

## Mikrostrukturní analýza svarového spoje oceli P92 po creepové expozici

Naděžda ŽVAKOVÁ, Petr MOHYLA, Zbyňek GALDIA,

*Flash Steel Power, a. s., Martinovská 3168/48, 723 00 Ostrava - Martinov, Česká republika,*  
[n.zvakova@flashsteel.cz](mailto:n.zvakova@flashsteel.cz)

### ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na studium mikrostruktury svarového spoje oceli P92 po creepové expozici při teplotách 600 a 650°C a následné porovnání s mikrostrukturou této oceli před creepovou expozicí.

Statistické kvantitativní rozborů mikrostruktury oceli P92 pomocí TEM mikrosnímků byly provedeny za účelem určení hustoty dislokací uvnitř sub-zrna a parametrů precipitátu (velikost, distribuce).

V práci jsou porovnány výsledky pásma přehřátí a pásma částečné překrytí tepelně ovlivněné oblasti s parametry disperze základního materiálu.

### ABSTRACT

This work is focused on study of the microstructure of weld joints of steel P92 after creep exposure at temperatures of 600 and 650 ° C and subsequent comparison with the microstructure before creep exposure.

Statistic quantitative analysis of microstructure of steel P92 using TEM photomicrographs were carried out to determine the density of dislocations inside sub-grains and precipitate parameters (size, distribution).

The work compares the dispersion parameters of coarse-grained and intercritical zone of heat affected zone with the dispersion parameters of the base material.

### KLÍČOVÁ SLOVA:

Ocel P92, tečení, mikrostruktura, TEM analýza, tepelně ovlivněná oblast, disperzní částice, hustota dislokací

### KEY WORDS:

Steel P92, creep, microstructure, TEM analysis, heat affected zone, dispersion particles, dislocation density

## 1. ÚVOD

Se stoupajícími požadavky na efektivitu současných elektráren a na ochranu životního prostředí, je celosvětově věnovaná pozornost vývoji modifikovaných 9 - 12% Cr ocelí s mezí pevnosti při tečení vyšší než 100 MPa při teplotě 600°C a 100.000 hod.

Vysoká odolnost proti tečení modifikovaných 9% Cr oceli je závislá především na precipitaci nitridu vanadu. Tyto velmi jemně rozptýlené a stabilní částice účinně zabraňují pohybu dislokací a tím zpomalují rychlost tečení. Vyšší odolnost proti tečení očekáváme u oceli s vysokou hustotou dislokací. Z toho vyplývá, že požadovaná mikrostruktura pro danou ocel je martenzitická.

V současné době se za nejlepší modifikovanou chromovou ocel považuje ocel P92, z hlediska dosažených hodnot při creepových zkouškách. Počáteční odhady meze pevnosti při tečení (CRS) byly stanoveny na základě krátkodobých creepových zkoušek, a to 190 MPa při 600°C po dobu 100.000 hodin. Nedávné výzkumy založené na dlouhodobých zkouškách tečení uvádějí hodnoty CRS mezi 110 a 120 MPa [1, 2], které jsou mnohem nižší ve srovnání s původními odhady, ale ve srovnání s jinými oceli jsou dané hodnoty stále vysoké.

Kromě disperzního vytvrzování, které je způsobeno nitridy vanadu a částicemi  $M_{23}C_6$ , se také na vysoké odolnosti proti tečení oceli P92 podílí i zpevnění tuhého roztoku. To je dáno substitučními prvky Mo a W, rozpuštěnými v tuhém roztoku. Maximální hodnoty pevností při creepových zkouškách jsou podle japonských autorů při obsazích 1,8%W a 0,5%Mo [2].

Nejnovější výzkumy ukazují, že pro dosažení vysokých hodnot meze pevností při tečení oceli P92 má zásadní význam obsah dusíku a především obsah bóru. Bylo prokázáno, že oceli P92 bez bóru dosahuje nízkých hodnot meze pevnosti při tečení, dokonce nižších než ocel P91 [2].

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL

Pro svařování zkušebních svarových spojů byly použity desky z oceli P92 o tloušťce 20 mm. Chemické složení oceli P92 je uvedeno v tabulce 1. Desky byly svařeny metodou 111 (ruční obloukové svařování obalenou elektrodou). Při svařování byly použity obalené elektrody Thermanit MTS 616 (EN 1599: E Z CrMoWVNB 9 0,5 2 B 4 2H5).

