

## Creep austenitických ocelí typu AISI 316LN s přísadou (0,1-0,3)%Nb při teplotách 600 – 650°C

prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc., prof. Dr. Ing. Jaroslav Sojka, Ing. František Filuš, Ing. Marie Sobotková

VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava – Poruba, e-mail: [vlastimil.vodarek@vsb.cz](mailto:vlastimil.vodarek@vsb.cz)

### Annotation

The long-term creep rupture tests were carried out on three casts of a type AISI 316LN steel at 600 and 650°C. Casts B and C contained additions of 0.1 and 0.3wt.% of niobium, respectively. The growing niobium contents strongly reduced the minimum creep rate and prolonged the time to the onset of the tertiary stage of creep and also shortened this stage. However, the enhanced creep resistance of niobium containing steels was not accompanied by the longer creep life that might have been expected. Microstructural investigations revealed that niobium provoked the formation of Z-phase which was responsible for the reduction of the minimum creep rate. Particles of this phase were very dimensionally stable. Furthermore, niobium accelerated the formation and coarsening of  $\sigma$ -phase,  $\eta$ -Laves and  $M_6(C,N)$ .

### 1. Úvod

Odolnost CrNi(Mo) austenitických ocelí vůči dislokačnímu creepu závisí na stabilitě jejich mikrostruktury, zvláště na tvorbě, rozpouštění a hrubnutí precipitátů. Publikované rozporné údaje o creepovém chování těchto ocelí nejsou překvapující, poněvadž mikrostruktura je ovlivňována celou řadou parametrů [1,2]. Mezi nejdůležitější faktory náleží chemické složení ocelí, jejich tepelně mechanické zpracování, teplota, napětí a prostředí creepových zkoušek [1]. Cílem vývoje žárovečných ocelí je vyvinout oceli s vyváženou úrovní creepové pevnosti a creepové tažnosti. Substituční zpevnění tuhého roztoku a vysoká četnost stabilních intragranulárních precipitátů vytvářejí podmínky pro vysokou odolnost ocelí vůči dislokačnímu creepu. Přítomnost precipitátů na hranicích zrn a vlastnosti těchto precipitátů determinují příspěvky difúze a pokluzů podél hranic zrn k rychlosti creepu.

Jednu z nejuspěšnějších metod zlepšení dlouhodobé creepové odolnosti austenitických ocelí představuje zvyšování příspěvku precipitačního zpevnění během creepové expozice. To může být dosaženo přísadou malého množství silných karbidotvorných nebo nitridotvorných prvků do těchto ocelí, např. niobu nebo titanu. Keown a Pickering [3] ukázali, že v případě niobem stabilizovaných ocelí je dosaženo optimální creepové životnosti pro poměr Nb/C odpovídající stechiometrii  $Nb_4C_3$ , zatímco jiní autoři [4] považují za optimální atomový poměr Nb/C = 1:1. V případě ocelí se zvýšeným obsahem dusíku se v částicích typu NbX může rovněž rozpouštět dusík, což celý problém dále komplikuje. Precipitační reakce v austenitických ocelích série AISI 300 jsou dobře prozkoumané [1]. Nicméně to neplatí v případě nové generace stabilizovaných ocelí se zvýšenými obsahy dusíku, např. 347LN, SAVE25 nebo NF709 [2]. Nedostatečné informace jsou k dispozici o takových minoritních fázích jako je Z-fáze (nitridická fáze s ideálním složením NbCrN [5]) nebo  $SiCr_3Ni_2N$  ( $M_6N$ ) [2,10]. Podmínky tvorby Z-fáze nejsou jasné, nicméně ještě méně jasná je relativní stabilita této fáze ve srovnání s jinými nitridy, např.  $M_6N$  [2,6]. Knowles [7] uvádí, že Z-fáze se tvořila z MX částic, zatímco Robinson a Jack [8] popsali její tvorbu z tuhého roztoku. Závěry jednotlivých prací je třeba posuzovat opatrně, poněvadž chemické složení studovaných ocelí bylo odlišné [9,10].

