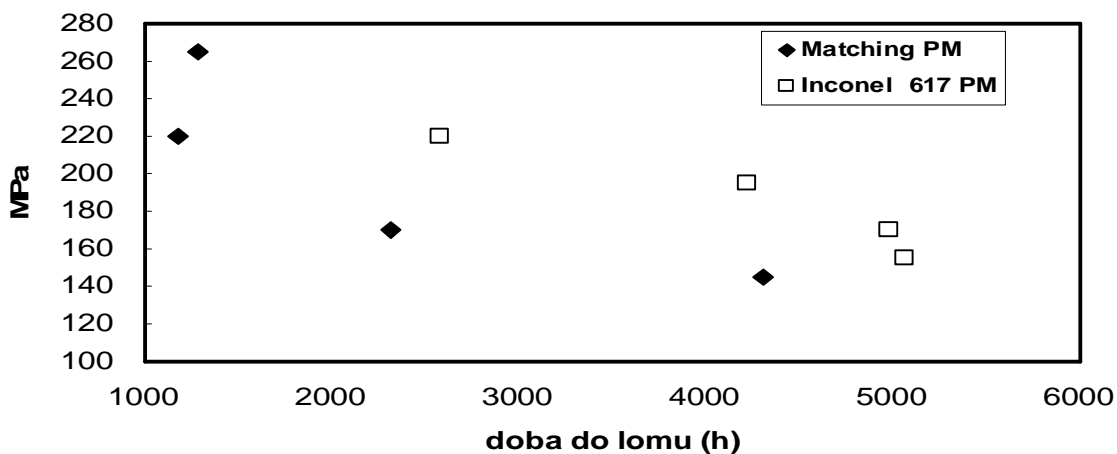
f) TOO v strede hrúbky ZM

3.3 Creepové skúšky zvarových spojov

Cieľom tejto časti experimentálneho programu bola identifikácia najkritickejšieho miesta ZS z hľadiska jednoosových creepových skúšok. Výsledky sú zhrnuté v **tab.4** a na **obr.4**. Parametre skúšok boli stanovované s cieľom overiť creepové vlastnosti ZS vyrobeného experimentálnym prídavným materiálom so ZS toho istého ZM, ktorý bol zhotovený prídavným materiálom typu IN617 (Ni - 44.5 min. Cr - 20.0-24.0 Co - 10.0-15.0 Mo - 8.0-10.0 Al - 0.8-1.5 C - 0.05-0.15) skúšaným v rámci projektu COST 536. Všetky skúšky sa uskutočnili pri teplote 650°C.

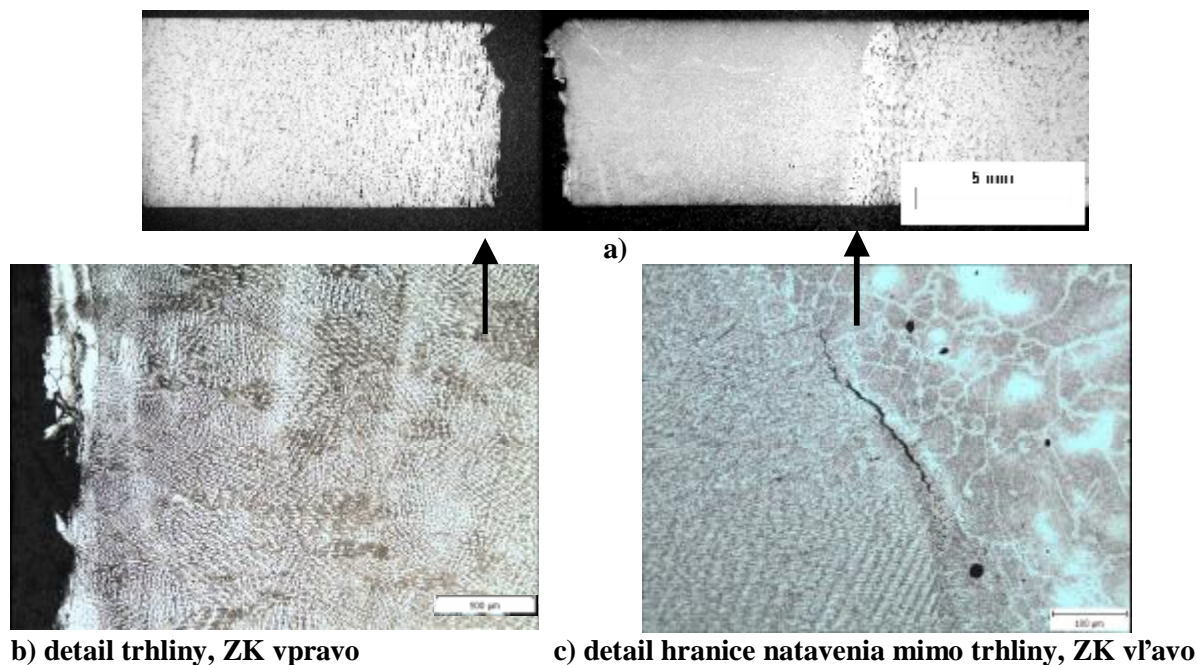
Tab.4 Výsledky creepových skúšok.

