

Netradiční pohled na čistotu oceli

Untraditional View on the Purity of Steel

prof. Ing. Jaroslav Purmenský, DrSc.¹; doc. Ing. Peter Bernasovský, PhD.²

¹ VŠB - Technická univerzita Ostrava, Centrum pokročilých inovačních technologií, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava, Česká republika

² Failure Analyses, konzultant, Romanova 44, 851 02 Bratislava, Slovensko

Vliv čistoty oceli na její vlastnosti. Fyzikálně-metalurgický přístup k hodnocení příčin havárie lodi Titanic. Deficit Mn u lodních plechů. Vliv metalurgické čistoty na odolnost proti křehkému porušení u nízkouhlíkových ocelí. Sporný přínos přítomnosti Ni v žárupevných ocelích na feritické bázi, přelegování molybdenem. Některé příklady cíleného využití netradičních legur v oceli.

Klíčová slova: čistota oceli; makročistota a mikročistota oceli, kriteria hodnocení, potopení Titaniku, sporný vliv molybdenu a niklu v žárupevných ocelích a jejich vytvrzovací charakteristika

The influence of steel purity on its properties. Physical-metallurgy evaluation of the Titanic accident. The deficiency of the manganese content in ship metal plate. The influence of trace elements on the brittle behaviour. Problematic contribution of Ni content to heat resisting steels of ferritic base, over alloying by Mo. Some examples of targeted use of non-traditional elements in steel.

Key words: purity of steel; macropurity and micropurity of steel, evaluation criteria, titanic sinking, questionable influence of molybdenum and nickel on heat-resistant steels and their hardening characteristics

1. Úvod

Pojem čistoty oceli doprovází ocel jako základní konstrukční materiál po celou dobu vývoje, výroby a praktického využití. Základní slitina železa s uhlíkem je prakticky vždy kontaminována dalšími prvky vyskytujícími se v přírodě. Vlastnosti tohoto systému jsou potom významně ovlivněny kvalitou a kvantitou těchto příměsí, ať cílených (legování) nebo nechtěných (nečistoty).

Vzhledem k dnes již běžným hodnocením čistoty a jejího vlivu, dovoluji si níže uvést některé příklady nadstandardního posouzení, kdy se některé nevhodné prvky mohou stát žádanými, a naopak použité legury jako nevhodné.

2. Čistota a mikročistota oceli

Přísná definice čistoty oceli je problematická, všeobecně se dělí na makročistotu a mikročistotu.

Makročistota je většinou vyjadřována tzv. vměstkovým číslem zahrnujícím množství, druh, velikost a tvar, případně rozložení vměstků. Jedná se převážně o hlinitany, křemičitany, nitridy aj., které vznikají při metalurgickém procesu a dalším zpracování tvářením.

Mikročistota (metalurgická čistota) zahrnuje široký obor prvků, nebo jejich sloučenin vyskytujících se v systému Fe-C

- nerozpustné v oceli – Pb; Bi
- omezeně rozpustné – Si; P; Cu

- oslabující atomové vazby – As; Sb; Sn; N
- ovlivňující vytvrzující fáze – Sb; Pb; Bi; P
- plyny – O; N; H

Podle možnosti omezení jejich obsahu se jedná o doprovodné prvky odstranitelné při tavení – P a S (tvorba a stahování strusky) a rozpuštěné plyny H; O; N (při desoxidaci a vakuování). Široce se v tomto směru uplatňují procesy sekundární metalurgie, ať už za normálního nebo sníženého tlaku.

Zdroje nečistot přítomných v oceli jsou jednak původní rudy, feroslitiny při legování, produkty ošetření tekuté oceli (desoxidace, srážecí technologie aj.), podobně jako důsledky zpracování v pevném stavu (svařování, moření aj.).

2.1 Hodnocení čistoty

Hodnocení makročistoty je poměrně jednoduché pomocí vměstkového čísla případně doplněného metalografickou dokumentací.