Vývoj mikrostruktury ocelí během creepové expozice je předmětem velkého zájmu. Cílem je zjistit, zda v průběhu dlouhodobé expozice nedochází k tvorbě fází, které by mohly mít velmi

negativní vliv na mechanické a další vlastnosti [11]. Tento článek se zabývá výsledky studia vlivu přísady niobu do oceli typu AISI 316LN na vývoj jejich mikrostruktury a creepových vlastností během dlouhodobých zkoušek tečení.

## 2. Experimentální materiál a technika

Studium creepových vlastností bylo provedeno na třech tavných oceli AISI 316LN. Tavná A bez přísady niobu byla použita jako referenční materiál, tavné B a C obsahovaly 0,1 a 0,3hm.%Nb. Chemické složení jednotlivých taveb je uvedeno v tab. 1.

Tabulka 1 Chemické složení studovaných taveb, hm. %

Tavná	C	N	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	B	Nb
A	0,023	0,145	2,50	0,27	0,015	0,017	17,8	14,6	2,68	0,0037	<0,003
B	0,023	0,161	1,34	0,48	0,014	0,013	18,1	12,5	2,82	0,0012	0,106
C	0,021	0,158	1,11	0,42	0,025	0,009	17,8	12,6	2,64	0,0020	0,300

Použité teploty rozpouštěcího žíhání, velikost austenitického zrna a mez kluzu jsou uvedeny v tab. 2. Creepové zkoušky do lomu byly provedeny v laboratoři společnosti Vítkovice - Výzkum a vývoj, s.r.o. při konstantním zatížení na vzduchu. Zkoušky byly realizovány při teplotách 600 a 650°C. Napětově – teplotní závislosti času do lomu byly popsány pomocí Seifertovy parametrické rovnice [12]. Vypočtené hodnoty creepové pevnosti pro 10<sup>4</sup> and 10<sup>5</sup> hod. pro teplotu zkoušení 650°C jsou uvedeny v tab. 2.

Tabulka 2 Teploty rozpouštěcího žíhání, velikost zrna a mechanické vlastnosti

Cast	T [°C]	d [mm]	R <sub>p</sub> 0.2 [MPa]	R <sub>m/650°C/10<sup>4</sup> h.[MPa]</sub>	R <sub>m/650°C/10<sup>5</sup> h.[MPa]</sub>
A	1100	0,120	285	147	86
B	1050	0,020	392	130	71
C	1120	0,029	349	144	77

Detailní strukturní rozbor byl proveden za použití světelné a elektronové mikroskopie. TEM studium bylo provedeno za použití extrakčních uhlíkových replik i tenkých fólií. Byly studovány vzorky odebrané z hlavy i deformovaného těla zkušebních creepových tyčí.

