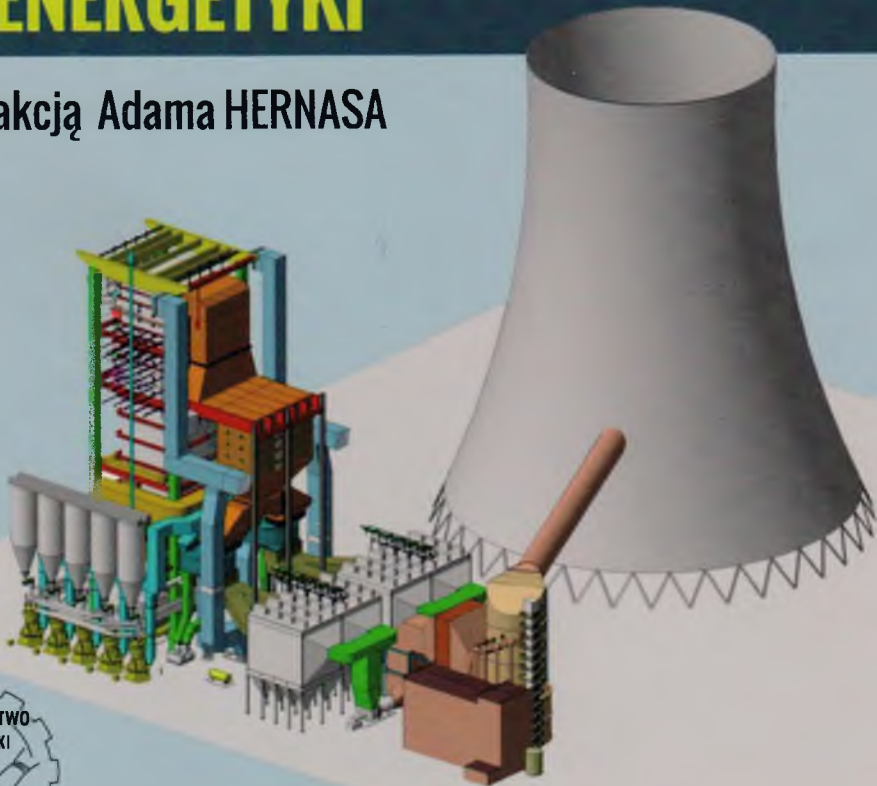




Adam HERNAS, Janusz DOBRZAŃSKI,
Jerzy PASTERNAK, Stanisław FUDALI

CHARAKTERYSTYKI NOWEJ GENERACJI MATERIAŁÓW DLA ENERGETYKI

pod redakcją Adama HERNASA



GLIWICE 2015

SPIS TREŚCI

Wprowadzenie.....	5
1. Karta materiałowa stali niskostopowej 7CrWVMoTNb9-6 (T/P 23).....	17
2. Karta materiałowa stali niskostopowej 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24).....	45
3. Karta materiałowa stali martenzytycznej X10CrMoVNb9-1 (T/P 91).....	83
4. Karta materiałowa stali martenzytycznej X10CrWMoVNb9-2 (T/P 92).....	129
5. Karta materiałowa stali martenzytycznej X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12-SHC).....	171
6. Karta materiałowa stali austenitycznej X8CrNi19-11 (T/P 347HFG).....	211
7. Karta materiałowa stali austenitycznej X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H).....	243
8. Karta materiałowa stali austenitycznej X6CrNiNbN25-20 (HR3C).....	275
9. Karta materiałowa stali austenitycznej X7NiCrWCuCoNbNB25-23-3-3-2 (Sanicro 25).....	311
10. Karta materiałowa stopu niklu 23Cr-45Ni-6W-Nb-Ti-B (HR6W).....	347
11. Karta materiałowa stopów niklu NiCr23Co12Mo (Alloy 617 i DMV 617 mod).....	387
12. Karta materiałowa stopu niklu NiCr25Co20TiAlNb (Inconel 740H).....	427

RAMOWY UKŁAD TREŚCI PRZYJĘTY W KAŻDEJ KARCIE – TYTUŁY ROZDZIAŁÓW I ICH NUMERACJA

n – numer kolejny karty

x – symbol stali/stopu

- n.1. Ogólna charakterystyka stali/stopu *x*
 - n.2. Skład chemiczny stali/stopu *x*
 - n.3. Stan dostawy oraz wymagany zakres badań rur ze stali/stopu *x*
 - n.4. Własności mechaniczne stali/stopu *x* w temperaturze pokojowej i podwyższonej
 - n.5. Struktura materiału i skład fazowy stali /stopu *x*
 - n.6. Własności fizykochemiczne stali / stopu *x*
 - n.7. Kwalifikowanie technologii spawania stali/stopu *x*
 - n.8. Wyniki badań własnych złączy spawanych ze stali /stopu *x* podlegających kwalifikowaniu technologii spawania
 - n.9. Kwalifikowanie technologii przeróbki plastycznej rur ze stali/stopu *x*
 - n.10. Podsumowanie
- Bibliografia dotycząca karty materiałowej nr *n*

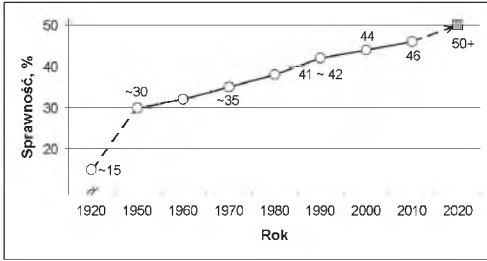
WPROWADZENIE

Rozwój krajowej energetyki jest oparty na spalaniu węgla, co jest warunkowane wieloma czynnikami, które można analizować w czterech grupach problemowych:

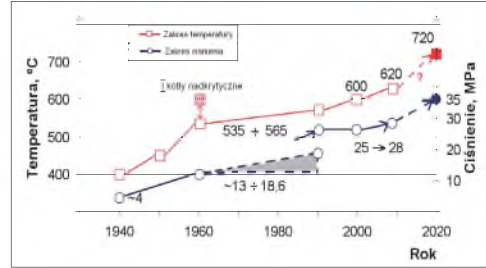
- **Prawne** (Dokumenty Rady Europy – marzec 2007: Priorytety polityczne UE w zakresie energetyki, tzw. 3 x 20%, oraz Komisji Europejskiej, marzec 2011: „Energy Roadmap 2050...”, strategia gospodarki niskoemisyjnej.
- **Poprawa wskaźników techniczno-ekonomicznych**, w tym głównie sprawności – powyżej 40% dla kotłów modernizowanych oraz powyżej 46% dla kotłów budowanych i projektowanych, a także wydajności i dyspozycyjności oraz spełniania wymogów ekologicznych. Średnia sprawność krajowego potencjału szacowana w 2015 roku jest na poziomie nieco powyżej 36%.
- **Bezpieczeństwo energetyczne kraju.**
- **Inżynieria materiałowa** – rozwój materiałów i technologii, bez których postęp w technologiach energetycznych jest niemożliwy.

Powyższe uwarunkowania i częściowo zdekapitalizowany stan krajowej energetyki kształtują sposoby osiągnięcia celów techniczno-ekonomicznych oraz dotrzymania coraz bardziej zaostrzonych wymagań Unii Europejskiej dotyczących dopuszczalnych limitów szkodliwych emisji. Uwarunkowania geopolityczne kraju również wymuszają kierunki rozwoju krajowej elektroenergetyki. Realne kierunki to: modernizacja istniejących bloków (szczególnie o mocy 200 MW budowanych w latach 1960-1970) oraz budowa nowoczesnych bloków na parametry nad- i ultrasupernadkrytyczne (USC i AUSC) o sprawności $\eta \geq 46\%$ i temperaturze pary pierwotnej $T \geq 600^{\circ}\text{C}$ oraz ciśnieniu $p \geq 28 \text{ MPa}$. Inne drogi rozwoju energetyki, np. opartej na źródłach odnawialnych, nie rozwiązują problemu z punktu widzenia bezpieczeństwa energetycznego, a plany budowy elektrowni atomowej przesunięto z 2020 roku na 2030 rok. W związku z tym najbardziej skuteczną drogą do poprawy sprawności oraz znacznego obniżenia szkodliwej emisji współczesnych bloków opalanych węglem jest podniesienie wartości parametrów termodynamicznych obiegu parowo-wodnego [1]. Poglądowe

zmiany parametrów technicznych eksploatowanych i prognozowanych w Europie bloków energetycznych ilustrują rys. 1 i 2.



Rys. 1. Zmiany sprawności kotłów w latach 1920-2020



Rys. 2. Zmiany temperatury i ciśnienia w kotłach w latach 1940-2020

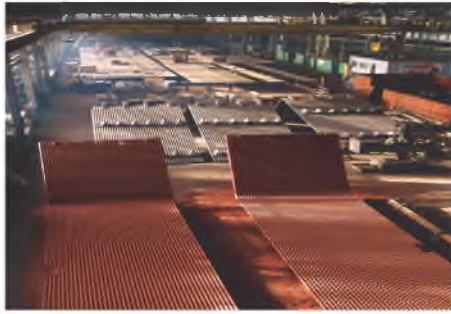
W obecnie eksploatowanych i budowanych w świecie blokach na parametry ultranadkrytyczne (USC) sprawdzonym standardem jest kocioł o parametrach pary: temperatura pary pierwotnej i wtórnej 600/620°C oraz ciśnienie pary 25 – 28 MPa, zapewniające sprawność ok. 46%.

Celem przyjętym przez Unię Europejską, a także kraje Ameryki i Azji jest osiągnięcie symbolicznej granicy sprawności 50+, co można osiągnąć przez udoskonalenie parametrów termodynamicznych obiegu parowo-wodnego z polepszeniem wewnętrznej sprawności turbiny, dysponując nowymi materiałami spełniającymi wysokie wymagania właściwości użytkowych. Blok energetyczny składa się z trzech zasadniczych modułów: kotła, turbo-generatora oraz urządzeń pomocniczych, w których krytycznymi elementami są te, które pracują w warunkach pełzania, czyli powyżej temperatury granicznej T_g (rys. 4). Materiały pracujące w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia powyżej T_g są określane jako żarowytrzymałe. W skład układu części ciśnieniowej kotłów wchodzi trzy główne grupy elementów konstrukcyjnych (tab. 1, rys. 3).

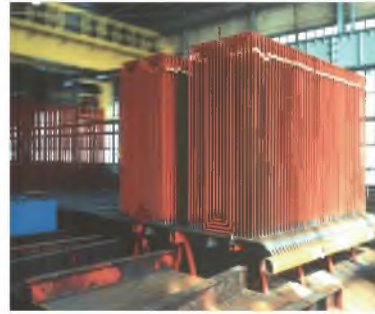
Tabela 1

Temperatura pracy elementów części ciśnieniowej nowoczesnego kotła

Grupy elementów konstrukcyjnych	Temperatura pracy w kotłach nadkrytycznych, [°C]
Ściany szczelne komory paleniskowej	550
Ogrzewane od strony spalin – węzownice przegrzewaczy pary pierwotnej i wtórnej	600-760
Nieogrzewane spalinami – grubościennie rurociągi pary oraz komory	620-650



a) Panele ścian szczelnych



b) Wężownice przegrzewaczy pary



c) Komora przegrzewacza pary [Alstom]



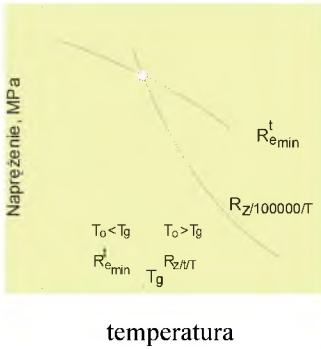
d) Rury grubościennie na rurociągi pary

Rys. 3. Przykłady podstawowych elementów składowych części ciśnieniowej kotła

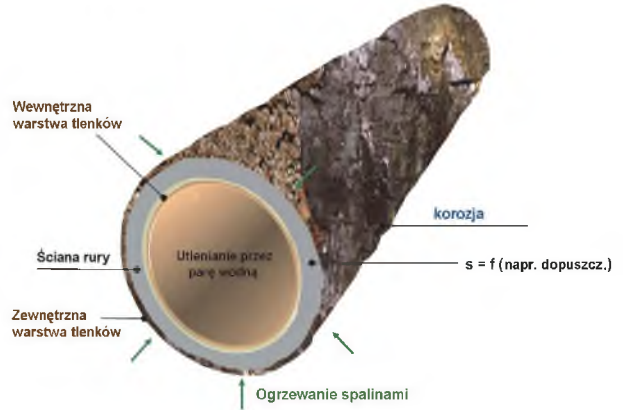
Każdej z grup elementów konstrukcyjnych części ciśnieniowej kotła można przyporządkować grupę materiałów spełniających określone wymagania. Rozwój technologii energetycznych kotłów na nadkrytyczne parametry pary pociąga za sobą konieczność stosowania nowoczesnych materiałów na część ciśnieniową kotła. Są nimi:

- stale o osnowie ferrytycznej – niskostopowe o strukturze bainityczno-ferrytycznej i bainityczno-martenzytycznej oraz stale wysokostopowe o strukturze martenzytycznej,
- stale o osnowie austenitycznej Cr-Ni,
- stopy niklu.

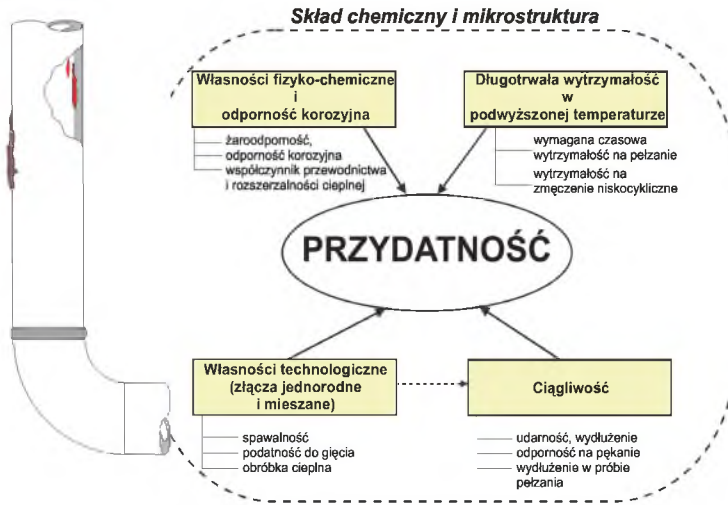
Przydatność i dobór materiałów na elementy rurowe pracujące w warunkach pełzania, tj. powyżej temperatury granicznej T_g (rys. 4), do których zalicza się głównie wężownice przegrzewaczy pary, komory i rurociągi pary (rys. 5), wyznaczają cztery podstawowe grupy cech i właściwości przedstawione na rys. 6.



Rys. 4. Sposób wyznaczania temperatury granicznej T_g



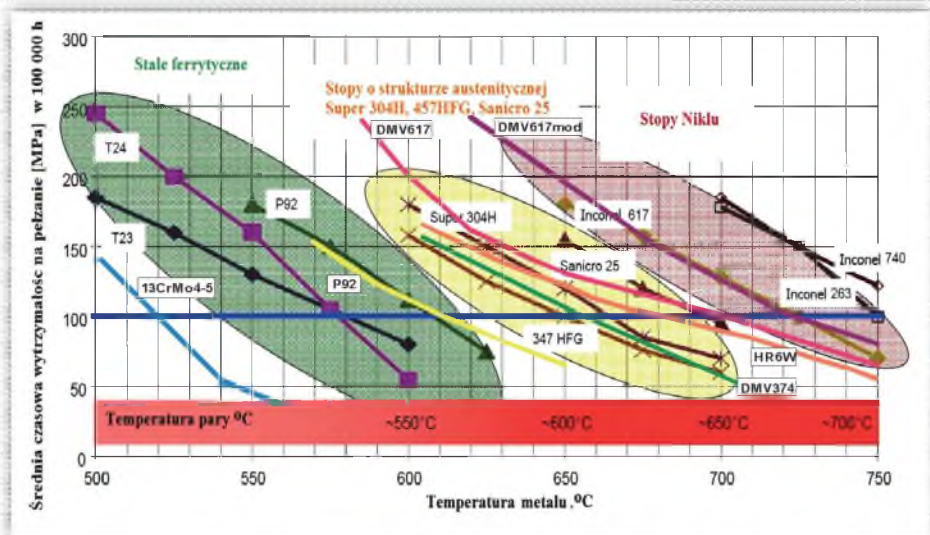
Rys. 5. Warunki pracy rury przegrzewacza pary [Alstom]



Rys. 6. Grupy cech i właściwości materiałów wyznaczających ich przydatność do określonych zastosowań

W przedmiotowej monografii scharakteryzowano, w postaci odrębnych kart materiałowych, zagadnienia wchodzące w zakres powyższych grup cech i właściwości stali oraz stopów nowej generacji, koncentrując się głównie na materiałach przeznaczonych na węzownice przegrzewaczy pary, które pracują w warunkach ogrzewania rur spalinami od zewnątrz i utleniania w parze wodnej od wewnątrz (rys. 5).

Podstawowym wymogiem stawianym materiałom do pracy w podwyższonej temperaturze jest odpowiednia ich żarowytrzymałość mechaniczna określana przez wytrzymałość na pełzanie, a ściślej mówiąc – przez czasową wytrzymałość na pełzanie $R_{Z/N/T}$, i w mniejszym stopniu przez wytrzymałość na ciepłno-mechaniczne zmęczenie małą liczbą cykli istotną w elementach grubościennych. Temperaturowo-naprężeniowe zakresy zastosowania w budowie kotłów energetycznych trzech grup materiałów żarowytrzymałych, tj. stali na osnowie ferrytycznej (niskostopowych oraz wysokostopowych), austenitycznych Cr-Ni z dodatkami stopowymi oraz stopów niklu, ilustruje rys. 7.



Rys. 7. Zakresy zastosowania nowoczesnych materiałów wyznaczone przez czasową wytrzymałość na pełzanie odniesioną do warunków temperaturowych pracy

Podstawowe dane czasowej wytrzymałości na pełzanie materiałów handlowych będące podstawą obliczeń naprężeń dopuszczalnych zawierają odpowiednie normy lub dane producenta rur (specyfikacje *Data Sheet*). Wiedza w tym zakresie powinna być wzbogacana o weryfikujące wyniki własnych badań pełzania, dotyczących szczególnie złączy spawanych.

Weryfikacja i dobór materiału oraz wykonanie części ciśnieniowej kotłów i głównych rurociągów pary muszą spełniać wymagania Dyrektywy Ciśnieniowej 97/23 WE. Etapy postępowania w tym obszarze obejmują analizę materiałów z punktu widzenia maksymalnej dopuszczalnej temperatury ścianki elementu z rekomendowanych materiałów (tab. 2), przeprowadzenie obliczeń wytrzymałościowych (głównie grubości ścianki) dla temperatury oblicze-

niowej i ciśnienia obliczeniowego zgodnie z obowiązującą normą PN-EN 12952, analizę odporności materiału na korozję wysokotemperaturową oraz utlenianie w parze wodnej.

Tabela 2

Dopuszczalna temperatura ścianki rury dla stosowanych materiałów kotłowych – konwencjonalnych stali (1-3) oraz nowej generacji stali (4-12) i stopów niklu 13 i 14

Lp.	Material	Dopuszczalna temp. ścianki materiału, [°C]
1	16Mo3	500
2	13CrMo4-5	520
3	10CrMo9-10	520
4	7CrMoVTiB10-10 (T/P24)	570
5	7CrWVMoNb9-6 (T/P23)	580
6	X10CrMoVNb9-1 (T/P91)	590
7	X10CrWMoVNb9-2 (T/P92)	610
8	X12CrMoWMoVNb12-2-2 (VM12-SHC)	590
9	X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H) _{sp/sb}	660
10	X6CrNiNbN25-20 (HR3C)	660
11	(HR6W)	670
12	Sanicro 25	695
13	NiCr23Co12Mo (Alloy 617 i DMV 617mod)	700-720
14	Alloy 740H	780

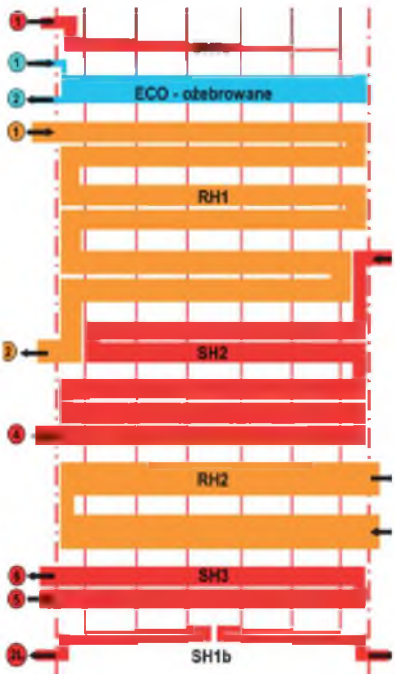
Wymienione standardowe stale niskostopowe (tab. 2, poz. 1-3) są stosowane na część kotłową ECO, natomiast po wycofaniu na ściany szczelne stali typu T24 (i T23) z krajowych projektów kotłów nadkrytycznych powrócono do stali 13CrMo4-5.

Istotnym zagadnieniem związanym z bezpieczeństwem i niezawodnością eksploatacji kotła jest również analiza technologiczności wykonania elementów konstrukcyjnych z punktu widzenia spawania i gięcia.

Inne właściwości mechaniczne materiałów są traktowane jako doraźne wymagania kryterialne (nieuwzględniane bezpośrednio w obliczeniach wytrzymałościowych). Dotyczy to np. maksymalnych dopuszczalnych wartości twardości złączy spawanych ze stali o osnowie

ferrytycznej (max. 350 HV10) lub minimalnych wartości udarności, lub pracy łamania KV (min. 27 J/cm²) i wytrzymałości na rozciąganie Rm w temperaturze pokojowej, które stanowią główne kryteria odbiorowe materiału podstawowego oraz złączy spawanych. Dotyczy to również badań wpływu długotrwałego wyżarzania (symulującego w dużym stopniu parametry pracy) na stabilność mikrostruktury i właściwości wytrzymałościowe oraz ciągliwe (udarność), które są względną miarą podatności do pęknięcia.

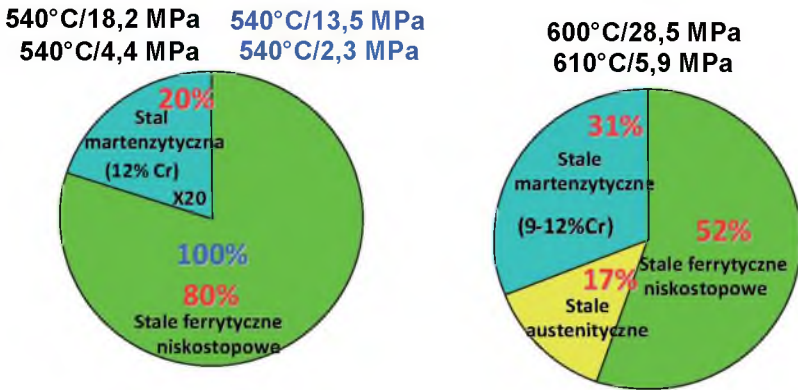
Właściwości te są podstawą doboru materiałów na elementy konstrukcyjne kotłów pracujące w określonych warunkach temperaturowo-naprężeniowych i agresywnego środowiska. Przykładem w tym zakresie odnoszącym się do kotła na nadkrytyczne parametry pary jest zestawienie przedstawione na rys. 8.



	Orurowanie przegrzewaczy	Rozdzielacze, komory
SH 1 a	7CrMoVTiB10-10	X10CrMoVNb9-1
ECO	16Mo3 13CrMo4-5	15NiCuMoNb5-6-4
RH 1	16Mo3 13CrMo4-5 10CrMo9-10 VM12-SHC	16Mo3 X10CrMoVNb9-1
SH 2	Super 304H	X10CrMoVNb9-1 X10CrWMoVNb9-2
RH 2	Super 304H HR3C	X10CrMoVNb9-1 X10CrWMoVNb9-2
SH 3	Super 304H Super 304H sp/sb	X10CrMoVNb9-1 X10CrWMoVNb9-2
SH 1 b	VM12-SHC	X10CrMoVNb9-1

Rys. 8. Materiały stosowane na część ciśnieniową kotła na temperaturę pary ok. 600/610°C

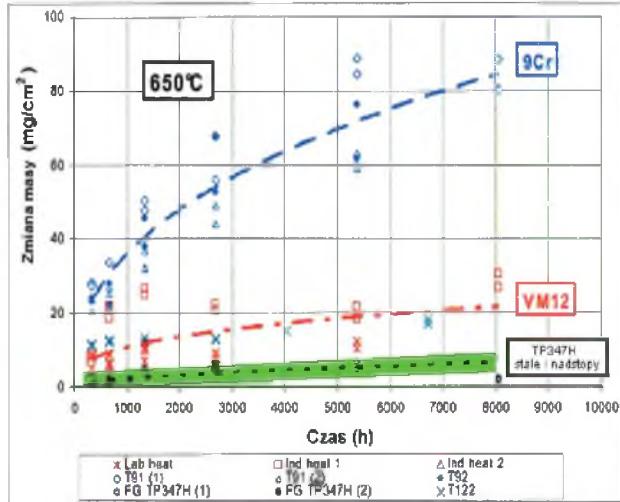
Masa rurowych elementów konstrukcyjnych w części ciśnieniowej kotła przykładowo dla kotła nadkrytycznego o mocy 900 MW na parametry pary 600/610°C wynosi ok. 5300 ton. Udział masowy elementów konstrukcyjnych z poszczególnych grup materiałów w standardowym kotle oraz na nadkrytyczne parametry pary (USC) ilustruje rys. 9.



Rys. 9. Średni udział masowy elementów ze stali o osnowie ferrytycznej i austenitycznej w kotle na parametry konwencjonalne oraz nadkrytyczne

W projektach kotłów na parametry AUSC, na parametry pary powyżej 650/670°C, udział elementów ze stali ferrytycznych jest mniejszy i wynosi dla stali niskostopowych ok. 35%, martenzytycznych ok. 45%, austenitycznych ok. 15% na rzecz stopów niklu o udziale ok. 5% [2].

Grupa własności fizykochemicznych odnosi się głównie do współczynnika rozszerzalności liniowej oraz przewodnictwa cieplnego w podwyższonej temperaturze, które są ważne z punktu widzenia zagadnień termodynamicznych kotła i spawania, szczególnie w układzie materiałów różnoimiennych. Własności chemiczne są rozumiane jako odporność na korozję wysokotemperaturową związaną z oddziaływaniem spalin oraz odporność na utlenianie w parze wodnej, co łącznie występuje w przypadku węzownic przegrzewaczy pary (rys. 5). Odporność korozyjna zależy w głównej mierze od stężenia chromu w stalach i stopach (rys. 10) i tworzenia się ochronnej warstwy tlenku chromu Cr_2O_3 , a także od rodzaju sieci (A1, A2), mikrostruktury (np. wielkości ziarna i powierzchniowego zdefektowania) oraz warunków eksploatacji (np. cykliczność zmian temperatury).



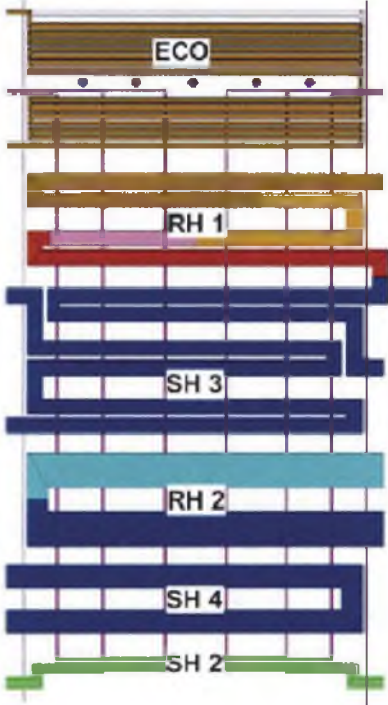
Rys. 10. Odporność korozyjna stali martenzytycznych (9-12)%Cr oraz stali austenitycznej T/P347H w parze wodnej o temperaturze 650 °C [V & M, Powergen 2008]

Realizacja projektu strategicznego PBS-1 w latach 2010-2015 zaowocowała projektami RAFAKO SA dwóch referencyjnych kotłów na parametry ultrasupernadkrytyczne (AUSC) o temperaturze pary pierwotnej i wtórnej 653/674°C oraz ciśnieniu 30,3/6,2 MPa o sprawności netto 47,4%. Poprawa sytuacji materiałowo-asortymentowej na rynku pozwoliła na opracowanie kotła referencyjnego o wyższych parametrach [2]:

- temperatura pary pierwotnej 673°C i ciśnienie 30,3 MPa ($T_{obl}=723^{\circ}\text{C}$).
- temperatura pary wtórnej 692°C i ciśnienie 6,2 MPa ($T_{obl}=727^{\circ}\text{C}$).
- sprawność netto 48,87% (brutto 52,55%).

Dobre materiały na część ciśnieniową kotła zestawiono na rys. 11 [2].

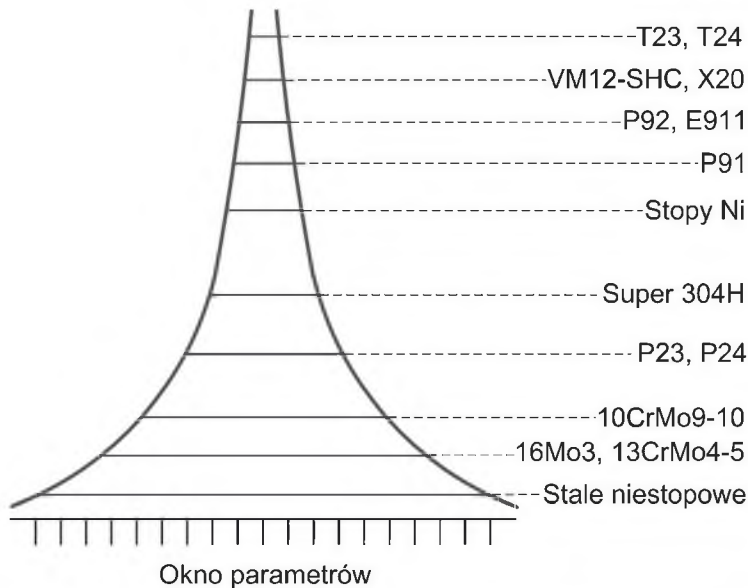
Zestaw dobranych materiałów obejmuje stale nisko- i wysokostopowe o osnowie ferrytycznej i austenitycznej oraz stopy niklu będące przedmiotem opracowanej monografii. Projekt badawczy ma przygotować polską energetykę do wprowadzenia bloków AUSC na wysokie parametry pary 35 MPa/700/720°C, co wraz z optymalizacją poszczególnych węzłów technologicznych bloku energetycznego pozwoli na uzyskanie sprawności netto > 50%. Stwarza to szanse spełnienia zaostrożonych wymagań Unii Europejskiej w zakresie dopuszczalnych limitów szkodliwej emisji.



Powierzchnia	Wężownice przegrzewaczy	Rozdzielacze, komory
ECO	13CrMo4-5	15NiCuMoNb5-6-4
RH1	T91 Super 304H, HR3C ? HR6W	13CrMo4-5, P91 Alloy 617
SH3	HR3C ?, Sanicro 25, Alloy 617mod	HR6W Alloy 617
RH2	HR6W (Super 304H) Alloy 617	Alloy 617 Alloy 617mod
SH4	Inconel 740H DMV617mod	HR6W Alloy 617 mod
SH2	Sanicro 25, DMV 617mod	P92 HR6W
Rurociągi do turbiny	-	HR6W Φ 280 _w x 90mm (Alloy 617)

Rys. 11. Koncepcja materiałowa referencyjnego kotła o temperaturze pary pierwotnej 673°C. Stal HR3C w świetle ostatnich wyników badań nie jest rekomendowana przez RAFAKO do długotrwałego zastosowania w kotłach nadkrytycznych

Wdrożenie nowych materiałów wymaga zdobycia odpowiedniej wiedzy i opanowania technologii wykonania elementów konstrukcyjnych, szczególnie z uwzględnieniem technologii spawania i gięcia, co zwykle jest poprzedzone gruntownymi badaniami w warunkach laboratoryjnych oraz przemysłowych. Wiąże się to z faktem, że trwałość odniesiona do materiału (określona w warunkach laboratoryjnych) nie jest tożsama z trwałością elementu konstrukcyjnego wykonanego z tego materiału. Spawanie, szczególnie materiałów o złożonym składzie chemicznym i złożonej mikrostrukturze, jest skomplikowanym procesem techniczno-technologicznym wymagającym odpowiedniej wiedzy i doświadczenia oraz dyscypliny technologicznej dotyczącej dotrzymywania określonych parametrów i warunków spawania, co poglądowo ujmuje rys. 12.



A. czynniki dotyczące materiału

- skład chemiczny
- proces technologiczny
- obróbka cieplna
- struktura i własności mechaniczne i fizyczne
- cechy geometryczne i stan powierzchni

B. czynniki wpływające na jakość złącza

- geometria złącza
- podgrzewanie wstępne
- parametry i warunki spawania
- sposób wykonywania i nakładania ściągów
- temperatura międzyścięgowa
- szybkość spawania
- obróbka cieplna po spawaniu

Rys. 12. Schematyczny zakres tolerancji parametrów spawania stali i stopów [V&M Heuser H.] oraz grupy czynników wpływających na spawalność i jakość złączy

Każdy wytwórca ciśnieniowego elementu konstrukcyjnego jest zobowiązany do udokumentowania kwalifikowania technologii wg przepisów AD 2000-Merkblatt HP 2/1, przy zastosowaniu wybranych materiałów dodatkowych oraz technologii wykonania połączeń spawanych. Kwalifikowanie technologii spawania i przeróbki plastycznej elementów rurowych kotła jest jednym z wymogów Dyrektywy Ciśnieniowej 97/23/WE PED, które – uzupełnione o pomiary oraz badania – pozwala spełnić wysokie standardy jakościowe. Opracowane charakterystyki materiałów zawarte w monografii ujmują szczegółowy opis procesu kwalifikowania zgodny z wymaganiami obowiązującej normy PN-EN ISO 15614-1.

Przedstawione we wprowadzeniu zagadnienia i uwarunkowania ważności tej problematyki nadają tej monografii odpowiednią do potrzeb wysoką rangę tej problematyki. Zakres tematyczny monografii obejmuje 12 gatunków materiałów nowej generacji dla energetyki,

opracowanych w formie kart materiałowych. Układ treści jest taki sam we wszystkich kartach, w których przedstawiono informacje charakteryzujące materiał i rury z nich wykonane. Materiałem źródłowym były przedmiotowe normy, specyfikacje firmowe i karty materiałowe oraz wyniki badań własnych Autorów monografii. Scharakteryzowane w powyższym wprowadzeniu zagadnienia leżą u podstaw przyjętego układu treści przedmiotowych kart. Zawarte informacje mają charakter zarówno praktyczny, technologiczny jak i poznawczy.


Opracowane Karty Materiałowe są kierowane do szerokiego grona specjalistów zajmujących się problematyką żarowytrzymałych stali i stopów stosowanych oraz rekomendowanych do zastosowania w nowoczesnych kotłach energetycznych. Karty mają charakter informacyjny dla projektantów, konstruktorów, technologów, głównie spawalników, zajmujących się zastosowaniem nowych materiałów żarowytrzymałych w urządzeniach ciśnieniowych obiektów energetycznych. Mogą być pomocne dla kadry inżynierskiej energetyki ciepłej i zawodowej, a także dla pracowników jednostek naukowo-badawczych oraz doktorantów i studentów.

Zespół autorski przynależy w kraju do czołowej grupy specjalistów z zakresu materiałów dla energetyki, o bogatym dorobku o charakterze technologicznym i poznawczym, nakierowanym na jego praktyczną przydatność.

Adam Hernas

Bibliografia

1. Ingo P.: A technology successfully developed in developing countries, <http://www.worldbank.org/html/fpd/em/supercritical/.html>
2. Sutowicz A., Bardziński G., Zablocki W., Latacz G. i in.: Rozwiązania konstrukcyjne nowych generacji kotłów, w pracy zbiorowej pod red. T. Chmielniaka i A. Rusina pt. Maszyny i urządzenia energetyczne węglowych bloków na wysokie parametry, Wyd. Politechniki Śl., Gliwice 2015, s. 125-232.

	1. KARTA MATERIAŁOWA Stal 7CrWVMoTiNb9-6 (T/P 23) Nr stali: 1.8201	
---	---	--

1.1. Ogólna charakterystyka stali 7CrWVMoTiNb9-6

Karta materiałowa stali 7CrWVMoTiNb9-6 (T/P 23)¹⁾ (tab. 1.1) przeznaczona do wytwarzania elementów urządzeń ciśnieniowych, głównie kotłów energetycznych, została opracowana na podstawie danych zawartych w normach i warunkach technicznych:

a) dla rur

- PN-EN 10216-2:2014-02. Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 2: Rury ze stali niestopowych i stopowych z określonymi własnościami w temperaturze podwyższonej.
- The T/P 23 Book. Vallourec & Mannesmann Tubes. Edition 2006.
- ASTM: A213 i A335 oraz wymagań ASME: SA 213 i SA 335. Bezszwowe ferrytyczne i austenityczne rury kotłowe na przegrzewacze i wymienniki. ASME, Edition 2010, Add. 2011.

b) dla prętów walcowanych i odkuwek

- VdTÜV 533/3 z 09.2011. Pręty walcowane, odkuwki.
- PN-EN 10222-2:2002. Odkuwki stalowe na urządzenia ciśnieniowe.

Tabela 1.1

Standard nazewnictwa stali 7CrWVMoTiNb9-6

Oznaczenie	Kraj
7CrWVMoTiNb9-6 – PN-EN 10216-2	Polska (EU)
T 23 – ASTM A213 (ozn. T = tube)	USA
P 23 – ASTM A335 (ozn. P = pipe)	USA

Karta materiałowa ma charakter informacyjny. Jest przeznaczona dla konstruktorów, technologów oraz spawalników i użytkowników zajmujących się zastosowaniem nowych stali

¹⁾ Oznaczenia stali T/P 23 przyjęto na podstawie The T/P 23 Book. Vallourec & Mannesmann Tubes oraz standardów ASTM: A213, A335, A182 i wymagań ASME, tj. SA 213, SA 335 i SA 182.

żarowytrzymałych w urządzeniach ciśnieniowych do pracy w podwyższonej temperaturze, a także kadry naukowo-badawczej, doktorantów i studentów.

Jako obowiązujące warunki zamówienia i dostawy rur oraz odkuwek ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 należy stosować standardy wymagań wg PN-EN.

Stal 7CrWVMoTiNb9-6 jest niskostopową chromowo-wolframowo-wanadową stałą o strukturze bainityczno-martenzytycznej (lub bainityczno-ferrytycznej), z kontrolowaną zawartością boru, azotu oraz tytanu (tab. 1.2). Stal ta charakteryzuje się dobrą żarowytrzymałością oraz wystarczającą żaroodpornością w temperaturze do 550°C. W pełni może ona zastąpić stosowane dotychczas niskostopowe stale 13CrMo4.5 (T/P 12 wg ASTM) lub 10CrMo9-10 (T/P 22 wg ASTM), a w niektórych przypadkach również stal X10CrMoVNb9-1 (T/P 91 wg ASTM) zgodnie z PN-EN 10216-2.

Podstawowe zastosowanie rur ze stali 7CrWVMoTiNb9-6

Rury bez szwu ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 są przeznaczone na elementy urządzeń ciśnieniowych do długotrwałej pracy w podwyższonej temperaturze wg wymagań rozdziału 4, załącznik I Dyrektywy nr 97/23/WE. Na podstawie analizy składu chemicznego oraz uzyskanych wartości czasowej wytrzymałości na pełzanie i granicy pełzania zaleca się stosowanie stali 7CrWVMoTiNb9-6 do długotrwałej eksploatacji w temperaturze do max. 550°C.

W projektach nowych kotłów o parametrach nadkrytycznych rury ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 mogą być stosowane głównie na:

- elementy ścian membranowych kotłów,
- rury wężownic przegrzewaczy pary.

W przypadku kotłów konwencjonalnych rury mogą być wykorzystywane na wężownice przegrzewaczy pary w miejsce stali 10CrMo9-10 lub X20CrMoV11-1. Rury z tej stali wykazują dobrą podatność na gięcie na gorąco i na zimno.

1.2. Skład chemiczny stali

Analiza wytopowa oraz kontrolna wyrobu

Analiza wytopowa podawana przez producenta w atście rur ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 powinna być zgodna z wymaganiami zawartymi w tabeli 1.2.

Tabela 1.2

Analiza wytopowa stali 7CrWVMoTiNb9-6

Udział masowy pierwiastków, %												
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al _{całk.}	Nb	V	B	W	N
0,04 ÷ 0,10	≤ 0,50	0,10 ÷ 0,60	≤ 0,030	≤ 0,010	1,90 ÷ 2,60	0,05 ÷ 0,30	≤ 0,030	0,02 ÷ 0,08	0,20 ÷ 0,30	0,0005 ÷ 0,006	1,45 ÷ 1,75	≤ 0,030

Natomiast analiza kontrolna rur ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 wykonana przez producenta powinna być zgodna z wymaganiami zawartymi w tabeli 1.3.

Tabela 1.3

Dopuszczalne odchyłki wartości granicznych stężenia pierwiastków w wyrobach ze stali 7CrWVMoTiNb9-6

Udział masowy pierwiastków, %												
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	Nb	V	B	W	N
+/- 0,02	+/- 0,05	+/- 0,05	+	+	+/- 0,10	+/- 0,03	+/- 0,005	+/- 0,005	+/- 0,03	+/- 0,001	+/- 0,10	+/- 0,01

1.3. Stan dostawy oraz wymagany zakres badań rur

Rury winny być zamawiane wg norm:

- PN-EN 10216-2 – Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 2: Rury ze stali niestopowych i stopowych z określonymi własnościami w temperaturze podwyższonej.
- PN-EN 10204 – Wyroby stalowe. Rodzaje dokumentów kontroli.

Rury są wytwarzane jako rury bez szwu w odpowiednim stanie obróbki cieplnej. Stal powinna być całkowicie uspokojona. Metodę wytwarzania stali pozostawia się do wyboru wytwórcy. Rury mogą być wykonywane na gorąco albo na zimno, w zależności od wyboru wytwórcy, przy czym określenia „wykonywane na gorąco” i „wykonywane na zimno” odnoszą się do stanu rur przed ich obróbką cieplną. Jeśli w zamówieniu podano „opcja 1” – rury powinny być wykonane na zimno przed obróbką cieplną.

Rodzaj obróbki cieplnej, zakres temperatury oraz rodzaj czynnika chłodzącego poszczególnych jej zabiegów dla zapewnienia wymaganych warunków dostawy zestawiono w tabeli 1.4.

Tabela 1.4

Warunki obróbki cieplnej rur stalowych bez szwu ze stali 7CrWVMoTiNb9-6

Stan obróbki cieplnej	Temperatura austenityzacji, °C	Ośrodek chłodzący	Temperatura odpuszczania, °C	Ośrodek chłodzący
NT normalizowanie + odpuszczanie	od 1040 do 1080	powietrze	od 730 do 780	powietrze

W przypadku grubości ścianki rury powyżej 16 mm lub stosunku $T/D > 0,15$ (gdzie: D – nominalna średnica zewnętrzna, mm; T – nominalna grubość ścianki rury, mm) może być wymagane zastosowanie hartowania i odpuszczania w celu zapewnienia właściwej struktury i własności. Decyzja pozostaje w gestii wytwórcy, ale powinna być określona przez klienta w czasie zapytania lub zamawiania. Rury tak obrobione cieplnie powinny mieć w oznaczeniu symbol „QT”.

1.3.1. Wymagany zakres badań rur w stanie dostawy

Rury ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 powinny być zamawiane wg wymagań zawartych w PN-EN 10216-2. Jeśli w zamówieniu nie określono inaczej, rury ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 są dostarczane wg PN-EN 10216-2. Powinny one podlegać zakresowi poniżej podanych badań.

Analiza chemiczna wyrobu

Analiza chemiczna wyrobu powinna być wykonana tylko po uzgodnieniu jej przy zamówieniu rur. Pobór i przygotowanie próbek do badań należy wykonać wg PN-EN ISO 14284.

Sprawdzenie wymiarów oraz jakości powierzchni rur

Rury powinny być wolne od wad na ich powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej, które to wady mogą być wykryte podczas badań wizualnych.

Identyfikacja materiału

Każda rura ze stali stopowej powinna podlegać sprawdzeniu przy użyciu właściwej metody (np. za pomocą analizy spektralnej) w celu zapewnienia, że dostarczane rury są z właściwego gatunku stali.

Badanie szczelności w próbie wodnej

Rury powinny być poddane badaniom szczelności w próbie wodnej lub badaniom elektromagnetycznym wg wymagań PN-EN 10246-1 – zgodnie z kryteriami zawartymi w PN-EN 10216-2, rozdział 11.8. Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, wybór metody badań jest w gestii wytwórcy.

Próba wodna powinna być przeprowadzona pod ciśnieniem badania 70 barów lub pod ciśnieniem badania P obliczonym za pomocą wzoru (1.1), przy czym obowiązuje mniejsza z tych wartości.

$$P = 20 \cdot (S \cdot T) / D \quad (1.1)$$

gdzie:

P – ciśnienie badania, bary,

S – naprężenie odpowiadające 70% podanej minimalnej granicy plastyczności (tab. 1.5), MPa,

D – nominalna średnica zewnętrzna, mm,

T – nominalna grubość ścianki rury, mm.

Ocena prostości rur oraz przygotowania końców

Odchyłka prostości dla każdej długości rury L nie powinna przekraczać $0,0015L$, a w odniesieniu do prostości na każdym 1 m długości nie powinna przekraczać 3 mm.

Rury ze ścianką o grubości powyżej 3 mm powinny być dostarczone z prostopadle obciętymi końcami i wolne od nadmiernych zadziorów.

Badania nieniszczące

Rury 2. kategorii badań zgodnie z PN-EN ISO 10893-10 powinny być poddane badaniom nieniszczącym w celu wykrycia nieciągłości wzdłużnych, dla poziomu akceptacji U2, podkategoria C lub dla poziomu akceptacji F2 wg PN-EN ISO 10893-3. Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, wybór metody badań jest w gestii wytwórcy.

Dla wymagań AD 2000-Merkblatt W12, określonych w zamówieniu, dla przewidywanego zakresu badań rur należy dodatkowo wykonać badania na obecność poprzecznych nieciągłości wg PN-EN ISO 10893-10, dla poziomu akceptacji U2 i podkategorii C.

Ponadto dla wymagań określonych w zamówieniu rury powinny być poddane badaniom ultradźwiękowym w celu wykrycia rozwarstwień, zgodnie z PN-EN ISO 10893-8 dla poziomu akceptacji U2.

Próba rozciągania w temperaturze pokojowej

Próba rozciągania w temperaturze pokojowej powinna być wykonana zgodnie z PN-EN ISO 6892-1 w celu wyznaczenia:

- wytrzymałości na rozciąganie (R_m),
- górnej granicy plastyczności (R_{eH}) lub jeśli nie występuje wyraźne zjawisko płynięcia materiału, to należy wyznaczyć umowną granicę plastyczności ($R_{p0,2}$),
- wydłużenia procentowego po zerwaniu próbki, odniesionego do początkowej długości pomiarowej próbki.

Próba rozciągania w temperaturze podwyższonej

Próba powinna być wykonana wg PN-EN ISO 6892-2 w temperaturze uzgodnionej w zamówieniu w celu określenia umownej granicy plastyczności ($R_{p0,2}^f$).

Próba splaszczania

Przekrój rury powinien być splaszczany zgodnie z PN-EN ISO 8492, wg kryteriów zawartych w normie PN-EN 10216-2, pkt 11.3.

Próba rozciągania pierścienia

Badanie należy przeprowadzić wg PN-EN ISO 8496. Odcinek rury powinien być poddany odkształceniu w kierunku obwodowym aż do zerwania. Po zerwaniu badany odcinek nie powinien wykazywać – bez użycia przyrządu powiększającego – żadnych widocznych pęknięć (z wyjątkiem miejsca zerwania).

Próba rozłaczania na trzpieniu

Badanie powinno być przeprowadzone zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 8493. Badany odcinek rury powinien być rozłaczany na stożku o kącie 60° aż do osiągnięcia

procentowego zwiększenia średnicy zewnętrznej zgodnie z kryterium zawartym w normie PN-EN ISO 10216-2.

Próba udarności

Próba udarności powinna być przeprowadzona zgodnie z PN-EN ISO 148-1 w temperaturze określonej w normie PN-EN ISO 10216-2 (tab. 1.5).

Wartość średnia pracy łamania wyznaczona z trzech próbek powinna spełniać wymagania zawarte w tabeli 1.5, zgodnie z normą PN-EN ISO 10216-2. Pojedynczy wynik może być poniżej podanej wartości średniej, jeśli nie jest mniejszy niż 70% tej wartości.

Wymagany rodzaj dokumentów kontroli poprzedzających dostawę rur

Jeśli w zamówieniu nie wyszczególniono inaczej, producent powinien wydać dokument kontroli 3.1 zgodnie z PN-EN 10204. Jeśli natomiast w zamówieniu jest wyszczególniony dokument kontroli 3.2, zamawiający powinien zawiadomić producenta o nazwie (i adresie) organizacji, która przeprowadzi i wyda dokument kontroli.

Dokument kontroli 3.1 i 3.2 powinien być zatwierdzony przez upoważnionego przedstawiciela producenta.

1.4. Własności mechaniczne stali

1.4.1. Własności rur w stanie dostawy w temperaturze pokojowej

Własności wytrzymałościowe oraz wymagane wartości udarności rur w stanie dostawy badane w temperaturze pokojowej powinny odpowiadać wymaganiom zawartym w tabeli 1.5.

Badania udarności rur ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 powinny być przeprowadzone na trzech standardowych próbkach z karbem V, przygotowanych zgodnie z PN-EN 10045-1. Jeśli grubość ścianki uniemożliwia wykonanie standardowych próbek do badań (bez wykonania spłaszczania przekroju), to mogą być przygotowane próbki do badań o szerokości poniżej 10 mm, lecz nie mniejsze niż 5 mm. Wartość pracy łamania wynosi wówczas: uzyskana wartość pracy łamania $\times 2$.

Jeśli próbki o grubości co najmniej 5 mm nie są możliwe do wykonania, rury nie są poddawane próbie udarności. Względą i orientacyjną miarą ciągliwości może być wówczas praca łamania uzyskana na próbkach o grubości 2,5 mm, nieujęta w normach.

Tabela 1.5

Zestawienie własności mechanicznych, wytrzymałościowych rur w próbie rozciągania w temperaturze pokojowej oraz wymagane wartości pracy łamania

Górna lub umowna granica plastyczności $R_e (R_{p0,2})$, MPa dla zakresów grubości ścianki T , mm				Wytrzymałość na rozciąganie R_m MPa	Wydłużenie A , %		Średnia praca łamania KV, J w temperaturze pokojowej	
$T \leq 16$	$16 < T \leq 40$	$40 < T \leq 60$	$60 < T \leq 100$		$l^{1)}$	$t^{1)}$	$l^{1)}$	t
≤ 400	≤ 400	≤ 400	⁴⁾	510÷740	≤ 20	≤ 18	$\leq 40^{2) 3)}$	$\leq 27^{2)}$

¹⁾ l = wzdłużne; t = poprzeczne, ²⁾ należy podać pracę łamania, ³⁾ próba udarności jest obowiązkowa dla grubości ścianki $T > 16$ mm, ⁴⁾ do uzgodnienia.

1.4.2. Własności mechaniczne rur w temperaturze podwyższonej

Wytrzymałość na pełzanie

Minimalne wymagane wartości umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}^t$ w podwyższonej temperaturze w zakresie od 100°C do 600°C ze stopniowaniem co 50° zestawiono w tabeli 1.6.

Tabela 1.6

Minimalne wymagane wartości umownej granicy plastyczności w podwyższonej temperaturze $R_{p0,2}^t$ dla rur o grubości ścianki do 60 mm

Grubość ścianki, mm	Minimalna wymagana umowna granica plastyczności $R_{p0,2}$, MPa w temperaturze, °C										
	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
≤ 60	397	370	363	361	359	351	345	338	330	299	266

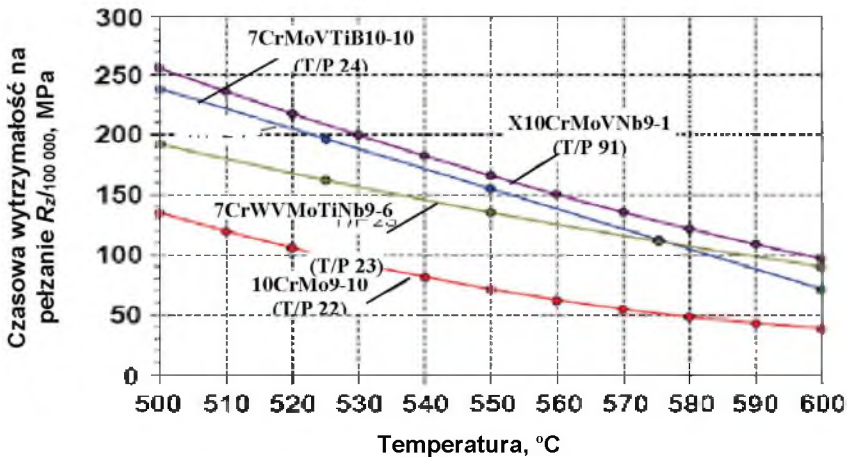
Natomiast wymagane wartości średnie czasowej wytrzymałości na pełzanie rur ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 przedstawiono w tabeli 1.7.

Porównanie wartości średnich czasowej wytrzymałości na pełzanie nowych niskostopowych stali bainitycznych 7CrWVMoTiNb9-6 (T/P 23) i 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24) w odniesieniu do współcześnie stosowanej martenzytycznej stali żarowytrzymałej X10CrMoVNb9-1 (T/P 91) i konwencjonalnej niskostopowej 10CrMo9-10 (T/P 22) przedstawiono na rys. 1.1.

Czasowa wytrzymałość na pelzanie rur ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 dla temperatury pracy do 600°C

Czasowa wytrzymałość na pelzanie	Czasowa wytrzymałość na pelzanie, MPa w temperaturze, °C								
	500	520	540	550	560	570	580	590	600
$R_{z/10\ 000}$	246	219	194	182	170	159	148	137	125
$R_{z/100\ 000}$	206*	181*	157*	145*	134*	122*	110*	97*	79*
$R_{z/200\ 000}$	brak danych								

) wartości ekstrapolowane wytrzymałości na pelzanie zawarte w tabeli dla czasu ekstrapolacji są zawsze mniejsze od czynnika stałego trzy, jeśli nie oznaczono ().



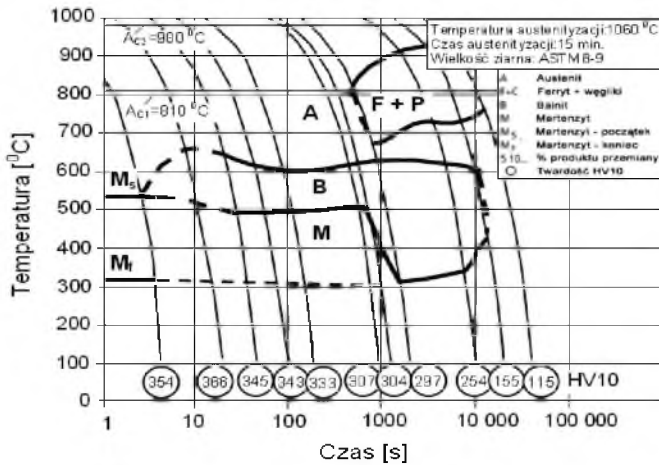
Rys. 1.1. Porównanie czasowej wytrzymałości na pelzanie nowych stali bainitycznych przewidywanych do zastosowania w projektach kotłów o parametrach nadkrytycznych ze stałą martenzytyczną X10CrMoVNb9-1(T/P 91) i konwencjonalną niskostopową 10CrMo9-10 (T/P 22) [1]

1.5. Struktura materiału i skład fazowy rur ze stali 7CrWVMoTiNb9-6

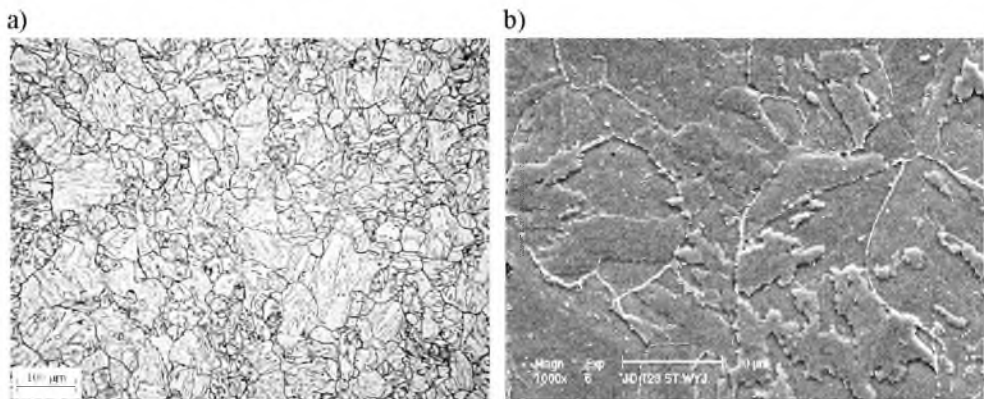
O strukturze stali głównie decydują skład chemiczny i zastosowana technologia wykonania wyrobów hutniczych. Podstawowe przemiany fazowe zachodzące w procesach technologicznych stali 7CrWVMoTiNb9-6 opisuje wykres CTP_c pokazany na rys. 1.2 [2]. Ujmuje on wpływ szybkości chłodzenia na przemiany fazowe po austenitacji. W szerokim zakresie stosowanych szybkości chłodzenia stal 7CrWVMoTiNb9-6 wykazuje strukturę będącą mieszaniną bainitu z martenzytem, a w przypadku hartowania przez zastosowanie szybkiego

chłodzenia strukturę martenzytyczną. Przy bardzo wolnym chłodzeniu w strukturze może wystąpić ferryt z perlitem i bainitem. Na wykresie CTP_c zaznaczono również wartości twardości HV10 odpowiadające określonym szybkościom chłodzenia i określonemu składowi fazowemu struktury.

