



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

251460

(11) (B1)

(22) Prihlášené 24 11 83
(21) [PV 8758-83]

(40) Zverejnené 13 11 86

(45) Vydané 15 08 88

(51) Int. Cl.⁴
C 21 D 1/26
C 21 D 9/00

(75)
Autor vynálezu

HRIVNÁK IVAN akademik, BERNÁT JÁN ing.,
MAREČEK VÁCLAV ing., KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc.,
KONEČNÝ JAROSLAV ing., BRATISLAVA,
ČÍHAL VLADIMÍR doc. ing. DrSc., PRAHA

(54) Spôsob tvorenia ďalšieho životnostného cyklu dielcov vyrobených
zo stabilizovaných austenitických ocelí

1

2

Účelom riešenia je úsporné využitie stabilizovaných austenitických ocelí s obsahom niklu 30 až 34 %, a to reštitúciou ich užitných vlastností so zreteľom na ich žiaru-pevné a koróziivzdorné aplikácie; obnovuje sa i zvariteľnosť. Dielce z uvedených ocelí sa najmenej v jednom stupni žihajú, a to v oblasti 1 060 až 1 140 °C, potom ochladzujú na teplotu okolia. Tepelným spracovaním v druhom stupni sa uplatnia ďalšie varianty postupu: žihanie v oblasti 850 až 950 °C, prípadne v oblasti 760 až 800 °C; ďalšou obmenou je dvojúrovňové žihanie v druhom stupni tak, že na žihanie v oblasti 760 až 800 °C naviaže, pri ponechaní dielcov v peci, žihanie v oblasti 630 až 670 °C.

Vynález rieši tvorenie ďalšieho životnostného cyklu dielcov, vyrobených zo stabilizovaných austenitických ocelí s obsahom niklu 30–34 %.

V aplikáciach ako ocele koróziivzdorné a ako ocele žiarupevné sú tieto materiály v mnohých prípadoch vystavené kombinovanej záťaži; príkladom toho sú nároky na ocele žiarupevné odolávajúce korózii v plynoch. Pri eksploatacii dielcov vyrobených z týchto ocelí dochádza pri dlhodobej prevádzke k postupnej degradácii ich užitočných vlastností, pričom výrazné sú takéto zmeny, najmä v kritickej oblasti teplôt a prebiehajúce deje sa manifestujú mnohými vonkajšími prejavmi. Ocele sú v kritickej oblasti vystavené i tepelným rázom, tiež však nízkocyklovému namáhaniu striedaním pracovných behov, často i vysokocyklovému namáhaniu.

Úsilie o úsporné využitie austenitických ocelí je zamerané dvomi cestami; jednou sa ubera snaha o predĺženie životnosti, napríklad podľa čs. AO č. 209 625. Druhá cesta má za cieľ obnovu užitočných vlastností, kde riešenia sa musia zameriavať užšími hľadiskami podľa typových skupín austenitických ocelí; tu vystupuje do popredia kritérium obsahu niklu, prvku podmieňujúceho stabilitu plošne stredenej mriežky, pritom treba mať na zreteli i jeho sčasti protikladné prejavy v súbore látkových vlastností austenitických materiálov. Ukážkou toho je dobrá obnova mechanických vlastností niklových zliatin postupom tepelného spracovania, ktorú metódu aplikovali v Sp. št. am. na lopatky plynových turbín; avšak ohľadne korózie W. J. Mc Call (Combustion, April 1971, s. 27–33) konštatuje v článku o metóde, že v prípadoch výskytu korózie, i keď zriedkavých, sú jej účinky na niklovú zliatinu ničivé. Údaje v článku ukazujú, že obnova mechanických vlastností nie je úplná, a preto označenie regenerácia nie je v práci použité. Postup aplikuje v prvom stupni teplotu 1 150 °C.

