

Adam HERNAS, Adolf MACIEJNY

Instytut Inżynierii Materiałowej
Politechnika Śląska

Ryszard KOZŁOWSKI

Instytut Metalurgii Żelaza - Gliwice

OSZCZĘDNOŚCIOWE STALE ŻAROWYTRZYMAŁE

Streszczenie. Przedstawiono tendencje rozwoju wysokostopowych stali żarowytrzymałych. Scharakteryzowano stale zastępczo o strukturze austenitycznej oraz austenityczno-ferrytycznej, podano ich charakterystyki wytrzymałościowe w temperaturach podwyższonych oraz określono czynniki strukturalne determinujące umocnienie i dekohezję tych stali w procesie pełzania.

1. WPROWADZENIE

Podstawowymi tworzywami na urządzenia energetyczne są obecnie wysokostopowe stale ferrytyczne i austenityczne. Stale o osnowie ferrytycznej wykazują wyższą od stali austenitycznych żaroodporność lecz niższą żarowytrzymałość. Przy stosowaniu tych stali występuje szereg trudności technologicznych i eksploatacyjnych, do których należy zaliczyć podatność na pękanie podczas spawania oraz obniżoną plastyczność po dłuższym okresie eksploatacji. Z kolei stale austenityczne mimo wyższej żarowytrzymałości mają ograniczony zasięg stosowalności z uwagi na zawartość deficytowego niklu (średnio w ilościach 12 - 23%) i związaną z tym wysoką ceną, duży współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz małą przewodność cieplną.

W ostatnich latach opracowano szereg nowych gatunków austenitycznych stali żarowytrzymałych, które można podzielić na cztery zasadnicze grupy:

- umocnione wydzieleniowo węglnikami, głównie typu MC i $M_{23}C_6$ i fazami międzymetalicznymi np. $Ni_3(Ti, Al)$, Fe_2Mo , Fe_2W ,
- zawierające azot (do około 0,25%) o bardzo niskiej zawartości węgla (około 0,03%),
- umocnione tlenkami drogą metalurgii proszków (np. ThO_2, Y_2O_3),
- oszczędnościowe, o strukturze austenitycznej i austenityczno-ferrytycznej.

2. OSZCZĘDNOŚCIOWE STALE AUSTENITYCZNE TYPU Cr - Mn - Ni

Istniejące gatunki żarowytrzymałych stali austenitycznych Cr-Ni są drogie, co stwarza konieczność prowadzenia badań zmierzających do opracowania stali zastępczych do pracy w podwyższonych temperaturach, w których nikiel zastępuje się tańszymi pierwiastkami austenitotwórczymi, takimi jak mangan i azot.

Można stwierdzić, że w określonych grupach stali możliwości podwyższenia żarowytrzymałości poprzez dalszą optymalizację składu chemicznego i struktury na drodze konwencjonalnych zabiegów technologicznych są stosunkowo niewielkie. Liczne badania wykazały, że duże rezerwy poprawy własności stali tkwią w tzw. obróbce pozapiecowej, w tym głównie w oddziaływaniu mikrodotatków stopowych wprowadzanych do płynnej stali jako tzw. modyfikatorów. Te metalurgiczne zabiegi są powszechnie stosowane przy produkcji stali żarowytrzymałych w większości wysokoprzemysłowych krajów świata.

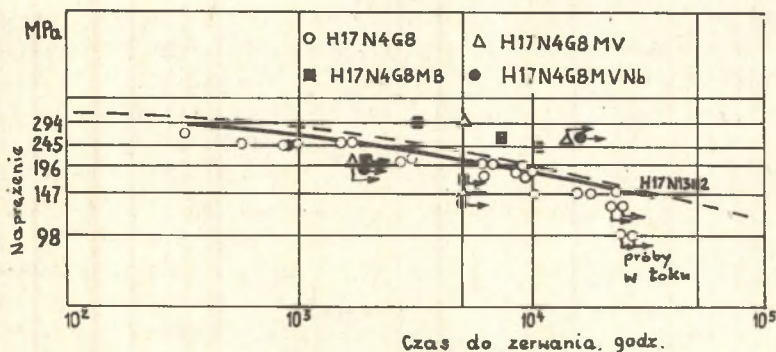
Na tej podstawie opracowano szereg nowych gatunków stali zastępczych [1,2] na bazie stali Cr-Mn-Ni. Należą do nich m.in.:

- stale typu Cr-Mn-Ni-N₂, np. AISI 201, 18% Cr, 8% Mn, 5% Ni, 0,20% N₂,
- stale typu Cr-Mn-Ni-Mo, np. FV 548, 18% Cr, 10% Mn, 4,5% Ni, 1,5% Mo,
- stale typu Cr-Mn-Ni-Mo-N₂, np. AISI 216, 26L, 18-20% Cr, 8-10% Mn, 6-7% Ni, 1,5 - 2,5% Mo, 0,2 - 0,37% N₂.