Tabulka 1. Chemické složení experimentálního materiálu

C	Mn	Si	Cr	Mo	V	W	Ni	Nb	Al	N
0.090	0.50	0.34	8.85	0.50	0.21	1.90	0.31	0.084	0.008	0.0595

## 3. MIKROSTRUKTURNÍ ANALÝZA

Analýza na transmisním elektronovém mikroskopu (TEM) byla provedena v základním materiálu, v zóně přehřátí (hrubozrnné pásmo - CG) a v pásmu částečné překrystalizace (interkritická oblast) tepelně ovlivněné zóny (TOZ). Hustota dislokací byla odhadnuta podle metody popsané Hamem [4] a Klarrem [5].

TEM mikrostrukturní analýza svarových spojů oceli P92 byla stanovena na vzorku po creepové deformaci při zkušební teplotě 600°C (vzorek DH09, doba do lomu 9342h) a při teplotě 650°C (vzorek DH22, doba do lomu 9187h.).

Pro srovnání mikrostruktury byly porovnány výsledky svarových spojů oceli P92 po creepové deformaci při daných teplotách s výsledky před creepovou deformací.

#### 4. DOSAŽENÉ VÝSLEDKY

##### Svarové spoje po creepové deformaci

Typická mikrostruktura všech prozkoumaných vzorků (základní materiál, interkritická oblast tepelně ovlivněné zóny (TOZ) a hrubozrnná oblast tepelně ovlivněné zóny (TOZ) se skládá z malých sub-zrn s nízkou hustotou dislokací a jemně distribuovanými karbidy, karbonitridy a Lavesovou fází. Dominantními precipitáty ve struktuře byly hrubé částice karbidů  $M_{23}C_6$ . Tyto precipitáty byly umístěny hlavně na hranicích sub-zrn, ale také byly pozorovány i uvnitř větších sub-zrn feritu. Dále byly přítomny tři druhy precipitátů MX, a to: jemnozrnný kruhovitý karbonitrid bohatý na Nb, deskovitý nitrid bohatý na V a precipitát tvořící komplex tzv. „V-wing“ (Nb(C,N)-VN). Po creepové deformaci byly v mikrostruktuře pozorovány velké precipitáty Lavesovy fáze.

##### Vzorek DH09 po creepové deformaci při teplotě 600°C

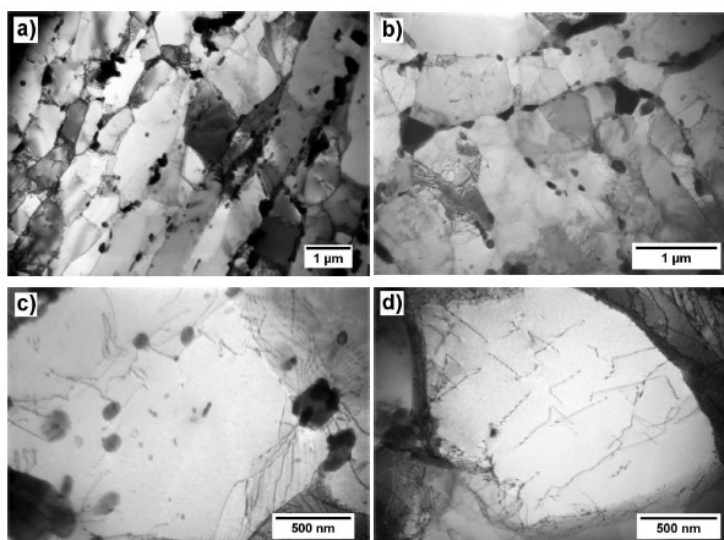
Mikrostruktury všech zkoumaných oblastí vzorku DH09 (základní materiál, interkritická oblast TOZ a hrubozrnná oblast TOZ) jsou zaznamenány na obrázcích 1 až 3.

Výsledky měření hustoty dislokací uvnitř sub-zrna, dále ekvivalentní kruhový průměr (ECD) částic  $M_{23}C_6$  a částic MX (všechny tři typy MX byly měřeny dohromady), a parametry Lavesovy fáze jsou uvedeny v tabulce 2.

