

# PRECIPITACE LAVESOVY FÁZE V TEPELNĚ OVLIVNĚNÉ OBLASTI HETEROGENNÍHO SVAROVÉHO SPOJE OCELÍ P91 A P92

## PRECIPITATION OF LAVES PHASE IN HEAT AFFECTED ZONE OF WELDED P91 AND P92 STEELS

Michal Junek, Marie Svobodová a Jakub Horváth

UJP PRAHA a.s., Nad Kamínkou 1345, 156 10 Praha – Zbraslav

### Abstrakt

Příspěvek se zabývá hodnocením precipitace a postupem hrubnutí Lavesovy fáze v jednotlivých pásmech tepelně ovlivněné oblasti heterogenního svarového spoje 9% Cr ocelí P91 a P92. Precipitace byla sledována po dlouhodobých laboratorních expozicích při teplotě 650 °C po dobu až 30 000 h. Výsledky jsou porovnány s neovlivněným základním materiálem oceli P92. Cílem je upozornění na vyšší míru precipitace Lavesovy fáze v oblastech blíže linii ztavení svarového spoje.

### Abstract

This paper deals with the evaluation of precipitation and coarsening process of the Laves phase in the individual zones of the heat affected zone of heterogenous weld of 9% Cr steels P91 and P92. Precipitation of Laves phase was evaluated after long-term laboratory aging at temperature 650 °C for up to 30 000 h. These results were compared with the unaffected basic material of the P92 steel. The aim of this paper is to draw attention to the higher degree of precipitation of the Laves phase in zones closer to the fusion line of the weld.

### Úvod

V průběhu teplotních a creepových expozic dochází u 9% Cr martenzitických žárovevných ocelí P91 a P92 k precipitaci Lavesovy fáze  $Fe_2(Mo, W)$ . K její precipitaci dochází převážně na hranicích primárních austenitických zrn, subzrn a martenzitických latí, k precipitaci mimo hranice dochází jen ojediněle. Článek [1] uvádí že Lavesova fáze na hranicích zrn může být iniciačním místem pro vznik creepových kavit.

Kritickou částí svarových spojů je tepelně ovlivněná oblast (TOO), která se skládá z několika odlišných pásem (pásmo přehřátí TOO – PP TOO, pásmo normalizace TOO – PN TOO a pásmo částečné překrystalizace TOO – PČP TOO), které mají rozdílné mechanické i mikrostrukturní vlastnosti. Pokud se chceme zabývat vlastnostmi svarových spojů v degradovaných stavech a odhadovat tak jejich zbytkovou životnost, je nutné znát postup degradace mikrostruktury těchto jednotlivých pásem. Článek [2] uvádí, že vzhledem z jemnozrnné mikrostruktury PN TOO Lavesova fáze v této oblasti precipituje rychleji a její četnost je mnohem větší než v základním materiálu (ZM). Cílem tohoto článku je hodnocení precipitace Lavesovy fáze v TOO oceli P92 v reálném heterogenním orbitálním svarovém spoji do úzkého úkosu ocelí P91 a P92.

### Experimentální materiál

Jako experimentální materiály byly použity tlustostěnné trubky z 9% Cr ocelí P91 a P92. Parovodní trubka z oceli P91 s rozměry OD 324 x 28 mm (TZ: 1 060 °C/35 min + 760 °C/2 h). Parovodní trubka z oceli P92 s rozměry OD 330 x 55 mm (TZ: 1 050 °C/30 min + 765 °C/1 h). Trubka P92 byla za účelem svaření obrobena na stejné rozměry jako má trubka P91. Svarový spoj byl svařen metodou mechanizovaného orbitálního svařování do úzkého úkosu metodou TIG (141) s přídatným drátem Thermanit MTS3 o průměru 0,8 mm. Chemické složení základních materiálů a přídatného materiálu je uvedeno v tab. 1. V průběhu svařování byl dodržován předehřev obou základních materiálů v rozmezí teplot 200 až 250 °C a teplota interpass v rozmezí 200 až 300 °C. Po svaření bylo provedeno TZ při teplotě 760 °C/3 h.

Z důvodu dosažení strukturně degradovaných stavů byly výřezy z experimentálního svarového spoje vystaveny dlouhodobému izotermickému žhání volně na vzduchu v elektrické odporové peci při teplotě 650 °C po dobu 5 000 h, 12 600 h a 30 000 h.