## 3. Výsledky a diskuse

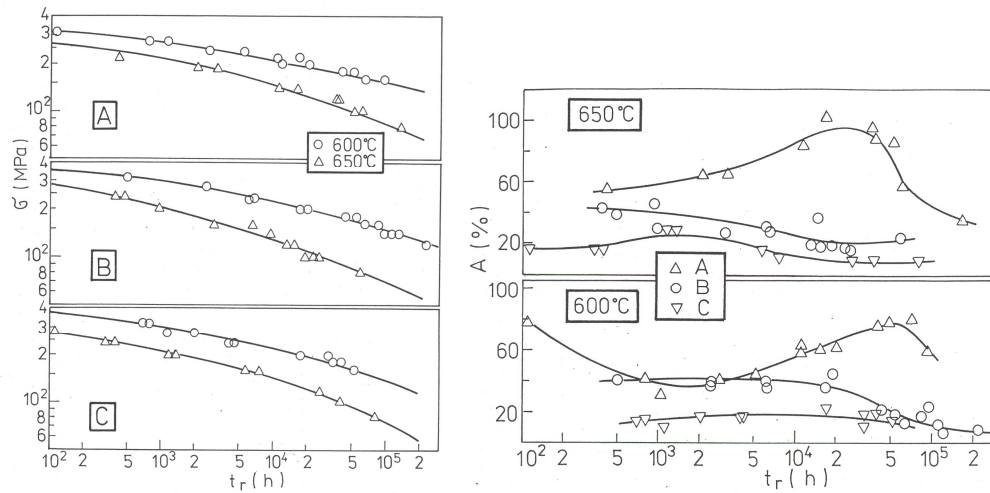
### 3.1 Výsledky creepových zkoušek

Výsledky creepových zkoušek do lomu jsou shrnuty na obr. 1. Při krátkých časech do lomu vykazovaly studované tavné srovnatelnou úroveň creepové pevnosti, navzdory mnohem menší velikosti austenitického zrna v tavných s přísadou niobu. Mikrostrukturní analýza prokázala, že výrazně menší zrno v tavných s přísadou niobu souvisí s přítomností částic Z-fáze, které se nerozpustily během rozpouštěcího žíhání [11]. Teplota rozpustnosti fáze NbCrN v austenitických ocelích se pohybuje v rozmezí 1300-1350°C [13, 14]. Při časech do lomu delších než 10<sup>4</sup> hod. byla creepová pevnost taveb s přísadou niobu mírně horší než v případě tavné A. S rostoucím obsahem niobu výrazně klesala minimální rychlost creepu a prodlužovala se doba do počátku terciárního stádia creepu, obr. 2. Zvýšená odolnost vůči creepu v primárním a sekundárním stádiu však nebyla spojena s delší dobou do lomu, jak by mohlo být očekáváno, tab. 3.

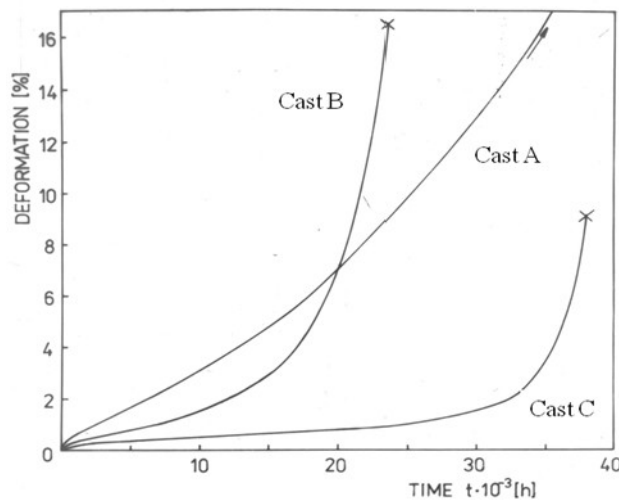
Tabulka 3 Výsledky analýzy creepových křivek taveb A, B a C pro 100MPa/650°C

Tavná	$\epsilon_s \cdot 10^{10}$ [s <sup>-1</sup> ]	t <sub>3</sub> [h]	t <sub>r</sub> [h]	t <sub>3</sub> /t <sub>r</sub>
A	7,0	6 230	51 921	0,12
B	3,5	7 600	23 616	0,32
C	0,86	21 500	37 890	0,57

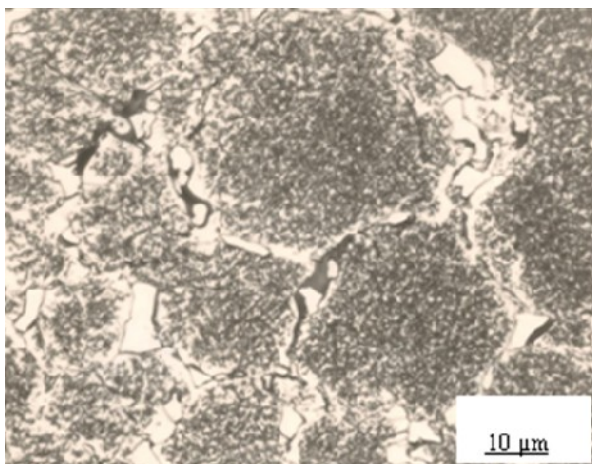
Závislost creepové tažnosti do lomu pro tavbu A vykazuje výrazné zvýšení hodnot při časech do lomu nad  $10^4$  hod. Fraktografický rozbor porušených zkoušek v oblasti nejvyšších aplikovaných napětí prokázal transgranulární tvárný mikromechanismus [11].