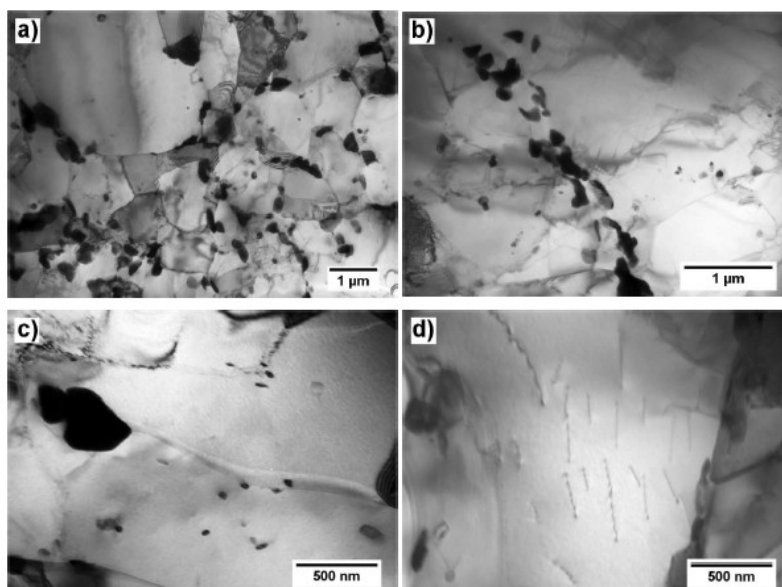
Distribuce částic  $M_{23}C_6$  v jednotlivých oblastech vzorku je zachycena na obr. 4.

Je třeba poznamenat, že distribuce částic MX byla velmi nehomogenní, byly pozorovány sub-zrna s 4-10 precipitáty, ale také sub-zrna bez přítomnosti karbonitridů MX.

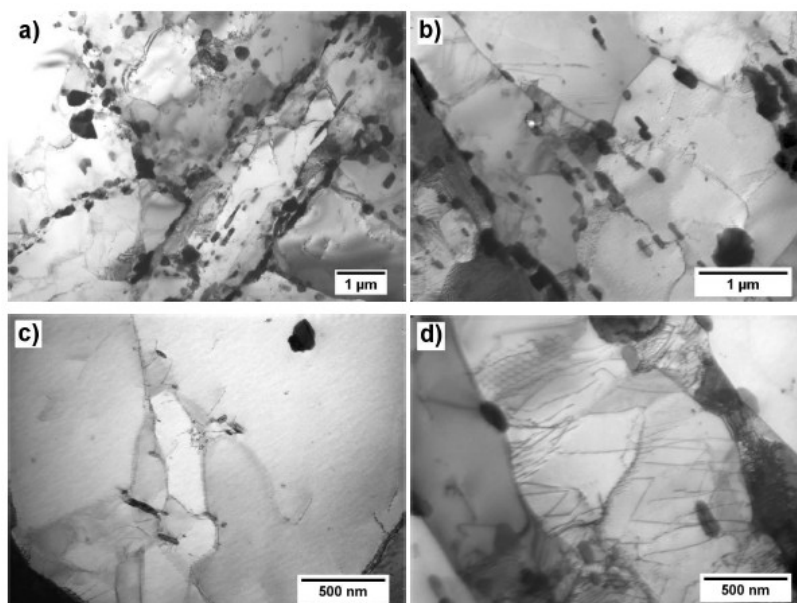
Dále byly ve všech zkoumaných oblastech daného vzorku nalezeny velmi velké částice Lavesovy fáze. Částice této fáze byly přednostně lokalizovány na hranicích původních austenitických zrn a na hranicích sub-zrn.



Obr. 1. TEM Mikrosnímky základního materiálu vzorku DH09: a) sub-zrno a precipitáty popouštěného martenzitu, b) typická morfologie karbidů  $M_{23}C_6$ , c) MX karbonitridy uvnitř sub-zrna, d) dislokace uvnitř sub-zrna d) rozmístění dislokací uvnitř sub-zrna



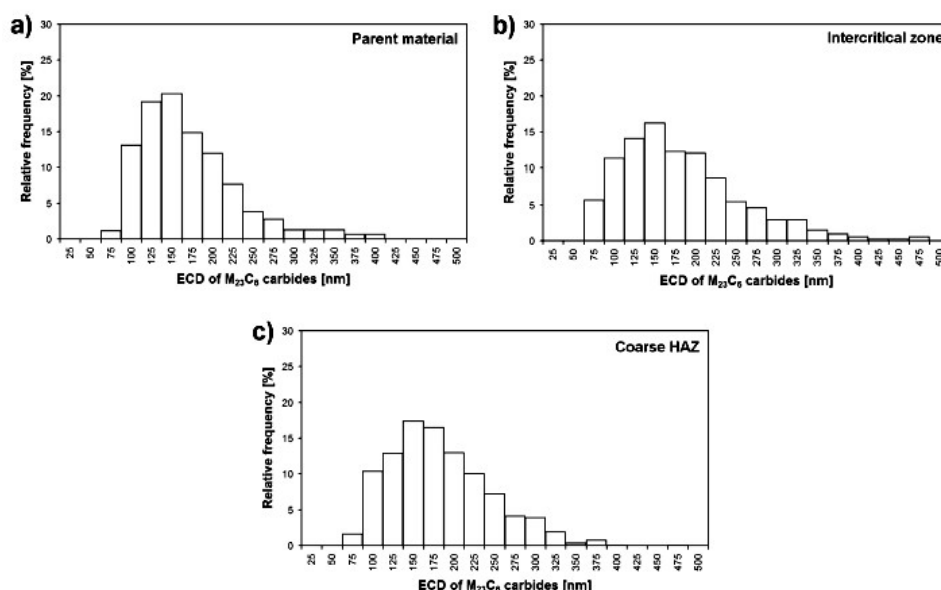
Obr. 2 TEM mikrosnímky interkritické oblasti vzorku DH09: a) sub-zrna a precipitáty  $M_{23}C_6$  v popouštěném martenzitu, b) typická morfologie karbidů  $M_{23}C_6$ , c) karbidonitridy MX uvnitř sub-zrn, d) rozmístění dislokací uvnitř sub-zrna