Jako mikrodotatki do stali Cr-Mn-Ni stosuje się również niob i bor. Stwierdzono, że stale typu Cr-Mn-Ni-Mo-N₂ wykazują w zakresie temperatur 600 - 650°C wysoką wytrzymałość na pełzanie z zachowaniem dużej ciągliwości (wydłużenie ok. 40%).

BADANIA WŁASNE

W oparciu o dane literaturowe podjęto próbę optymalizacji struktury oszczędnościowej stali austenitycznej gat. OH17N4G8 w aspekcie jej stosowania w temperaturach podwyższonych. Prowadzone w Instytucie Metalurgii Żelaza w Gliwicach badania wytrzymałości na pełzanie (rys. 1) wykazały, że umocnienie w temperaturach podwyższonych tego zastępczego gatunku może okazać się wystarczające w produkcji niektórych zbiorników, rurociągów i innych elementów energetycznych. Zastosowanie tej stali ogranicza jednak niekorzystny spadek własności plastycznych po określonym czasie eksploatacji w temperaturach podwyższonych. To niekorzystne zjawisko udało się w znacznym stopniu wyeliminować przez zastosowanie modyfikacji stali OH17N4G8 mikrodotatkami Mo i B oraz V, Nb, N₂ (tabl. 1).



Rys. 1. Wyniki prób pełzania stali typu Cr-Mn-Ni przy temperaturze 600°C

Tablica 1

Skład chemiczny badanych stali Cr-Mn-Ni

| Oznaczenie stali | C % | Mn % | Si % | P % | S % | Cr % | Ni % | Mo % | V % | Inne % |
|------------------|------|---|------|------|-------|------|------|------|------|------------------|
| H17N4G8 | 0,08 | 8,9 | 0,29 | 0,02 | 0,015 | 17,9 | 5,0 | - | - | - |
| H17N4G8+MB | 0,09 | 8,0 | 0,31 | 0,02 | 0,011 | 17,1 | 4,6 | 0,5 | - | 0,004B |
| H17N4G8+MVB | 0,10 | 7,9 | 0,34 | 0,02 | 0,012 | 16,1 | 4,7 | 0,76 | 0,29 | 0,003B |
| | 0,05 | Skład chemiczny jak wyżej z dodatkiem azotu | | | | | | | | |
| H17N4G8+MVNb | 0,10 | 7,2 | 0,32 | 0,02 | 0,012 | 15,0 | 4,5 | 0,54 | 0,28 | 0,22Nb 0,003B |



Rys. 2. Stal H17N4G8 po pełzaniu 650 °C (84 MPa)27600h. Cienka folia. Wydzielenia węglików $M_{23}C_6$ na granicy bliźniaczej oraz na błędach ułożenia

Dla wyjaśnienia istoty zjawisk strukturalnych wpływających na proces umocnienia i dekohezji tych stali przeprowadzono szereg badań, w tym głównie na mikroskopie elektronowym transmisyjnym techniką cienkich folii oraz obserwacje na mikroskopie skaningowym ziarnów próbek po pełzaniu. Próby pełzania prowadzono w temperaturach 550, 575, 600, 625 i 650°C przy naprężeniu 85-350 MPa.



Rys. 3. Przełom głębokotrawiony stali H17N4G8 po pełzaniu 650(84)27600. Na granicach ziarn ciągią siatką węglików



Rys. 4. Przełom międzyziarnisty stali H17N4G8 po pełzaniu 625°C(98MPa)2833h.