Wytwarzane ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 (T/P23) elementy urządzeń ciśnieniowych po normalizowaniu lub hartowaniu poddaje się odpuszczaniu. Wówczas strukturę stali w stanie dostawy elementu stanowi odpuszczony bainit i/lub odpuszczony martenzyt (rys. 1.2), niekiedy z niewielką ilością ferrytu (rys. 1.3).



Rys. 1.2. Wykres CTP_c stali 7CrWVMoTiNb9-6 dla wymaganego składu chemicznego oraz wymaganej temperatury austenizacji i wymaganej czasu wytrzymania [2]



Rys. 1.3. Mikrostruktura bainityczna rur ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 (T 23) w stanie dostawy (po obróbce cieplnej NT) przeznaczonych na elementy ścian membranowych: a) LM, pow. 500x, b) SEM, pow. 1000x [3]

Takiej strukturze odpowiada twardość w granicach od 180 do 260 HV10. Zastosowany proces odpuszczania zmniejsza naprężenia wewnętrzne, aktywuje rozpad i zdrowienie struktury bainityczno-martensytywnej przez zmiany zachodzące w substrukturze blokowej podziarn oraz morfologii wydzielen węglików $M_{23}C_6$ (M_7C_3), gdzie $M=Fe, Cr$ lub Mo , i drobno-dyspersyjnych wydzielen cząstek fazy MX ($M=Nb$ lub V oraz $X=C, N$). Po ok. 10 000 godz. pelzania w temperaturze $550^\circ C$ w strukturze ponadto pojawiają się węgliki M_6C [4].

1.6. Własności fizykochemiczne stali 7CrWVMoTiNb9-6

1.6.1. Własności fizyczne

Własności fizyczne stali zależą w głównej mierze od składu chemicznego i temperatury badania, a w znacznie mniejszym stopniu od mikrostruktury.

Wybrane własności fizyczne (gęstość, moduł sprężystości podłużnej Younga, przewodność cieplna właściwa, współczynnik rozszerzalności liniowej oraz opór elektryczny właściwy) stali 7CrWVMoTiNb9-6 w określonej temperaturze badania powinny odpowiadać wartościom zawartym w tabeli 1.8.

Tabela 1.8

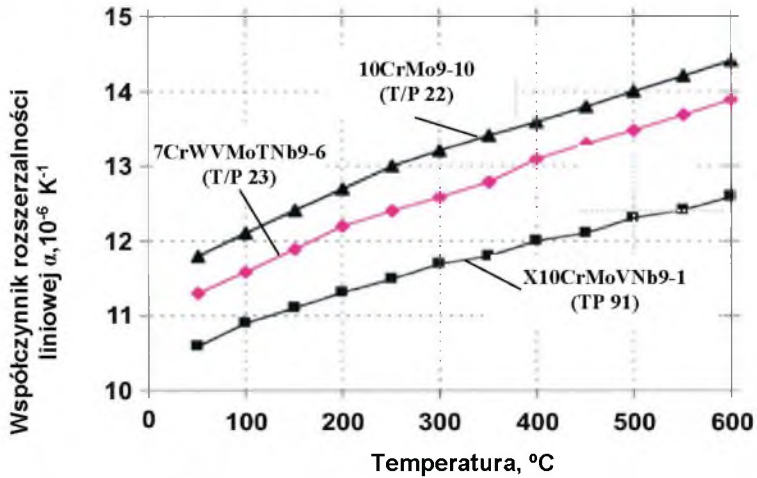
Podstawowe własności fizyczne stali 7CrWVMoTiNb9-6 w temperaturze do $650^\circ C$

Temperatura badania, $^\circ C$													
20	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
Moduł sprężystości podłużnej E , GPa (kN/mm^2)													
208	206	203	199	196	192	189	185	181	176	171	166	160	154
Współczynnik rozszerzalności liniowej α pomiędzy temperaturą 20 a... $^\circ C$, $10^{-6} K^{-1}$													
	11,3	11,6	11,9	12,2	12,4	12,6	12,8	13,1	13,3	13,5	13,7	13,9	14,0
Przewodność cieplna właściwa λ , $W/(m \cdot K)$													
33,9	34,8	35,8	36,4	36,8	36,7	36,6	36,2	35,8	35,3	34,6	33,8	33,1	32,2
Opór elektryczny właściwy ρ , Ωcm													
0,61	0,64	0,68	0,72	0,76	0,80	0,83	0,87	0,91	0,94	0,98	1,02	1,05	1,09

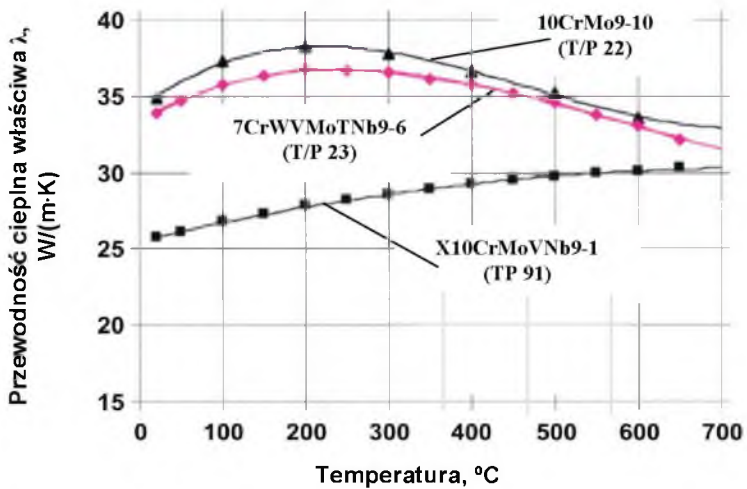
Stal 7CrWVMoTiNb9-6 ma własności ferromagnetyczne, a jej gęstość d wynosi $7.81 g/m^3$.

Porównanie zmiany podstawowych własności fizycznych w podwyższonej temperaturze stali 7CrWVMoTiNb9-6 z uzyskiwanymi dla konwencjonalnej niskostopowej stali 10CrMo9-10 (T/P 22) i martenzytycznej wysokochromowej X10CrMoVNb9-1 (T/P 91) w postaci graficznej przedstawiono na rys. 1.4.

a)



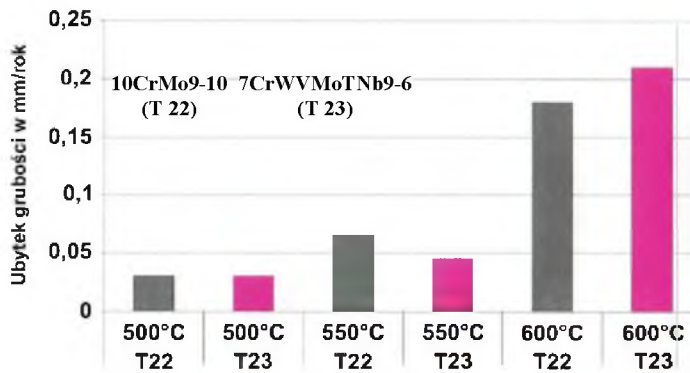
b)



Rys. 1.4. Porównanie własności fizycznych stali 7CrWVMoTiNb9-6 z własnościami fizycznymi konwencjonalnej niskostopowej stali 10CrMo9-10 (T/P 22) i wysokochromowej martenzytycznej X10CrMoVNb9-1 (T/P 91): a) współczynnik rozszerzalności liniowej α , b) przewodność cieplna właściwa λ [5]

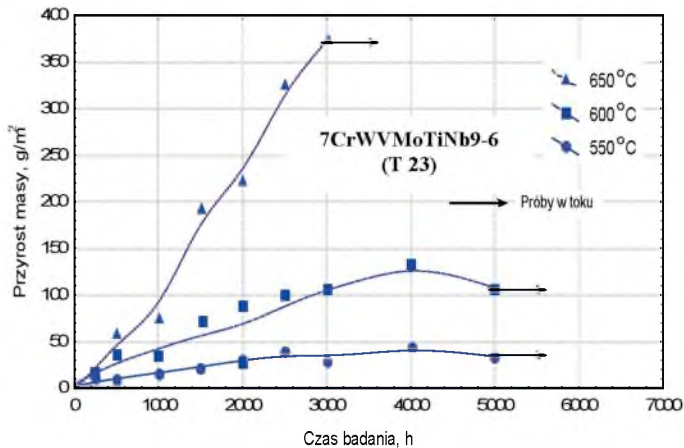
1.6.2. Wyniki badania odporności na utlenianie stali 7CrWVMoTiNb9-6

Odporność na korozję wysokotemperaturową oraz utlenianie w parze wodnej zależy w głównej mierze od stężenia chromu w stali, a w mniejszym stopniu od rodzaju występującej mikrostruktury. Wynikającą z warunków eksploatacji wymaganą żaroodporność w spalinach gazów oraz odporność na utlenianie w parze wodnej, głównie ścian membranowych, zapewnia zawartość chromu w ilości około 2,5%. Odporność na utlenianie w podwyższonej temperaturze stali 7CrWVMoTiNb9-6 (T 23) jest zbliżona do odporności innych stali niskostopowych z grupy 2,25% Cr, takich jak konwencjonalnej 10CrMo9-10 (T 22) (rys. 1.5) czy 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24).

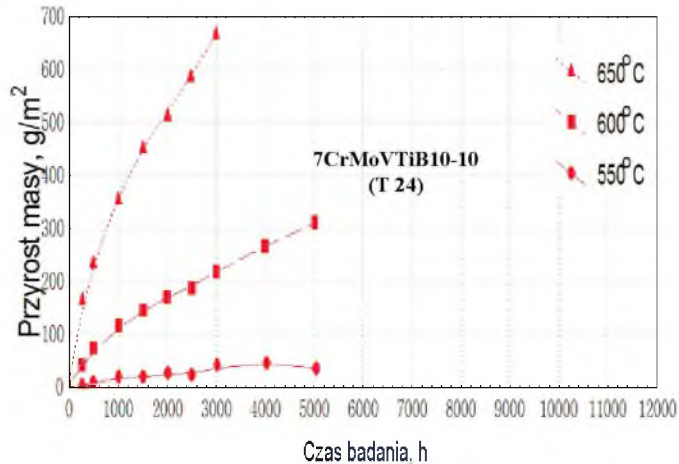


Rys. 1.5. Porównanie ubytku grubości ścianki na rok stali 10CrMo9-10 (T/P 22) i 7CrWVMoTiNb9-6 (T 23) w wyniku utleniania w parze wodnej o temperaturze 500°C, 550°C i 600°C [6]

Długotrwałe utlenianie w powietrzu stali bainitycznych 7CrWVMoTiNb9-6 (T 23) i 7CrMoVTiB10-10 (T 24) w temperaturze 550°C, 600°C i 650°C w czasie do 5000 godz. ujawnia bardzo zbliżoną odporność na zgorzelinowanie obu stali w temperaturze 550°C. Natomiast w temperaturze 600°C i 650°C odporność na zgorzelinowanie w powietrzu stali 7CrWVMoTiNb9-6 jest prawie dwukrotnie większa niż dla stali 7CrMoVTiB10-10 (rys. 1.6 i 1.7).

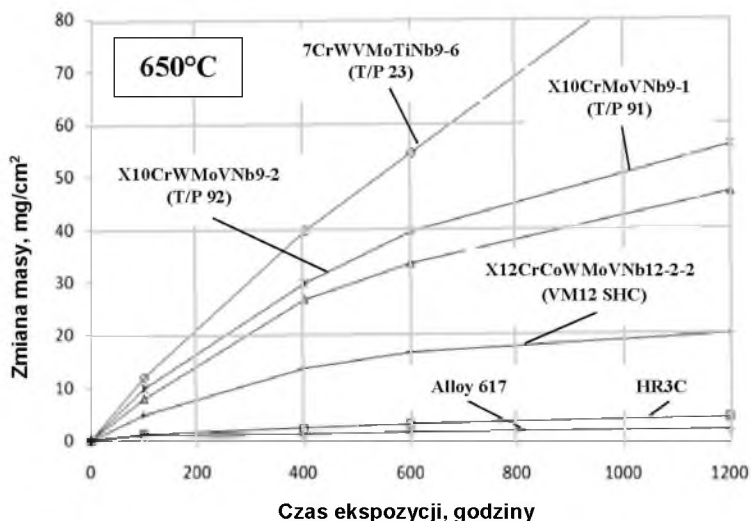


Rys. 1.6. Odporność na utlenianie w zakresie temperatury od 550°C do 650°C w powietrzu w zależności od czasu ekspozycji niskostopowej stali bainitycznej 7CrWVMoTiNb9-6 (T 23) [4]



Rys. 1.7. Odporność na utlenianie w zakresie temperatury od 550°C do 650°C w powietrzu w zależności od czasu ekspozycji niskostopowej stali bainitycznej 7CrMoVTiB10-10 (T 24) [4]

Porównanie odporności na korozję wysokotemperaturową stali 7CrWVMoTiNb9-6 (T23) z wysokochromowymi stalami nowej generacji o strukturze martenzytycznej (X10CrMoVNb9-1, X10CrWVMoVNb9-2, X12CrCoWVMoVNb12-2-2), austenitycznej stali HR3C i stopu niklu Alloy 617 przedstawiono na rysunku 1.8 [4]. Wyniki jednoznacznie pokazują charakterystyki i sekwencję odporności korozyjnej badanych materiałów w temperaturze 650°C zależnie od zawartości chromu i od struktury tych materiałów.



Rys. 1.8. Zmiana masy próbek w wyniku utleniania w temperaturze 650°C w środowisku zawierającym $N_2 + 0,2\% HCl + 0,08\% SO_2$ stali 7CrWVMoTiNb9-6 (T 23) w porównaniu z wysokochromowymi stalami o strukturze martenzytycznej, austenityczną stalą HR3C i stopem niklu Alloy 617 [7]

1.7. Kwalifikowanie technologii spawania złączy rur ze stali 7CrWVMoTiNb9-6

W ostatnich kilkunastu latach nastąpił znaczący rozwój w grupie niskostopowych stali bainitycznych dla energetyki przez wykreowanie nowych gatunków stali o wysokiej wytrzymałości na pelzanie – przy zachowaniu niezbędnych właściwości plastycznych, technologicznych charakteryzujących się wystarczającą odpornością korozyjną. Jednym z gatunków nowych stali należącej do tej grupy jest stal 7CrWVMoTiNb9-6 opracowana i wykreowana przez japońską firmę Sumitomo, głównie do zastosowania na ściany membranowe, umożliwiającą rezygnację z obróbki cieplnej po spawaniu przy ich wytwarzaniu.

Oczekiwany powyżej zdefiniowany zespół cech użytkowych starano się uzyskać przez odpowiednią modyfikację składu chemicznego stali niskostopowej o zawartości ok. 2,5% Cr. Modyfikacja polega na obniżeniu zawartości węgla w celu poprawy własności technologicznych oraz wprowadzeniu dodatków 1,5% W, V i N dla zapewnienia wzrostu wytrzymałości na pelzanie. Obniżenie zawartości węgla prowadzi do łatwiejszego spawania, a zastosowanie procesu technologicznego wytwarzania ścian membranowych komory parownika umożliwia

uzyskanie twardości strefy wpływu ciepła (SWC) oraz spoiny poniżej wartości krytycznej twardości 350 HV.

1.7.1. Dobór materiałów dodatkowych do spawania stali bainitycznej 7CrWVMoTiNb9-6

Stal 7CrWVMoTiNb9-6 jest stalą spawalną wszystkimi metodami spawania łukowego. W pierwszej kolejności zostały opracowane materiały dodatkowe do spawania złączy doczołowych cienkościennych rur przeznaczonych na elementy ścian membranowych spawanych metodą 141 (GTAW). Ze względu na małą grubość ścianki rur oraz opracowany proces technologiczny wykonywania spawanych złączy doczołowych po spawaniu nie była wymagana obróbka cieplna.

Dla wykonania złączy spawanych ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 opracowano spoiwa zapewniające skład stopiwa zbliżony do materiału podstawowego, a w szczególności:

- dla metody 141 (GTAW) – drut Ø2,4 mm, gat. Thermanit MTS 3 lub Union I P23,
- dla metody 111 (SMAW) – elektrody otulone gat. Thermanit P23.

1.7.2. Przebieg kwalifikowania technologii spawania złączy jednorodnych

Zastosowanie w krajowych projektach kotłów o parametrach nadkrytycznych stali 7CrWVMoTiNb9-6 wymagało zrealizowania programu badawczego z wykonaniem badań własności wytrzymałościowych, przeprowadzenia prób technologicznych oraz badań mikrostruktury dla kwalifikowania technologii spawania. Należy zwrócić uwagę, że na poziomie własności plastycznych spoin/złączy ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 wpływa zarówno technika wykonywania poszczególnych ściegów (zależna szczególnie od zastosowanej temperatury podgrzewania, temperatury międzyściegowej), jak i szybkość ich studzenia w przedziale $t_{800/500}$. Szczególnie istotne było kwalifikowanie technologii spawania złączy rur cienkościennych umożliwiającej eliminację obróbki cieplnej po spawaniu przy wytwarzaniu ścian membranowych komory parownika kotłów.

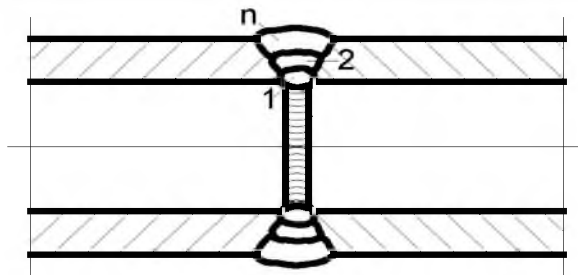
Przeprowadzono badania, których wyniki umożliwiły optymalizację procesów spawania. Stwierdzono, że złącza doczołowe rur o wymiarach poniżej Ø58x7,1 mm zapewniają twardość strefy wpływu ciepła (SWC) oraz stopiwa złącza poniżej wartości kryterialnej 350 HV10, jako element oceny plastyczności złączy.

W elementach połączeń spawanych o twardości powyżej wartości kryterialnej, ze względu na rodzaj mikrostruktury i stan naprężeń wewnętrznych, mogą nastąpić inicjacja i rozwój pęknięć, szczególnie w miejscach występowania karbów złączy (np. podtopień) elementów ścian membranowych.

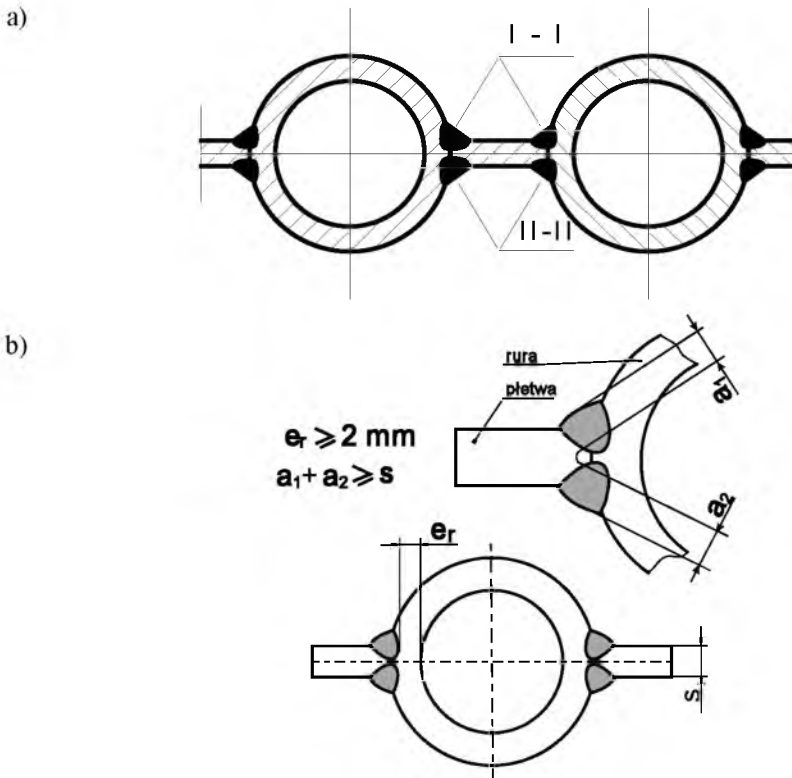
Aby obniżyć skłonność doczołowych złączy spawanych stali 7CrWVMoTiNb9-6 do inicjacji i rozwoju pęknięć należy:

- zminimalizować szerokość strefy wpływu ciepła (SWC) przez wprowadzenie mniejszej ilości ciepła (mniejsza energia liniowa) podczas spawania,
- stosować niskowodorowe procesy spawania,
- zmniejszyć liczbę karbów i ostrych zmian przekrojów w obszarze spoiny,
- zmniejszyć naprężenia spawalnicze przez odpowiedni zabieg podgrzewania do spawania i przeprowadzenie obróbki cieplnej po spawaniu.

Sposób przygotowania elementów do spawania i wykonania złączy doczołowych przedstawiono na rysunku 1.9, a złączy pachwinowych elementów ścian membranowych komory parownika na rysunku 1.10. Parametry spawania złączy ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 dla metody 141 (GTAW) zestawiono w tabeli 1.9.



Rys. 1.9. Sposób przygotowania elementów złączy doczołowych cienkościennych rur ze stali 7CrWVMoTiNb9-6



Rys. 1.10. Przykład sposobu przygotowania elementów złączy pachwinowych rura – płaskownik – rura ścian membranowych ze stali 7CrWVMoTiNb9-6: a) kolejność spawania złączy pachwinowych w procesie spawania rura – płaskownik – rura, b) wymagania dotyczące geometrii wykonania połączenia rura – pletwa – rura elementu ściany membranowej wg PN-EN 12952

Tabela 1.9

Parametry spawania złączy ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 dla metody 141 (GTAW)

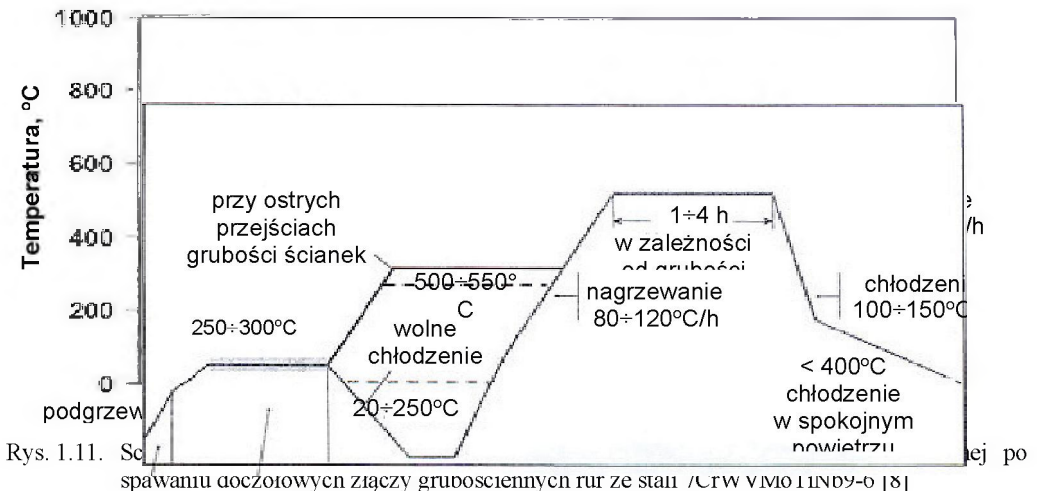
Gaz ochronny	argon
Elektroda	wolframowa $\varnothing 2,4 \text{ mm}$
Stopiwo	druk – Thermanit MTS 3 lub Union I P23, $\varnothing 2,4 \text{ mm}$
Średnie natężenie prądu	- dla warstwy graniowej $60 \div 90 \text{ A}$. - dla warstw wypełniających $70 \div 100 \text{ A}$
Napięcie	$11 \div 12,5 \text{ V}$
Liczba przejść, ściegów	$3 \div 4$
Temperatura międzyściegowa	max. 200°C
Obróbka cieplna po spawaniu	- bez podgrzewania, lub zależnie od grubości elementu w zakresie od 100°C do 250°C . - zależna od grubości elementu spawanego

1.7.3. Warunki temperaturowe wykonania jednorodnych złączy ze stali 7CrWVMoTiNb9-6

Dla elementów cienkościennych ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 o grubości do 10 mm wytwórca rur (V&M) nie przewiduje wymogu przeprowadzania obróbki cieplnej po spawaniu, z wyjątkiem konstrukcji o bardzo dużej koncentracji robót spawalniczych.

Założona technologia np. wykonania złączy doczołowych rur cienkościennych oraz złączy pachwinowych rura – płaskownik – rura ścian membranowych eliminowała wymóg podgrzewania do spawania oraz obróbki cieplnej po spawaniu pod warunkiem uzyskania twardości złączy po spawaniu poniżej 350 HV. Elementy cienkościenne rur należy po spawaniu ostudzić do temperatury poniżej 100°C. Jest to niezbędne dla doprowadzenia do końca przemiany martenzytycznej.

W złączach grubościennych ze stali 7CrWVMoTiNb9-6, o grubości $g > 10$ mm rur, kolektorów, zachodzą zmiany w strukturze materiału będące skutkiem oddziaływania temperatury w procesie spawania, czasu i temperatury wyżarzania oraz warunków chłodzenia w trakcie obróbki cieplnej. Dla tych grubości ścianki rur istotna jest znajomość zakresów występowania struktury martenzytycznej, bainitycznej, czy też struktury ferrytu z perlitem w tej stali. Zmiany te ilustrują wykresy CTP_c (rys. 1.2) materiału oraz CTP_s dla warunków spawania stali 7CrWVMoTiNb9-6. Wykresy te umożliwiają uzyskanie oczekiwanej struktury i oczekiwanego zespołu własności użytkowych przez dobór szczegółów oraz parametrów spawania i obróbki cieplnej. Należy jednak równocześnie zwracać uwagę na wskazania wytwórcy materiałów dodatkowych.



Elementy grubościennie podlegające spawaniu powinny być podgrzewane do spawania w zakresie od 100°C do 250°C, z wymogiem przeprowadzenia obróbki cieplnej po spawaniu. Sposób przeprowadzenia podgrzewania do spawania oraz obróbki cieplnej po spawaniu złączy doczołowych rur grubościennych w postaci graficznej pokazano na rysunku 1.11 [6.8].

1.8. Wyniki badań własnych złączy spawanych ze stali 7CrWVMoTiNb9-6, podlegających kwalifikowaniu technologii spawania

W celu kwalifikowania technologii spawania wykonano technologiczne złącza próbne ze stali 7CrWVMoTiNb9-6. Kształt i wymiary złączy próbnych, liczba i lokalizacja próbek do badań mechanicznych i technologicznych odpowiadały wymaganiom normy PN-EN 15614-1. Przygotowanie i spawanie technologicznych złączy próbnych przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi we wstępnej instrukcji technologicznej pWPS (ang. preliminary Welding Procedure Specification). Przebieg kwalifikowania technologii spawania wg wymagań normy PN-EN 15614-1 zawiera m.in. wymóg oceny przygotowania do spawania, doboru parametrów spawania, ocenę przebiegu spawania, ocenę wyników badań nieniszczących oraz badań niszczących przez wytwórcę i Rzeczoznawcę Jednostki Notyfikowanej.

Zakres wymaganych badań nieniszczących obejmował:

- oględziny zewnętrzne – 100% powierzchni złączy,
- badania radiologiczne – 100% objętości złączy,
- kontrolę obecności pęknięć powierzchniowych przez badania magnetyczno-proszkowe – 100% powierzchni złączy.

Badaniom radiograficznym poddano złącza doczołowe rur wg wymagań normy PN-EN 1435, z zastosowaniem źródła promieniowania Jr192. Badania wykonano dla 100% długości złączy. Wynik badań radiograficznych złączy kwalifikacyjnych odpowiadał wadliwości nieprzekraczającej klasy "B" wg PN-EN 25817.

Złącza doczołowe rur ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 poddano również badaniom magnetyczno-proszkowym. Badania zostały wykonane aparatem firmy Deotropuls, przy zastosowaniu proszku magnetyzującego Magnaflux, typ proszku WB 27, rodzaj magnetyzacji E. Natężenie pola magnesującego wynosiło $J=3.0$ kA/m. Wyniki badań były pozytywne.

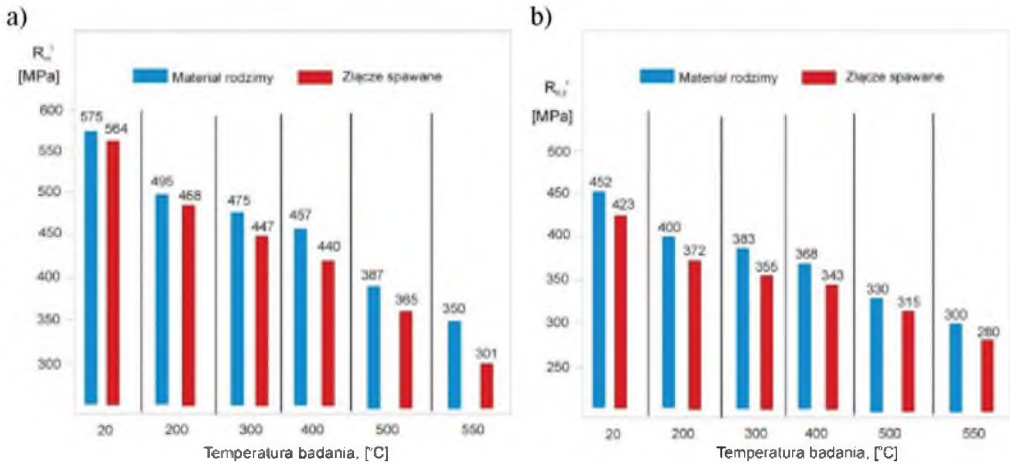
1.8.1. Wyniki badań własności mechanicznych oraz struktury jednorodnych doczołowych złączy spawanych w zróżnicowanych warunkach temperaturowych

Aby prawidłowo ocenić jakość i przydatność do zastosowań w urządzeniach ciśnieniowych do pracy w podwyższonej temperaturze oszacowano:

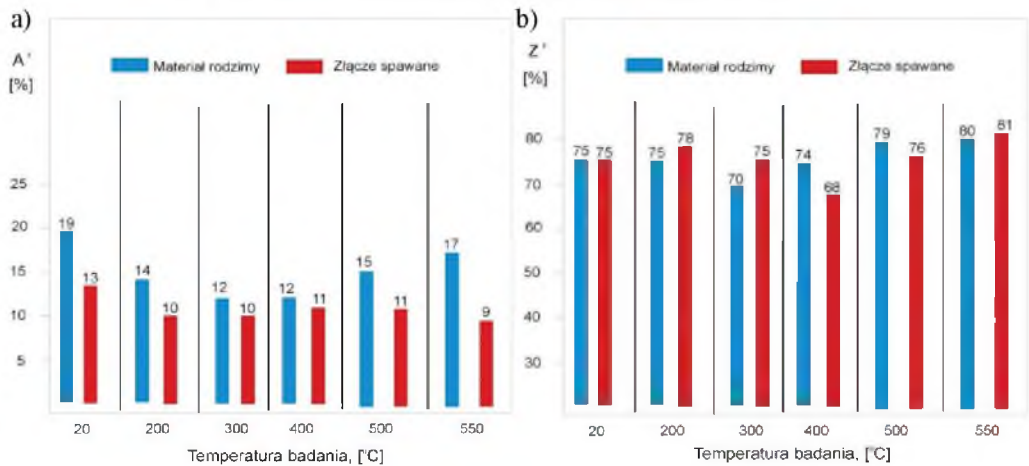
- poprawność technologii wykonania złączy spawanych w warunkach dużego wytwórcy kotłów,
- własności mechaniczne, struktury i twardości złączy spawanych,
- wpływ temperatury na własności mechaniczne i twardość materiału podstawowego rur oraz złączy spawanych,
- wpływ temperatury i czasu na procesy wydzieleniowe węglików badanych stali,
- wpływ temperatury i czasu długotrwałego wyżarzania na własności mechaniczne, strukturę i poziom udarności.

Porównanie wyników badań wytrzymałości na rozciąganie i granicy plastyczności w temperaturze pokojowej i podwyższonej do 550°C przeprowadzone dla materiału podstawowego oraz jednorodnego doczołowego złącza spawanego pokazano rys. 1.12. Natomiast na rys. 1.13 przedstawiono wyniki wydłużenia A_5 i przewężenia Z w próbie rozciągania w zakresie do 550°C. Wyniki te pozwalają na ocenę zdolności do odkształceń materiału i wykonanych złączy spawanych.

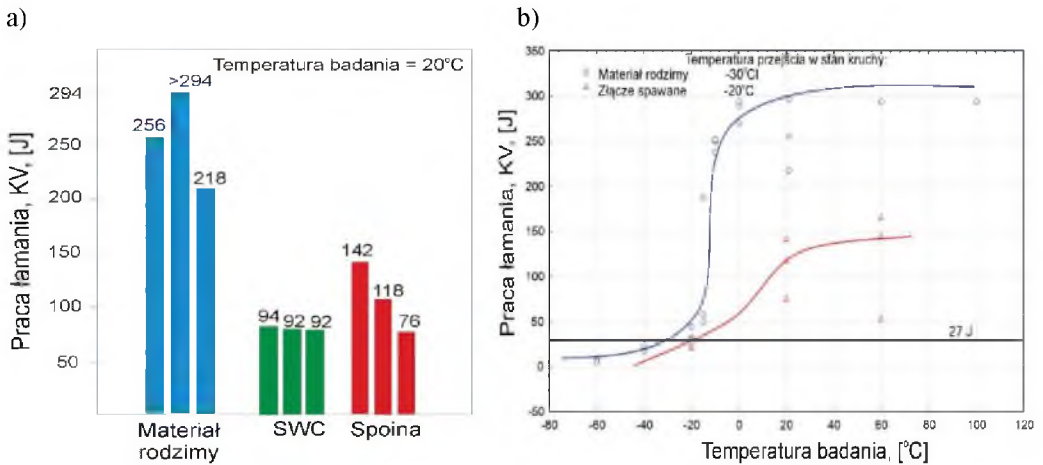
Porównanie wyników badań pracy łamania mierzonej na próbkach z karbem V w temperaturze pokojowej materiału rodzimego, strefy wpływu ciepła i spoiny jednorodnego doczołowego złącza spawanego rury ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 przedstawiono na rys. 1.14a. Natomiast porównanie wyników badań pracy łamania mierzonej na próbkach z karbem KV w zależności od temperatury badania, w zakresie od -60°C do 100°C, materiału rodzimego i spoiny jednorodnego doczołowego złącza spawanego rury z tej stali przedstawiono na rys. 1.14b. Ponadto wyznaczono poziom temperatury przejścia w stan kruchy, która dla materiału podstawowego rury wynosi ok. -30°C, a dla materiału spoiny złącza ok. -20°C.



Rys. 1.12. Porównanie własności wytrzymałościowych materiału podstawowego w stanie dostawy po normalizowaniu i odpuszczaniu oraz złącza spawanego po obróbce cieplnej wykonanego na rurze grubościenniej ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 w zależności od temperatury w zakresie do 550°C: a) wytrzymałości na rozciąganie, b) granicy plastyczności [9]

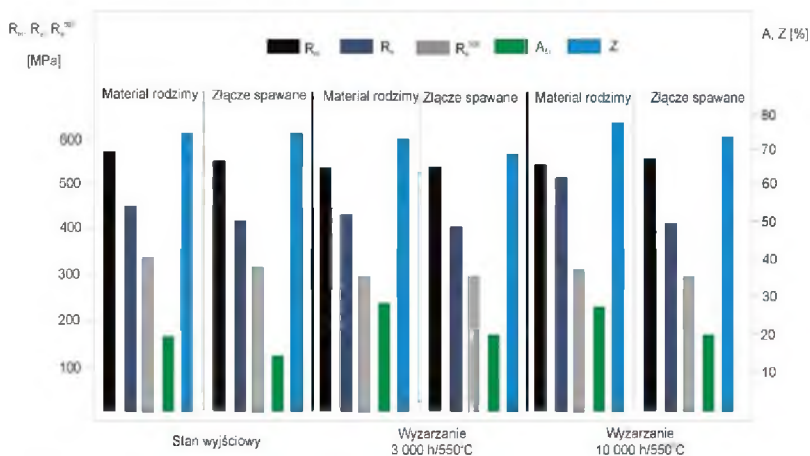


Rys. 1.13. Porównanie wyników badań w próbie rozciągania w zakresie do 550°C materiału podstawowego w stanie dostawy po normalizowaniu i odpuszczaniu oraz złącza spawanego po obróbce cieplnej wykonanego na rurze grubościenniej ze stali 7CrWVMoTiNb9-6: a) wydłużenia A_5 , b) przewężenia Z [9]



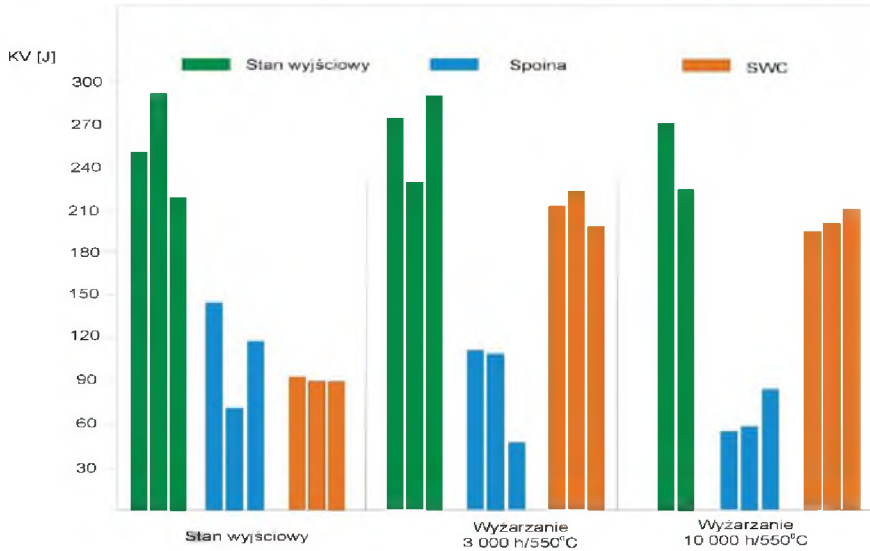
Rys. 1.14. Porównanie wyników badań pracy łamania mierzonej na próbkach KV elementów złącza spawanego po obróbce cieplnej wykonanego na rurze grubościenniej ze stali 7CrWVMoTiNb9-6: a) materiału rodzimego, strefy wpływu ciepła i spoiny złącza w temperaturze pokojowej, b) materiału rodzimego i spoiny złącza w zależności od temperatury badania w zakresie od -60°C do 100°C i wyznaczonej temperatury przejścia w stan kruchy [9]

Porównanie uzyskanych wyników badań wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze pokojowej, granicy plastyczności w temperaturze 500°C oraz wydłużenia i przewężenia w próbie rozciągania w temperaturze pokojowej materiału podstawowego rur ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 i doczołowego złącza spawanego w stanie wyjściowym oraz po długotrwałym wyżarzaniu w temperaturze 550°C w czasie 3000 i 10 000 godzin w postaci graficznej pokazano na rys. 1.15.



Rys. 1.15. Właściwości wytrzymałościowe materiału podstawowego oraz obwodowego złącza spawanego stali 7CrWVMoTiNb9-6 w stanie wyjściowym oraz po wyżarzaniu w temperaturze 550°C [4]

Natomiast wpływ długotrwałego wyżarzania w temperaturze 550°C na pracę łamania materiału rodzimego oraz stopiwa jednorodnego złącza spawanego przedstawiono na rys. 1.16 [4].

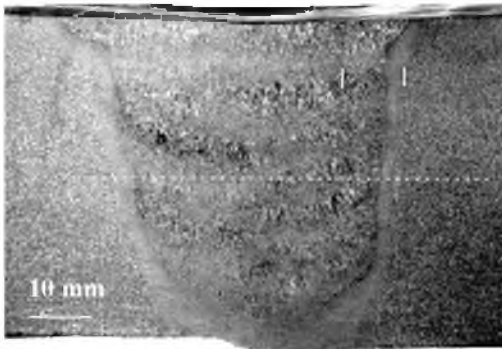


Rys. 1.16. Wpływ czasu długotrwałego wyżarzania w temperaturze 550°C na pracę łamania mierzoną na próbkach z karbem V materiału podstawowego rury i jednorodnego obwodowego złącza spawanego ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 [4]

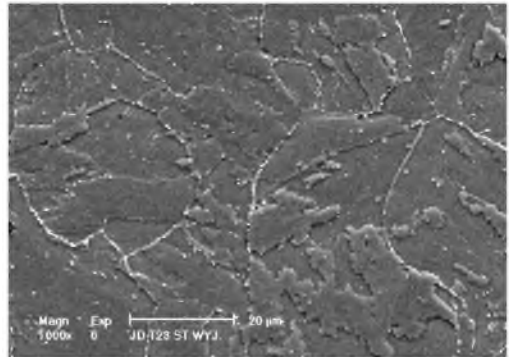
1.8.2. Ocena struktury materiału jednorodnych złączy po wyżarzaniu odpężającym

Stal 7CrWVMoTiNb9-6 charakteryzuje się strukturą będącą mieszaniną bainitu z martenzytem lub bainitu z wydzieleniami węglików $M_{23}C_6$ i Mo_2C , ulokowanymi zarówno na granicach ziaren byłego austenitu, jak i w osnowie, oraz cząstek fazy MX (węglików/azotków, głównie Nb i V) wewnątrz obszarów bainitu.

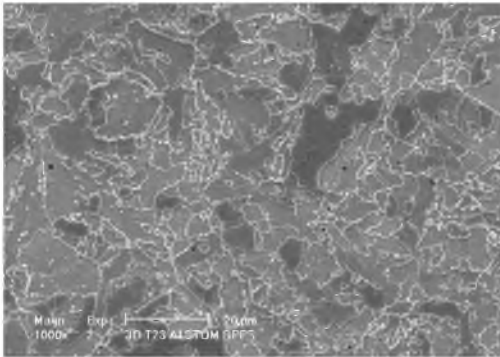
Przykłady makro- i mikrostruktury wybranych elementów złącza spawanego kolektora o wymiarach $\varnothing 216 \times 28$ mm pokazano na rys. 1.17.



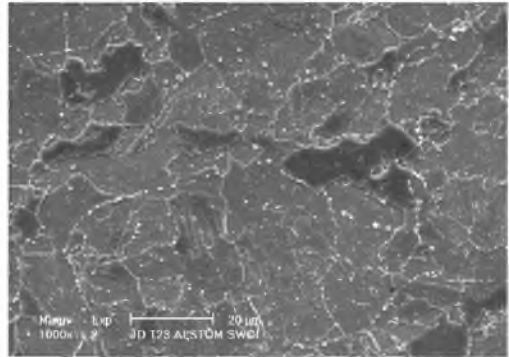
Makrostruktura złącza



Materiał podstawowy, pow. 1000x, SEM



Spoiwa, pow. 1000x, SEM

Strefa wpływu ciepła (SWC),
pow. 1000x, SEM

Rys. 1.17. Przykłady makro- i mikrostruktury wybranych obszarów doczołowego jednorodnego złącza spawanego ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 [3]

1.8.3. Zalecenia technologiczne dotyczące wykonania niejednorodnych doczołowych złączy spawanych ze stali o zawartości ok. 2,5% Cr ze stalami o zawartości 9÷12% Cr

Ze względów konstrukcyjnych często zachodzi konieczność wykonania niejednorodnych (mieszanych) złączy spawanych stali bainitycznych o zawartości ok. 2,5% Cr ze stalami o zawartości 9% Cr. W przypadku spawania złączy niejednorodne złącza spawane niskostopowych stali bainitycznych ze stalami o zawartości 9% Cr o strukturze odpuszczonego martenzytu należy wykonać z zastosowaniem spoiwa o składzie chemicznym typowym dla niskostopowej stali 7CrWVMoTiNb9-6.

W celu ograniczenia dyfuzji węgla w niejednorodnych złączach spawanych niskostopowych stali zawierających do ok. 2,5% Cr z wysokochromowymi stalami zawierającymi

od 9% do 12% Cr zaleca się stosowanie spoiw zawierających V, Nb oraz Ti. Obecność tych pierwiastków i ich odpowiednia zawartość pozwala uniknąć tzw. dyfuzji ujemnej (zubożenia w węgiel strefy wpływu ciepła po stronie stali niskostopowej i wzbogacenia w węgiel strefy wpływu ciepła po stronie stali wysokochromowej), co zapewnia wytrzymałość na pękanie takich niejednorodnych złączy spawanych na wymaganym poziomie.

1.9. Kwalifikowanie technologii przeróbki plastycznej rur ze stali

1.9.1. Przeróbka plastyczna na zimno, gięcie

Przeróbka plastyczna na zimno elementów rur, jak zginanie, jest możliwa w temperaturze pokojowej. Wytwórca jest zobowiązany zapewnić, aby każda kombinacja materiałów, metoda zginania, geometria zginania, zostały zbadane i spełniły wymagania normy.

Dla elementów wykonywanych wg wymagań Dyrektywy 97/23/WE kwalifikowanie technologii zginania rur na zimno jest dokonywane na podstawie wymagań normy PN-EN 12952-5, pkt 7.3.

Kwalifikowanie procesu zginania rur ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 jest przeprowadzane w temperaturze pokojowej. Dla rur o średnicach zewnętrznych $< 76,1$ mm i dla stosunku promieni $R/D > 1,8$ zginanych na zimno nie jest wymagana obróbka cieplna po zginaniu, natomiast po zginaniu na zimno rur ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 o stosunku promieni $R/D < 1,8$ należy przeprowadzić odprężającą obróbkę cieplną. Po zginaniu na zimno rur z tej stali o średnicach zewnętrznych $> 76,1$ mm i stosunku promieni $R/D > 3$ również nie jest wymagana obróbka cieplna, natomiast wymagana jest obróbka cieplna po zginaniu na zimno rur z tej stali o średnicach zewnętrznych $> 76,1$ mm i stosunku promieni gięcia $R/D < 3$. Obróbką cieplną jest ulepszanie cieplne polegające na wyżarzaniu normalizującym z następnym odpuszczaniem.

Niniejsze uregulowania obowiązują również dla procesu butelkowania oraz roztlaczania dla porównywalnych stopni odkształcenia.

Dla wszystkich innych procesów kształtowania na zimno o stopniu odkształcenia $> 5\%$ wymagane jest po jego przeprowadzeniu ulepszanie cieplne.

1.9.2. Przeróbka plastyczna na gorąco

Procesy przeróbki plastycznej, takie jak kucie i spęczanie, należy przeprowadzać w zakresie temperatury 1100÷950°C. Dla procesu zginania na gorąco i procesów podobnych, w których występuje zgniot, zaleca się stosowanie dolnego zakresu temperatury nagrzewania. Jednak w czasie przeróbki plastycznej na gorąco temperatura procesu nie może obniżyć się poniżej 750°C. Po przeróbce plastycznej na gorąco wytworzone elementy należy ochładzać w spokojnym powietrzu, a następnie przeprowadzić wyżarzanie normalizujące i odpuszczanie. Dla elementów o większych grubościach należy natomiast wykonać ulepszenie cieplne.

Stal 7CrWVMoTiNb9-6 po zahartowaniu wykazuje twardość od ok. 400 HV10. Istnieje wówczas możliwość powstania pęknięć, dlatego niezbędne jest, aby normalizowanie i odpuszczanie odbywało się możliwie bezpośrednio po gięciu na gorąco.

Stal 7CrWVMoTiNb9-6 w stanie normalizowanym lub hartowanym wymaga unikania kontaktu z wilgocią (również ze skroplinami).

1.9.3. Zalecenia dotyczące obróbki cieplnej po spawaniu i przeróbce plastycznej stali 7CrWVMoTiNb9-6

Zalecane rodzaje obróbki cieplnej po gięciu na gorąco wymagają zastosowania parametrów podanych poniżej:

- normalizowanie/hartowanie w zakresie temperatury od 1040°C do 1080°C ze studzeniem w powietrzu/wodzie,
- odpuszczanie w zakresie temperatury 730-780°C, z wytrzymaniem przez minimum 2 min na każdy 1 mm grubości, co najmniej 60 min ze studzeniem w powietrzu.

Natomiast po spawaniu wymagane jest odprężanie w zakresie 740°C ±10°C, z czasem wytrzymania minimum 2 min na każdy 1 mm grubości, ale łącznie nie krócej niż przez 60 min, z następnym studzeniem w powietrzu.

Bibliografia dotycząca karty materiałowej nr 1

1. Bendick W., Gabrel J., Hahn B., Vandenberghe B.: New low alloy heat resistant ferritic steels T/P23 and T/P24 for power plant application. [in:] Shibli A. (ed.) Development of and Integrity Issues with New High Temperature High Strength Steels. International Journal of Pressure Vessels and Piping. Vol. 84, Iss. 1-2, 2007, p. 13-20.
2. Vaillant J.C., Vandenberghe B., Zakine Z., Gabrel J., Bendick W., Deshayes F.: The T/P23 Book. Vallourec & Mannesmann Tubes, 2006.
3. Zieliński A., Dobrzański J., Paszkowska H.: Wytrzymałość na pełzanie nowych stali na elementy kotłów energetycznych o parametrach nadkrytycznych. Prace Instytutu Metalurgii Żelaza, R. 62, nr 4, 2010, s. 75-78.
4. Dobrzański J., Zieliński A., Hernas A.: Struktura i własności nowych stali żarowytrzymałych o osnowie ferrytycznej. [w:] Hernas A. (red.): Materiały i technologie stosowane w budownictwie kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów. Wyd. SITPH, Katowice 2009, s. 47-101.
5. Mimura H., Oghami M. et al.: Proc. Int. Conf. Materials for Advanced Power Engineering and other Application. Liege, Belgium 1994.
6. Sumitomo Metal Industry Ltd. Wyniki prac badawczych 1994-1996.
7. Hernas A., Imosa M., Formanek B., Cizner J.: High-temperature chlorine-sulfur corrosion of heat resistant steels. Journal of Materials Processing Technology, Vols. 157-158, 2004, p. 348-353.
8. Bendick W., Fuchs R., Hahn B., Hauser H., Vaillant J., Weber J.: Application capability and welding of modern heat-resistant steels (T/P23, T/P24, T/P91) for the maintenance and refurbishment of power station components. Seminarium RAFAKO, Rudy Raciborskie, 11.2003.
9. Dobrzański J., Zieliński A., Pasternak J., Hernas A.: Doświadczenia z zastosowania nowych stali do wytwarzania elementów kotłów na parametry nadkrytyczne. Prace Instytutu Metalurgii Żelaza, R. 62, nr 1, 2010, s. 51-61.

	2. KARTA MATERIAŁOWA 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24)* Numer stali: 1.7378	
---	--	--

2.1. Ogólna charakterystyka stali 7CrMoVTiB10-10

Karta Materiałowa stali 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24) (tab. 1)¹⁾, przeznaczonej do wytwarzania elementów urządzeń ciśnieniowych, głównie kotłów energetycznych, została opracowana na podstawie danych zawartych w normach i warunkach technicznych:

a) dla rur

- PN-EN 10216-2:2013. Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 2: Rury ze stali niestopowych i stopowych z określonymi własnościami w temperaturze podwyższonej.
- The T/P 24 Book. Vallourec & Mannesmann Tubes – Edition 2006.
- ASTM: A 213/A335 oraz wymagań ASME: SA 213/ SA 335. Bezszwowe ferrytyczne i austenityczne rury kotłowe na przegrzewacze i wymienniki. ASME, Edition 2010, Add. 2011.

b) dla prętów walcowanych i odkuwek

- EN 10222-2:05.2002. Odkuwki stalowe na urządzenia ciśnieniowe.

Karta Materiałowa zawiera także wyniki badań przeprowadzonych w RAFAKO S.A., IMŻ Gliwice oraz Politechnice Śląskiej w Katowicach.

Tabela 2.1

Standard nazewnictwa stali w różnych krajach

Oznaczenie	Kraj
7CrMoVTiB10-10 – PN-EN 10216-2	Polska (EU)
T 24 - ASTM A213: (T = tube)	USA
P 24 - ASTM A335: (P= pipe)	USA

¹⁾ Oznaczenia stali T/P 24 przyjęto na podstawie The T/P 24 Book. Vallourec & Mannesmann Tubes.

Karta jest kierowana do konstruktorów, technologów oraz spawalników zajmujących się zastosowaniem nowych stali żarowytrzymałych w urządzeniach do pracy w podwyższonej

temperaturze. Karta ma charakter informacyjny również dla kadry inżynierskiej branży energetycznej oraz pracowników naukowo-badawczych, doktorantów i studentów.

W przedmiotowej karcie preferowane jest stosowanie symbolu stali T/P24, a w ogólności 7CrMoVTiB10-10.

Stal 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24) jest niskostopową chromowo-molibdenowo-wanadową stalą o strukturze bainitycznej (bainityczno-martenzytycznej), o średniej zawartości ok. 2.5% chromu, 1% molibdenu z kontrolowaną zawartością tytanu, boru i azotu (tab. 2.2). Stal ta charakteryzuje się dobrą żarowytrzymałością oraz wystarczającą żaroodpornością w temperaturze do 550°C.

Stosowana jest jako alternatywa dla stali 7CrWVMoTNb9-6 (T23). Ponadto może ona zastąpić używane dotychczas stale 13CrMo4.5 (T/P 12 wg ASTM) lub 10CrMo9-10 (T/P 22 wg ASTM), a w niektórych przypadkach również stal X10CrMoVNb9-1 (T/P 91) zgodnie z PN-EN 10216-2.

Podstawowe zastosowanie rur ze stali T/P 24

Rury bez szwu z tej stali są przeznaczone na elementy urządzeń ciśnieniowych do długotrwałej pracy w podwyższonej temperaturze wg wymagań rozdziału 4, załącznik I Dyrektywy nr 97/23/WE. Na podstawie analizy składu chemicznego, w tym ograniczonej zawartości chromu oraz uzyskanych wartości czasowej wytrzymałości na pełzanie i granicy pełzania, zaleca się wykorzystywanie stali do długotrwałej eksploatacji do max. 550°C.

W projektach nowych kotłów o parametrach nadkrytycznych rury ze stali T/P 24 mogą być stosowane na:

- elementy ścian membranowych kotłów,
- rury przegrzewaczy pary.

W przypadku kotłów konwencjonalnych rury mogą być używane na węzownice przegrzewaczy pary w miejsce stali 10CrMo9-10 lub X20CrMoV11-1.

Rury z tej stali wykazują dobrą podatność na przeróbkę plastyczną na gorąco i na zimno przy zapewnieniu, że gięcie jest przeprowadzane zgodnie z zaleceniami przedmiotowych przepisów. Natomiast w procesie technologicznym wytwarzania elementów konstrukcyjnych i urządzeń ciśnieniowych z tej stali, szczególnie podczas spawania, występuje wiele trudności przejawiających się skłonnością do pęknięcia złączy spawanych. Dotyczy to głównie spawania elementów, dla których nie przewiduje się obróbki cieplnej po spawaniu. Jest to przyczyną ograniczania zastosowania tej stali w krajowym przemyśle energetycznym.