Tab. 1: Chemické složení oceli P91, P92 a přídavného materiálu MTS 3 [hm. %]

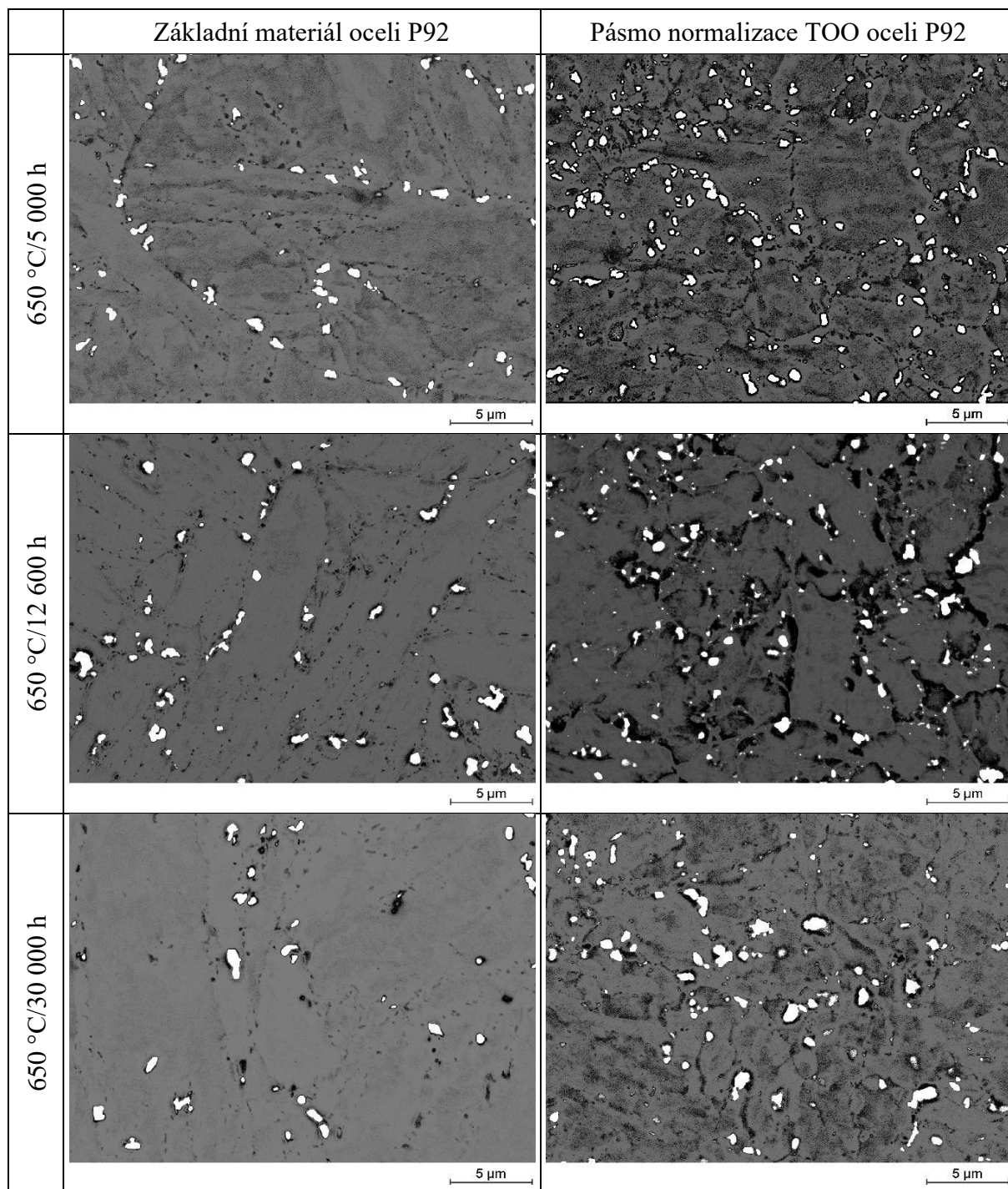
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	N	V	Nb	W	B
<b>P91</b>	0,10	0,34	0,23	0,015	0,002	8,38	0,09	0,86	0,006	0,038	0,24	0,07	-	-
<b>P92</b>	0,10	0,43	0,16	0,010	0,003	8,70	0,18	0,49	0,004	0,050	0,20	0,06	1,55	0,003
<b>MTS 3</b>	0,11	0,60	0,25	0,007	0,004	8,90	0,50	0,99	-	0,04	0,19	0,07	-	-