Obr. 1 Creepová pevnost do lomu a creepová tažnost tažnost taveb A, B a C při teplotách 600 a 650°C



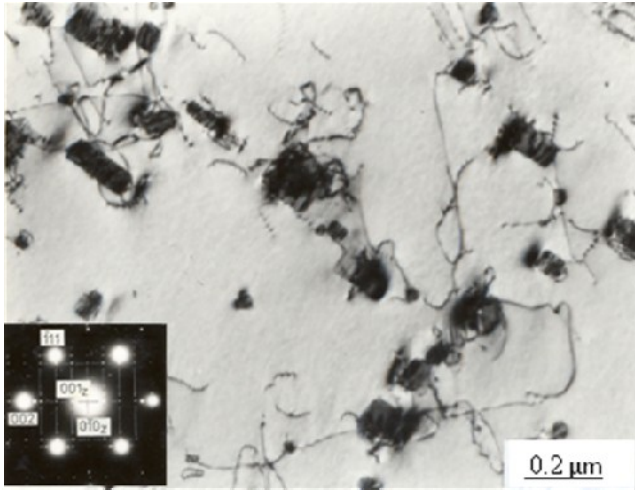
Obr. 2 Srovnání tvaru creepových křivek při 100MPa/650°C



Obr. 3 Creepové kavity na hrubých částicích  $\sigma$ -fáze, tavba C, 650°C/33624h.

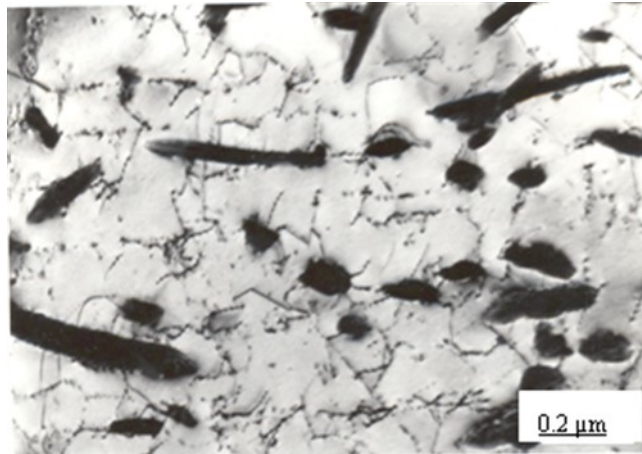
Postupný nárůst creepové tažnosti při delších dobách do lomu byl spojen s postupným přechodem od intergranulárních k transgranulárním smykovým lomům. Pokles creepové tažnosti při nejdelších časech do lomu byl spojen s převážně tvárným intergranulárním mikromechanismem porušení [11].

V případě taveb B a C s přísadou niobu byl při časech do lomu delších než  $10^4$  h. pozorován výrazný pokles hodnot creepové tažnosti. V této oblasti převažoval intergranulární mikromechanismus porušení. Hrubé

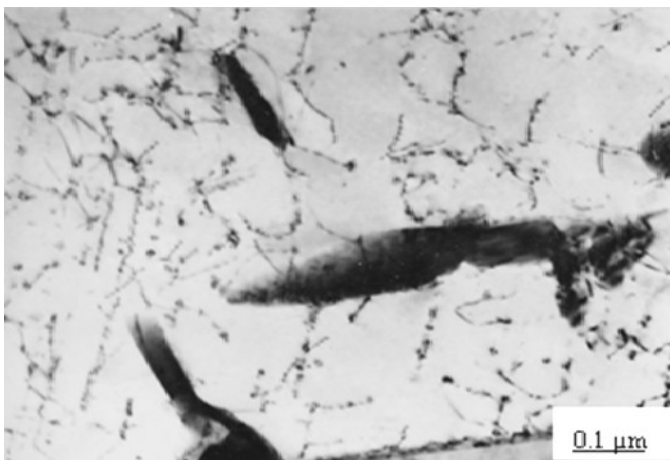


Obr. 4 Primární částice Z-fáze v tavně C po rozpouštěcím žhání, SADP:  $[110]_γ + [100]_Z$

