

DOPAD VYSOKOTEPLTNÍHO PŘEHŘÁTÍ NA MIKROSTURUTURNÍ ZMĚNY DEGRADOVANÉ OCELE SUPER 304H

MICROSTRUCTURE CHANGES CAUSED BY HIGH TEMPERATURE OVERHEATING OF DEGRADED STEEL SUPER 304H

Jakub Horváth^{a,b)}, Michal Junek^{a,b)}, Marie Rohlová^{a)} a Jiří Janovec^{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

Příspěvek hodnotí mikrostrukturní změny v oceli SUPER 304H způsobené vysokoteplotním přehřátím (1140 °C, 15 hodin). Použitý experimentální materiál byl nejprve podroben dlouhodobé laboratorní expozici při 650 °C po dobu více než 30 000 hodin. Následně byl takto exponovaný materiál podroben vysokoteplotnímu přehřátí. Při hodnocení byla věnována hlavní pozornost mikrostrukturním změnám a precipitačním procesům. Tyto změny mají významný vliv na aplikovatelnost oceli SUPER 304H pro nadkritické bloky energetických celků. Porovnání bylo provedeno prostřednictvím barevného leptání dále pak použitím skenovací elektronové mikroskopie včetně chemických analýz. Porovnávány byly stavy laboratorně exponované a vysokoteplotně přehřáté a základní materiál bez expozice.

Abstract

This paper documents the microstructure changes of steel SUPER 304H caused by high temperature overheating (1140 °C, 15 hours). The experimental material was firstly isothermally laboratory exposed about 30,000 hours at temperature 650 °C and then subject to high temperature overheating. Main focus was given to microstructural changes and precipitation processes. Paper summarized influence of those changes to practical applicability of steel SUPER 304H for ultra-super critical (USC) coal power plants. Base material, laboratory expose state and overheated state were compared. Combination of color etching and optical microscopy method, electron scanning microscopy and energy dispersive spectroscopy analysis was used for comparison.

Úvod

Nárůst pracovních parametrů páry v uhelných elektrárnách (teplota a tlak) je kontinuální proces, který je velmi ovlivněn dostupnými konstrukčními materiály. Systematický nárůst pracovních parametrů je v přímé spojení s aplikací nových modifikací materiálů nebo přímo nových materiálů. Pro poslední generace nadkritických a super nadkritických bloků jsou pracovní parametry na hraně aplikovatelnosti stávajících austenitických materiálů.

Základní požadavky na austenitické materiály pro teplosměnné plochy jsou dostatečná creepová odolnost, mechanické vlastnosti, odolnost proti koroznímu napadení a exfoliaci. Ocel SUPER 304H je kategorizována jako vhodná pro tuto aplikaci [1, 2]. Tento typ materiálu je vyráběn dvěma výrobci Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation a Manesman.

Ocel SUPER 304H je komplexně legovaná austenitická žárovebná ocel typu 18/9 (18 % chromu a 9 % niklu). Legující prvky jsou dolegovány za účelem zvýšení žárovebnosti. Ocel SUPER 304H je dolegovaná 0,4 % Nb, 0,1 % N a 3,0 % Cu, obsah uhlíku je optimalizován na hodnotě 0,1 % [3]. Relativně vysoké množství přidaných legujících prvků vede k termodynamické nestabilitě této oceli. Nestabilitě ve smyslu náchylnosti k precipitaci částic v průběhu teplotní expozice materiálu.

Dle chemického složení spadá ocel SUPER 304H do kritické skupiny specifikované v [4] pro precipitaci křehké sigma fáze. Precipitace sigma fáze je tedy velmi pravděpodobná. Jejím

hlavním dopadem je prudký pokles mechanických vlastností. Výsledky publikované v [5, 6, 7] potvrzují precipitaci sigma fáze v oceli SUPER 304H během teplotní expozice.

Dopad vysokoteplotního přehřátí na sigma fázi je popsán v tomto článku.

Experimentální část

Sigma fáze způsobuje zkřehnutí teplotně exponované ocele SUPER 304H. Pro prokázání zkřehnutí ocele byly provedeno měření absorbované energie na oceli podrobené teplotní expozici 675 °C po dobu 20 000 hodin zajišťující precipitaci sigma fáze. Měření absorbované energie bylo provedeno na 5 mm tlustých redukovaných tyčích s V vrubem. Výsledky měření jsou shrnuty v tabulce 1 [8].

Přímé porovnání mezi snímkem z elektronové mikroskopie, změřenou mapou zastoupení obsahu chromu a snímkem z optické mikroskopie je zobrazen na obr. 1. Červenou barvou je v obr. 1 zvýrazněna částice použitá pro porovnání mezi experimentálními metodami. Na základě porovnání je možné konstatovat, že aplikaci barevného leptání je možné použít pro identifikaci sigma fáze a následně její kvantifikaci.