2.2. Skład chemiczny stali T/P 24

Analiza wytopowa oraz kontrolna wyrobu

Analiza wytopowa podawana przez producenta w atescie rur z tej stali powinna być zgodna z wymaganiami zawartymi w tabeli 2.2.

Tabela 2.2

Analiza wytopowa stali 7CrMoVTiB10-10

Stężenie pierwiastków, %											
C	Si	Mn	P max.	S max.	Cr	Mo	Al _{całk.}	Ti	V	B	N
0,05- 0,10	0,15 - 0,45	0,30 - 0,70	0,020	0,010	2,20 -2,60	0,90 - 1,10	< 0,020	0,05 - 0,10	0,20 -0,30	0,0015 - 0,007	< 0,010

Dopuszczalne odchyłki w kontrolnej analizie chemicznej wyrobu przeprowadzonej przez producenta powinny być zgodne z wymaganiami zawartymi w tabeli 2.3.

Tabela 2.3

Dopuszczalne odchyłki wartości granicznych stężenia pierwiastków wyrobach ze stali 7CrMoVTiB10-10

Stężenie pierwiastków, %											
C	Si	Mn	P maks.	S maks.	Cr	Mo	Al _{całk.}	Ti	V	B	N
+/- 0,02	+/- 0,05	+/- 0,05	0,005	0,003	+/- 0,10	0,04	+/- 0,005	+/- 0,010	+/- 0,03	+/- 0,001	+/- 0,01

2.3. Stan dostawy oraz wymagany zakres badań rur

Rury powinny być zamawiane wg normy:

- PN-EN 10216-2 – Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 2: Rury ze stali niestopowych i stopowych z określonymi własnościami w temperaturze podwyższonej.
- PN-EN – Wyroby stalowe. Rodzaje dokumentów kontroli.

Rury są wytwarzane jako rury bez szwu w odpowiednim stanie obróbki cieplnej. Stal powinna być całkowicie uspokojona. Metodę wytwarzania stali pozostawia się do wyboru wytwórcy. Rury mogą być wykonywane na gorąco albo na zimno, w zależności od wyboru wytwórcy, przy czym określenia „wykonywane na gorąco” i „wykonywane na zimno” odnoszą

się do stanu rur przed ich obróbką cieplną. Jeśli w zamówieniu podano „opcja 1”, rury powinny być wykonane na zimno przed obróbką cieplną.

Rodzaj obróbki cieplnej, zakres temperatury oraz rodzaj czynnika chłodzącego poszczególnych jej zabiegów dla zapewnienia wymaganych warunków dostawy zestawiono w tabeli 2.4.

Tabela 2.4

Warunki obróbki cieplnej rur stalowych bez szwu ze stali 7CrMoVTiB10-10

Stan obróbki cieplnej	Temperatura austenityzacji, [°C]	Ośrodek chłodzący	Temperatura odpuszczania, [°C]	Ośrodek chłodzący
normalizowanie + odpuszczanie (NT)	od 980 do 1020	powietrze	od 730 do 770	powietrze

Struktura stali w stanie dostawy (NT) jest strukturą bainityczną (bainityczno-martensytyczną).

W przypadku grubości ścianki rury powyżej 16 mm lub stosunku $T/D > 0.15$ (gdzie: D – nominalna średnica zewnętrzna, mm; T – nominalna grubość ścianki rury, mm) może być wymagane zastosowanie hartowania i odpuszczania w celu zapewnienia właściwej struktury i odpowiednich własności. Decyzja pozostaje w gestii wytwórcy, ale powinna być określona przez klienta w czasie zapytania lub zamawiania. Rury tak obrobione cieplnie muszą mieć w oznaczeniu symbol „QT”.

Rury powinny być dostarczane jako wolne od zewnętrznych i wewnętrznych wad, które mogą być wykryte podczas badań wizualnych.

2.3.1. Wymagany zakres badań rur w stanie dostawy ze stali 7CrMoVTiB10-10

Rury z tej stali powinny być zamawiane wg wymagań zawartych w PN-EN 10216-2. Zamawianie rur z tej stali wg innych wymagań jest dopuszczalne i wymaga to określenia w zamówieniu. Zamawiane rury powinny podlegać poniżej podanemu zakresowi badań.

Analiza chemiczna wyrobu

Analiza chemiczna wyrobu powinna być wykonana tylko po uzgodnieniu jej przy zamówieniu rur. Pobór i przygotowanie próbek do badań należy wykonać wg PN-EN ISO 14284.

Sprawdzenie wymiarów oraz jakości powierzchni rur

Rury powinny być wolne od wad na ich powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej, które to wady mogą być wykryte podczas badań wizualnych.

Identyfikacja materiału

Każda rura ze stali stopowej powinna podlegać sprawdzeniu przy użyciu właściwej metody (np. za pomocą analizy spektralnej) w celu zapewnienia, że dostarczane rury są z właściwego gatunku stali.

Badanie szczelności w próbie wodnej

Rury powinny być poddane badaniom szczelności w próbie wodnej lub badaniom elektromagnetycznym wg wymagań PN-EN 10246-1 – zgodnie z kryteriami zawartymi w PN-EN 10216-2, rozdział 11.8. Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, wybór metody badań leży w gestii wytwórcy.

Próba wodna powinna być przeprowadzona pod ciśnieniem badania 70 barów lub pod ciśnieniem badania P obliczonym za pomocą wzoru (2.1), przy czym obowiązuje mniejsza z tych wartości.

$$P = 20 \cdot (S \cdot T) / D \quad (2.1)$$

gdzie:

P – ciśnienie badania, bary,

S – naprężenie odpowiadające 70% podanej minimalnej granicy plastyczności (tab. 1.5), MPa,

D – nominalna średnica zewnętrzna, mm,

T – nominalna grubość ścianki rury, mm.

Ocena prostości rur oraz przygotowania końców

Odchyłka prostości dla każdej długości rury L nie powinna przekraczać $0,0015L$, a w odniesieniu do prostości na każdym 1 mb długości nie powinna przekraczać 3 mm. Rury ze ścianką o grubości powyżej 3 mm powinny być dostarczone z prostopadle obciętymi końcami i wolne od nadmiernych zadziorów.

Badania nieniszczące

Rury drugiej kategorii badań zgodnie z PN-EN ISO 10893-10 powinny być poddane badaniom nieniszczącym w celu wykrycia nieciągłości wzdłużnych dla poziomu akceptacji

U2, podkategoria C, lub dla poziomu akceptacji F2 wg PN-EN ISO 10893-3. Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, wybór metody badań leży w gestii wytwórcy. Dla wymagań przepisów AD 2000-Merkblatt W12, określonych w zamówieniu, dla przewidywanego zakresu badań rur należy dodatkowo wykonać badania na obecność poprzecznych nieciągłości wg PN-EN ISO 10893-10 dla poziomu akceptacji U2 i podkategorii C.

Ponadto dla wymagań określonych w zamówieniu rury winny być poddane badaniom ultradźwiękowym w celu wykrycia rozwarstwień, zgodnie z PN-EN ISO 10893-8 dla poziomu akceptacji U2.

Próba rozciągania w temperaturze pokojowej

Próba rozciągania w temperaturze pokojowej powinna być wykonana zgodnie z PN-EN ISO 6892-1 w celu wyznaczenia:

- wytrzymałości na rozciąganie (R_m),
- górnej granicy plastyczności (R_{eH}) lub jeśli nie występuje wyraźne zjawisko płynięcia materiału, to należy wyznaczyć umowną granicę plastyczności ($R_{p0,2}$),
- wydłużenia procentowego po zerwaniu próbki, odniesionego do początkowej długości pomiarowej próbki.

Próba rozciągania w temperaturze podwyższonej

Próba powinna być wykonana wg PN-EN ISO 6892-2 w temperaturze uzgodnionej w zamówieniu w celu określenia umownej granicy plastyczności ($R_{p0,2}^t$).

Próba spłaszczania

Przekrój rury powinien być spłaszczany zgodnie z PN-EN ISO 8492, wg kryteriów zawartych w normie PN-EN 10216-2, pkt 11.3.

Próba rozciągania pierścienia

Badanie należy przeprowadzić wg PN-EN ISO 8496. Odcinek rury powinien być poddany odkształceniu w kierunku obwodowym aż do zerwania. Po zerwaniu badany odcinek nie powinien wykazywać – bez użycia przyrządu powiększającego – żadnych widocznych pęknięć (z wyjątkiem miejsca zerwania).

Próba rozłaczania na trzpieniu

Badania powinny być przeprowadzone zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 8493. Badany odcinek rury powinien być rozłaczany na stożku o kącie 60° aż do osiągnięcia procentowego zwiększenia średnicy zewnętrznej zgodnie z kryterium zawartym w normie PN-EN ISO 10216-2.

Próba udarności

Próba udarności powinna być przeprowadzona zgodnie z PN-EN ISO 148-1 w temperaturze określonej w normie PN-EN ISO 10216-2 (tab. 1.5). Wartość średnia pracy łamania wyznaczona z trzech próbek powinna spełniać wymagania zawarte w tabeli 1.5, zgodnie z normą PN-EN ISO 10216-2. Pojedynczy wynik może być poniżej podanej wartości średniej, jeśli nie jest mniejszy niż 70% tej wartości.

Wymagany rodzaj dokumentów kontroli poprzedzających dostawę rur

Jeśli w zamówieniu nie wyszczególniono inaczej, producent powinien wydać dokument kontroli 3.1 zgodnie z PN-EN 10204. Jeśli natomiast w zamówieniu jest wyszczególniony dokument kontroli 3.2, zamawiający powinien zawiadomić producenta o nazwie (i adresie) organizacji, która przeprowadzi i wyda dokument kontroli.

Dokumenty kontroli 3.1 i 3.2 powinny być zatwierdzone przez upoważnionego przedstawiciela producenta.

2.4. Własności mechaniczne oraz struktura stali 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24)

2.4.1. Własności rur w stanie dostawy w temperaturze pokojowej i obniżonej

Własności wytrzymałościowe oraz wymagane wartości udarności rur w stanie dostawy badane w temperaturze pokojowej powinny odpowiadać wymaganiom zawartym w tabeli 2.5.

Tabela 2.5

Zestawienie własności mechanicznych, wytrzymałościowe rur w próbie rozciągania w temperaturze pokojowej oraz wymagane wartości pracy łamania

Górna lub umowna granica plastyczności $R_e (R_{0,2})$, [MPa] dla zakresów grubości ścianki T : [mm]				Wytrzymałość na rozciąganie R_m , [MPa]	Wydłużenie A , [%]		Średnia praca łamania KV , [J], w temperaturze pokojowej	
$T \leq 16$	$16 < T \leq 40$	$40 < T \leq 60$	$60 < T \leq 100$		$l^{1)}$	$l^{1)}$	$l^{1)}$	$l^{1)}$
450	430	430 ⁴⁾	450	565 - 840	17	15	$\leq 40^{2), 3)}$	$\leq 27^{2)}$

¹⁾ l – próbki wzdłużne, t – próbki poprzeczne; ²⁾ należy podać pracę łamania,

³⁾ próba udarności jest obowiązkowa dla grubości ścianki $T > 16$ mm; ⁴⁾ dla grubości ścianki $T < 50$ mm.

Badania udarności rur ze stali T24 powinny być przeprowadzone na trzech standardowych próbkach z karbem V , przygotowanych zgodnie z PN-EN 10045-1. Jeśli grubość ścianki rury uniemożliwia wykonanie standardowych próbek do badań (bez wykonania spłaszczenia przekroju), to mogą być przygotowane próbki do badań o szerokości poniżej 10 mm, lecz nie mniejszej niż 5 mm. Wartość pracy łamania wynosi wówczas: uzyskana wartość pracy łamania $\times 2$. Natomiast jeśli próbki o grubości co najmniej 5 mm nie są możliwe do wykonania, rury nie są poddawane próbie udarności. Jednakże w praktyce dla celów orientacyjnych przeprowadza się ocenę ciągliwości i pomiaru pracy łamania na próbkach niestandardowych o wymiarach 55x10x2.5 mm.

2.4.2. Własności mechaniczne rur w temperaturze podwyższonej

Granica plastyczności w podwyższonej temperaturze

Minimalne wymagane wartości umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}^t$ w podwyższonej temperaturze w zakresie od 100°C do 600°C zestawiono w tabeli 2.6.

Tabela 2.6

Minimalne wymagane wartości umownej granicy plastyczności w podwyższonej temperaturze $R_{p0,2}^t$ dla rur o grubości ścianki do 50 mm

Grubość ścianki, [mm]	Minimalna wymagana umowna granica plastyczności $R_{p0,2}$, [MPa], w temperaturze, [°C]										
	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
< 50	397	383	373	366	359	352	345	336	324	301	248

Wytrzymałość na pełzanie

Wymagane średnie wartości czasowej wytrzymałości na pełzanie rur ze stali 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24) przedstawiono w tabeli 2.7.

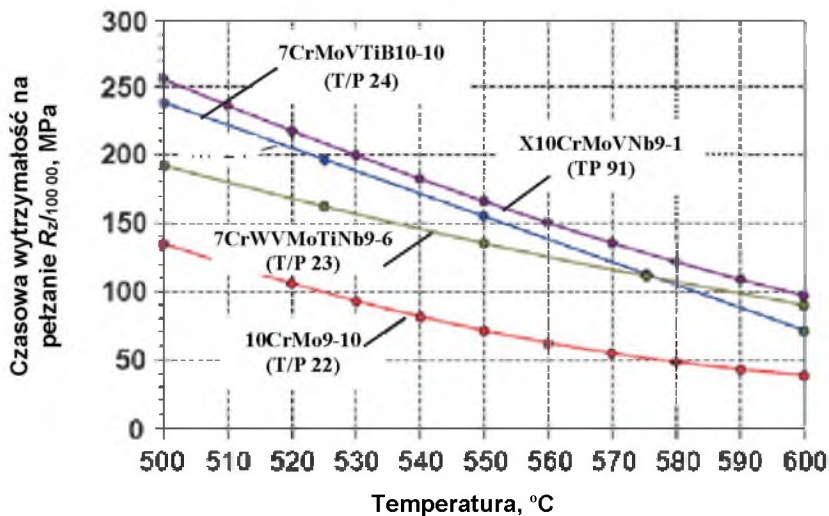
Tabela 2.7

Czasowa wytrzymałość na pełzanie rur ze stali 7CrMoVTiB10-10 dla temperatury pracy do 600°C

Czasowa wytrzymałość na pełzanie	Czasowa wytrzymałość na pełzanie, [MPa] ¹⁾ , w temperaturze, [°C]								
	500	520	540	550	560	570	580	590	600
$R_{z/10\ 000}$	278	247	214	198	181	165	148	130	113
$R_{z/100\ 000}$	240 ^{*)}	205 ^{*)}	170 ^{*)}	152 ^{*)}	134 ^{*)}	117 ^{*)}	99 ^{*)}	82 ^{*)}	64 ^{*)}
$R_{z/200\ 000}$	brak danych								

¹⁾ wartości ekstrapolowane wytrzymałości na pełzanie zawarte w tabeli dla czasu ekstrapolacji są zawsze mniejsze od czynnika stałego trzy, jeśli nie oznaczono (*).

Porównanie wartości średniej czasowej wytrzymałości na pełzanie nowych niskostopowych stali bainitycznych 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24) i 7CrWVMoTiNb9-6 (T/P 23) w odniesieniu do współcześnie stosowanej martenzytycznej stali żarowytrzymałej X10CrMoVNb9-1 (T/P 91) i konwencjonalnej niskostopowej 10CrMo9-10 (T/P 22) przedstawiono na rys. 2.1.

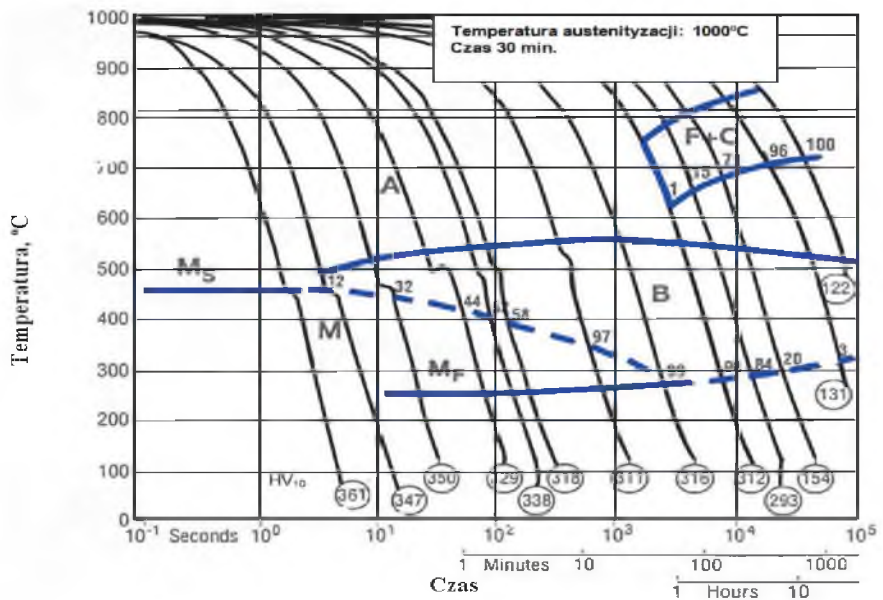


Rys. 2.1. Porównanie czasowej wytrzymałości na pełzanie nowych stali bainitycznych przewidywanych do zastosowania w projektach kotłów o parametrach nadkrytycznych ze stałą martenzytyczną X10CrMoVNb9-1(T/P 91) i konwencjonalną niskostopową 10CrMo9-10 (T/P 22) [1]

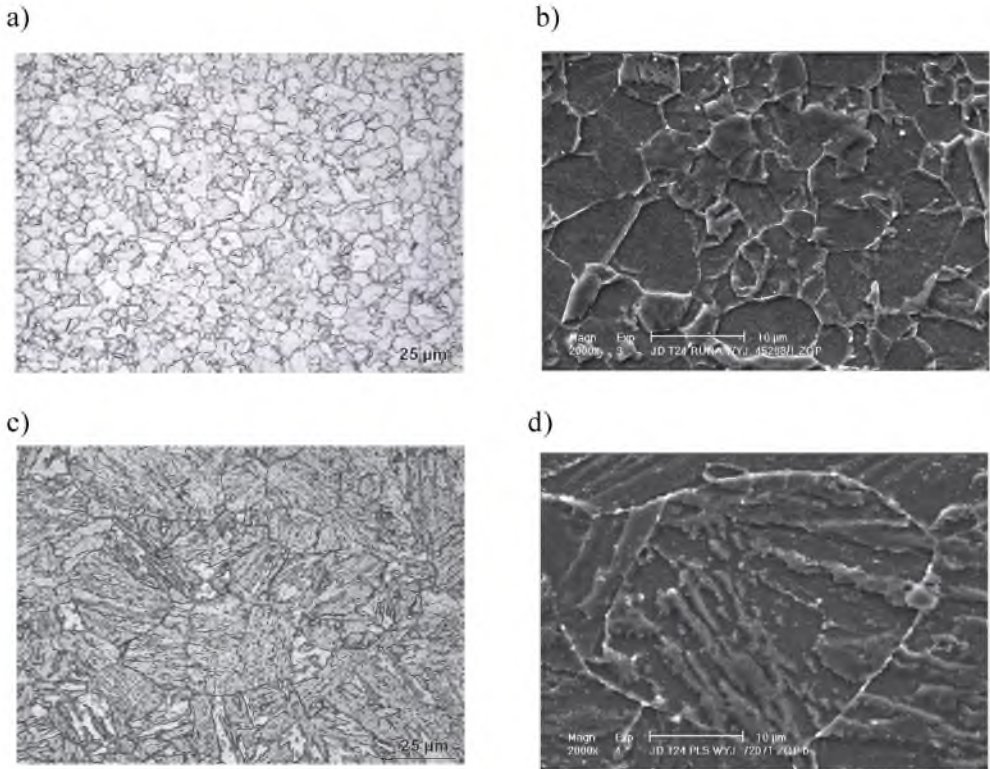
2.5. Struktura materiału i skład fazowy rur ze stali 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24)

Struktura stali oraz skład fazowy

O strukturze stali głównie decydują skład chemiczny i zastosowana technologia wykonania wyrobów hutniczych. Podstawowe przemiany fazowe zachodzące w procesach technologicznych tej stali opisuje wykres CTP_c pokazany na rys. 2.2 [2]. Ujmuje on wpływ szybkości chłodzenia na przemiany fazowe po austenizacji. W szerokim zakresie stosowanych szybkości chłodzenia stal ta wykazuje strukturę będącą mieszaniną bainitu z martenzytem, a w przypadku hartowania przez zastosowanie szybkiego chłodzenia – strukturę martenzytyczną. Przy bardzo wolnym chłodzeniu w strukturze może wystąpić ferryt z perlitem i bainitem. Na wykresie CTP_c zaznaczono również wartości twardości HV₁₀ odpowiadające określonym szybkościom chłodzenia i składowi fazowemu struktury.



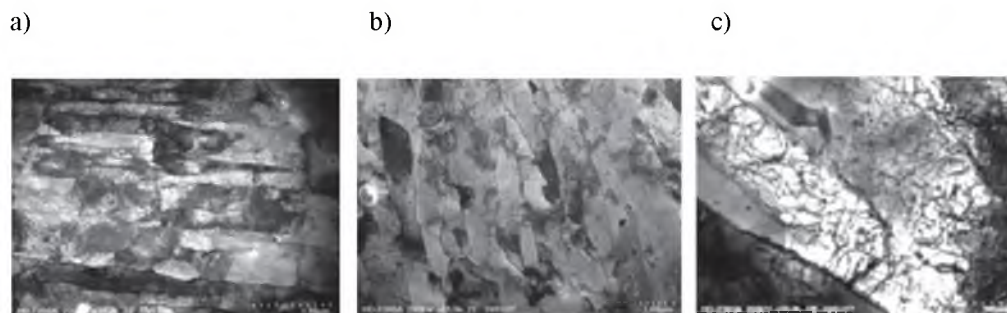
Rys. 2.2. Wykres CTP_c stali 7CrMoVTiB10-10 dla wymaganego składu chemicznego oraz temperatury austenizacji 1000°C i czasu wytrzymania 30 min [2]



Rys. 2.3. Morfologia mikrostruktury stali T24 jako skutek wpływu zastosowanej szybkości chłodzenia stali po zabiegu austenizacji: a) i b) struktura bainitu ziarnistego z ferrytem, c) i d) płytkowa struktura martenzytyczno-bainityczna, (LM i SEM) [3,4]

Wytwarzane ze stali T/P 24 elementy urządzeń ciśnieniowych po normalizowaniu lub hartowaniu poddaje się odpuszczaniu. Wówczas strukturę stali w stanie dostawy elementu może stanowić: odpuszczony bainit ziarnisty (rys. 2.3a, b), odpuszczony bainit grubo-płytkowy lub odpuszczony drobno-płytkowy dolny bainit z martenzytem (rys. 2.3c, d), niekiedy z niewielkim udziałem ferrytu.

Proces odpuszczania zmniejsza naprężenia wewnętrzne, aktywuje rozpad i zdrowienie struktury bainityczno-martenzytycznej przez zmiany substruktury blokowej podziarn oraz wydzielanie węglków $M_{23}C_6$ i Mo_2C i dyspersyjnych cząstek węgliskoazotków MX, głównie V, Ti, B (rys. 2.3 i 2.4). Doświadczenia ze spawaniem stali 7CrMoVTiB10-10 jedno-znacznie wskazują, że stal T/P24 jest bardzo czuła na różne czynniki techniczne i parametry technologiczne sprzyjające tworzeniu się struktur płytkowych i tym samym dużej skłonności do pękania wykonywanych złączy.



Rys. 2.4. Substruktura stali T24, cienka folia, TEM: a) morfologia martenzytu płytkowego, b) substruktura martenzytu odpuszczonego, c) powiększony szczegół z rys. b) z dyspersyjnymi cząstkami fazy MX [5]

2.6. Własności fizykochemiczne stali 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24)

2.6.1. Własności fizyczne

Własności fizyczne stali zależą w głównej mierze od składu chemicznego i temperatury badania, a w znacznie mniejszym stopniu od mikrostruktury.

Wybrane własności fizyczne (gęstość, moduł sprężystości podłużnej Younga, współczynnik przewodzenia ciepła, rozszerzalności liniowej oraz opór elektryczny właściwy) stali w określonej temperaturze badania zestawiono w tabeli 2.8.

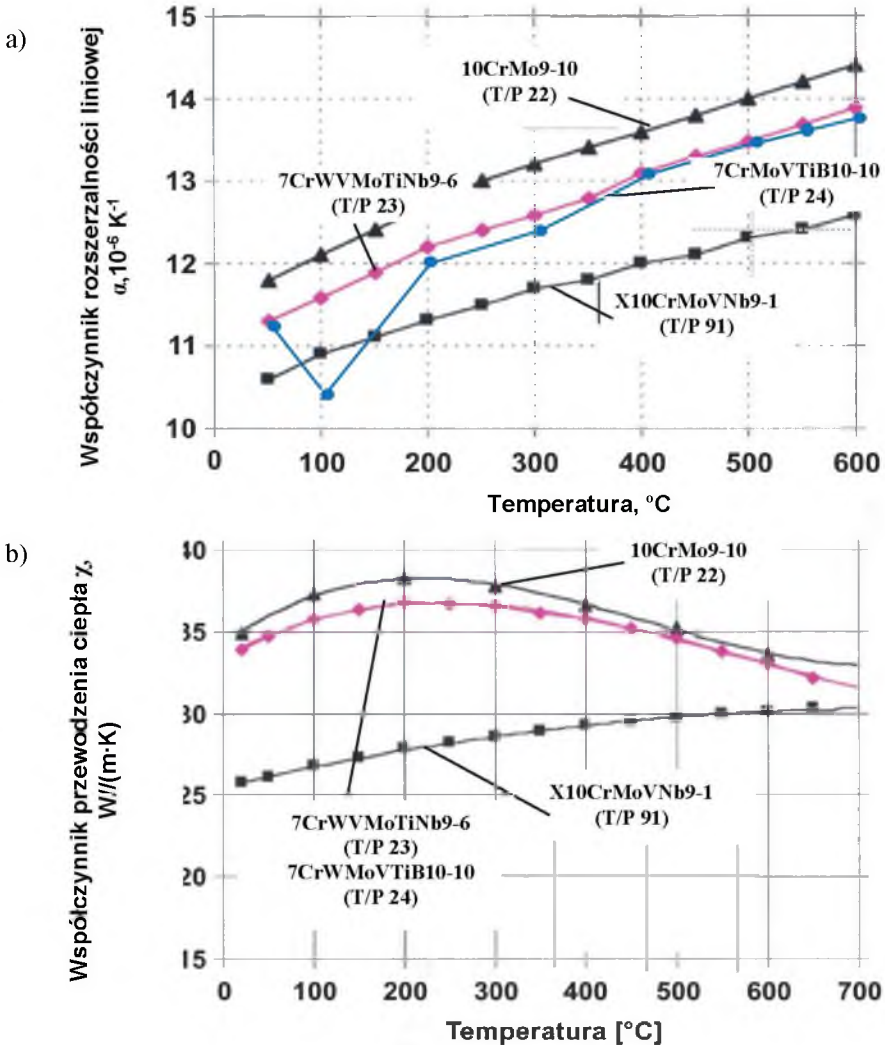
Tabela 2.8

Podstawowe własności fizyczne stali 7CrMoVTiB10-10 w temperaturze do 650°C

Temperatura badania, [°C]													
20	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
Moduł sprężystości podłużnej E , [GPa] (kN/mm ²)													
211	209	206		200		194		186		175	168	163	157
Współczynnik rozszerzalności liniowej α , [10 ⁻⁶ K ⁻¹]													
		11,2	10,5		12,0		12,5		13,0		13,4	13,6	13,7
Współczynnik przewodzenia ciepła γ , [W/(m·K)]													
33,9	34,8	35,8	36,4	36,8	36,7	36,6	36,2	35,8	35,3	34,6	33,8	33,1	32,2
Opór elektryczny właściwy ρ , [Ω cm]													
0,61	0,64	0,68	0,72	0,76	0,80	0,83	0,87	0,91	0,94	0,98	1,02	1,05	1,09

Stal 7CrMoVTiB10-10 ma własności ferromagnetyczne, a jej gęstość d wynosi $7,81 \text{ g/cm}^3$.

Porównanie zmiany podstawowych własności fizycznych w podwyższonej temperaturze stali 7CrMoVTiB10-10 (T/P24) i 7CrWVMoTiNb9-6 (T/P23) z uzyskiwanymi dla konwencjonalnej niskostopowej stali 10CrMo9-10 (T/P 22) i martenzytycznej wysokochromowej X10CrMoVNb9-1(T/P 91) przedstawiono na rys. 2.5.

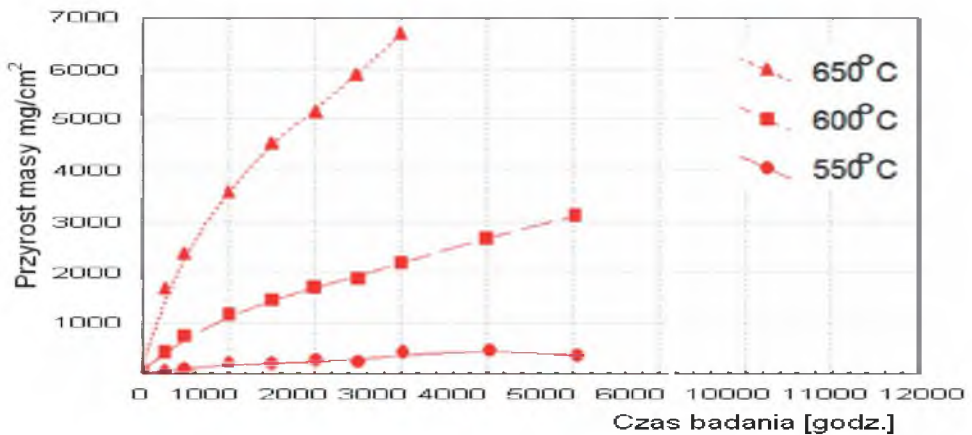


Rys. 2.5. Porównanie własności fizycznych stali T/P24 i T/P23 z własnościami fizycznymi konwencjonalnej niskostopowej stali T/P22 i wysokochromowej martenzytycznej T/P91: a) współczynnik przewodzenia ciepła χ , b) współczynnik rozszerzalności liniowej α [6]

2.6.2. Wyniki badania odporności na utlenianie stali 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24)

Odporność korozyjna stali w warunkach korozji wysokotemperaturowej oraz utleniania w parze wodnej zależy w głównej mierze od stężenia chromu i w mniejszym stopniu od mikrostruktury. Wymaganą żaroodporność w spalinach gazów oraz odporność na utlenianie w parze wodnej wynikające z warunków eksploatacji, głównie ścian membranowych, zapewnia zawartość chromu w ilości ok. 2,5%. Wyniki oceny odporności na działanie temperatury stali bainitycznych 7CrMoVTiB10-10 (rys. 2.6) w powietrzu w zakresie od 550°C do 650°C, w zależności od czasu ekspozycji dowodzą, że zadowalającą odporność na zgorzelinowanie stal ta wykazuje do temperatury 550°C. W temperaturze 600°C i 650°C przyrost masy jest bardzo duży, czego konsekwencją jest znaczne okresowe odpadanie tlenków i szybkie pocienienie ścianki rur.

Oszacowano, że szybkości utleniania w parze wodnej i gazach w przestrzeni spalania kotłów są porównywalne, przy czym szybkość utleniania od strony pary, tj. szybkość narastania, grubość tlenków i innych osadów, ich ewentualne odpadanie, ma istotny wpływ na techniczno-ekonomiczne warunki eksploatacji turbiny.



Rys. 2.6. Odporność na działanie temperatury stali T24 w powietrzu w zakresie od 550°C do 650°C, w zależności od czasu ekspozycji [6]

2.7. Kwalifikowanie technologii spawania złączy ze stali 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24)

W ostatnich latach nastąpił znaczny rozwój nowej grupy stali bainitycznych o wysokich własnościach wytrzymałościowych – w tym wytrzymałości na pełzanie – przy zachowaniu oczekiwanych właściwości plastycznych, technologicznych i odpowiednio wysokiej odporności na zgorzelinowanie, przewidywanych do zastosowania w nowych projektach kotłów o para-metrach nadkrytycznych.

Równoległe z badaniami prowadzonymi w Japonii i USA, które doprowadziły do wdrożenia stali 7CrWVMoTiNb9-6 (T/P23), w Europie opracowano i wprowadzono do stosowania stal 7CrMoVTiB10-10 (T/P24) o nieco zmodyfikowanym składzie chemicznym. W ramach realizowanych programów badawczych w RAFAKO S.A., Instytucie Metalurgii Żelaza w Gliwicach, Instytucie Spawalnictwa w Gliwicach oraz Politechnice Śląskiej w Katowicach podjęto działania obejmujące m.in. opracowanie pełnych charakterystyk właściwości użytkowych materiału podstawowego, badania spawalności oraz opracowanie charakterystyk złączy spawanych w celu kwalifikowania technologii spawania tej stali. Wyniki tych prac to działania poprzedzające decyzję o uwarunkowaniach zastosowania tej stali w nowych krajowych kotłach o nadkrytycznych parametrach pracy.

Zgodnie z założeniami twórców oraz producentów wyrobów hutniczych z tej stali, poza podwyższoną wytrzymałością na pełzanie, stal 7CrMoVTiB10-10 (T/P24) miała być łatwo spawalna. Wyniki krajowych badań i uzyskanych doświadczeń w zakresie podatności na pękanie złączy spawanych w procesie wytwarzania elementów urządzeń ciśnieniowych, ich montażu i naprawy oraz doświadczeń z zastosowania w nowo wybudowanych kotłach na nadkrytyczne parametry pracy w innych krajach zweryfikowały ten pogład.

2.7.1. Dobór materiałów dodatkowych do spawania stali bainitycznej 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24)

Nowa niskostopowa stal bainityczna w gatunku 7CrMoVTiB10-10 jest stalą spawalną wszystkimi metodami spawania lukowego. W pierwszej kolejności przez f-mę Böhler-Thyssen Welding zostały opracowane materiały spawalnicze do spawania cienkościennych rur przeznaczonych na elementy ścian membranowych spawanych metodą 141 (GTAW). Opracowano spoiwo o składzie chemicznym zbliżonym do materiału podstawowego. Ze

względem na przewidywane użycie tej stali na elementy ciśnieniowe kotłów wymagające rur o małej grubości ścianki, proces technologiczny ich wytwarzania oraz czynnik ekonomiczny przyjęto, że obróbka cieplna po spawaniu nie jest wymagana.

W celu wykonania złączy ze stali 7CrMoVTiB10-10 opracowano:

- dla metody 141 (GTAW) – drut $\varnothing 2.4$ mm, gat. Union I P24 oraz C9MVIg.
- dla metody 111 (SMAW) – elektrody otulone gat. Thermanit P24 oraz Fox C9MV.

2.7.2. Przebieg kwalifikowania technologii spawania złączy jednorodnych

Zastosowanie w krajowych projektach kotłów o parametrach nadkrytycznych stali 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24) wymagało zrealizowania programu badawczego z wykonaniem badań własności wytrzymałościowych, przeprowadzenia prób technologicznych oraz badań mikrostruktury w celu kwalifikowania technologii spawania. W wielu ośrodkach badawczych i przemysłowych przeprowadzono wiele eksperymentów technologicznych i badań dla optymalizacji procesów spawania. W badaniach ujawniono jak technika wykonywania poszczególnych ściegów (zależna szczególnie od zastosowanej temperatury podgrzewania, temperatury międzyściegowej), szybkość ich studzenia w przedziale $t_{800/500}$, wielkość energii liniowej wpływają na poziom własności plastycznych spoin/złączy z tej stali. Aby uzyskać właściwy poziom własności plastycznych, należy:

- wprowadzić jak najmniejszą niezbędną ilość ciepła podczas spawania (mniejsza energia liniowa) dla uzyskania strefy wpływu ciepła o jak najmniejszej szerokości.
- zastosować niskowodorowe procesy spawania w celu uniknięcia kruchości wodorowej.
- zmniejszyć liczbę karbów i ostrych zmian przekrojów w obszarze spoiny.
- zastosować zabieg podgrzewania do spawania i obróbkę cieplną po spawaniu dla obniżenia naprężeń spawalniczych.

Szczególnie istotne było kwalifikowanie technologii spawania złączy rur cienko-ściennych (T24) umożliwiającej eliminację obróbki cieplnej po spawaniu przy wytwarzaniu ścian membranowych komory parownika kotłów.

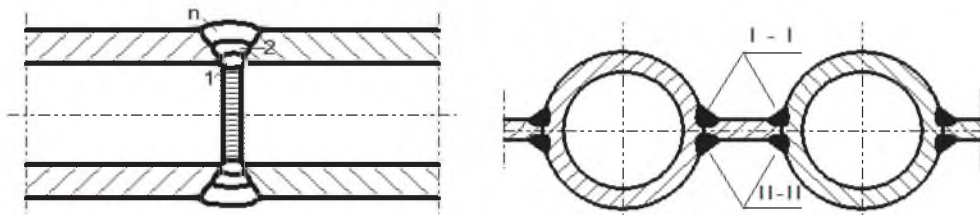
Przeprowadzone badania wykazały, że jednoimienne złącza doczołowe rur o wymiarach poniżej $\varnothing 58 \times 7.1$ mm zapewniają twardość strefy wpływu ciepła oraz stopiwa złącza na poziomie poniżej 350 HV10 jako jedno z podstawowych kryteriów oceny plastyczności złączy. Natomiast przyczyną inicjacji i rozwoju pęknięć, szczególnie w miejscach występowania ostrych karbów geometrycznych i technologicznych złączy, może być kruchość materiału

połączeń spawanych wynikająca m.in. z występowania struktur o morfologii płytkowej. Niemniej jednak wyniki licznych badań prowadzonych w Politechnice Śląskiej, AGH, Instytucie Spawalnictwa, a także u wytwórców ścian szczelnych sygnalizowały występowanie skłonności złączy spawanych z tych stali do pęknięcia.

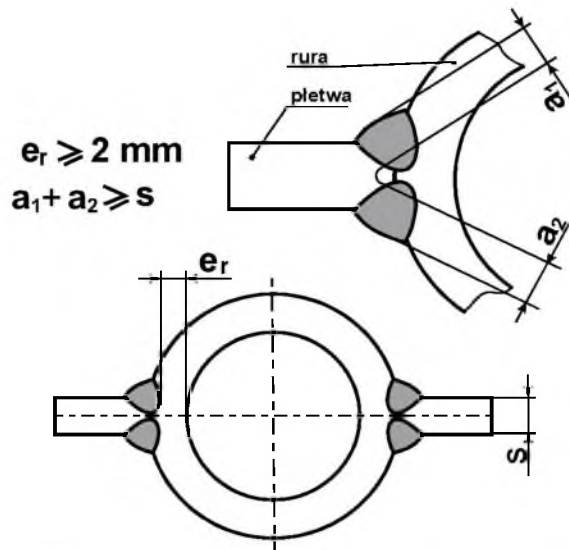
Na poziom własności ciągliwych złączy z niskostopowych stali bainitycznych T24 i T23 wpływają struktura materiału podstawowego oraz struktura strefy wpływu ciepła i spoiny złącza spawanego powstające w procesie spawania. Natomiast struktura strefy wpływu ciepła i spoiny złącza spawanego dla stali 7CrMoVTiB10-10 silnie zależą od wielu czynników, takich jak: zastosowane materiały do spawania, temperatura podgrzewania do spawania, technika wykonywania poszczególnych ściegów, energia liniowa spawania, temperatura międzyściegowa oraz szybkość studzenia w przedziale $t_{800/500}$.

Sposób przygotowania elementów do spawania i wykonania złączy doczołowych przedstawiono na rys. 2.7, a złączy pachwinowych elementów ścian membranowych komory parownika na rys. 2.8.

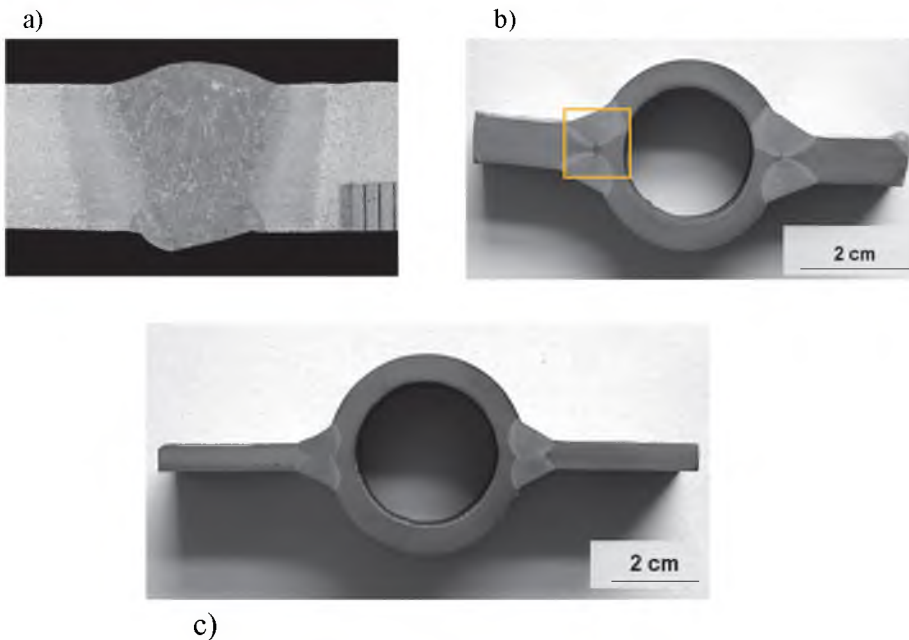
Przyjęta technologia wykonania doczołowych złączy spawanych rur oraz złączy pachwinowych rura – płaskownik – rura ścian membranowych ze stali 7CrMoVTiB10-10 eliminowała wymóg podgrzewania do spawania oraz obróbki cieplnej po spawaniu. Elementy cienkościennie rur – bez dużych różnic grubości ścianek – należy po spawaniu ostudzić do temperatury 100°C, tak aby zaszła do końca przemiana martenzytyczna, bez wymogu przeprowadzania obróbki cieplnej po spawaniu przy zapewnieniu twardości złączy spawanych poniżej 350 HV.



Rys. 2.7. Sposób przygotowania złączy doczołowych oraz pachwinowych; rura – płaskownik – rura ściany membranowej ze stali T24



Rys. 2.8. Wymagania dotyczące wytwarzania połączeń spawanych elementu rura – płaskownik – rura panelu ściany szczelnej kotła wg PN-EN 12952



Rys. 2.9. Przykładowe makrostruktury złączy spawanych rur cienkościennych ze stali T24: złącze doczołowe (M. Urzynieć), b) złącze pachwinowe rura-płaskownik ze szczeliną pomiędzy rurą a płaskownikiem o długości poniżej 2 mm, c) oczekiwana makrostruktura złącza pachwinowego z całkowitym przetopem [7]

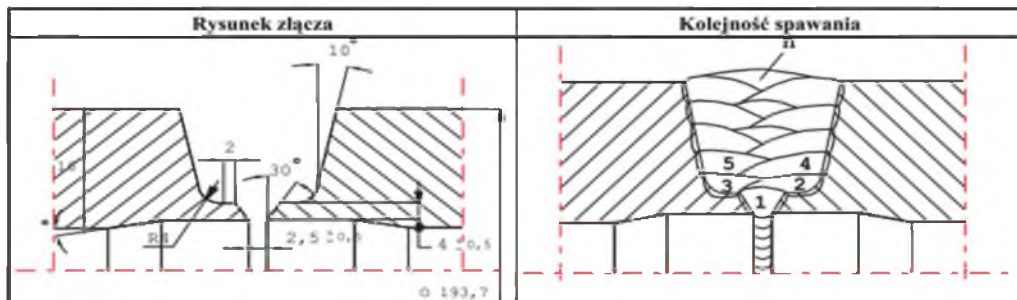
Do kwalifikowania procesu spawania stosowano rury ze stali T24, najczęściej o średnicy ϕ 44,5 mm i grubości ścianki 7,1 mm, oraz płaskownik o grubości 6,0-8,0 mm x 75,9 mm.

Za kryterium odbioru, kwalifikowania technologii wykonania złączy przyjęto wymóg spełniania wymagań wg normy PN-EN 25817 (poziom B) (obecnie PN-EN ISO 5817 z 05.2014) oraz przepisów VGB – R 501 H. Prowadzone badania wizualne oraz badania nieniszczące i strukturalne ujawniały w złączy spawanym pęknięcia o różnym charakterze i stopniu rozwoju.

Ponieważ stal 7CrMoVTiB10-10 była przewidywana również do stosowania na elementy grubościennie kotłów, poza metodą 141 (GTAW), wymagane było opracowanie materiałów dodatkowych – elektrod otulonych – do spawania metodą 111 (SMAW).

W ramach kwalifikowania technologii spawania wykonano złącza kolektora ze stali 7CrMoVTiB10-10 (P24) o wymiarach ϕ 216x28 mm. Warstwę graniową wykonano metodą 141 (GTAW) z wypełnieniem złączy elektrodami otulonymi metodą 111 (SMAW).

Wybrany przykład przygotowania elementów grubościennych do spawania oraz przebieg procesu spawania złączy kolektora pokazano na rys. 2.10. Natomiast parametry spawania złączy ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 dla metody 141 (GTAW) zestawiono w tabeli 2.9.



Rys. 2.10. Sposób przygotowania do spawania elementów grubościennych ze stali T24 z rekomendowaną kolejnością przebiegu spawania

Parametry spawania złączy ze stali 7CrWVMoTiNb9-6 dla metody 141 (GTAW)

gaz ochronny	argon
elektroda	wolframowa ϕ 2.4 mm.
spoiwo	drut – Union I P24 lub C9MV IG ϕ 2.4 mm
średnie natężenie prądu	– dla warstwy graniowej 60÷90 A, – dla warstw wypełniających 70÷100 A
napięcie	11-12,5 V
liczba przejść, ściegów	3-4
temperatura międzyściegowa	max. 200°C
obróbka cieplna po spawaniu	– bez podgrzewania, lub zależnie od grubości elementu w zakresie od 100°C do 250°C, – zależna od grubości elementu spawanego

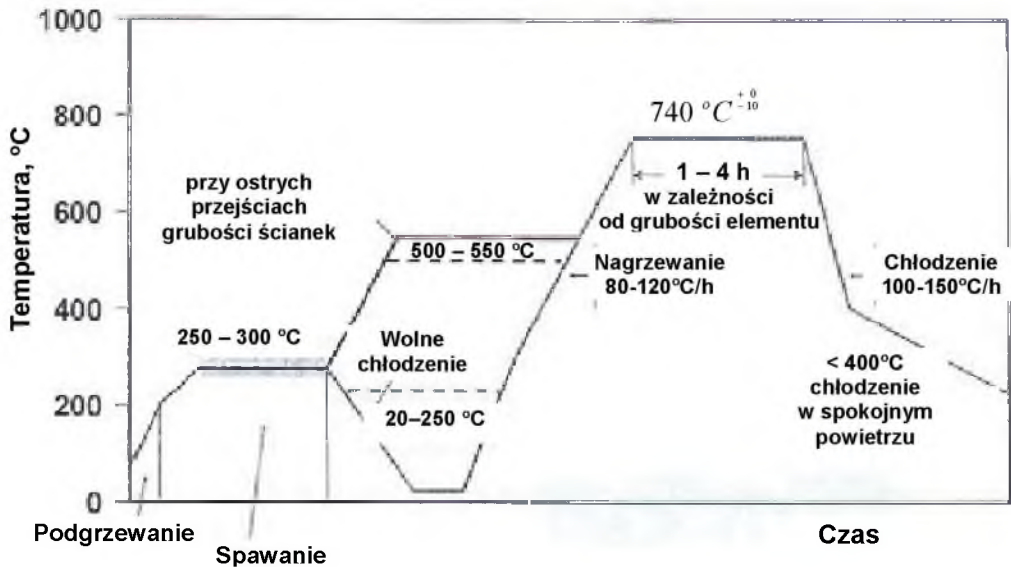
2.7.3. Warunki temperaturowe wykonania jednorodnych złączy spawanych ze stali 7CrMoVTiB10-10 (T24)

Dla elementów cienkościennych ze stali 7CrMoVTiB10-10 (T24) o grubości do 10 mm wytwórca rur (V&M) nie przewiduje wymogu przeprowadzania obróbki cieplnej po spawaniu z wyjątkiem konstrukcji o bardzo dużej koncentracji robót spawalniczych. Założona technologia wykonania złączy doczołowych rur cienkościennych oraz złączy pachwinowych ścian membranowych rura – płaskownik – rura dla tej stali nie wymaga podgrzewania do spawania oraz obróbki cieplnej po spawaniu. Rezygnacja z obróbki cieplnej jest determinowana założeniem uzyskania twardości złączy po spawaniu poniżej 350 HV, co ma gwarantować wyeliminowanie skłonności do pęknięcia złączy z tej stali.

Dla złączy grubościennych ze stali 7CrMoVTiB10-10 (P24) – o grubości rur, kolektorów powyżej 10 mm – zmiany zachodzące w strukturze materiału są skutkiem oddziaływania temperatury i czasu wytrzymania oraz warunków chłodzenia. Dla tych elementów istotna jest znajomość przemian fazowych, tj. zakresów występowania martenzytu, bainitu i ferrytu z perlitem. Zmiany te ilustrują wykresy CTP_s dla warunków spawania stali 7CrMoVTiB10-10. Wykresy te umożliwiają uzyskanie oczekiwanej struktury i zespołu własności użytkowych przez dobór parametrów obróbki cieplnej wytwarzanych elementów kotłów, szczególnie przy opracowywaniu technologii kwalifikowania procesów spawania. Na tej podstawie elementy cienkościenne rur należy po spawaniu ostudzić do temperatury poniżej 100°C, tak by zaszła do

końca możliwa przemiana martenzytyczna. Natomiast elementy grubościennie podlegające spawaniu powinny być podgrzewane do spawania. Przed rozpoczęciem spawania metodą 111 (SMAW) należy podgrzać odpowiednio strefę złącza do temperatury 150-250°C. Temperatura międzyściegowa nie może przekraczać 200°C.

Elementy grubościennie, w szczególności z połączeniami o różnej grubości ścianek, należy poddać wyżarzaniu odprężającemu w zakresie temperatury 500-550°C w celu eliminacji pęknięć wyżarzaniowych, a następnie poddać wyżarzaniu odprężającemu (wg zaleceń wytwórcy rur) w temperaturze ok. 740°C, z czasem wytrzymania powyżej 60 min. Parametry wyżarzania każdorazowo należy dobierać w zależności od grubości złącza spawanego (rys. 2.11).



Rys. 2.11. Przebieg oraz parametry obróbki cieplnej dla wyżarzania odprężającego – po spawaniu złączy grubościennych – rur ze stali 7CrWVMoTNb9-6 (P23) i 7CrMoVTiB10-10 (P24) [8]

Z uwagi na występowanie najczęściej struktury bainityczno-martenzytycznej stali 7CrMoVTiB10-10 należy z dużą starannością dotrzymywać wymagań temperaturowych podczas procesu spawania i obróbki cieplnej złączy grubościennych z tej stali.

Dopuszczalne jest przeprowadzenie wyżarzania odprężającego po spawaniu dla całego elementu w piecu grzewczym i obróbki cieplnej przeprowadzanej lokalnie. Przy wyżarzaniu całego elementu w piecu grzewczym należy zapewnić rejestrację temperatury wyżarzania

odprężającego na podstawie termopar przymocowanych bezpośrednio do obrabianego elementu. Wyżarzanie odprężające po spawaniu powinno zapewniać wyrównanie żądanej temperatury w całym przekroju złącza.

2.8. Wyniki badań własnych złączy ze stali 7CrMoVTiB10-10 podlegające kwalifikowaniu technologii spawania

Kwalifikowanie technologii spawania wg wymagań normy PN-EN 15614-1 z lat 2004 i 2008 wymaga m.in.: kontroli sposobu przygotowania do spawania, doboru parametrów procesu spawania, oceny przebiegu procesu spawania, wyników badań nieniszczących oraz badań niszczących wykonanych przez wytwórcę oraz Rzeczoznawcę Jednostki Notyfikowanej. Zakres wymaganych badań nieniszczących obejmował:

- oględziny zewnętrzne – 100% powierzchni złączy,
- badania radiologiczne – 100% objętości złączy,
- badania ultradźwiękowe (złączy grubościennych) – 100%,
- kontrolę obecności pęknięć powierzchniowych przez badania magnetyczno-proszkowe – 100% powierzchni złączy.

Badaniom radiograficznym poddawano złącza doczołowe rur/kolektorów – po obróbce cieplnej – wg wymagań normy PN-EN 1435, z zastosowaniem źródła promieniowania Jr192. Badania zostały wykonane dla 100% długości złączy i dały wynik pozytywny.

Badaniom ultradźwiękowym poddano złącza doczołowe rur/kolektorów zgodnie z wymaganiami norm PN-89/M-70055/01 i 02, PN-EN ISO 5817 z 2014 r. po obróbce cieplnej złączy próbnych. Badania zostały wykonane dla 100% długości złączy. Uzyskane wyniki badań nieniszczących spełniały wymagania normy, gdyż wadliwość złączy spawanych nie była wyższa od wielkości dopuszczalnych dla poziomu “B” wg obowiązującej w przeszłości normy PN-EN 25817 (*obecnie PN-EN ISO 5817 z 05.2014*).

Złącza doczołowe rur ze stali 7CrMoVTiB10-10 poddano również badaniom magnetyczno-proszkowym. Badania przeprowadzono aparatem firmy Deotropuls przy zastosowaniu proszku magnetyzującego Magnaflux, typ proszku WB 27, rodzaj magnetyzacji E. Natężenie pola magnesującego wynosiło $J=3,0$ kA/m. Badania te nie ujawniły niedopuszczalnych wad i nieciągłości.

2.8.1. Wyniki badań własności mechanicznych oraz struktury jednorodnych doczołowych złączy spawanych w zróżnicowanych warunkach temperaturowych

Kształt i wymiary złączy próbnych, liczba i lokalizacja próbek do badań mechanicznych i technologicznych złączy kwalifikacyjnych technologii spawania spełniały wymagania normy PN-EN ISO 15614-1. Przygotowanie i spawanie złączy kwalifikacyjnych przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w kartach pWPS.

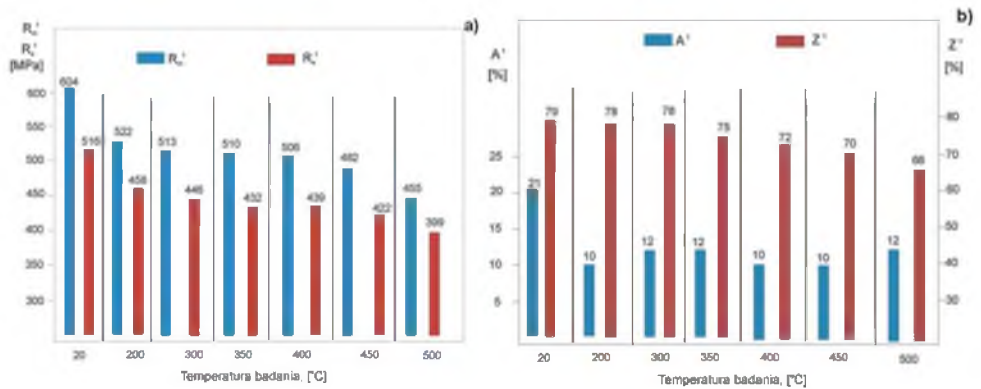
Za istotne dla prawidłowej oceny stanu i poziomu własności uznano wymóg przeprowadzenia oceny:

- poprawności technologii wykonania złączy spawanych w warunkach dużego wytwórcy kotłów,
- własności mechanicznych oraz struktury i twardości złączy spawanych,
- wpływu temperatury na własności mechaniczne i twardość materiału podstawowego rur oraz złączy spawanych,
- wpływu temperatury i czasu na procesy wydzieleniowe węglików,
- wpływu temperatury i czasu długotrwałego wyżarzania na własności mechaniczne, strukturę i poziom udarności,
- podatności na zginanie złączy.

