

KOROZNÍ CHOVÁNÍ AUSTENITICKÉ ŽÁROPEVNÉ 18CR-10NI OCELI V ZÁVISLOSTI NA TYPU CHEMICKÉ A STRUKTURNÍ MODIFIKACE

CORROSION BEHAVIOUR DEPENDING ON CHEMICAL AND MICROSTRUCTURE MODIFICATION OF AUSTENITIC CREEP-RESISTANT 18CR-10NI STEEL

Marie Svobodová, Josef Čmakal a Jindřich Douša

UJP PRAHA a.s.

Abstrakt

Příspěvek se zabývá vzájemným porovnáním korozního chování rovných a ohnutých částí přehřívacích trubek vyrobených z austenitické žárovevné 18Cr-10Ni oceli ve dvou modifikacích, a to Sanicro 6R44 (1.4550/1.4912) a 347H FG (1.4908). Korozní chování těchto materiálů bylo hodnoceno jak pomocí gravimetrie, tak pomocí metalografického rozboru.

Abstract

The paper deals with comparison of corrosion behaviour of straight and bent parts of superheater tubes made of austenitic heat-resistant 18Cr-10Ni steel in two modifications, namely Sanicro 6R44 (1.4550/1.4912) and 347H FG (1.4908). The corrosion behaviour of these materials was evaluated by both gravimetry and metallographic analysis.

Úvod

Austenitická, niobem stabilizovaná, žárovevná ocel TP347H FG (X7CrNiNb18-10, WNr. 1.4908), tvoří spolu s ocelmi Super 304H a HR3C skupinu materiálů používaných nejčastěji pro přehřívací trubky nadkritických, resp. superkritických elektrárenských bloků pracujících s provozními teplotami páry až do 750 °C. Oproti standardní verzi TP347H má varianta TP347H FG zjemněné austenitické zrna o velikosti pohybující se podle ASTM E112 v intervalu G7 – G10, čímž získává vyšší odolnost proti parní oxidaci bez nutnosti shot-peeningové úpravy. Tato jemnozrná struktura je dosažena termomechanickým válcováním zahrnujícím žhání naměkko. Ocel Sanicro 6R44, odpovídající podle obsahu uhlíku buď TP347 (0,04-0,06 hm. % C), nebo TP347H (0,06 – 0,10 hm. % C), má prakticky stejné chemické složení jako TP347H FG, jen má díky jednoduššímu způsobu výroby trubky větší velikost zrna uprostřed tloušťky stěny a rekrystalizovaná zrna pouze v blízkosti obou povrchů (vnějšího i vnitřního). Výrobci ji standardně dodávají ve stavu po výchozím tepelném zpracování (rozpouštěcí žhání + kalení).

Rozdílnost korozního chování těchto dvou materiálů byla sledována především z pohledu vlivu výchozí velikosti zrna na korozní odolnost ohybů.

Experimentální materiál

Jako experimentální materiál byly vybrány dvě trubky z materiálu TP347H FG a jedna z materiálu Sanicro 6R44 (jejich chemické složení je uvedeno v tab. 1):

TP347H FG – přehřívací bezešvá trubka o rozměrech OD 38 x 6,3 mm bez výchozího tepelného zpracování, dále značena jako 347H FG (VPE),

TP347H FG – přehřívací bezešvá trubka o rozměrech OD 44,5 x 7,11 mm po výchozím tepelném zpracování: rozpouštěcí žhání při 1100 °C + kalení do vody, dále značena jako 347H FG (DTZ),

Sanicro 6R44 – přehřívací bezešvá trubka o rozměrech OD 38 x 7,1 mm po výchozím tepelném zpracování: rozpouštěcí žhání + kalení, dále značena jako 347 (6R44).