Vzhľadom na čiastočne nevratné zmeny v degradovanej oceli javí sa pre tepelné spracovanie ako vhodný termín reštitúcia. Náročnosť reštitučných procesov je daná tým, že za niekoľko hodín sa má odstrániť maximum zmien, ktoré sa v oceli vytvárali niekoľko rokov, pričom u stabilizovaných ocelí priebeh diskretných zmien môže vykazovať štádiá s kladným alebo záporným prejavom na užitočné vlastnosti. Tak zistil V. D. Levin [Issled. po kor. met., 1951, s. 167–168], že je možné vyvolať medzikryštálovú koróziu i u oceli stabilizovanej titánom, ak sa vyžihá najprv pri 1 300 °C, schladí vodou a potom žihá v kritickej oblasti. Paradoxne k tomu však oceľ i s viditeľnými karbidovými segregátmi už nepodlieha medzikryštálovej korózii, ak sa v kritickej oblasti žihá veľmi dlho, napríklad pri 650 °C po dobu 10⁴ h. Ako vysvetlenie sa predpokladá difúzne vyrovnanie poklesu chrómu na rozhraní žln,

ako aj odstránenie pnutí na tomto rozhraní.

Avšak v kritickej oblasti prebiehajú v dielcoch zo stabilizovaných ocelí tiež deje, ktoré sa môžu prejaviť až po dobe desaťkrát väčšej, než je uvedených 10⁴ h. Náznorným príkladom je prípad systému radiačnej sekcie pece dealkylačnej jednotky, kde konštrukčným materiálom je stabilizovaná oceľ s 21 % chrómu a 32 % niklu. V tomto potrubnom systéme sa zohrieva predchádzajúce médium, o molárnom zložení: vodík 42 %, metán 38 %, toluén 16 %, zvyšok alkánické plyny, z teploty 490 na 600 °C, pri tlaku na vstupe 6,1 MPa. Teplota v radiačnej sekcii sa pohybuje v oblasti 680–700 °C. Potrubný systém mal odpracované za týchto podmienok 9.10⁴ h, keď pri kontrole sa na ňom zistili poškodenia kolien trhlínami v oblasti zvarov a na výstupnom kolektore pece v miestach napojenia výstupných rúr. Pokusy o opravu zváraním neboli úspešné; trhliny sa pritom zväčšovali a tvorili sieťovinu. Takouto degradáciou látkových vlastností bol materiál určený na vyradenie, keďže stratil životnosť úplne; vo väčšine prípadov však sa tieto materiály vyradujú ešte pred skončením očakávanej životnosti, a to z bezpečnostných dôvodov.

To, že doteraz nebol k dispozícii postup pre reštitúciu takéhoto typu austenitickej ocele, je sčasti možné vysvetliť s prihliadnutím k skladbe predmetného materiálu, ktorá je v % hmot. uhlík 0,1; kremík 1,0; mangán 1,5; fosfor 0,03; síra 0,02; chróm 21; nikel 32; hliník 0,6; titán 0,6. Obsahom niklu materiál spadá do oblasti, kde príslušná hodnota energie vrstevnej chyby ukazuje na sklon austenitickej ocele k praskavosti za tepla vo zvarových spojoch; takúto citlivosť nemá bežná austenitická oceľ s obsahom chrómu 18 % a niklu 9 %. I z hľadiska medzikryštálovej korózie leží hodnota 32 % niklu práce v intervale ohraničenom zdola hodnotou 28 %, kde každé zvýšenie obsahu niklu má podstatný vplyv na urýchlenie segregáčnych pochodov na rozhraní žln [L. R. Scharfstein a kol., Brit. Corrosion J., 1, 1965, s. 36–41]. Avšak i faktor času osvetľuje náročnosť problematiky, keďže riešenie sa v prvej aplikácii týka konštrukčného materiálu, sledovaného pri pracovnom chode v celkovom trvaní vyše 10⁵ h, z toho 2,5.10⁴ h po jeho reštitúcii. Rozdiely látkových vlastností, odlišujúce túto stabilizovanú oceľ jednak od niklových zliatin, jednak od uvedenej bežnej ocele, sú ďalej rozvedené poznatkami z riešenia.