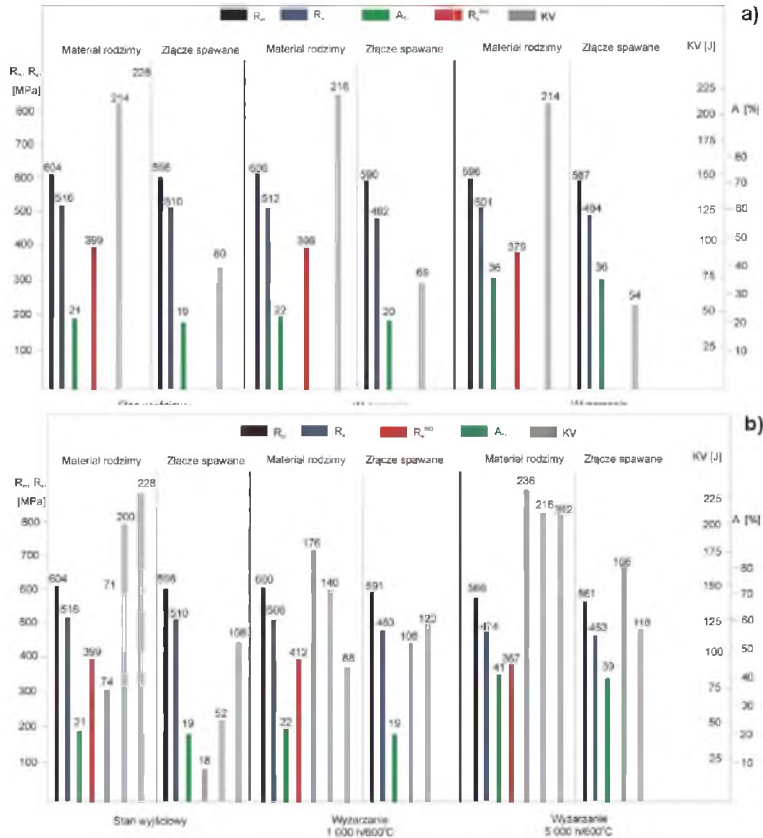
Na podstawie powyżej wyspecyfikowanych wykonanych badań stwierdzono, że złącza spawane elektrodami otulonymi – o wymiarach $\varnothing 406 \times 32$ mm – należy po spawaniu poddać obróbce cieplnej ze względu na uzyskaną niską energię łamania, ok. 20 J. Po obróbce cieplnej twardość złączy grubościennych wynosiła ok. 250 HV10, natomiast uzyskane wartości energii łamania spoiwa złączy kształtowały się w zakresie do 150 J.

Przeprowadzone badania mechaniczne, ocena własności wytrzymałościowych i technologicznych oraz energii łamania próbek złączy spawanych spełniają wymagania kwalifikowania technologii spawania określone w normie PN-EN ISO 15614-1.

Zestawienie wyników badań własności wytrzymałościowych materiału podstawowego kolektora o wymiarach $\varnothing 406 \times 32$ mm w temperaturze pokojowej i podwyższonej do 500°C ze stali 7CrMoVTiB10-10 po normalizowaniu i odpuszczaniu pokazano w postaci graficznej na rys. 2.12.

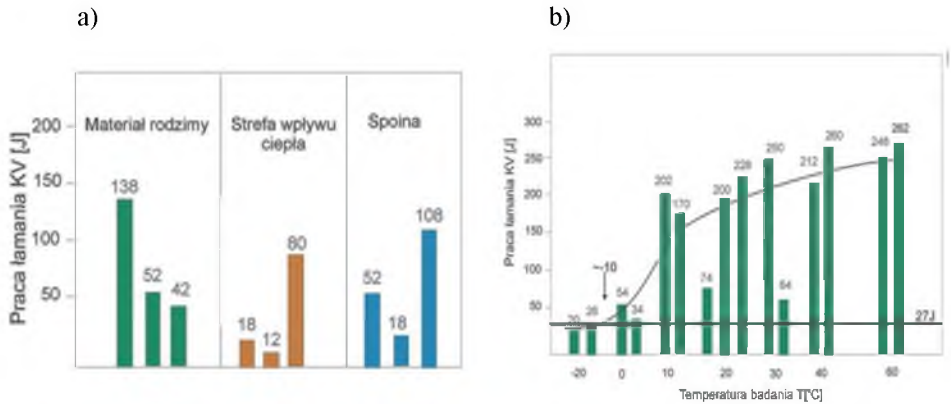


Rys. 2.12. Wyniki badań w podwyższonej temperaturze: a) wytrzymałość na rozciąganie $R_{m,t}$ oraz granica plastyczności $R_{0,2,t}$, b) wydłużenie A_5 t i przewężenie Z_t [6, 9]



Rys. 2.13. Wpływ długotrwałego wyżarzania na własności wytrzymałościowe, wydłużenie i przewężenie oraz na pracę łamania KV materiału podstawowego oraz złącza w temperaturze: a) 550°C, b) 600°C [6, 9]

Porównanie wyników badań pracy łamania na próbkach z karbem V dla materiału podstawowego, strefy wpływu ciepła oraz spoiny jednorodnego obwodowego złącza spawanego o wymiarach 406×32 mm pokazano na rys. 2.13. Natomiast porównanie wyników badań pracy łamania na próbkach z karbem V dla materiału rodzimego, strefy wpływu ciepła i spoiny złącza przedstawiono na rys. 2.14.

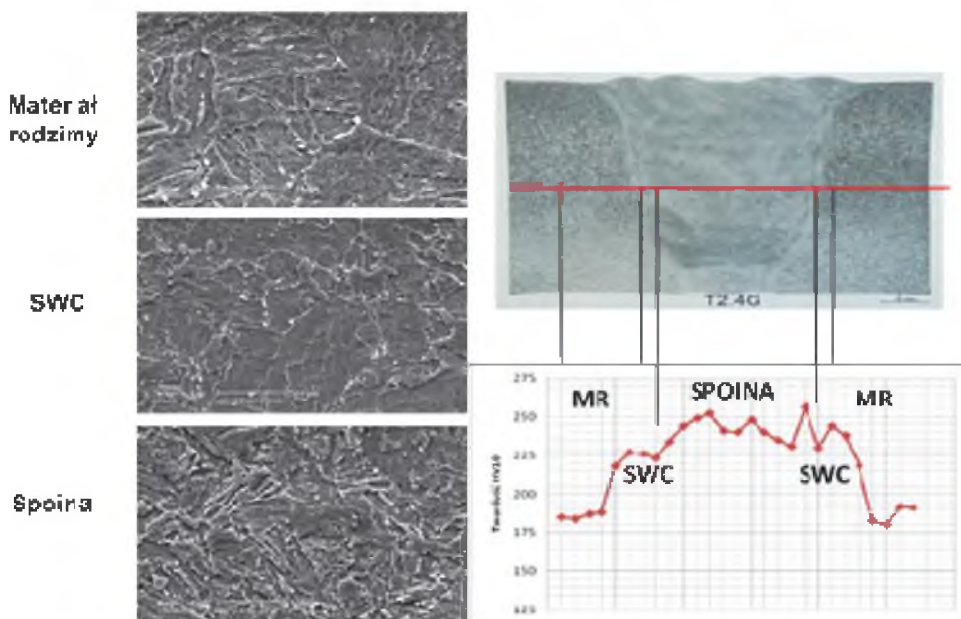


Rys. 2.14. Wyniki badań pracy łamania KV dla: a) materiału rodzimego, SWC i spoiny w temperaturze pokojowej, b) wyznaczenie temperatury przejścia w stan kruchy (która wynosi ok. -10 °C) dla materiału rury i jednorodnego złącza spawanego [6, 9]

2.8.2. Wyniki badań struktury złączy spawanych

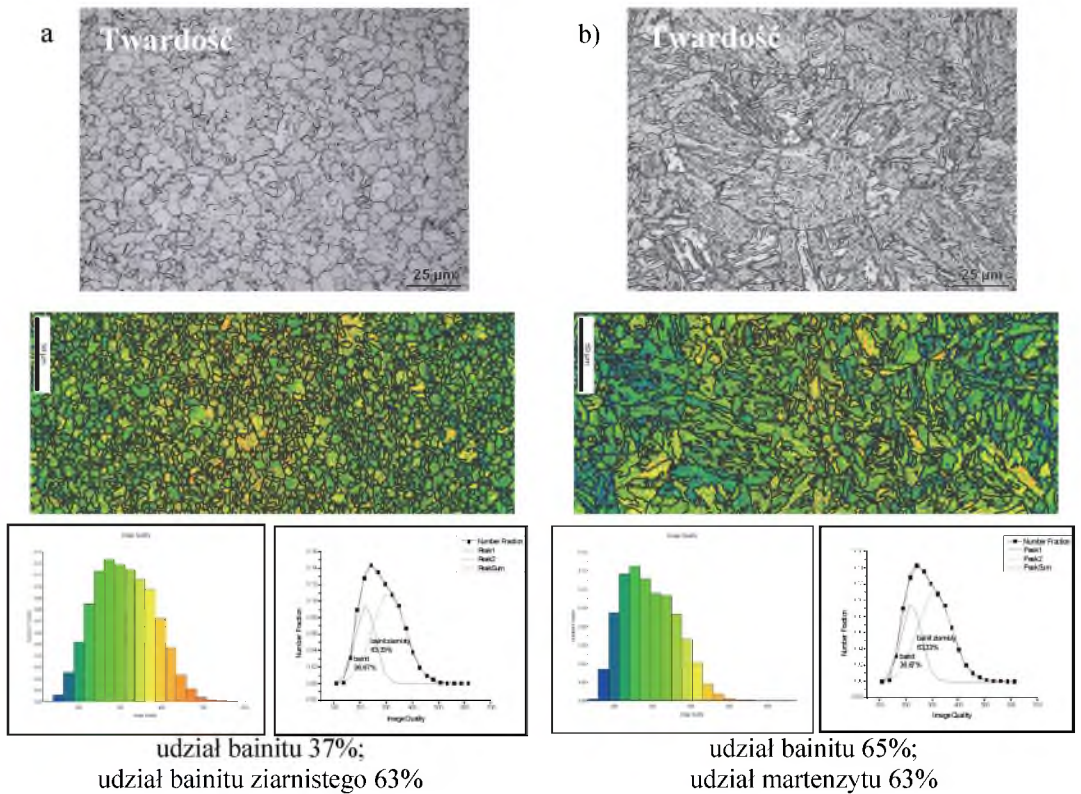
Obserwacje mikrostruktury grubościennego jednoimiennego doczołowego złącza spawanego płaszczka kolektora po obróbce cieplnej przeprowadzono na mikroskopie świetlnym oraz w skaningowym mikroskopie elektronowym. Ujawnione w tych badaniach typowe mikrostruktury poszczególnych elementów złącza (materiał rodzimy, strefa wpływu ciepła, spoina) oraz wyniki pomiaru twardości HV10 przedstawiono na rys. 2.15 [10].

Typowa struktura stali 7CrMoVTiB10-10 składa się z bainitu z martenzytem lub bainitu z wydzieleniami węglików $M_{23}C_6$ zarówno na granicach ziaren byłego austenitu, jak i węgliko/azotków MX, głównie Nb, V, B wewnątrz obszarów bainitu i odpuszczonego martenzytu (rys. 2.4), niekiedy ze śladowym udziałem ferrytu. Struktura materiału rodzimego złącza ze stali bainitycznych to dolny bainit z martenzytem o twardości ok. $180 \div 192$ HV10, natomiast w strefie wpływu ciepła występuje struktura bainitu i martenzytu z udziałem ferrytu o twardości do 240 HV10. Spoina charakteryzuje się strukturą martenzytowo-bainityczną o twardości ok. 260 HV10. Złącze po obróbce cieplnej wykazało poprawną strukturę materiału bez nieciągłości i mikropęknięć (rys. 2.15).



Rys. 2.15. Wyniki pomiaru twardości oraz struktura jednorodnego obwodowego grubościennego złącza spawanego, SEM, pow. 1000x [10]

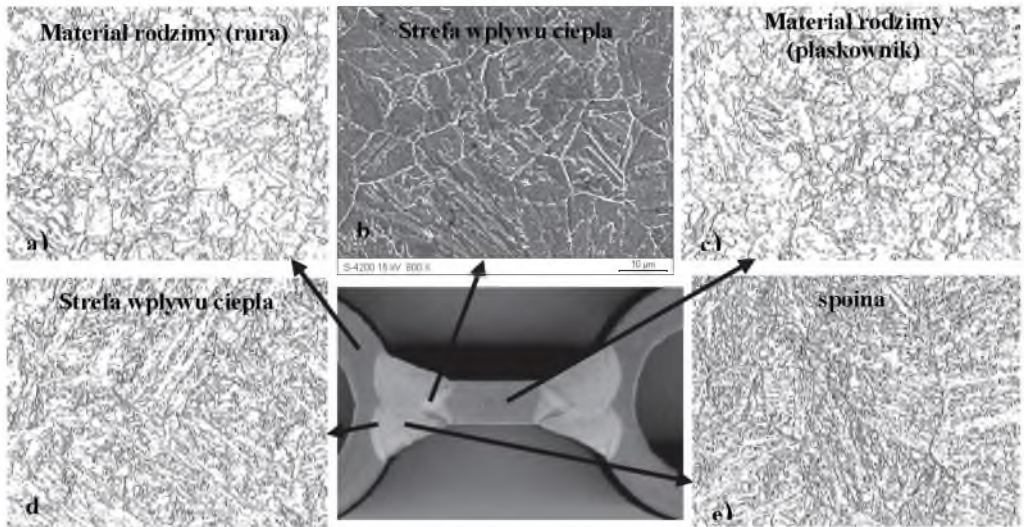
Oczekiwany typ mikrostruktury wyrobów hutniczych, tzn. rur i płaskownika dla wykonywanych ścian szczelnych i ich paneli, będącej mieszaniną bainitu ziemistego z bainitem, pokazano na rys. 2.16a. Natomiast niepożądany typ mikrostruktury tych elementów złącza spawanego, będącej mieszaniną drobnopłytkowego dolnego bainitu z martenzytem lub martenzytu, przedstawiono na rys. 2.16b [3, 11].



Rys. 2.16. Przykład ilościowej oceny struktury bainitu i martenzytu materiału rury cienkościennej ze stali 7CrMoVTiB10-10, SEM-EBSD [3, 11]

O ile spawanie rur grubościennych i uzyskiwane własności złączy po obróbce cieplnej nie stwarzają istotnych kłopotów, o tyle procesy spawania membranowych rur cienkościennych dostarczają wielu zaskakująco niekorzystnych problemów związanych ze strukturą i kruchością materiału złączy wynikających z tworzenia się struktur płytkowych (martenzytycznych).

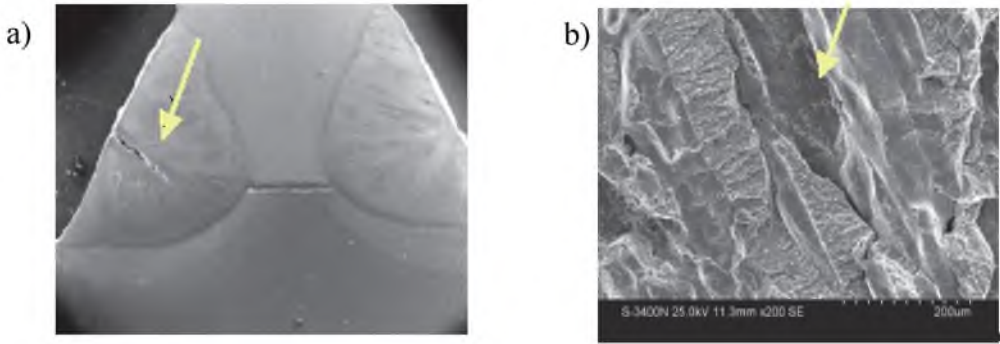
Alternatywą dla stali T24 może być potencjalnie stal bainityczna HCMA (CrMoVNb) wytworzona w Japonii [18] i stosowana w kotłach na Dalekim Wschodzie. Wykonane w RAFAKO SA eksperymentalne złącza spawane z tej stali wykazały bardzo dobry zespół własności wytrzymałościowych i plastycznych w stanie bez obróbki cieplnej po spawaniu. Przykład korzystnej struktury bainitycznej pachwinowego złącza przedstawiono na rys. 2.17 [19]. Niemniej jednak perspektywy zastosowania jej na ściany szczelne w krajowych projektach są nikłe.



Rys. 2.17. Makro- i mikrostruktura pachwinowych złączy spawanych rura-plaskownik stali 7CrMoVTiB10-10 (T24): a) bainit-martenzyt; LM, b) przewaga martenzytu; SEM; c) bainit-martenzyt; LM, d) przewaga martenzytu; LM, e) przewaga martenzytu; LM, pow. 500x [12]

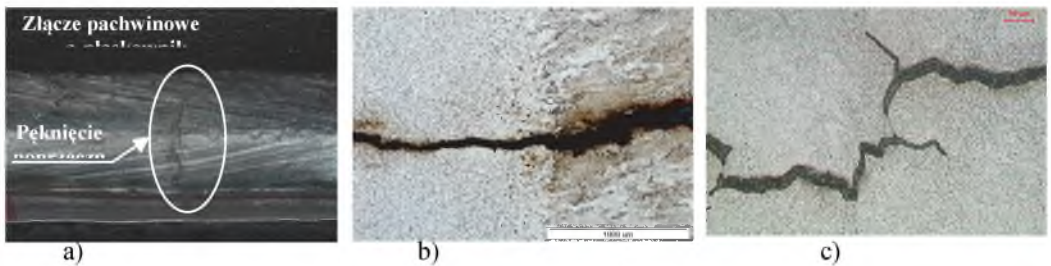
2.8.3. Analiza przyczyn pęknięć z weryfikacją technologii wytwarzania paneli ścian membranowych ze stali 7CrMoVTiB10-10 (T24)

W latach 2009-2011 w europejskiej energetyce pojawił się bardzo poważny problem związany z pękaniem złączy spawanych segmentów ścian szczelnych wykonanych ze stali 7CrMoVTiB10-10 (T24) dla nowo uruchamianych kotłów na parametry nadkrytyczne. Dotychczasowe doświadczenia czołowych wytwórców ścian szczelnych wskazują na liczne problemy technologiczne związane z małą udarnością, bardzo dużą twardością i pękaniem złączy. Pomimo spełnienia wymagań obowiązującej normy PN-EN 10216:2002/PR A2:2006 dla stali 7CrMoVTiB 10-10 oraz poprawnej zgodnie z zatwierdzonym WPS-em technologii spawania w złączy występują zarówno pęknięcia gorące lub wodorowe, jak i pęknięcia zimne (rys. 2.18, 2.19).



Rys. 2.18. a) Gorące pęknięcie w złączy pachwinowym T24-stal austenityczna (spoiwo S Ni 6082/SG-NiCr21Mo9Nb) z brakiem pełnego przetopu, b) przełom międzydendrytyczny z efektem gorących pęknięć w spoinie złącza jednorodnego ze stali T24 [5]

Jest to związane z powstawaniem w spoinach mikrostruktury, często będącej „twardym” martenzytem, oraz strefy wpływu ciepła o znacznym zaawansowaniu procesu wydzieleniowego sprzyjających pękaniu (rys. 2.19). Pęknięcia były generowane na ogół w spoinie jako międzykrystaliczne i rozwijały się jako transkrystaliczne do SWC i materiału rodzimego.



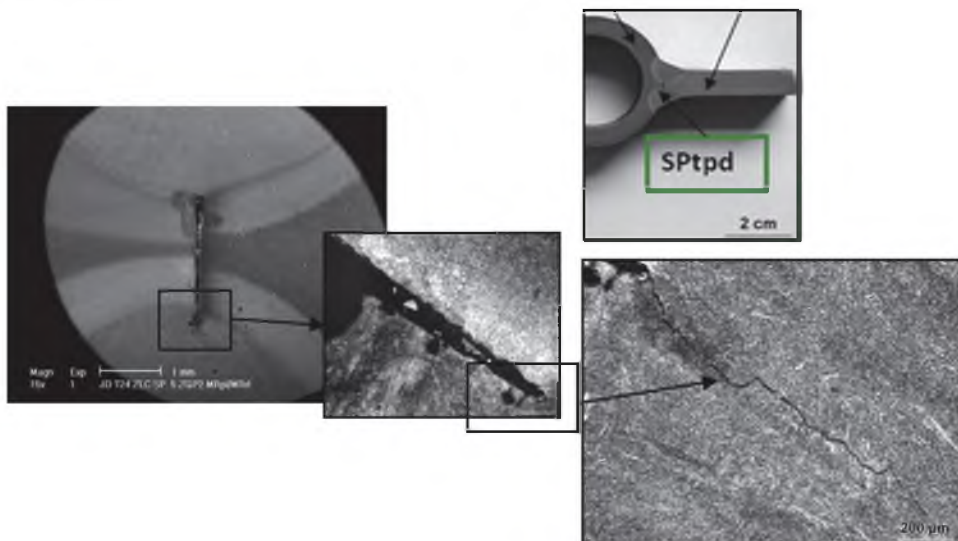
Rys. 2.19. Przykłady pęknięć w spoinie pachwinowej wykonanej ze stali T24: a) w licu spoiny pachwinowej, b) w spoinie i SWC, c) międzykrystaliczne w spoinie pow. 500x, LM [J. Adamiec, E. Tasak]

Pęknięcia paneli ścian membranowych występowały na złączach pachwinowych rur płaskownik, jak również w jednoimiennych złączach doczołowych rur nie tylko podczas ich produkcji, lecz także w czasie transportu, montażu na obiekcie oraz w początkowym okresie eksploatacji bloków. Było to podstawą rezygnacji, do czasu rozwiązania problemu, z zastosowania zarówno stali 7CrWVMoTiNb9-6 (T23), jak i 7CrMoVTiB10-10 (T24) w nowo projektowanych krajowych kotłach na parametry nadkrytyczne na rzecz stali 13CrMo4-5 o znanych dobrych walorach użytkowych sprawdzonych w długoletniej eksploatacji, choć kosztem zmniejszenia średnicy zewnętrznej i pogrubienia ścianki.

Panele ścian membranowych kotłów są elementami wykonanymi głównie jako dwustronne złącze pachwinowe płaskownik – rura – płaskownik. Długość pojedynczego panelu, elementu ściany membranowej dochodzi do 24 m, a szerokość do 2 m. Poszczególne panele są łączone złączem doczołowym wykonanym elektrodą otuloną lub łukiem krytym. Przepisy VGB rekomendują dla tego typu połączenia maksymalną twardość do 350 HV10, co w praktyce przemysłowej jest trudne do uzyskania.

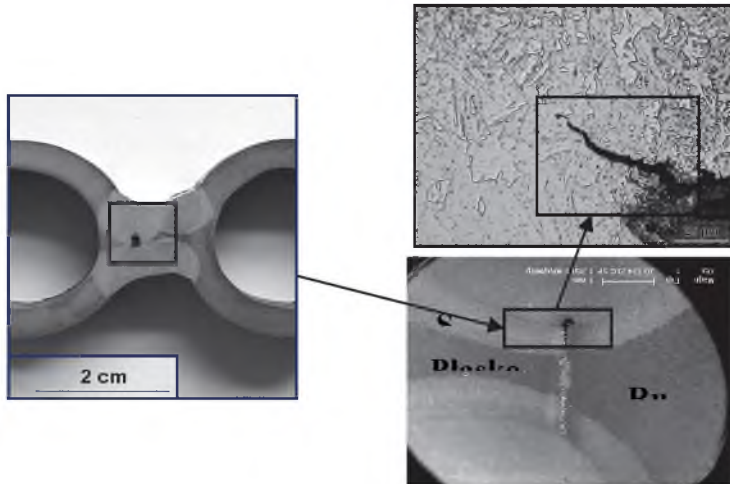
Różne technologiczne eksperymenty spawania z zastosowaniem materiałów spawalniczych zalecanych przez producentów rur i płaskowników, opracowane przez firmę Böhler-Thyssen Welding, np. spawanie łukiem krytym – metoda 121 SAW – drutem P24-UP (SZCrMo2VNb wg EN 12070), w osłonie topnika BB 305 (SA AR 1 76 AC H5 wg EN 760), z prędkością spawania od 0,8 do 1,0 m/min, z energią liniową łuku 7,2 – 8,4 kJ/cm ujawniały dużą skłonność do pęknięcia złączy. Niekorzystna struktura stanu wyjściowego spawanych wyrobów hutniczych oraz niedotrzymanie rygorów odpowiedniego spawania, w tym: zbyt niska temperatura podgrzewania do spawania, zbyt duża energia liniowa spawania, zbyt duża szybkość spawania $>0,7$ m/min, brak całkowitego przetopu oraz zbyt duża szybkość chłodzenia po spawaniu, sprzyjają tworzeniu się w elementach złącza niekorzystnej mikrostruktury będącej drobno-płytkową strukturą dolnego bainitu z martenzytem lub martenzytu, często o twardości przekraczającej nawet 400 HV10. Występująca wówczas mikrostruktura wymaga przeprowadzenia obróbki cieplnej po spawaniu, której w zastosowanej technologii się nie przewiduje.

Inne przykładowe przyczyny występujących pęknięć w złączach ze stali T24 pokazano na rys. 2.20 i 2.21.



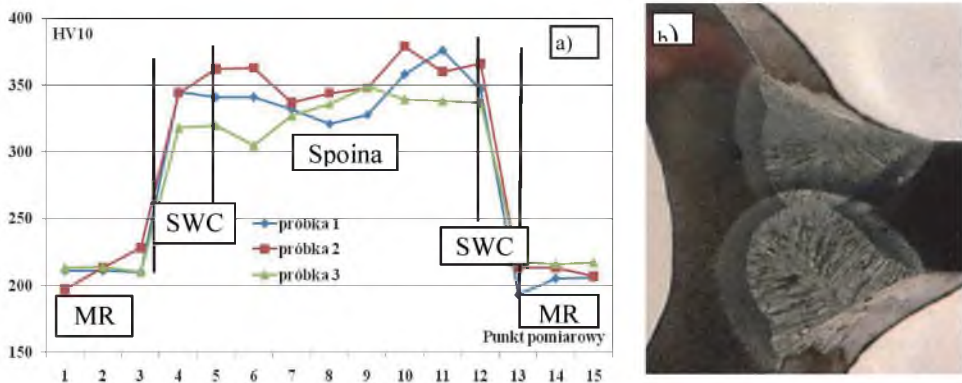
Rys. 2.20. Pęknięcia w spoinie pachwinowej złącza ze stali 7CrMoVTiB10-10 (T24) zapoczątkowane w końcu szczeliny o dopuszczalnej wielkości pomiędzy rurą a płaskownikiem – brak przetopu [11]

Wyniki badań metalograficznych pokazane na rys. 2.20 oraz 2.21 wskazują, że jednym z kilku powodów inicjacji pęknięć w obszarze spoiny o strukturze martenzytycznej i wysokiej twardości jest brak pełnego przetopu pomiędzy rurą i płaskownikiem [11].



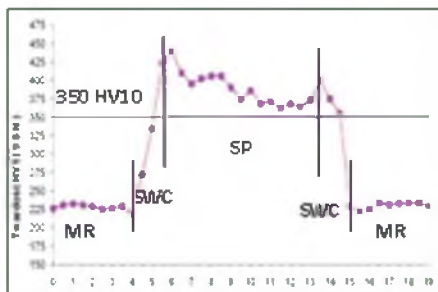
Rys. 2.21. Pęknięcia w spoinie pachwinowej złącza spawanego ze stali T24 zapoczątkowane w szczelinie o dopuszczalnej wielkości pomiędzy rurą a płaskownikiem [11]

Obserwacje makroskopowe powierzchni przełomu pęknięcia w złączach wskazywały na liczne przypadki rozwoju pęknięcia przez całe złącze i propagację ze spoiny do strefy wpływu ciepła (rys. 2.19 i 2.20) [13]. Przypadki te wystąpiły w złączach o dużej twardości spoiny, przekraczającej granicę 350 HV10, a także SWC o twardości 305-350 HV10 (rys. 2.22) pomimo zastosowania właściwej szybkości spawania – ok. 0,8 m/min. Twardość materiału rodzimego rury i płaskownika mieściła się w granicach 210-218 HV10 (rys. 2.22).



Rys. 2.22. a) Rozkład twardości połączenia pachwinowego, b) makrostruktura poprawnie wykonanego złącza [5]

Inny przykład makro- i mikrostruktury złącza pachwinowego oraz rozkładu twardości w poprawnie wykonanym złączu o wymaganych cechach geometrycznych (l_n , g_{npt}), jednak o strukturze „twardego” martenzytu w spoinie o twardości do ok. 440HV10, pokazano na rys. 2.23.



Rys. 2.23. Makrostruktura z oceną geometrii wykonanego złącza (l_n , g_{npt}) oraz rozkład twardości w złączu elementu ściany membranowej

Przeprowadzone badania wytrzymałościowe ujawniły w statycznej próbie rozciągania materiału spoiny złącza pachwinowego bardzo wysokie wartości wytrzymałości na rozciąganie (nawet do 1000 MPa) oraz wysokie wartości granicy plastyczności. Wykonana ocena stosunku $R_{0,2}/R_m$, obrazująca zapas plastyczności i podatność na odkształcenia materiału spoiny, wykazała bardzo wysokie wartości – ok. 0.9, co w połączeniu ze strukturą martenzytyczną złącza jest jedną z głównych przyczyn pęknięcia połączeń spawanych.

Niską udarność i dużą skłonność do pękania, szczególnie jednościegowych spawanych złączy pachwinowych ze stali 7CrMoVTiB10-10 (T24), determinuje wiele czynników, w tym głównie [5, 7-14, 16, 20]:

- parametry spawania, głównie energia i szybkość spawania (np. $>0,7$ m/min),
- sposób chłodzenia wpływający na formowanie się struktur drobnopłytkowego bainitu i martenzytu,
- zbyt duże umocnienie i mała ciągliwość materiału spoiny,
- stan naprężenia w spawanych panelach ścian szczelnych,
- pękanie wodorowe i pękanie „gorące” widoczne jako gładkie utlenione powierzchnie rozdziału przelomu spoiny (rys. 2.18).

2.9. Kwalifikowanie technologii przeróbki plastycznej rur ze stali 7CrMoVTiB10-10

2.9.1. Przeróbka plastyczna na zimno, gięcie

Przeróbka plastyczna na zimno (gięcie) rur w łuki jest możliwe w temperaturze pokojowej. Dla elementów wykonywanych wg wymagań Dyrektywy 97/23/WE kwalifikowanie technologii gięcia rur na zimno musi odpowiadać wymaganiom normy EN 12952-5. Norma wymaga przebiegu kwalifikowania technologii gięcia w taki sposób, aby wszystkie dopuszczalne kombinacje materiałów i metody gięcia, jak również przynależna obróbka cieplna spełniały wymagania ww. normy. Wytwórca rur powinien zapewnić, że każda kombinacja materiałów, metoda i wybrana geometria gięcia zostanie zbadana i spełni wymagania zawarte w normie.

Należy zwrócić uwagę, że dla rur giętych na zimno o średnicy zewnętrznej poniżej 76,1 mm i dla stosunku $R/D > 1,8$ (R – promień gięcia, D – średnica zewnętrzna rury D) nie jest wymagana obróbka cieplna po gięciu. Również nie jest wymagana tego rodzaju obróbka rur o średnicy zewnętrznej powyżej 76,1 mm i dla promieni gięcia o stosunku $R/D > 3$.

Dla rur giętych na zimno o średnicy zewnętrznej poniżej 76,1 mm spełniających warunek $R/D < 1,8$ należy przeprowadzić obróbkę cieplną odpuszczającą, a dla rur o średnicach zewnętrznych powyżej 76,1 mm spełniających warunek $R/D < 3$ należy przeprowadzić wyżarzanie normalizujące i odpuszczanie (NT). Ponadto dla wszystkich innych procesów przeróbki

plastycznej na zimno ze stopniem odkształcenia powyżej 5% wymagana jest ponowna pełna obróbka cieplna (NT).

2.9.2. Przeróbka plastyczna na gorąco

Przeróbkę plastyczną na gorąco można przeprowadzić w temperaturze od 1100°C do 850°C. W szczególności kucie i spęczanie należy przeprowadzać w zakresie temperatury pomiędzy 1100°C a 950°C. Dla procesu gięcia na gorąco i podobnych procesów, w których występuje zgniot zaleca się stosowanie dolnego zakresu temperatury nagrzewania, przy czym w czasie przeróbki plastycznej temperatura nie może być niższa niż 750°C.

Po przeróbce plastycznej na gorąco elementy należy ochładzać w spokojnym powietrzu. Następnie należy przeprowadzić wyżarzanie normalizujące i odpuszczanie, a dla elementów o większej grubości ulepszenie cieplne. Ponieważ przy zahartowanej strukturze stal 7CrMoVTiB10-10 wykazuje twardość do 400 HV10, co zwiększa skłonność do powstania pęknięć, należy wykonywać odpuszczanie bądź ulepszenie cieplne bezpośrednio po normalizacji/hartowaniu. Ponadto w przypadku wyrobów lub wytworzonych elementów w stanie normalizowanym lub hartowanym należy unikać kontaktu z wilgocią (również ze skroplinami).

2.9.3. Zalecenia dotyczące obróbki cieplnej po przeróbce plastycznej 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24)

Zalecane rodzaje obróbki cieplnej i ich parametry po przeprowadzonej przeróbce plastycznej to:

1. normalizowanie/hartowanie w zakresie temperatury 980-1020°C ze studzeniem w powietrzu/wodzie – po procesie gięcia na gorąco.
2. odpuszczanie w zakresie temperatury od 730°C do 770°C, czas wytrzymania 2 min na każdy milimetr grubości, ale nie mniej niż 60 min, ze studzeniem w spokojnym powietrzu po procesie gięcia na gorąco.
3. odprężanie po spawaniu w temperaturze 740 +/-10°C, z czasem wytrzymania 2 min na każdy milimetr grubości, ale nie mniej niż 60 min, ze studzeniem w powietrzu.

2.10. Podsumowanie

Dotychczasowe doświadczenia czołowych wytwórców ścian szczelnych oraz eksploatacyjne wskazują na liczne problemy technologiczne i techniczne związane z niską udurowieniem, bardzo wysoką twardością i pękaniem złączy pachwinowych segmentów ścian szczelnych wykonanych ze stali 7CrMoVTiB10-10 (T24) dla nowo uruchamianych kotłów na parametry nadkrytyczne. Było to podstawą rezygnacji, do czasu rozwiązania problemu, z zastosowania zarówno stali 7CrWVMoTiNb9-6 (T23), jak i 7CrMoVTiB10-10 (T24) w nowo projektowanych krajowych kotłach na parametry nadkrytyczne na rzecz stali 13CrMo4-5 o znanych dobrych walorach użytkowych sprawdzonych w długoletniej eksploatacji, choć kosztem zmniejszenia średnicy zewnętrznej i pogrubienia ścianki rur.

Bibliografia dotycząca karty materiałowej nr 2

1. Scarlin B., Stamatelopoulos G.N.: New boiler materials for advanced steam condition, Proceedings of the 7th Liege Conference- Materials for Advanced Power Engineering 2002, Part II pp 1091-1108, Forschungszentrum Julich, 2002.
2. Bendick W., Gabrel J., Hahn B., Vandenberghe B.: New low alloy heat resistant ferritic steels T/P23 and T/P24 for power plant application, [in:] Shibli A. (ed.), Development of and Integrity Issues with New High Temperature High Strength Steels, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol. 84, Iss. 1-2, 2007, p. 13-20.
3. Dobrzański J., Radwański K.: Wpływ struktury stanu wyjściowego stali 7CrMoVTiB10-10(T24) na jakość wykonywanych złączy spawanych ścian szczelnych parownika kotłów o nadkrytycznych parametrach pracy, Energetyka, Zeszyt tematyczny nr XXI, 2010, s. 40-44.
4. Dobrzański J., Pasternak J., Zieliński A.: Evaluation of base material and welded joints designated for membrane wall components made from low-alloy steels in large boilermaker conditions, 9th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering, Liege (Belgia), 27-29.09.2010.
5. Adamiec J., Hernas A., Szczucka-Lasota B.: Experiences in welding of membrane panels made of 7CrMoVTiB 10-10 steel. Proc. Of 14th Int. Research/Expert Conf. TMT, Italy, Sept. 2010.

6. Dobrzański J., Zieliński A., Hernas A.: Struktura i własności nowych stali żarowytrzymałych o osnowie ferrytycznej. Materiały i technologie stosowane w budownictwie kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów (praca zbiorowa pod redakcją A. Hernasa). Wyd. SITPH, Katowice 2009, 47: 101.
7. Dobrzański J.: Reason analysis of welded joints cracking in membrane wall elements as a basis for manufacturing technology selection of the evaporator collector with new generation low-alloy bainitic steel for boilers with supercritical working parameters. Archives of Materials Science and Engineering, Vol. 64, Iss. 1, November 2013, p. 5-14.
8. Bendick W., Fuchs R., Heuser H. et al.: Application capability and welding of modern heat-resistant steels (T/P23, T/P24, T/P91) Sem. RAFAKO Rudy Rac., 11.2003.
9. Dobrzański J., Pasternak J.: Reliability and safety of the power equipment in respect of properties evaluation of welded joints made from new generation creep-resisting steels. Proceedings of ASME Pressure Vessels & Piping Division Conference PVP2009-77044, Prague, Czech Republic, July 26-30, 2009.
10. Dobrzański J., Zieliński A., Fudali S.: Wpływ struktury stanu wyjściowego i warunków spawania stali 7CrMoVTiB10-10 na jakość wykonywanych złączy spawanych gazoszczelnych ścian rurowych kotłów o nadkrytycznych parametrach pracy. Konferencja Spawalnicza „Powerwelding-2010”, Ustroń 2010.
11. Dobrzański J.: Reason analysis of welded joints cracking joints in membrane wall elements as a basis for selection of the chemical composition of new generation low-alloy bainitic steel on evaporator collectors for boilers with supercritical working parameters. Archives of Materials Science and Engineering, Vol. 64, Iss. 2, December 2013, p. 228-236.
12. Tasak E., Adamiec J., Ziewiec A.: Pękanie złączy spawanych ze stali bainitycznej 7CrMoVTiB 10-10, Mat. Międzynar. Konf. „Spawanie w energetyce”, Opole – Jarnołtówek 2008, s. 55-62.
13. Adamiec J.: Pękanie złączy spawanych lukiem krytym ze stali 7CrMoVTiB 10-10. Mater. II Konf. Spawalniczej Powerwelding 2011, Ostaniec, s. 7-20.
14. Makówka D.: Ocena przydatności stali 7CrMoVTiB 10-10 do wytwarzania ścian gazoszczelnych kotłów energetycznych. Konferencja Kotłowa, Prace naukowe IMiUE Politechniki Śl., z. 25(2), Gliwice 2010.
15. Hernas A., Pasternak J., Fudali S., Dobrzański J.: Doświadczenia ze spawania nowych stali żarowytrzymałych do modernizacji i budowy kotłów nadkrytycznych. Mat. VIII Konf. RAFAKO S.A., Politechnika Śl., Belchatów 2011.

16. Adamiec J.: Hot cracking of welded joints of the TP24 steel. IOP Conf. Series: Mater. Sc and Eng. Vol. 22. 01/2011.
17. Brózda J., Zeman M., Pasternak J., Fudali S.: Żarowytrzymałe stale bainityczne nowej generacji – ich spawalność i własności złączy spawanych. [w:] Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów nadkrytycznych, Wyd. SITPH, Katowice 2009, s. 27-46.
18. Nakashima T., Miyata K., Hirata H., Igarashi M., Iseda A.: Development of high strength 1.25Cr-0.4Mo-Nb-V steel tube. Symposium on Heat Resistant Steels and Alloys for USC Power Plants, Seoul 2007.
19. Kaczorowski M., Hernas A., Cieszyński K., Fudali S.: Nowy gatunek stali bainitycznej- alternatywa dla stali T24. X Konf. N-T RAFAKO i Politechniki Śl., Bełchatów 2013, s. 21.
20. Zeman M., Łomozik M., Brózda J.: Problemy spawania stali T24 przeznaczonej na ściany szczelne kotłów energetycznych. II Konf. Powerwelding, Ostaniec 2011, s. 207-219.



3. KARTA MATERIAŁOWA

Stal X10CrMoVNb9-1 (T/P 91)*

Nr stali: 1.4903



3.1. Ogólna charakterystyka stali X10CrMoVNb9-1

Karta Materiałowa stali X10CrMoVNb9-1 (T/P 91)¹⁾ przeznaczonej do wytwarzania elementów urządzeń ciśnieniowych, głównie kotłów energetycznych, została opracowana na podstawie danych zawartych w normach i warunkach technicznych:

a) dla rur

- PN-EN 10216-2:2013. Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 2: Rury ze stali niestopowych i stopowych z określonymi własnościami w temperaturze podwyższonej.
- The T/P91 Book. Vallourec & Mannesmann Tubes. Ed. 2002.
- ASTM: A 213/ A335 oraz wymagań ASME: SA 213/ SA 335. Bezszwowe ferrytyczne i austenityczne rury kotłowe na przegrzewacze i wymienniki. ASME, Edition 2013,

b) dla pozostałych rodzajów wyrobów ze stali X10CrMoVNb9-1 (T/P/F 91), jak odkuwki stalowe na urządzenia ciśnieniowe oraz bryły wydrążone.

- PN-EN 10222-2:05.2002. Odkuwki stalowe na urządzenia ciśnieniowe.
- VdTÜV 511/2 z dnia 09.-2014. Rura bez szwu, bryła wydrążona bez szwu.
- VdTÜV 511/3 z 09.2013. Pręt walcowany, odkuwka.
- ASTM: A 182 oraz ASME: SA182. Kute lub walcowane stopowe i ze stali nierdzewnej kolnierze rurowe, kuty osprzęt i zawory oraz części dla zastosowań wysokotemperaturowych. ASME, Edition 2013.

Standard nazewnictwa stali X10CrMoVNb9-1 przyjęty w Unii Europejskiej i w USA przedstawiono w tabeli 3.1.

¹⁾ Oznaczenia stali T/P/F 91 przyjęto na podstawie The T/ P91 Book. Vallourec & Mannesmann Tubes. Ed. 2002 oraz standardów ASTM: A 213/ASTM A335/ASTM A182 oraz wymagań ASME, tj. SA/ 213/SA 335/SA 182.

Standard nazewnictwa stali X10CrMoVNb9-1

Oznaczenie	Kraj
X10CrMoVNb9-1 – EN 10216-2	Polska (EU)
T 91-ASTM A213 (T - tube)	USA
P 91-ASTM A335 (P - pipe)	USA
F 91-ASTM A182 (F - forging)	USA

Karta Materiałowa stali X10CrMoVNb9-1 zawiera również wybrane wyniki badań przeprowadzonych w RAFAKO S.A, IMŻ Gliwice oraz Politechnice Śląskiej w Katowicach. Jest przeznaczona dla konstruktorów, technologów spawalników oraz kadry inżynierskiej branży energetycznej, a także pracowników instytucji naukowo-badawczych, doktorantów i studentów zajmujących się stosowaniem nowych stali żarowytrzymałych w urządzeniach do pracy w podwyższonej temperaturze.

Karta Materiałowa ma charakter informacyjny. Jako obowiązujące warunki zamówienia i dostawy rur ze stali X10CrMoVNb9-1 należy stosować standardy wymagań wg PN-EN, wyżej wymienione warunki techniczne oraz poniższe oznaczenia.

Stal X10CrMoVNb9-1 należy do grupy stali martenzytycznych o średniej zawartości ok. 9% chromu, stosowanych na rury bez szwu walcowane na gorąco, głównie przeznaczone na urządzenia ciśnieniowe pracujące w warunkach pełzania.

Stal charakteryzuje się dobrymi własnościami wytrzymałościowymi, korozyjnymi oraz żarowytrzymałością w podwyższonej temperaturze. W porównaniu ze stałą X10CrWMoVNb9-2, (T/P/F 92) stal X10CrMoVNb9-1 ma jednak wyraźnie mniejszą wytrzymałość na pełzanie.

W dalszej części opracowania preferowane jest stosowanie oznaczenia stali T/P 91.

Podstawowe zastosowanie rur ze stali T/P 91

Rury bez szwu z tej stali wykonane wg PN-EN 10216-2 są przeznaczone na urządzenia ciśnieniowe do pracy w podwyższonej temperaturze, które powinny spełniać wymagania rozdziału 4, załącznik I Dyrektywy nr 97/23/WE. Ze względu na średnią zawartość chromu ok. 9% w nowych projektach kotłów o parametrach nadkrytycznych rury są stosowane w temperaturze do 600⁰C, głównie na elementy ciśnieniowe pracujące poza strefą działania spalin kotłowych, jak np. elementy kolektorów zbiorczych przegrzewaczy pary oraz rurociągi pary.

W przypadku modernizacji kotłów konwencjonalnych rury ze stali X10CrMoVNb9-1 mogą być wykorzystywane na węzownice oraz kolektory zbiorcze przegrzewaczy kotłów, w miejsce elementów wykonanych ze stali X20CrMoV11-1 (X20), oraz na główne rurociągi parowe w miejsce stali 14MoV6-3.

3.2. Skład chemiczny stali

Analiza wytopowa oraz kontrolna wyrobu

Analiza wytopowa podawana przez producenta w atescie rur ze stali X10CrMoVNb9-1 powinna być zgodna z wymaganiami podanymi w tabeli 3.2.

Tabela 3.2

Analiza wytopowa stali X10CrMoVNb9-1

Udział masowy pierwiastków, %													
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al całk	Cu	Nb	Ti	V	N
0,08	0,20	0,30			8,00	0,85				0,06		0,18	0,030
-	-	-	≤	≤	-	-	≤ 0,40	≤	≤ 0,30	-	≤ 0,01	-	-
0,12	0,50	0,60	0,020	0,005	9,50	1,05		0,020		0,10		0,25	0,070

Natomiast analiza kontrolna rur ze stali X10CrMoVNb9-1 wykonana przez producenta powinna być zgodna z wymaganiami zawartymi w tabeli 3.3.

Tabela 3.3

Dopuszczalne odchyłki wartości granicznych stężenia pierwiastków w wyrobach ze stali X10CrMoVNb9-1

Udział masowy pierwiastków, %													
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Nb	V	N	
+/-	+/-	+/-	+	+	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	
0,02	0,05 (0,06)	0,05	0,005	0,003	0,10	0,04	0,05 (0,07)	0,005	0,05	0,005	0,03	0,01	

3.3. Stan dostawy oraz wymagany zakres badań rur

Rury powinny być zamawiane wg norm:

- PN-EN 10216-2 – Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 2: Rury ze stali niestopowych i stopowych z określonymi własnościami w temperaturze podwyższonej.
- PN-EN 10204 – Wyroby stalowe. Rodzaje dokumentów kontroli.

Rury są dostarczane jako rury bez szwu uzyskiwane z procesu elektrołukowego (E) z próżniowym odgazowaniem lub porównywalną metodą końcową. Rury mogą być wykonywane na gorąco albo na zimno w zależności od wyboru wytwórcy, przy czym określenia „wykonywane na gorąco” i „wykonywane na zimno” odnoszą się do stanu rur przed ich obróbką cieplną. Po wykonaniu rur, zarówno na gorąco, jak i na zimno, jest przeprowadzane normalizowanie i odpuszczanie ze studzeniem w powietrzu po obu tych zabiegach (NT). Jeśli w zamówieniu podano „opcja 1”, rury są dostarczane na gorąco lub na zimno, w zależności od wyboru wytwórcy.

Rodzaj obróbki cieplnej, zakres temperatury oraz rodzaj czynnika chłodzącego poszczególnych jej zabiegów dla zapewnienia wymaganych warunków dostawy zestawiono w tabeli 3.4.

Tabela 3.4

Wymagane parametry obróbki cieplnej rur bez szwu ze stali T/P91

Stan obróbki cieplnej	Temperatura austenitizacji, °C	Ośrodek chłodzący	Temperatura odpuszczania, °C	Ośrodek chłodzący
NT*	od 1040 do 1090	powietrze	od 730 do 780	powietrze

*) NT/ normalizowanie + odpuszczanie.

W przypadku grubości ścianki rury powyżej 10 mm lub stosunku $T/D > 0,15$ (gdzie: D – nominalna średnica zewnętrzna, mm; T – nominalna grubość ścianki rury, mm) może być wymagane zastosowanie ulepszania cieplnego w celu zapewnienia właściwej struktury i własności. Decyzja pozostaje w gestii wytwórcy, ale powinna być określona przez klienta w czasie zapytania lub zamawiania. Rury tak obrobione cieplnie powinny mieć w oznaczeniu symbol „QT”.

3.3.1. Wymagany zakres badań rur w stanie dostawy

Rury ze stali X10CrMoVNb9-1 powinny być zamawiane wg wymagań zawartych w PN-EN 10216-2. Jeśli w zamówieniu nie określono inaczej, rury ze stali X10CrMoVNb9-1 są dostarczane wg PN-EN 10216-2. Powinny one podlegać zakresowi poniżej podanych badań.

Analiza chemiczna wyrobu

Analiza chemiczna wyrobu powinna być wykonana tylko po uzgodnieniu jej przy zamówieniu rur. Pobór i przygotowanie próbek do badań należy wykonać wg PN-EN ISO 14284.

Sprawdzenie wymiarów oraz jakości powierzchni rur

Rury powinny być wolne od wad na ich powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej, które to wady mogą być wykryte podczas badań wizualnych.

Identyfikacja materiału

Każda rura ze stali stopowej powinna podlegać sprawdzeniu przy użyciu właściwej metody (np. za pomocą analizy spektralnej) w celu zapewnienia, że dostarczane rury są z właściwego gatunku stali.

Badanie szczelności w próbie wodnej

Rury powinny być poddane badaniom szczelności w próbie wodnej lub badaniom elektromagnetycznym wg wymagań PN-EN 10246-1 – zgodnie z kryteriami zawartymi w PN-EN 10216-2, rozdział 11.8. Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, wybór metody badań leży w gestii wytwórcy.

Próba wodna powinna być przeprowadzona pod ciśnieniem badania 70 barów lub pod ciśnieniem badania P obliczonym za pomocą wzoru (3.1), przy czym obowiązuje mniejsza z tych wartości.

$$P = 20 \cdot (S \cdot T) / D \quad (3.1)$$

gdzie:

P – ciśnienie badania, bary,

S – naprężenie odpowiadające 70% podanej minimalnej granicy plastyczności (tab. 1.5), MPa,

D – nominalna średnica zewnętrzna, mm,

T – nominalna grubość ścianki rury, mm.

Ocena prostości rur oraz przygotowania końców

Odchyłka prostości dla każdej długości rury L nie powinna przekraczać $0,0015L$, a w odniesieniu do prostości na każdym 1 m długości – 3 mm.

Rury ze ścianką o grubości powyżej 3 mm powinny być dostarczone z prostopadle obciętymi końcami i wolne od nadmiernych zadziorów.

Badania nieniszczące

Rury 2. kategorii badań zgodnie z PN-EN ISO 10893-10 powinny być poddane badaniom nieniszczącym w celu wykrycia nieciągłości wzdłużnych, dla poziomu akceptacji U2, podkategoria C, lub dla poziomu akceptacji F2 wg PN-EN ISO 10893-3. Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, wybór metody badań leży w gestii wytwórcy.

Dla wymagań AD 2000-Merkblatt W12, określonych w zamówieniu, dla przewidywanego zakresu badań rur należy dodatkowo wykonać badania na obecność poprzecznych nieciągłości wg PN-EN ISO 10893-10 dla poziomu akceptacji U2 i podkategorii C.

Ponadto dla wymagań określonych w zamówieniu rury powinny być poddane badaniom ultradźwiękowym w celu wykrycia rozwarstwień, zgodnie z PN-EN ISO 10893-8 dla poziomu akceptacji U2.

Próba rozciągania w temperaturze pokojowej

Próba rozciągania w temperaturze pokojowej powinna być wykonana zgodnie z PN-EN ISO 6892-1 w celu wyznaczenia:

- wytrzymałości na rozciąganie (R_m),
- górnej granicy plastyczności (R_{eH}) lub jeśli nie występuje wyraźne zjawisko płynięcia materiału, to należy wyznaczyć umowną granicę plastyczności ($R_{p0,2}$),
- wydłużenia procentowego po zerwaniu próbki, odniesionego do początkowej długości pomiarowej próbki.

Próba rozciągania w temperaturze podwyższonej

Próba powinna być wykonana wg PN-EN ISO 6892-2 w temperaturze uzgodnionej w zamówieniu w celu określenia umownej granicy plastyczności ($R_{p0,2^f}$).

Próba splaszczania

Przekrój rury powinien być splaszczany zgodnie z PN-EN ISO 8492, wg kryteriów zawartych w normie PN-EN 10216-2, pkt 11.3.

Próba rozciągania pierścienia

Badanie należy przeprowadzić wg PN-EN ISO 8496. Odcinek rury powinien być poddany odkształceniu w kierunku obwodowym aż do zerwania. Po zerwaniu badany odcinek nie powinien wykazywać – bez użycia przyrządu powiększającego – żadnych widocznych pęknięć (z wyjątkiem miejsca zerwania).

Próba rozłaczania na trzpieniu

Badanie powinny być przeprowadzone zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 8493. Badany odcinek rury powinien być rozłaczany na stożku o kącie 60° aż do osiągnięcia procentowego zwiększenia średnicy zewnętrznej zgodnie z kryterium zawartym w normie PN-EN ISO 10216-2.

Próba udarności

Próba udarności powinna być przeprowadzona zgodnie z PN-EN ISO 148-1 w temperaturze określonej w normie PN-EN ISO 10216-2 (tab. 1.5).

Wartość średnia pracy łamania wyznaczona z trzech próbek powinna spełniać wymagania zawarte w tabeli 1.5, zgodnie z normą PN-EN ISO 10216-2. Pojedynczy wynik może być poniżej podanej wartości średniej, jeśli nie jest mniejszy niż 70% tej wartości.

Wymagany rodzaj dokumentów kontroli poprzedzających dostawę rur

Jeśli w zamówieniu nie wyszczególniono inaczej, producent powinien wydać dokument kontroli 3.1 zgodnie z PN-EN 10204. Jeśli natomiast w zamówieniu jest wyszczególniony dokument kontroli 3.2, zamawiający powinien zawiadomić producenta o nazwie (i adresie) organizacji, która przeprowadzi i wyda dokument kontroli.

Dokumenty kontroli 3.1 i 3.2 powinny być zatwierdzone przez upoważnionego przedstawiciela producenta.

3.4. Własności mechaniczne stali X10CrMoVNb9-1

3.4.1. Własności mechaniczne rur w stanie dostawy w temperaturze pokojowej

Własności wytrzymałościowe oraz wymagane wartości udarności rur w stanie dostawy badane w temperaturze pokojowej powinny odpowiadać wymaganiom zawartym w tabeli 3.5.

Badania udarności rur ze stali T/P 91 powinny być przeprowadzone na trzech standardowych próbkach z karbem V, przygotowanych zgodnie z PN-EN 10045-1. Jeśli grubość ścianki uniemożliwia wykonanie standardowych próbek do badań (bez wykonania spłaszczania przekroju), to mogą być przygotowane próbki do badań o szerokości poniżej 10 mm, lecz nie mniejsze niż 5 mm. Wartość pracy łamania wynosi wówczas: uzyskana wartość pracy łamania $\times 2$.

Tabela 3.5

Zestawienie własności mechanicznych w temperaturze pokojowej, wytrzymałościowe rur w próbie rozciągania oraz wymagane wartości pracy łamania

Górna lub umowna granica plastyczności R_{eH} ($R_{p0,2}$), MPa, dla grubości ścianki T , mm				Wytrzymałość na rozciąganie R_m , MPa	Wydłużenie A , %		Średnia praca łamania KV, J , w temperaturze badania, °C	
$T \leq 16$	$16 < T \leq 40$	$40 < T \leq 60$	$60 < T \leq 100$	630÷830	$l^{1)}$	$t^{1)}$	$l^{1)}$	$t^{1)}$
							20	20
≤ 450	≤ 450	≤ 450	≤ 450		≤ 19	≤ 17	$\leq 40^{2), 3)}$	$\leq 27^{2)}$

¹⁾ l – próbki wzdłużne, t – próbki poprzeczne; ²⁾ dodatkowo należy podać pracę łamania; ³⁾ próba udarności na próbkach wzdłużnych i poprzecznych jest obowiązkowa dla grubości ścianki $T > 16$ mm

Jeśli próbki o grubości co najmniej 5 mm nie są możliwe do wykonania, rury nie są poddawane próbie udarności. Względną i orientacyjną miarą ciągliwości może być wówczas praca łamania uzyskana na próbkach o grubości 2,5 mm, nieujęta w normach.

3.4.2. Własności mechaniczne rur w temperaturze podwyższonej

Granica plastyczności w podwyższonej temperaturze

Minimalne wymagane wartości umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}^t$ w podwyższonej temperaturze w zakresie od 100°C do 600°C ze stopniowaniem co 50° zestawiono w tabeli 3.6.

Tabela 3.6

Minimalne wymagane wartości umownej granicy plastyczności w podwyższonej temperaturze $R_{p0,2}$ dla rur o grubości ścianki do 100 mm

Grubość ścianki, mm	Minimalna wymagana umowna granica plastyczności $R_{p0,2}$, MPa, w temperaturze, °C										
	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
≤ 100	410	395	380	370	360	350	340	320	300	270	215

Minimalną wartość umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}$ należy udokumentować. Temperatura badania powinna być uzgodniona podczas zapytania/zamówienia.