creepové expozici po dobu cca 30000hod. byla většina částic na hranicích zrn identifikována jako  $\sigma$ -fáze, malá část částic byla tvořena fází  $M_6(C,N)$ . Navzdory téměř spojitému síťoví částic  $\sigma$ -fáze podél hranic austenitických zrn byla úroveň creepové tažnosti velmi vysoká. Se zvyšující se teplotou a dobou creepové expozice probíhalo výrazné hrubnutí částic  $\sigma$ -fáze, což usnadňovala vznik kavit podél hranic zrn. Kromě výše uvedených fází byla v oblastech extenzivního creepového poškození zjištěna přítomnost částic  $\pi$ -fáze [11]. Zdroj dusíku pro precipitaci  $\pi$ -fáze představoval vzdušný kyslík



Obr. 5  $\eta$ -Laves primární tyčinky Z-fáze, jemné sekundární částice Z-fáze na dislokacích, tavnba B,  $650^\circ\text{C}/14864\text{h}$ .



Obr. 6 Zakotvení dislokací jemnými sekundárními částicemi Z-fáze, tavnba B,  $650^\circ\text{C}/58936\text{h}$ .

intergranulární částice přítomné na hranicích zrn vzorků taveb B a C po dlouhodobé expozici usnadňovaly tvorbu kavit, jejich růst a propojování, což vedlo k intergranulárnímu lomu, obr. 3 [11].

### 3.2 Vývoj mikrostruktury

V ocelích typu AISI 316 může v průběhu creepové expozice precipitovat řada minoritních fází [1]. Precipitační reakce v tavně A začaly tvorbou malého množství fáze  $\text{Cr}_2\text{N}$  a  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , přednostně na hranicích zrn. Prodloužení doby creepové expozice bylo doprovázeno postupným rozpouštěním částic fáze  $\text{Cr}_2\text{N}$  a na hranicích zrn se začaly vylučovat částice nejprve  $\eta$ -Lavesovy fáze a posléze částice  $\sigma$ -fáze. Částice fáze  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  byly postupně nahrazovány fází  $\text{M}_6(C,N)$ . Po

nadifundovaný dovnitř materiálu podél propojených kavit.

Tavby B a C s přísadou niobu obsahovaly po rozpouštěcím žhání četné nerozpuštěné částice Z-fáze, obr. 4. Tyto primární částice Z-fáze byly příčinou velmi jemného zrna austenitu v tavnách B a C, tab. 2. V průběhu creepové expozice na teplotách  $600$  a  $650^\circ\text{C}$  probíhala v těchto tavnách dodatečná precipitace částic sekundární Z-fáze. Rozměrová stabilita částic Z-fáze byla extrémně vysoká. Např. průměrná velikost částic sekundární Z-fáze v tavně C po expozici  $650^\circ\text{C}/37890\text{hod}$ . činila pouze  $12\text{nm}$  [11]. Částice Z-fáze se vylučovaly jak

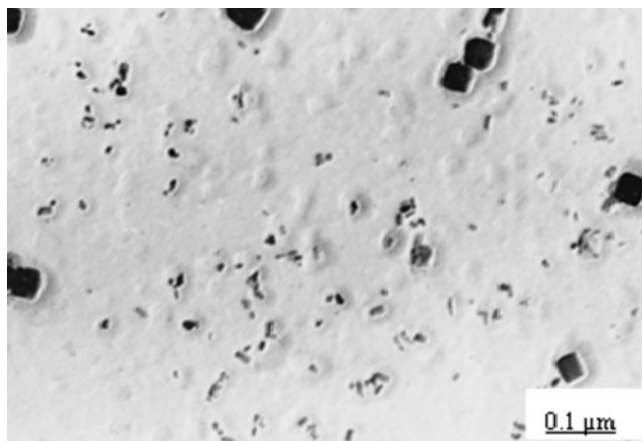
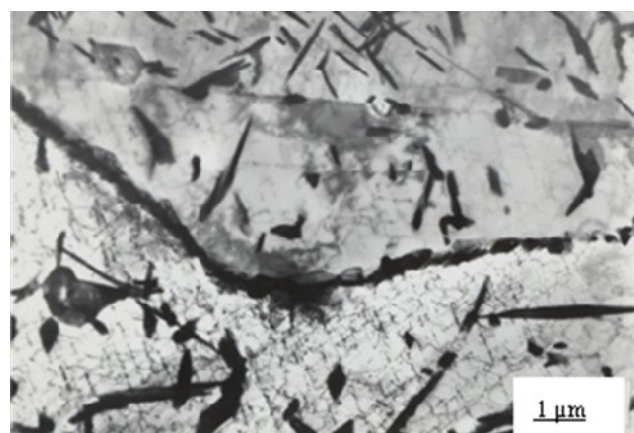