Účinky reštitučného postupu je potrebné hodnotiť so zreteľom na hlavné aplikácie a koróziivzdorné konštrukčné materiály. V tom smere potrebné vlastnosti závisia vo veľkej miere od stavby hraníc žln týchto ocelí, závisí na nich odpor proti plastickej deformácii, relaxačné javy, korózne chovanie, najmä odolnosť proti medzikryštálovej korózii.

Uvedené nedostatky na poli exploatácie stabilizovaných ocelí sa odstraňujú v smere ich reštitúcie podľa vynálezu, t.j. spôsobom tvorenia ďalšieho životnostného cyklu dielcov vyrobených zo stabilizovaných austenitických ocelí. Postup je zameraný na typovú skupinu charakterizovanú podľa skladby v % hmot.: uhlík max. 0,11 %, chróm 19 až 23 %, nikel 30—34 %, hliník 0,15—0,6 %, titán 0,15—0,6 %, mangán 1,6 % max., kremík 1,0 % max. fosfor 0,03 % max. síra 0,02 % max. Dielce sa najmenej v jednom stupni žihajú a potom ochladzujú na teplotu okolia.

Spôsob podľa vynálezu sa v prvom stupni vyznačuje tým, že dielce sa vyhrejú na teplotu v oblasti 1 060 °C — 1 140 °C, na ktorej sa ponechajú po dobu 20 — 180 minút a potom sa ochladia na teplotu okolia vodou, zložené dielce v oleji alebo na vzduchu. Rýchlosť vyhrievania dielcov sa udržiava v rozmedzí 30 — 70 °C . h⁻¹, t.j. ako pre vysokolegované ocele je obvyklé. Teplota vo vymedzenej oblasti a výdrž na nej sa stanoví experimentálne na vzorkách z posudzovaného materiálu, tiež so zreteľom na veľkosť zrna.

V prípade potreby zvýšiť odolnosť stabilizovanej ocele proti medzikryštálovej korózii sa dielce podľa vynálezu podrobia tepelnému spracovaniu v ďalšom stupni; druhý stupeň sa vyznačuje tým, že dielce sa vyhrejú na teplotu v oblasti 850 — 950 °C, na ktorej sa ponechajú po dobu 90—240 minút a potom sa ochladia na teplotu okolia, zložené dielce v oleji, prípadne na vzduchu.

Druhý stupeň tepelného spracovania podľa vynálezu je možné v obdobnom usporiadaní robiť, prevažne pre ocele s pomerom stabilizačného prvku k uhlíku pod 5 v prípade titánu, pod 10 v prípade nióbu, i na nižšej teplotnej úrovni, a to v oblasti 760 až 800 °C s výdržou na teplote 2—6 h.

Na uvedené žihanie v teplotnej oblasti 760—800 °C môže naviazať ďalšie žihanie, ktoré opäť prispeje k zvýšeniu odolnosti stabilizovanej ocele proti medzikryštálovej korózii, takže v tomto usporiadaní má druhý stupeň spracovania podľa vynálezu toto členenie: dielce sa vyhrejú na teplotu v oblasti 760—800 °C, na ktorej sa ponechajú po dobu 2—6 h, potom sa prerušením ohrevu ochladia v peci na teplotu 630—670 °C a pri tejto teplote sa žihajú 2—4 h, nato sa opäť prerušením ohrevu ich teplota znižuje a pri 500 °C sa dielce vyberú z pece a ponechajú vonku na vzduchu ochladiť na teplotu okolia.

Postupom podľa vynálezu sa po ukončení životnosti stabilizovanej ocele obnovuje jej zvariteľnosť, t.j. obnovený konštrukčný materiál nie je náchylný na praskanie a je opäť zaručená kovová súvislosť so zvarom, takže zvarované miesta vykazujú potrebné charakteristiky v pevnosti, húževnatosti, v odolnosti proti tečeniu, proti opálu a korózii, rovnako ako základný materiál. Obja-

vuje sa, že po stránke reštitúcie zvariteľnosti a žiarupevnosti stabilizovanej ocele, je základ daný jednostupňovým tepelným spracovaním.