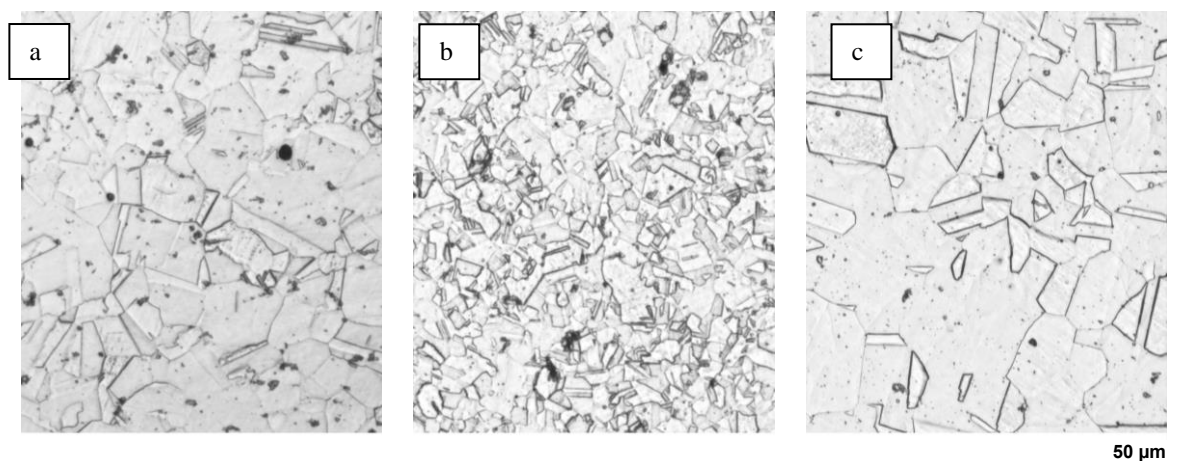
Tab. 1: Chemické složení použitých ocelí

Označení oceli	C	Si	Mn	P	S	Mo	Cr	Ni	Nb	Ti
norma 1.4908	0,06-0,10	max. 1,00	max. 2,00	max. 0,045	max. 0,030		17,00-19,00	9,00-13,00	8xC-1,10	
347H FG (VPE)	0,09	0,35	1,50	0,025	0,010		18,30	11,50	0,90	
347H FG (DTZ)	0,06	0,45	1,18	0,030	0,010	0,24	17,44	9,85	0,81	0,02
norma 1.4912	0,04-0,10	max. 1,00	max. 2,00	max. 0,045	max. 0,030		17,00-19,00	9,00-12,00	10xC-1,20	
347 (6R44)	0,05	0,66	1,65	0,030	0,010	0,39	17,86	10,00	0,71	0,01

Z trubek 347H FG (DTZ) a 347 (6R44) byly dále v DTZ s.r.o. v Liberci vyrobeny 90° ohyby za studena s poloměrem ohybu R 80 mm. Základní trubky i ohyby byly následně, po rozřezu na menší vzorky, vystaveny laboratornímu izotermickému žhání v odporových pecích (na vzduchu) při teplotách 650 °C a 700 °C po dobu až 10 000 h. V průběhu laboratorní expozice (v časových řadách 50, 100, 500, 1 000, 3 000, 5 000 a 10 000 h) byly tyto vzorky gravimetricky hodnoceny, tj. váženy na analytických vahách s přesností na 0,00001 g, a po expozicích 650 °C/3 000 h (základní trubky) a 700 °C/1 000 h (ohyby) byly zality do pryskyřice a byl na nich připraven v příčném směru metalografický výbrus. K nim byly doplněny i metalografické výbrusy výchozích stavů, tj. všech základních trubek i ohybů.

Mikrostrukturní rozbor

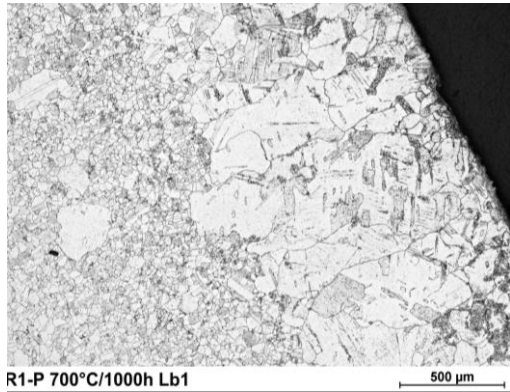
Snímky výchozí mikrostruktury jednotlivých základních materiálů (trubek) jsou ukázány na obr. 1. Ve všech případech je struktura oceli tvořena austenitickým zrnem s malým počtem dvojčat a s patrnou karbidickou disperzí, tvořenou precipitáty karbidů/karbonitridů niobu (stabilizační částice), karbidů titanu (stabilizační částice, ve výrazně menším počtu) a karbidů chromu.



