

Recenzované vědecké články

Vlastnosti a mikrostruktura heterogenních svarových spojů ocelí Super304H a P92 po creepové expozici

Properties and microstructure of heterogeneous weld joints of Super304H and P92 steels after creep exposure

Dr. Ing. Zdeněk Kuboň¹; prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.²; Ing. Renáta Palupčíková²; Ing. Kryštof Hradečný²

¹ MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM, s.r.o., Pohraniční 31/639, 703 00 Ostrava-Vítkovice, Česká republika

² VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta materiálově-technologická, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava, Česká republika

Spolu s rostoucí teplotou vody a páry v tlakovém systému fosilních elektráren rostou i nároky na použitý materiál, zejména jeho odolnost proti tečení a korozi. Z materiálových, technických a ekonomických důvodů se tak spojují (nejčastěji svařováním) materiály různého chemického složení a mikrostruktury. Tyto heterogenní svary pak velmi často představují kritický bod tlakového systému kotle kvůli rozdílným koeficientům teplotní roztažnosti, tepelné vodivosti a také strukturální nestabilitě za vysokých teplot v důsledku difúze zejména intersticiálních prvků (uhlík a dusík) přes linii ztavení. Příspěvek se zabývá analýzou dlouhodobých creepových zkoušek do lomu prováděných na tzv. „cross-weld“ vzorcích vyrobených z heterogenních svarů ocelí Super 304H a P92, které byly prováděny při teplotách 625 a 650 °C až do 20 000 hodin. Creepové chování tohoto svaru ukázalo výraznou odchylku od očekávané závislosti napětí na době do lomu už při relativně krátkých časech. Místo porušení byla ve všech případech interkritická část tepelně ovlivněné zóny (TOZ) v oceli P92 a oblast blízko lomové čáry byla silně zkavitovaná. Nejen v základním materiálu, ale také ve všech částech TOZ oceli P92 byla potvrzena přítomnost Lavesovy fáze (Fe_2W) s rychle hrubnoucími částicemi, ale nikoliv částic modifikované Z-fáze. Zbytkový obsah vanadu v oceli Super 304H pak ovlivnil precipitační procesy a vanadem byl částečně nahrazen niob v modifikované Z-fázi ($(V,Nb)CrN$, která je v této oceli stabilní fází na úkor nitridu Cr_2N .

Klíčová slova: creep; ocel Super 304H; ocel P92; heterogenní svarový spoj; mikrostruktura; analýza sekundárních fází

Along with the rising temperature of water and steam in the pressure system of fossil power plants, the demands on the material used, especially its creep and corrosion resistance also increase. For material, technical and economic reasons, materials of different chemical composition and microstructure are thus joined (most often by welding). Such heterogeneous weldments then very often represent the critical point of the system due to the different thermal expansion coefficients, thermal conductivity and also structural instability at high temperatures due to diffusion of namely interstitial elements (carbon and nitrogen) through the fusion line of the weld. The paper thus deals with analyses of long-term stress rupture tests performed on “cross-weld” specimens made of Super 304H–P92 heterogeneous welds that were carried out at temperatures of 625 and 650°C up to 20.000 hours to rupture. The creep behaviour of this weld revealed pronounced deviation from the expected stress-time to rupture dependence at relatively short times to rupture. Location of failure was in all cases the intercritical part of the heat affected zone (IC HAZ) in P92 steel and the area close to the fracture line was heavily cavitated. Metallographic studies were performed in individual parts of heterogeneous welds with a special attention to precipitation reactions in both base materials and heat affected zones. The precipitation of the Laves phase (Fe_2W) with quickly coarsening particles but no particles of modified Z-phase were revealed not only in the base material, but also in all parts of the HAZ in P92 steel. A residual content of vanadium in Super 304H steel affected precipitation processes and vanadium partly substituted niobium in the modified Z-phase ($(V,Nb)CrN$, which is the stable phase in this steel at the expense of Cr_2N nitride .

Keywords: creep; Super 304; P92; heterogeneous weld joint; microstructure; analysis of secondary phases

1. Úvod

Proces svařování sám o sobě výrazně ovlivňuje mikrostrukturu a vlastnosti základních materiálů. Při výrobě energetických kotlů se navíc z důvodů materiálových, technologických i ekonomických často vyskytuje potřeba vzájemně svařovat oceli o různém chemickém složení a vznikají tak heterogenní svarové spoje. S tím souvisí jednak možnost promísení obou základních materiálů se svarovým kovem během svařování, jednak to může velmi negativně ovlivnit mikrostrukturu, a tím i odpovídající materiálovou odezvu těchto heterogenních svarových spojů zejména při jejich provozu za vysokých teplot. Jak během svařování, následného tepelného zpracování po svaření (PWHT - Post Weld Heat Treatment) i během dlouhodobého provozování za zvýšených teplot je strukturní stabilita ocelí výrazně ovlivněna difúzními procesy probíhajícími přes svarové rozhraní, přičemž nejvýznamnější je přerozdělování intersticiálních prvků, hlavně uhlíku a dusíku. Jejich transport přes svarové rozhraní je spojený se vznikem oduhličených a nauhličených oblastí, resp. oblastí s velice rozdílnou koncentrací sekundárních fází, jejichž místo je v oblasti uplatnění creepu nezastupitelné [1-3]. Svarový spoj tak zpravidla představuje nejslabší místo součásti nebo konstrukce jak z hlediska mechanických vlastností, tak i strukturní stability. V důsledku svařování samotného a s ním spojené přirozené heterogenity svarového kovu, negativní ovlivnění vlastností základních materiálů vlivem svařování i zpravidla nižším obsahem uhlíku ve svarovém kovu se předpokládá přirozený pokles creepové pevnosti o 20 až 30 % oproti základnímu materiálu, ovšem v důsledku dalších strukturních změn, ke kterým dochází až v průběhu creepové expozice, může dojít ke snížení creepové pevnosti i o více než 50 %.