Viacstupňovým spracovaním sa pre stabilizovanú ocel zvyšuje hodnota minimálnej indukčnej doby pre vznik náchylnosti k medzikryštálovej korózii v kritickej oblasti teplôt; po dvojstupňovom spracovaní prekročí tento ukazovateľ hodnotu 10 h, pričom po aplikácii dvojúrovňového žihania v druhom stupni prekročí hodnotu 100 h.

Vedľa uvedených výsledkov sa riešenie podľa vynálezu odlišuje od spomenutých riešení pre niklové zliatiny i členením stupňov tepelného spracovania; možnosť realizovať reštitúciu v jedinom stupni prináša úspory nielen v energii, ale i v manipulácii s materiálom, náročnej v prípade veľkých aparátov. Celkovo je tu významná i úspora časová a tomu ekvivalentné zmenšenie strát vo výrobnej jednotke, pre ktorú sa aparáty z týchto ocelí reštituujú.

Ako príklad konkrétneho prevedenia postupu podľa vynálezu slúži spracovanie dielcov z radiačnej sekcie pece dealkylačnej jednotky, tzn. materiál charakterizovaný podľa skladby v % hmot.: uhlík 0,1; kremík 1,0; mangán 1,5; fosfor 0,03; síra 0,02; chróm 21; nikel 32; hliník 0,6; titán 0,6. Zariadenie o hmotnosti 16 150 kg je tvorené súborom priamych rúr, kde každá má dĺžku 10 970 mm, priemer 141 mm a hrúbku steny 15,9 mm. Kumulovaným pôsobením jednotlivých mechanizmov poškodení došlo ku vzniku mikro a makrotrhlín na kolenách v oblasti zvarov a v mieste napojenia rúr na výstupný kolektor; materiál stratil zvariteľnosť, takže oprava nebola možná. Metalografická analýza výbrusov a elektronomikroskopická analýza na extrakčných replikách zistili intenzívnu precipitáciu karbidickej a intermediárnej fázy. Rozsah poškodenia vylučoval ďalšiu exploatáciu zariadenia, ale nevylučoval spracovanie konštrukčného materiálu podľa vynálezu.

Podľa experimentálne stanovených režimov sa realizovalo tepelné spracovanie. Vzhľadom k šírke celého systému bolo nutné tento rozdeliť; deliace čiary sa viedli miestami napojenia kolenovitej časti na priamu. Dielce sa vkladali do pece pri teplote cca 320 °C, potom sa rýchlosť ohrievania pohybovala okolo 50 °C . h⁻¹; po dosiahnutí predpísanej teploty 1 100 °C nasledovala výdrž 30 minút, potom ochladenie na vzduchu. Po reštitúcii dielcov sa trhlínky na nich opravili zváraním, dielce sa vložili do radiačnej sekcie a tam spojili zvarmi. V obnovenom životnostnom cykle odpracoval konštrukčný materiál už 3 roky a slúži bez závad ďalej.

V ďalšej časti príkladného prevedenia postupu sa vzorka ocele potrubného systému, vyžíhaná v uvedenom prvom stupni pri 1 100 stupňov Celcia s výdržou 30 minút, podrobí-

la v druhom stupni žíhaniu pri 870 °C po dobu 2 h a potom sa ochladila na vzduchu. V ukazovateli minimálnej indukčnej doby pre vznik náchylnosti k medzikryštálovej korózii v kritickej oblasti sa prejavili uvedené žíhania takto: hodnota ukazovateľa pri prvom stupni nedosahovala 1 h, po druhom prekročila 10 h.