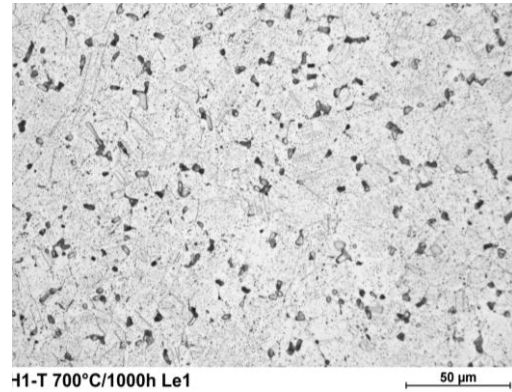
Obr. 1: Výchozí mikrostruktura základních trubek: a) 347H FG (VPE), b) 347H FG (DTZ), a c) 347 (6R44), všechny ve stejném zvětšení

Velikost zrn je ve všech variantách heterogenní: 347H FG (VPE) – jádro G7,5, povrchy G8,5 – G9,5; 347H FG (DTZ) – jádro G8 – G9,5, povrchy G9,5 – G10; 347 (6R44) – jádro G6,5, povrchy G6,5 – G8, těsně pod vnějším povrchem (asi 100 – 250 μm) je však do hloubky asi 1,45 mm pásmo zhrublého zrna s velikostí až G1. Toto pásmo zhrubnutí zůstává i ve struktuře ohybu oceli 347 (6R44), viz obr. 2, ovšem obsahuje mnoho transformačních dvojčat a skluzových pásů, také velikost zrna v jádru se mírně liší, pohybuje se v intervalu G4 – G6. U oceli

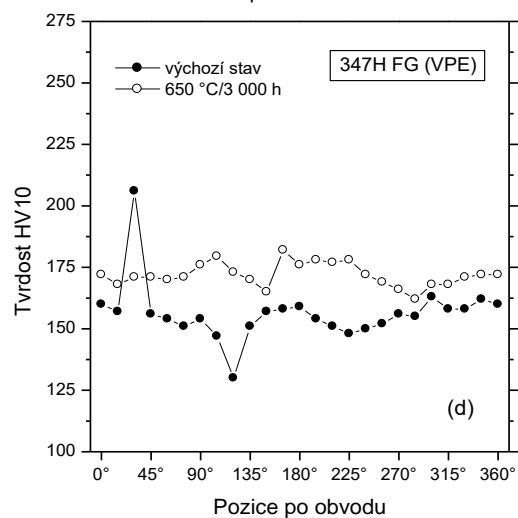
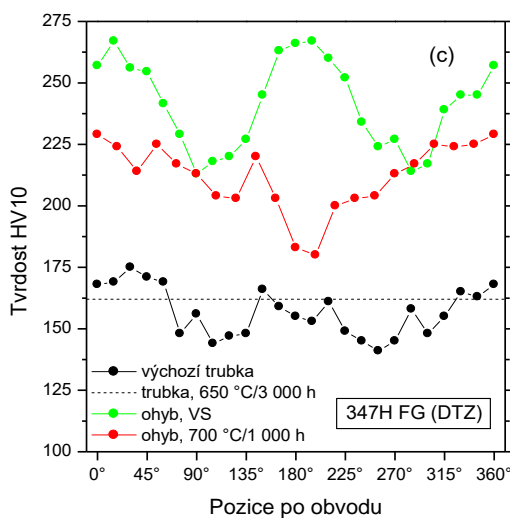
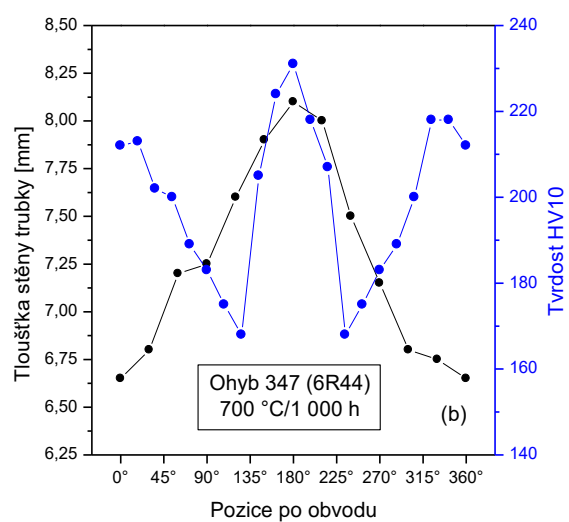
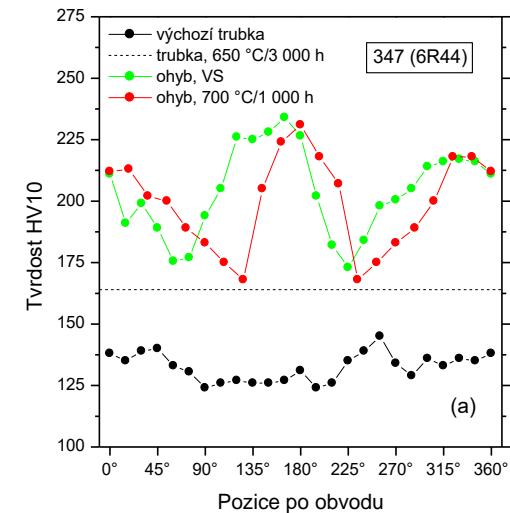
347H FG (DTZ) se ohnutí na mikrostrukturu významně neprojeví. Ani izotermická expozice na teplotě 650 °C a 700 °C nezpůsobila hrubnutí zrna, ovšem došlo k masivní precipitaci křehké fáze sigma (obr. 3) ve všech vzorcích, což mělo vliv na tvrdost, jak ukazuje obr. 4.