Wytrzymałość na pełzanie

Wymagane wartości średnie czasowej wytrzymałości na pełzanie rur ze stali X10CrMoVNb9-1 przedstawiono w tabeli 3.7.

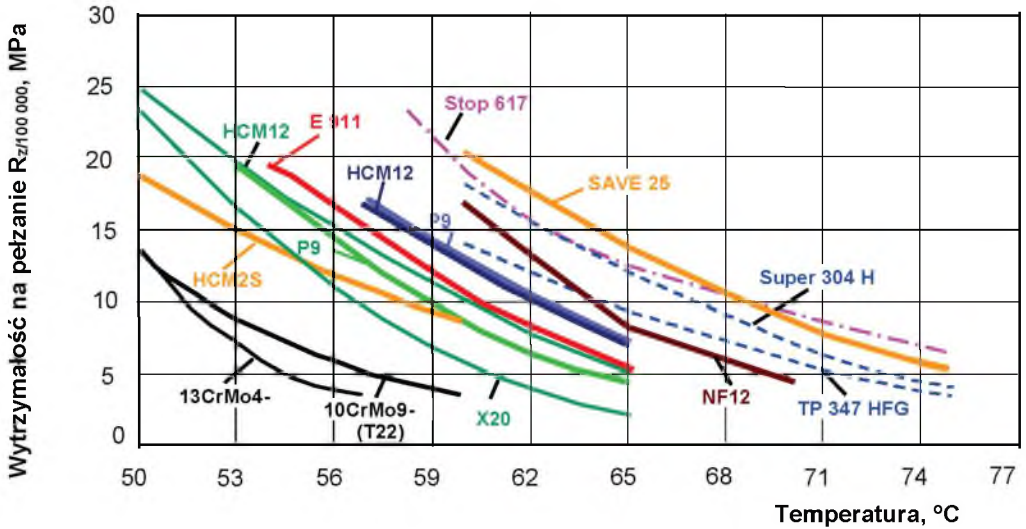
Tabela 3.7

Czasowa wytrzymałość na pełzanie rur ze stali X10CrMoVNb9-1
dla temperatury pracy do 650°C

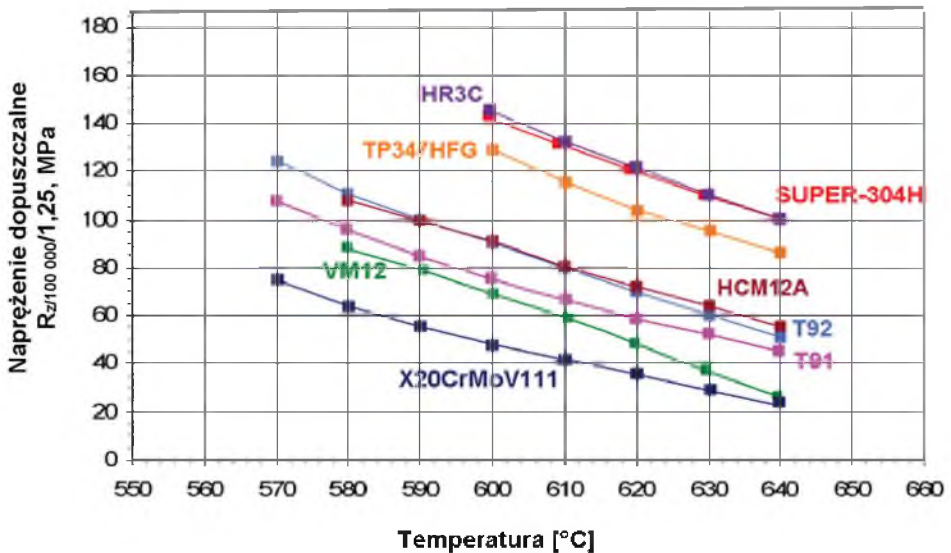
Czasowa wytrzymałość na pełzanie	Czasowa wytrzymałość na pełzanie, MPa, w temperaturze, °C									
	520	530	540	560	580	600	620	640	650	
$R_{z/10\ 000}$	251	234	216	183	152	122	97	76	68	
$R_{z/100\ 000}$	217	199	182	148	117	90	70	55	48	
$R_{z/200\ 000}$	206*	188	170	136	106	81	63	49*	43*	

) wartości ekstrapolowane wytrzymałości na pełzanie zawarte w tabeli dla czasu ekstrapolacji są zawsze mniejsze od czynnika stałego trzy, jeśli nie oznaczono ()

Porównanie wartości średnich czasowej wytrzymałości na pełzanie nowych stali martenzytycznych, w tym stali X10CrMoVNb9-1, w odniesieniu do współcześnie stosowanych niskostopowych stali bainitycznych 7CrWVMoTiNb9-6 (T/P 23) i 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24), konwencjonalnej niskostopowej 10CrMo9-10 (T/P 22) oraz wybranych stali austenitycznych i nadstopów niklu pokazano na rys. 3.1.



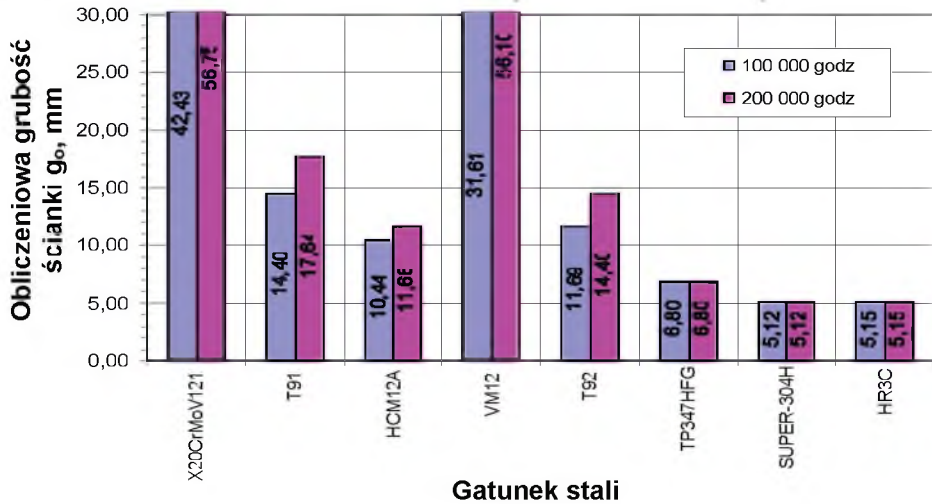
Rys. 3.1. Wytrzymałość na pełzanie stali X10CrMoVNb9-1 (P 91) w odniesieniu do wybranych martenzytycznych i austenitycznych stali żarowytrzymałych oraz nadstopów niklu [1]



Rys. 3.2. Porównanie naprężenia dopuszczalnego dla wytrzymałości na pełzanie $R_{z/100\,000}$ stali X10CrMoVNb9-1 (T 91) w odniesieniu do powszechnie stosowanych stali żarowytrzymałych (na wykresie uwzględniono zalecane przez V&M 10% obniżenie wartości R_z stali VM12) [2]

Porównanie naprężenia dopuszczalnego stali X10CrMoVNb9-1 w zależności od temperatury w odniesieniu do poziomu naprężenia dopuszczalnego stali o osnowie ferrytycznej i auste-

nitycznej rekomendowanych do budowy kotłów na parametry nadkrytyczne stali o osnowie ferrytycznej i austenitycznej pokazano na rys. 3.2. Natomiast porównawcze zestawienie obliczeniowej grubości ścianki g_0 rur wężownicy przegrzewacza wylotowego pary świeżej dla przyjętego czasu obliczeniowego 100 000 i 200 000 godzin w przypadku wybranych gatunków stali żarowytrzymałych przedstawiono na rys. 3.3.



Rys. 3.3. Porównawcze zestawienie obliczeniowej grubości ścianki rur wężownic przegrzewacza wylotowego pary świeżej ze stali T 91 przy założonej średnicy wewnętrznej rury wężownicy $d_w = 30$ mm, ciśnieniu obliczeniowym $p_0 = 30,9$ MPa oraz temperaturze obliczeniowej ścianki rury $t_0 = 635^\circ\text{C}$ [2]

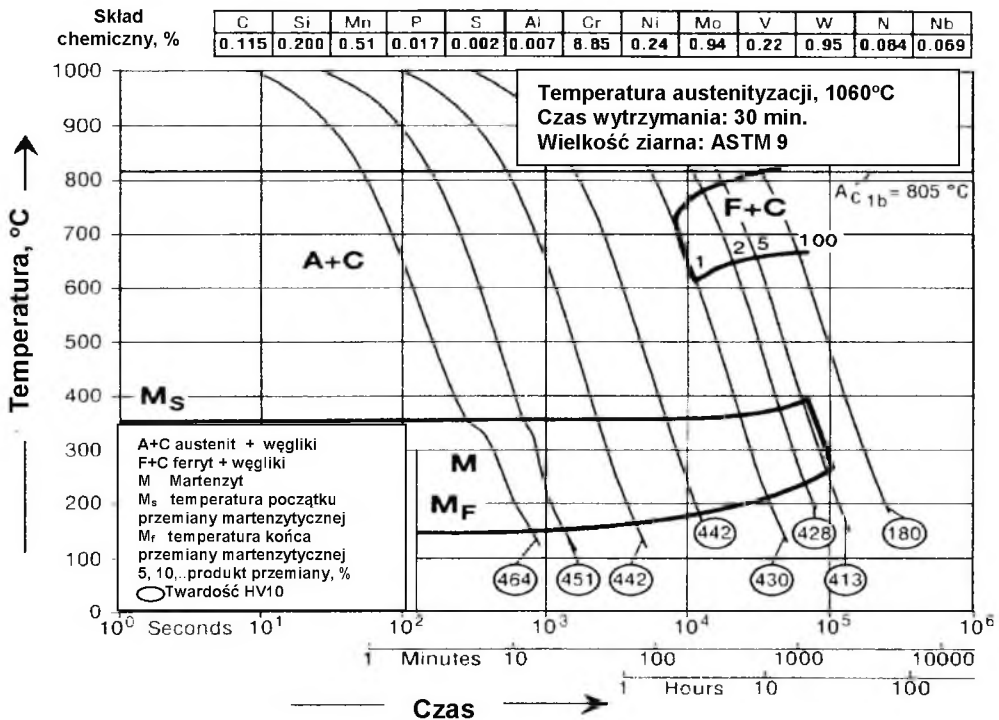
3.5. Struktura materiału i skład fazowy rur ze stali X10CrMoVNb9-1

O strukturze stali głównie decyduje skład chemiczny i zastosowana technologia wykonania wyrobów hutniczych. Podstawowe przemiany fazowe zachodzące w procesach technologicznych stali X10CrMoVNb9-1 (T/P/F 91) opisuje wykres CTP_c pokazany na rys. 3.4. Ujmując wpływ szybkości chłodzenia na przemiany fazowe po austenitacji. Stal ta wykazuje strukturę martenzytyczną po chłodzeniu z temperatury austenitacji ($1040 \div 1090^\circ\text{C}$) w wodzie/oleju (oznaczanie QT) lub w powietrzu (NT), niekiedy z niewielką ilością ferrytu. Odpuszczanie przeprowadza się w zakresie $730 \div 780^\circ\text{C}$ w czasie zależnym od grubości elementu, lecz nie krótszym niż 1 godz. Na wykresie CTP_c zaznaczono również wartości

twardości HV10 odpowiadające określonym szybkościom chłodzenia i składowi fazowemu struktury. Twardość materiału rur powinna wynosić od 190 do 260 HV10.

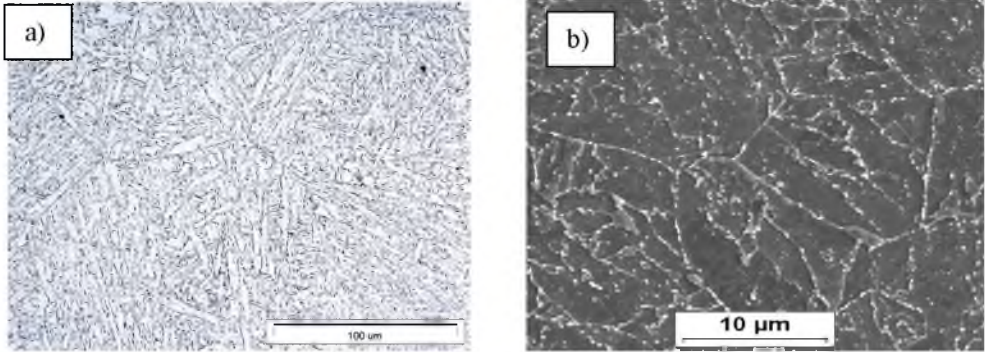
Struktura wyrobów ze stali X10CrMoVNb9-1 (T/P/F 91) w stanie dostawy, po normalizowaniu i odpuszczaniu (lub po ulepszeniu cieplnym), jest strukturą martenzytu odpuszczonego z wydzieleniami węgla $M_{23}C_6$ oraz dyspersyjnej fazy MX – węgla V_4C_3 i NbC lub/i węglikoazotku wanadu i niobu (rys. 3.5÷3.8), które są rozmieszczone równomiernie zarówno na granicach, jak i wewnątrz ziaren ferrytu (podziaren, bloków po-martenzytycznych).

Takiej strukturze odpowiada twardość w granicach od 180 do 260 HV10. Zastosowany proces odpuszczania zmniejsza naprężenia wewnętrzne, aktywuje rozpad i zdrowienie struktury bainityczno-martenzytycznej przez zmiany zachodzące w substrukturze blokowej podziaren oraz morfologii wydzieleni węglików $M_{23}C_6$ (M_7C_3), gdzie M=Fe, Cr lub Mo i drobno-dyspersyjnych wydzieleni cząstek fazy MX (M=Nb lub V oraz X=C, N). Po ok. 10 000 godz. pelzania w temperaturze 550°C w strukturze ponadto pojawiają się węgliki M_6C [3-6].

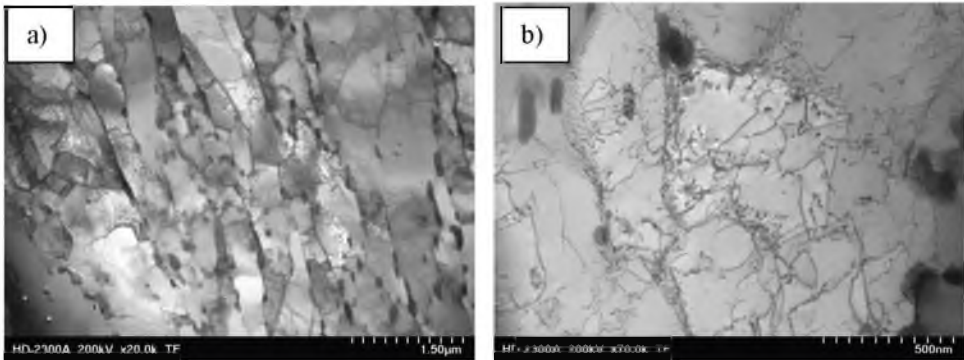


Rys. 3.4. Wykres CTPc stali X10CrMoVNb9-1 (T/P/F 91) dla wymaganego składu chemicznego oraz temperatury austenitizacji 1060°C i czasu wytrzymania 30 min; wielkość ziarna 9 wg ASTM

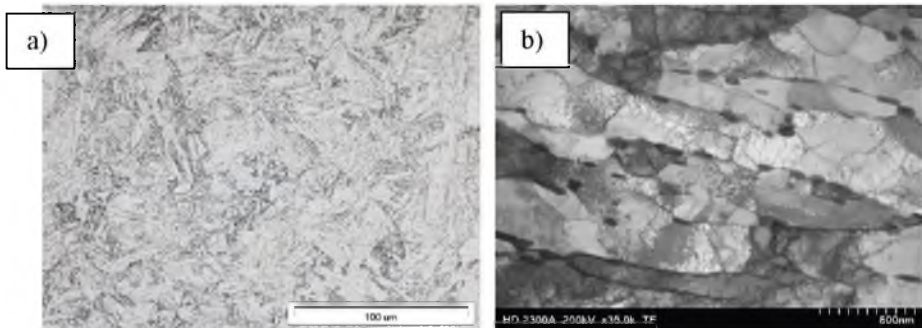
Przykładowe wyniki badań własnych mikrostruktury rur cienko- i grubościennych ze stali T/P91 w stanie dostawy po normalizowaniu i odpuszczaniu (NT) oraz po ulepszeniu cieplnym (QT) przedstawiono na rysunkach 3.5-3.9 [3-6].



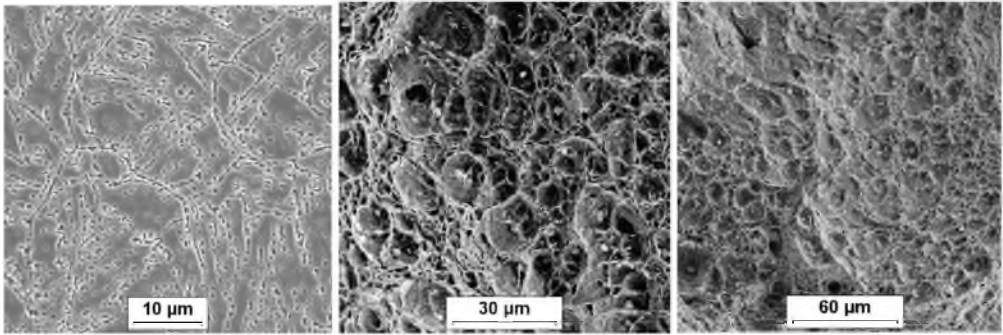
Rys. 3.5. a) Mikrostruktura stali T 91 w stanie dostawy po normalizowaniu i odpuszczaniu (NT), LM, b) powiększony szczegół z rys. a), SEM



Rys. 3.6. Substruktura martenzytu odpuszczonego stali P 91 w stanie dostawy po normalizowaniu i odpuszczaniu (NT), cienka folia, TEM: a) przy pow. 20 000 x, b) powiększony szczegół z rys. a)



Rys. 3.7. a) Struktura stali P91 w stanie dostawy po ulepszeniu cieplnym (QT), LM, b) substruktura martenzytu odpuszczonego stali w stanie po ulepszeniu cieplnym, cienka folia, TEM [4]



a)

b)

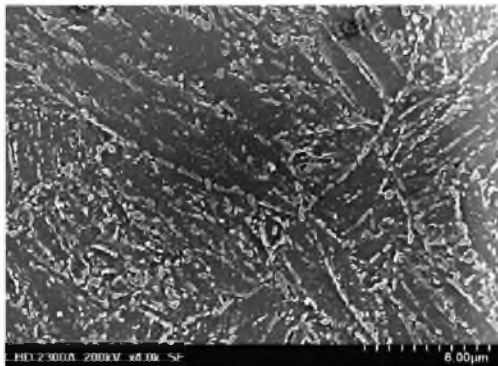
c)

Rys. 3.8. a) Mikrostruktura stali P91 po ulepszeniu cieplnym (QT), SEM, b) przelom ciągliwy po próbie udarowości stali P91 w stanie po normalizowaniu i odpuszczaniu (NT), SEM, c) przelom ciągliwy po ulepszeniu cieplnym (QT), SEM

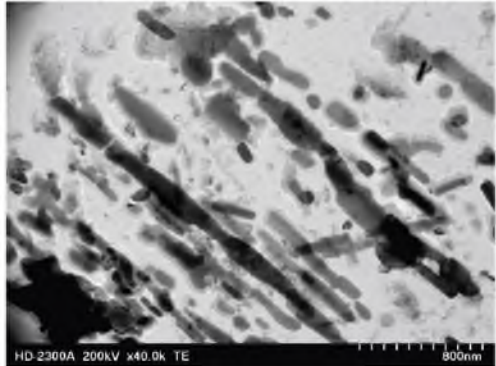
Trwałość elementów konstrukcyjnych pracujących w warunkach pełzania w dużym stopniu zależy od stabilności mikrostruktury. Długotrwała eksploatacja elementów ze stali (T/P 91) pracujących w warunkach podwyższonej temperatury i naprężenia ulega degradacji – postępują procesy koagulacji i wydzielania się niekorzystnej fazy Lavesa (Fe_2Mo) oraz węgla M_6C , powodujące zubożenie osnowy w molibden. Następuje zmiana morfologii wydzieleni prowadząca do rozrostu węglików M_{23}C_6 (rys. 3.9) i tworzenia konglomeratów wydzieleni (rys. 3.10).

Rozwój procesów wydzieleniowych i przemian faz, w tym zmiany ich morfologii, ma decydujący wpływ na właściwości użytkowe i trwałość w warunkach eksploatacji.

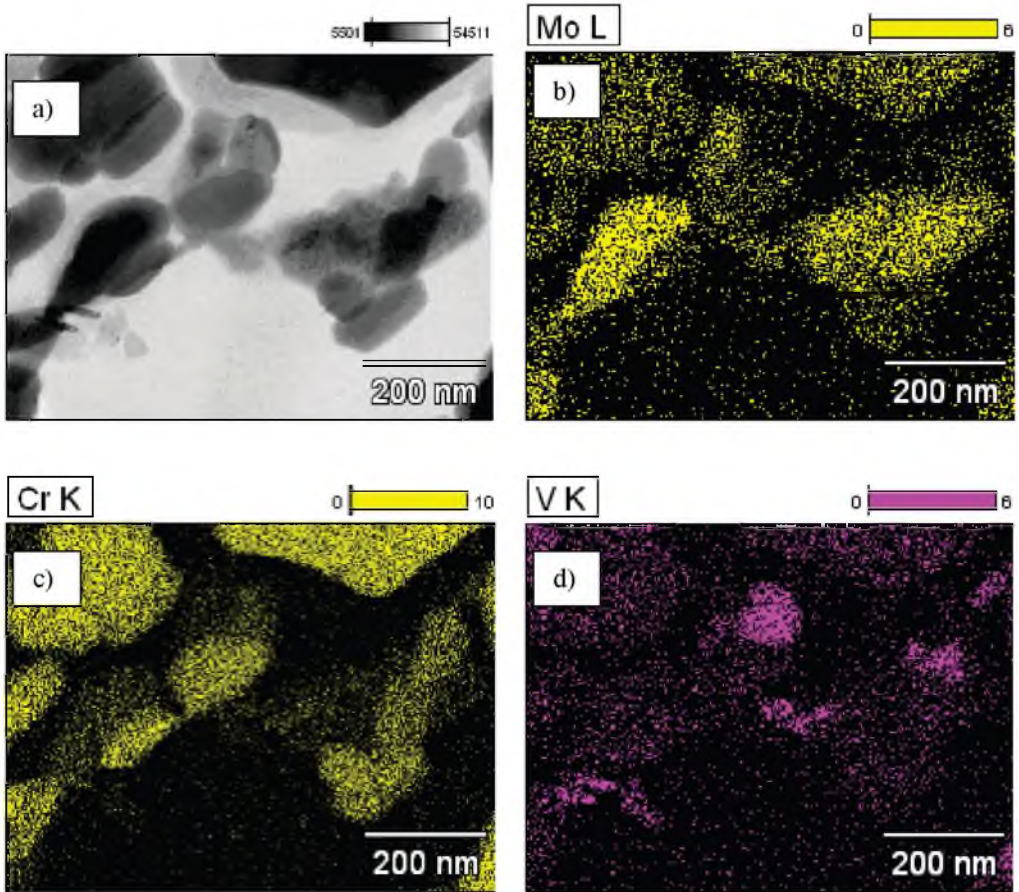
a)



b)



Rys. 3.9. a) Przykład mikrostruktury zdegradowanego martenzytu odpuszczonego stali T91 po 100 000 godz. eksploatacji, SEM, LM, b) powiększony szczegół z rys. a), obraz repliki ekstrakcyjnej, TEM [6]



Rys. 3.10. Substruktura stali T91 po 100 000 godz. eksploatacji, cienka folia, STEM: a) obraz wydzieliń, b)+d) rozkłady powierzchniowe podstawowych pierwiastków w konglomeracie wydzieliń z fazą Lavesa oraz węglnikami $M_{23}C_6$ i VC [5]

3.6. Własności fizykochemiczne stali X10CrMoVNb9-1

3.6.1. Własności fizyczne

Własności fizyczne stali zależą w głównej mierze od składu chemicznego i temperatury badania, a w znacznie mniejszym stopniu od mikrostruktury.

Wybrane własności fizyczne (gęstość, moduł sprężystości podłużnej Younga, przewodność cieplna właściwa, współczynnik rozszerzalności liniowej oraz opór elektryczny właściwy) stali X10CrMoVNb9-1 w określonej temperaturze badania powinny odpowiadać wartościom zawartym w tabeli 3.8.

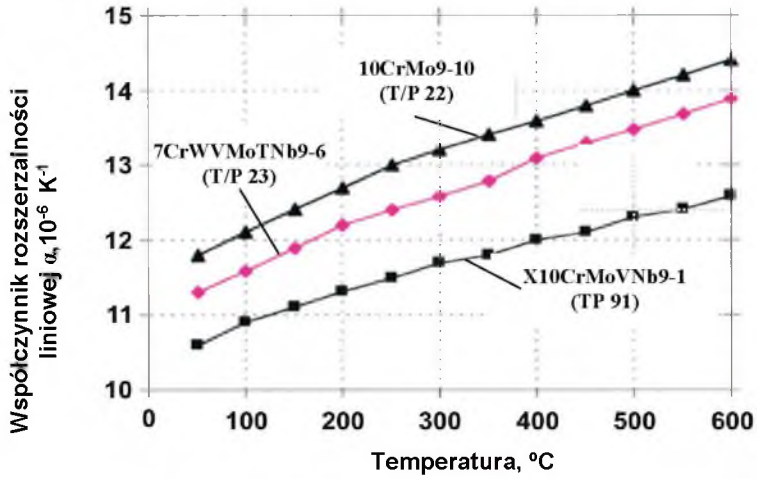
Podstawowe własności fizyczne stali X10CrMoVNb9-1 w temperaturze do 650°C

Temperatura badania, °C													
20	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
Moduł sprężystości podłużnej E , GPa (kN/mm ²)													
220	218	215	212	208	204	200	195	190	185	179	173	166	158
Współczynnik Poissona ν													
0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,29	0,30	0,31	0,32	0,32
Współczynnik rozszerzalności liniowej α , 10 ⁻⁶ K ⁻¹													
	10,5	10,6	10,7	10,9	11,0	11,2	11,3	11,5	11,6	11,8	11,9	12,1	12,2
Współczynnik przewodzenia ciepła λ , W/(m·K)													
24,2	24,6	25,2	25,7	26,2	26,7	27,1	27,5	27,9	28,2	28,5	28,8	29,1	29,3
Opór elektryczny właściwy ρ , Ωcm													
0,615	0,641	0,682	0,723	0,762	0,800	0,837	0,874	0,910	0,946	0,983	1,020	1,056	1,091
Specyficzna prawdziwa pojemność ciepła c_p , J/(kg·K)													
450	465	488	513	541	571	602	636	672	709	750	792	838	892
Średnia pojemność ciepła (temperatura odniesienia 20°C) c_p , J/(kg·K)													
450	460	472	492	510	525	542	560	579	591	605	619	629	642

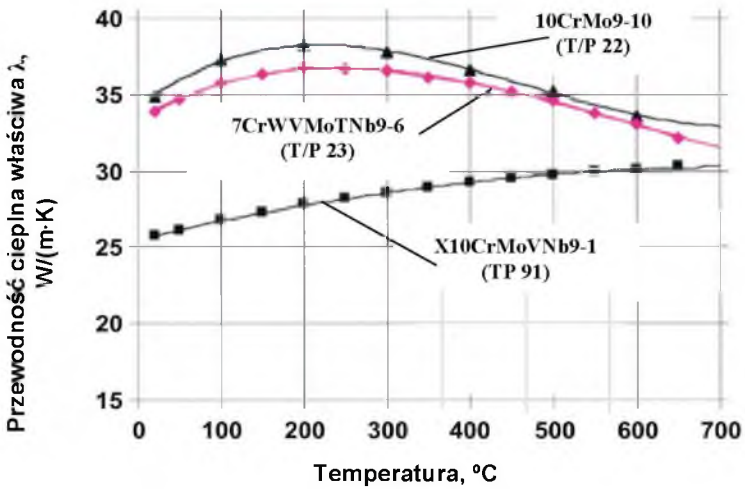
Stal T/P91 ma własności ferromagnetyczne, a jej gęstość d wynosi 7.81 g/m³.

Porównanie zmiany podstawowych własności fizycznych w podwyższonej temperaturze stali X10CrMoVNb9-1 (T/P 91) z uzyskiwanymi dla konwencjonalnej niskostopowej stali 10CrMo9-10 (T/P 22) i 7CrWVMoTiNb9-6 w postaci graficznej przedstawiono na rys. 3.11. Natomiast porównanie współczynnika przewodności cieplnej i współczynnika rozszerzalności liniowej stali T/P91 z wybraną żarowytrzymałą stałą austenityczną Super 304H pokazano na rys. 3.12

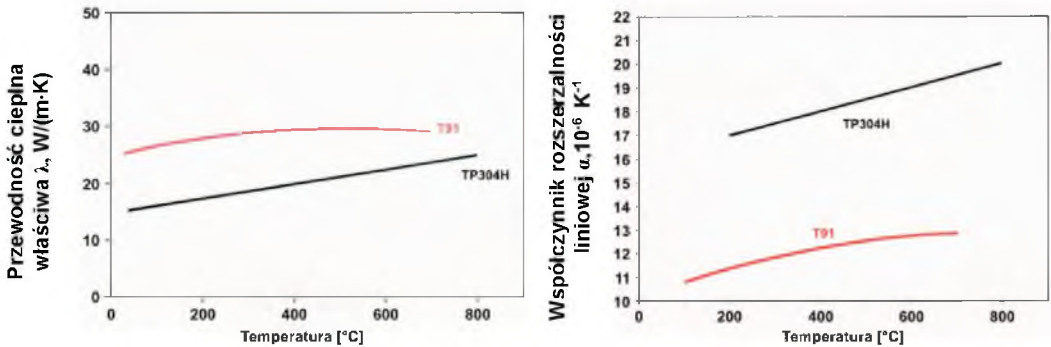
a)



b)



Rys. 3.11. Porównanie własności fizycznych stali X10CrMoVNb9-1(T/P 91), 7CrWVMoTiNb9-6 z własnościami fizycznymi konwencjonalnej niskostopowej stali 10CrMo9-10 (T/P 22) i 7CrWVMoTiNb9-6 (T/P24): a) współczynnika rozszerzalności liniowej α , b) przewodności cieplnej właściwej λ [7]



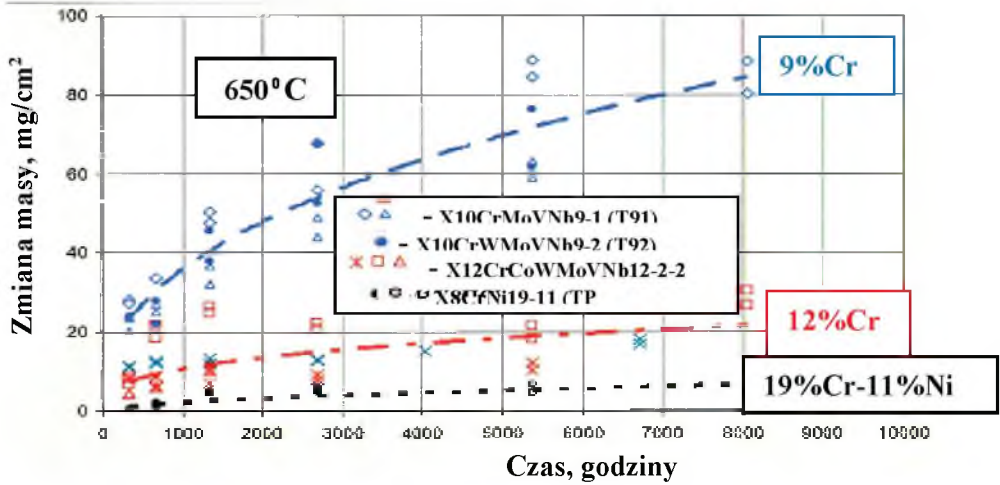
Rys. 3.12. Porównanie własności fizycznych stali X10CrMoVNb9-1 (T91) z wybraną żarowytrzymałą stalą austenityczną TP304H [Vallourec T91 Book]: a) współczynnika przewodności cieplnej, b) współczynnika rozszerzalności liniowej

3.6.2. Wyniki badania odporności na utlenianie stali X10CrMoVNb9-1

Grubościenne elementy ciśnieniowe, takie jak komory i rurociągi, pracują w warunkach oddziaływania pary wodnej, natomiast węzownice przegrzewaczy pary ulegają niszczeniu korozyjnemu zarówno od strony pary wodnej, jak i spalin.

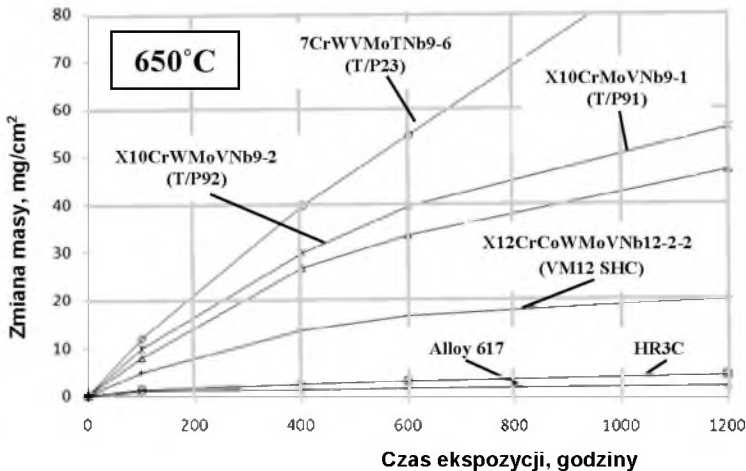
Procesy niszczenia korozyjnego są przyspieszane cykliczną zmianą parametrów pracy tych elementów, co powoduje m.in. okresowe odpadanie warstwy tlenku (exfoliację), co również wskutek skoków temperatury czynnika wpływa na kinetykę przebiegu procesu korozji rur w zakresie oddziaływania pary wodnej i atmosfery spalin.

Oszacowano, że szybkości utleniania w parze wodnej i gazach w przestrzeni spalania kotła są porównywalne, przy czym szybkość utleniania od strony pary, tj. szybkość narastania, oraz grubość tlenków i innych osadów oraz ich ewentualne odpadanie mają istotny wpływ na warunki techniczno-ekonomiczne eksploatacji turbiny. O odporności na utlenianie w parze wodnej oraz w warunkach korozji wysokotemperaturowej decyduje stężenie chromu w stali, a ściślej mówiąc – rodzaj tworzących się na powierzchni tlenków. Odporność ta rośnie ze wzrostem stężenia do ok. 25%, a morfologia tlenku zmienia się od Fe_2O_3/Fe_3O_4 przez $Fe_3O_4/(Fe,Cr)_3O_4$ i $(Fe,Cr)_3O_4/Cr_2O_3$ do czystego Cr_2O_3 . Stale martenzytyczne z grupy 9%Cr wykazują względnie małą odporność korozyjną w porównaniu ze stalami martenzytycznymi z grupy 12%Cr oraz stalami austenitycznymi (rys. 3.13).

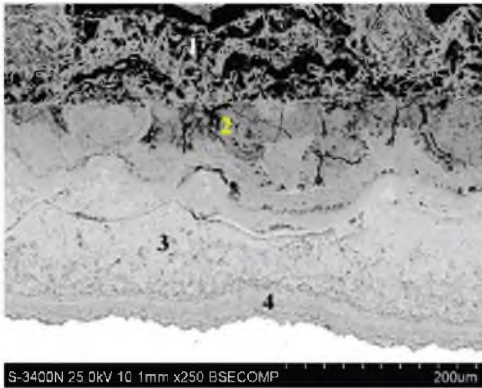


Rys. 3.13. Porównanie odporności na utlenianie w temperaturze 650°C stali 9%Cr i 12%Cr z austenityczną stalą 19%Cr-11%Ni [V&M PowerGen 2008]

Porównawcze wyniki badań własnych nowych stali żarowytrzymałych o osnowie ferrytycznej oraz austenitycznych w warunkach działania agresywnego środowiska o składzie $N_2 + 10\% CO + 0,08\% SO_2$ w czasie do 1200 godz. przedstawiono na rys. 3.14 [10]. Morfologię warstwy tlenkowej na stali T91 po 1200 godzinach testu korozyjnego pokazano na rys. 3.15. Analiza fazowa ujawniła w produktach korozji obecność tlenków żelaza Fe_2O_3/Fe_3O_4 oraz spinelu $(Fe,Cr)_3O_4$, a także dwusiarczku żelaza FeS_2 .



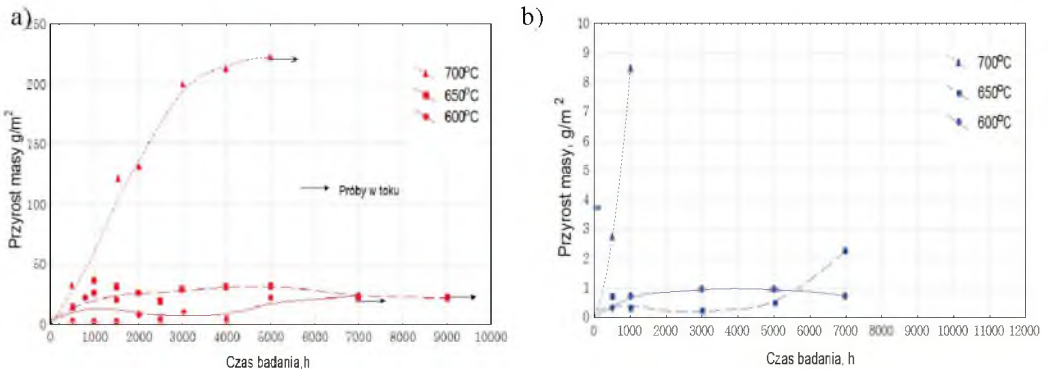
Rys. 3.14. Zmiana masy próbek w wyniku utleniania w temperaturze 650°C w środowisku zawierającym $N_2 + 0,2\% HCl + 0,08\% SO_2$ stali T91 w porównaniu ze stalą niskostopową TP 23 oraz z innymi stalami o strukturze martenzytycznej (TP92 i VM12 SHC), a także austenityczną stalą HR3C i nadstopem niklu Alloy 617



% mas.	Si	S	V	Cr	Fe	Nb	Mo
Pkt 1	0,3	0,3			99,4		
Pkt 2	1,3	0,6		1,7	96,4		
Pkt 3	1,2	0,9	0,5	26,4	68,1	1,4	1,5
Pkt 4	0,7	22,6	0,4	15,8	60,5		

Rys. 3.15. Morfologia i skład chemiczny tlenków na stali T 91 po korozji 650°/500 godz. w środowisku $N_2 + 0,2\%HCl + 0,08\%SO_2$ [10]

Wyniki badań utleniania w powietrzu w zakresie temperatury od 600°C do 700°C stali o zawartości 9% Cr – X10CrMoVNb9-1 oraz stali o zawartości 12% Cr – X12CrCoW-MoVNb12-2-2 - w postaci zależności przyrostu masy odniesionej do powierzchni w stosunku do czasu ekspozycji w stałej temperaturze badania pokazano na rys. 3.16. Znacznie korzystniejsze zachowanie w warunkach utleniania w powietrzu wykazuje stal o zawartości 12% Cr w gatunku X12CrCoWMoVNb12-2-2 od stali o zawartości 9% Cr w gatunku X10CrMoVNb9-1, dla której przyrost masy na jednostkę powierzchni po upływie 7000 godz. w zakresie temperatury od 600°C do 700°C nie przekracza 3 g/m².



Rys. 3.16. Odporność na zgorzelinowanie w postaci zależności przyrostu masy od czasu ekspozycji do 9000 godzin w stałej temperaturze o różnych wartościach, tzn.: 600°C, 650°C i 700°C: a) stali X10CrMoVNb9-1 (T 91) o zawartości 9% Cr, b) stali X12CrCoWMoVNb12-2-2 (VM12SHC) o zawartości 12% Cr w powietrzu [3]

3.7. Kwalifikowanie technologii spawania złączy rur ze stali X10CrMoVNb9-1

Pierwsze badania nad rozwojem zmodyfikowanej stali martenzytycznej X10CrMoVNb9-1 zostały rozpoczęte już w latach 80. ubiegłego wieku. Modyfikacja stali X10CrMoVNb9-1 w stosunku do stali bazowej X20CrMoV11-1 (X20) objęła: zmniejszenie zawartości C średnio do 0,10%, dodatek wanadu i niobu z kontrolowaną zawartością azotu, co zapewnia dobrą spawalność i plastyczność stali, które to cechy są znaczącymi wymaganiami dla materiałów przeznaczonych na elementy ciśnieniowe kotłów podlegające spawaniu.

W stali X10CrMoVNb9-1, w odróżnieniu od stali X20CrMoV11-1, umocnienie węglkami zostało zastąpione umocnieniem węglkami lub/i węglikoazotkami Nb, V i w tak wykreowanej stali w procesie odpuszczania uzyskano m.in. bardzo drobne wydzielania węglików V_4C_3 i NbC. W początkowym okresie procesu pełzania umocnienie jest wspomagane przez wydzielania $M_{23}C_6$ i M_6C . Zapewnia to dużą stabilność temperaturową martenzytu odpuszczonego, a udział ferrytu i austenitu szcążkowego jest uzależniony od stosunku pierwiastków austenitotwórczych (Ni, Mn, Cu, C i N) do ferrytotwórczych (Cr, Mo, W, V, Nb). Niższa zawartość węgla w stali X10CrMoVNb9-1 w stosunku do stali X20CrMoV11-1 ułatwia przebieg spawania, zmniejszając ryzyko powstawania pęknięć oraz korozji naprężeniowej.

3.7.1. Dobór materiałów dodatkowych do spawania stali martenzytycznej X10CrMoVNb9-1

Materiały dodatkowe do spawania stali X10CrMoVNb9-1 w postaci drutu do spawania metodą 141 (GTAW), elektrod otulonych do spawania metodą 111 (SMAW) oraz drutu i topnika do spawania metodą 121 (SAW) zostały opracowane m.in. przez firmę Bohler-Thyssen Welding.

Podstawowym założeniem doboru materiałów dodatkowych do spawania stali X10CrMoVNb9-1, zawierającej dodatek Cr, Nb, N, było zapewnienie składu chemicznego stopiwa zbliżonego do składu chemicznego materiału podstawowego. Innym istotnym elementem w ramach doboru materiałów dodatkowych do spawania był wymagany poziom czasowej wytrzymałości na pełzanie oraz własności technologiczne złączy, w tym minimalnej wartości pracy łamania materiału stopiwa, KI' min. 27 J, w temperaturze 20°C.

Dla wykonania złączy spawanych ze stali X10CrMoVNb9-1 opracowano spoiwa zapewniające skład stopiwa zbliżony do materiału podstawowego, a w szczególności:

- dla metody 141 (GTAW) – drut Ø2.4 mm, gat. C9MV IG,
- dla metody 111 (SMAW) – elektrody otulone gat. Thermanit Chromo 9V.

3.7.2. Przebieg kwalifikowania technologii spawania złączy jednorodnych

W ramach programów badawczych realizowanych w ostatnich 20 latach w RAFAKO S.A., IMŻ Gliwice, Instytucie Spawalnictwa Gliwice oraz Politechnice Śląskiej w Katowicach koncentrowano się na zdobyciu wiedzy i doświadczenia w zakresie wykonywania jednorodnych oraz różnoimiennych złączy kwalifikacyjnych. Przedmiotem badań były rury ze stali TP91 zarówno grubościennne, jak i cienkościennne przegrzewaczowe i ich złącza spawane. Stal X10CrMoVNb9-1 charakteryzuje się stosunkowo wysoką temperaturą początku przemiany martenzytycznej M_s , która w zależności od składu chemicznego wynosi ok. 400°C. W procesie kwalifikowania technologii wykonywania jednorodnych połączeń spawanych ze stali X10CrMoVNb9-1 wykorzystano wcześniejsze doświadczenia ze spawania stali X20CrMoV11-1 (X20).

Z uwagi na typową strukturę martenzytyczną stali należy z dużą starannością dotrzymywać wymagań podczas procesu spawania i obróbki cieplnej. Na poziom własności plastycznych złączy spawanych wpływają zarówno technika wykonywania poszczególnych ściegów (np. temperatura podgrzewania, temperatura międzyściegowa, szybkość studzenia w przedziale $t_{800/500}$), jak i parametry obróbki cieplnej po spawaniu. Kruchość materiału może inicjować powstanie pęknięć, szczególnie w miejscach występowania karbów.

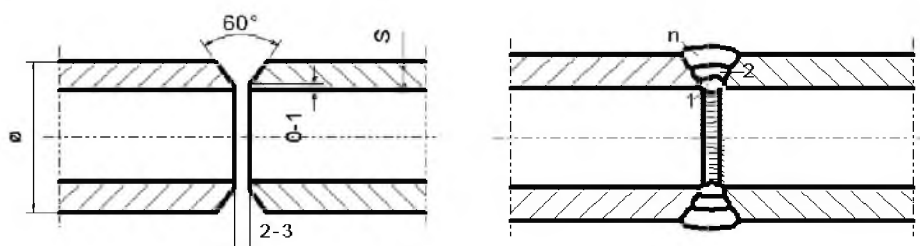
Czynnikami sprzyjającymi mechanizmowi inicjacji i rozwoju pęknięć w złączy spawanym są także:

- mikrostruktura poszczególnych obszarów złącza (karb strukturalny), zwłaszcza w strefie wpływu ciepła (SWC), zależna od: składu chemicznego łączonych stali, przebiegu cyklu cieplnego dla czasu studzenia $t_{800/500}$ i udziału wodoru dyfundującego w wyniku różnicy w rozpuszczalności wodoru w stanie ciekłym oraz w stanie stałym stopiwa,
- poziom naprężeń w złączy spawanym, zależny od stopnia utwardzenia, sztywności złącza (brak możliwości swobodnego odkształcania) oraz własności fizycznych stali, a w szczególności współczynnika rozszerzalności liniowej oraz przewodności cieplnej.

- powstawanie pęknięć typu IV w czasie eksploatacji materiału złącza w podwyższonej temperaturze jako skutek spadku własności stali o określonej strukturze w obszarze SWC.

Przed rozpoczęciem prac spawalniczych odpowiednio szeroka strefa złącza spawanego była podgrzewana do spawania w zakresie temperatury występowania martenzytu, tzn. pomiędzy 200°C a 350°C z wymogiem, by temperatura międzysciegowa w procesie spawania nie przekraczała 280°C. W trakcie spawania, w wyniku uaktywnionych procesów dyfuzyjnych w SWC oraz zachodzących przemian fazowych materiału stopiwa, następuje obniżenie własności plastycznych.

Przykład przygotowania elementów cienkościennych do spawania jednorodnych złączy doczołowych oraz przebieg procesu spawania złącza stali X10CrMoVNb9-1 przedstawiono na rys. 3.17.



Rys. 3.17. Przykład przygotowania do spawania oraz kolejność spawania elementów cienkościennych jednorodnego złącza ze stali X10CrMoVNb9-1 dla metody 141 (GTAW)

Parametry spawania złącza ze stali X10CrMoVNb9-1 dla metody 141 (GTAW) zestawiono w tabeli 3.9.

Tabela 3.9

Parametry spawania złącza ze stali X10CrMoVNb9-1 dla metody 141 (GTAW)

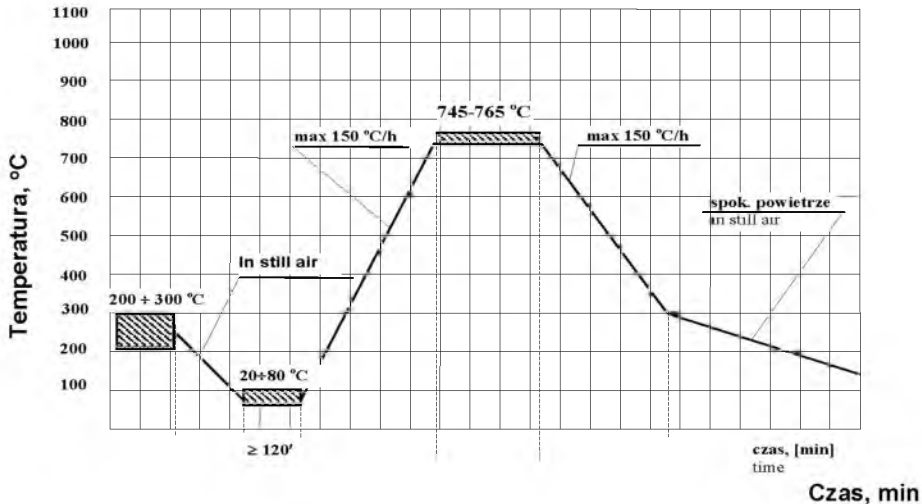
Gaz ochronny	argon
Elektroda	wolframowa $\varnothing 2,4$ mm
Spoivo	drut – C9MV IG, $\varnothing 2,4$ mm
Średnie natężenie prądu	- dla warstwy graniowej 60÷90 A, - dla warstw wypełniających 70÷100 A
Napięcie	11÷12,5 V
Liczba przejść, ściegów	3÷4
Temperatura międzysciegowa	max. 280°C
Obróbka cieplna po spawaniu	wyżarzanie 760°C/wytrzymanie zależne od grubości elementu

Po zakończeniu spawania, a przed wyżarzaniem odpężającym należy unikać wstrząsów i uderzeń elementów spawanych.

3.7.3. Przebieg wyżarzania odpężającego złączy spawanych ze stali X10CrMoVNb9-1

Każdorazowo po przeprowadzeniu spawania złączy ze stali TP91 wymagana jest obróbka cieplna. Wyżarzanie odpężające po spawaniu należy przeprowadzić po wcześniejszym wystudzeniu złączy do temperatury poniżej 100°C. Temperatura wyżarzania odpężającego nie może przekraczać temperatury odpuszczania, co oznacza, że wyżarzanie odpężające powinno być przeprowadzone w zakresie temperatury 740÷780°C z zalecanym studzeniem w spokojnym powietrzu. Takie wyżarzanie zapewnia strukturę odpuszczonego martenzytu z niewielką ilością ferrytu δ . W przypadku mniejszych prędkości chłodzenia można oczekiwać struktury będącej mieszaniną odpuszczonego martenzytu z bainitem i niewielką ilością ferrytu δ . Ze względu na oczekiwany poziom własności plastycznych oraz wytrzymałości na pełzanie złączy spawanych ilość ferrytu δ nie powinna przekraczać 2%. W przypadku większej ilości ferrytu δ może nastąpić obniżenie własności wytrzymałościowych, a w przypadku wykonania złączy spawanych o zbyt dużym udziale ferrytu δ – znaczny spadek udarności w poszczególnych strefach złącza.

Przebieg oraz przykładowe parametry obróbki cieplnej – wyżarzania odpężającego po spawaniu pokazano na rys. 3.18.



Rys. 3.18. Schematyczne przedstawienie cyklu podgrzewania do spawania i obróbki cieplnej po spawaniu doczołowych złączy ze stali X10CrMoVNb9-1 [Vallourec]

Dopuszczalne są przeprowadzenie wyżarzania odprężającego po spawaniu dla całego elementu w piecu grzewczym i obróbka cieplna „miejscowa”. Przy wyżarzaniu całego elementu należy zapewnić rejestrację temperatury wyżarzania odprężającego na podstawie termopar przymocowanych bezpośrednio do obrabianego elementu. Wyżarzanie odprężające po spawaniu powinno zapewniać osiągnięcie zadanej temperatury w całym przekroju złącza.

3.8. Wyniki badań własnych złączy spawanych ze stali X10CrMoVNb9-1, podlegających kwalifikowaniu technologii spawania

W celu kwalifikowania technologii spawania wykonano technologiczne złącza próbne ze stali T/P 91. Kształt i wymiary złączy próbnych, liczba i lokalizacja próbek do badań mechanicznych i technologicznych odpowiadały wymaganiom normy PN-EN 15614-1.

Kwalifikowanie technologii spawania wg wymagań powyższej normy zawiera m.in. wymóg oceny:

- przygotowania do spawania,
- doboru parametrów procesu spawania z oceną przebiegu procesu spawania,
- wyników badań niszczących,
- badań niszczących przez wytwórcę oraz Jednostkę Notyfikowaną.

Jednorodne złącza spawane grubościennych rur $\varnothing 355,6 \times 50$ mm ze stali P 91 były wykonywane metodą spawania ręcznego 111 (SMAW) elektrodami otulonymi FOX C9MVKb z wykonaniem warstwy graniowej metodą 141 (GTAW) drutem C9MV-IG o średnicy $\varnothing 2,4$ mm.

W trakcie oraz po zakończeniu procesu kwalifikowania technologii spawania zakres wymaganych badań nieniszczących obejmował:

- oględziny zewnętrzne – 100% powierzchni złączy,
- badania radiograficzne – 100% objętości złączy,
- kontrolę obecności pęknięć powierzchniowych przez badania magnetyczno-proszkowe – 100% powierzchni złączy.

Badaniom radiograficznym – wg wymagań normy PN-EN 1435 – były poddawane złącza doczołowe kolektorów po obróbce cieplnej z zastosowaniem źródła promieniowania Jr192. Badania zostały wykonane dla 100% objętości złącza. Uzyskane wyniki badań radiograficznych spełniały wymagania jakości nieprzekraczające poziomu „B” wg PN-EN ISO 5817.

Natomiast badaniom ultradźwiękowym poddano złącza doczołowe kolektorów wg wymagań normy PN-89/M-70055/01 i 02 przed obróbką cieplną i po obróbce cieplnej złączy kwalifikacyjnych. Badania zostały wykonane dla 100% objętości złączy. Uzyskane wyniki badań ultradźwiękowych spełniały wymagania normy, gdyż wadliwość złączy nie była wyższa od wielkości dopuszczalnych dla poziomu "B" wg PN-EN ISO 5817. Jednocześnie złącza kolektorów ze stali X10CrMoVNb9-1 były poddawane badaniom magnetyczno-proszkowym. Badania zostały wykonane aparatem firmy Deotropuls z zastosowaniem proszku magnetyzującego Magnaflux, typ proszku WB 27, rodzaj magnetyzacji E. Natężenie pola magnesującego wynosiło $J = 3.0 \text{ kA/m}$. Badania zakończyły się również wynikiem pozytywnym.

Kwalifikowanie technologii spawania złączy ze stali X10CrMoVNb9-1 było przeprowadzone w obecności rzeczoznawcy Jednostki Notyfikowanej.

3.8.1. Wyniki badań własności mechanicznych oraz struktury jednorodnych doczołowych złączy spawanych w temperaturze pokojowej

Przygotowanie i spawanie złączy kwalifikacyjnych z rur grubościennych przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w pWPS. Kształt i wymiary złączy kwalifikacyjnych oraz liczba i lokalizacja próbek do badań mechanicznych i technologicznych odpowiadały wymaganiom normy PN-EN ISO 15614-1.

Dla prawidłowej oceny jakości złączy i ich przydatności do zastosowań w urządzeniach ciśnieniowych oceniono:

- poprawność technologii wykonania złączy spawanych w warunkach dużego wytwórcy kotłów,
- własności mechaniczne, strukturę i twardość złączy spawanych,
- wpływ temperatury na własności mechaniczne i twardość materiału podstawowego rur oraz złączy spawanych,
- wpływ temperatury i czasu na procesy wydzieleniowe węglików badanych stali,
- wpływ temperatury i czasu długotrwałego wyżarzania na własności mechaniczne, strukturę i poziom udarności.

Przeprowadzone badania własności mechanicznych, w tym wyniki badań własności wytrzymałościowych i technologicznych oraz pracy łamania próbek złączy spawanych, spełniały wymagania dla stali X10CrMoVNb9-1 określone w normie PN-EN ISO 15614-1 [9,

10]. Próbkę zginane do kąta 120° były bez wad typu nieciągłości i pęknięć. Wybrane wyniki badań własności grubościennych złączy spawanych po obróbce cieplnej zawiera tabela 3.10.