vzorka	MPa	Čas do lomu
B6	145	4301
B8	170	2318
B7	220	1178
B9	265	1287



Obr.4 Porovnanie výsledkov creepových skúšok ZS s výsledkami dosiahnutými v rámci projektu COST 536.

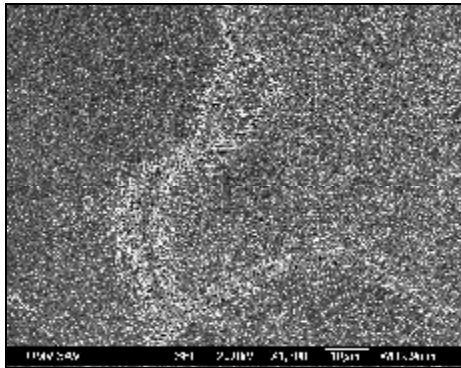
Ako vidno, výsledky dosiahnuté s PM typu Inconel sú lepšie ako výsledky dosiahnuté na VÚZ – PI SR. S narastaním času do lomu sa však tento rozdiel stráca. Predĺženie zvarových spojov bolo minimálne, pri mernej dĺžke cca. 120 mm sa pohybovalo na úrovni okolo 5 %. Všetky creepové telieska sa porušili v hranici natavenia alebo v ZK v blízkosti hranice natavenia - vid' príklad na **obr.5a** (makropohľad) a **obr.5bc** (detail) – vzorka B9.



Obr.5 Vzorka B9 650°C/265MPa/1287 h, lom v hranici natavenia.

Dve vzorky, B8 (650°C/170MPa/2318h) a B9 (°C/265MPa/1278h) boli použité na podrobný elektrónomikroskopický rozbor. Boli pozorované v REM a potom z nich boli pripravené tenké fólie zo TOO ZM v blízkosti lomového povrchu, ale mimo oblasti výraznej plastickej deformácie (krčka). Podľa termodynamických výpočtov sa v materiáli pri teplote 650°C nachádzajú fázy: austenit, σ -fáza, $M_{23}C_6$ a MX.

Počas tepelno-deformačnej expozície počas skúšky došlo k výraznej precipitácii častíc na hraniciach (σ -fáza) a po oboch stranách hraníc zŕn (pravdepodobne karbidu $M_{23}C_6$), **obr.6a**. Preto v týchto lokalitách možno očakávať ochudobnenie tuhého roztoku o Cr. Veľké častice na hraniciach zŕn boli identifikované ako NbX, **obr.6b**.

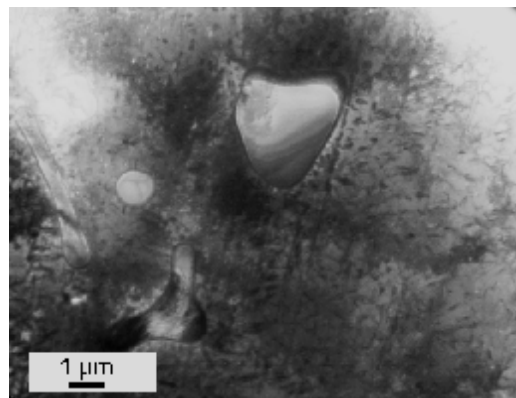
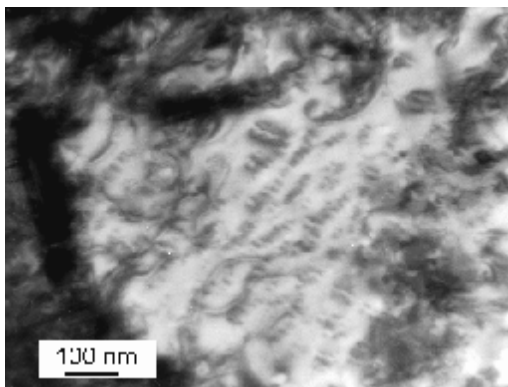


a) výrazná precipitácia po hraniciach zŕn, vzorka B9 (°C/265MPa/1278h).

b) NbX na hranici zrna, vzorka B8 (650°C/170MPa/2318h).