### Mikrostrukturní rozbor

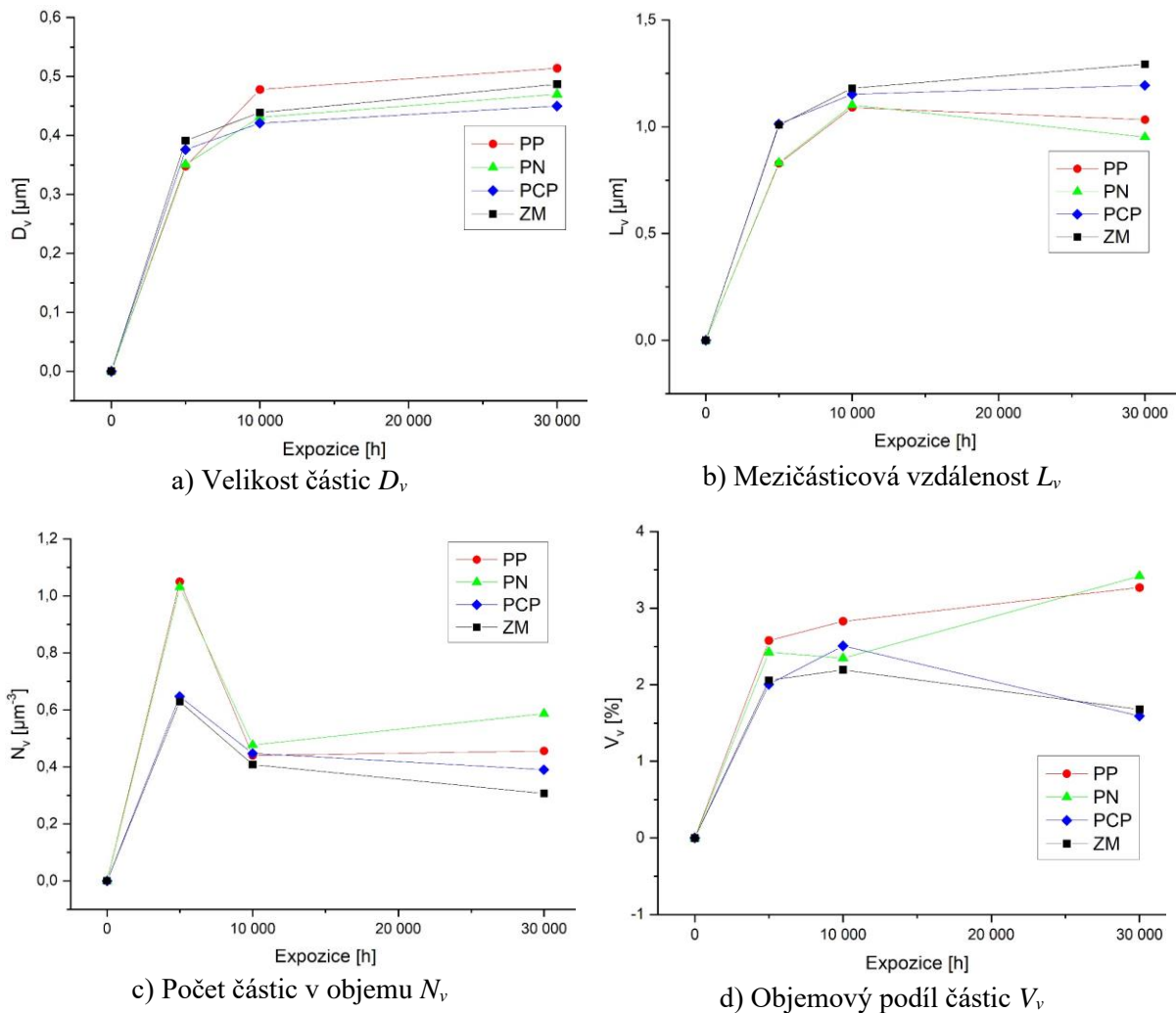
Mikrostrukturní rozbor je úzce zaměřen na hodnocení precipitace Lavesovy fáze, která byla dokumentována pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) v režimu zpětně odražených elektronů (BSE). Z každého pásma TOO a ZM bylo pořízeno 15 snímků při zvětšení 5 000x, které byly následně stereologicky vyhodnoceny. Výstupem hodnocení jsou ekvivalentní průměr částic v objemu  $D_v$ , volná mezičásticová vzdálenost v objemu  $L_v$ , počet částic v objemu  $N_v$  a objemový podíl částic  $V_v$ . Z uvedených parametrů bylo usuzováno na kinetiku precipitace a hrubnutí Lavesovy fáze.