Obr. 3 TEM mikrosnímky hrubozrnné oblasti vzorku DH09: a) sub-zrna a precipitáty  $M_{23}C_6$  v popouštěném martenzitu, b) typická morfologie karbidů  $M_{23}C_6$ , c) karbidonitridy MX uvnitř sub-zrn, d) rozmístění dislokací uvnitř sub-zrna

Tabulka 2. Výsledky statistických měření částic  $M_{23}C_6$ , MX a Lavesovy fáze ve svarovém spoji po creepové deformaci při teplotě 600°C (vzorek DH09)

Oblast	Hustota dislokací [ $10^{14} \text{ m}^{-2}$ ]	ECD $M_{23}C_6$ [nm]	ECD MX [nm]	ECD Lavesova fáze [nm]
Základní materiál	1,42	158	29,8	383
Interkritická oblast tepelně ovlivněné zóny	1,24	173	35,9	385
Hrubozrnná oblast tepelně ovlivněné zóny	1,62	170	30,9	460



Obr. 4 Distribuce karbidů  $M_{23}C_6$  ve vzorku DH09: a)základní materiál, b)interkritická oblast tepelně ovlivněné zóny, c)hrubozrnná oblast tepelně ovlivněné zóny

V interkritické oblasti tepelně ovlivněné zóny daného vzorku byla pozorována nejnižší hustota dislokací, a zároveň největší částice  $M_{23}C_6$  a částice MX. To znamená, že odolnost proti tečení svarového spoje v této zóně je nejnižší.

Nejvyšší hustota dislokací byla pozorována v hrubozrnné oblasti tepelně ovlivněné zóny, v této zóně byla hodnota ekvivalentního průměru (ECD) částic  $M_{23}C_6$  podobná hodnotě v interkritické oblasti, nicméně mezičásticová vzdálenost zde byla nejnižší. Velikost částic MX v hrubozrnné oblasti tepelně ovlivněné zóny byla nižší ve srovnání s hodnotou v interkritické oblasti, a srovnatelná s hodnotou v oblasti základního materiálu. V hrubozrnné oblasti TOZ byly pozorovány největší částice Lavesovy fáze (průměrný ECD asi 460 nm).

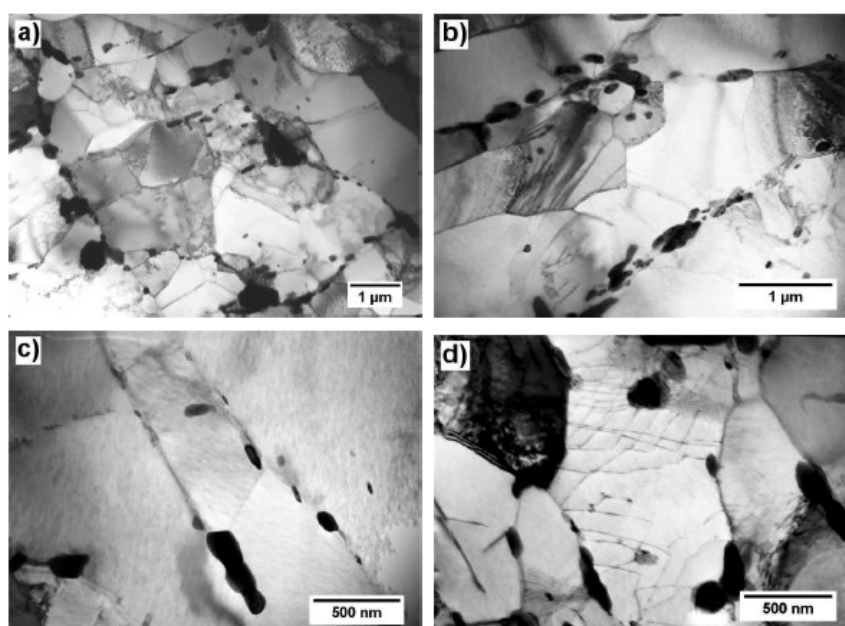
Stanovená hustota dislokací v oblasti základního materiálu leží mezi hodnotami interkritické oblasti tepelně ovlivněné zóny a hrubozrnné oblasti tepelně ovlivněné zóny, zatímco ECD částic  $M_{23}C_6$  a částic MX byly v základním materiálu nejnižší. Nicméně mezičásticová vzdálenost mezi částicemi  $M_{23}C_6$  a MX byla v této oblasti největší.

