

POROVNÁNÍ AUSTENITICKÝCH PŘEHŘÍVÁKOVÝCH OCELÍ PO ŠESTILETÉ EXPOZICI V PROSTŘEDÍ SPALIN

COMPARISON OF AUSTENITIC SUPERHEATER STEELS AFTER 6 YEARS EXPOSURE IN FLUE GAS ATMOSPHERE

Marie Ohanková ^{a)}, Irena Andršová ^{a)}, Petr Král ^{b)}, Lucie Pilsová ^{a,c)}, Václav Bouček ^{a,d)}, Ladislav Horváth ^{a)}, Tomáš Chmela ^{a)} a Josef Čmakal ^{a)}

^{a)} UJP PRAHA a.s.

^{b)} ÚFM AV ČR, v.v.i.

^{c)} ÚMI FS ČVUT v Praze

^{d)} KMAT FJFI ČVUT v Praze

Abstrakt

Svarové spoje tří austenitických přehřívákových ocelí (SUPER 304H, HR3C a TP347H FG) byly vystaveny šestileté expozici v reálném přehříváku uhelného kotle s kontinuálním záznamem teploty. Po vyjmutí z přehříváku byly svarové spoje podrobeny materiálovému rozboru zahrnujícímu mechanické zkoušky (zkouška tahem, zkouška rázem v ohybu, měření tvrdosti) a metalografické analýzy pomocí světelné a elektronové mikroskopie. Získané výsledky byly hodnoceny především z hlediska působení proměnné teploty v intervalu mezi 500 °C až 650 °C a korozního prostředí spalin. Zároveň bylo provedeno vzájemné porovnání teplotní a korozní odolnosti zvolených tří přehřívákových ocelí.

Abstract

Welded joints of three austenitic superheater steels (SUPER 304H, HR3C and TP347H FG) were subjected to six years of exposure in a real coal boiler superheater, while the temperature of joints was continuously recording. After removal from the superheater, the welded joints were subjected to material analysis including mechanical tests (tensile test, bending impact test, hardness measurement) and metallographic analysis using light and electron microscopy. The obtained results were evaluated mainly in terms of the effect of variable temperature in the interval between 500 °C and 650 °C and of the corrosive environment of the flue gas. At the same time, a mutual comparison of the thermal and corrosion resistance of the three superheater steels selected was made.

Úvod

Vzorky homogenních svarových spojů přehřívákových trubek o rozměrech Ø 38 x 6,3 mm a délce 270 mm, vyrobených z austenitických ocelí SUPER 304H, HR3C a TP347HFG, byly volně zavěšeny do prostoru přehříváku hnědouhelného fluidního kotle. Tím byly celé vystaveny přímé teplotě a koroznímu působení spalin, tj. bez vnitřního přetlaku a bez chlazení vnitřního povrchu proudící párou. Během šestiletého provozu kotle pak byla na těchto vzorcích kontinuálně měřena teplota a zároveň byly zjišťovány počty odstávek. Následným zpracováním dat byly zjištěny skutečné parametry provozní expozice svarových spojů:

- provozní teplota spalin (568 ± 24) °C,
- počet odstávek 67,
- provozní hodiny za 6 let provozu 31 546 h.

Austenitické přehřívákové trubky byly vyrobeny společností Sumitomo Metal Industries s chemickým složením, uvedeným v tab. 1. Všechny trubky byly dodány ve stavu po rozpouštěcím žihání. Homogenní svarové spoje (celkem 12) pak byly vyrobeny automatickou orbitální hlavou metodou TIG na tři vrstvy, bez předehřevu a s interpass teplotou max. 150 °C s rozdílnými přídatnými materiály, viz tab. 1. Polovina svarů byla po svaření tepelně zpracována

(PWHT) rozpouštěcím žíháním. Přehled tepelného zpracování výchozích ocelí (TZ) a svarových spojů včetně volby přídatného materiálu je zde:

- SUPER 304H (4x svar) – TZ 1150 °C/2 min/voda, 2x PWHT 1130 °C/15 min/voda, Thermanit 304HCu,
- HR3C (4x svar) – TZ 1250 °C/2 min/voda, 2x PWHT 1230 °C/15 min/voda, Thermanit 617,
- TP347HFG (4x svar) – TZ 1190 °C/2 min/voda, 2x PWHT 1170 °C/15 min/voda, UTP A 6170 Co.