Obr. 2: Vnější povrch tlačené části ohybu 347 (6R44) po expozici 700 °C/1 000 h s hrubozrnným pásmem



Obr. 3: Sigma fáze ve struktuře tlačené části ohybu 347H FG (DTZ) po expozici 700 °C/1 000 h



Obr. 4: Vliv expozice na tvrdost a,b) 347 (6R44), c) 347H FG (DTZ), d) 347H FG (VPE)

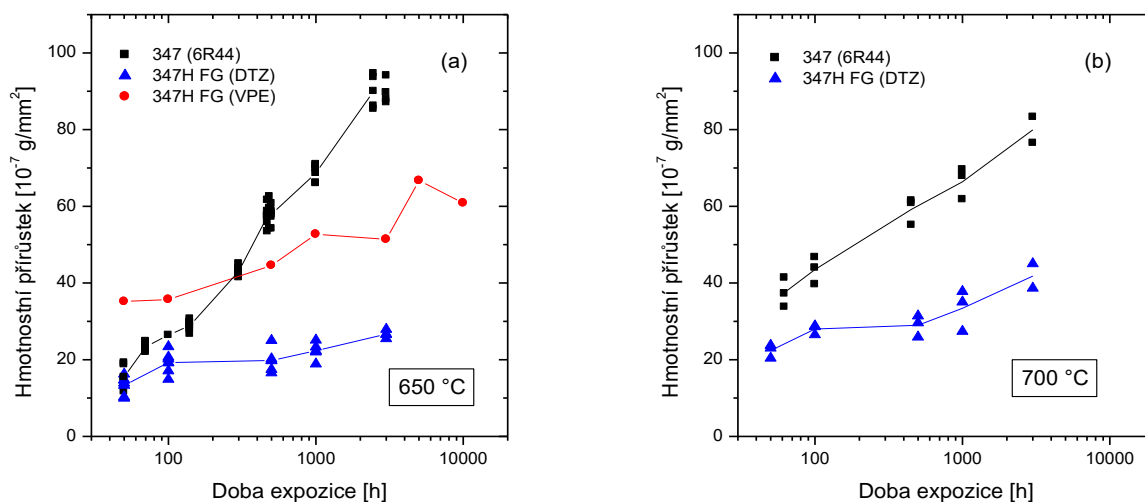
Na obr. 4 lze vidět, že především u základních trubek ocelí 347 (6R44) a 347H FG (VPE) došlo k významnému nárůstu tvrdosti vlivem precipitace sigma fáze. Ačkoliv v případě ohybu