Heterogenní svarové spoje feritických/martenzitických a austenitických ocelí byly v našich elektrárnách používány již dříve, zejména u kombinace austenitických trubek výstupního přehříváku a feritického materiálu výstupní komory s dlouhodobě dobrými výsledky. Při výstavbě nové generace ultra superkritických kotlů se uplatní nové materiály a jejich kombinace, jako jsou oceli P91 a P92 na straně komor a oceli Super 304H, HR3C, resp. TP 347 HFG na straně trubek výstupního přehříváku. Tyto materiály nabízí vyšší pevnost při tečení. Na druhé straně se ale mohou objevovat problémy s jejich dlouhodobou strukturní stabilitou, a tím i neočekávanému poklesu meze pevnosti při tečení, resp. výraznému zkrěhnutí [4, 5].

2. Experimentální materiál a postup

Hodnocení vlastností a struktury heterogenních svarových spojů v závislosti na době creepové expozice bylo prováděno na creepových „cross-weld“ zkouškách do lomu vyrobených ze svarových spojů trubek $\varnothing 38 \times 6,3$ mm z ocelí Super304H a P92. Obvodové svarové spoje byly vyrobeny na trubkách tepelně zpracovaných na jakost, konkrétně v případě oceli Super304H se jednalo o rozpouštěcí žihání 1150 °C/2 minut/voda, u trubek

z oceli P92 pak normalizace s popouštěním (1050 °C/20 minut/vzduch+780 °C/1 h/vzduch). Svařování bylo prováděno metodou TIG na orbitálním automatu Polysoude 250 P za použití přídavného materiálu na bázi niklové superslitiny Thermanit 617. Při svařování byl použit přehřev 180 °C a teplota interpass až 300 °C. Po svaření pak bylo aplikováno PWHT při teplotě 750 °C/1 hodina. Chemické složení obou trubek je uvedeno v tab. 1, přídavného materiálu v tab. 2.

Dlouhodobé creepové zkoušky do lomu byly prováděny na „cross-weld“ vzorcích zahrnujících oba základní materiály i svarový kov. Zkoušky probíhaly na vzduchu při teplotách 625 a 650 °C v intervalu napětí 50–180 MPa a nejdéší doby do lomu dosáhly cca 20 000 hod.

Tab. 1 Chemické složení základních materiálů [hm. %]

Tab. 1 Chemical composition of base materials [mass. %]

Prvek	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Mo
S304H	0,08	0,25	0,81	0,003	18,3	9,0	-
P92	0,09	0,24	0,38	0,016	8,82	0,23	0,42
Prvek	Cu	W	V	B	Nb	N	
S304H	3,70	-	-	0,004	0,490	0,110	
P92	-	1,85	0,20	0,003	0,051	0,043	

Tab. 2 Chemické složení přídavného materiálu [hm. %]

Tab. 2 Chemical composition of filler metal [mass. %]

Prvek	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
Thermanit 617	0,055	0,05	0,01	0,003	0,002	22,27	8,92
Prvek	Ni	Cu	Co	Ti	Al	Fe	
Thermanit 617	55,20	0,01	10,74	0,31	1,19	0,78	

3. Hodnocení creepové odolnosti svarových spojů

Výsledky creepových zkoušek jsou shrnuty v tab. 3, ve které jsou tučným písmem zvýrazněna ta zkušební tělesa creepových zkoušek, na kterých se prováděla detailnější analýza po lomu. V tab. 4 jsou pak uvedeny vypočtené hodnoty meze pevnosti při tečení ve srovnání se středními standardizovanými hodnotami a jejich povolenou -20% odchylku platné pro ocel P92 vyhodnocené za použití parametrické Larson–Millerovy rovnice prvního řádu.

Srovnání dosažených výsledků se standardizovanou křivkou meze pevnosti při tečení vyjádřenou v závislosti na hodnotě Larson–Millerova parametru pro ocel P92, která vykazuje nižší úroveň žáropevných vlastností z obou hodnocených ocelí, je také ukázáno na obr. 1. Tato střední hodnota je zobrazena plnou čarou a přerušovaná křivka zohledňuje povolenou -20% odchylku od ní. V souladu s očekáváním se creepová pevnost těchto svarů nachází pod křivkou střední hodnoty v celém sledovaném rozmezí a s rostoucí teplotou i dobou do lomu dochází k dalšímu

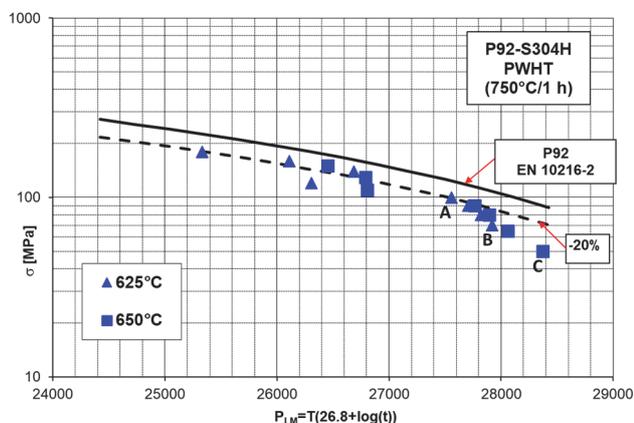
výraznému poklesu i pod povolenou toleranční mez -20 %. Na tomto obrázku jsou také označené písmeny A, B a C ty výše uvedené zkoušky, u kterých byla prováděna detailní metalografická analýza.