Co se týká tzv. stopových prvků, zejména Sn; As; Sb, (Zn, Bi, Pb), ty jsou při metalurgickém procesu prakticky neodstranitelné. Jejich přítomnost v oceli je dána přísnou kontrolou použitých surovin, zejména šrotu. Mechanismus jejich působení je dán difuzí proti koncentračnímu gradientu, k již tak oslabeným vazbám na hranicích zrn a dalšímu narušení periodicity mřížky. Výsledkem je snížení odolnosti proti interkrytalickému porušení a výrazné

zvýšení přechodové teploty. Tyto pochody probíhají i v rámci výrobních technologií, zejména při svařování a následném tepelném zpracování, kdy je umožněna difuze výše uvedených prvků. Z řady tzv. faktorů hodnocení čistoty je velmi frekventované použití faktorů J a X. Jejich stanovení je možno jednoduše určit pomocí následujících rovnic [5, 6]:

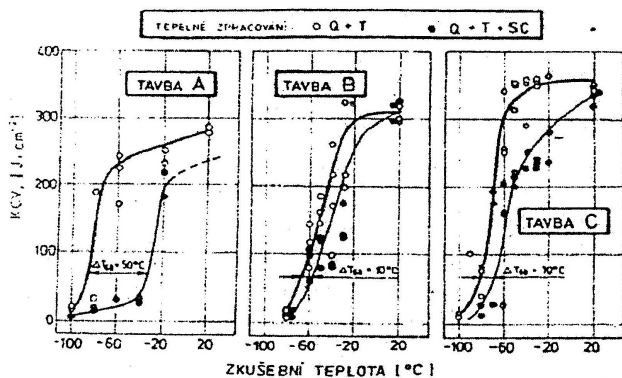
$$J = (Mn + Si) (Sn + P) \cdot 10^4 \quad (1)$$

$$X = \frac{10P + 5Sb + 4Sn + As}{100} \quad (2)$$

Pro představu o vhodné úrovni výše uvedených faktorů je možno uvést striktní požadavky na výrobu hydro-krakovacích reaktorů těžké chemie $J < 200$ ppm; $X < 20$ ppm v roce 1984, v současné době se u náročných výrobků předpokládají úrovně cca $J < 50$ a $X < 5 - 10$ ppm, dokonce i nižší!

Dnes už běžně používaným kritériem poklesu hodnot vrubové houževnatosti, resp. lomové houževnatosti, je definice posunu tranzitní teploty ΔT vlivem modelového teplotního režimu tzv. „step cooling“. Jedná se o stupňovité ochlazování zkušební vzorku oceli v intervalu teplot 595 až 315 °C při celkové době prodlevy 200 hodin. Předpokládá se, že uvedený režim v maximální míře povede k transportu stopových prvků k hranicím zrn a tím ke zkřehnutí, které lze očekávat při použitých teplotních operacích, případně službě za zvýšených teplot.

Příklad výše uvedeného hodnocení u tří taveb u oceli 2,25Cr-1Mo (ČSN 415313) s rozdílnou metalurgickou čistotou je uveden na obr. 1. [1, 3].



Obr. 1 Teplotní závislost vrubové houževnatosti u jednotlivých taveb a její posun vlivem step-cooling

Fig. 1 Temperature dependence of notch-impact toughness for tested heats before and after step-cooling

Z obr. 1 je patrné, že zatímco u relativně čistých taveb B ($J = 138$; $X = 12,6$ ppm) a C ($J = 113$; $X = 11,5$ ppm) je posun přechodové teploty vlivem step cooling 10 °C, tavba A s výrazně vyššími hodnotami faktorů čistoty ($J = 244$; $X = 19,4$ ppm) vykazuje výrazně zkřehnutí s posunem $\Delta T = 50$ °C [3].

Z postavení Mn a Si při hodnocení čistoty faktorem J vyplývá zajímavý paradox. Mangan pro schopnost vázat vyšší obsahy síry přítomné v oceli (viz kap. 3.1) a křemík jako běžné desoxidizační činidlo, mají v oceli pozitivní charakter. V případě faktoru J jsou však na straně škodlivin. Vysvětlení je v možné podpoře záporného vlivu P a Sn na zkřehnutí oceli za vyšších teplot [3, 5].

Z pohledu tváření je hlavní pozornost věnována obsahům Cu a Sn v oceli. Pro těžké výkovky je tolerance obou prvků hodnocena jejich součtem:

$$Cu + 7,76 Sn \leq 0,33 \text{ hm\%} \quad (3)$$

což pro běžné tolerované obsahy 0,2 až 0,3 % Cu a 0,01 % Sn může být problém [4].

3. Vybrané příklady vlivu některých příměsí na vlastnosti oceli

3.1 Deficit Mn u lodních plechů Titanicu

Známa havárie zaoceánské lodi Titanic v roce 1912 při plavbě severním Atlantikem vyvolává řadu spekulací o její příčině. Všeobecně se přijímá názor o proražení boku lodi plovoucí ledovou krou a zatopení bezpečnostních komor, což vedlo k jejímu potopení.