347 (6R44) je významný nárůst tvrdosti (viz obr. 4b způsoben již původním vnesením plastické deformace, projevou deformačními dvojčaty a skluzovými pásy. Naproti tomu tvrdost oceli 347H FG (DTZ) zůstává skoro neměnná, v případě ohybu dokonce dochází k jejímu poklesu. Tyto protichůdné jevy souvisí s množstvím, a především velikostí sigma fáze. Zatímco u oceli 347 (6R44) a 347H FG (VPE) po laboratorní expozici 650 °C/3 000 h sigma fáze zaujímá do 1 % plošného podílu s velikostí do cca 0,60 μm^2 , u oceli 347H FG (DTZ) má sigma fáze velikost až 2,5 μm^2 a její plošný podíl je 1,5 %. Po laboratorní expozici 700 °C/1 000 h vzroste množství a velikost sigma fáze v obou ohybem 347H FG (DTZ) i 347 (6R44) natolik (ohyb 347H FG (DTZ) – velikost 3,5 μm^2 , plošný podíl cca 5 %; ohyb 347 (6R44) – velikost 2 μm^2 , plošný podíl cca 2 %), že u oceli 347H FG (DTZ) způsobí pokles tvrdosti a u oceli 347 (6R44) zabrání k dalšímu nárůstu.

Protože sigma fáze precipituje především na hranicích zrn, její množství (plošný podíl) tak souvisí s původní velikostí zrna. Protože to bylo nejjemnější u oceli 347H FG (DTZ), její velké množství hranic tedy umožnilo masivnější precipitaci sigma fáze. U ohybu 347 (6R44) umožnila větší precipitaci sigma fáze především přítomnost skluzových pásů a deformačních dvojčat.

Korozní chování

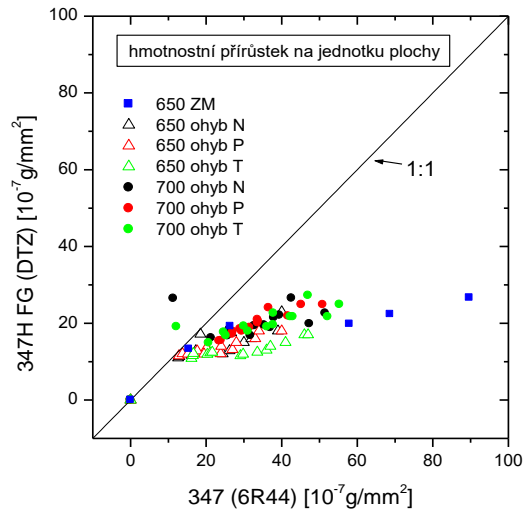
Výsledky gravimetrických zkoušek základních trubek všech tří studovaných ocelí ukazují grafy na obr. 5, jejichž logaritmická stupnice doby expozice umožňuje zachytit změny korozní rychlosti (změny nárůstu hmotnostního přírůstku na jednotku plochy 1 mm^2). V případě expozice při teplotě 650 °C je u všech studovaných ocelí patrný rychlý nárůst korozní rychlosti (hmotnostního přírůstku) v prvních několika desítkách hodin. Ten se u variant s jemnozrnnou strukturou, tj. 347H FG (VPE) a (DTZ), následně zpomalí, aby po cca 1 000 h expozice opět zvýšil korozní rychlost. Naopak ocel 347 (6R44) vykazuje zpomalení velmi krátkodobé (mezi cca 60–110 h expozice), poté je její korozní rychlost prakticky konstantní a hmotnostní přírůstek prudce lineárně roste. Naopak během expozice při teplotě 700 °C počáteční zpomalení korozní rychlosti u oceli 347 (6R44) není vůbec patrné. Zato ocel 347H FG (DTZ) se chová zcela obdobně jako v případě teploty 650 °C.