Tab. 1: Chemické složení posuzovaných materiálů (v hm. %), pozn.: Fe zbytek, *Nb+Ta

Materiál	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Mo	Co B	Al	N Ti	Cu	P	S
SUPER 304H	0,08	0,25	0,81	18,3	9,0	0,49		B 0,004	0,005	N 0,11	3,07	0,030	0,000
HR3C	0,06	0,41	1,19	24,9	19,9	0,44				N 0,26		0,016	0,000
TP347H FG	0,09	0,37	1,54	18,2	11,5	0,89*						0,022	0,001
Thermanit 304 HCu	0,10	0,38	3,33	18,0	15,7	0,45	0,67			N 0,19	3,05	0,002	0,001
Thermanit 617	0,06	0,05	0,01	22,3	55,2		8,92	Co 10,74	1,190	Ti 0,31	0,001	0,003	0,002
UTP A 6170 Co	0,05	0,09	0,05	22,0	55,8		8,78	Co 10,77	1,270	Ti 0,30	0,01	0,003	0,002

Po vyjmutí z přehříváku byly zkušební vzorky rozřezány na segmenty pro destruktivní mechanické zkoušky a pro mikrostrukturní rozbor světelnou a elektronovou mikroskopií. Pro porovnání jsou v následujícím textu uvedeny i výsledky rozborů mechanických a mikrostrukturních vlastností výchozích stavů homogenních svarových spojů, provedených během let 2012 až 2014 ve zprávách [1, 2].

Výsledky mechanických zkoušek

Z výchozích i exponovaných svarových spojů byla odebrána tělesa pro zkoušky tahem i rázem nejen přes svarový spoj, ale také z obou základních materiálů.

Zkouška tahem za pokojové teploty

Tělesa pro zkoušku tahem měla podobu krátkých (celková délka 62 mm) závitových (neúplný závit M8) válcových tyčí s dřikem o průměru 5 mm a délce 30 mm. Všechny zkoušky pak byly provedeny konstantní rychlostí 0,5 mm/min trhacím strojem Instron 1185R5900. Získané výsledky shrnuje následující tab. 2.

Tab. 2: Výsledky zkoušky tahem za pokojové teploty (VS – výchozí stavy, exp. – stavy po expozici v přehříváku)

Materiál	SUPER 304H - ZM		SUPER 304H - svar		HR3C - ZM		HR3C - svar		TP347HFG - ZM		TP347HFG - svar	
	VS [1,2]	exp.	VS [1,2]	exp.	VS [1,2]	exp.	VS [1,2]	exp.	VS [1,2]	exp.	VS [1,2]	exp.
Rp0,2 [MPa]	310 ± 35	373 ± 8			344 ± 30	381 ± 1			279 ± 3	310 ± 6		
Rm [MPa]	666 ± 16	739 ± 6	633 ± 10	623 ± 8	779 ± 6	776 ± 5	760 ± 15	782 ± 9	604 ± 2	666 ± 2	600 ± 5	670 ± 2
A5 [%]	54 ± 4	52 ± 2			55 ± 1	40 ± 1			52 ± 1	59 ± 2		
Z [%]	76 ± 1	69,7 ± 0,3			72 ± 2	34 ± 1				69 ± 1		
místo lomu			SK	SK			SK	TOO			TOO	TOO

Z tab. 2 je patrné, že dlouhodobou expozicí na teplotě mezi (544 až 592) °C došlo ke zpevnění především ocelí SUPER 304H a TP347HFG, které jsou obě jemnozrnné a stejného typu

18Cr-10Ni. U oceli HR3C (hrubozrnná, typ 25Cr-20Ni) není toto zpevnění nijak výrazné, zato je doprovázeno strmým pádem tažnosti základního materiálu (ZM) a přesunem místa lomu ze svarového kovu (SK) do tepelně ovlivněné oblasti (TOO). Lomové plochy přitom změnily mechanismus lomu z transkrystalického na interkrystalický.