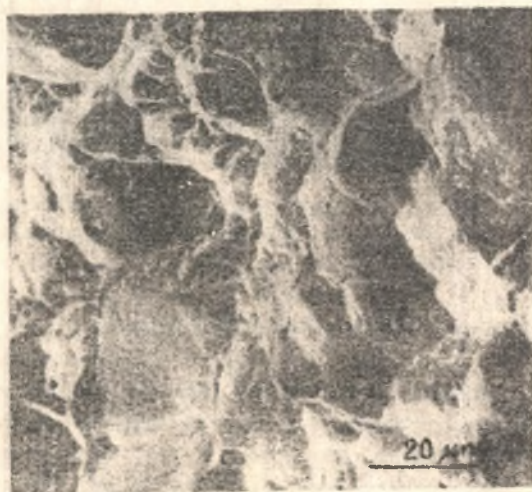
Proces pełzania stali OH17N4G8 w temperaturach powyżej 600°C wywołuje intensywny proces wydzielania węglików $M_{23}C_6$ na błędach ułożenia oraz na granicach ziarn i bliźniaków (rys.2). Zjawiska strukturalne zachodzące na granicach ziarn, (rys. 3) determinują tworzenie kruchego złomu międzyziarnistego (rys. 4).

W wyniku wprowadzenia do badanej stali mikrododatków B i Mo, uległy zmianie zarówno mechaniczne charakterystyki pełzania jak i towarzyszące im zmiany strukturalne. Wyraźnemu wzrostowi wytrzymałości na pełzanie (wzrost R_z 10 000 z 170 MPa do 250 MPa) w temperaturach 600 i 650°C odpowiada w strukturze znaczne rozdrobnienie i równomierne rozmieszczenie węglików w austenicie (rys. 5). Badania wykazały, że dominującym mechanizmem dekohezji jest poślizg granic ziarn a w mniejszym stopniu również wzajemne przecinanie piaszczyn poślizgu. W wyniku tego przełomy zachowują tylko częściowo budowę ziarnistą i nie wykazują "rozpadlin" i nieciągłości (rys.6) charakterystycznych dla pęknięcia wywołanego osłabieniem spójności granic ziarn w wyniku segregacji składu chemicznego i procesów wydzielania węglików.



Rys. 5. Stal H17N4G8 + Mo, B po pełzaniu 600°C (265 MPa) 7332 h. Cienka folia. Drobne wydzielenia węgla $M_{23}C_6$ w płaszczyznach poślizgu

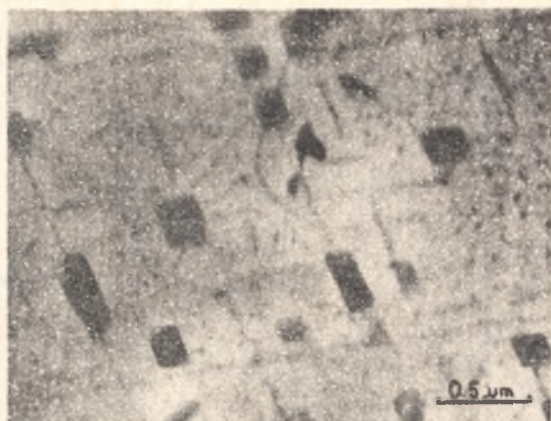
dużej dyspersji; węglików, azotków (rys. 8), zmniejszających szybkość pełzania oraz oddziaływujących na procesy dekohezji w podwyższonych temperaturach. Efektem tych badań, prowadzonych w IMŻ w Gliwicach oraz w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej, było opatentowanie stali oszczędnościowych do pracy w temperaturach podwyższonych typu Cr-Mn-Ni-Mo-B oraz Cr-Mn-Ni-Mo- N_2 (V) o niskiej zawartości węgla.



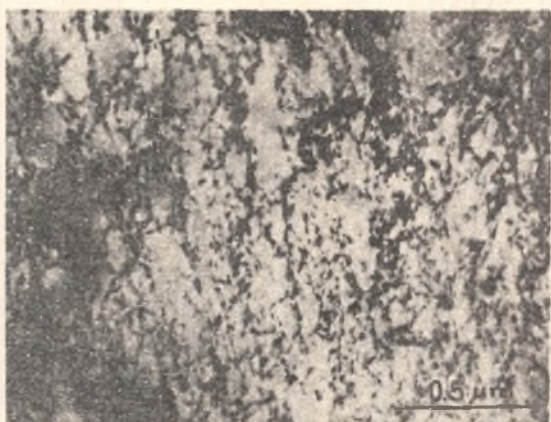
Rys. 6. Przełom mieszany stali H17N4G8+Mo, N po pełzaniu 600(265)7332

Wprowadzenie dodatkowo pierwiastków węglotworczych V, Nb powoduje wytworzenie dyspersyjnych węglików typu MC (rys. 7) a w konsekwencji wzrost umocnienia w temperaturach podwyższonych i obniżenie ciągliwości (wydłużenie 15-20%). Poprawę ciągliwości z zachowaniem znacznego umocnienia zapewnia dodatek azotu w ilości ok. 0,10% przy obniżeniu zawartości węgla do około 0,03%.