Obr. 5: Výsledky gravimetrických zkoušek pro expozici při teplotě a) 650 °C, b) 700 °C

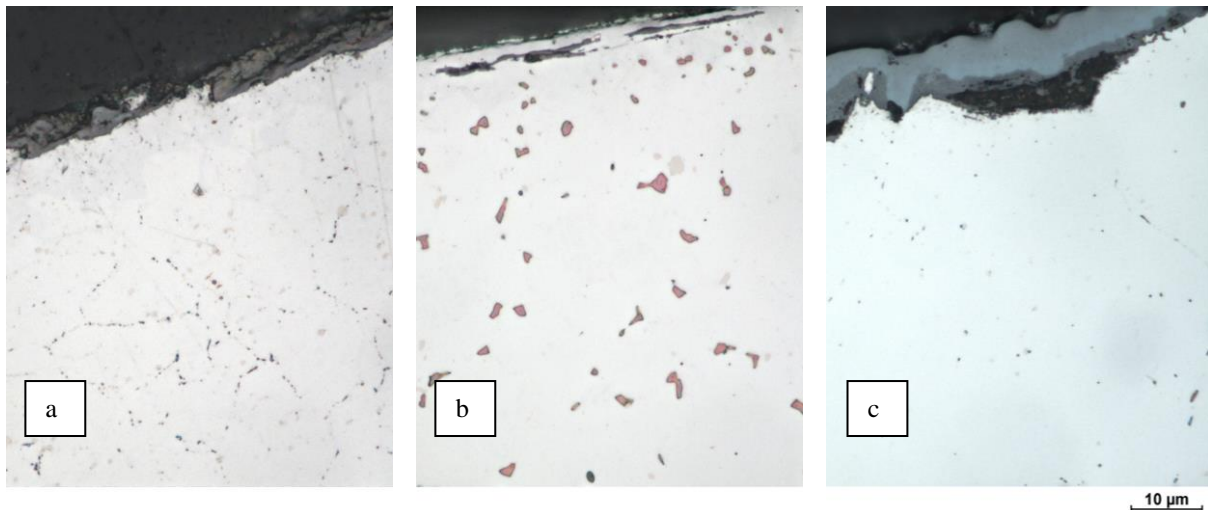
Korozní chování ohybů bylo sledováno jak při teplotě 650 °C, tak při teplotě 700 °C pro každou část ohybu zvlášť – tedy pro neutrální část (dále značeno N), taženou část (dále značeno T) a tlačnou část (dále značeno P). Protože vykreslení získaných výsledků formou grafů na obr. 5 by bylo příliš nepřehledné, jsou tyto výsledky zpracovány do porovnávacího grafu na obr. 6, kde na vodorovné ose jsou naměřené hmotnostní přírůstky na plochu 1 mm^2 pro ohyb 347 (6R44) a na svislé ose pro ohyb 347H FG (DTZ). V případě shodného chování obou mate-

riálů by všechny body grafu ležely na přímce označené 1:1. Z vykreslených dat je tedy zřejmé, že i v případě ohybů leží všechny body pod touto přímkou, tedy že ohyb 347 (6R44) koroduje rychleji, jak je tomu i v případě základních trubek. Navíc je ale také patrné, že kromě velmi nízkých hmotnostních přírůstků leží všechny body prakticky na jedné přímce nezávisle na předem vyvolané plastické deformaci, s pouze malou závislostí na teplotě expozice (body při 700 °C jsou posunuty blíže k přímce 1:1). Tuto skutečnost dokazují i dodatečně přidané body ze základních trubek (ZM) exponovaných při teplotě 650 °C (modré čtverečky).