V průběhu teplotních expozičních při 650 °C docházelo k popouštění martenzitické mikrostruktury oceli P91 a P92, jehož důsledkem je klesající podíl karbidů  $Cr_{23}C_6$  vůči stavu po PWHT, spojený s jejich hrubnutím především na hranicích zrn. V případě oceli P92 se degradace při teplotě 650 °C projeví nejen hrubnutím karbidů  $Cr_{23}C_6$  na hranicích a uvnitř desek martenzitu, ale také precipitací Lavesovy fáze, viz obr. 1. Precipitace Lavesovy fáze v oceli P91 a svarovém kovu (svařeno přídavným materiálem o obdobném chemickém složení jako má ocel P91) nebyla pozorována. Důvodem je příliš vysoká expoziční teplota, jelikož přítomnost Lavesovy fáze v oceli P91 je do teploty cca 613 °C [3]. Ve výchozím stavu po PWHT v oceli P91, P92 a svarovém kovu žádné částice Lavesovy fáze pozorovány nebyly. Bylo pozorováno, že Lavesova fáze v ZM i PN TOO oceli P92 precipituje přednostně na hranicích zrn či martenzitických latí, viz obr. 1.

Na obr. 2 je zobrazen vývoj ekvivalentního průměru částic  $D_v$ , volné mezičásticové vzdálenosti  $L_v$ , počtu částic v objemu  $N_v$  a objemového podílu částic  $V_v$  v závislosti na době stárnutí. Po expozici 650 °C/5 000 h je počet částic Lavesovy fáze v PP TOO ( $1,05 \cdot 10^9 \text{ mm}^{-3}$ ) a PN TOO ( $1,03 \cdot 10^9 \text{ mm}^{-3}$ ) o cca 38 % vyšší než v samotném ZM ( $0,63 \cdot 10^9 \text{ mm}^{-3}$ ) a PČP TOO ( $0,65 \cdot 10^9 \text{ mm}^{-3}$ ), viz obr. 2c. Částice Lavesovy fáze v PP a PN TOO ( $0,35 \mu\text{m}$ ) mají nepatrně menší velikost než v případě ZM a PČP TOO ( $0,39 \mu\text{m}$ ), viz obr. 2a. Stárnutí po dobu 12 600 h způsobilo zhrubnutí a výrazný pokles počtu částic v PP a PN TOO o 68 % (až na  $0,44 \mu\text{m}^{-3}$ ), v případě ZM a PČP počet částic poklesl o 37 % (až na  $0,41 \mu\text{m}^{-3}$ ), viz obr. 2c. Po expozici 30 000 h již výraznější změna ve velikosti a počtu částic Lavesovy fáze skrze TOO oceli P92 nenastala. S rostoucí dobou expozice dochází ke zvyšování objemového podílu Lavesovy fáze především v oblastech PP a PN TOO (obr. 2d), mezičásticová vzdálenost v těchto oblastech naopak mírně klesá, viz obr. 2b. Naopak v oblasti PČP TOO a ZM dochází po expozici 30 000 h k poklesu objemového podílu (obr. 2d) a zvýšení mezičásticové vzdálenosti (obr. 2b).



Obr. 1: SEM-BSE snímky ZM a PN TOO po stárnutí 650 °C/5 000 h, 12 600 h a 30 000 h



Obr. 2: Kvantifikace Lavesovy fáze v oceli P92 skrze TOO oceli po stárnutí při 650 °C

## Diskuse

Proces hrubnutí Lavesovy fáze v ZM a TOO oceli P92 lze popsat pomocí rovnice (1) popisující Ostwaldův mechanismus hrubnutí [4]:

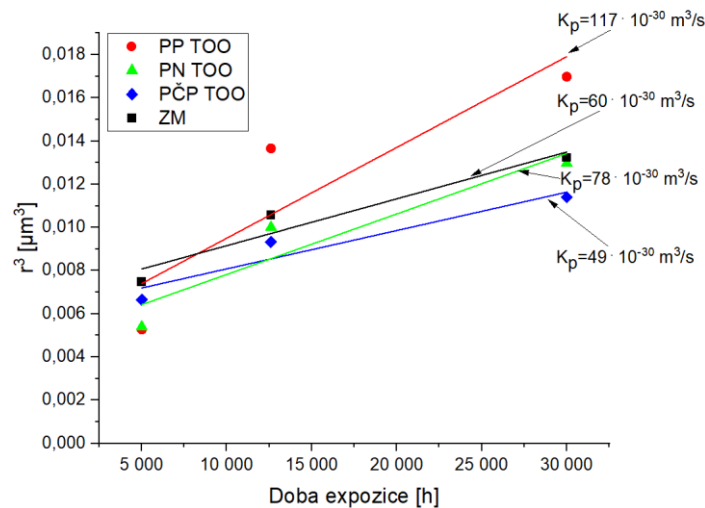
$$r^m = r_0^m + K_p \cdot t, \quad (1)$$

kde  $r$  je střední velikost částic po teplotní expozici po dobu  $t$ ,  $r_0$  je střední velikost částic na počátku,  $t$  je čas,  $K_p$  je konstanta rychlosti hrubnutí a exponent  $m$  je 3 pro hrubnutí řízené objemovou difuzí.

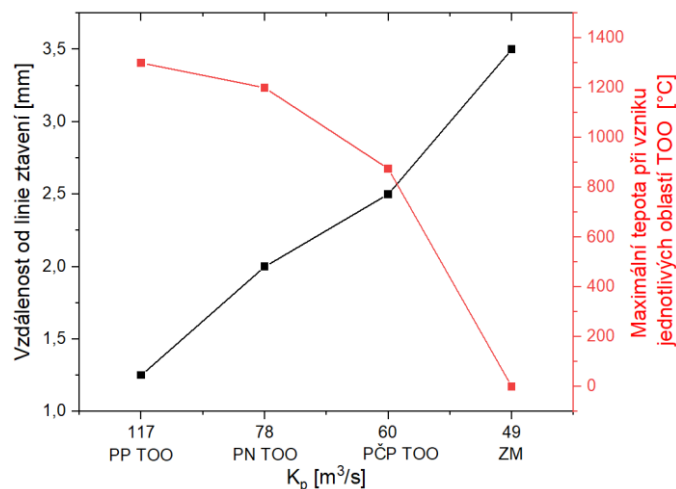
Na obr. 4 jsou střední velikosti částic Lavesovy fáze zpracovány do časových závislostí, z kterých byly experimentálně stanoveny konstanty hrubnutí  $K_p$  Lavesovy fáze v jednotlivých oblastech TOO a ZM oceli P92 v případě heterogenního svarového spoje P91-P92. Lavesova fáze hrubne nejrychleji v pásmu PP TOO ( $K_p = 117 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3/\text{s}$ ) a za ní následuje PN TOO s konstantou  $K_p = 77,8 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3/\text{s}$ . Naopak nejpomalejší hrubnutí Lavesovy fáze vykazuje PČP TOO ( $K_p = 60 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3/\text{s}$ ) a ZM ( $K_p = 49,1 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3/\text{s}$ ).

Wang a kol. v publikaci [2] uvádí, že teoreticky vypočtená rychlostní konstanta hrubnutí  $K_p$  je pro Lavesovu fázi v oceli P92 rovna hodnotě  $3,8 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3/\text{s}$  (při uvažování procesu hrubnutí řízeného objemovou difuzí;  $m = 3$ ). Experimentálně zjištěné konstanty hrubnutí  $K_p$  jsou tedy o jeden až dva řády větší. Vzhledem k tomu, že k precipitaci Lavesovy fáze dochází především