Wprowadzenie do stali mikrododatku wpływa na ogólnie na rafinujące działanie na granice ziarn oraz na pojawienie się w strukturze faz o



Rys. 7. W austenicie równomiernie rozmieszczone dyspersyjne węgliki typu MC oraz większe węgliki typu M_2C_6 . Stal H17N4G8 + Mo, V, Nb, B po peizaniu $600^{\circ}C$ (265 MPa) 7500h. Cienka folia



Rys. 8. Szczegół struktury przedstawiający dyspersyjne wydzielenia azotków typu MN w stali OH17N4G8 + Mo, V, N_2 . Cienka folia

3. STAL O STRUKTURZE AUSTENITYCZNO-FERRYTYCZNEJ

Współczesne tendencje rozwoju stali stopowych o szczególnych własnościach zmierzają do uzyskania stopów żelaza łączących zalety stali austenitycznych i ferrytycznych. Prowadzone w tym kierunku badania pozwoliły na opracowanie stali dwufazowych o strukturze austenityczno-ferrytycznej (A+F). Stosowane są one obecnie na ogół jako materiały odporne na korozję, szczególnie naprężeniową, bądź jako tworzywa żaroodporne.

Zaletami tych stali są przede wszystkim niższa cena z uwagi na obniżoną zawartość niklu w stosunku do konwencjonalnych stali austenitycznych Cr-Ni, wysoka granica plastyczności (250 - 600 MPa), duża ciągliwość oraz bardzo dobra spawalność [3,4].

Głównymi czynnikami ograniczającymi ich stosowanie są trudności technologiczne w procesie wytwarzania oraz wzrost kruchości w temperaturach podwyższonych. Współcześnie obserwuje się szczególne zainteresowanie tą grupą stali.

BADANIA WŁASNE

Z uwagi na poznawcze aspekty wyjaśnienia przyczyn i mechanizmu spadku własności plastycznych po dłuższym okresie eksploatacji w temperaturach podwyższonych oraz na jego duże praktyczne znaczenie dla dalszego rozwoju stali A+F podjęto badania nad określeniem oddziaływania zmian strukturalnych na własności mechaniczne stali A+F w temperaturach podwyższonych [5]. Badania prowadzono na trzech stalach pochodnych austenitycznym stalom gat. OH17N4G8 oraz OH17N13M2, o obniżonej zawartości niklu. Składy chemiczne badanych stali A+F podano w tabeli 2. Własności wytrzymałościowe w temperaturach podwyższonych, tzn. R_{σ}^{\dagger} oraz wyniki prób pełzania przy temperaturach 600 i 650°C zilustrowano na rys. 9 i 10.