**Vzorek DH22 po creepové expozici při teplotě 650°C**

Mikrostruktury všech zkoumaných oblastí vzorku DH22 (základní materiál, interkritická oblast TOZ a hrubozrnná oblast TOZ) jsou zaznamenány na obrázcích 5 - 7.

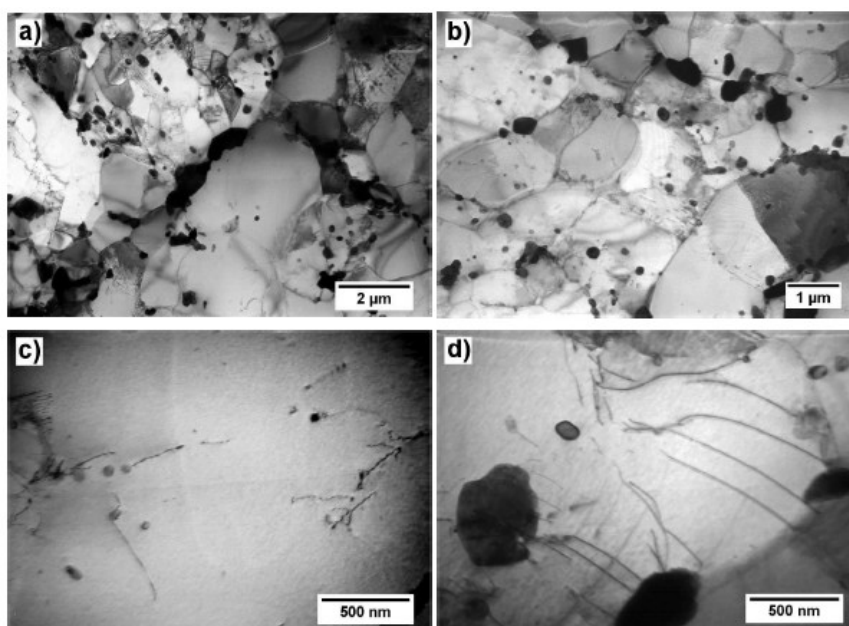
Výsledky měření hustoty dislokací uvnitř sub-zrna, dále ekvivalentní kruhový průměr (ECD) částic  $M_{23}C_6$  a částic MX (všechny tři typy MX byly měřeny dohromady), a také parametry Lavesovy fáze jsou uvedeny v tabulce 3.

Distribuce částic  $M_{23}C_6$  v jednotlivých oblastech vzorku jsou zaznamenány na obr. 8.