Brzy po objevení lodního vraku byly z okolí magistralní trhliny odebrány a vyzvednuty vzorky lodních plátů, u kterých byly ověřovány pevnostní a křehkolomové vlastnosti včetně běžné chemické analýzy. Výsledky z potopené lodi byly srovnány s vlastnostmi plechů tehdy používaných ke stavbě lodí MHP, (1996) [7].

V případě chemického složení (viz tab. 1) byl zjištěn nebyvale vysoký obsah síry u Titaniku, s nízkým poměrem $Mn : S = 7 : 1$, zatímco tento poměr u současných plechů je $39 : 1$!

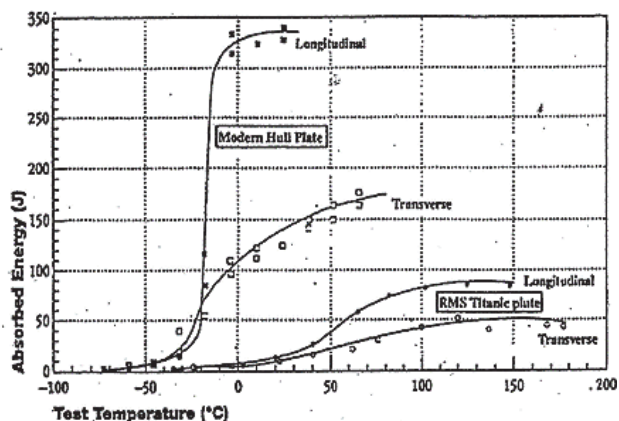
Tab. 1 Porovnání chemického složení oceli z lodi TITANIC se současným typem oceli (MHP)

Tab. 1 Comparison of chemical composition of TITANIC plates and current present steel

Plech	C	Mn	Si	P	S	O	N	Mn : S
Titanic	0,21	0,47	0,025	0,045	0,069	0,013	0,0035	7 : 1
MHP	0,09	0,51	0,280	0,013	0,013	0,002	0,0089	39 : 1

Testy tahových zkoušek potvrdily pouze nižší hodnoty meze kluzu u Titanicu (193 MPa) ve srovnání s běžnými plechy (338 MPa), hodnoty meze pevnosti (417/441 MPa), tažnosti (29/27 %), kontrakce (57/66) jsou prakticky srovnatelné.

Diametrálně odlišné jsou výsledky teplotních závislostí nárazové práce u obou případů a to jak v příčném tak podélném směru – viz obr. 2.



Obr. 2 Teplotní závislost absorbované energie při testech vrubové houževnatosti pro plechy Titanicu a současnou loďní ocel

Fig.2 Temperature dependence of absorbed energy at notch- impact toughness tests for Titanic and current present steels

Z průběhu obou křivek z Titanicu je naprosto evidentní vysoká křehkost, která při teplotě vody v Atlantiku ($\sim -2^\circ\text{C}$) je cca 5 až 10 J, zatímco u dnešních plechů přes 100 J.

Nicméně dáme-li do souvislosti zjištěné chemické analýzy a křehkolomové chování, je zřejmé, že ocel vyrobená pro plechy Titanicu odpovídá úrovni ocelářské výroby okolo roku 1910, která nerespektovala degradační vliv síry (a zřejmě i dalších prvků) na vlastnosti za nízkých teplot. Dá se předpokládat, že vysoký obsah FeS s teplotou tavení 1190°C [10] vedl při tváření plechů k tvorbě apriorních trhlin na hranicích zrn. Při kontaktu lodi s plovoucí krou došlo ke známému šíření trhlin (možná iniciace v oblasti nýtů) a ke katastrofickému lomu. Není bez zajímavosti úvaha, že k eliminaci tak vysokého obsahu síry převedením na relativně stabilní MnS (teplota tání 1620°C), by byla k docílení dnešního poměru Mn/S nezbytná přísada 2,7 hm% manganu.

Nedávno nalezené dokumenty z období havárie uvádějí, že v podpalubí lodi došlo při její přepravě do výchozího bodu plavby k rozsáhlému požáru palivového uhlí, které bylo v přímém kontaktu s lodními pláty. Ty byly údajně ohřáty až do červeného žáru (cca 650 až 700°C) a z venkovní strany ochlazovány ledovou mořskou vodou. Tato skutečnost mohla být zdrojem dalších přídavných napětí ve struktuře již tak degradované vysokými obsahy síry.