Zkouška rázem v ohybu

Pro zkoušku rázem v ohybu byla vyrobena redukováná Charpyho tělesa o rozměrech 10 x 5 x 55 mm s V vrubem, umístěným jak v základních materiálech, tak v tepelně ovlivněných oblastech a svarových kovech v korunové části, tj. VH(W)T a/1. Všechna tělesa pak byla přerážena při teplotě 20 °C pomocí kladiva VEB WPM 300J a lomové plochy byly prohlédnuty pomocí stereomikroskopu Leica M205C. Získané výsledky ukazuje tab. 3. Z ní vyplývá, že u všech ocelí došlo během expozice v přehříváku ke snížení houževnatosti všech částí svarového spoje, nicméně obě oceli typu 18Cr-10Ni (SUPER 304H a TP347HFG) si v základním materiálu zachovaly transkrystalický charakter lomu, zatímco ocel HR3C a všechny tepelně ovlivněné oblasti a svarové kovy vykazují buď úplný (ocel HR3C všude, ostatní jen v SK), nebo částečný podíl interkrystalického lomu. Požadavek minimální hodnoty 20 J (redukováné těleso 10 x 5 mm) tak po provozní expozici jistě nesplňují svarové kovy ocelí SUPER 304H a TP347HFG a prakticky celý svarový spoj oceli HR3C.

Tab. 3: Výsledky zkoušky rázem v ohybu, měření tvrdosti a velikosti zrna

Výsledek	Materiál umístění	SUPER 304H		HR3C		TP347HFG	
		VS	exp.	VS	exp.	VS	exp.
KV [J]	ZM	60 ± 2	46 ± 4	80 ± 2	8 ± 2	53 ± 2	48 ± 1
	TOO	92 ± 1	35 ± 9	94 ± 1	12 ± 3	85 ± 12	42 ± 3
	SK	57 ± 5	14 ± 1	79 ± 12	21 ± 1	80 ± 10	13 ± 1
HV	ZM	176 ± 8	198 ± 7	180 ± 3	196 ± 13	154 ± 1	171 ± 7
	TOO	176 ± 9	197 ± 5	179 ± 11	195 ± 7	161 ± 13	176 ± 14
	SK	166 ± 11	180 ± 6	178 ± 7	236 ± 4	162 ± 7	242 ± 8
velikost zrna (G)	ZM	7,5-8	(00-2,5) 4-6 8,5-9,5	3-4	(0) 2-5	7-9	(5) 8-9
	TOO	(-1) 3,5-8	(00-2,5) 4- 4,5	1-4	(0) 2-5	3-7	4-6,5

Měření tvrdosti

Zkoušky tahem a rázem byly doplněny o měření Vickersovy tvrdosti přes svarové spoje (na metalografickém výbrusu) zatížením HV10 pomocí tvrdoměru ZWICK ZHU250. Umístění vtisků bylo rozděleno na základní materiál, tepelně ovlivněnou oblast a svarový kov. Získané výsledky jsou opět shrnuty v tab. 3. Jak je vidět u exponovaných stavů, provozní expozice vedla ke znatelnému navýšení tvrdosti u všech částí svarových spojů ocelí SUPER 304H a TP347HFG. Zatímco u oceli HR3C vykazuje výrazné navýšení pouze svarový kov, protože tvrdosti jejího základního materiálu a tepelně ovlivněných oblastí mají velký rozptyl. Toto zjištění potvrzuje závěry ze zkoušek tahem.

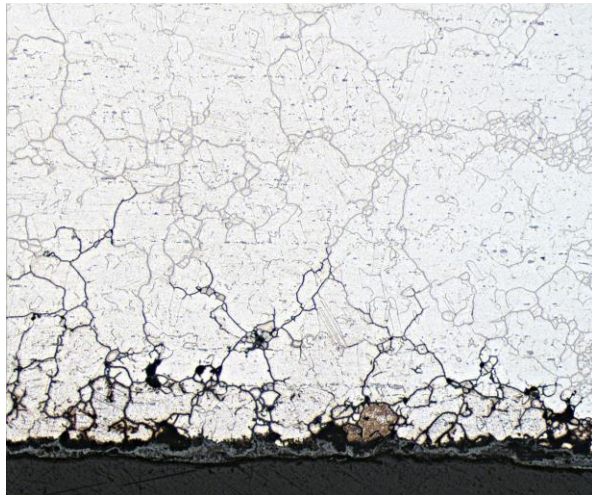
Výsledky mikrostrukturního rozboru

Z výchozích i exponovaných svarových spojů byly vyrobeny metalografické výbrusy standardními postupy (zalitím, mechanickým broušením, leštěním a elektrolytickým leptáním v kyselíně šťavelové), na niž byla hodnocena mikrostruktura včetně korozního napadení obou povrchů. Z exponovaných základních materiálů pak byly navíc připraveny tenké fólie (elektrolytickým odleptáváním) pro identifikaci fází pomocí TEM difrakce a EDS analýzy.