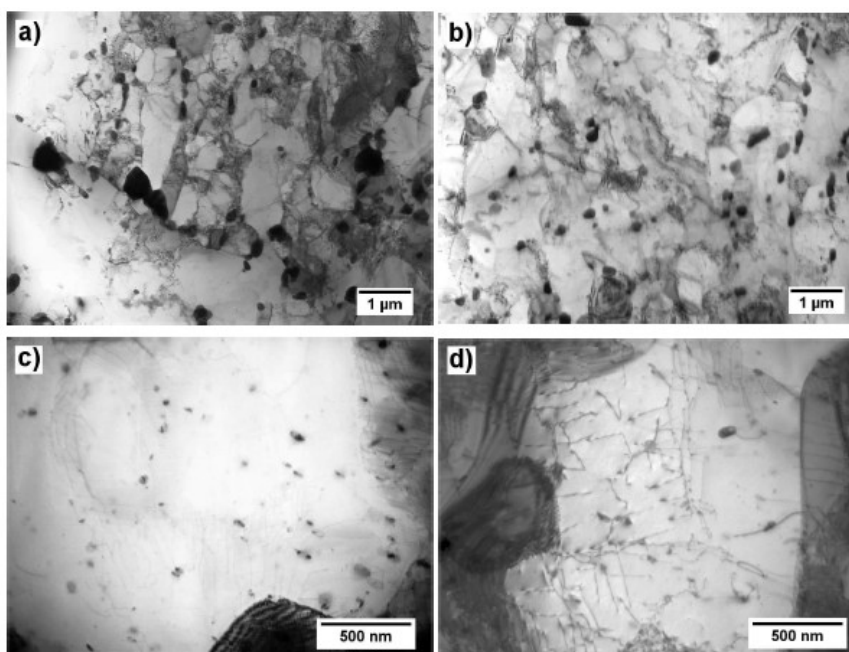


Obr. 4. TEM Mikrosnímky základního materiálu vzorku DH22: a) sub-zrno a precipitáty popouštěného martenzitu, b) typická morfologie karbidů  $M_{23}C_6$ , c) MX karbonitridy uvnitř sub-zrna, d) dislokace uvnitř sub-zrna d) rozmístění dislokací uvnitř sub-zrna





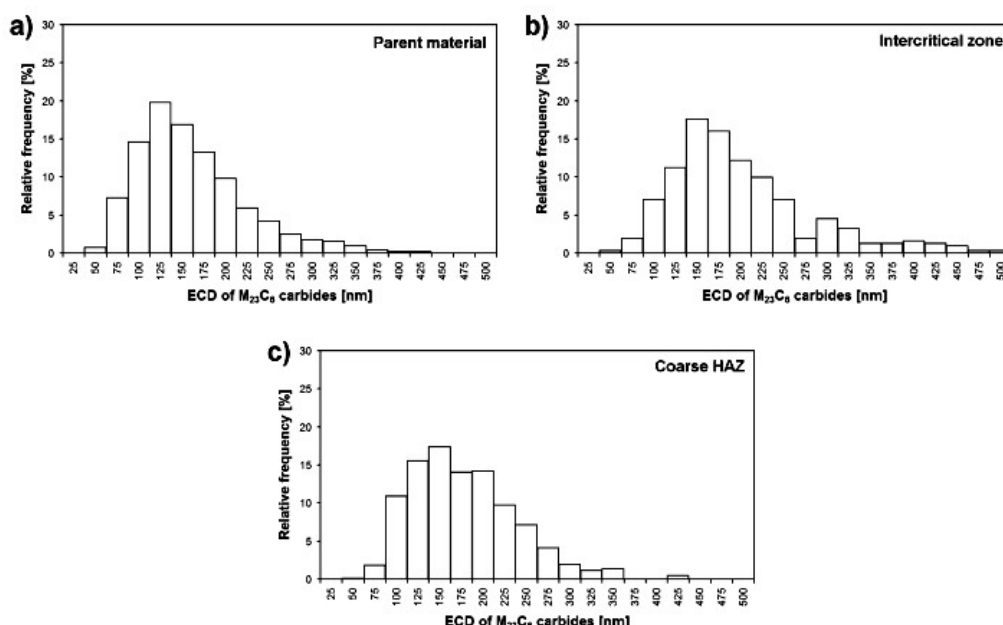
Obr. 5 TEM mikrosnímky interkritické oblasti vzorku DH22: a) sub-zrna a precipitáty  $M_{23}C_6$  v popouštěném martenzitu, b) typická morfologie karbidů  $M_{23}C_6$ , c) karbidonitridy MX uvnitř sub-zrn, d) rozmístění dislokací uvnitř sub-zrn



Obr. 6| TEM mikrosnímky hrubozrnné oblasti vzorku DH22: a) sub-zrna a precipitáty  $M_{23}C_6$  v popouštěném martenzitu, b) typická morfologie karbidů  $M_{23}C_6$ , c) karbidonitridy MX uvnitř sub-zrn, d) rozmístění dislokací uvnitř sub-zrna

Tabulka 3. Výsledky statistických měření částic  $M_{23}C_6$ , MX a Lavesovy fáze ve svarovém spoji po creepové deformaci při teplotě 650°C (vzorek DH22)

Oblast	Hustota dislokací [ $10^{14} \text{ m}^{-2}$ ]	ECD $M_{23}C_6$ [nm]	ECD MX [nm]	ECD Laves fáze [nm]
Základní materiál	1,22	148	37,4	542
Interkritická oblast tepelně ovlivněné zóny	1,02	187	31,6	558
Hrubozrnná oblast tepelně ovlivněné zóny	1,49	166	27,5	486



Obr. 7 Distribuce karbidů  $M_{23}C_6$  ve vzorku DH22: a)základní materiál, b)interkritická oblast tepelně ovlivněné zóny, c)hrubozrnná oblast tepelně ovlivněné zóny

Mikrostrukturní analýza daného vzorku odhalila podobné vztahy ve všech zkoumaných oblastí jako u vzorku DH09, tedy nejnižší hustota dislokací byla nalezena v interkritické oblasti tepelně ovlivněné zóně. Dále byly objeveny větší mezery mezi částicemi  $M_{23}C_6$  v hrubozrnné oblasti tepelně ovlivněné zóny (TOZ) a interkritické oblasti tepelně ovlivněné zóny (TOZ).