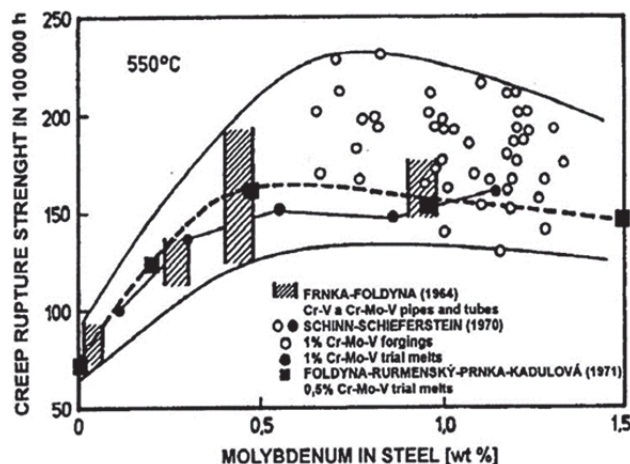
I když předložená úvaha může mít spekulativní charakter, je fyzikálně-metalurgické vysvětlení příčin havárie Titanicu podloženo reálnými základy.

3.2 Přelegování žárupevných ocelí molybdenem

Molybden je hodnocen jako příznivá legura v řadě ocelí. Jeho relativně velká velikost vyvolává v mřížce atomů železa napětí vedoucí k distorzi mřížky a k tzv. substitučnímu zpevnění. Vedle tvorby jemných precipitátů Mo_2C (M_2X) jsou tyto vlastnosti úspěšně využívány v konstituci nízkolegovaných CrMo a CrMoV ocelí, (např. 151313;

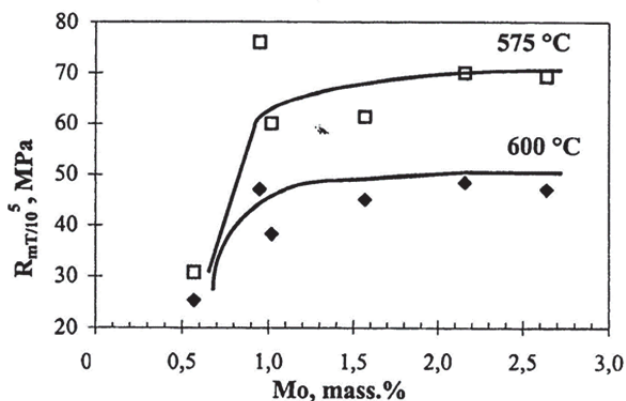
15128) a martenzitických 9 – 12 % Cr (P91; P92) žárupevných ocelí. Oba tyto mechanismy úspěšně brání pohybu dislokací za vysokých teplot (až 650°C) a tím zvyšují žárupevnost.

Nicméně se ukázalo, že zvyšování obsahu Mo v těchto ocelích má své limity. Výsledky rozsáhlého testování obou skupin žárupevných ocelí uvádí obr. 3 a 4 [5; 8; 9].



Obr. 3 Vliv obsahu Mo na žárupevnost nízkolegovaných CrMoV ocelí

Fig. 3 Effect of Mo content on the creep rupture strength of low-alloy CrMoV steels



Obr. 4 Závislost creepové pevnosti na obsahu Mo v ocelích s obsahem 9 % Cr

Fig. 4 Effect of Mo content on the creep rupture strength of the steels with 9 % Cr