Rozdíl mezi exponovaným a vysokoteplotně přehřátým stavem je patrný z porovnání obr. 2 a obr. 3. Sigma fáze degradující mechanické vlastnosti precipituje na trojných styčích zrn. Hlavním rozdílem způsobeným vysokoteplotním přehřátím je rozpuštění sigma fáze na trojných styčích zrn. Trojné styky hranic zrn bez patrné přítomnosti sigma fáze ve vzorku podrobenému přibližně době expozice 3 x 10⁴ hodin při teplotě 650 °C a následně podrobeného vysokoteplotnímu přehřátí jsou patrné na obr. 3. Rozpuštění sigma fáze by mělo odstranit nepříznivý vliv na mechanické vlastnosti.

Rozlišení optického mikroskopu je v porovnání se skenovací elektronovou mikroskopií výrazně nižší, proto bylo provedeno ověření rozpuštění sigma fáze prostřednictvím SEM v kombinaci s EDS měřením. Obr. 4 ukazuje porovnání snímku z elektronové mikroskopie, kombinovanou mapu chemického složení a mapu obsahu chromu. Tato kombinace tak potvrzuje skutečné rozpuštění sigma fáze v mikrostruktuře ocele.

Vysokoteplotní přehřátí mělo i další dopad na mikrostrukturu, a to masivní zhrubnutí zrn v koloniích při vnějším povrchu trubek. Zhrublé kolonie jsou patrné na obr. 5.

Diskuse

Měření absorbované energie ukazuje na markantní pokles mezi základním materiálem a exponovaným stavem. Pokles v měřené absorbované energii byl o 75 %. V exponovaném stavu byla prokázána precipitace sigma fáze. Díky měření chemického složení částic na lomových plochách bylo potvrzeno, že sigma fáze způsobuje jmenované zkřehnutí materiálu.

Zkřehnutí ocele SUPER 304H v důsledku její teplotní expozice bude vážným problémem pro aplikaci na nadkritických a supernadkritických blocích. Zkřehnutí může způsobit nestabilní šíření trhlin v přehřívákových plochách zapříčiněných vibracemi systému anebo praskavost materiálu při provádění opravných svarových spojů.

Vliv zkřehnutí způsobený precipitací sigma fáze může být odstraněn prostřednictvím rozpouštěcího žíhání. Obecně se sigma fáze rozpouští nad 815 °C. Tato teplota je platná pro binární systém Cr – Fe. Sigma fáze precipitující v oceli SUPER 304H obsahuje další substituční prvky, tyto prvky obecně zvyšují rozpouštěcí teplotu. Parametry použitého rozpouštěcího žíhání byly 1140 °C po dobu 15 hodin.

Aplikované žíhání vedlo k rozpuštění sigma fáze v hodnocených vzorcích. Rozpuštění sigma fáze bylo potvrzeno skrze optickou a elektronovou mikroskopii. Rozpuštění fáze by mělo odstranit zkřehnutí ocele.

Parametry použitého rozpouštěcího žíhání byly relativně vysoké, s čímž se pojí druhý dopad na mikrostrukturu, a to vznik kolonií extrémně zhrubých zrn. Zhrubnutí zrna v případě této ocele povede ovlivnění žáropevnosti a velmi pravděpodobně k akceleraci případné exfoliace.

Sigma fáze může být odstraněna aplikací rozpouštěcího žíhání. Bude však nutné minimalizovat negativní dopady tohoto žíhání jako zhrubnutí zrna. Z tohoto důvodu budou další práce zaměřeny na optimalizaci podmínek žíhání, a to jak snížením žíhací teploty, tak i optimalizace doby rozpouštěcího říhání a následně potvrzení odstranění zkřehnutí.

Poděkování

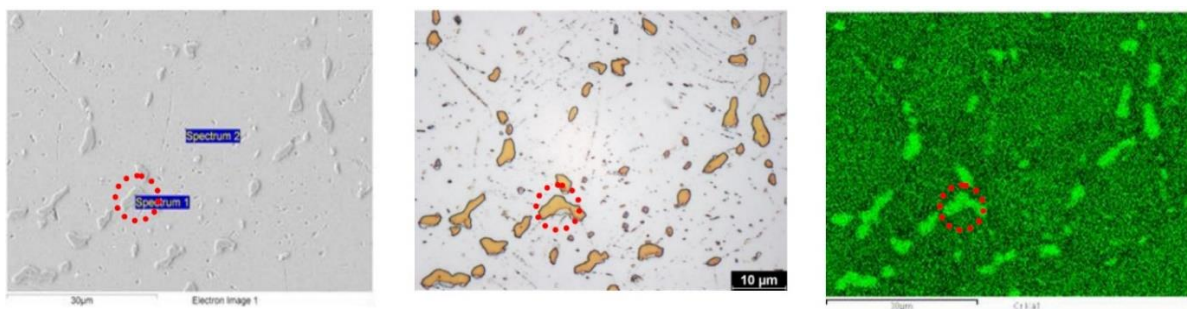
Tento příspěvek vznikl na základě výsledků získaných za podpory Technologické agentury České republiky v rámci projektu č. TA01010181, Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky v rámci projektu č. FR-TI3/458, Ministerstva školství tělovýchovy a sportu České republiky v rámci projektu č. LO1207, a dále podpory grantové agentury Českého vysokého učení technického v Praze v rámci projektu č. SGS 16/215/OHK2/3T/12.