Tab. 3 Výsledky creepových zkoušek do lomu svarových spojů
Tab. 3 Results of stress rupture tests of weld joints

Teplota [°C]	Napětí [MPa]	Čas [hod]	Kontrakce [%]
625	180	26	84,9
625	160	191	80,8
625	140	837	82,7
625	120	315	49,8
625	100	7 796	44,2
625	90	11 447	25,1
625	80	15 265	33,2
625	70	19 608	18,1
650	150	73	75,6
650	130	168	73,7
650	110	175	78,5
650	90	1 919	54,6
650	80	2 670	48,1
650	65	4 030	38,0
650	50	8 774	37,5

Tab. 4 Vypočtené meze pevnosti při tečení svarů ocelí Super304H a P92
Tab. 4 Calculated creep rupture strength of Super304H and P92 steels

R_{uT}/t	$R_{uT}10^4/625$	$R_{uT}10^4/650$
Svar S304H-P92	85	64
P92 (EN 10216-2)	101	88
P92 -20%	80	70

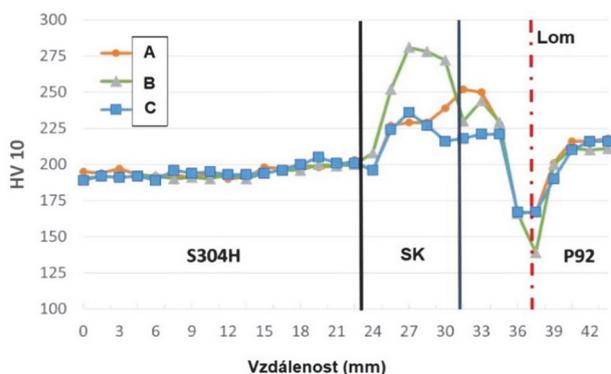


Obr. 1 Napěťová závislost L-M parametru pro heterogenní svary Super 304H - P92

Fig. 1 Stress dependence of the L-M parameter for heterogeneous welds of Super 304H and P92 steels

4. Profil tvrdosti a mikrostruktura creepových zkoušek svarových spojů

Tvrdosti HV10 obou základních materiálů Super 304H a P92 ve stavu po svaření a PWHT dosahovaly 190, resp. 250 HV. Profily tvrdosti měřené přes svarové spoje vybraných creepových zkoušek po lomu jsou ukázány na obr. 2 a ukazují, že zatímco tvrdost oceli Super304H zůstala beze změny, tvrdost oceli P92 mírně poklesla, ale je u všech vzorků bez ohledu na parametry zkoušení prakticky stejná.



Obr. 2 Profil tvrdosti HV10 přes svarový spoj u creepových zkoušek A, B a C po lomu

Fig. 2 HV10 hardness profile across the weld joint in stress rupture tests A, B and C after fracture

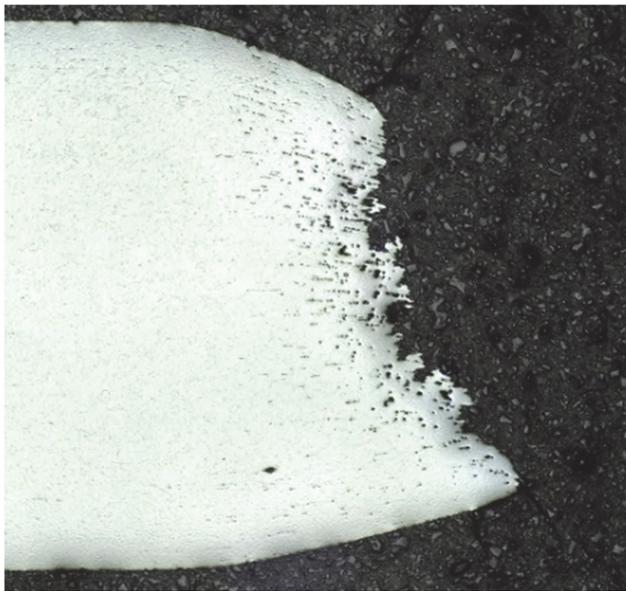
To ovšem neplatí pro svarový kov, u kterého je jasná tendence k sekundárnímu vytvrzení zejména při teplotě 625 °C. Zatímco tvrdost na straně oceli Super304H se v TOZ oproti ZM nezměnila, u oceli P92 byla v celé TOZ vyšší než u základního materiálu s výjimkou interkritické oblasti, kde naopak došlo k výraznému poklesu tvrdosti, což zapříčinilo také rozvoj creepové deformace a finální lom.

5. Výsledky analýzy mikrostruktury po PWHT a po creepové expozici

Při metalografickém studiu podélných řezů přetržených creepových zkoušek A, B i C bylo zjištěno, že ve všech případech došlo k lomu v interkritické oblasti TOZ (IC TOZ) základního materiálu P92, a pod lomovou plochou se v oceli P92 vyskytovalo velké množství creepových kavit, obr. 3.

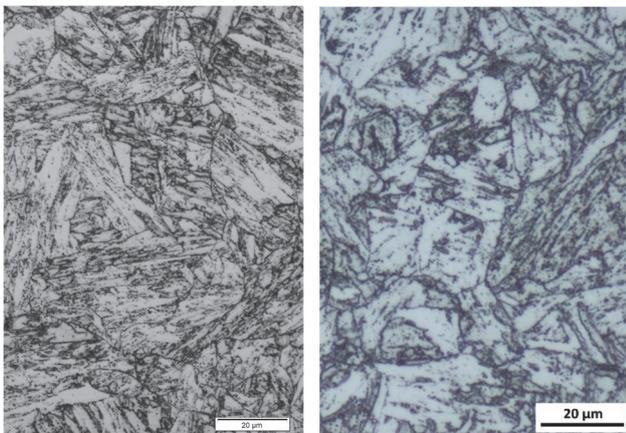
Mikrostruktura na straně oceli P92 představuje po aplikaci PWHT směs feritu a karbidů. Její změnu po dlouhodobém creepu lze nejlépe dokumentovat na hrubozrnné části TOZ, kde je sice zřetelně patrné zotavení martenzitu, to je ale v této oblasti mírnější než v základním materiálu. V hrubozrnné části TOZ se totiž většina minoritních fází přítomných ve výchozím stavu během svařování rozpustila a „čerstvý“ martenzit vzniklý při následném rozpadu austenitu byl přesycen karbidotvornými a nitridotvornými prvky, obr. 4-vlevo. Po svaření sice proběhlo PWHT, ale to se uskutečnilo při nižší teplotě než původní popouštění. Zbylé přesycení pak postupně klesalo během dlouhodobého creepu v důsledku precipitačních procesů,

ovšem teploty creepové expozice byly výrazně nižší než popouštěcí teplota, a proto byly precipitáty v hrubozrnné oblasti TOZ relativně jemné a zotavení martenzitu bylo také méně výrazné, obr. 4-vpravo. Naproti tomu došlo v interkritické části TOZ k dalšímu rozpadu již původně nepříznivé struktury, což vedlo jak k poklesu tvrdosti, tak i k následnému lomu, obr. 5. V těsné blízkosti rozhraní mezi SK a ocelí P92 se v mikrostruktuře již po PWHT vyskytovaly oblasti s odlišnou leptatelností, tyto ostrůvky byly tvořeny δ -feritem [7], který byl stabilizován v důsledku přerozdělení legujících prvků mezi ocelí P92 a svarovým kovem, obr. 6. Po PWHT se uvnitř nich nenacházel žádný precipitát, ovšem při creepové expozici v nich částice karbidů vznikaly, obr. 7 přesto jsou ale stále měkčí (cca 190 HV0,5) než okolní feriticko-karbidická mikrostruktura (cca 275 HV0,5).