Světelná mikroskopie

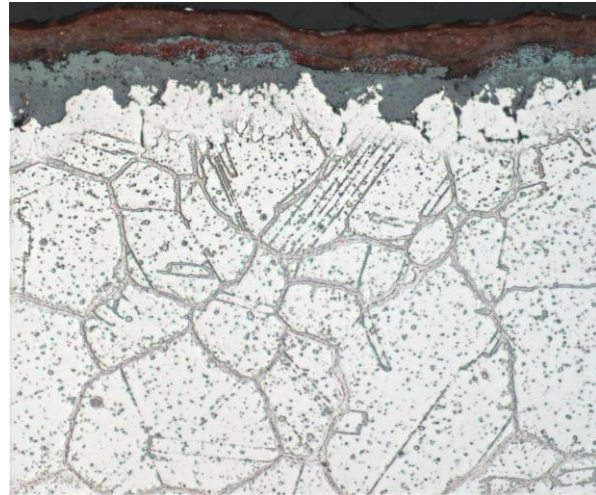
Rozbor mikrostruktury byl proveden pomocí světelného mikroskopu NIKON MA200.

Vlivem dlouhodobé teplotní expozici došlo u všech ocelí buď k lokálnímu hrubnutí velikosti zrna (viz hodnoty uvedené v závorkách v tab. 3) především na vnějším povrchu trubek, nebo k rozšíření již od svařování zhrublé části tepelně ovlivněné oblasti spoje na vnitřním povrchu. V těchto oblastech pak docházelo k interkrystalickému koroznímu napadení (viz obr. 1) do hloubky maximálně 1 mm. Dále docházelo k celoplošné tvorbě oxidické vrstvy (do tloušťky 100 μm) na obou površích, i pod ulpívající vrstvou spalin (horní červená na obr. 2). Markantní byla též mohutná sekundární precipitace v oceli HR3C.



EOP 3-49-S TOO Lc3

200 μm



7-2-3 R Le1

50 μm

Obr. 1: Napadení vnitřního povrchu TOO svařového spoje oceli SUPER 304H

Obr. 2: Vnější povrch základního materiálu svařového spoje oceli HR3C Elektronová mikroskopie

Identifikace fází v základních materiálech byla provedena pomocí elektronového mikroskopu JEM-2100F TEM/STEM vybaveného EDS detektorem Oxford X-Max 80T. Ve všech ocelích byly pozorovány karbidy M_{23}C_6 (především na hranicích zrn oceli HR3C). V matici ocelí typu 18Cr-10Ni se dále nachází fáze NbC/NbN, $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{C}$ a v oceli SUPER 304H jsou dispergovány částice Cu o velikosti maximálně 20 μm . Ocel HR3C navíc obsahuje Z-fázi, jejíž výskyt nelze vyloučit ani u oceli SUPER 304H v okolí Nb nitridu. V žádné oceli nebyla identifikována sigma fáze.

Závěr

Z porovnání zkoušených ocelí vyplývá, že dlouhodobá (beznapěťová) expozice svařových spojů způsobila zpevnění ocelí 18Cr-10Ni a zkrhnutí oceli HR3C a všech svařových kovů, což vyvolala precipitace karbidů M_{23}C_6 na hranicích zrn. Zbytková vnitřní pnutí u svarů oceli SUPER 304H způsobila interkrystalickou korozi v hrubozrnné oblasti na vnitřním povrchu.

Poděkování

Príspevek vznikl během řešení projektu FV40166 v rámci programu TRIO za finanční podpory MPO ČR.

Literatura

- [1] HERMANOVÁ, Šárka, KOCOUREK, Jiří. *Shrnutí výsledků mechanických a metalografických zkoušek kvalifikačních svařových spojů*. Projekt FR-TI3/458. Ostrava, leden 2012, technická zpráva, TZ-804.6-009, rev. 1.
- [2] DOUDA, Jindřich, HORVÁTH, Ladislav, PŘIBYL, Antonín. *Experimentální ověření svařových spojů oceli Super 304H, HR3C, TP347H FG a P92. Program MPO TIP. Materiálové řešení průmyslových zařízení pracujících s ultrapřehřátou parou*. Praha, září 2014, výzkumná zpráva, UJP 1618.