Tabela 3.10

Własności mechaniczne jednorodnych doczołowych złączy spawanych rur $\varnothing 355,6 \times 50$ mm ze stali X10CrMoVNb9-1 (P91)

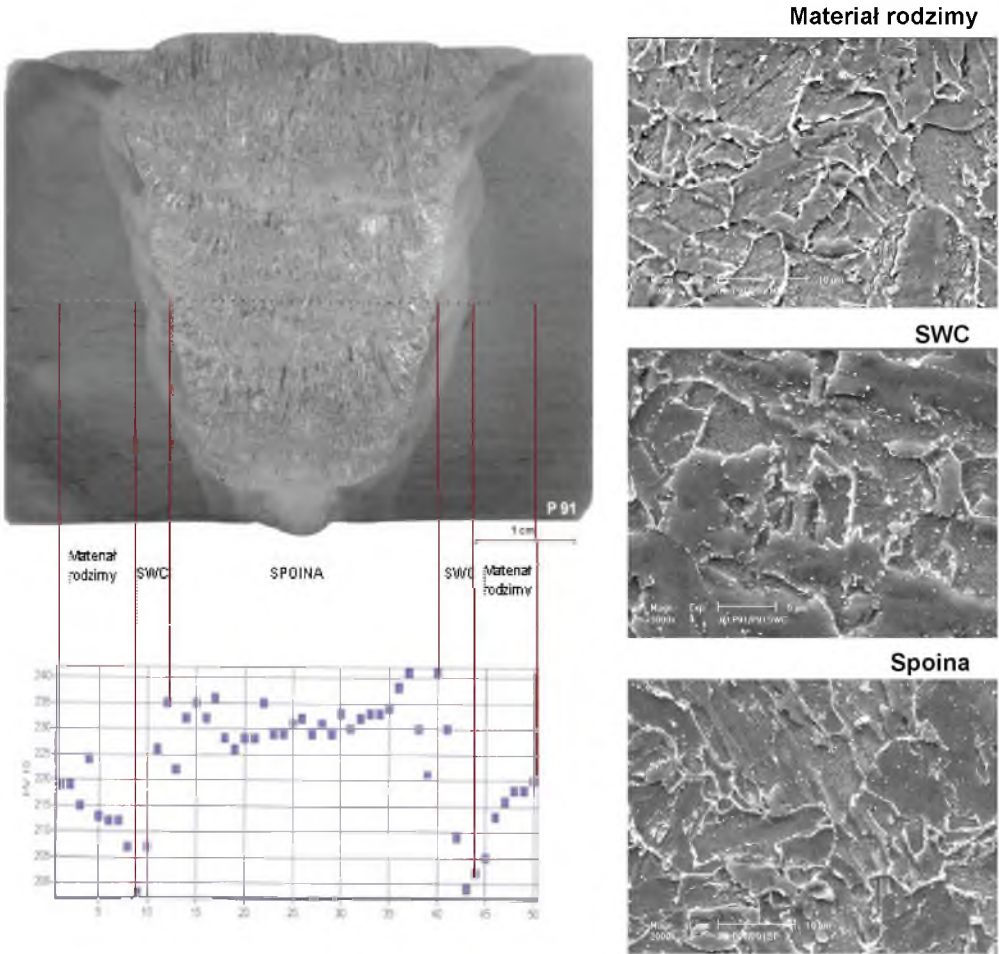
Materiał dodatkowy	Wytrzymałość na rozciąganie R_m , [MPa]	Próba zginania złącza	Minimalna/maksymalna praca łamania KV, [J], w temp. +20°C				Maksymalna twardość HV10	
			od strony	MR	SWC	spoina	spoina	SWC
P 91 + P 91	695	120° ($d=3g$)	lico	243/ 332	295/ 305	38/47	240	253
Elektrody Fox C9MVKb	–	bez rys i pęknięć	grań	–	290/ 285	37/49	266	267

Natomiast wyniki badań struktury materiału złącza grubościennego i pomiaru twardości HV10 pokazano na rys. 3.19.

Struktura spoiny jednorodnego doczołowego złącza spawanego rury grubościennej ze stali X10CrMoVNb9-1 po spawaniu i obróbce cieplnej jest mieszaniną martenzytu odpuszczonego i dolnego bainitu z nielicznymi równomiernie rozmieszczonymi drobnymi wydzieleniami węglików. Struktura ta koreluje z wynikami pomiarów twardości. W celu obniżenia twardości materiału spoiny bezpośrednio po spawaniu z poziomu ok. 400 HV10 do twardości w zakresie (200 – 220) HV10 wymagane było przeprowadzenie wyżarzania odpężającego zgodnie z rys. 3.18.

W obszarze strefy wpływu ciepła (SWC) badanego złącza spawanego obserwowano strukturę będącą mieszaniną martenzytu z niewielką ilością bainitu o twardości do 240 HV10. Badania składu fazowego wykazały obecność następujących faz: $M_{23}C_6$ i MX.

Twardość badanej stali mieściła się w zakresie od 200 do 210 HV, natomiast udarność mierzona na próbkach KV wynosiła ok. 75 J/cm².



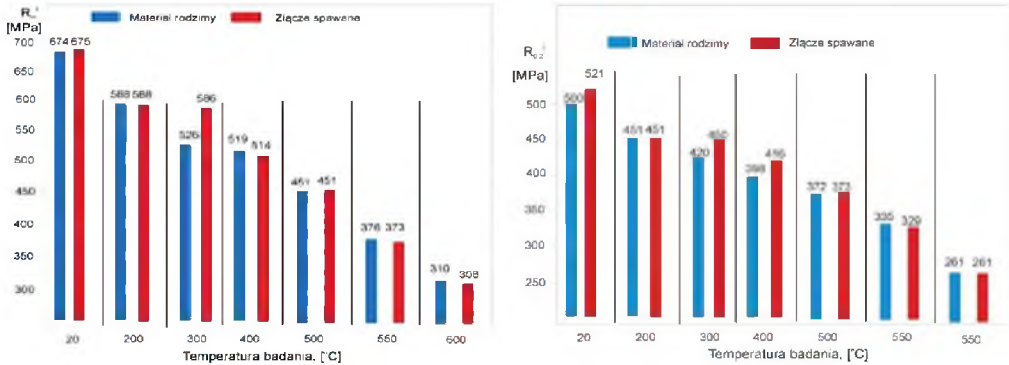
Rys. 3.19. Wyniki pomiaru twardości oraz struktury jednorodnego doczołowego złącza spawanego rury grubościenniej ze stali P91 (SEM), pow. 1000x [3, 9]

3.8.2. Wyniki badań wytrzymałościowych jednorodnych złączy spawanych w temperaturze podwyższonej ze stali X10CrMoVNb9-1 (P91)

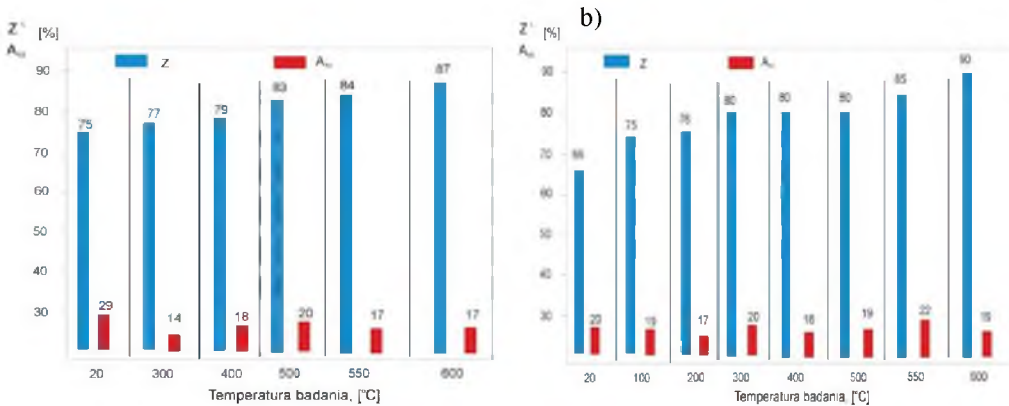
Na pełną charakterystykę materiału i złączy spawanych składają się również wyniki oceny stabilności własności mechanicznych w podwyższonej temperaturze odpowiadającej potencjalnemu zastosowaniu [3, 9, 10]. Porównanie wytrzymałości na rozciąganie oraz granicy plastyczności w temperaturze pokojowej i podwyższonej do 600°C dla materiału podstawowego kolektora pary oraz jednorodnego doczołowego złącza spawanego rury $\text{Ø}355,6 \times 50$ mm pokazano na rys. 3.20, natomiast na rys. 3.21 przedstawiono zmiany własności plastycznych

spawanego złącza, tj. wydłużenia A_5 i przewężenia Z , uzyskane w próbach rozciągania w temperaturze pokojowej oraz podwyższonej do 500°C.

b)



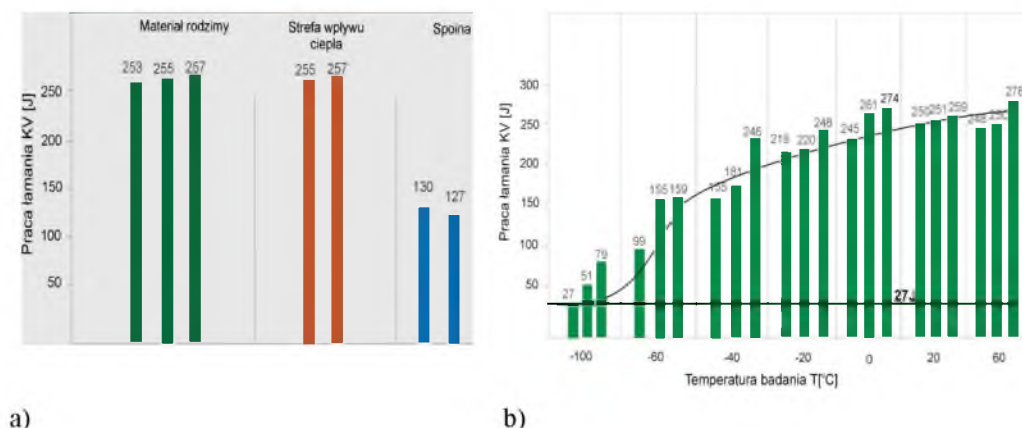
Rys. 3.20. Własności wytrzymałościowe materiału kolektora w stanie dostawy po normalizowaniu i odpuszczaniu oraz złącza spawanego po obróbce cieplnej w zależności od temperatury: a) wytrzymałość na rozciąganie w zakresie od 20°C do 600°C, b) granica plastyczności w zakresie od 20°C do 550°C [3]



Rys. 3.21. Własności plastyczne (przewężenie Z i wydłużenie A_5 w zakresie do 600°C): a) materiału podstawowego kolektora w stanie dostawy po normalizowaniu i odpuszczaniu, b) obwodowego złącza spawanego [3]

Wyniki pomiaru pracy łamania na próbkach KV dla materiału rodzimego kolektora pary, strefy wpływu ciepła (SWC) oraz spoiny w temperaturze pokojowej przedstawiono na rys. 3.22a. natomiast rys. 3.22b ilustruje zmiany udarności w zakresie od -100°C do +60°C

wraz z oszacowaną temperaturą przejścia stali P91 w stan kruchy na ok. -100°C przy przyjętym kryterium 27 J.



Rys. 3.22. Wyniki badań pracy łamania KV elementów spawanego złącza kolektora po obróbce cieplnej: a) materiału rodzimego, SWC i spoiny złącza w temperaturze pokojowej, b) materiału rodzimego w zakresie temperatury badania od -100°C do $+60^{\circ}\text{C}$ i wyznaczonej temperatury przejścia w stan kruchy [3]

3.8.3. Analiza przyczyn powstawania pęknięć w połączeniach spawanych stali martenzytycznych o zawartości 9% Cr w zależności od ich rodzaju

Stal X10CrMoVNb9-1 jest spawana w tzw. przedziale temperatury przemiany martenzytycznej. Przemiana M_s dla stali X10CrMoVNb9-1 rozpoczyna się (w zależności od składu chemicznego) w temperaturze ok. 370°C i kończy się poniżej temperatury M_f , tj. w temperaturze ok. $80\div 100^{\circ}\text{C}$.

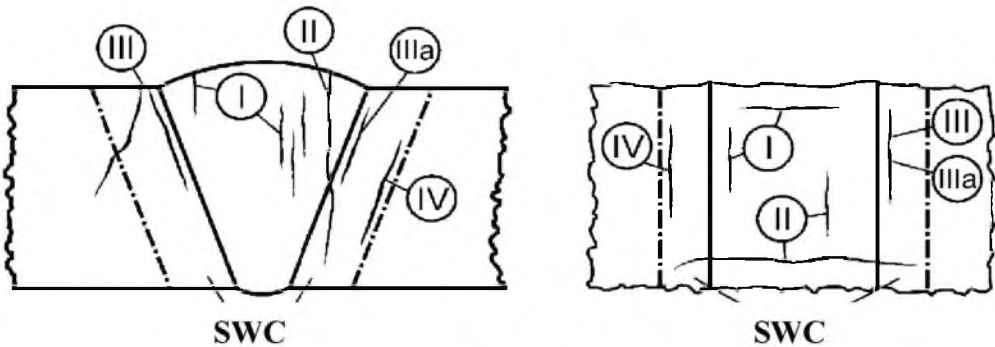
Pomimo stosowania podgrzewania do spawania w zakresie temperatury od 200°C do 300°C z zaleceniem, aby w procesie spawania temperatura międzyściegowa nie przekraczała 280°C , twardość spoiny bezpośrednio po spawaniu może być zbyt duża i może wynosić ok. 400 HV10. Istnieje zatem duże prawdopodobieństwo powstawania pęknięć w wyniku zaistniałej korozji naprężeniowej, szczególnie w obecności chloru. Ponadto przy studzeniu złączy do temperatury otoczenie w obecności struktury martenzytycznej, naprężeń oraz wodoru istnieje równocześnie ryzyko powstania pęknięć zimnych, wodorowych [8].

Proces spawania stali o zawartości 9% Cr powinien być zatem prowadzony w taki sposób, aby przez dobór materiałów dodatkowych do spawania, temperatury podgrzewania do spawania oraz dobór parametrów spawania zminimalizować skłonność stali do pęknięcia. W spawaniu

nych złączach ze stali o osnowie ferrytycznej mogą występować następujące rodzaje pęknięć: pęknięcia typu I i II – ujawniane w spoinie złącza, pęknięcia typu III – ujawniane w SWC, szczególnie w strefie rozrostu ziarna, oraz pęknięcia typu IV – inicjowane w procesie eksploatacji elementów spawanych, szczególnie w „miękkiej” drobnoziarnistej strefie SWC złącza. Dlatego wytwórcy i użytkownicy kotłów w procesie kontroli operacji wytwórczych powinni ściśle kontrolować przestrzeganie warunków spawania złączy.

Plastyczność złączy spawanych oraz poziom pracy łamania można w ograniczonym stopniu poprawić przez modyfikację parametrów spawania oraz warunków obróbki cieplnej.

Opracowaną klasyfikację rodzajów i miejsc występowania pęknięć w złączach spawanych stali martenzytycznych o zawartości 9% Cr w postaci schematycznej pokazano na rys. 3.23.



Rys. 3.23. Schematyczne przedstawienie lokalizacji wybranych rodzajów pęknięć inicjowanych w stalach martenzytycznych o zawartości 9% Cr [8]

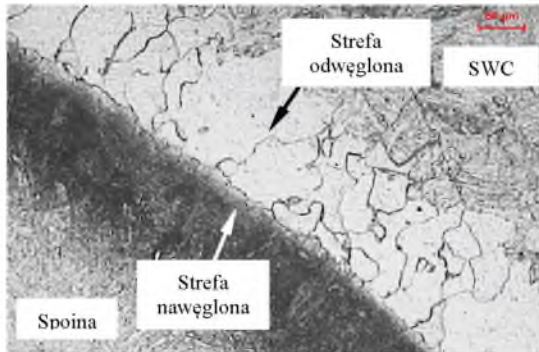
Ponadto należy przestrzegać zasady wystudzenia złącza po spawaniu, a przed obróbką cieplną do temperatury poniżej linii przemian M_f . Jest to konieczne dla zapewnienia pełnej przemiany martenzytycznej w złączu spawanym. W celu uniknięcia skutków występowania wodoru zawartego w spoinie inicjującego pęknięcia zwłoczne-wodorowe elementów grubościennych zalecane jest wytrzymanie złączy bezpośrednio po spawaniu w temperaturze od 250°C do 300°C przez 2-3 godz. oraz przeprowadzanie wyżarzania odprężającego bezpośrednio po spawaniu. Dla przeciwdziałania powstawaniu pęknięć po spawaniu dopuszczalny czas pomiędzy zakończeniem procesu spawania a terminem rozpoczęcia obróbki cieplnej (wyżarzania odprężającego) nie powinien być dłuższy niż 7 dni.

3.8.4. Wyniki badań różnoimiennych złączy spawanych stali o zawartości 9% Cr ze stalami (1-2,5)% Cr

W praktyce ze względów konstrukcyjnych często zachodzi konieczność wykonania różnoimiennych (mieszanych) złączy spawanych stali wysokostopowych o zawartości 9% Cr (X10CrMoVNb9-1) ze stalami niskostopowymi o zawartości (1-2,5)% Cr.

Połączenia różnoimienne można wykonać zarówno spoiwem dobranym do składu chemicznego stali o zawartości 9% Cr, jak i materiałami spawalniczymi rekomendowanymi do spawania stali niskostopowych. W obu przypadkach nie można jednak uniknąć tzw. dyfuzji ujemnej (zubożona w węgiel strefa w materiale niskostopowym i wzbogacona w węgiel strefa złącza o wyższej zawartości Cr).

W ramach badań własnych, a także prowadzonych w AGH Kraków [11] wykonano złącza spawane ze stali o zawartości 9% Cr ze stalami o zawartości 2,5% Cr, które poddano eksperymentalnej obróbce cieplnej w temperaturze 730°C, 750°C i 780°C przez 3, 5 i 10 godz. Badania wykazały, że obróbka cieplna złączy różnoimiennych w temperaturze 730°C w czasie od 7 do 9 godz. nie wpływa w istotny sposób na zmianę struktury złącza i nie powoduje poszerzenia strefy odwęglonej. Dopiero obróbka cieplna o czasie trwania 10 i więcej godz. powoduje pojawienie się obszarów odwęglonych z dużymi ziarnami ferrytu, czego przykładem jest struktura przedstawiona na rys. 3.24.



Rys. 3.24. Struktura powstała w strefie linii wtopienia podczas wyżarzania odprężającego złącza spawanego stali T 91 z niskostopową stalą 14MoV6-3 [11]

Natomiast wzrost temperatury z 730°C do (750-780)°C już po 3 godz. wyżarzania odprężającego powoduje powstanie silnie odwęglonych obszarów z dużymi ziarnami ferrytu. Powstanie takiej struktury skutkuje wyraźnym obniżeniem własności plastycznych, twardości

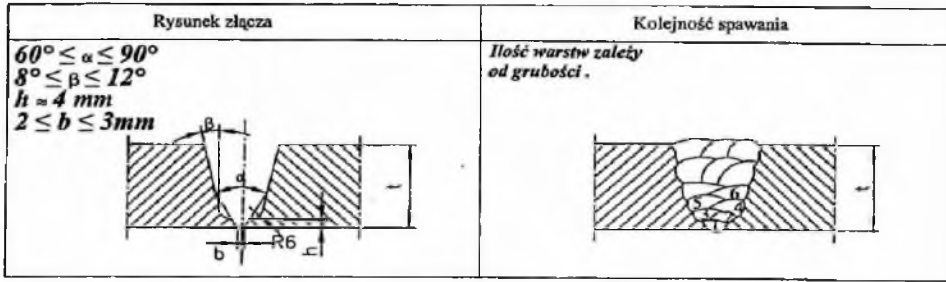
i wytrzymałości złącza. Taki stan struktury i odpowiadające jej własności mogą stać się przyczyną powstania pęknięć i wystąpienia awarii konstrukcji pracujących w podwyższonej temperaturze.

Badania wykazały, że obróbka cieplna złączy różnoimiennych stali o zawartości 9% Cr ze stalami o zawartości (1-2.5)% Cr powinna być przeprowadzana w temperaturze ok. 730°C z czasem wytrzymania zależnym od grubości złącza (max. 6 godz.). Natomiast w złączach wyżarzanych w temperaturze powyżej 750°C może wystąpić przekroczenie temperatury A_{c1} , w wyniku czego po ochłodzeniu w strukturze spoiny powstaje „świeży” martenzyt. Powstała struktura powoduje w materiale rodzimym oraz materiale elementów złącza znaczne obniżenie własności plastycznych. Im dłuższy jest czas obróbki cieplnej, tym szerokość warstwy odwęglonej jest większa. Potwierdzono także, że w różnoimiennych złączach spawanych o znacznej różnicy zawartości chromu w celu ograniczenia szerokości strefy dyfuzji węgla zalecane jest stosowanie spoiw zawierających V, Nb oraz Ti jako pierwiastków o dużym powinowactwie z węglem. Daje to pozytywny efekt, wynikający z ograniczenia dyfuzji węgla w postaci wyższej wytrzymałości na pełzanie tego typu różnoimiennych złączy spawanych.

Charakterystyka złącza grubościennego ze stali P91 + 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji

Przedmiotem badań było złącze doczołowe obwodowe modernizowanego rurociągu pary pierwotnej łączącego III° z IV° PPP o wymiarach $\varnothing 323,9 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$ po 240 000 godz. eksploatacji przy nominalnej temperaturze pary 490°C [12]. Do wykonania złącza przyjęto eksperymentalnie spoiwo WMoVSi/EMoVB42H5 stosowane do spawania stali 13CrMo4-5 (15HM). Kwalifikacja technologii spawania przebiegała zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 15614 z czerwca 2008 r. Przed podjęciem tego zadania przeanalizowano stan materiału i stopień degradacji rury ze stali 13CrMo4-5 po eksploatacji, która wykazała niewielką degradację materiału, w którym nie stwierdzono obecności uszkodzeń pełzaniowych [12].

Grubość złącza wynosiła 33,3 mm, a sposób przygotowania elementów do spawania przedstawia rys. 3.25.

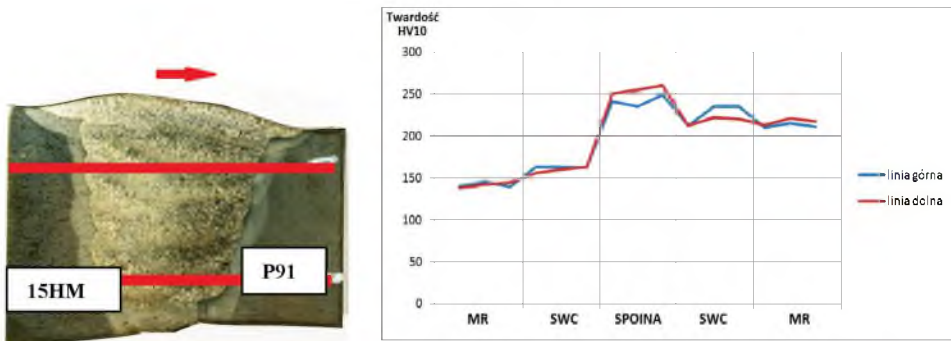


Rys. 3.25. Przygotowanie elementów do spawania oraz kolejność układania ściegów

Zastosowane parametry spawania były następujące:

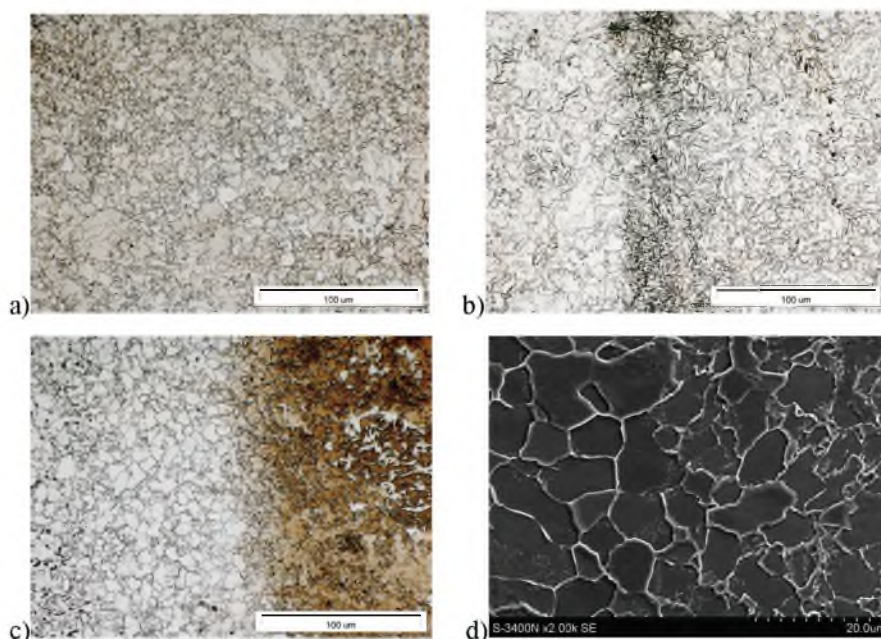
- Proces spawania: 141 / 111, a pozycje spawania: H-LO45: PH
- Gaz/osłona: I1 – EN ISO 14175
- Elektroda wolframowa: WL20 \varnothing 2,4 mm
- Temperatura podgrzania wstępnego: 280-300°C, a międzyściegowa: max. 350°C
- Obróbka cieplna – 720 C/2 godz.

Złącze poddano kompleksowym badaniom nieniszczącym oraz niszczącym. Wybrane wyniki badań struktury i własności przedstawiono na rys. 3.26 i 3.27.



Rys. 3.26. Miejsca pomiarów twardości w złączy oraz rozkład twardości w złączy po stronie grani i lica spoiny

Ujawniona makrostruktura złącza pokazuje bardzo poprawną geometrię spoiny, zarysowane regularne ściegi spawalnicze oraz wąską równomierną strefę wpływu ciepła.



Rys. 3.27. Mikrostruktura elementów złącza, LM: a) jednorodna bainityczno-ferrytyczna struktura spoiny b) strefa nawęglona w obszarze linii wtopienia po stronie P91, c) Struktura SWC po stronie 13CrMo4-5 o wąskiej strefie odwęglenia i z nieznacznie rozrośniętym ziarnem ferrytu, LM, d) powiększony szczegół z rys. c), pow. 2000x, SEM

Wyniki pomiarów twardości złącza przedstawiono na rys. 3.26. Stwierdzone twardości w SWC zarówno po stronie 15HM, jak i P91, a także w spoinie spełniają wymagania PN-EN ISO 15614-1 dla 5. grupy materiałowej po obróbce cieplnej (13CrMo4-5) $HV_{10} < 320$ i dla 6. grupy materiałowej (P91) $HV_{10} < 350$. Ujawnione w SWC wąskie strefy odwęglenia oraz wzbogacenia w węgliki nie ujawniają się w pomiarach twardości i udarności.

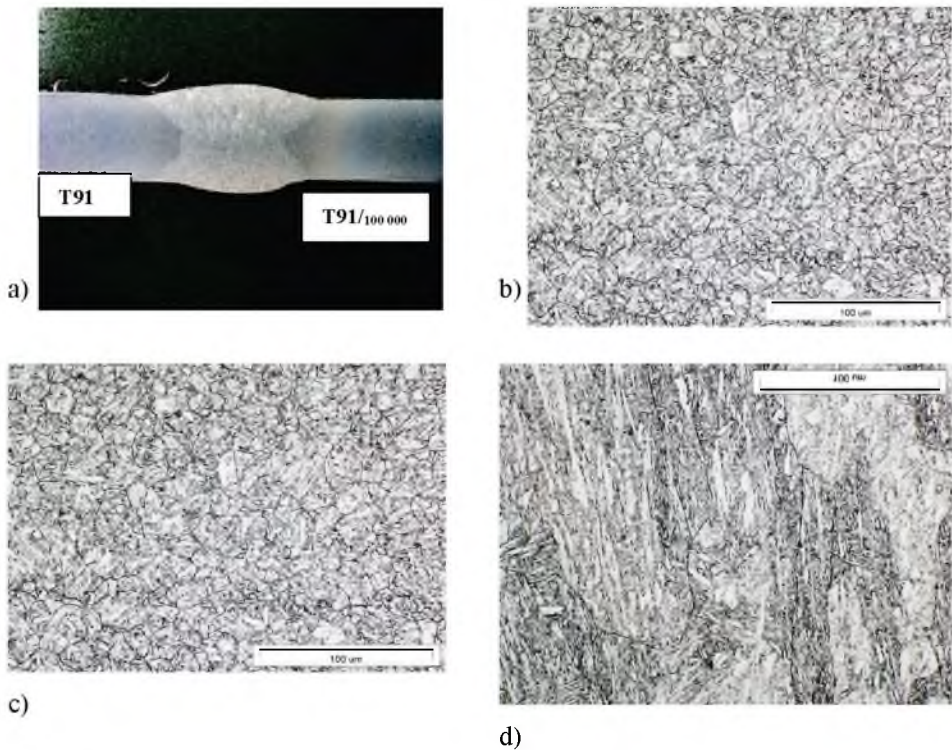
Wytrzymałość na rozciąganie złącza (strefa lica i grani spoiny) wynosiła średnio 452 MPa, natomiast wartości pracy łamania były względnie duże i wynosiły w SWC odpowiednio: po stronie 15HM – średnio 160 J, a po stronie materiału P91 – średnio 183 J. Próby zginania próbek (strefa lica i grani spoiny) do kąta 180° dały wynik pozytywny. Na podstawie badań nieniszczących, metalograficznych i własności mechanicznych złącza spełniają wymagania jakościowe dla poziomu „B” zgodnie z PN-EN ISO 5817 z maja 2014 r.

Innym przykładem badań złączy różnoimiennych jest spawanie rur ze stali T91 w stanie dostawy z rurami ze stali T91 po 100 000 godz. eksploatacji w warunkach pracy przegrzewaczy pary Elektrowni Belchatów. Przedmiotem badań była analiza spawalności rur

o wymiarach ϕ 38 x 4,5 mm w stanie częściowo zdegradowanym [6, 13]. Złącza wykonano metodą 141 (GTAW w poz. PH) przy poniższych parametrach spawania:

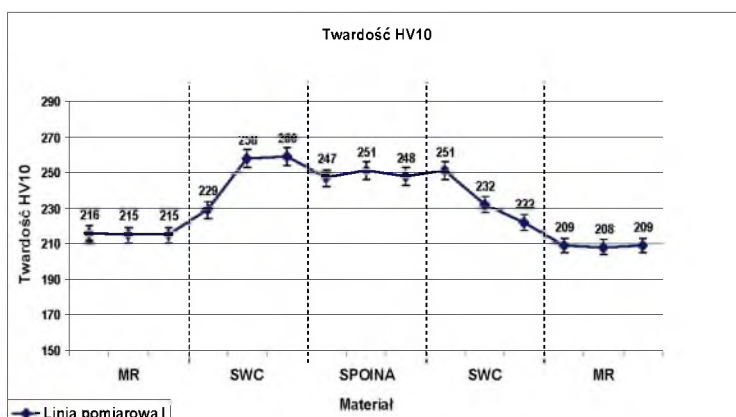
- Spoiwo: drut W CrMo91 (C 9MoV-IG)
- Elektroda wolframowa: W La15, ϕ 2,4 mm
- Natężenie kolejnych ściegów: 120-140 A (1. ściegu) i 140-160A (2. i 3. ściegu)
- Temperatura podgrzania wstępnego: min. 200°C
- Temperatura międzyściegowa: min. 300°C
- Obróbka cieplna po spawaniu: 760°C/60 min

Przykładowe wyniki badań przedstawiono na rys. 3.28 i 3.29.



Rys. 3.28. a) Makro- i mikrostruktura złącza z udziałem rur ze stali T91 w stanie dostawy + T91 po 100 000 godz. eksploatacji, b) martenzyt odpuszczony w SWC po stronie stali po eksploatacji, c) martenzyt odpuszczony w SWC po stronie stali w stanie dostawy, d) dendrytyczna struktura spoiwy

Morfologia struktury złącza jest jednorodna, jedynie w SWC po stronie materiału rury po eksploatacji występuje nieco grubsze ziarno byłego austenitu od drobnego ziarna w SWC materiału w stanie dostawy (rys. 3.28b i c).



Rys. 3.29. Rozkład twardości w złączu T91 + T91/100 000 [13]

Proces spawania stali po eksploatacji nie intensyfikuje znacząco procesów degradacji struktury i własności stwierdzonych po 100 000 godz. eksploatacji [6, 13].

Pomiary twardości złącza wykazały najwyższą wartość ok. 260 HV10 w SWC po stronie materiału w stanie dostawy, natomiast twardość SWC materiału po eksploatacji zmniejsza się łagodnie od wartości 251 HV10 do twardości materiału rodzimego po eksploatacji. Wytrzymałość na rozciąganie złącza wyniosła 690 MPa i jest wyższa od minimalnej wartości wymaganej przez normę PN-EN 102 16-2.

Praca łamania w SWC wyznaczona na niestandardowych próbkach o wymiarach 55x10x2,5 mm po stronie T91_{100 000} mieściła się w zakresie 40-60 J, a po stronie T91 w stanie dostawy wynosiła średnio 100 J. Próbkę na zginanie wykonano zgodnie z EN 910, a uzyskany kąt gięcia bez wad wyniósł 180°.

Na podstawie badań nieniszczących, metalograficznych i własności mechanicznych złącza spełniają wymagania dla poziomu „B” zgodnie z PN-EN ISO 5817 z maja 2014 r. Inne przykłady różnoimiennych złączy spawanych z udziałem stali T91 przedstawiono w kartach nr 5, 6 i 8.

3.9. Wyniki kwalifikowania technologii przeróbki plastycznej rur ze stali X10CrMoVNb9-1

3.9.1. Przeróbka plastyczna na zimno, gięcie

Dla elementów konstrukcyjnych wykonywanych wg Dyrektywy 97/23/WE rury gięte na zimno muszą odpowiadać wymaganiom normy PN-EN 12952-5. Na podstawie wymagań

pkt. 7.3 tej normy należy przeprowadzić przebieg kwalifikowania procesu gięcia rur w temperaturze otoczenia. Dla tych warunków norma wymaga kwalifikowania technologii w taki sposób, aby wszystkie dopuszczalne kombinacje materiałów i metod gięcia, jak również przynależne rodzaje obróbki cieplnej spełniały wymagania ww. normy. Kwalifikowanie procesu gięcia jest przeprowadzane wg wymagań PN-EN 12952-5 w temperaturze pokojowej na zautomatyzowanej giętarczy hydraulicznej z trzpieniem prowadzącym.

W budowie kotłów stosowane są typowe promienie gięcia R w zależności od wartości stosunku promienia do średnicy zewnętrznej rury D , tj.:

- $R = 50$ mm dla kąta gięcia 90° , z wyliczonym $R/D = 1,32$,
- $R = 100$ mm dla kąta gięcia 180° , z wyliczonym $R/D = 2,63$.

W celu oceny wielkości odkształcenia zewnętrznych „włókien” łuków na powierzchnię rury nanosi się zwykle siatkę pomiarową, którą analizuje się po gięciu.

Dla pełnego opisu zachowania się materiału rury podczas kształtowania łuku korzysta się z metod numerycznych (MES) pozwalających na modelowanie rzeczywistego procesu gięcia i wyznaczenia wielkości oraz rozkładu odkształceń i naprężeń na podstawie rzeczywistych parametrów procesu. Pozwalają one na najkorzystniejszy dobór warunków gięcia zarówno rur cienkościennych na zimno, jak i na gorąco rur grubościennych.

Przy uwzględnieniu wymagań VdTÜV 511/2 dla rur o średnicach zewnętrznych mniejszych lub równych 76,1 mm giętych na zimno i dla stosunku $R/D \geq 1,8$ nie jest wymagane przeprowadzanie obróbki cieplnej po gięciu. Dla stosunku $R/D < 1,8$ należy przeprowadzić obróbkę cieplną odprężającą, natomiast dla rur o średnicy zewnętrznej powyżej 76,1 mm i dla stosunku $R/D \geq 3$ nie jest również wymagana obróbka cieplna, a dla gięcia o stosunku $R/D < 3$ należy przeprowadzić wyżarzanie normalizujące i odpuszczanie (lub ulepszanie cieplne).

Niniejsze uregulowania obowiązują również dla procesów rozciągania z porównywalnymi stopniami odkształcenia. Dla wszystkich innych zabiegów obróbki plastycznej ze stopniem odkształcenia powyżej 5% wymagane jest ponowne normalizowanie i odpuszczanie lub ulepszanie cieplne.

3.9.2. Przeróbka plastyczna na gorąco

Przeróbkę plastyczną na gorąco (gięcie) można przeprowadzić w zakresie temperatury od 1100°C do 850°C , natomiast kucie i spęczanie należy przeprowadzać w zakresie między

1100°C a 950°C. Do procesu gięcia na gorąco i podobnych procesów, w których występuje zgmiot, zaleca się stosowanie dolnego zakresu temperatury nagrzewania, przy czym w czasie przeróbki plastycznej temperatura nie może się obniżyć poniżej 750°C.

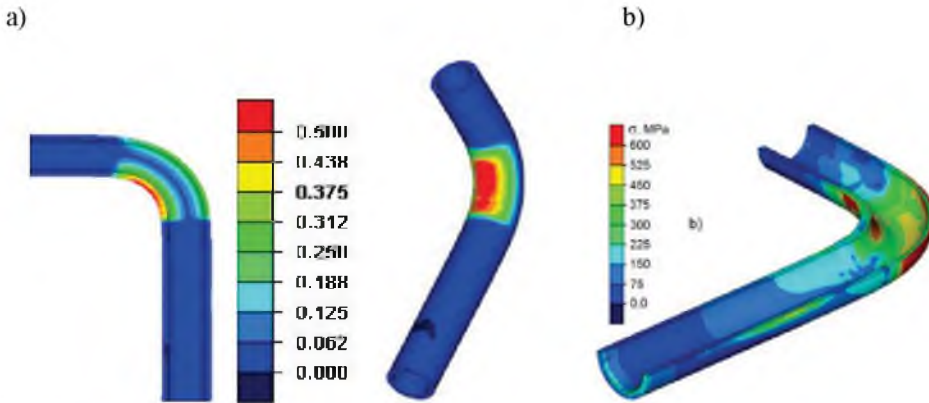
Po przeróbce plastycznej na gorąco elementy należy ochładzać w powietrzu do temperatury poniżej 100°C, a następnie przeprowadzić wyżarzanie normalizujące i odpuszczanie, względnie ulepszanie cieplne dla większych grubości elementu. Ponieważ elementy ze stali X10CrMoVNb9-1 (T/P 91) podlegające procesowi gięcia na gorąco wykazują twardość do ok. 400 HV, istnieje możliwość powstania pęknięć. Wymaga to od wytwórcy przeprowadzenia zabiegu normalizowania i odpuszczania możliwie bezpośrednio po gięciu. W stanie po hartowaniu, jak również po spawaniu należy unikać kontaktu elementów z wilgocią (np. ze skroplinami).

Gięcie rur grubościennych

W karcie zawarto wyniki analizy teoretycznej i doświadczalnej procesu gięcia rur ze stali X10CrMoVNb9-1 z zastosowaniem innowacyjnej technologii procesu gięcia rur z lokalnym nagrzewaniem indukcyjnym oraz wyniki modelowania numerycznego kształtowania łuku metodą elementów skończonych z użyciem programu Symufact Forming [14].

Celem prowadzonych obliczeń było określenie optymalnych parametrów procesu gięcia łuków rurowych ze stali X10CrMoVNb9-1 i określenie wytycznych kształtowania łuków w warunkach przemysłowych. Analizie poddano zmianę odkształcenia oraz stanu naprężeń (rys. 3.30), geometrię łuku, tj. grubość ścianki i owalizację przekroju poprzecznego. Wyniki obliczeń numerycznych porównano z wynikami rzeczywistymi otrzymanymi w warunkach przemysłowych. Na tej podstawie podjęto działania doskonalące proces gięcia. Parametry rur oraz uzyskane cechy łuków zestawiono w tabeli 3.11.

Największe odkształcenia plastyczne występują w strefie promienia wewnętrznego – w obszarze ściskania i spęczania materiału, natomiast w strefie promienia zewnętrznego – w obszarze rozciągania odkształcenia są znacznie mniejsze. Odwrotnie jest z poziomem naprężeń, które są największe w strefie rozciąganej łuku, na przejściu z łuku do odcinka prostego.



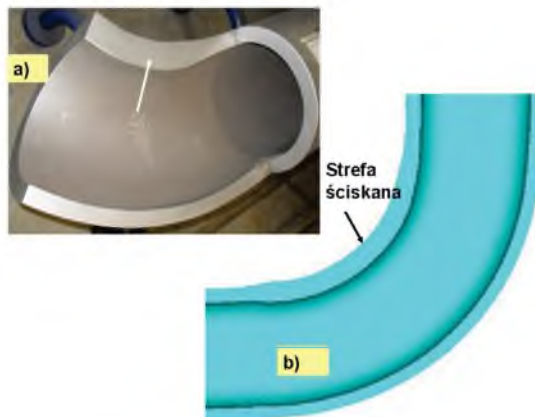
Rys. 3.30. Wyniki numerycznej symulacji gięcia rury ze stali P91: a) rozkład odkształceń w łuku rury o wymiarach $\varnothing 508 \times 55$ mm, b) rozkład naprężeń zastępczych [14]

Poglądową zmianę grubości ścianki łuku oraz mikrostrukturę stali X10CrMoVNb9-1 przedstawiono na rys. 3.31 i 3.32.

Tabela 3.11

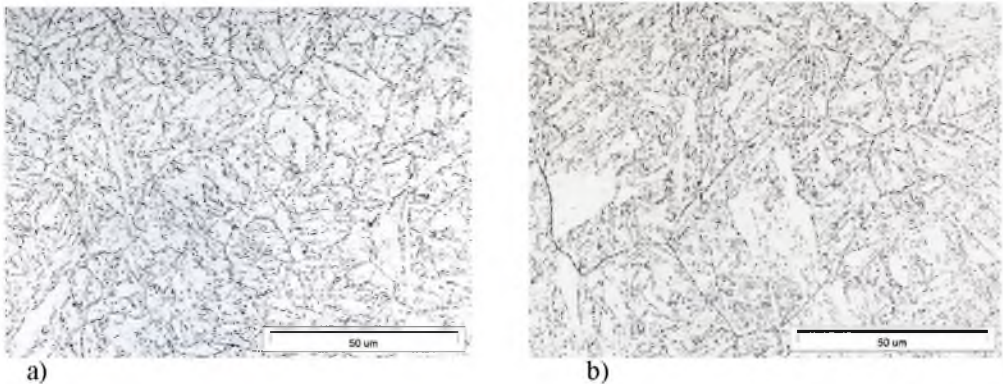
Przykład wymiarów rury oraz geometrii łuku po gięciu grubościenną rurą ze stali X10CrMoVNb9-1 (P91) [9]

Gatunek stali	Średnica rury D , mm	Grubość ścianki g , mm	Promień gięcia R , mm	Pocienienie ścianki, strefa rozciągana, %	Pogrubienie ścianki, strefa ściskana, %	Owalizacja, %
P 91	508	55	1270	9,6	20,6	< 2,0



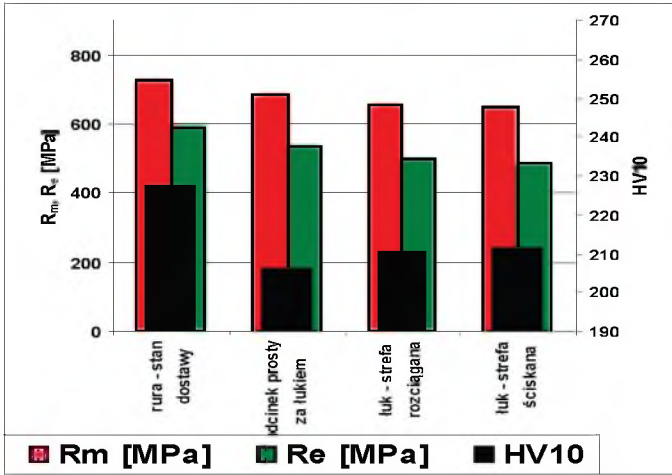
Rys. 3.31. Porównanie zmian rzeczywistej grubości ścianki w strefie ściskanej i rozciąganej obserwowanej na przekroju wzdłużnym łuku ze stali P91 z wartościami wyznaczonymi w symulacji MES: a) przekrój wzdłużny łuku rzeczywistego, b) przekrój wzdłużny wyznaczony w symulacji MES

Badaniom poddano materiał rury w stanie dostawy oraz po gięciu i obróbce cieplnej polegającej na normalizowaniu i następnym odpuszczaniu (N+O), a także po gięciu i ulepszaniu cieplnym (H+O). Badania mikrostruktury przeprowadzone przy użyciu mikroskopu świetlnego (LM) wskazują na małe zróżnicowanie stanu mikrostruktury zarówno w poszczególnych strefach łuku, jak i dla stanu po obróbce cieplnej. Natomiast istotne różnice mogące mieć wpływ na wytrzymałość na pełzanie tkwią w substrukturze, którą obserwowano na transmisyjnym mikroskopie elektronowym techniką cienkich folii. Różnice te dotyczą zróżnicowania gęstości dyslokacji, wielkości podziaren i morfologii wydzieleni węglików $M_{23}C_6$ oraz węglikoazotków MX. Wpływ na to ma również złożony stan odkształcenia i naprężenia w łukach [4, 14]. Wyniki badań wskazują, że stal P91 jest czuła na rzeczywiste parametry technologiczne, głównie parametry obróbki cieplnej, w tym tolerancji temperatury $\pm 10^\circ\text{C}$.



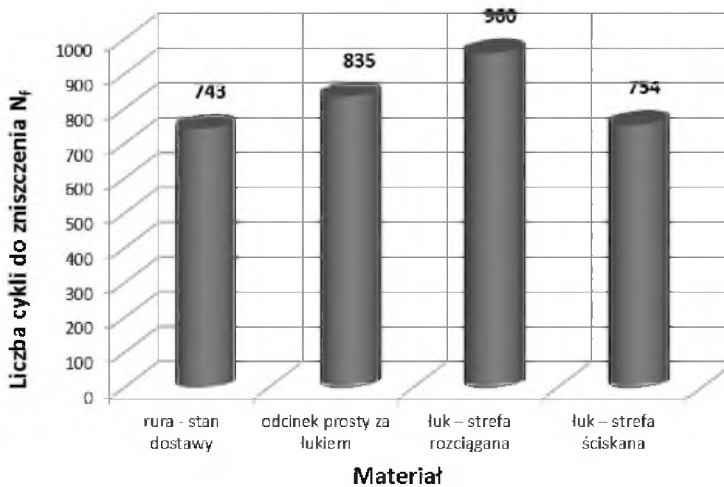
Rys. 3.32. Mikrostruktura martenzytu odpuszczonego stali P91, LM: a) martenzyt odpuszczony materiału w stanie dostawy rury przed gięciem, b) mikrostruktura strefy ściskanej materiału łuku po obróbce cieplnej (NT)

Podstawowe własności mechaniczne materiału w stanie dostawy oraz odcinka prostego w strefie rozciąganej i ściskanej łuku przedstawione na rys. 3.33 w stanie po obróbce cieplnej różnią się w sposób mało istotny i w całym zakresie łuku spełniają minimalne odbiorowe wymagania wytrzymałościowe dla tej stali, tj. $R_m = 620 \text{ MPa}$ i $R_{p1,2} = 450 \text{ MPa}$.



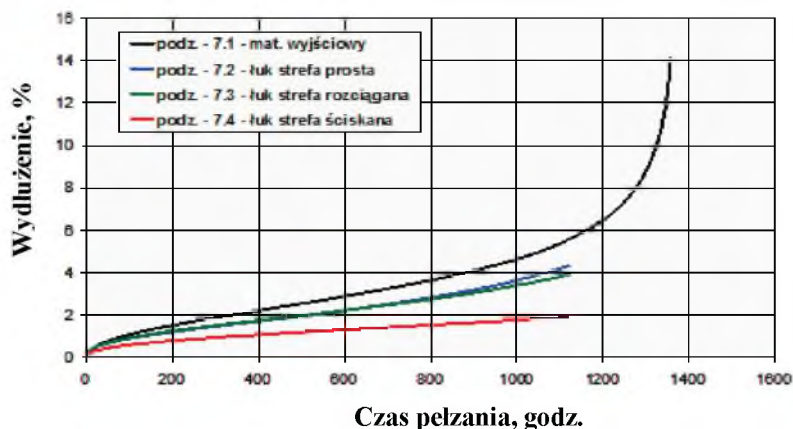
Rys. 3.33. Właściwości mechaniczne giętej rury ze stali P91 w stanie dostawy oraz po gięciu i obróbce cieplnej (NT)

Natomiast wytrzymałość zmęczeniowa oraz odporność na pękanie określona w poszczególnych strefach łuku wyraźnie różnią się od siebie w analogicznych strefach. Na ogół niezależnie od całkowitego odkształcenia $\Delta\epsilon_c$ trwałość zmęczeniowa materiału łuku jest zbliżona lub większa od trwałości materiału w stanie dostawy. Przykładowe wyniki badań trwałości zmęczeniowej w temperaturze pokojowej przy odkształceniu całkowitym $\Delta\epsilon_c = 1.0\%$ przedstawiono na rys. 3.34.



Rys. 3.34. Trwałość w zakresie małej liczby cykli giętej rury ze stali X10CrMoVNb9-1 w stanie dostawy oraz po gięciu i obróbce cieplnej (NT) [4, 14]

Natomiast wyniki prób pelzania materiału w stanie dostawy i luku nie były jednoznaczne w poszczególnych strefach zależnie od obróbki cieplnej. Najkorzystniejsze charakterystyki uzyskano po ulepszeniu cieplnym luku (rys. 3.35), po którym odporność na pelzanie materiału luku jest większa od materiału w stanie dostawy. Różnice te wynikają głównie z wpływu stanu substruktury materiału oraz stanu naprężenia, decydujących o mechanizmie umocnienia i odkształcenia plastycznego [4].



Rys. 3.35. Wyniki prób pelzania przy parametrach 600°C/140 MPa materiału rury ze stali P91 po gięciu i ulepszeniu cieplnym (QT) [4,14]

3.10. Zalecenia dotyczące obróbki cieplnej po spawaniu i przeróbce plastycznej stali X10CrMoVNb9-1

Zalecane parametry obróbki cieplnej obejmują takie procesy, jak:

- normalizowanie/hartowanie; powinno być przeprowadzone w zakresie temperatury austenityzacji 1040÷1090°C w celu zapewnienia rozpuszczenia węglików w osnowie bez efektu rozrostu ziaren, ze studzeniem w powietrzu lub wodzie dla procesu hartowania.
- odpuszczanie – w zakresie temperatury 730÷780°C, ze studzeniem w powietrzu i w zależności od sposobu jego realizacji może mieć wpływ na udarność stali.

Należy zwracać uwagę na fakt, że po hartowaniu/normalizowaniu, a przed odpuszczaniem wymagana jest całkowita przemiana martenzytyczna przez wystudzenie całej objętości elementu do temperatury poniżej 100°C.

- wyniki badań pelzania materiału luków wskazujące na wyższą odporność na pelzanie luków po ulepszeniu cieplnym (QT) będą miały istotny wpływ na trwałość rurociągów w porównaniu z lukami w stanie normalizowanym i odpuszczonym po gięciu rur.
- w odniesieniu do spawania rur po eksploatacji należy obowiązkowo ocenić stanu degradacji materiału, a w przypadku obecności uszkodzeń pelzaniowych w materiale rur nie należy spawać w pracach remontowych i modernizacyjnych.

Bibliografia dotycząca karty materiałowej nr 3

1. Bendick W., Deshayes F. et al.: Int. Conf. EPRI, San Sebastian 1998.
2. Wala T., Hernas A.: Dobór materiałów na przegrzewacze referencyjnego kotła nadkrytycznego (Konf. Kotłowa Szczyrk 2010). Prace IMiUE Politechniki Śl., z. 23, t. III, 2010.
3. Dobrzański J., Zieliński A., Hernas A.: Struktura i własności nowych stali żarowytrzymałych o osnowie ferrytycznej. [w:] Hernas A. (red.): Materiały i technologie stosowane w budownictwie kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów. Wyd. SITPH, Katowice 2009, s. 47-101.
4. Hernas A., Cieśla M.: Struktura i własności giętych rur grubościennych ze stali P91. Mat. Konf. UDT o/Wrocław Projektowanie, diagnostyka i remonty elementów kotłów i rurociągów pracujących w warunkach pelzania, Niemcza, czerwiec 2014.
5. Rodak K., Hernas A., Vodarek V.: Microstructural characterization of second phases in X10CrMoVNb9-1 and 12CrMoWCuVNb steels after long time exposure. Int. J. Mater. Res. 106 (2015), 7, p. 793-803.
6. Łomozik M., Hernas A., Zeman M.: Effect of welding thermal cycles on the structure and properties of simulated heat affected zone areas in T91 steel after 100 000 h of operation at 550 °C. Mater. Sc. and Eng., 2015.
7. Mimura H., Oghami M. et al.: Proc. Int. Conf. Materials for Advanced Power Engineering and other Application, Liege, Belgium 1994.
8. Tasak E., Ziewiec A.: Spawalność materiałów konstrukcyjnych, t. 1. Spawalność stali, Kraków 2009.

9. Dobrzański J., Pasternak J., Zieliński A.: Properties of welded joints of Martensitic Creep Resistance Steels Applied in Polish Power Plants. 3th Int. Conf. On Integrity of High Temperature Welds. London, UK, April 2007.
10. Dobrzański J., Pasternak J.: Properties selection and evaluation of welded joints made of new generation creep resisting steels. 2th Int. Conf. On Safety and reliability of welded components. Graz, Austria, July 2008, p. 429.
11. Tasak E., Hernas A., Pasternak J., Fudali S.: Dissimilar welded joints without a buffer areas of steel type 9Cr with 1CrMoV to be used for steam boiler pipelines. Proc. of 8th Conf. On Materials for Advanced Power Engineering, Liege 2006.
12. Hernas A., Wersta R., Luczys T.: Charakterystyka różnoimennego złącza spawanego P91 + 15HM po 240 000 godz. Eksploatacji. Konf. N-T PIRE, listopad 2015 (złożone do druku w periodyku Energetyka, 2015).
13. Hernas A., Krupa R.: Ocena mikrostruktury i własności złączy spawanych z udziałem rur ze stali T91 po 100 000 godz. eksploatacji. Mater. Konf. N-T, UDT O/ Wrocław, Łądek Zdrój, maj 2015.
14. Cieśla M., Tomczak J., Hadasik E., Findziński R.: Charakterystyki użytkowe luków rur ze stali X10CrMoVNb9-1 wykonanych w procesie gięcia ze strefowym nagrzewaniem indukcyjnym. Mater. I Konf. N-T ZRE, Katowice, Wisła, kwiecień 2014.



4. KARTA MATERIAŁOWA
X10CrWMoVNB9-2 (T/P 92)*
Material Nr 1.4901



4.1. Ogólna charakterystyka stali X10CrWMoVNB9-2

Karta materiałowa stali X10CrWMoVNB9-2 (T/P 92)¹⁾ przeznaczona do wytwarzania elementów urządzeń ciśnieniowych, głównie kotłów energetycznych została opracowana na podstawie danych zawartych w normach i warunkach technicznych:

a) dla rur

- PN-EN 10216-2:2013. Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 2: Rury ze stali niestopowych i stopowych z określonymi własnościami w podwyższonej temperaturze.
- The T/P 92 Book. Vallourec & Mannesmann Tubes. Ed. 2000.
- ASTM: A 213/ A335 oraz wymagań ASME: SA 213/ SA 335. Bezszwowe ferrytyczne i austenityczne rury kotłowe na przegrzewacze i wymienniki. ASME. Addition 2013,

b) dla pozostałych rodzajów wyrobów ze stali X10CrWMoVNB9-2 (T/P 92) jak odkuwki stalowe na urządzenia ciśnieniowe oraz bryły wydrążone:

- PN-EN 10222-2:05.2002. Odkuwki stalowe na urządzenia ciśnieniowe.
- VdTÜV 552/3 z 09.2014. Odkuwki i pręty kute.

ASTM: A 182 oraz wymagania ASME: SA182: Kute lub walcowane stopowe i ze stali nierdzewnej kolnierze rurowe, kuty osprzęt i zawory oraz części dla zastosowań wysokotemperaturowych. ASME, Edition 2010, Edition. 2013. Jako obowiązujące warunki zamówienia i dostawy rur ze stali X10CrWMoVNB9-2 należy stosować standardy wymagań według PN-EN, wyżej wymienione warunki techniczne oraz oznaczenia przyjęte w Unii Europejskiej i w USA, podane w tabeli 4.1.

¹⁾ Oznaczenia stali T/P/F 92 przyjęto na podstawie The T/P 92 Book. Vallourec & Mannesmann Tubes oraz standardów ASTM: A 213/ ASTM A335/ ASTM A182 oraz wymagań ASME, tj. SA 213/SA 335/SA 182.