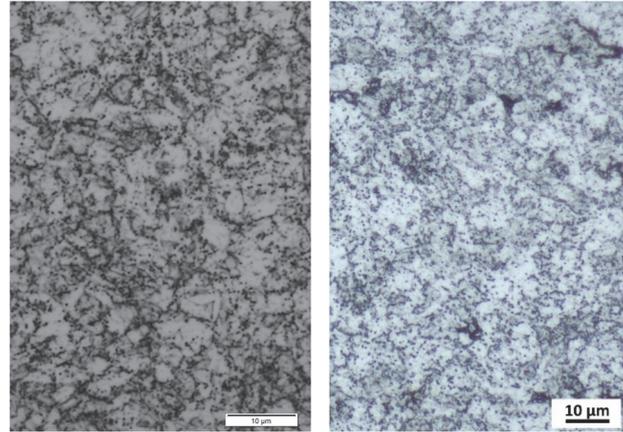
Obr. 3 Lom v IC TOZ na straně oceli P92 a rozložení kavit pod lomovou čarou, zkouška C na obr. 1

Fig. 3 Fracture in IC TOZ on P92 steel side and distribution of cavities below the fracture line, test C in fig. 1



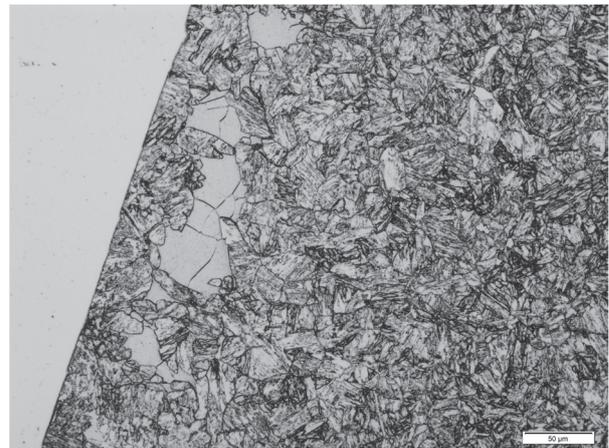
Obr. 4 Mikrostruktura hrubozrnné části TOZ oceli P92 po PWHT (vlevo) a po creepu (vzorek B – vpravo)

Fig. 4 Microstructure of coarse-grained HAZ of P92 steel after PWHT (left) and after creep (right – sample B)



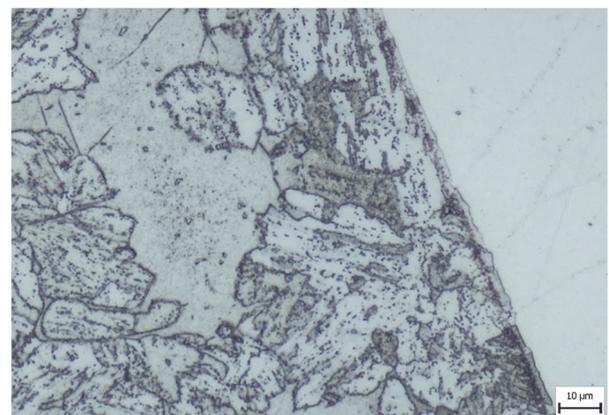
Obr. 5 Mikrostruktura interkritické části TOZ oceli P92 po PWHT, (vlevo) a po creepu (vzorek B – vpravo)

Fig. 5 Microstructure of intercritical HAZ of P92 steel after PWHT (left) and after creep (right – sample B)



Obr. 6 Ostrůvky δ -feritu na rozhraní SK-TOZ oceli P92

Fig. 6 Islands of δ -ferrite on the interface of WM and HAZ of P92 steel

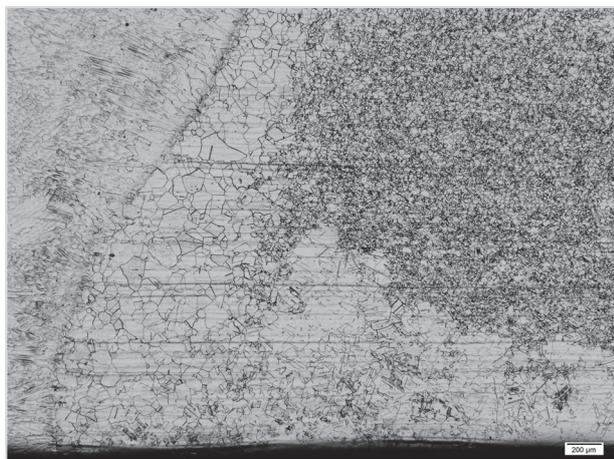


Obr. 7 Detail precipitace v ostrůvčích δ -feritu po creepu (vzorek B)

Fig. 7 Detail of precipitation in the island of δ -ferrite after creep (sample B)

Během svařování také došlo k výraznému zhrubnutí austenitického zrna v tepelně ovlivněné oblasti na straně oceli Super 304H, obr. 8. V detailu na obr. 9 jsou ve struktuře TOZ patrné řetízky původních nerozpuštěných

částic a intenzivní precipitace velmi drobných karbidů ve formě širokého pásu okolo hranic austenitických zrn, k té došlo až v průběhu creepové expozice.