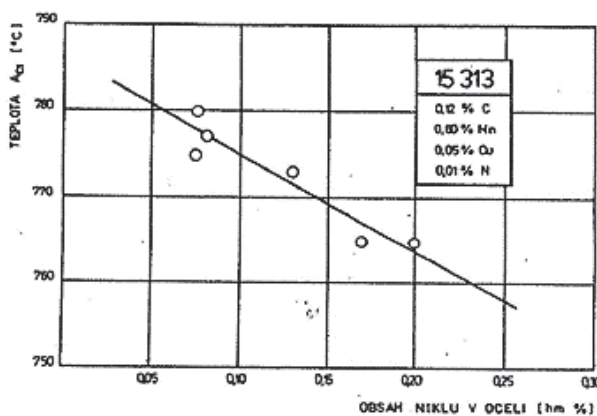
Z výsledku je patrné, že vhodné legování molybdenem je u nízkolegovaných CrMo a CrMoV ocelí okolo 0,5 %, v případě ocelí s obsahem 9 % Cr do cca 1 % Mo. Při těchto hladinách se uplatňuje optimální poměr substitučního a precipitačního zpevnění struktury. Vyšší obsahy Mo tzv. „přelegování“ vedou k vyloučení hrubých karbidů Mo_6C , případně Lavesovy fáze Fe_2Mo , které rozpouštějí jemné precipitáty M_2X ; VC; VCN (o velikosti cca 20 – 50 nm) a tím degradují precipitační zpevnění, tj. dochází ke snížení odolnosti proti tečení. Navíc synergicky s Mo působí i W v oceli, nicméně s polovičním vlivem [8, 9]. Nicméně tento fakt nebrání výrobcům „úspěšně“ přelegovávat řadu značek žárupevných ocelí (včetně standardů EU), i když někdy s nejasným výsledkem.

3.3 Sporná přítomnost niklu v nízkolegovaných žárupevných ocelích

Nikl se v materiálovém inženýrství využívá převážně k výrobě austenitických ocelí a slitin. U některých nízko a středně legovaných ocelí na feritické bázi významně přispívá ke zvýšení odolnosti proti křehkému porušení za nízkých teplot.

Zcela specifické je jeho působení u vytvrditelných žárupevných ocelí diskutovaných v kap. 3.2. Svým charakterem austenitotvorného prvku, nikl v soustavě Fe-C rozšiřuje oblast austenitu, což mj. vede ke snížení bodu přeměny A_{c1} .

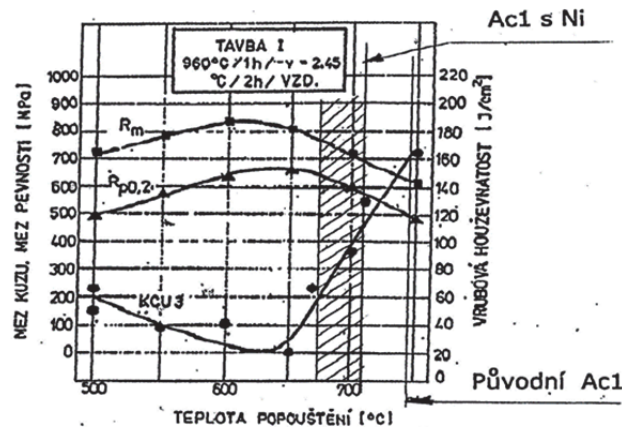
Na obr. 5 je uvedena závislost úrovně bodu A_{c1} na obsahu Ni v oceli 2,25Cr-1Mo (15313). Přitom přísada 0,1 % Ni snižuje teplotu A_{c1} o cca 10 °C.



Obr. 5 Vliv obsahu niklu v oceli 15313 (2,25 Cr-1Mo) na teplotu přeměny A_{c1}

Fig. 5 Influence of Ni content in 2,25Cr-1 Mo steel on the temperature point A_{c1} .

Vzhledem k tomu, že obsah Ni ve výše uvedených žárupevných ocelích není limitován, ani není předmětem analýzy chemického složení, může jeho přítomnost způsobit vážné problémy při popouštění. Vytvrzovací charakter nízkolegovaných CrMo a CrMoV ocelí (včetně T23; T24) podobně jako martenzitických ocelí na bázi 9 – 12 % Cr, vyžaduje použití optimálních popouštěcích teplot za tzv. vrcholem vytvrzení a těsně pod teplotou A_{c1} .



Obr. 6 Vytvrzovací charakteristika oceli 15128 (0,5Cr0,5Mo0,3V) při popouštění

Fig. 6 Strengthening diagram of 0,5Cr0,5Mo0,3V steel at tempering

Důvodem je zajištění dostatečné úrovně vrubové houževnatosti a zachování optimální disperse precipitátů pro garanci výpočtové meze pevnosti při tečení. Na obr. 6 je uvedena vytvrzovací charakteristika oceli 15128 s vyznačením poměrně úzkého rozmezí „dovolených“ teplot popouštění, zároveň s posunem bodu A_{c1} vlivem přítomnosti cca 0,25 % Ni. Z předložených výsledků vyplývá, že u taveb s vyššími obsahy Ni hrozí reálná možnost nevhodného překročení teploty A_{c1} při popouštění.