Výsledky odhalily podobné velikosti částic MX ve zkoumaných oblastech, byly nalezeny rozdíly asi 5-10 nm.

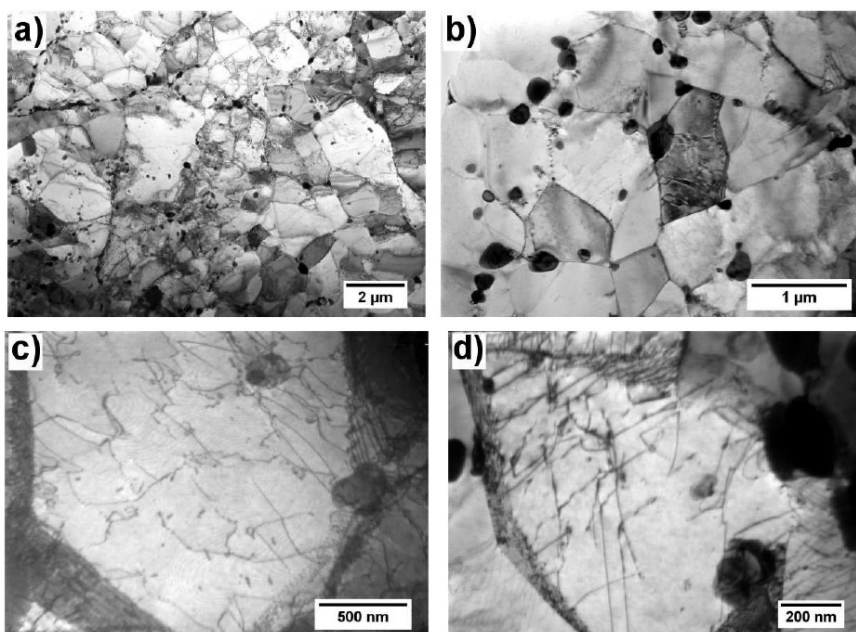
Velikost částic MX v oblasti základního materiálu byla největší ve srovnání s hodnotou v interkritické oblasti a s hodnotou v hrubozrnné oblasti tepelně ovlivněné zóny (TOZ).

Hustota dislokací ve všech zkoumaných oblastech vzorku DH22 byla nižší ve srovnání se vzorkem DH09.



### Svarový spoj bez creepové expozice

Mikrostruktura všech zkoumaných oblastí byla tvořena popouštěným martenzitem s vysokou hustotou dislokací a jemně distribuovanými karbidy nebo karbonitridy. Převládajícími částicemi ve struktuře byly karbidy  $M_{23}C_6$ , tyto částice byly umístěny hlavně na původních hranicích austenitických zrn a sub-zrn, ale také byly objeveny i uvnitř martenzitických látek. Dále byly přítomny tři druhy částic MX, a to: jemnozrnny kruhovitý karbonitrid bohatý na Nb, deskovitý nitrid bohatý na V a precipitát tvořící komplex tzv. „V-wing“ (Nb(C,N)-VN). Na obrázků 8 jsou TEM mikrosnímky interkritické oblasti tepelně ovlivněné zóny, tedy ta oblast která má nejnižší hustotu dislokací. V tabulce 4 jsou uvedeny výsledky měření hustoty dislokací, ekvivalentního kruhového průměru částic  $M_{23}C_6$  a MX.



Obr. 8. TEM mikrosnímky interkritické oblasti před creepovou expozicí: a) sub-zrno a částice  $M_{23}C_6$  v popouštěném martenzitu, b) typická morfologie karbidů  $M_{23}C_6$ , c) karbonitridy MX uvnitř sub-zrn, d) dislokace uvnitř sub-zrn.

Tabulka 3. Výsledky statistických měření částic  $M_{23}C_6$  a MX ve svarovém spoji před creepovou deformací

Oblast	Hustota dislokací [ $10^{14} \text{ m}^{-2}$ ]	ECD $M_{23}C_6$ [nm]	ECD MX [nm]
Základní materiál	3,68	120	27,6
Interkritická oblast tepelně ovlivněné zóny	1,82	140	32,5
Hrubozrná oblast tepelně ovlivněné zóny	2,49	110	30,4

Ve vzorku před creepovou expozicí byl ekvivalentní průměr (ECD) karbidu  $M_{23}C_6$  řadově mezi 110 - 140 nm. Největší karbidy byly pozorovány v interkritické oblasti, v této zóně byla pozorována i nejnižší hustota dislokací. To znamená, že nejslabší část svarového spoje v rámci odolnosti proti creepové deformaci je právě interkritická oblast.