Obr. 6 TOO ZM po creepových skúškach, REM.

V oboch vzorkách bolo pozorované veľké množstvo jemných koherentných precipitátov na báze Cu (**obr.7a**) a pomerne veľké oválne precipitáty NbX (**obr.7b**)



a) koherentné precipitáty na báze Cu.

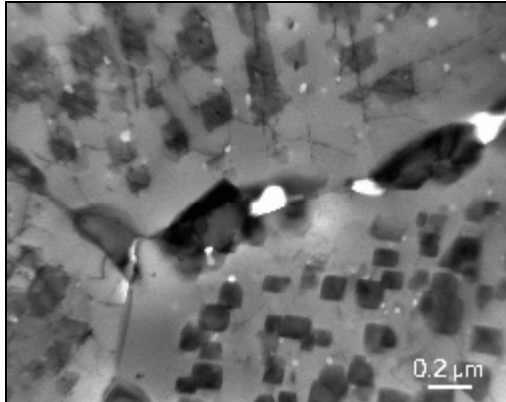
b) oválne precipitáty NbX.

Obr. 7 TOO ZM po creepových skúškach, TEM.

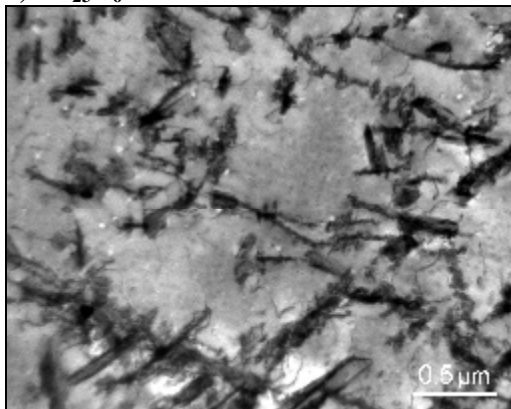
Obr.8 dokumentuje jednotlivé fázy pozorované vo vzorkách B8 a B9. Chrómové karbidy $M_{23}C_6$ tvaru kociek (trojuholníkov, obdĺžnikov) sú vylúčené len v tesnej blízkosti hraníc zŕn (**obr.8abe**) a na hraniciach dvojčiat približne rovnako v oboch vzorkách. Vo vzorke B9, ktorá bola zaťažovaná vyšším zaťažením, boli $M_{23}C_6$ väčšie (vid' **obr.8a** a **obr.8b**). EDX spektrum podlhovastých fáz identifikovaných v hranici zrna a v matrici vykazovalo dominantný pík Cr oproti Fe (**obr.8cd**). Z hľadiska chemického zloženia a z morfológie by mohlo ísť o sigma fázu. Hustota dislokácií bola oveľa vyššia vo vzorke B9 (**obr.8f**), ktorá bola creepovaná pri vyššom zaťažení ako vzorka B8 (**obr.8e**). Na dislokáciách boli pozorované jemné precipitáty, ktoré sa nepodarilo bližšie

identifikovať, termodynamický výpočet však pripúšťa prítomnosť MX častíc. Co a W neboli v precipitátoch identifikované, s najväčšou pravdepodobnosťou sa nachádzajú v tuhom roztoku.

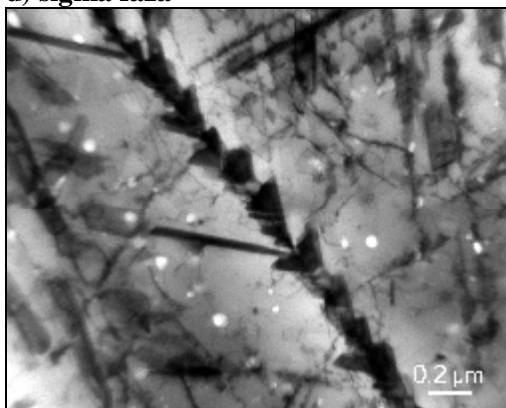
B8 (650°C/170MPa/2318h).