Fig. 7 Intragranulární primární a sekundární částice Z-fáze, tavba B, 650°C/58936h.



Obr. 8 Síťoví  $\sigma$ -fáze,  $M_6X$  a primární Z-fáze podél hranic zrn, intragranulární tyčinky  $\eta$ -Lavesovy fáze a sekundární částice na dislokacích, tavba C, 650°C/37890h.

creepu v důsledku precipitace sekundární Z-fáze byl postupně eliminován vlivem niobu na akceleraci tvorby a hrubnutí  $\sigma$ -fáze,  $\eta$ -Lavesovy fáze a  $M_6(C,N)$ . Hrubé částice  $\sigma$ -fáze usnadňovaly rozvoj kavitačního poškození.

V tavných s přísadou niobu byly identifikovány pouze dvě dusíkem bohaté minoritní fáze: Z-fáze a  $M_6(C,N)$ . Kinetika tvorby Z-fáze byla rychlejší než v případě fáze  $M_6(C,N)$ . Rozměrová stabilita částic Z-fáze byla excelentní. Částice fáze  $M_6(C,N)$  rostly /hrubnuly mnohem rychleji.

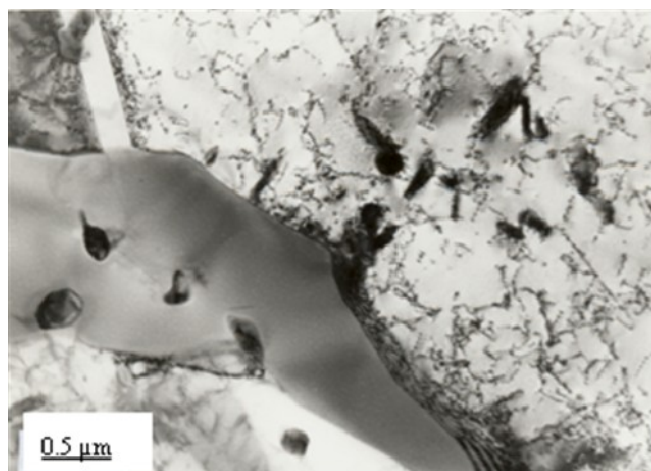
Výsledky uvedené v této práci dokumentují, že zlepšení odolnosti vůči dislokačnímu creepu přísadou silného karbidotvorného nebo nitridotvorného prvku nezávisí pouze

na hranicích zrn, tak i na dislokacích uvnitř zrn, obr. 5-7. Precipitační sekvence v tavných B a C s rozdílnými obsahy niobu byla stejná [17]. Precipitační reakce podél hranic zrn zahrnovaly tvorbu Z-fáze, následovanou vylučováním částic  $M_{23}C_6$ ,  $\eta$ -Lavesovy fáze,  $M_6(C,N)$  a  $\sigma$ -fáze, obr. 8 [15,17]. Částice  $\sigma$ -fáze v tavných s přísadou niobu hrubnuly výrazně rychleji než v případě tavné A. Hrubé částice této fáze byly zpravidla obklopeny zónami bez precipitátu, obr. 3,9. Z výsledků mikrostrukturního rozboru vyplývá, že přísada niobu v tavných B a C měla nejen za následek precipitaci částic Z-fáze, ale zároveň akcelerovala tvorbu fází  $\eta$ -Laves,  $M_6(C,N)$  a  $\sigma$ -fáze, což je v souladu se závěry práce [16]. Vylučování fází  $Cr_2N$  a  $Nb(C,N)$  během creepové expozice těchto taveb prokázáno nebylo.