na hranicích zrn, tak hlavním mechanismem hrubnutí pravděpodobně nebude objemová difúze, ale difúze po hranicích zrn, jelikož je energeticky méně náročná. Dalším poznatkem je, že v důsledku teplotních cyklů, při kterých jednotlivé oblasti TOO v průběhu svařování vznikaly, dochází ke změně rychlosti hrubnutí Lavesovy fáze, viz obr. 4. Nejvyšší rychlost hrubnutí Lavesovy fáze je pozorována v oblasti PP TOO vzdálené cca 1 mm od linie ztavení (maximální teplota v průběhu svařování cca 1 300 °C), dále následuje PN TOO vzdálená cca 1,5 mm od linie ztavení (maximální teplota v průběhu svařování cca 1 200 °C), naopak nejmenší rychlost hrubnutí je pozorována v tepelně neovlivněném ZM oceli P92. Tento trend pozorovali i Wang a kol. [2] u experimentálně vytvořeného jemnozrného pásma normalizace oceli P92 po krátkodobých expozicích (100 až 5 000 h při 650 °C). Z jejich výsledků plyne, že Lavesova fáze při krátkodobé expozici v oblasti PN TOO ( $K_p = 1\,380 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3/\text{s}$ ) hrubne rychleji než v ZM ( $K_p = 372 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3/\text{s}$ ). Důvodem pravděpodobně bude vyšší difuzivita po hranicích zrn, jejichž délka bude v jemnozrném pásmu normalizace TOO vyšší. Při porovnání konstant  $K_p$  z publikace [1] pro krátkodobé expozice do 5 000 h se zde stanovenými konstantami  $K_p$  pro dlouhodobé expozice (5 000 až 30 000 h při 650 °C) lze konstatovat, že v případě dlouhodobých expozic dochází k výraznému zpomalení procesu hrubnutí Lavesovy fáze, tzn. poklesu hodnoty konstanty rychlosti hrubnutí Lavesovy fáze  $K_p$  až o dva řády (např.  $K_p$  pro PN TOO klesne až na hodnotu  $78 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3/\text{s}$ ).



Obr. 3: Křivky hrubnutí Lavesovy fáze v TOO oceli P92



Obr. 4: Změna konstanty rychlosti hrubnutí Lavesovy fáze  $K_p$  v TOO oceli P92

## Závěr

Lavesova fáze v oceli P92 precipituje přednostně na hranicích zrn a martenzitických latí v ZM i TOO. Počet částic a objemový podíl Lavesovy fáze v oceli P92 v oblastech blíže linii ztavení (hrubozrné pásmo přehřátí TOO a jemnozrné pásmo normalizace TOO) jsou vyšší, než je tomu v pásmu částečné překrystalizace TOO a v základním materiálu oceli P92. Rychlost hrubnutí Lavesovy fáze při dlouhodobé teplotní expozici (650 °C/5 000 až 30 000 h) je tím vyšší čím jsme blíže linii ztavení.

U svarových spojů 9% Cr ocelí dochází nejčastěji k porušování lomem typu IV, kdy k porušování dochází v jemnozrném pásmu TOO nebo interkritickém pásmu TOO, které jsou vlivem mikrostrukturních změn a nižší míře precipitačního zpevnění kritickou oblastí, která vykazuje nižší creepovou pevnost ve srovnání se základním materiálem. Pokud k tom přičteme fakt, že Lavesova fáze může být iniciačním místem pro vznik creepových kavit a zároveň je četnost Lavesovy fáze a její rychlost hrubnutí v TOO (PN a PP) vyšší než v základním materiálu, tak porušování provozovaných svarových spojů lomem typu IV je podpořeno.

## Poděkování

Tento příspěvek vznikl za finanční podpory MPO ČR při řešení projektu č. FR-TI4/406 programu TIP 4 a TA ČR při řešení projektu č. TK01020160 programu THETA.

## Literatura

- [1] Sklenička, V., Kuchařová, K., Svobodová, M., Kvapilová, M., Král, P., Horváth, L. (2016): *Creep properties in similar weld joint of a thick-walled P92 steel pipe*. Materials Characterization, Vol. 119, pp. 1-12. ISSN 1044-5803
- [2] Wang, X., Xu, Q., Yu, S., Hu, L., Liu, H., Ren, Y. (2015): *Laves-phase evolution during aging in fine grained heat-affected zone of a tungsten-strengthened 9% Cr steel weldment*. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 219, pp. 60-69. ISSN 0924-0136
- [3] Sopoušek, J. (2010): *Termodynamická a difúzní stabilita heterogenního svarového spoje 15CrMoV5-10 – X10CrMoVNb9-1 (P91) za použití různých přídavných svarových materiálů*. Výzkumná zpráva-část I: Prezentace výsledků, PřF MUNI v Brně, Brno.
- [4] Hald, J. (1996): *Metallurgy and creep properties of new 9-12%Cr steels*. Steel Research International, Vol. 67, pp. 369-374. ISSN 1869-344X