a) $M_{23}C_6$ v matrici a na hranici zrna



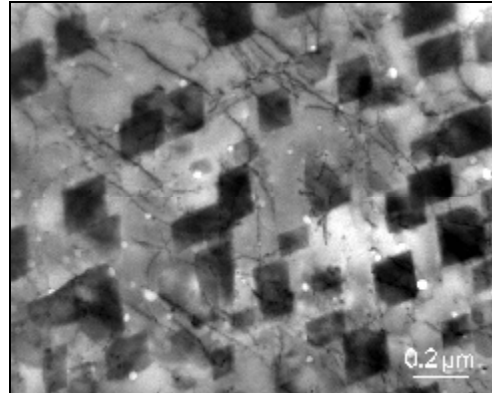
d) sigma fáza



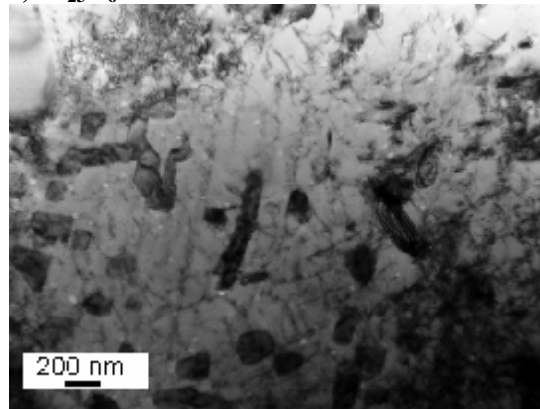
e) $M_{23}C_6$ na hranici zrna, dislokácie

Obr. 6 TOO ZM po creepových skúškach, TEM.

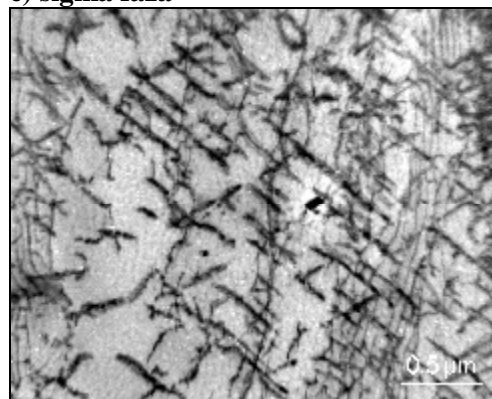
B9 (°C/265MPa/1278h)



c) $M_{23}C_6$ v matrici



e) sigma fáza



f) dislokácie

4. Zhrnutie a záver

V rámci experimentálneho programu bol odskúšaný vplyv tepelno deformačného cyklu zvarovania na základné mechanické vlastnosti a vývoj mikroštruktúry austenitickej ocele s obsahom cca. 6 hm. % Mn, dolegovanej W, Nb a Cu. Pomocou imitácie teplotných cyklov zvarovania bolo ukázané, že ZM nie je v procese zvarovania výrazne degradovaný. Zo sledovaných parametrov došlo iba k poklesu plastických vlastností oblastí s T_{max} imitovaného cyklu 1250°C. Na zvaranie bol reálneho zvaru bol použitý vývojový prídavný materiál s chemickým zložením podobným chemickému zloženiu ZM. Ukázalo sa, že je ťažké dosiahnuť ZK bez horúcich trhliniek, ak jeho chemické zloženie kopíruje chemické zloženie ZM. K poškodeniu vzoriek počas creepových skúšok došlo v hranici natavenia. Časy do lomu boli kratšie ako sa dosiahlo s prídavným materiálom na báze Ni (Inconel 617), s narastajúcou dobou do lomu sa však tento rozdiel znižoval. Komplexne legovaný ZM spôsobil, že v TOO ZM boli po creepových skúškach identifikované $M_{23}C_6$, sigma fáza, NbX, MX a precipitáty na báze Cu.

Experimentálny program pokračuje paralelnými skúškami ZM (SVÚM Praha) a optimalizáciou procesu zvarovania.

Článok vznikol s podporou APVV Slovenskej republiky v rámci projektu č. 99-045 105 „Zvariteľnosť žiarupevných ocelí novej generácie pre energetické celky s vyššou účinnosťou“.

Kontaktná adresa:

Ing. Peter Brziak, PhD., EWE,

Výskumný Ústav Zvaračský – Priemyselný Inštitút SR, Račianska 71, 832 59 Bratislava,

tel: 00421 915 715 724

www.vuz.sk, brziak.peter@vuz.sk,