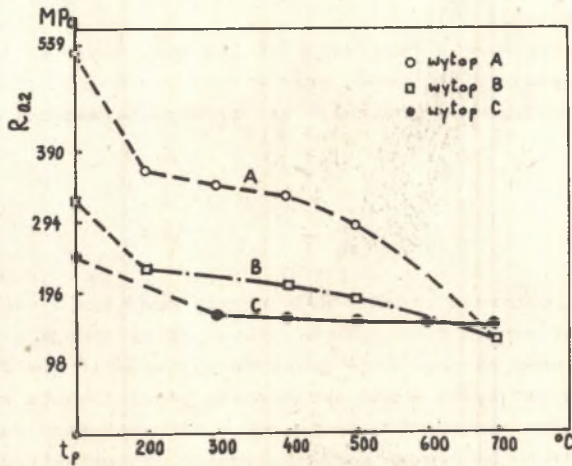
Tablica 2

Skład chemiczny badanych stali austenityczno-ferrytycznych

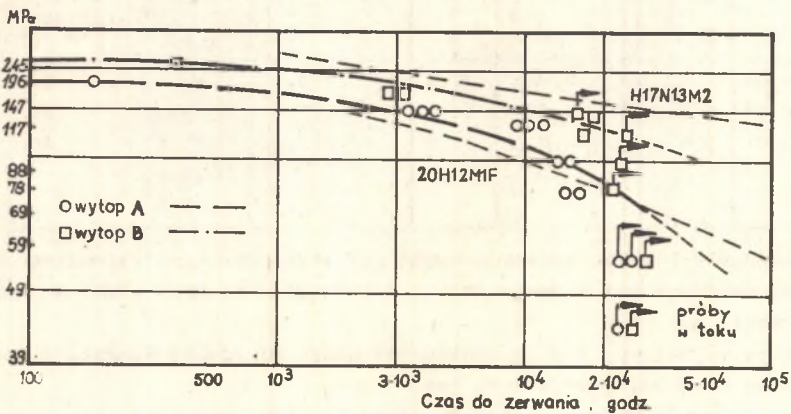
| Wytóp | C | Mn | Si | S=P | Cr | Ni | Mo | Inne | % fazy α po przesyc. z 1050°C |
|-------|------|-----|-----|-------|------|-----|-----|----------------------------|--------------------------------------|
| | % | % | % | % | % | % | % | % | |
| A | 0,06 | 1,6 | 1,4 | 0,020 | 17,8 | 4,7 | 2,4 | - | 60 |
| B | 0,08 | 7,8 | 1,7 | 0,020 | 18,5 | 2,0 | 2,2 | 0,15Nb | 20 |
| C | 0,07 | 1,6 | 1,5 | 0,019 | 17,8 | 6,1 | 1,5 | 0,25 V 0,20Nb 0,005B | 20 |

Na podstawie przeprowadzonych badań [5] stwierdzono, że ozymnikami strukturalnymi deocydującymi o umocnieniu i dekohezji badanych stali w warunkach pełzania są:

- struktura wyjściowa, a w szczególności wzajemny udział ferrytu i austenitu oraz wielkość ziarna tych faz,
- stabilność substruktury roztworów stałych alfa, i gamma,
- procesy wydzielenia faz wtórnych $M_{23}C_6$, sigma, MC i ich morfologia,



Rys. 9. Zmiany granicy plastyczności $R_{0,2}$ w zależności od temperatury badania



Rys. 10. Wyniki prób pełzania wytapów A i B przy temperaturze 600°C. Dla celów porównawczych określone krzywe wytrzymałości na pełzanie stali H17N13M2 oraz 20H12MF [6]

- zmiany udziału procentowego podstawowych faz alfa, gamma, sigma w mikrostrukturze (rys. 11),
- przemiany fazowe typu $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, w tym również mechanizm i kinetyka,
- zróżnicowanie rozdziału pierwiastków pomiędzy fazy (tabl. 3).



Rys. 11. Szczegół struktury stali B po pełzaniu 650°C (84 MPa) 19168 h. Cienka folia

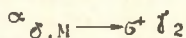
Tablica 3

Zmiany średniego składu chemicznego podstawowych faz w stali A po pełzaniu

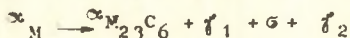
| Opis próbki | Faza | Fe % | Cr % | Ni % | Mo % | Mn % | Si % |
|--|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| stan wyjściowy po przesycaniu z temp. 1050°C | α | 69,4 | 20,1 | 3,8 | 2,9 | 1,4 | 1,6 |
| | γ | 71,9 | 16,8 | 5,8 | 2,0 | 1,8 | 1,4 |
| po pełzaniu | γ | 72,7 | 16,1 | 6,2 | 1,7 | 1,8 | 1,3 |
| 600°C (147 MPa) 3550h | σ | 63,3 | 27,4 | 2,5 | 4,0 | 1,2 | 1,7 |
| Po pełzaniu | α | 71,8 | 18,8 | 4,8 | 2,2 | 1,6 | 1,5 |
| 600°C (84 MPa) 15412h | σ | 60,0 | 31,2 | 2,0 | 4,6 | 1,3 | 1,9 |

W zależności od warunków dyfuzji rozpad ferrytu (rys. 12) w procesie pełzania przebiegał wg następującego schematu:

temp. 600°C



temp. 650°C



gdzie:

- γ_1 - austenit, wtórny, powstający w wyniku odwracalnej przemiany martenzytycznej,
 γ_2 - austenit wtórny, powstający mechanizmem dyfuzyjnym jako efekt oddziaływania fazy sigma.