Standard nazewnictwa stali X10CrWMoVNB9-2

Oznaczenie	Kraj
X10CrWMoVNB9-2 - EN 10216-2	Polska (EU)
ASTM A213: T/P 92	USA
ASTM A335: T/P 92	USA
F 92 - ASTM A182	USA

Karta materiałowa stali X10CrWMoVNB9-2 zawiera również wybrane wyniki badań przeprowadzonych w RAFAKO S.A., IMŻ Gliwice oraz na Politechnice Śląskiej w Katowicach. Karta ma charakter informacyjny. Jest kierowana do konstruktorów, technologów spawalników oraz kadry inżynierskiej branży energetycznej, zajmujących się stosowaniem nowych stali żarowytrzymałych w urządzeniach do pracy w podwyższonej temperaturze. Może być przydatna także pracownikom jednostek naukowo-badawczych oraz doktorantom i studentom, którzy są zainteresowani materiałami dla energetyki.

W dalszej części opracowania preferowane jest stosowanie oznaczenia T/P 92 i w ogólności X10CrWMoVNB9-2.

Stal T/P 92 jest martenzytyczną stalą żarowytrzymałą z grupy stali o zawartości ok. 9% chromu, stosowaną na rury bez szwu walcowane na gorąco wg PN-EN 10216-2 lub wg ASTM A213 i A335, przeznaczone na urządzenia ciśnieniowe. Stal ta opracowana została w latach 90. ubiegłego wieku i pierwotnie była znana jako stal NF616. W porównaniu do składu chemicznego standardowej już stali X20CrMoV11-1 zastosowano modyfikację składu chemicznego przez wprowadzenie ok. 1,8% wolframu oraz mikrodotyków niobu, boru i azotu oraz obniżenie zawartości molibdenu do 0,5%, dla zapewnienia wymaganej równowagi ferrytotwórczych i austenitotwórczych pierwiastków stopowych. Stal T/P 92 charakteryzuje się dobrymi własnościami wytrzymałościowymi, korozyjnymi, spawalnością i żaroodpornością w podwyższonej temperaturze oraz wyraźnie wyższą wytrzymałością na pełzanie w porównaniu ze stalą X10CrMoVNB9-1(T/P91).

Podstawowe zastosowanie rur ze stali X10CrWMoVNB9-2 (T/P92)

Rury bez szwu z tej stali, wykonane wg PN-EN 10216-2, przeznaczone są na urządzenia ciśnieniowe do pracy w podwyższonej temperaturze, spełniające wymagania dyrektywy nr 97/23/WE rozdział 4, załącznik I. Ze względu na średnią zawartość chromu na poziomie

9%, w nowych projektach kotłów o parametrach nadkrytycznych rury mogą być stosowane w temperaturze do 620°C, głównie na elementy ciśnieniowe poza strefą działania spalin kotłowych, jak np. elementy kolektorów zbiorczych przegrzewaczy pary oraz rurociągi pary.

W przypadku modernizacji kotłów konwencjonalnych, rury ze stali T/P 92 mogą znaleźć zastosowanie na kolektory zbiorcze oraz rzadziej na wężownice przegrzewacza pary, w miejsce elementów wykonanych ze stali X20CrMoV11-1 (X20).

4.2. Skład chemiczny stali

Analizy wytopowa oraz kontrolna wyrobu

Analiza wytopowa podawana przez producenta w atęcie rur ze stali X10CrWMoVNB9-2 1 powinna być zgodna z wymaganiami podanymi w tabeli 4.2.

Tabela 4.2

Analiza wytopowa stali X10CrWMoVNB9-2

Udział masowy pierwiastków, %													
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al calc	Nb	V	B	W	N
0.07- 0.13	≤ 0,50	0,30 - 0,60	≤ 0,020	≤ 0,010	8,50- 9,50	0,30- 0,60	≤ 0,40	≤ 0,020	0,04- 0,07	0,15- 0,25	0,001 0,006	1,50 - 2,00	0,03- 0,09

Natomiast analiza kontrolna rur ze stali X10CrWMoVNB9-2 wykonana przez producenta powinna być zgodna z wymaganiami zawartymi w tabeli 4.3.

Tabela 4.3

Dopuszczalne odchyłki wartości granicznych stężenia pierwiastków w wyrobach ze stali X10CrWMoVNB9-2

Udział masowy pierwiastków, %															
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Nb	Ti	V	B	W	N
+/- 0,02	+/- 0,06	+/- 0,05	+ 0,005	+ 0,003	+/- 0,10	+/- 0,04	+/- 0,05	+/ 0,005	+/- 0,05	+/ 0,005	-	+/- 0,03	+/- 0,001	+/- 0,10	+/- 0,01

4.3. Stan dostawy oraz wymagany zakres badań rur

Rury powinny być zamawiane wg norm:

- PN-EN 10216-2 – Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 2: Rury ze stali niestopowych i stopowych z określonymi własnościami w podwyższonej temperaturze.
- PN-EN 10204 – Wyroby stalowe. Rodzaje dokumentów kontroli.

Rury ze stali T/P 92 oferowane są jako rury bez szwu. Stal uzyskiwana jest z procesu elektrolukowego (E) z próżniowym odgazowaniem lub porównywalną metodą końcową, dostarczana jako całkowicie uspokojona. Rury mogą być wykonywane na gorąco albo na zimno, w zależności od wyboru wytwórcy, przy czym określenia „wykonywane na gorąco” i „wykonywane na zimno” odnoszą się do stanu rur przed ich obróbką cieplną. Po wykonaniu rur, zarówno na gorąco, jak i na zimno, przeprowadzana jest obróbka cieplna, normalizowanie i odpuszczanie ze studzeniem w powietrzu po obu tych zabiegach (NT).

Rodzaj obróbki cieplnej, zakres temperatury oraz rodzaj czynnika chłodzącego poszczególnych jej zabiegów, dla zapewnienia wymaganych warunków dostawy, zestawiono w tabeli 4.4.

Tabela 4.4

Parametry obróbki cieplnej rur bez szwu ze stali T/P 92

Stan obróbki cieplnej	Temperatura austenizacji [°C]	Ośrodek chłodzący	Temperatura odpuszczania [°C]	Ośrodek chłodzący
NT*	od 1040 do 1090	powietrze	od 730 do 780	powietrze

*) NT/ normalizowanie + odpuszczanie.

W przypadku grubości ścianki rury powyżej 25 mm lub stosunku $T/D > 0,15$ (gdzie: D – nominalna średnica zewnętrzna, mm; T – nominalna grubość ścianki rury, mm) może być wymagane zastosowanie ulepszania cieplnego w celu zapewnienia właściwej struktury i własności. Decyzja pozostaje w gestii wytwórcy, ale powinna być określona przez klienta w czasie zapytania lub zamawiania. Rury tak obrobione cieplnie powinny mieć w oznaczeniu symbol „QT”.

Wymagany zakres badań rur w stanie dostawy

Rury ze stali X10CrWMoVNb9-2 powinny być zamawiane wg wymagań zawartych w PN-EN 10216-2 i podlegać zakresowi poniżej podanych badań.

Analiza chemiczna wyrobu

Analiza chemiczna wyrobu powinna być wykonana tylko po jej uzgodnieniu przy zamówieniu rur. Pobór i przygotowanie próbek do badań należy wykonać wg PN-EN ISO 14284.

Sprawdzenie wymiarów oraz jakości powierzchni rur

Rury powinny być wolne od wad na ich powierzchniach zewnętrznej i wewnętrznej, które to wady mogą być wykryte podczas badań wizualnych.

Identyfikacja materiału

Każda rura ze stali stopowej powinna podlegać sprawdzeniu przy użyciu właściwej metody (np. za pomocą analizy spektralnej) dla zapewnienia, że dostarczane rury są z właściwego gatunku stali.

Badanie szczelności w próbie wodnej

Rury powinny być poddane badaniom szczelności w próbie wodnej lub badaniom elektromagnetycznym wg wymagań PN-EN 10246-1, zgodnie z kryteriami zawartymi w PN-EN 10216-2, rozdział 11.8. Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, wybór metody badań jest w gestii wytwórcy.

Próba wodna powinna być przeprowadzona pod ciśnieniem badania 70 barów lub pod ciśnieniem badania P , obliczonym za pomocą wzoru (4.1), przy czym obowiązuje mniejsza z tych wartości.

$$P = 20 \cdot (S \cdot T) / D, \quad (4.1)$$

gdzie:

P – ciśnienie badania, bary,

S – naprężenie odpowiadające 70% podanej minimalnej granicy plastyczności (tab. 1.5), MPa,

D – nominalna średnica zewnętrzna, mm,

T – nominalna grubość ścianki rury, mm.

Ocena prostości rur oraz przygotowania końców

Odchyłka prostości dla każdej długości rury L nie powinna przekraczać $0,0015L$, a w odniesieniu do prostości na każdym 1 m długości nie powinna przekraczać 3 mm.

Rury ze ścianką o grubości powyżej 3 mm powinny być dostarczone z prostopadłe obciętymi końcami i wolne od nadmiernych zadziorów.

Badania nieniszczące

Rury II kategorii badań, zgodnie z PN-EN ISO 10893-10, powinny być poddane badaniom nieniszczącym w celu wykrycia ewentualnych nieciągłości wzdłużnych, dla poziomu akceptacji U2, podkategoria C lub dla poziomu akceptacji F2, wg PN-EN ISO 10893-3. Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, wybór metody badań jest w gestii wytwórcy.

Dla wymagań przepisów AD 2000-Merkblatt W12, określonych w zamówieniu, dla przewidywanego zakresu badań rur należy dodatkowo wykonać badania na obecność poprzecznych nieciągłości wg PN-EN ISO 10893-10, dla poziomu akceptacji U2 i podkategorii C. Ponadto, dla wymagań określonych w zamówieniu rury powinny być poddane badaniom ultradźwiękowym dla wykrycia rozwarstwień, zgodnie z PN-EN ISO 10893-8 dla poziomu akceptacji U2.

Próba rozciągania w temperaturze pokojowej

Próba rozciągania w temperaturze pokojowej powinna być wykonana zgodnie z PN-EN ISO 6892-1, celem wyznaczenia:

- wytrzymałości na rozciąganie (R_m),
- górnej granicy plastyczności (R_{eH}) lub jeśli nie występuje wyraźne zjawisko płynięcia materiału, to należy wyznaczyć umowną granicę plastyczności ($R_{p0,2}$),
- wydłużenia procentowego po zerwaniu próbki, odniesionego do początkowej długości pomiarowej próbki.

Próba rozciągania w temperaturze podwyższonej

Próba powinna być wykonana wg PN-EN ISO 6892-2 w temperaturze uzgodnionej w zamówieniu, dla określenia umownej granicy plastyczności ($R_{p0,2}^f$).

Próba splaszczania

Przekrój rury powinien być splaszczany zgodnie z PN-EN ISO 8492, wg kryteriów zawartych w normie PN-EN 10216-2, pkt 11.3.

Próba rozciągania pierścienia

Badanie należy przeprowadzić wg PN-EN ISO 8496. Odcinek rury powinien być poddany odkształceniu w kierunku obwodowym, aż do zerwania. Po zerwaniu badany odcinek nie powinien wykazywać – bez użycia przyrządu powiększającego – żadnych widocznych pęknięć (z wyjątkiem miejsca zerwania).

Próba rozłaczania na trzpieniu

Badanie powinny być przeprowadzone zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 8493. Badany odcinek rury powinien być rozłaczany na stożku o kącie 60°, aż do osiągnięcia procentowego zwiększenia średnicy zewnętrznej, zgodnie z kryterium zawartym w normie PN-EN ISO 10216-2.

Próba udarności

Próba udarności powinna być przeprowadzona zgodnie z PN-EN ISO 148-1 w temperaturze określonej w normie PN-EN ISO 10216-2. Wartość średnia pracy łamania wyznaczona z trzech próbek powinna spełniać wymagania zawarte w tabeli 1.5, zgodnie z normą PN-EN ISO 10216-2. Pojedynczy wynik może być poniżej podanej wartości średniej, jeśli nie jest mniejszy niż 70% tej wartości.

Wymagany rodzaj dokumentów kontroli poprzedzających dostawę rur

Jeśli w zamówieniu nie wyszczególniono inaczej, producent powinien wydać dokument kontroli 3.1, zgodnie z PN-EN 10204. Jeśli natomiast w zamówieniu jest wyszczególniony dokument kontroli 3.2, to zamawiający powinien zawiadomić producenta o nazwie (i adresie) organizacji, która przeprowadzi i wyda dokument kontroli.

Dokumenty kontroli 3.1 i 3.2 powinny być zatwierdzone przez upoważnionego przedstawiciela producenta.

4.4. Własności mechaniczne stali X10CrWMoVNb9-2 w temperaturach pokojowej i podwyższonej

Własności mechaniczne rur w stanie dostawy w temperaturze pokojowej

Własności wytrzymałościowe oraz wymagane wartości udarności rur w stanie dostawy, badane w temperaturze pokojowej powinny odpowiadać wymaganiom zawartym w tabeli 4.5.

Tabela 4.5

Zestawienie własności mechanicznych w temperaturze pokojowej, wytrzymałościowych w próbie rozciągania oraz wymagane wartości pracy łamania

Górna lub umowna granica plastyczności R_{eH} ($R_{p0,2}$), [MPa] dla grubości ścianki T , [mm]				Wytrzymałość na rozciąganie R_m [MPa]	Wydłużenie A , [%]		Średnia praca łamania KV , [J] w temperaturze badania, [°C]	
$T \leq 16$	$16 < T \leq 40$	$40 < T \leq 60$	$60 < T \leq 100$	630÷830	$l^{1)}$	$t^{1)}$	$l^{1)}$	$t^{1)}$
							20	20
≤ 440	≤ 440	≤ 440	≤ 440		≤ 19	≤ 17	$\leq 40^{2), 3)}$	$\leq 27^{2)}$

¹⁾ l – próbki wzdłużne, t – próbki poprzeczne; ²⁾ dodatkowo należy podać pracę łamania; ³⁾ próba udarności na próbkach wzdłużnych i poprzecznych jest obowiązkowa dla grubości ścianki $T > 16$ mm.

Badanie udarności materiału rur powinny być przeprowadzone na trzech standardowych próbkach z karbem V, przygotowanych zgodnie z PN-EN 10045-1. Jeśli grubość ścianki uniemożliwia wykonanie standardowych próbek do badań (bez wykonania spłaszczenia przekroju), to mogą być przygotowane próbki do badań o szerokości poniżej 10 mm, lecz nie mniejsze niż 5 mm. Wartość pracy łamania wynosi wówczas uzyskaną wartość pracy łamania $\times 2$.

Jeśli próbki o grubości co najmniej 5 mm nie są możliwe do wykonania, rury nie są poddawane próbie udarności. Względną i orientacyjną miarą ciągliwości może być wówczas praca łamania, uzyskana na próbkach o wymiarach 55x10x 2,5 mm, nieujęta w normach.

Własności mechaniczne rur w temperaturze podwyższonej

Graniczności plastyczności w podwyższonej temperaturze

Minimalne wymagane wartości umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}^f$ w podwyższonej temperaturze w zakresie od 100°C do 600°C zestawiono w tabeli 4.6.

Wartości umownej granicy plastyczności* w podwyższonej temperaturze $R_{p0,2}^t$
dla rur o grubości ścianki do 100 mm

Grubość ścianki, mm	Minimalna wymagana umowna granica plastyczności $R_{p0,2}$, MPa w temperaturze, °C										
	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
≤ 100	420	412	405	400	392	382	372	360	340	300	248

*Minimalną wartość umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}$ należy udokumentować. Temperatura badania powinna być uzgodniona podczas zapytania/zamówienia.

Wytrzymałość na pełzanie

Wymagane średnie wartości czasowej wytrzymałości na pełzanie rur ze stali X10CrWMoVNb9-2 przedstawiono w tabeli 4.7.

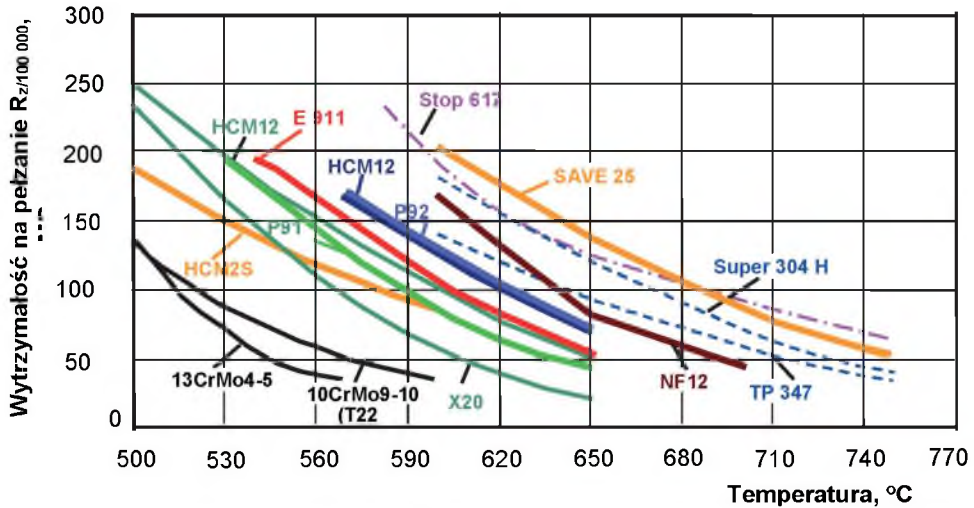
Tabela 4.7

Czasowa wytrzymałość na pełzanie stali T/P 92

Czasowa wytrzymałość na pełzanie	Czasowa wytrzymałość na pełzanie, [MPa] w temperaturze, [°C]								
	520	530	540	560	580	600	620	640	650
$R_{z/10\,000}$	272*	256	240	210	181	153	126	100	88
$R_{z/100\,000}$	235*	218*	202*	172*	142	113	87	65	56
$R_{z/200\,000}$	-	-	-	-	129*	101*	76*	56*	48*

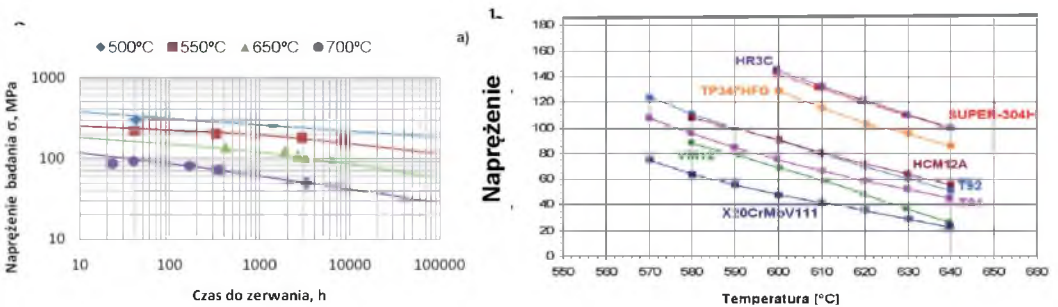
¹wartości ekstrapolowane wytrzymałości na pełzanie zawarte w tablicy, dla czasu ekstrapolacji są zawsze mniejsze od czynnika stałego trzy, jeśli nie oznaczono ().

Porównanie wartości średnich czasowej wytrzymałości na pełzanie nowych stali martenzytycznych, w tym stali X10CrWMoVNb9-2, w odniesieniu do współcześnie stosowanych niskostopowych stali bainitycznych 7CrWVMoTiNb9-6 (T/P 23) i 7CrMoVTiB10-10 (T/P 24), konwencjonalnej niskostopowej 10CrMo9-10 (T/P 22) oraz wybranych stali austenitycznych i nadstopów niklu przedstawiono na rys. 4.1.

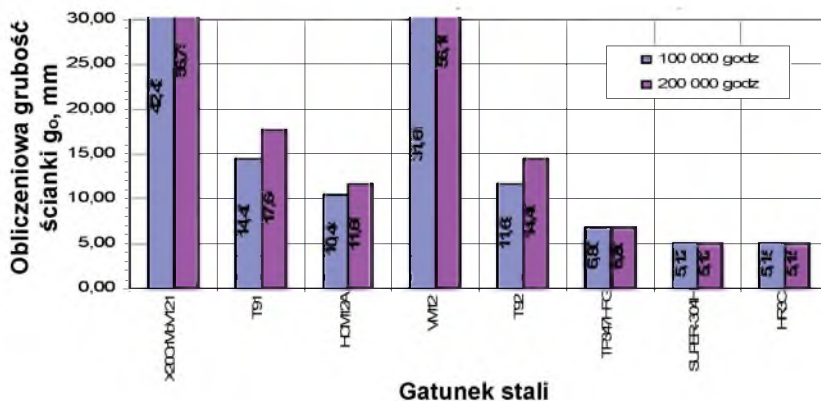


Rys. 4.1. Wytrzymałość na pełzanie stali X10CrWMoVNb9-2 (P 92) w odniesieniu do wybranych martenzytycznych i austenitycznych stali żarowytrzymałych oraz nadstopów niklu [1]

Porównanie naprężenia dopuszczalnego stali X10CrWMoVNb9-2 w zależności od temperatury, w odniesieniu do poziomu naprężenia dopuszczalnego stali o osnovach ferrytycznej i austenitycznej rekomendowanych do budowy kotłów na parametry nadkrytyczne stali o osnovach ferrytycznej i austenitycznej pokazano na rysunku 4.2. Natomiast porównawcze zestawienie obliczeniowej grubości ścianki g_0 rur wężownicy przegrzewacza wylotowego pary świeżej, dla przyjętego czasu obliczeniowego 100 000 i 200 000 godzin, dla wybranych gatunków stali żarowytrzymałych przedstawiono na rys. 4.3



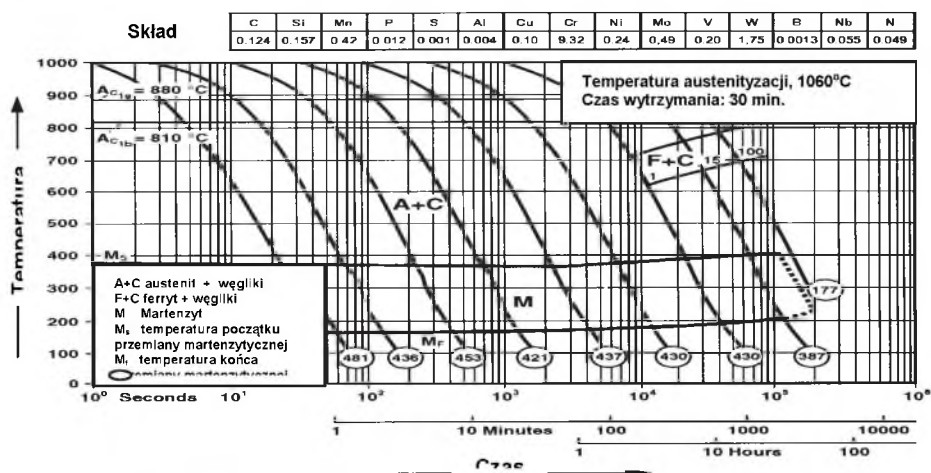
Rys. 4.2. Wyniki badań wytrzymałości na pełzanie stali X10CrWMoVNb9-2: a) w postaci funkcji $\log \sigma_b = f(\log t_r)$ przy $T_b = 550^\circ\text{C}-700^\circ\text{C}$ materiału rury $\phi 160 \times 40$ mm, b) naprężenia dopuszczalne obliczonych z wytrzymałości na pełzanie $R_z / 100\,000$ stali martenzytycznych i austenitycznych [2, 3]



Rys. 4.3. Porównawcze zestawienie obliczeniowej grubości ścianki rur węzownic przegrzewacza wylotowego pary świeżej ze stali X10CrWMoVNb9-2 (T 92) dla czasu obliczeniowego 100 000 i 200 000 godzin, przy założonej średnicy wewnętrznej rury węzownicy $d_w = 30$ mm, ciśnieniu obliczeniowym $p_o = 30.9$ MPa oraz temperaturze obliczeniowej ścianki rury $t_o = 635^\circ\text{C}$ [3]

4.5. Struktura materiału i skład fazowy rur ze stali X10CrWMoVNb9-2

O strukturze stali głównie decydują skład chemiczny i zastosowana technologia wykonania wyrobów hutniczych. Wykres przemian fazowych CTP_c wraz z wartościami twardości odpowiadającym określonym szybkościom chłodzenia z temperatury austenizacji stali X10CrWMoVNb9-2 dla podanego składu chemicznego przedstawiono na rys. 4.4 [4].

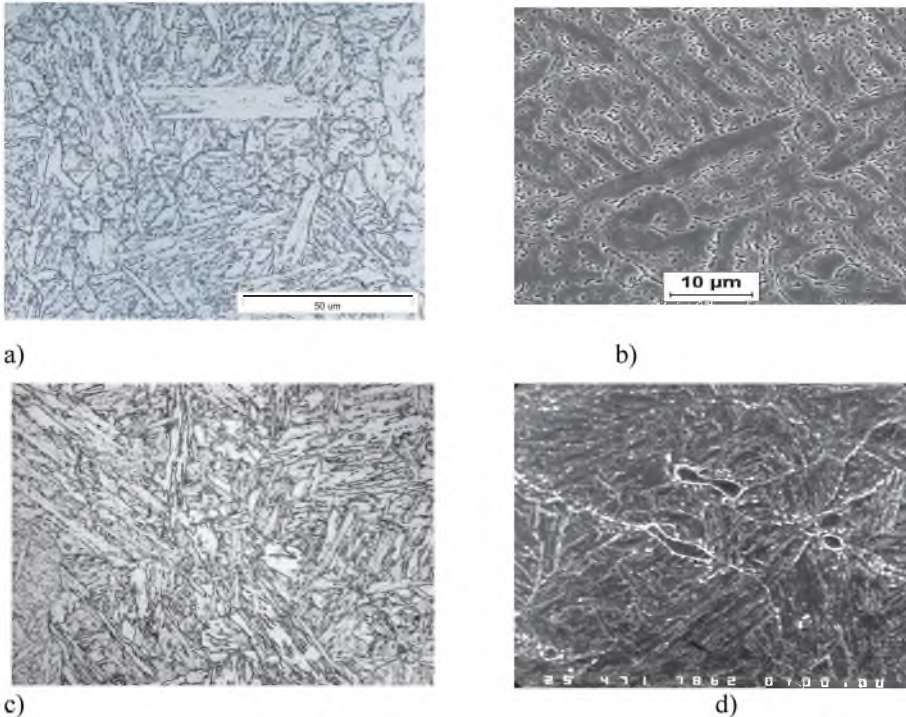


Rys. 4.4. Wykres CTP_c stali T/P 92 dla wymaganego składu chemicznego oraz temperatury austenizacji 1060°C i czasu wytrzymania 30 min; wielkość ziarna 9, wg ASTM [4]

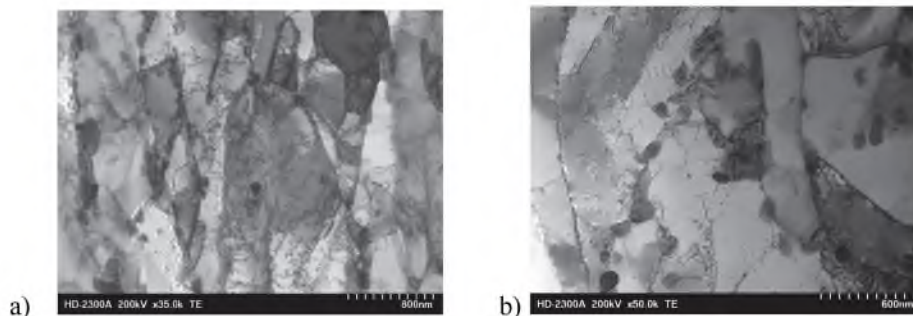
Wykres ujmuje wpływ szybkości chłodzenia na przemiany fazowe po austenitacji. Stal ta wykazuje strukturę martenzytyczną po chłodzeniu z temperatury austenitacji ($1040\div 1090$)°C w wodzie/oleju (oznaczenie QT) lub w powietrzu (NT) niekiedy z niewielką ilością ferrytu. Odpuszczanie przeprowadza się w zakresie $730\div 780$ °C w czasie zależnym od grubości elementu, lecz nie krótszym niż 1 godz. Na wykresie CTP_c zaznaczono również wartości twardości HV10 odpowiadające określonym szybkościom chłodzenia i składom fazowym struktury. Twardość materiału rur powinna wynosić od 190 do 260 HV10.

Struktura wyrobów ze stali T/P 92 w stanie dostawy - po obróbce cieplnej NT lub QT - powinna być strukturą martenzytu odpuszczonego (rys. 4.5) z niewielkim udziałem ferrytu δ i wydzieleniami węgla $M_{23}C_6$ oraz dyspersyjnej fazy MX, węgla V_4C_3 i NbC lub/i węglikoazotka wanadu i niobu, które rozmieszczone są równomiernie, zarówno po granicach, jak i wewnątrz ziaren ferrytu (podziarn, bloków pomartenzytycznych) (rys. 4.6).

Przykłady mikrostruktury po obróbce NT i QT przedstawiono na rys. 4.5, natomiast na rys. 4.6 przykłady substruktury odpuszczonego martenzytu.



Rys. 4.5. Przykład mikrostruktury odpuszczonego martenzytu: a, b) po obróbce NT, c, d) po ulepszeniu cieplnym QT z nielicznymi ziarnami ferrytu δ , LM i SEM



Rys. 4.6. Substruktura martenzytu odpuszczonego stali P92 po normalizowaniu i odpuszczaniu, cienka folia TEM

4.6. Własności fizykochemiczne stali X10CrWMoVNB9-2

4.6.1. Własności fizyczne

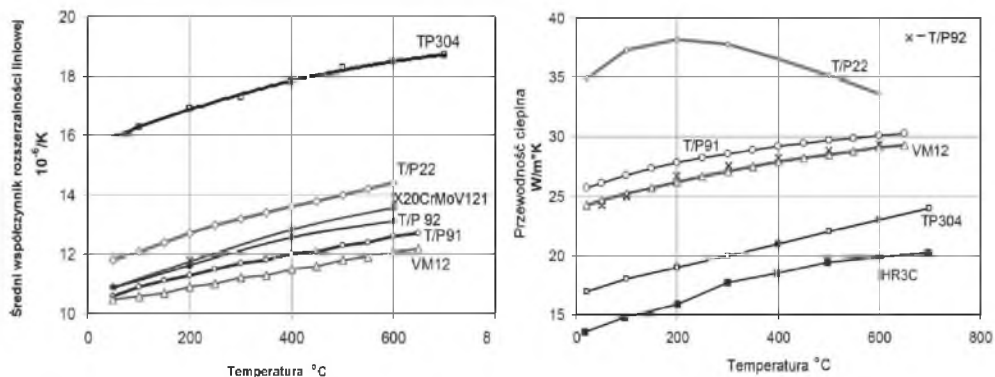
Wybrane własności fizyczne stali X10CrWMoVNB9-2, w podwyższonej temperaturze, przedstawiono w tabeli 4.8.

Tabela 4.8

Podstawowe własności fizyczne w temperaturze do 650°C

Temperatura [°C]													
20	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
Moduł sprężystości (dynamicznej) [GPa] (kN/mm ²)													
220	218	215	212	208	204	200	195	190	185	179	173	166	158
Współczynnik Poissona													
0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,29	0,30	0,31	0,32	0,32
Przewodność cieplna [W/m K]													
24,2	24,6	25,2	25,7	26,2	26,7	27,1	27,5	27,9	28,2	28,5	28,8	29,1	29,3
Średnia pojemność cieplna (temperatura odniesienia 20°C) [J/kg K]													
450	460	472	492	510	525	542	560	579	591	605	619	629	642
Średni liniowy współczynnik wydłużenia (temperatura odniesienia 20°C) [1E-6m ² /s]													
-	10,5	10,6	10,7	10,9	11,0	11,2	11,3	11,5	11,6	11,8	11,9	12,1	12,2
Właściwy opór elektryczny, [Ωcm]													
0,615	0,641	0,682	0,723	0,762	0,800	0,837	0,874	0,910	0,946	0,983	1,020	1,056	1,091

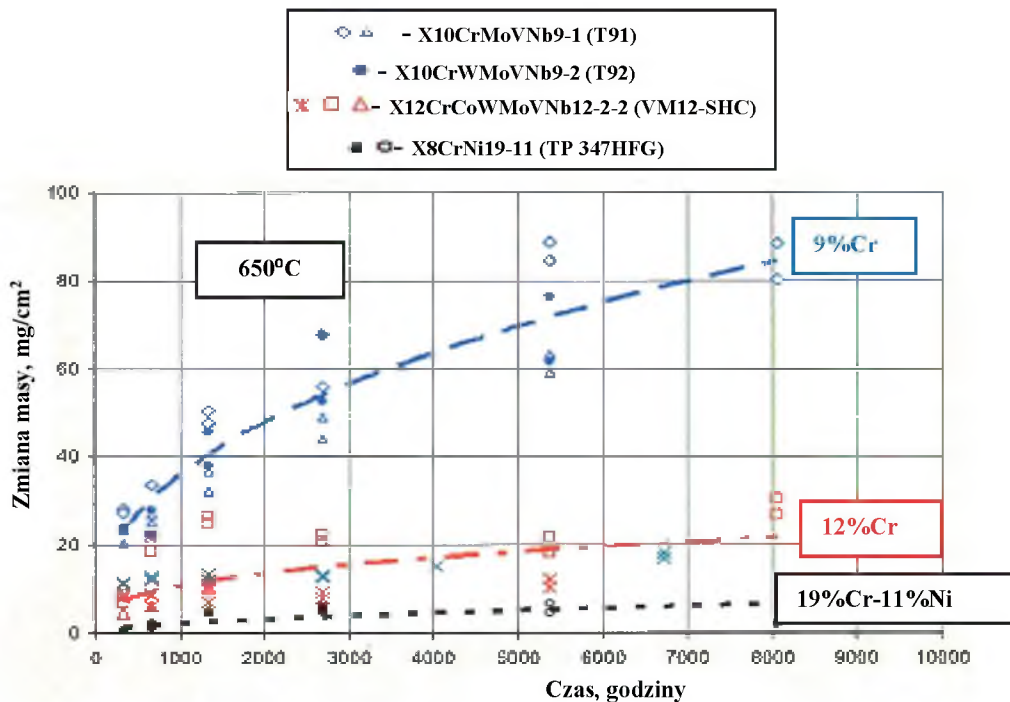
Rysunek 4.7 przedstawia porównanie wartości współczynnika rozszerzalności liniowej oraz przewodności cieplnej stali o osnowie ferrytycznej ze stałą austenityczną T/P304 i HR3C dla określonej temperatury zastosowania.



Rys. 4.7. Podstawowe własności fizyczne stali o osnowach ferrytycznej i austenitycznej: a) zmiany współczynnika rozszerzalności liniowej, b) zmiany współczynnika przewodności cieplnej [5]

4.6.2. Analiza odporności na utlenianie i korozję wysokotemperaturową

Żaroodporność oraz odporność na utlenianie w parze wodnej stali stosowanych na elementy konstrukcyjne kotła stanowi istotne kryterium oceny przydatności materiału do pracy w złożonych warunkach temperaturowych i agresywnego środowiska pracy. O odporności na utlenianie w parze wodnej oraz w warunkach korozji wysokotemperaturowej decyduje stężenie chromu w stali, a ściślej mówiąc rodzaj tworzących się na powierzchni tlenków. Rośnie ona ze wzrostem stężenia chromu do około 25%, a morfologia tlenku zmienia się od Fe_2O_3/Fe_3O_4 przez $Fe_3O_4/(Fe.Cr)_3O_4$ i $(Fe.Cr)_3O_4/Cr_2O_3$ do czystego Cr_2O_3 . Stale martenzytyczne z grupy 9% Cr, w tym stal T/P 92, wykazują względnie małą odporność korozyjną w porównaniu do stali martenzytycznych z grupy 12% Cr oraz stali austenitycznych 19Cr-11Ni (rys. 4.8). Potwierdzeniem tego są również wyniki pomiarów grubości tlenków z obiektów przemysłowych w Japonii i Niemczech, przedstawione w tabeli 4.9.



Rys. 4.8. Porównanie odporności na utlenianie w temperaturze 650°C stali 9% Cr i 12% Cr z austenityczną stałą 19% Cr-11% Ni [V&M Powergen 2008]

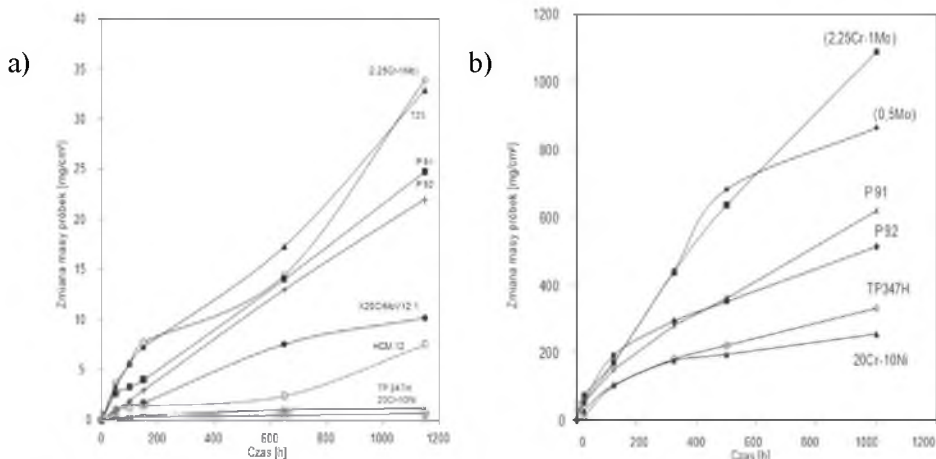
Tabela 4.9

Grubość tlenków po stronie pary w eksploatowanych elementach ciśnieniowych ze stali martenzytycznych oraz austenitycznych [6]

Gatunek materiału	Cr, %	Temperatura pary (temp. ścianki), °C	Czas ekspozycji, godziny	Grubość tlenku, μm
Stale martenzytyczne				
T91	8-9,5	600-605; (621-636)	11 000	330
E911	8,5-9,5	600-605; (621-636)	11 000	460
NF616	8,5-9,5	545	10 149	105
(T92)	8,5-9,5	600-605; (621-636)	11 000	325
HCM12	11-13	545	10 149	60
Stale austenityczne				
Super 304H	17-19	(565)	10 149	40-50
HR3C	24-26	(565)	10 149	30

Szybkość utleniania w parze wodnej i gazach w przestrzeni spalania kotła stali X10CrWMoVNB9-2 są porównywalne. Szybkość utlenianie od strony pary, tj. szybkość narastania oraz grubość tlenków i innych osadów, a także ich ewentualne odpadanie mają istotny wpływ na warunki techniczno-ekonomiczne eksploatacji turbiny.

Podobny przebieg kinetyki korozji w agresywnym środowisku potwierdzają wyniki badań własnych wybranych stali żarowytrzymałych nisko- i wysokostopowych o różnym stężeniu chromu (rys. 4.9). Uzyskane wyniki w postaci zależności przyrostu masy od czasu ekspozycji do ponad 1000 godzin temperaturze 600°C w atmosferze składającej się z: $N_2 + 9\% O_2 + 0,2\% HCl + 0,08\% SO_2$ pokazano na rys. 4.9a, a w środowisku popiołu elektrownianego i agresywnego gazu na rys. 4.9b. Przyrost masy w czasie 1000 godz. testu w obu przypadkach ma przebieg liniowy, ale w popiele jest wielokrotnie większy niż w atmosferze gazu bez popiołu.



Rys. 4.9. Przyrost masy próbek stali żarowytrzymałych w funkcji czasu w temperaturze 600°C w atmosferze o składzie: a) $N_2 + 9\% O_2 + 0,2\% HCl + 0,08\% SO_2$, b) $N_2 + 9\% O_2 + 0,2\% HCl + 0,08\% SO_2 +$ popiół

4.7. Kwalifikowanie technologii spawania złączy ze stali X10CrWMoVNB9-2

Pierwsze badania nad rozwojem zmodyfikowanej stali martenzytycznej X10CrWMoVNB9-2 rozpoczęto już w latach 90. ubiegłego wieku. Stal X10CrWMoVNB9-2 powstała przez modyfikację składu chemicznego gatunków bazowych 9% Cr z dodatkiem Mo (X10CrMo91) oraz 12% Cr z dodatkiem Mo i V (X20CrMoV12-1). Wprowadzenie mikrododatku Nb i N,

przy obecności Cr, Mo i V umożliwiło zastąpienie umocnienia węglkami umocnieniem azotkami i/lub węglikoazotkami Nb, V, Cr i Mo, które występują jako równomiernie rozmieszczone w formie dyspersyjnej, zarówno po granicach, jak i wewnątrz ziaren ferrytu. Natomiast wprowadzenie dodatku W umożliwiło dodatkowe umocnienie roztworowe. Ponadto, wprowadzenie N umożliwiło ograniczenie zawartości węgla od 0,05 do 0,10%, czego dokonano na podstawie wyników badań eksperymentalnych. Wprowadzone dodatki i mikrododatki przy wystarczającej, choć ograniczonej zawartości węgla zapewniają wymagany poziom wytrzymałości na pełzanie przy wystarczających własnościach plastycznych oraz dobrej spawalności, które to cechy są spełnieniem najważniejszych, oczekiwanych wymagań dla materiałów przeznaczonych na spawane elementy części ciśnieniowej kotłów pracujących w warunkach pełzania. Dla tak zaprojektowanej stali żarowytrzymałej zapewniono m.in. występowanie bardzo drobnych wydzieleni V_4C_3 i NbC jako skutek odpuszczania oraz początkowego okresu procesu pełzania, wspomagane wydzieleniami $M_{23}C_6$ i M_6C . Uzyskana mikrostruktura odpuszczonego martenzytu charakteryzuje się dużą stabilnością w podwyższonej temperaturze, odpowiadającej oczekiwanej temperaturze pracy, a udział występującego ferrytu i austenitu szcążkowego uzależniony jest od stosunku pierwiastków austenitotwórczych, takich jak: Ni, Mn, Cu, C i N oraz pierwiastków ferrytotwórczych, głównie: Cr, Mo, W, V, Nb.

W ramach programów badawczych realizowanych w RAFAKO S.A., Instytucie Metalurgii Żelaza Gliwice oraz w Instytucie Spawalnictwa w Gliwicach podjęto działania obejmujące m.in. kwalifikowanie technologii wykonania złączy spawanych, a w tym: badania wytrzymałościowe, próby technologiczne oraz analizę własności materiałów dodatkowych, wytypowanych do spawania stali X10CrWMoVNb9-2. Badania te były poprzedzającymi wdrożenie tej stali w krajowych projektach kotłów o nadkrytycznych parametrach pracy. Realizacja tych programów badawczych poprzedzała opanowanie procesu spawania stali X10CrWMoVNb9-2, w warunkach dużego wytwórcy urządzeń kotłowych, z przewidywanym zastosowaniem rur w planowanych do realizacji projektach kotłów o nadkrytycznych parametrach pracy.

4.7.1. Dobór materiałów dodatkowych do kwalifikowania technologii spawania złączy ze stali X10CrWMoVNb9-2

Materiały dodatkowe do spawania stali X10CrWMoVNb9-2 opracowane zostały m.in. przez firmę Böhler-Thyssen Welding w postaci: drutu do spawania metodą 141 (GTAW), elektrod otulonych do spawania metodą 111 (SMAW) oraz drutu i topnika do spawania metodą 121 (SAW). Podstawowym założeniem poprawnego doboru materiałów dodatkowych do spawania stali X10CrWMoVNb9-2, było zapewnienie składu chemicznego stopiwa zbliżonego do składu chemicznego materiału podstawowego. Spełnienie tego warunku miało gwarantować poprawną pracę w temperaturze podwyższonej, odpowiadającej przewidywanej eksploatacyjnej. Innym, istotnym warunkiem w doborze materiałów dodatkowych do spawania było zapewnienie własności wytrzymałościowych i technologicznych złączy, a w tym przede wszystkim minimalnej wartości pracy łamania materiału stopiwa w temperaturze 20°C na poziomie 27 J (KV_{min}) oraz wymaganej wytrzymałości na pękanie złączy spawanych. Działania w tym zakresie bazowały na doświadczeniach związanych ze spawaniem stali P91 [7].

Martenzytyczna stal X10CrWMoVNb9-2 jest stalą spawalną wszystkimi metodami spawania lukowego. Do wykonania złączy kwalifikacyjnych technologii spawania rur z tej stali wykorzystane zostały materiały dodatkowe dla metody:

- 141 (GTAW) - drut $\varnothing 2.4$ mm, gat. Thermanit MTS 616.
- 111 (SMAW) - elektrody otulone gat. Thermanit MTS 616.
- 121 (SAW) - drut gat. Thermanit MTS 616 + topnik Marathon 543.

4.7.2. Przebieg kwalifikowania technologii spawania złączy jednorodnych ze stali X10CrWMoVNb9-2

Celem wdrożenie w krajowych projektach kotłów o parametrach nadkrytycznych stali T/P 92, w ramach programu badawczego realizowanego w RAFAKO S.A., przy współudziale Instytutu Metalurgii Żelaza w Gliwicach podjęto działania obejmujące kwalifikowanie technologii wykonania złączy spawanych. Obniżona zawartość węgla w stali X10CrWMoVNb9-2 w stosunku do stali bazowej X20CrMoV11-1 ułatwia proces spawania (również przeróbkę plastyczną) i zmniejsza ryzyko powstawania pęknięć oraz korozji naprężeniowej.

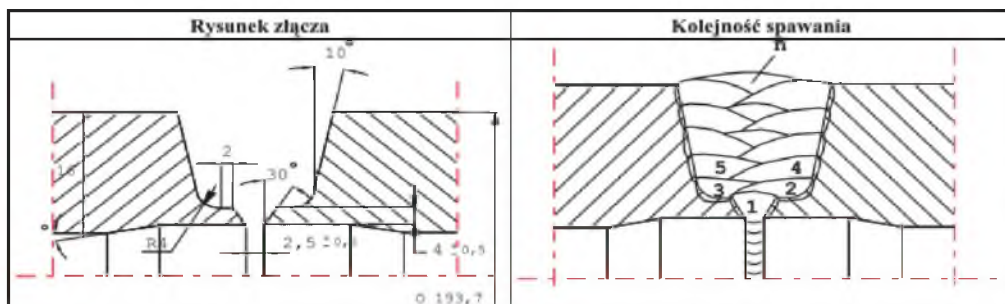
Stal X10CrWMoVNb9-2, podobnie jak stal X10CrMoVNb9-1, charakteryzuje się stosunkowo wysoką temperaturą początku przemiany martenzytycznej M_s , której wartość zależy od składu chemicznego i wynosi ok. 400°C. W procesie kwalifikowania technologii wykonywania jednorodnych połączeń spawanych ze stali X10CrWMoVNb9-2 wykorzystano wcześniejsze doświadczenia ze spawania stali X20CrMoV11-1 (X20) i 2X10CrMoVNb9-1.

Czynnikami sprzyjającymi mechanizmowi inicjacji i rozwoju pęknięć w złączu spawanym są także:

- mikrostruktura poszczególnych obszarów złącza (karb strukturalny), zwłaszcza w strefie wpływu ciepła (SWC), jest zależna od: składu chemicznego łączonych stali, przebiegu cyklu cieplnego dla czasu studzenia $t_{800/500}$ i udziału wodoru dyfundującego w wyniku różnicy w rozpuszczalności wodoru w stanie ciekłym oraz w stanie stałym stopiwa,
- poziom naprężeń w złączu spawanym zależy od stopnia utwardzenia, sztywności złącza (brak możliwości swobodnego odkształcania) oraz własności fizyczne stali, a w szczególności współczynnika rozszerzalności liniowej oraz przewodności cieplnej,
- powstawanie pęknięć typu IV w czasie eksploatacji materiału złącza w podwyższonej temperaturze jako skutek spadku własności stali o określonej strukturze w obszarze SWC.

Przed rozpoczęciem robót spawalniczych odpowiednio szeroka strefa złącza spawanego była podgrzewana do spawania w zakresie temperatury występowania martenzytu, tzn. pomiędzy 200°C a 350°C, z wymogiem, by temperatura międzyścięgowa w procesie spawania nie przekraczała 280°C. W trakcie spawania, w wyniku uaktywnionych procesów dyfuzyjnych w SWC oraz zachodzących przemian fazowych materiału stopiwa następuje obniżenie własności plastycznych. Dlatego szybkość i temperatura chłodzenia po spawaniu powinny być odpowiednio dobrane tak, by w pełni zaszła przemiana martenzytyczna poniżej temperatury M_f .

Rysunek 4.10 zawiera przykład przygotowania elementów do spawania oraz przebieg procesu spawania złącza kolektorów ze stali P92.



Rys. 4.10. Przygotowanie do spawania oraz kolejność przebiegu spawania elementów grubościennych

Parametry spawania złączy ze stali X10CrMoVNb9-1 dla metody 141 (GTAW) zestawiono w tabeli 4.10.

Tabela 4.10

Parametry spawania złączy ze stali X10CrWMoVNb9-2 metodą 141 (GTAW)

Gaz ochronny	argon
Elektroda	wolframowa \varnothing 2,4 mm
Stopiwo	druk; Thermanit MTS 616, \varnothing 2,4 mm,
Średnie natężenie prądu	- dla warstwy graniowej 60÷90 A, - dla warstw wypełniających 70÷100 A
Napięcie	11÷12,5 V
Liczba przejść, ściągów	3÷4
Temperatura międzyścięgowa	maks. 280°C
Podgrzewanie do spawania	zakresie 200°C - 300°C.
Obróbka cieplna po spawaniu	wyżarzanie ok. 755°C/wytrzymanie zależne od grubości elementu

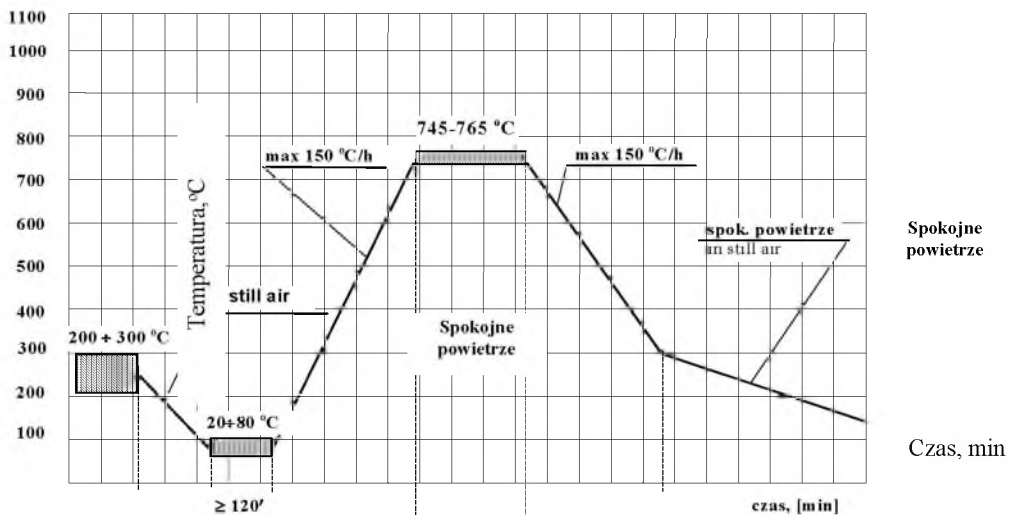
Po zakończeniu spawania, a przed wyżarzaniem odpężającym, należy unikać wstrząsów i uderzeń elementów spawanych. Nabijanie znaków spawacza powinno być dokonane przed rozpoczęciem spawania.

4.7.3. Przebieg wyżarzania odprężającego doczołowych złączy jednorodnych ze stali X10CrWMoVNB9-2

Każdorazowo po wykonaniu złączy spawanych stali X10CrWMoVNB9-2 wymagana jest obróbka cieplna. Obróbką cieplną po spawaniu jest wyżarzanie odprężające. Należy je przeprowadzić po wcześniejszym wystudzeniu złącza do temperatury poniżej 100°C. Wyżarzanie to powinno być przeprowadzone w zakresie temperatury 745°C-765°C, z zalecanym studzeniem w spokojnym powietrzu. Temperatura wyżarzania odprężającego nie może przekraczać temperatury odpuszczania.

Tak przeprowadzone wyżarzanie zapewni strukturę odpuszczonego martenzytu, z niewielką ilością ferrytu δ . W przypadku mniejszych prędkości chłodzenia można oczekiwać struktury będącej mieszaniną odpuszczonego martenzytu z bainitem i niewielką ilością ferrytu δ . Ze względu na oczekiwany poziom własności plastycznych oraz wytrzymałości na pełzanie złączy spawanych, ilość ferrytu δ nie powinna przekraczać 2%. W przypadku większej ilości ferrytu δ może nastąpić obniżenie własności wytrzymałościowych. W przypadku wykonania złączy spawanych o mikrostrukturze ze zbyt dużym udziałem ferrytu δ można oczekiwać znacznego spadku udarności w poszczególnych strefach złącza.

Przebieg oraz przykładowe parametry obróbki cieplnej – wyżarzania odprężającego po spawaniu pokazano na rysunku 4.11.



Rys. 4.11. Schematyczne przedstawienie cyklu podgrzewania do spawania i obróbki cieplnej po spawaniu doczołowych złączy ze stali X10CrWMoVNB9-2 (T/P92) [V&M, The P92 Book]

Dopuszcza się przeprowadzenie wyżarzania odpężającego po spawaniu dla całego elementu w piecu grzewczym i przeprowadzenie „miejscowej” obróbki cieplnej. Ponadto, przy wyżarzaniu całego elementu należy zapewnić rejestrację temperatury wyżarzania odpężającego na podstawie termopar przymocowanych bezpośrednio do obrabianego elementu. Również dla prawidłowego wykonania wyżarzania odpężającego po spawaniu wymagane jest zapewnienie zadanej temperatury w całym przekroju złącza.

4.8. Wyniki badań własnych złączy ze stali P92, podlegających kwalifikowaniu technologii spawania

Dla kwalifikowania technologii spawania wykonano technologiczne złącza próbne, których kształt i wymiary złączy próbnych, liczba i lokalizacja próbek do badań mechanicznych i technologicznych odpowiadały wymaganiom normy PN-EN 15614-1.

Kwalifikowanie technologii spawania wg wymagań powyższej normy zawiera wymóg oceny:

- przygotowania do spawania,
- dobór parametrów procesu spawania z oceną przebiegu procesu spawania,
- ocenę wyników badań niszczących i nieniszczących,
- ocenę badań niszczących przez wytwórcę oraz Jednostkę Notyfikowaną.

Jednorodne złącza spawane grubościennych rur o wymiarach $\text{Ø}355,6 \times 50$ mm ze stali P 92 wykonywane były metodą spawania ręcznego 111 (SMAW) elektrodami otulonymi FOX C9MVKb z wykonaniem warstwy graniowej metodą 141 (GTAW) drutem C9MV-IG o średnicy $\text{Ø}2,4$ mm.

W trakcie oraz po zakończeniu procesu kwalifikowania technologii spawania zakres wymaganych badań nieniszczących obejmował:

- oględziny zewnętrzne – 100% powierzchni złączy,
- badania radiograficzne – 100% objętości złączy,
- badania ultradźwiękowe – 100% objętości złączy,
- kontrolę obecności pęknięć powierzchniowych przez badania magnetyczno-proszkowe – 100% powierzchni złączy.

Badaniom radiograficznym – wg wymagań normy PN-EN 1435 – poddawane były złącza doczołowe kolektorów po obróbce cieplnej z zastosowaniem źródła promieniowania Jr192. Badania zostały wykonane dla 100% objętości złącza. Uzyskane wyniki badań radiograficznych spełniały wymagania jakości, nieprzekraczające poziomu „B”, wg PN-EN ISO 5817.

Natomiast badaniom ultradźwiękowym poddano złącza doczołowe kolektorów, wg wymagań normy PN-89/M-70055/01 i 02, przed i po obróbce cieplnej złączy kwalifikacyjnych. Badania wykonane zostały dla 100% objętości złączy. Uzyskane wyniki badań ultradźwiękowych spełniały wymagania normy, gdyż wadliwość złączy nie była wyższa od wielkości dopuszczalnych dla poziomu „B”, wg PN-EN ISO 5817. Jednocześnie złącza kolektorów poddawane były badaniom magnetyczno-proszkowym. Badania wykonane zostały aparatem firmy Deotropuls, przy zastosowaniu proszku magnetyzującego Magnaflux, typ proszku WB 27, rodzaj magnetyzacji E. Natężenie pola magnesującego wynosiło $J = 3.0 \text{ kA/m}$. Badania zakończyły się również wynikiem pozytywnym.

Kwalifikowanie technologii spawania było przeprowadzone w obecności Rzeczoznawcy Jednostki Notyfikowanej.