V príkladnom prevedení postupu so zameraním na ocele s pomerom titánu k uhlíku pod 5 sa spracovali vzorky ocele, charakterizovanej podľa hlavných prísad v % hmot.: uhlík 0,07; chróm 21,3; nikel 33,2; hliník 0,2; titán 0,3. Vzorky boli odobraté z potrubia, ktorého pracovné chody v kritickej oblasti presiahli $4 \cdot 10^4$ h, a to pri práci v radiačnej sekcii technologickej pece s teplotou okolo 680 °C a pri teplote prechádzajúceho uhľovodíkového média zhruba 515 stupňov Celsia. V prvom stupni sa vzorky ocele žihali 30 minút pri teplote 1 100 °C a potom ochladili na vzduchu. V druhom stupni sa urobilo žíhanie 150 minút pri teplote 780 °C (po tomto žíhaní sa dve vzorky vybrali z pece a ochladili na vzduchu), po poklese teploty pece ďalšie žíhanie pri 650 stupňoch Celsia po dobu 3 h; po prerušení ohrevu a poklese teploty na 500 °C sa vzor-

ky vybrali z pece a ochladili na vzduchu. V ukazovateli minimálnej doby pre vznik náchylnosti k medzikryštálovej korózii v kritickej oblasti vykázali takto spracované vzorky nasledujúce hodnoty: po jednostupňovom vyžíhaní hodnotu menšiu než 1 h, po vyžíhaní pri 780 °C hodnota prekročila 10 h, po vyžíhaní pri 650 °C prekročila 100 hodín.

Pri výbere dielcov pre aplikáciu tohoto reštitučného postupu je obmedzujúcou podmienkou to, že reštituované môžu byť také dielce, v ktorých pri prevádzkovom využití ešte nedošlo k vytvoreniu vnútorných dislokácií v celom objeme a v ktorých poškodenie creepovým mechanizmom nedospelo do tretieho štádia; pri výskyte kontaminovaného povrchu dielca môže byť nutné odstrániť povrchovú vrstvu, z ktorej by pri tepelnom spracovaní mohli difundovať nečistoty do hlbších vrstiev, ako uhlík, síra, dusík a pod.

Postup podľa vynálezu je možné aplikovať v širokom uplatnení v priemysle chemickom, petrochemickom, hutníckom, potravinárskom, farmaceutickom a v energetike s cieľom reštitúcie aparátov z týchto vysokolegovaných ocelí.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob tvorenia ďalšieho životnostného cyklu dielcov vyrobených zo stabilizovaných austenitických ocelí, obsahujúcich v hmotnosti max. 0,11 % uhlíka, 19 až 23 % chrómu, 30 až 34 % niklu, 0,15 až 0,6 % hliníka, 0,15 až 0,6 % titánu, max. 1,6 % mangánu, max. 1,0 % kremíka, max. 0,03 % fosforu a max. 0,02 % síry, pričom dielce sa najmenej v jednom stupni žihajú a potom ochladzujú na teplotu okolia, vyznačený tým, že dielce sa vyhrejú na teplotu 1 060 až 1 140 °C, na ktorej sa ponechajú po dobu 20 až 180 minút a potom sa ochladia na teplotu okolia vodou, prípadne v oleji alebo na vzduchu.

2. Spôsob tvorenia ďalšieho životnostného cyklu dielcov podľa bodu 1, vyznačený tým, že v druhom stupni žíhania sa dielce vyhrejú na teplotu 850 až 950 °C, na ktorej sa ponechajú po dobu 90 až 240 minút a potom sa

ochladia na teplotu okolia vodou, prípadne v oleji alebo na vzduchu.

3. Spôsob tvorenia ďalšieho životnostného cyklu dielcov podľa bodu 1, vyznačený tým, že v druhom stupni žíhania sa dielce vyhrejú na teplotu 760 až 800 °C, na ktorej sa ponechajú po dobu 2 až 6 hodín a potom sa ochladia na teplotu okolia vodou, prípadne v oleji alebo na vzduchu.

4. Spôsob tvorenia ďalšieho životnostného cyklu dielcov podľa bodu 1, vyznačený tým, že v druhom stupni žíhania sa dielce vyhrejú na teplotu 760 až 800 °C, na ktorej sa ponechajú po dobu 2 až 6 hodín, potom prerušením ohrevu v peci sa ochladia na teplotu 630 až 670 °C a pri tejto teplote sa žihajú 2 až 4 hodiny, nato sa ich teplota znižuje a pri 500 °C sa dielce vyberú z pece a na vzduchu ochladia na teplotu okolia.