Obr. 8 Zhrublá zrna v hrubozrnné TOZ na straně oceli Super304H
Fig. 8 Coarsen grains in coarse-grained HAZ in Super304H steel

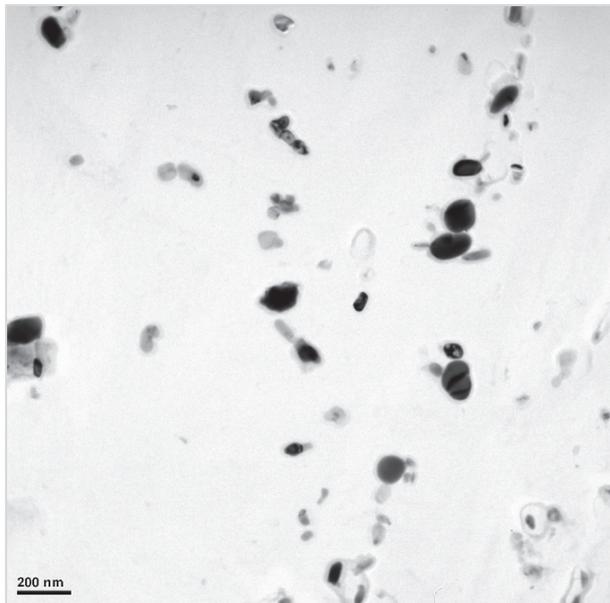


Obr. 9 Řetízky částic na hranicích zrn v hrubozrnné TOZ v oceli Super304H (vzorek B)
Fig. 9 Chains of particles at grain boundaries in coarse-grained HAZ of Super304H steel (specimen B)

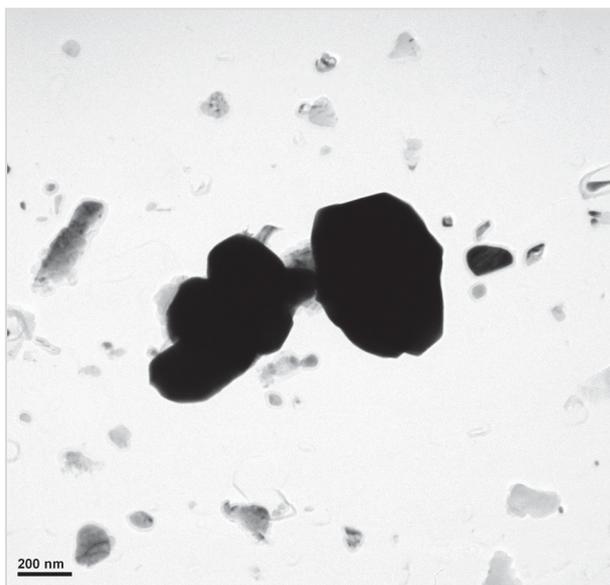
6. Analýza sekundárních fází po creepové expozici

Detailní studium precipitačních reakcí bylo provedeno za použití extrakčních uhlíkových replik u materiálů na obou stranách svarového spoje na vzorku B s nejdélsí dobou expozice při 625 °C. V oceli P92 byly zjištěny karbidy $M_{23}C_6$, karbidy/nitridy fáze MX a Lavesova fáze typu Fe_2W . Středně velké částice na obr. 10 představují karbidy $M_{23}C_6$, zatímco jemné částice jsou tvořeny MX fází, která vznikala především až v průběhu creepové expozice. Jedná se o nitridy/karbonitridy vanadu s malým obsahem niobu. Vzhledem k jejich pomalé rychlosti hrubnutí jsou tyto částice pro žárupevnost oceli P92 velmi důležité. Na obr. 11 jsou ukázány hrubé částice Lavesovy fáze typu Fe_2W . Lavesova fáze obsahuje kromě wolframu a železa i malá množství křemíku, molybdenu, chromu a železa.

Stejné minoritní fáze byly zjištěny v hrubozrnné oblasti TOZ oceli P92 a rovněž v lokalitách, které nebyly ovlivněny svařováním.

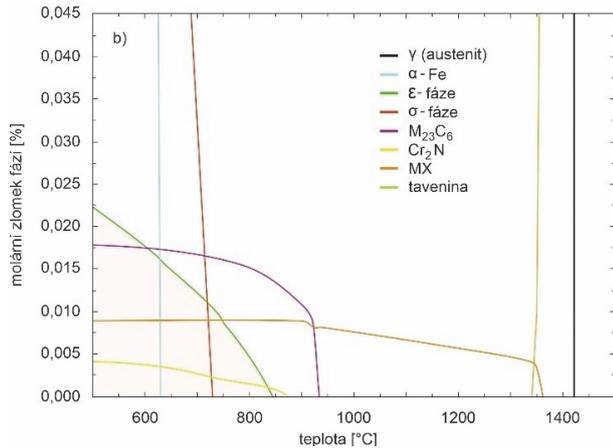


Obr. 10 Částice karbidu $M_{23}C_6$ a fáze MX v oceli P92 (vzorek B)
Fig. 10 Particles of $M_{23}C_6$ carbide and MX phase in P92 steel (sample B)

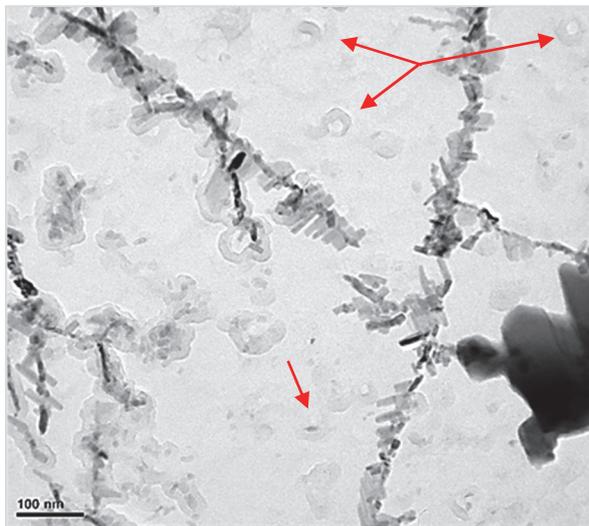


Obr. 11 Hrubé částice Lavesovy fáze Fe_2W v oceli P92 (vzorek B)
Fig. 11 Coarse particles of Laves phase Fe_2W in P92 steel (sample B)