Literatura

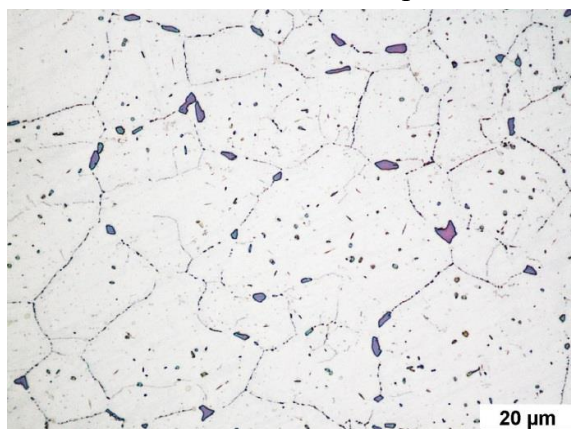
- [1] Viswanathan, R., Henrey, J.F., Tonzosh, J., Stanko, G., Shingledecker, J., Vitalis, B., Purgert, R. (2005): *U.S. Program on Materials Technology for Ultra-Supercritical Coal Power Plant*. Journal of Materials Engineering and Performance.
- [2] Wiswanathan, V., Purgert, R., Rawles, P. (2008): *Coal – fired power materials. Advanced materials and processes*.
- [3] Abe, F., Kern, T.U., Viswanathan, R. (2008): *Creep-resistant steels*. England: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC.
- [4] Hsieh, C.C., Weite, W. (2012): *Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels*. ISRN Metallurgy.
- [5] Horváth, J. (2014): *Vliv velkých plastických deformací na vlastnosti žárovevných ocelí HR3C a SUPER 304H*. Praha.
- [6] Horváth, L., Andršová, I., Podhorná, B., Horváth, J. (2014): *Program MPO TIP „Materiálové řešení průmyslových zařízení pracujících s ultrapřehřátou parou“ Zpráva o průběhu řešení za rok 2014*. Praha.
- [7] Horváth, L., Andršová, I., Horváth, J. (2014): *Zpráva o průběhu řešení za rok 2014 Technologie ohybů trubek pro přestupní plochy přehříváků a mezipřehříváků progresivních konstrukcí kotlů*. Praha.
- [8] Horváth, J., Junek, M., Janovec, J. (2017): *The Changes in Mechanical Properties of Austenitic Creep Resistant Steels SUPER 304H and HR3C Caused by Medium-term Isothermal Ageing*. Solid State Phenomena.

Tabulka 1: Výsledky měření absorbované energie oceli SUPER 304H [8]

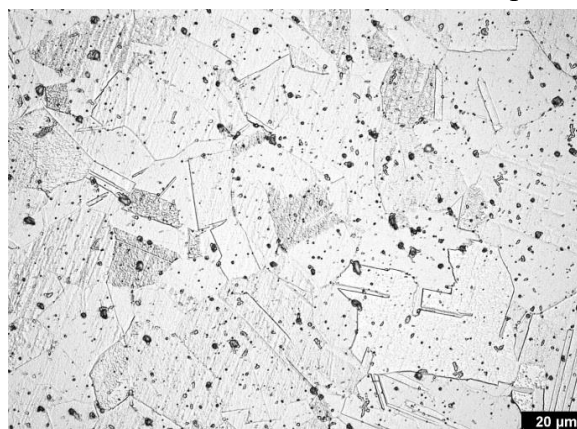
Stav	KV 300 / 5 (J)	Plošný podíl sigma fáze (%)
Před expozicí	44,7 ± 1,0	0,0
Exponovaný materiál	11,4 ± 0,4	2,6



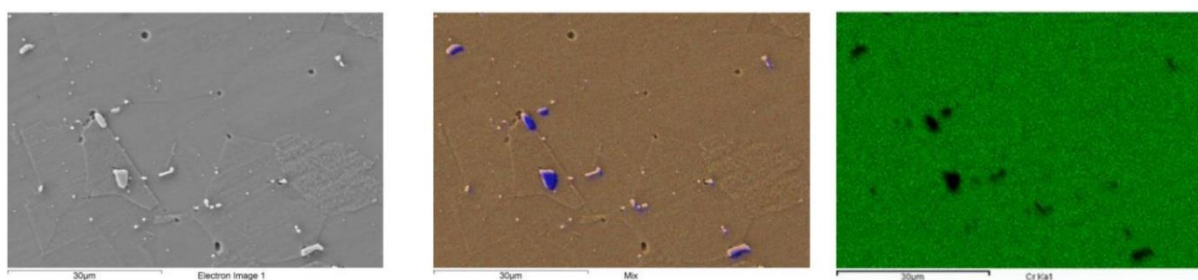
Obr. 1: Verifikace detekce přítomnosti sigma fáze ze snímku světelného mikroskopu



Obr. 2: Laboratorně exponovaný stav 650 °C / 2.45×10^4 před přehřátím



Obr. 3: Vysokoteplotně přehřátý stav



Obr. 4: Mapy distribuce chemických prvků pro vysokoteplotně přehřátý stav



Obr. 5: Makrosnímek příčného řezu stěnou trubky