#### 4. Závěry

Malá přísada niobu do ocelí typu AISI 316LN způsobila výraznou redukci minimální rychlosti creepu a zkrácení terciárního stádia creepu. Při časech do lomu delších než  $10^4$  hod. byla creepová pevnost do lomu taveb s přísadou niobu mírně horší než v případě tavné A (bez niobu).

Pozitivní efekt niobu v AISI 316LN ocelích na redukci sekundární rychlosti



Obr. 9 Intergranulární hrubá částice Z-fáze, intragranulární tyčinky  $\eta$ -Laves a sekundární Z-fáze na dislokacích, tavba C, 650°C/26505h.

na tvorbě termodynamicky a rozměrově stabilních intragranulárních částic, ale také na vlivu tohoto prvku na stabilitu dalších, koexistujících minoritních fází.

Diskutované výsledky jednoznačně prokazují nezastupitelnost dlouhodobých zkoušek tečení do lomu jak z hlediska spolehlivého vyhodnocení meze pevnosti při tečení, tak i z pohledu detailního porozumění mechanismům mikrostrukturní degradace v žárovečných ocelích.

#### Poděkování

Autoři vyjadřují poděkování za finanční podporu v rámci projektu 106/09/1868 Grantové agentury České republiky a projektu Regionální materiálově výzkumné a technologické centrum č. CZ.1.0502.1.000/01.0040.

#### 5. Literatura

- [1] P. Marshall, *Austenitic Stainless Steels*, Elsevier, London – New York, 1984.
- [2] T. Sourmail, *Mat. Sci. Techn.* 17 (2001) 1-14.
- [3] S. R. Keown, F. B. Pickering, in: *Proc. Creep Strength in Steels and High Temperature Alloys*, The Metals Society, London, 1974, pp. 229-234.
- [4] J. M. Adamson, J.W. Martin, *JISI* 210 (1972) 271-275.
- [5] D.H. Jack and K.H. Jack, *JISI* 209 (1972) 790-792.
- [6] A. Raghavan, C. F. Klein, C. N. Marzinski, *Metall. Trans. A* 23 (1992) 2455-2462.
- [7] G. Knowles, *Metal Science* 11 (1977) 117-122.
- [8] P.W. Robinson, D. H. Jack, in: R. Lula (Ed.), *Proc. New Developments in Stainless Steel Technology*, ASM, Metals Park, OH, 1985, pp. 71-76.
- [9] N.D. Evans, P.J. Masiasz, J.P. Shingledecker, M.J. Pollard, *Metall. Mater. Trans. A* 41 (2010) 3032-3040.
- [10] T. Sourmail, H.K.D.H. Bhadeshia, *Metall. Mater. Trans. A* 36 (2005) 23-34.
- [11] V. Vodárek, M. Sobotková, J. Sobotka, in: A. Strang, J. Cawley, G.W. Greenwood (Eds.), *Proc. Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications*, The Institute of Materials, London, 1998, pp. 69-88.
- [12] W. Seifert, *Warmfeste metallische Werkstoffe*, Kammer der Technik, Zittau, 1977.
- [13] H. Hughes, *JISI* 205 (1967) 775-778.
- [14] V. Vodárek, *Scripta Metall. Mater.* 25 (1991) 549-552.
- [15] V. Vodárek, M. Liška, J. Sobotka, in: A.G. Svyazhin, V.G. Prokoshkina, K.L. Kossyrev (Eds) *Proc. of the 10<sup>th</sup> Int. Conf. on High Nitrogen Steels, MISIS, Moscow, 2009*, pp. 83-89.
- [16] Y. Minami, H. Kimura, Z. Ihara, *Mat. Sci. Techn.* 2 (1986) 795-806.
- [17] V. Vodárek, *Mater. Sci. Eng. A*, 528 (2011) 4232-4238.