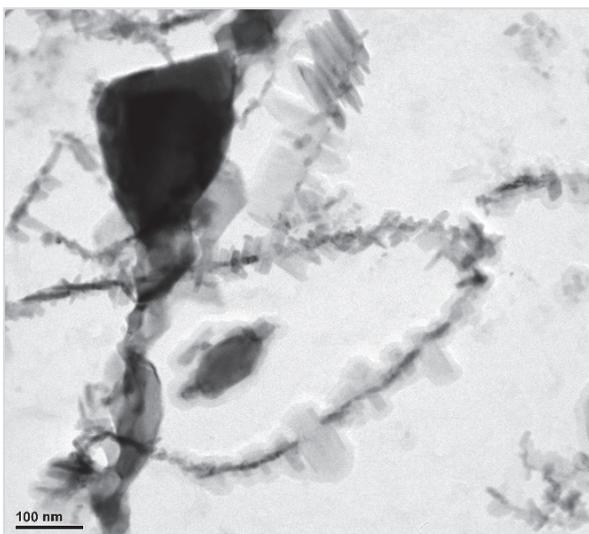
Ocel Super 304H využívá pro precipitační zpevnění částice mědi, které jsou ve struktuře vyloučené ve formě tzv. ϵ -Cu, což jsou koherentní částice nanometrické velikosti bohaté na měď [6]. Na obr. 12 jsou uvedeny výsledky simulace termodynamicky rovnovážného stavu oceli Super 304H za použití software Thermocalc pro obsah mědi 3 hm. %, z něhož je zřejmá oblast výskytu této fáze. Právě tato fáze je považována za hlavní příčinu zvýšené úrovně precipitačního vytvrzení této oceli, a tedy i její vyšší creepové pevnosti [8].



Obr. 12 Podíly minoritních fází v oceli Super 304H pro 3 hm. % Cu
Fig. 12 Proportions of minor phases in Super 304H steel for 3 mass.% Cu



Obr. 13 Otisky kulovitých částic ϵ -Cu, vzorek B, extrakční uhlíková replika
Fig. 13 Imprints of ϵ -Cu spherical particles, sample B, carbon extraction replica

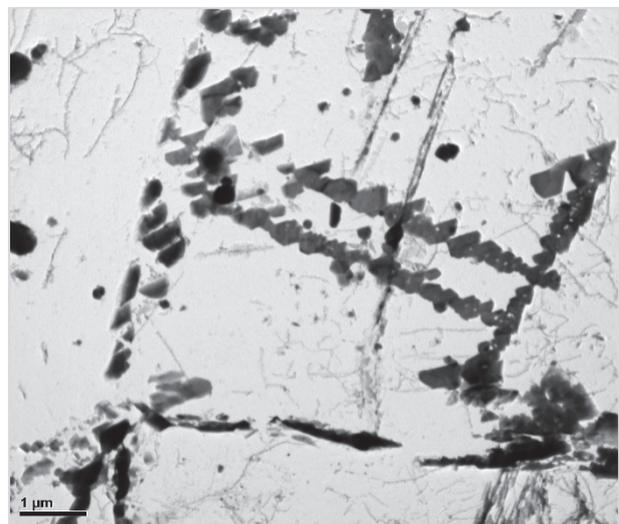


Obr. 14 Částice NbX a modifikovaná Z-fáze, vzorek B, extrakční uhlíková replika
Fig. 14 NbX pparticle and modified Z-phase, sample B, carbon extraction replica

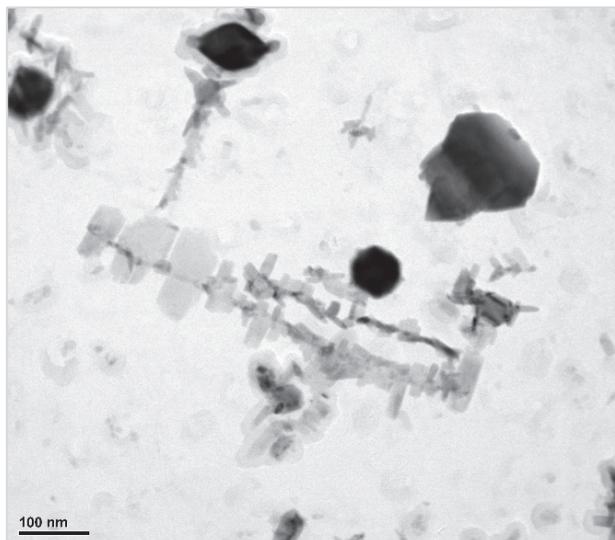
V oceli Super 304H by v teplotní oblasti předpokládaného využití, tj. 650 až 700 °C, měly kromě fáze ϵ -Cu být termodynamicky stabilní také σ -fáze, $M_{23}C_6$, Cr_2N a MX. Jejich výskyt ve vzorku B byl ověřován pomocí uhlíkových extrakčních replik i tenkých kovových fólií. V případě uhlíkových replik je nepravděpodobné, že by se podařilo vyextrahovat koherentní částice ϵ -Cu fáze a rovněž částice σ -fáze, které obvykle tvoří velmi hrubé částice. Nicméně, na obr. 13 jsou šipkami označeny sférické otisky obklopené leptacími důlky, kde se s vysokou pravděpodobností jedná o otisky koherentních částic ϵ -Cu.

Na obr. 14 jsou pak ukázány jemné světlé destičky modifikované Z-fáze. Kromě niobu a chromu obsahují částice této fáze i vanad (cca 10 hm. %). Její distribuce pak ukazuje, že tyto částice původně vznikaly heterogenní nukleací podél dislokací. Řetízky středně velkých částic a shluky částic na obr. 15 jsou tvořeny karbidy $M_{23}C_6$. Četný výskyt částic této fáze v kovové matici souvisí s relativně vysokým obsahem uhlíku v oceli Super 304H (0,08 hm. %). Na obr. 16 jsou pro srovnání velikostí a tvaru částic ukázány všechny tři tyto fáze.