## 5. ZÁVĚR:

V této práci jsou pomocí TEM analýzy srovnávány mikrostrukturní parametry svarového spoje oceli P92 po creepové expozici, provedené při teplotě 600 resp. 650°C, se svarovým spojem bez creepové expozice.

Hustota dislokací u vzorku po creepové deformaci při teplotě 600°C (DH09) je ve všech zkoumaných oblastech vyšší než u vzorku po creepové deformaci při teplotě 650°C (DH22), řádově o  $0,2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ . Nejvyšší hustota dislokací byla zjištěna u svarového spoje bez creepového zatížení v oblasti základního materiálu. Ze srovnání hustoty dislokací před a po creepové deformaci vyplývá, že k největšímu snížení hustoty dislokací došlo právě v oblasti základního materiálu.

Karbidy  $M_{23}C_6$  podléhají relativně významnému zhrubnutí během creepové deformace. Nejhrubší částice  $M_{23}C_6$  byly pozorovány v interkritické oblasti tepelně ovlivněné zóny po creepové deformaci při teplotě 650°C. V hrubozrnné oblasti je velikost částic  $M_{23}C_6$  srovnatelná jak u vzorku DH09 (600°C), tak u vzorku DH22 (650°C). V této oblasti došlo během creepové expozice k největšímu nárůstu velikosti částic  $M_{23}C_6$  oproti výchozímu stavu.

Velikosti částic MX u creepově zatížených vzorků DH09 a DH22 jsou srovnatelné, řádově se pohybují kolem 30 nm. K největšímu zhrubnutí částic MX oproti výchozímu stavu došlo u vzorku DH 22 (650°C) v oblasti základního materiálu, a to přibližně o 10 nm. Hrubnutí částic MX během creepové deformace ve veškerých zkoumaných oblastech svarového spoje je velmi malé. To znamená, že částice MX jsou během creepové expozice velmi stabilní a účinně zvyšují odolnost proti tečení svarových spojů oceli P92.

Po creepové deformaci (u vzorků DH09 a DH22) se v mikrostruktuře objevily hrubé částice Lavesovy fáze. Ve výchozím stavu nebyla tato škodlivá fáze pozorována. Největší částice Lavesovy fáze byly identifikovány ve všech zkoumaných oblastech svaru po creepové deformaci při teplotě 650°C (DH22). Největší rozdíl ve velikosti částic Lavesovy fáze byl pozorován v oblasti základního materiálu a v interkritické oblasti tepelně ovlivněné zóny. V hrubozrnné oblasti nejsou rozdíly ve velikosti Lavesovy fáze mezi vzorky DH09 a DH22 výrazné.

TEM analýza vzorků po creepové deformaci při teplotách 600 a 650 °C odhalila, že nejslabší část svarového spoje z hlediska odolnosti proti tečení je interkritické pásmo tepelně ovlivněné zóny. V interkritické oblasti tepelně ovlivněné zóny (HAZ) po creepové deformaci při teplotě 650°C, byla zjištěna nejnižší hustota dislokací a nejhrubší částice  $M_{23}C_6$  a Lavesovy fáze. Z toho se dá usuzovat, že degradace mikrostruktury vlivem creepové expozice je v této zóně největší.

**LITERATURA:**

- [1.] ECCC DATA SHEETS 2005, September 2005
  
- [2.] FOLDYNA, V. a kol Development of Advanced Creep Resistant Ferritic Steels and their Weldability. In: Proceedings of conference Progresívne kovové materiály a ich spájanie,. 2004, Bratislava
  
- [3.] ČSN EN 10216-2+A2 Bezešvé ocelové trubky pro tlakové nádoby a zařízení - Technické dodací podmínky - Část 2: Trubky z nelegovaných a legovaných ocelí se zaručenými vlastnostmi při zvýšených teplotách. únor 2008
  
- [4.] HAM, K.R.: Philosophical Mag., 6 (1961) 1183
  
- [5.] KLARR, H.J., SCHWAAB, P., OESTERLE W.: Praktische Metallographie, 29 (1992) 3-25

**PODĚKOVÁNÍ:**

Tato práce vznikla s podporou Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky v rámci projektu FT-TA4/021.