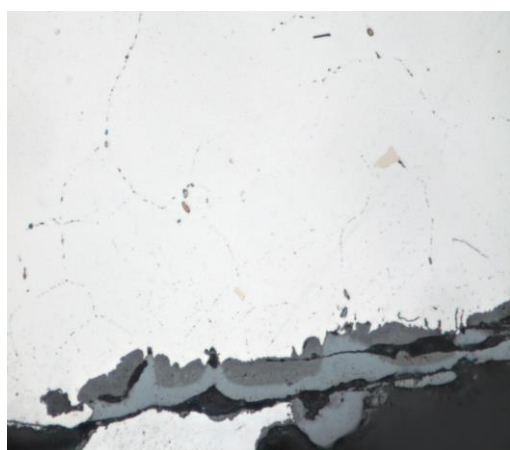


Obr. 6: Porovnání gravimetrických zkoušek ohybů

Gravimetrické hodnocení korozního chování bylo doplněno o metalografické hodnocení povrchových vrstev na metalografických výbrusech základních trubek studovaných ocelí po expozici 650 °C/3 000 h a na ohybech po expozici 700 °C/1 000 h. Ukázky vnějších povrchů základních trubek po 650 °C/3 000 h jsou uvedeny na obr. 7 a vnitřních povrchů ohybů po 700 °C/1 000 h na obr. 8 a obr. 9.



Obr. 7: Korozní napadení vnějšího povrchu základních trubek ocelí a) 347H FG (VPE), b) 347H FG (DTZ), c) 347 (6R44) po expozici 650 °C/3 000 h, vše při stejném zvětšení



R1-N 700°C/1000h Lf3

10 µm



H1-N 700°C/1000h Lf3

10 µm

Obr. 8: Korozní napadení vnitřního povrchu neutrální části ohybu 347 (6R44) po expozici 700 °C/1 000 h

Obr. 9: Korozní napadení vnitřního povrchu neutrální části ohybu 347H FG (DTZ) po expozici 700 °C/1 000 h

Z uvedených snímků na obr. 7 až obr. 9 jasně vyplývá, že hmotnostní přírůstek, zjištěný gravimetrickými zkouškami, je způsobován ve všech případech plošnou korozi, která začíná na nerovnostech povrchů a postupně prorůstá do celistvého pokrytí. Veliký rozdíl ve výchozích velikostech zrn tedy nemá prakticky žádný vliv na způsob koroze (u hrubozrnnější oceli 347 (6R44) nebyla pozorována mezikystalová koroze), pouze na precipitaci sigma fáze. Nicméně tloušťka oxidické dvojvrstvy, bohaté na železo (epitaktická část) a chróm (topotaktická část), se u jednotlivých materiálů liší, viz tab. 2. Z ní vyplývá, že korozní napadení vnitřního povrchu je buď srovnatelné s vnějším povrchem, nebo naopak o něco menší, v závislosti na původní výrobní kvalitě. Kromě oxidické dvojvrstvy lze lokálně pozorovat na površích například zcela zkorodované původní ořepy nebo tenkou vrstvičku patrně oxidu Cr_2O_3 .

Tab. 2: Průměrné celkové tloušťky oxidických vrstev sledovaných ocelí

Označení oceli	650 °C/3 000 h		700 °C/1 000 h					
	vnější	vnitřní	N - vnější	N - vnitřní	T - vnější	T - vnitřní	P - vnější	P - vnitřní
347H FG (VPE)	8 µm	6 µm						
347H FG (DTZ)	6 µm	6 µm	11 µm	8 µm	7 µm	8 µm	8 µm	9 µm
347 (6R44)	16 µm	10 µm	13 µm	14 µm	12 µm	9 µm	13 µm	12 µm

Závěr

Přestože sledované oceli se od sebe chemicky skoro neliší, jejich korozní chování je různé v důsledku rozdílné velikosti zrna u obou povrchů. Zatímco obě varianty oceli 347H FG mají průběh korozní rychlosti obdobný, jen varianta (VPE) začíná kvůli většímu počátečnímu zrně na vyšších hmotnostních přírůstcích, ocel 347 (6R44) s největším austenitickým zrnem koroduje rychleji, ale stejným mechanismem. Procesem ohnutí se tato skutečnost neovlivní.

Poděkování

Příspěvek vznikl za finanční podpory Technologické agentury ČR v rámci řešení projektu TH02020295.