Do extrakčních uhlíkových replik se nepodařilo vyextrahovat hrubé částice fáze sigma, o níž je známo, že je zodpovědná nejen za pokles creeepové pevnosti, ale zejména za silné zkrěhnutí struktury v důsledku její precipitace ve formě síťoví po hranicích zrn austenitu. Nicméně, na připravených tenkých kovových fóliích byla tato fáze identifikována a částice o velikosti překračující 200 nm je zachycena na obr. 17.

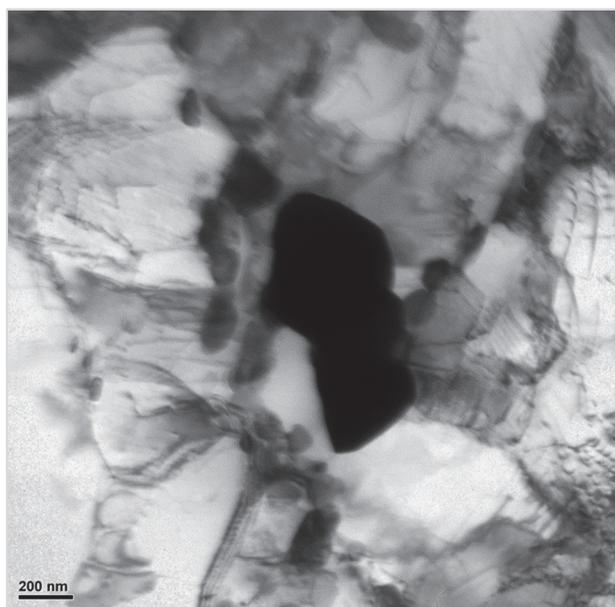


Obr. 15 Precipitace karbidů $M_{23}C_6$ a Z-fáze, vzorek B, extrakční uhlíková replika
Fig. 15 Particles of $M_{23}C_6$ and Z-phase, sample B, carbon extraction replica



Obr. 16 Precipitace modifikované Z-fáze, částic MX a karbidů $M_{23}C_6$ vzorek B, extrakční uhlíková replika

Fig. 16 Particles of modified Z-phase, MX particles and $M_{23}C_6$ carbides, sample B, carbon extraction replica



Obr. 17 Hrubá částice fáze sigma v oceli Super 304H, vzorek B, tenká kovová fólie

Fig. 17 Large particle of sigma phase, sample B, carbon extraction replica

7. Diskuze výsledků

Výsledky creepových zkoušek do lomu heterogenních svarových spojů ocelí Super 304H a P92 se podle očekávání pohybovaly v dolním rozptylovém pásmu okolo střední hodnoty meze pevnosti při tečení oceli P92, s rostoucí teplotou a prodlužující se dobou do lomu pak tento spodní toleranční limit i podkračovaly. Ocel P92 má pochopitelně nižší creepovou odolnost než ocel Super 304H, a tak není překvapivé, že creepové chování těchto svarových spojů se podobá chování homogenních svarů oceli P92. K přetržení všech creepových zkoušek (i mimo zde analyzované) došlo v interkritickém pásmu TOZ,

jednalo se tedy o porušení IV. typu. Přestože průměrná úroveň tvrdosti oceli P92 byla u všech zkoušek vyšší než průměrná tvrdost na straně oceli Super 304H, právě v interkritickém pásmu TOZ oceli P92 klesá výrazně tvrdost. Je to důsledek částečného rozpuštění precipitátů a částečné překrystalizace v tomto pásmu TOZ oceli P92, ke kterým došlo v průběhu svařování a které vytvořily předpoklady pro snadnější nukleaci kavit v této oblasti během následné vysokoteplotní creepové expozice. Tvrdost obou základních materiálů nevykazovala významné změny během dlouhodobé creepové expozice při teplotách zkoušení 625 °C a 650 °C. Naopak docházelo k postupnému vytvrzování svarového kovu. Na straně oceli P92 došlo rovněž k očekávanému vyloučení Lavesovy fáze typu Fe_2W , jejíž částice rychle hrubnou a představují nejhrubší precipitáty nejen v základním materiálu, ale také ve všech částech TOZ. Přítomnost modifikované Z-fáze na straně oceli P92 nebyla zjištěna, což ale není překvapivé, protože pravděpodobnost jejího výskytu vzrůstá s rostoucím obsahem chromu, který je v oceli P92 spíše nižší [9]. Na druhé straně svaru, tedy v oceli Super 304H nebyl v analyzovaném vzorku zjištěn výskyt nitridu Cr_2N predikovaný termodynamickým výpočtem. Vzhledem k dlouhé době expozice to nasvědčuje tomu, že rovnovážnou nitridickou fází ve studované oceli není nitrid Cr_2N , ale komplexní nitrid typu modifikované Z-fáze. Vanad díky jeho zbytkovému obsahu v oceli Super 304H částečně nahradil niob v modifikované Z-fázi, která se tak změnila na $(V,Nb)CrN$ [7]. Teplota rozpouštění této modifikované Z fáze je nižší než u fáze $NbCrN$ a její tenké destičky s tetragonální elementární buňkou obvykle nukleovaly na NbX částicích a na dislokacích. V analyzovaném vzorku byly na straně oceli Super 304H také identifikovány hrubé částice fáze sigma, intermetalické fáze na bázi Fe-Cr, která podle termodynamického výpočtu programem THERMOCALC (viz obr. 12) precipituje z tuhého roztoku při teplotách pod asi 730 °C. Tato fáze se vylučuje hlavně na hranicích austenitických zrn, kde způsobuje intenzivní zkřehnutí a silný pokles plastických vlastností. U creepových zkoušek této oceli byly zaznamenány i nulové hodnoty lomové kontrakce [10]. To by mohlo znamenat, že se kritická oblast svarového spoje přesune na stranu oceli Super 304H z důvodu nikoliv poklesu creepové pevnosti, ale vlivem zkřehnutí a nulové plasticity.