Nutno zdůraznit, že výše uvedená úvaha se nedotýká pouze tepelného zpracování výchozích výrobků, ale rovněž jejich svarových spojů.

3.4 Příklady využití některých negativních příměsí

- Legování tzv. automatových ocelí sírou (až 0,3 % S) pro snadnější obrábění nenáročných výrobků díky zvýšené lámavosti třísky, při zachování kvalitního povrchu. Podobně je využíváno i olovo až do 0,3 % Pb.
- Legování povlakových vrstev fosforem okolo 3 % u krystalizátorů kontilit. Efektem je docílení vysoce tvrdé vrstvy (až 800 HV) s vysokou ořezavzdorností díky vyloučení fosfidů Ni [11].

Cílené legování německé oceli WB 36 mědí (až 0,8 % Cu) pro kotlové bubny. Účelem je efektivní využití válečného šrotu. V poslední době je stále častěji využívána měď pro zvýšení creepové odolnosti austenitických ocelí a slitin až do obsahu 3,5 % Cu (ocel 304H). Záporom je další kontaminace šrotového koloběhu neodstranitelnou mědí.

Legování austenitických žárupevných ocelí a slitin kobaltem (např. Alloy 740) až do cca 20 % Co. Nicméně nulová tolerance přítomnosti Co u materiálů pracujících v oblasti radioaktivního záření (jaderná energetika). Nebezpečí aktivace izotopu ^{60}Co .

4. Závěr

Předložená práce ukazuje na výběr některých aspektů dotýkajících se čistoty, resp. mikročistoty oceli a jeho vlivu na vlastnosti a chování vybraných ocelí v provozních podmínkách. Vedle posouzení havárie lodi Titanic z fyzikálně-metalurgického pohledu, byl posouzen vliv tepelných operací na negativní vliv stopových a doprovodných prvků, podobně jako kontraproduktivní přítomnost Ni ve vybraných žárupevných ocelích feritické báze, podobně jako nebezpečí jejich přelegování molybdenem. Příložený doplněk stručně uvádí některé příklady pozitivního vlivu původně záporných příměsí, resp. legur na vybrané vlastnosti.

Literatura

- [1] Purmenský, J. Technické požadavky na materiál pro exponované části teplotěnských, elektrárněnských a energetických zařízení. In *Sborník Technická konference TDS Brno*, Hrotovice, březen 2010. 05-3, s. 82. ISBN 978-80-87102.

- [2] Specifikation for equipment in 1/4 Cr – 1Mo Steel. Snamproghetti SPC, No. RA-L-2000.
- [3] Purmenský, J., Tvrdý, M. and Foldyna, V. Užité vlastnosti výrobků z vysocečisté oceli typu 2,25 Cr – 1Mo pro chemické reaktory. In *Sborník VII. mez. symposium o žárupevných kovových materiálech*, Znojmo, září 1986, s. 98.
- [4] Židek, M. *Metalurgická tvářitelnost oceli*, ALEKO Praha, 1995. ISBN 80-8534-45-X.
- [5] Purmenský, J. *Strukturní stabilita CrMo a CrMoV oceli a její vliv na životnost energetických a chemických zařízení*. Doktorská disertační práce UMF ČSAV Brno, prosinec 1992.
- [6] Bruscato, R. Temper Embrittlement and Creep Embrittlement in 2-1/4 Cr-1 Mo Shielded Metal Arc Weld Deposits. *Welding Journal*, 49 (1970), 148–156.
- [7] Leighly, Jr. H. P., Bramfitt, B. L. and Lawrence, S.J. RMS Titanic: A Metallurgical Problem. *Practical Failure Analysis*, 1 (2001) 2, 10–13 and 33–37
- [8] Foldyna, V. aj. The role of Mo and W on the creep properties of 3 and 9 % Chromium steels. In *METAL 2002*, Tanger Ostrava, No. 138 (CD ROM).
- [9] Foldyna, V., Purmenský, J. and Kuboň, Z. Development of Advanced Chromium Steels with Respect to Microstructure and Structural Stability, *ISI International*, 40 (2000), Supplement p. 6.
- [10] Gregř, M. and Jílek, L. základní trendy vývoje kování velkých volných výkovků. *Kovárenství*, (21013) 2013, čj. 47, s. 18–204.
- [11] Nejedlý, P. Galvanic Engineering Service, s.r.o Praha. Privání informace, 2021.