Rys. 12. Szczegół struktury stali A po pełzaniu 600°C (84 MPa) 15412 h, przedstawiający rozpad $\alpha_M \rightarrow M_{23}C_6 + G + \gamma_2$. Cienka folia



Rys. 13. Stal A po pełzaniu 650°C (59 MPa) 17738 h. Kruche pęknięcia fazy sigma otoczone ciągłymi obazarami odpowiadającymi austenitowi

W badanych stalach stwierdzono, że zarodkowanie mikropęknięć następowało głównie na granicach międzyfazowych sigma - $M_{23}C_6$ - osnowa oraz na dużych wydzieleniach fazy sigma (rys. 13).



Rys. 14. Struktura austenitowo-ferrytyczna stali C po stopniowym przesycaniu 1270°C (960°C) woda. Pow. 160 c

Wzrost dyspersji fazy sigma jest pożądany zarówno z uwagi na umocnienie jak i odporność na kruche pękanie. Uwzględniając fakt że wielkość fazy sigma determinowana jest wyjściową wielkością ziarn ferrytu, wysunięto wniosek, że najkorzystniejszą strukturą z punktu widzenia żarowytrzymałości stali dwufazowych będzie struktura gruboziarnistego austenitu z drobnymi ziarnami ferrytu w ilości do około 20%. Taką strukturę starano się otrzymać w stali C (rys.14), umocnionej dodatkowo dyspersyjnymi fazami typu MC.

Na podstawie wyników prób pełzania wyznaczono wartości R_z 10000 przy temperaturze 600°C, które wynoszą odpowiednio:

$$\text{wytóp A } R_z \text{ 10000} = 118 \text{ MPa,}$$

$$\text{wytóp B } R_z \text{ 10000} = 157 \text{ MPa,}$$

$$\text{wytóp C } R_z \text{ 10000} = 167 \text{ MPa.}$$

Najkorzystniejszy zestaw własności mechanicznych w podwyższonych temperaturach wykazują stale B i C o zawartości ferrytu rzędu 20%, co sugeruje możliwość stosowania ich jako stali oszczędnościowych na elementy spawane, pracujące w temperaturach około 600°C. Z punktu widzenia energetyki stale dwufazowe roszą duże perspektywy stosowania ich na elementy reaktorów jądrowych chłodzonych wodą, których temperatura pracy nie przekracza 350°C. Z uwagi na dużą odporność na korozję naprężeniową oraz niższą cenę mogą zastąpić wyżej niklowe stale austenityczne.

LITERATURA

- [1] Berger R.: Le manganese element d'addition dans les alliages austenitiques chimiquement stables dans les milieux ionises. ATB Metallurgie. T.14, 1974, Nr 2, s. 80.
- [2] Asbury F.E., Willoughby G.: Aging and creep behaviour of Cr-Ni-Mn austenitic steel. "Creep strenght in steel and high-temperature alloys". Sheffield. 1972, s. 144.
- [3] Sokół I.J.: Dwochfaznyje stali. "Mietallurgija", Moskwa 1974.
- [4] Hoochmann J., Desestret A.: Propriétés ductiles et des aciers inoxydables austéno-ferritiques. Métaux Corros.Ind. T. 49, 1974, nr 59.
- [5] Hernas A.: Praca doktorska (niepublikowana). Politechnika Śląska, 1978.
- [6] Maciejny A., Hernas A., Kozłowski R., Miliński P.: Porównawcze badania mechanizmu dekohezji w procesie pełzania stali ferrytycznych i austenitycznych. Prace VIII Konferencji Metaloznawczej. PAN, Gliwice - Wisła 1974.

ЭКОНОМНЫЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ СТАЛИ

Р е з ю м е

В работе представлены тенденции развития высоколегированных жароупорных сталей. Дана характеристика заменяющих сталей с ферритной и аустенитно-ферритовой структурой, даны их прочностные характеристики при повышенных температурах, а также определены структурные факторы, обуславливающие упрочнение и декогезию этих сталей в процессе ползучести.

ALTERNATE CREEP RESISTANCE STEELS

S u m m a r y

The tendencies of development of high-alloy creep resistance steels were presented in the paper. The authors have characterized the austenitic structure alternate steels, and austenitic-ferritic steels, their strength characteristics in raised temperatures were given, and the structural factors determining hardening and decohesion of these steels in the process of creeping were determined.