8. Závěr

Výsledky creepových zkoušek heterogenního svarového spoje ocelí Super 304H a P92 a strukturální analýzy na nich provedené ukázaly, že použití těchto heterogenních svarů pro práci v oblasti creepového namáhání je limitováno vlastnostmi interkritického pásma TOZ oceli P92. V ní byla po creepové expozici potvrzena přítomnost hrubých částic Lavesovy fáze Fe_2W , na straně oceli Super 304H pak výskyt hrubých částic fáze sigma. Precipitace a hrubnutí částic Lavesovy fáze spojené s rozpouštěním jemných částic fáze MX je zodpovědné za prudký pokles meze pevnosti při tečení s rostoucí teplotou a dobou do lomu. Jako potenciálně další kritický faktor se ale může projevit také intenzivní zhřehávající účinek vyvolaný

vznikem hrubých částic fáze sigma po hranicích austenitických zrn na straně oceli Super304H.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl v rámci Institucionální podpory dlouhodobého a koncepčního rozvoje výzkumné organizace v roce 2023, kterou poskytlo Ministerstvo průmyslu a obchodu České republiky a za přispění projektu Studentské grantové soutěže „SP2023/049 Vliv výrobních parametrů a podmínek provozování na mikrostrukturu a užité vlastnosti kovových materiálů“.

Literatura

- [1] B-C. KIM, H-S. ANN, and J-T. SONG. Analysis of carbon migration with post-weld heat treatment in dissimilar metal weld. *International Trends in Welding Science and Technology*, 1992. p. 307–313.
- [2] Creep-resistant steels. F. Abe, T.-U. Kern and R. Viswanatha (Eds.). Woodhead Publishing; 1st edition. 2008. 700 p. ISBN 978-1845691783.
- [3] GAURAV, D. and CHANDAN, P. A critical review on dissimilar welds joint between martensitic and austenitic steel for power plant application. (2015). *Journal of Manufacturing Processes*. 58 (2020) 58, 377–406.
- [4] ROJAS, D. et al. 9%Cr heat resistant steels: Alloy design, microstructure evolution and creep response at 650°C, *Mater Sci Eng A*. 528 (2011), 5164–5176.
- [5] ZIELIŃSKI, A., WERSTA, R., SROKA, M. The study of the evolution of the microstructure and creep properties of Super 304H austenitic stainless steel after aging for up to 50,000 h. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 22 (2022) 2. DOI: 10.1007/s43452-022-00408-6.
- [6] OU, P., XING, H., SUN, J. Precipitation of Nanosized MX at Coherent Cu-Rich Phases in Super304H Austenitic Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46 (2015), 1-5.
- [7] VODÁREK, V., KUBOŇ, Z., PALUPČÍKOVÁ, R., HRADEČNÝ, K. and VÁŇOVÁ, P. Creep Behaviour and Microstructure Evolution in Super 304H–P92 Heterogeneous Welds. *Materials at High Temperatures*. 2023, DOI: 10.1080/09603409.2023.2283269. p. 1-10.
- [8] LAHA, K., KYONO, J. and SHINYA, N. An advanced creep cavitation resistance Cu-containing 18Cr–12Ni–Nb austenitic stainless steel. *Scripta Materialia*, 56 (2007), p. 915–918.
- [9] DANIELSEN, H. K. Review of Z phase precipitation in 9–12 wt. %Cr steels. *Materials Science and Technology*. 32 (2017) 2, 126-137.
- [10] KUBOŇ, Z., STEJSKALOVÁ, Š. and KANDER, L. Effect of sigma phase on fracture behavior of steels and weld joints of components in power industry working at supercritical conditions. Open Access Peer-Reviewed Chapter—Austenitic Stainless Steels: New Aspects, 2017, p. 63-92.

Košické ocelárny, někdejší VSŽ, po skoro čtvrtstoletí mění majitele. Od Američanů je kupují Japonci

Jeden z největších zaměstnavatelů na Slovensku, ocelárny US Steel Košice, mění majitele. Japonský kolos Nippon Steel, čtvrtý největší výrobce oceli na světě, totiž podle japonského listu Nikkei kupuje americký podnik US Steel, a to v přepočtu celkově, včetně dluhu, za necelých 340 miliard korun. Cena tak zahrnuje čtyřicetiprocentní přírůstek k páteční burzovní uzavírací ceně akcií US Steel. Akcie US Steel v reakci na zveřejnění zprávy poskočily v americkém obchodování před otevřením tamních burz o více než pět procent, vzápětí ale většinu tohoto svého zisku zase odevzdaly, US Steel představuje 24. největšího výrobce oceli na světě a prostřednictvím košického závodu, někdejších VSŽ Košice (Východoslovenské železiarne Košice), si udržuje svoji přítomnost v Evropě.

Prodej košických oceláren potenciálně ohrožuje pracovní místa tisíců jeho zaměstnanců. Nový majitel totiž může snížit rozsah výroby v nich, aby tak čelil například duplicitám ve výrobě nebo jinak zefektivňoval výrobní činnost celého sloučeného kolosu. Nippon Steel se chce zaměřit v dalším rozvoji výroby zejména na americký trh, kde má US Steel těžiště své produkce. Japonský podnik vnímá americký trh jako perspektivní, neboť není tolik jako domácí, japonský trh poznamenán chabým růstem a poptávkou, souvisejícími s dlouhodobě nízkou porodností v Japonsku. Je otázkou, zda jako podobně perspektivní budou Japonci vnímat také právě košický závod US Steel. Nemusí tomu tak totiž být.

Podnik US Steel, jehož historie sahá více než sto let nazpět, už letos v létě uvedl, že přijímá a zvažuje nabídky na prodej svých částí nebo celého podniku, potenciálně doprovázený stažením z burzy. Největším akcionářem US Steel je nyní společnost BlackRock, největší správce majetku na světě.

O prodeji konkrétně US Steel Košice se hovoří řadu let. O koupi košických oceláren se v poslední době zajímal například český miliardář Pavel Tykač nebo maďarský petrochemický podnik MOL. US Steel, jenž vlastní košický závod od sklonku roku 2000, se svých dalších závodů v Evropě, konkrétně v Srbsku, již zbavil.

– z tiskové zprávy –