Akademici v čele s VŠB-TUO nabídnou spolu s firmami řešení pro transformaci energetiky

Cestu ze současné energetické krize, ale i řešení pro dlouhodobou energetickou nezávislost a udržitelnost v Česku budou s využitím nízkouhlíkových technologií hledat akademici ve spolupráci s komerčními partnery v rámci Národního centra pro energetiku II (NCE II). Šestiletý projekt, který podpořila Technologická agentura ČR dotací přes 640 milionů korun a v jehož čele stojí Centrum energetických a environmentálních technologií (CEET) VŠB – Technické univerzity Ostrava, klade velký důraz zejména na vodíkové technologie.

„Hlavním cílem projektu je vytvoření komplexní strategie, která Českou republiku vymaní ze závislosti na fosilních palivech a zajistí jí energetickou soběstačnost. Nezbytnost těchto kroků jednoznačně potvrzuje energetická krize související s válečným konfliktem na Ukrajině, na niž jsme museli reagovat a některé původně střednědobé či dlouhodobé záměry výrazně urychlit. V souladu se strategickými dokumenty na národní a mezinárodní úrovni, včetně evropské Zelené dohody, se zaměříme na využití nízkouhlíkových technologií s velkým důrazem na vodík a rovněž na analýzy socio-ekonomických dopadů, které tyto technologické změny mohou vyvolat,“ objasnil hlavní řešitel projektu a ředitel CEET Stanislav Mišák.

Projekt navazuje na předchozí Národní centrum pro energetiku I., do něž se v minulých letech zapojilo 23 subjektů. V NCE II, jenž startuje v lednu, se vzhledem k nutnosti řešit výrazně širší spektrum témat počet partnerů navýší na 34. Jsou mezi nimi výzkumné organizace jako například České vysoké učení v Praze, Vysoké učení technické v Brně, Západočeská univerzita v Plzni, Vysoká škola chemicko-technologická, ale také výzkumné ústavy Akademie věd ČR nebo Centrum výzkumu Řež. Mezi inovačními lidry nechybí například společnosti ČEZ, ČEPS, Veolia Energie ČR a řada dalších.

Vstupní podmínky obou projektů se však výrazně liší. Projekt NCE I vycházel z podmínek před globální krizí, cílil zejména na efektivnější a k životnímu prostředí šetrnější provoz velkých energetických celků a v krátkodobém i střednědobém scénáři počítal s přechodem na plyn jako náhradu za uhlí. V souvislosti s dopady války na Ukrajině se role plynu jako strategické suroviny mění a do popředí se dostávají vodíkové technologie, o jejichž potenciálu již nikdo nepochybuje navzdory jejich vyšší ceně.

„Vodík je strategická surovina nejen pro oblast energetiky, ale také pro oblast průmyslu, kde se zvažuje kompletní elektrifikace jako náhrada za fosilní paliva. Na území ČR jsme schopni si vodík sami vyrobit, distribuovat, využít i ukládat, přestože zejména podmínky pro jeho výrobu z obnovitelných zdrojů nejsou tak výhodné jako například v Německu, kde mají k dispozici velkou síť větrných parků. Přesto zde ale existují možnosti získat ho z alternativních paliv, potažmo odpadů, a tímto směrem se náš výzkum ubírá. Vytváříme tak alternativu v decentralní energetice k další cestě, a to produkci vodíku s využitím energie z malých modulárních jaderných reaktorů. Využití vodíku z alternativních paliv či odpadů je zvažováno především v průmyslu jako případná náhrada koksovatebního uhlí,“ doplnil Mišák.

Výzkum zahrne celou řadu interdisciplinárních témat z oblasti moderní energetiky, environmentálního inženýrství, ale také z energetického strojírenství, odpadového hospodářství, elektrotechniky, informatiky, materiálového inženýrství, technické kybernetiky, automatizační a regulační techniky, elektromobility, systémů akumulace tepla a elektřiny a nejnověji uplatnění nanomateriálů a nanotechnologií. Napříč nimi prochází problematika legislativy, digitalizace a socio-ekonomiky. Projekt potrvá do konce roku 2028.

Celkem bylo do veřejné soutěže programu Národní centra kompetence podáno 44 návrhů projektů, podporu získalo 18 z nich. Kromě NCE II se bude VŠB-TUO podílet na dalších šesti projektech.

- z tiskové zprávy -