4.8.1. Wyniki badań własności mechanicznych oraz struktury jednorodnych doczołowych złączy spawanych w temperaturze pokojowej

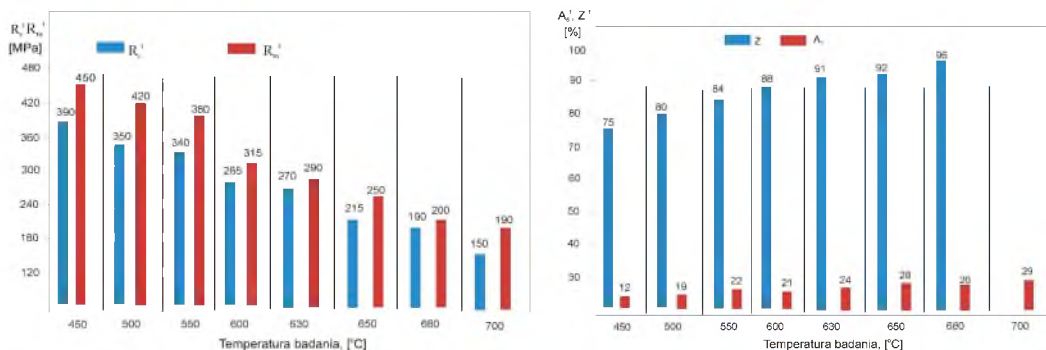
Przygotowanie i spawanie złączy kwalifikacyjnych przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w pWPS oraz w normie PN-EN ISO 15614-1.

Aby dokonać prawidłowej oceny jakości i przydatności do zastosowań w urządzeniach ciśnieniowych, dokonano oceny:

- poprawności technologii wykonania złączy spawanych w warunkach dużego wytwórcy kotłów,
- własności mechanicznych, struktury i twardości złączy spawanych,
- wpływu temperatury na własności mechaniczne i twardość materiału podstawowego rur oraz złączy spawanych,
- wpływu temperatury i czasu na procesy wydzieleniowe węglików badanych stali,
- wpływu temperatury i czasu długotrwałego wyżarzania na własności mechaniczne, strukturę i poziom udarności.

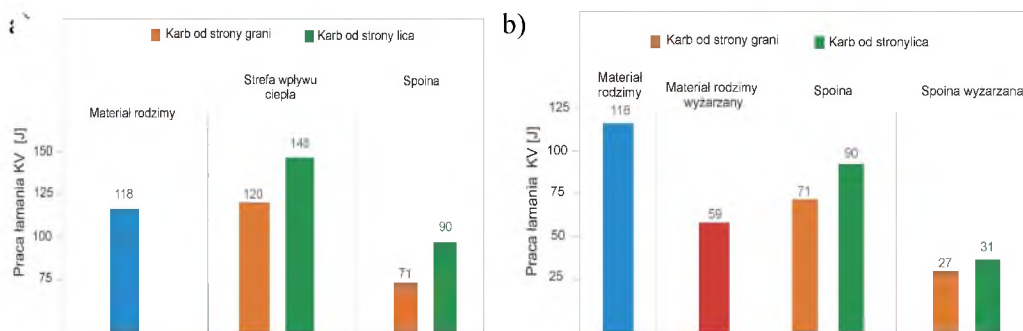
Przeprowadzone badania własności mechanicznych, w tym wyniki badań własności wytrzymałościowych i technologicznych oraz pracy łamania próbek złączy spawanych, spełniały wymagania dla stali X10CrWMoVNB9-2, określone w normie PN-EN ISO 15614-1.

Wyniki badań wytrzymałościowych w temperaturach pokojowej i podwyższonej do 700°C dla materiału kolektora $\phi 160 \times 40$ mm ze stali P92 pokazano w postaci graficznej, wytrzymałości na rozciąganie na rys. 4.12a oraz granicy plastyczności na rys. 4.12b.



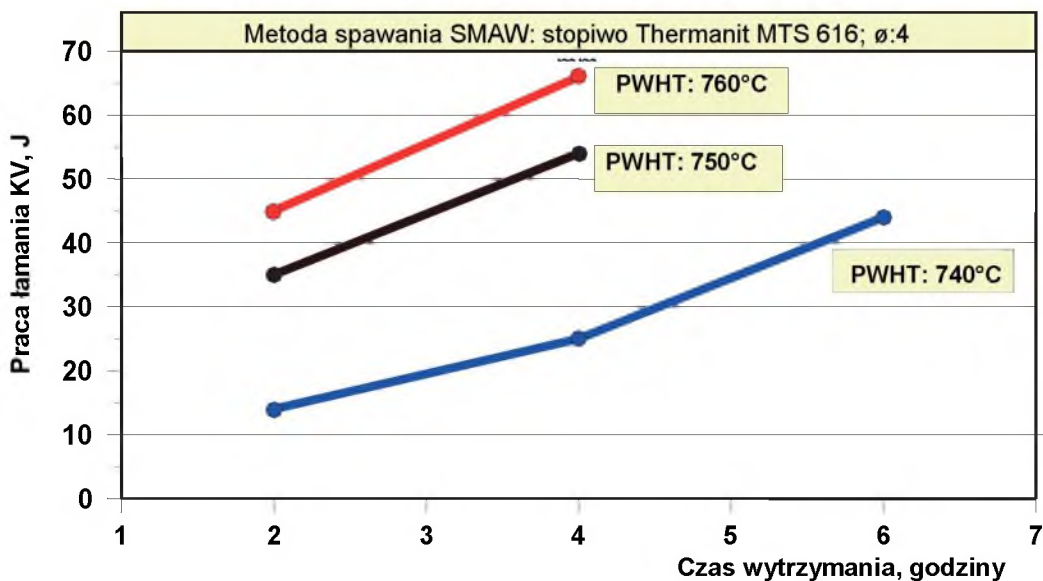
Rys. 4.12. Własności wytrzymałościowe mechaniczne materiału kolektora $\phi 160 \times 40$ mm ze stali X10CrWMoVNB9-2 (P92) w stanie wyjściowym po normalizowaniu i odpuszczaniu w zależności od temperatury w zakresie od 20°C do 700°C: a) wytrzymałości na rozciąganie R_m i granicy plastyczności R_e , b) wydłużenia A_s i przewężenia Z [8]

Porównanie wyników badań pracy łamania mierzonej w temperaturze 20°C na próbkach KV materiału rodzimego, SWC oraz spoiny jednorodnego doczołowego złącza spawanego ze stali P92 po wyżarzaniu odpężającym pokazano w postaci graficznej na rys. 4.13a. Natomiast wyniki badania pracy łamania w temperaturze 20°C dla materiału rodzimego, SWC oraz spoiny jednorodnego złącza spawanego po wyżarzaniu odpężającym oraz długotrwałym wyżarzaniu w temperaturze 700°C przez 1000 godzin pokazano na rys. 4.13b.



Rys. 4.13. Praca łamania materiału podstawowego, SWC oraz spoiny jednorodnego złącza doczołowego kolektora ze stali P92 w temperaturze 20°C: a) po spawaniu i wyżarzaniu odpężającym, b) po spawaniu, wyżarzaniu odpężającym i długotrwałym wyżarzaniu w temperaturze 700°C przez 1000 godzin [8]

Praca łamania materiału spoiny jednorodnych doczołowych złączy spawanych stali X10CrWMoVNb9-2 (P92) zależy od temperatury oraz czasu wytrzymania podczas wyżarzania odprężającego. Wpływ tych czynników na poziom pracy łamania materiału spoiny złączy stali X10CrWMoVNb9-2 (P92) pokazano na rys. 4.14, na przykładzie wyników uzyskanych dla złączy spawanych wykonanych spoiwem w gatunku Thermanit MTS 616.



Rys. 4.14. Wpływ temperatury oraz czasu wyżarzania odprężającego jednorodnych doczołowych złączy spawanych stali P92 na zmiany pracy łamania spoiny [9]

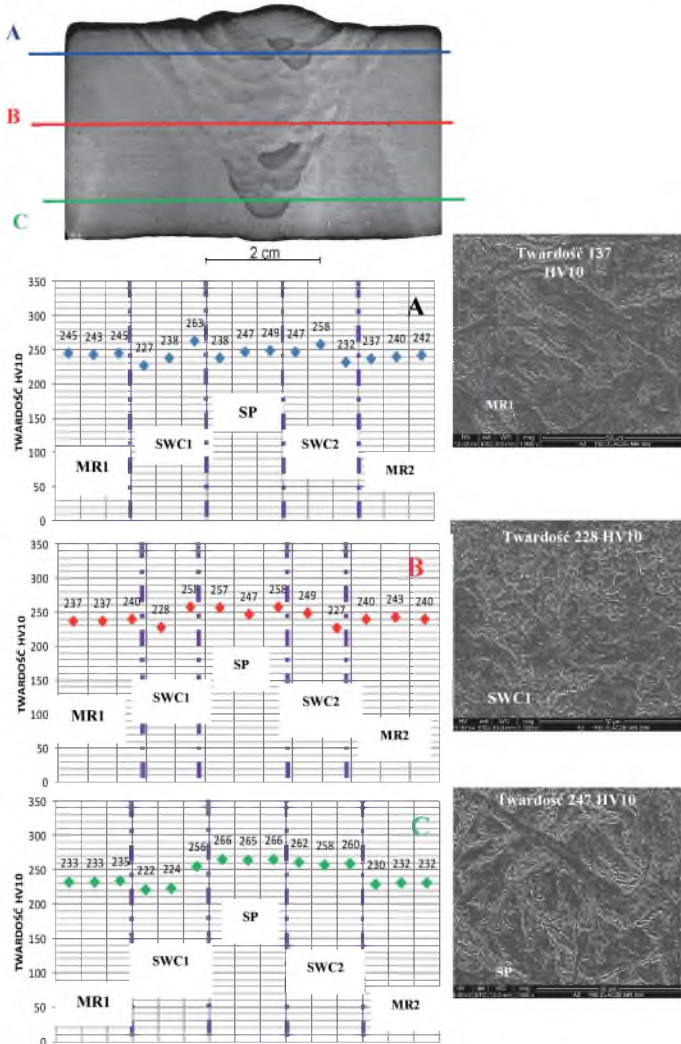
4.8.2. Ocena mikrostruktury złączy ze stali X10CrWMoVNb9-2 w stanie po spawaniu oraz po procesie wyżarzania, symulującego rzeczywiste warunki eksploatacji

Przykładowe wyniki badań struktury materiału złącza grubościennego, obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym przy powiększeniu 1000x i pomiaru twardości HV10 dla jednorodnego doczołowego grubościennego złącza spawanego kolektora ze stali P92 pokazano na rys. 4.15.

Struktura spoiny złącza ze stali P92, po spawaniu i obróbce cieplnej, jest mieszaniną martenzytu odpuszczonego i dolnego bainitu z nielicznymi drobnymi wydzieleniami węglików. Struktura ta koreluje z wynikami pomiarów twardości. Dla obniżenia twardości materiału spoiny bezpośrednio po spawaniu, z zakresu (400 – 450) HV10 do poziomu twardości od 210 do 250 HV10, wymagane było przeprowadzenie wyżarzania odprężającego.

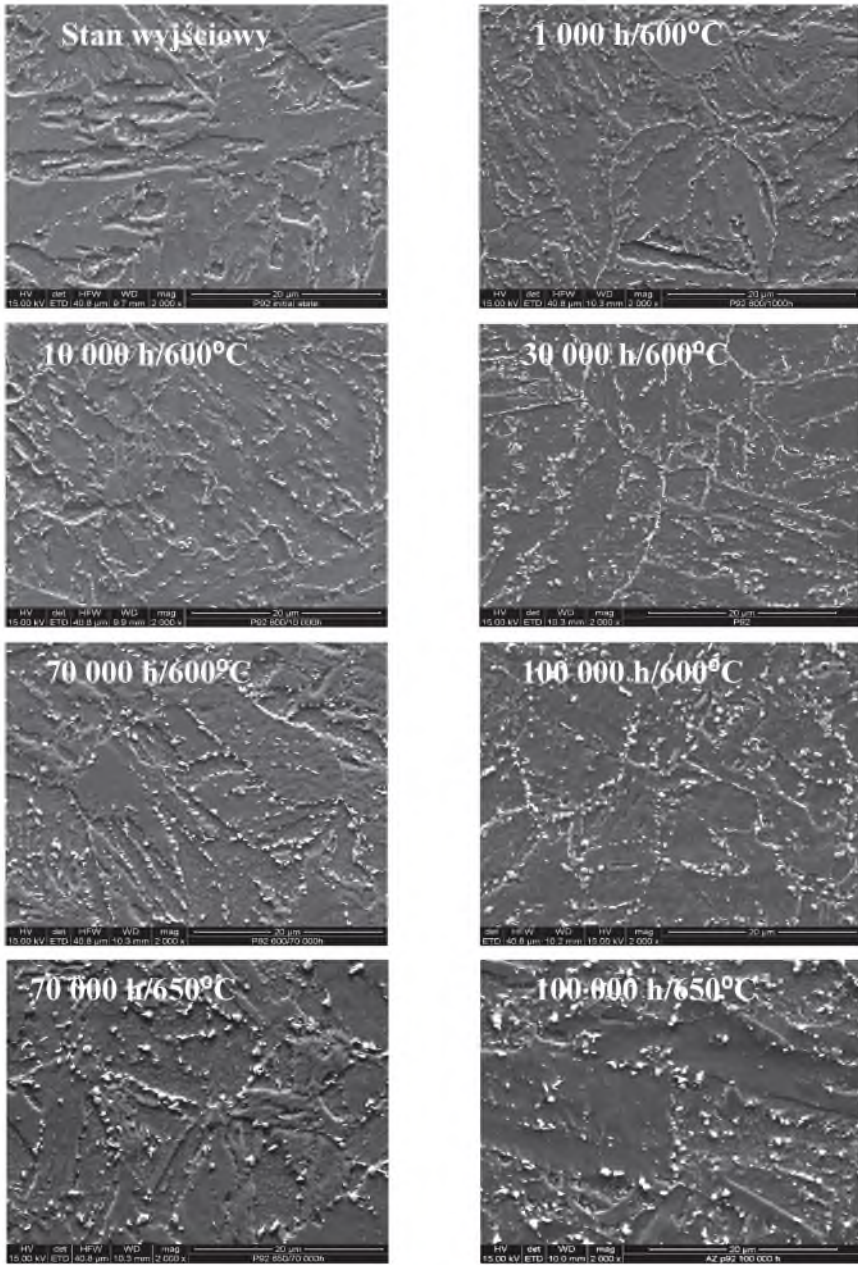
Natomiast w obszarze SWC badanego złącza spawanego obserwowano strukturę będącą mieszaniną martenzytu z niewielką ilością bainitu o twardości do 250 HV10. Badania składu fazowego wykazały obecność węglików $M_{23}C_6$ oraz dyspersyjnej fazy MX.

Ponadto, w spawanych grubościennych złączach doczołowych ze stali P92 wykonanych opracowaną technologią nie zaobserwowano gwałtownych zmian w twardości i strukturze. Stwierdzona maksymalna twardość w złączu była znacznie niższa od przyjmowanej wartości granicznej 350 HV. Wykonane złącza spawane są zatem zdolne do przenoszenia wymaganych, znacznych obciążeń, w tym również występujących w czasie odstawiń i uruchomień obiektu.



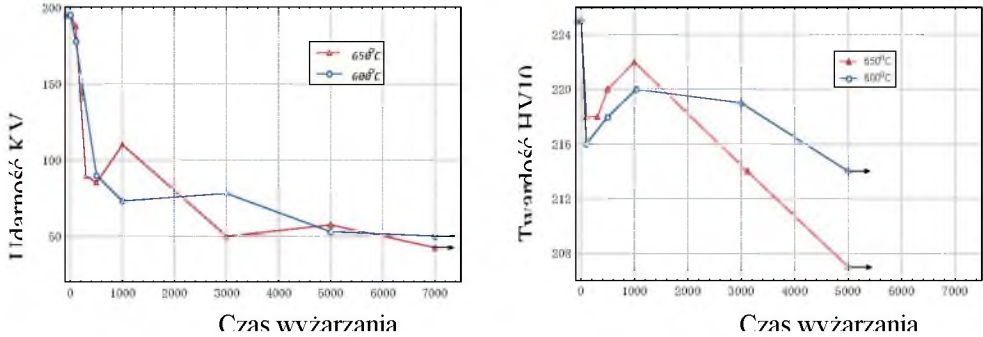
Rys. 4.15. Rozkład twardości oraz struktura grubościennego złącza ze stali P92 (SEM), pow. 1000x [8]

Jednym ze sposobów badania stabilności mikrostruktury w podwyższonej temperaturze, który symuluje warunki eksploatacji jest długotrwałe wyżarzanie. Przeprowadzone długotrwałe wyżarzanie w temperaturach 600°C i 650°C ujawniło stabilność mikrostruktury stali X10CrWMoVNb9-2 do czasu wyżarzania 1000 godz. (rys. 4.16a, b). Wydłużanie czasu do 100 000 godz. aktywizuje rozpad martenzytu odpuszczonego i rozwój procesów wydzieleniowych (rys. 4.16c-f) [10]. Skutkiem zachodzenia tych procesów są skoagulowane i gęściej rozmieszczone wydzielenia węglików $M_{23}C_6$ po granicach ziaren bylego austenitu oraz podziarn odpuszczonego martenzytu (rys. 4.16e, f), powodujące zmniejszenie twardości osnowy ferrytycznej. Oprócz węglików $M_{23}C_6$ po granicach ziaren występują wydzielenia fazy Lavesa oraz wydzielenia MX i M_2X . Wyżarzanie w temperaturze 650°C przyspiesza zanik listwowej budowy odpuszczonego martenzytu, wyraźnie obserwowany po 70 000 i 100 000 godz. (rys. 4.16g, h).



Rys. 4.16. Mikrostruktura stali P92 w stanie wyjściowym i po długotrwałym wyżarzaniu w temperaturach 600°C i 650°C do 100 000 godz., SEM [10]

Zmiany w strukturze, w wyniku długotrwałego wyżarzania skutkują obniżaniem się własności ciągliwych i twardości. Przykład takich zmian w czasie do 7 000 godzin w postaci graficznej pokazano na rys. 4.17.



Rys. 4.17. Wpływ czasu wyżarzania (do 7500 godz.) w temperaturach 600°C i 650°C na udarność i twardość stali P92 w stanach normalizowanym i odpuszczonym [8]

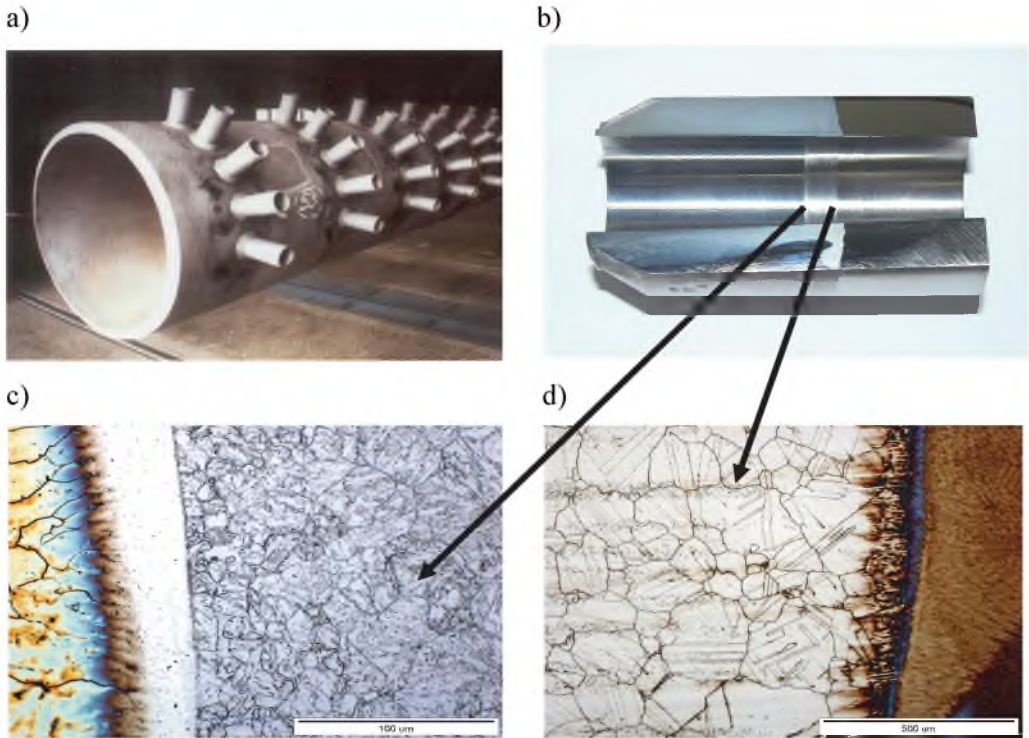
4.8.3. Wyniki badań różnoimiennych złączy ze stali o zawartości 9% Cr z materiałami o innym składzie chemicznym

Ze względów konstrukcyjnych często zachodzi konieczność wykonania różnoimiennych (mieszanych) złączy spawanych stali o zawartości 9% Cr ze stalami niskostopowymi, a także ze stalami o zawartości 12% Cr oraz austenitycznymi, w tym stopami niklu. Połączenia niejednorodne można wykonać zarówno spoiwem dobranym do stali o zawartości 9% Cr, jak i materiałami spawalniczymi o składzie chemicznym zbliżonym do łączonych elementów – niżej lub wyżej stopowych. W tych przypadkach nie można jednak całkowicie uniknąć niekorzystnych procesów, w tym tzw. dyfuzji ujemnej (zubożenia w węgiel strefy w materiale niskostopowym i wzbogacenia w węgiel strefy złącza o wyższej zawartości Cr). Efekty te opisano w Karcie nr 3 dla stali X10CrMoVNb9-1 (T/P91).

Stwierdzono, że dla ograniczenia redukcji wielkości dyfuzji C – w niejednorodnych złączach spawanych – zalecane jest stosowanie spoiw zawierających V, Nb oraz Ti, pierwiastków o dużym powinowactwie do węgla, które powodują pozytywny efekt, zapewniający zmniejszenie strefy odwęglonej (nawęglonej) w złączu.

Znaczącym osiągnięciem RAFAKO S.A. w zakresie kwalifikowania technologii spawania nowych stali żarowytrzymałych, przewidywanych do budowy kotłów o parametrach nadkrytycznych było kwalifikowanie technologii spawania tzw. złączy czarno-białych.

składających się z rur o osnowach ferrytycznej i austenitycznej. Ich przykładem są złącza spawane króćców ze stopu niklu Alloy 617 o wymiarach ϕ 50x13 mm ze stalą T92. Przedmiotowe połączenia wykonane były jako złącza pośrednie króćca do kolektora wylotowego pary ze stali P92. Opisane złącze doczołowe pokazano na rys. 4.18, na którym pokazano przykładowy kolektor (rys. 18a), do którego wykonuje się różnoimienne złącza, np. w układzie materiału P92+Alloy 617.



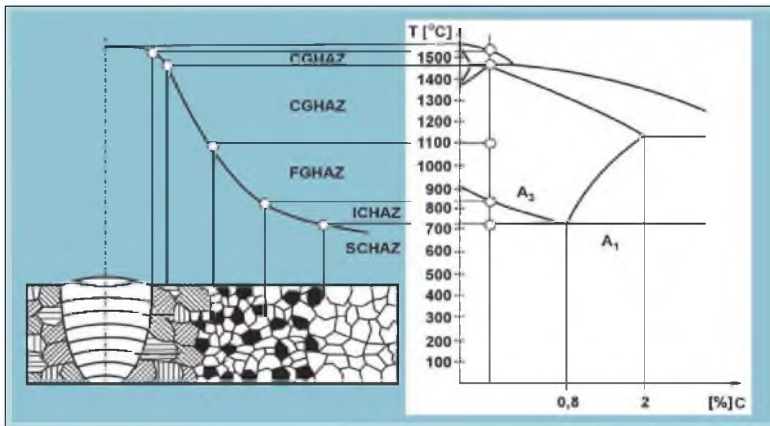
Rys. 4.18. Makro- i mikrostruktura złącza ϕ 50x13 mm ze stali T92 + Alloy 617: a) przykładowy kolektor, b) przekrój wzdłużny wykonanego króćca c) mikrostruktura SWC połączenia – ze wskazaniem jasnej strefy bezpostaciowej w obszarze wzrostu kryształów od strony stali T92), d) efekt wskazujący na segregację składu chemicznego w obszarze linii wtopienia od strony stopu niklu Alloy 617

Złącze wykonano z zastosowaniem spoiwa Thermanit Nicro 82 (NIBAS 70/20-IG) spawając metodą 141aut. elektrodą wolframową WT 20- ϕ 2,4 mm w poz. PA, przy natężeniu 120 A i napięciu 13 V. Temperatura podgrzewania wynosiła min 200°C, a temperatura międzyścigowa maks. 280°C. Po spawaniu złącza poddano wyżarzaniu w temperaturze 760°C.

4.8.4. Analiza przyczyn powstawania pęknięć typów „I” i „II” oraz innych rodzajów pęknięć – w połączeniach ze stali martenzytycznych o zawartości 9% Cr

Dla poprawnego prowadzenia procesu spawania i obróbki cieplnej konieczna jest znajomość temperatury przemian A_{c1} , która dla stal X10CrWMoVNb9-2 wynosi (840-845) $^{\circ}\text{C}$ oraz temperatur początku (M_s) i końca przemiany martenzytycznej M_f , które – zależnie od składu chemicznego stali T/P92 – wynoszą około (400-200) $^{\circ}\text{C}$. Pomimo stosowania podgrzewania do spawania w zakresie temperatury od 200 $^{\circ}\text{C}$ do 300 $^{\circ}\text{C}$, z zaleceniem, aby w procesie spawania temperatura międzycięgowa nie przekraczała 280 $^{\circ}\text{C}$, twardość spoiny bezpośrednio po spawaniu może wynosić ok. 400 HV10. Istnieje zatem duże prawdopodobieństwo powstawania pęknięć m.in. w wyniku zaistniałej korozji naprężeniowej, szczególnie w obecności chloru. Ponadto, przy studzeniu złączy do temperatury otoczenia, w obecności struktury martenzytycznej, naprężeń oraz wodoru, istnieje równocześnie ryzyko powstania pęknięć zimnych, wodorowych.

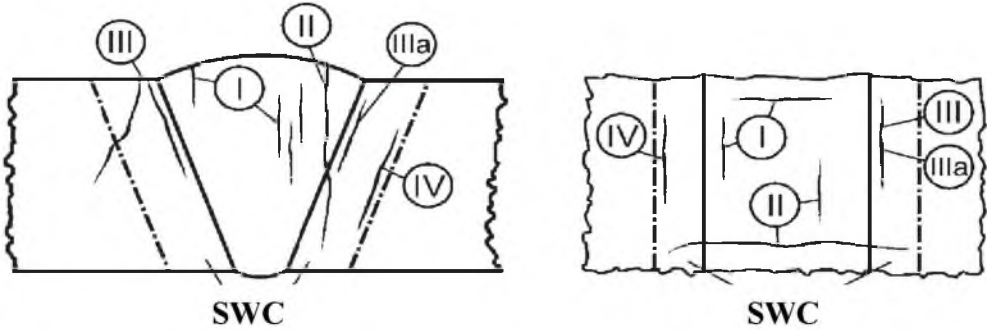
Proces spawania stali o zawartości 9% Cr powinien być zatem prowadzony w taki sposób, aby przez dobór: materiałów dodatkowych do spawania, temperatury podgrzewania do spawania oraz parametrów spawania ograniczyć, a nawet eliminować potencjalne przyczyny powstawania pęknięć typów I i II – ujawnianych w spoinie złącza, pęknięć typu III – ujawnianych w SWC, szczególnie w strefie rozrostu ziarna, jak również pęknięć typu IV – inicjowanych w procesie eksploatacji elementów spawanych, szczególnie w miękkiej, drobnoziarnistej strefie SWC złącza (rys. 4.19).



Rys. 4.19. Schemat struktury strefy wpływu ciepła stali o osnowie ferrytycznej [M. Łomozik]; gdzie: CGHAZ – strefa gruboziarnista, FGHAZ – strefa drobnoziarnista, ICHAZ – strefa nagrzania międzykrytycznego

Wytwórcy i użytkownicy kotłów w procesie kontroli operacji spawalniczych powinni ściśle kontrolować przestrzeganie warunków spawania złączy. Plastyczność złączy spawanych oraz poziom pracy łamania, choć w ograniczonym zakresie, można poprawić przez modyfikację parametrów spawania oraz warunków obróbki cieplnej (w tym głównie temperatury i szybkości chłodzenia).

Opracowaną klasyfikację rodzajów i miejsc występowania pęknięć w złączach spawanych stali martenzytycznych o zawartości 9% Cr w postaci schematycznej pokazano na rys. 4.20.



Rys. 4.20. Schematyczne przedstawienie lokalizacji wybranych rodzajów pęknięć inicjowanych w stalach martenzytycznych o zawartości 9% Cr [11]

Należy przestrzegać zasady wystudzenia złącza po spawaniu, a przed obróbką cieplną do temperatury poniżej linii przemian M_f . Jest to konieczne dla zapewnienia pełnej przemiany martenzytycznej w złączu spawanym. Dla uniknięcia skutków występowania wodoru zawartego w spoinie, inicjującego pęknięcia zwłoczne – wodorowe, elementów grubościennych, zalecane jest wytrzymanie złączy bezpośrednio po spawaniu w temperaturze od 250°C do 300°C przez 2-3 godz. oraz przeprowadzanie wyżarzania odprężającego, bezpośrednio po spawaniu. Dla przeciwdziałania powstawaniu pęknięć po spawaniu dopuszczalny czas pomiędzy zakończeniem procesu spawania a terminem rozpoczęcia obróbki cieplnej (wyżarzania odprężającego) nie może być dłuższy niż 7 dni.

4.9. Kwalifikowanie technologii przeróbki plastycznej rur ze stali X10CrWMoVNB9-2

4.9.1. Przeróbka plastyczna na zimno

Przeróbka plastyczna rur ze stali T92 w temperaturze pokojowej jest możliwa, ale tylko z uwzględnieniem wielu uwarunkowań, w tym głównie wynikających z wysokiej wytrzymałości rur w temperaturze otoczenia. Dla elementów wykonywanych wg wymagań Dyrektywy 97/23/WE rury gięte na zimno muszą odpowiadać wymaganiom normy PN-EN 12952-5. Przedmiotowa norma zobowiązuje do kwalifikowania technologii gięcia w taki sposób, by wszystkie dopuszczalne kombinacje materiałów i metody gięcia, jak również przynależne obróbki cieplne spełniały wymagania ww. normy. Wytwórca powinien zapewnić, że każda kombinacja materiałów, metoda gięcia i wybrana geometria elementu po gięciu zostanie zbadana i uzyska spełnienie wymagań zawartych w tej normie. Proces gięcia rur ze stali T/P 92 w temperaturze otoczenia należy przeprowadzić wg wymagań normy PN-EN 12952-5, pkt 7.3.

Uwzględniając wymagania normy, rury o średnicach zewnętrznych $\leq 76,1$ mm i o promieniach $R/D \geq 1,8$ giętych na zimno podlegają obróbce cieplnej po gięciu. Natomiast dla promienia $R/D < 1,8$ wymagane jest przeprowadzenie obróbki cieplnej, wyżarzania odprężającego. Dla rur o średnicach zewnętrznych $> 76,1$ mm i dla promienia $R/D \geq 3$ nie jest wymagana obróbka cieplna, natomiast dla promienia $R/D < 3$ należy przeprowadzić wyżarzanie normalizujące i odpuszczanie.

Niniejsze uregulowania również obowiązują w przypadku procesów butelkowania oraz rozłaczania z porównywalnymi stopniami odkształcenia.

Dla wszystkich innych procesów kształtowania cech geometrycznych rur ze stopniem odkształcenia $> 5\%$ wymagane jest ponowne ulepszanie cieplne.

4.9.2. Przeróbka plastyczna na gorąco rur ze stali X10CrWMoVNB9-2 (P 92)

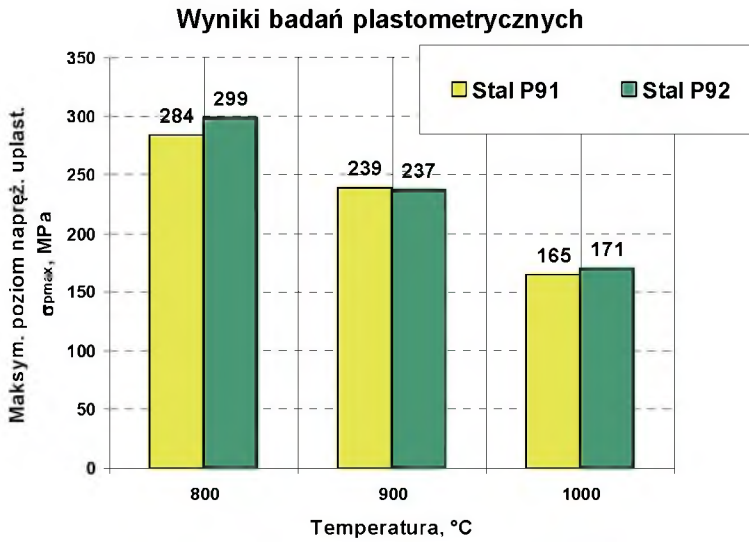
Łuki z rur grubościennych kształtuje się technologią przeróbki plastycznej na gorąco, którą można przeprowadzać w zakresie temperatury $1100^{\circ}\text{C} - 850^{\circ}\text{C}$. Natomiast proces przeróbki plastycznej, jak kucie czy spęczanie, powinien być przeprowadzany w zakresie $1100^{\circ}\text{C} - 950^{\circ}\text{C}$. Do procesu gięcia na gorąco i podobnych procesów, gdzie występuje zgniot, zaleca się stosowanie dolnego zakresu temperatury nagrzewania, przy czym w czasie przeróbki

plastycznej temperatura elementu nie może być niższa od temperatury przemiany A_{c1} 750°C. Po przeróbce plastycznej na gorąco element należy ochładzać w spokojnym powietrzu, a następnie przeprowadzić wyżarzanie normalizujące i odpuszczanie (NT), względnie ulepszenie cieplne, dla większych grubości elementu (QT). Ponieważ przy zahartowanej strukturze stal P92 wykazuje twardość 400 – 450 HV, więc dla uniknięcia pęknięć wymagane jest, by odpuszczanie odbywało się możliwie bezpośrednio po normalizacji/ hartowaniu.

W stanie normalizowanym lub hartowanym jak również po spawaniu należy unikać kontaktu rur z wilgocią (w tym ze skroplinami).

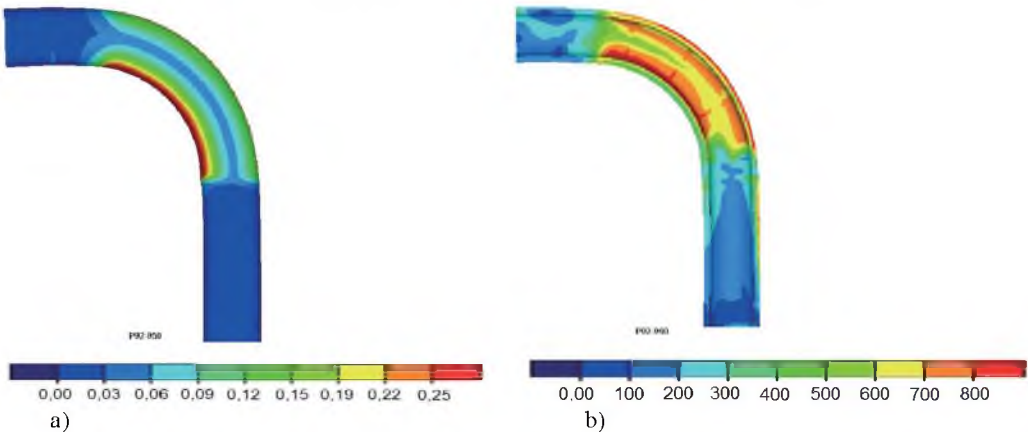
W karcie zawarto wybrane wyniki analiz teoretycznej i doświadczalnej procesu gięcia rur grubościennych ze stali P92, z zastosowaniem innowacyjnej technologii procesu gięcia rur z lokalnym nagrzewaniem indukcyjnym, oraz wyniki modelowania numerycznego kształtowania luku metodą elementów skończonych [12]. Celem prowadzonych obliczeń było określenie optymalnych parametrów procesu gięcia luków rurowych ze stali P92 i określenie wytycznych kształtowania luków w warunkach przemysłowych. Projekt obejmował kompleksowe badania technologiczne i materiałowe, których celem było określenie związków zachodzących między parametrami technologicznymi gięcia rur ze stali P92 a właściwościami mechanicznymi kształtowanych luków. Materiałem badawczym były rury o wymiarach $\varnothing 508 \times 55$ mm w stanie dostawy, tj. po obróbce cieplnej – normalizowaniu i odpuszczaniu [13].

Punktem wyjścia programu były badania plastometryczne, których celem jest wyznaczenie zmian wartości naprężenia uplastyczniającego i charakterystyk umocnienia, wyznaczających najkorzystniejszą temperaturę odkształcania plastycznego, którą dobiera się z uwzględnieniem również innych kryteriów (np. wynikowych dla danej temperatury cech geometrycznych luku). Porównawcze ze stalą P91 wyniki badań plastometrycznych stali P92 w temperaturach 800°C, 900°C i 1000°C przedstawiono na rys. 4.21, zatem proces odkształcania plastycznego obu stali będzie przebiegał w sposób zbliżony do siebie.



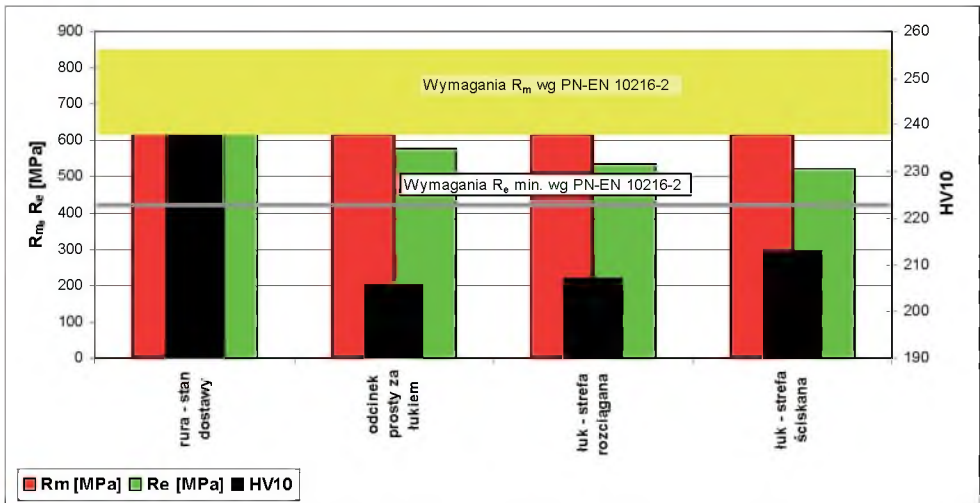
Rys. 4.21. Zależność maksymalnego naprężenia uplastyczniającego od temperatury, wyznaczona z plastometrycznej próby skręcania próbek ze stali P91 i P92 [13]

W dalszym etapie badań analizie poddano zmianę: odkształcenia i stanu naprężeń oraz geometrii łuku, tj. grubość ścianki i owalizację przekroju poprzecznego rury o wymiarach $\varnothing 508 \times 55$ mm. Na rys. 4.22a przedstawiono rozkład intensywności odkształcenia wyznaczony MES podczas symulacji procesu gięcia rury, z lokalnym podgrzewaniem do temperatury 950°C , natomiast rozkład naprężeń zredukowanych w łuku przedstawiono na rys. 4.22b. Wyniki obliczeń numerycznych porównano z wynikami otrzymanymi w warunkach przemysłowych i na tej podstawie podjęto działania doskonalące proces gięcia.



Rys. 4.22. Wybrane wyniki analizy symulacji metodą MES procesu gięcia łuku rurowego ze stali P92: a) rozkład intensywności odkształcenia, b) rozkład naprężeń zredukowanych [12]

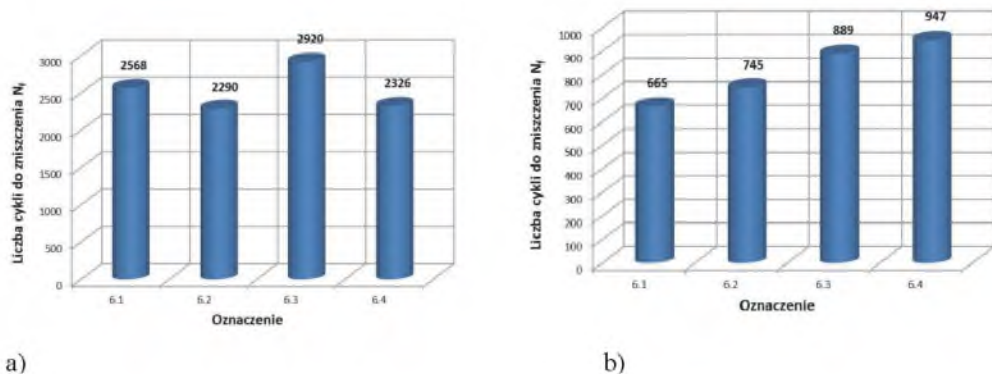
Uzyskane parametry rur o promieniu gięcia 1270 mm spełniały wymagania jakościowe, dla których materiał w poszczególnych strefach łuku, tj. rozciąganej, ściskanej oraz w strefie poza łukiem, poddano kompleksowym badaniom wytrzymałościowym (statycznej próbie rozciągania, udarności i twardości oraz pelzania i niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 600°C). Badano materiał rury w stanie dostawy oraz po gięciu i obróbce cieplnej – normalizowaniu + odpuszczaniu (NT) oraz po ulepszaniu cieplnym (QT). Wyniki badań wytrzymałościowych materiału łuków, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej, spełniały wymagania wg PN-EN 110216-2 (rys. 4.23).



Rys. 4.23. Własności wytrzymałościowe w temperaturze pokojowej rury w stanie dostawy oraz po gięciu poszczególnych stref łuku w stanie po obróbce cieplnej NT [12]

Wyniki przeprowadzonych prób pelzania materiału w stanie dostawy oraz ze stref ściskanej i rozciąganej łuku pokazały zróżnicowaną odporność na pelzanie, zależną od stanu obróbki cieplnej. Najkorzystniejsze właściwości uzyskano po ulepszaniu cieplnym łuków.

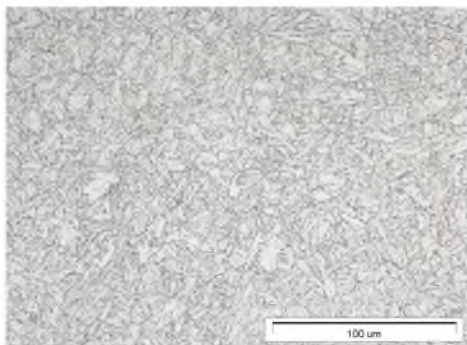
Nieco odmienne właściwości od wyników pelzania uzyskano w próbach zmęczenia niskocyklowego, w temperaturze 600°C. Wybrane wyniki trwałości zmęczeniowej materiału rury $\phi 508 \times 55$ po gięciu i obróbce cieplnej (NT) dla zakresu całkowitego odkształcenia plastycznego $\Delta \varepsilon_c = 0,6\%$ i $1,0\%$ przedstawiono na rys. 4.24 [14].



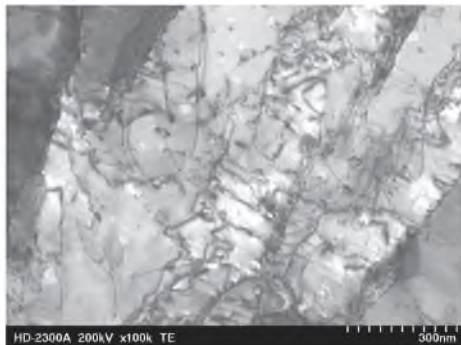
Rys. 4.24. Zestawienie trwałości niskocyklowej N_f w temperaturze 600°C: a) dla zakresu odkształcenia całkowitego $\Delta\epsilon_c=0,6\%$, b) dla $\Delta\epsilon_c=1,0\%$, gdzie: 6.1 – materiał w stanie dostawy, 6.2 – materiał odcinka prostego łuku, 6.3 – strefa rozciągana, 6.4 strefa ściskana [12,14]

Wyniki badań wskazują na zróżnicowanie trwałości zmęczeniowej materiału w łukach w stosunku do trwałości materiału w stanie dostawy (NT), zależnie od zakresu odkształcenia całkowitego do $\Delta\epsilon_c=1,0\%$. Dla dużej wartości $\Delta\epsilon_c=1,0\%$ trwałość zmęczeniowa w poszczególnych strefach łuku jest wyższa od trwałości materiału w stanie dostawy (rys. 4.24b).

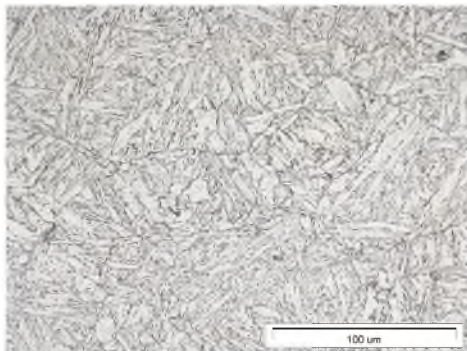
Badania mikrostruktury przeprowadzono przy użyciu mikroskopu świetlnego (LM) i wskazują one zróżnicowanie morfologii martenzytu odpuszczonego w stanie dostawy oraz po gięciu. Martenzyt odpuszczony w stanie dostawy jest bardziej rozdrobniony pod względem wielkości podziarn ferrytu, w których występują drobne węgliki $M_{23}C_6$ oraz dyspersyjne wydzielenia typu MX (rys. 4.25a, b). Po gięciu i obróbce cieplnej materiał w łukach wykazuje bardziej zaawansowany efekt odpuszczania martenzytu, przejawiający się większym pierwotnym ziarnem austenitu, większymi podziarnami z wydzieleniami po ich granicach wyraźnie większych od podziarn w stanie dostawy (rys. 4.25c, d).



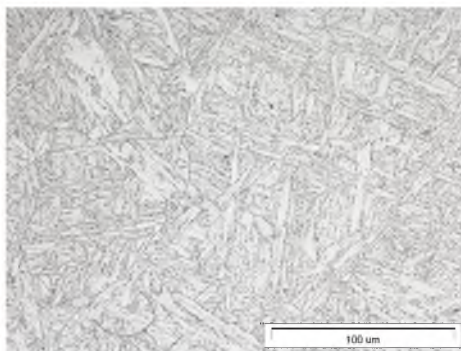
a) stan dostawy (NT)



b) substruktura stanu dostawy, cienka folia TEM



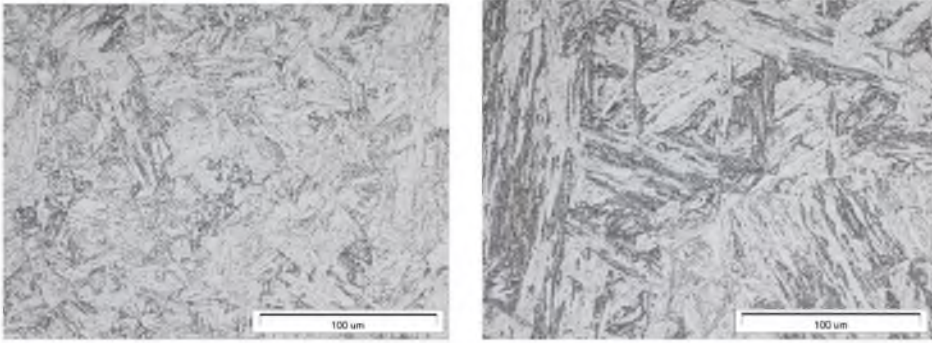
c) mikrostruktura w strefie rozciąganej łuku



d) mikrostruktura w strefie ściskanej łuku

Rys. 4.25. Morfologia martenzytu odpuszczonego materiału rury: a, b) w stanie dostawy, c, d) po gięciu i obróbce cieplnej NT, LM

Podobne różnice występują w przypadku rur i łuków w stanie po ulepszeniu cieplnym (QT) (rys. 4.26). Martenzyt odpuszczony w materiale łuku wykazuje morfologię z zachowanym układem iglastym martenzytu, który w stanie wyjściowym jest bardziej rozdrobniony z równomiernie rozmieszczonymi, drobnymi węglkami głównie po granicach bloków byłego martenzytu.



a) stan dostawy po obróbce QT

b) mikrostruktura w strefie rozciąganej luku

Rys. 4.26. Morfologia martenzytu odpuszczonego po ulepszeniu cieplnym QT, LM

Wyniki badań wytrzymałościowych zarówno stali P91 (Karta materiałowa nr 3), jak i P92 w stanie po standardowej obróbce cieplnej NT wskazują, że pomimo spełnienia wymagań odbiorowych rur bazując na podstawowych własnościach ze statycznej próby rozciągania to właściwości materiału w lukach, istotne z punktu widzenia trwałości eksploatacyjnej (odporność na pelzanie i zmęczenie), są zróżnicowane [12,13].

Wyniki przeprowadzonych badań mikro- i substruktury wskazują, że przy pozornie bardzo zbliżonej morfologii martenzytu odpuszczonego (obserwowanego na mikroskopie świetlnym) istotne różnice, mające wpływ na wytrzymałość na pelzanie tkwią w substrukturze obserwowanej na transmisyjnym mikroskopie elektronowym techniką cienkich folii. Różnice te dotyczą zróżnicowania gęstości dyslokacji, wielkości podziarn i zaawansowania procesów poligonizacji oraz różnic morfologii wydzieleni węglików $M_{23}C_6$ oraz węgliko-azotków MX. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że materiał luku rury ze stali X10CrWMoVNB9-2 (P 92) spełnia wymagania stawiane przez normę PN-EN 10216-2. Dobrane parametry gięcia i obróbki cieplnej pozwalają na uzyskiwanie wymaganej jakości luku, z punktu widzenia cech geometrycznych i właściwości mechanicznych.

4.10. Uwagi i zalecenia w zakresie obróbki cieplnej stali X10CrWMoVNB9-2

Stal X10CrWMoVNB9-2 (TP 92) jest stalą o strukturze martenzytycznej z grupy 9% Cr zbliżonej do stali X10CrMoVNB9-1 (T/P 91). Wykazuje jednak wyższe właściwości użytkowe od stali TP91, a w szczególności wyższą o około 25-30% wytrzymałość na pelzanie,

pozwalającą na zastosowanie jej na elementy głównych rurociągów pary kotłów na parametry ultranadkrytyczne, które pracują do temperatury 620°C.

Zalecane parametry obróbki cieplnej obejmują takie procesy, jak:



1. Hartowanie/normalizowanie, który powinno być przeprowadzane w zakresie temperatury 1040°C – 1080°C, co zapewnia rozpuszczenie węglików bez efektu rozrostu ziaren i ze studzeniem w spokojnym powietrzu dla zabiegu normalizowania lub w ośrodkach ciekłych dla hartowania.
2. Odpuszczanie - w zakresie temperatury 760°C-780°C, ze studzeniem w spokojnym powietrzu.
3. Odprężanie po spawaniu - w zakresie temperatury 740°C-770°C ze studzeniem w spokojnym powietrzu.

Należy zwracać uwagę na fakt, że po hartowaniu/normalizowaniu, a przed odpuszczaniem wymagana jest całkowita przemiana martenzytyczna przez wychłodzenie całej objętości elementu do temperatury poniżej końca przemiany martenzytycznej.

Bibliografia dotycząca karty materiałowej nr 4

1. Husemann R.U.: Babcock Hitachi Europe Adv.mater. for AD 700 Boilers., SESI Auditorium, Milano 2005.
2. Dobrzański J., Zieliński A., Hernas A.: Struktura i własności nowych stali żarowytrzymałych o osnowie ferrytycznej. [w:] Hernas A. (red.): Materiały i technologie stosowane w budownictwie kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów. Wyd. SITPH, Katowice 2009, s. 47-101.
3. Hernas A., Wala T.: Charakterystyka i dobór stali na przegrzewacze o nadkrytycznych parametrach pary. *Inż. Mater.*, nr 3, 2009 s. 143-151.
4. Richardot D., Vaillant J.C.: The T/P92 Book V&M Tubes. 2000.
5. Mimura H., Oghami M. et al.: Proc. Int. Conf. Materials for Advanced Power Engineering and other Application, Liege, Belgium 1994.
6. Fleming A., Maskel R.V: Material Developments for Supercritical Boilers and Pipework. Mater. For High-Temp. Power Gen. IOM Communic Ltd, London 2000.

7. Holloway G.B., Zhang Z., Marshall A.W.: Properties of TP 92 CrMo Steel Weld Metals for Ultra Super Critical (USC) Power Plant. Mater. II Konf. POWERWELDING. Ostaniec 2011, pp. 105-120.
8. Dobrzański J., Pasternak J., Zielinski A.: Proc. of 3th Int. Conf. on Integrity of High Temp. Welds. London, April 2000.
9. Bendick W., Fuchs R., Hahn B., Heuser H.: Behaviour of new pipe steels and their welds in modern high efficiency power stations with high steam parameter. Conf. EPRI, San Marco Florida, Oct. 2007.
10. Zieliński A., Dobrzański J., Golański G., Sroka M.: Computer-assisted analysis of changes in the microstructure of P92 steel after exposure at elevated temperature. Archives of Materials Science and Engineering 65, 2014, p. 77-86.
11. Tasak E.: Metalurgia spawania. Kraków 2008.
12. Cieśla M., Mutwil K., Hadasik E., Junak G., Tomczak J. Hernas A i inni: Projekt badawczy ZRE Katowice współfinansowany ze środków UE „Opracowanie innowacyjnej technologii produkcji znacząco ulepszonych luków z grubościennych rurociągów parowych. Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, Politechnika Śl., Katowice 2007-2013.
13. Cieśla M., Junak G.: Low cycle fatigue life of steel P92 under gradual loading. Production Editor, IOP Conf. Series Mater. Sc. and Eng. 35 (2012), pp. 1-11.
14. Junak G., Cieśla M.: Low-cycle fatigue of P91 and P92 steels used in the power engineering industry. Archives of Mater. Sc.and Eng., vol. 48, 2011, pp. 19-24.

	5. KARTA MATERIAŁOWA X12CrCoWMoVNB12-2-2 (VM12-SHC)* Material Nr: 1. 4915	
---	--	--

5.1. Ogólna charakterystyka stali X12CrCoWMoVNB12-2-2

Karta materiałowa stali X12CrCoWMoVNB12-2-2 (VM12-SHC)¹⁾ przeznaczona do wytwarzania elementów urządzeń ciśnieniowych, głównie kotłów energetycznych, została opracowana na podstawie danych zawartych w warunkach technicznych dla rur:

- VdTÜV 560/ 2 z 12.2013: Rury bez szwu.
- Materiały techniczne firmy V&M - Karta materiałowa WBL 439.

Standard nazewnictwa stali X12CrCoWMoVNB12-2-2 (VM12-SHC) przyjęty w Unii Europejskiej przedstawiono w tabeli 5.1.

Tabela 5.1

Standard nazewnictwa stali X12CrCoWMoVNB12-2-2

Oznaczenie	Kraj
X12CrCoWMoVNB12-2-2 – VdTÜV 560	Niemcy (EU)
VM12-SHC – Standard V&M; WBL 439	Francja

Karta materiałowa stali X12CrCoWMoVNB12-2-2 (VM12-SHC) zawiera również wybrane wyniki badań przeprowadzonych w RAFAKO S.A., IMŻ Gliwice oraz na Politechnice Śląskiej w Katowicach.

W dalszej części opracowania stosowane będzie oznaczenie stali VM12-SHC

Karta materiałowa ma charakter informacyjny. Jest kierowana do konstruktorów, technologów spawalników, kadry inżynierskiej branży energetycznej oraz pracowników jednostek naukowo-badawczych, doktorantów i studentów zajmujących się stosowaniem nowych stali żarowytrzymałych w urządzeniach do pracy w podwyższonej temperaturze.

¹⁾ Oznaczenia stali VM12-SHC (Special High Corrosion Resistance Steel) przyjęto na podstawie materiałów technicznych firmy Valourec&Mannesmann (V&M).

Jako obowiązujące warunki zamówienia i dostawy rur ze stali VM12-SHC należy stosować wymagania zawarte między innymi w VdTÜV 560/2:12.2013 oraz wyżej wymienionych warunkach technicznych.

VM12-SHC jest żarowytrzymałą stałą martenzytyczną, chromowo-kobaltowo-molibdenowo-wanadową stosowaną na rury bez szwu walcowane na gorąco o średniej zawartości ok. 12% chromu, 1,5% wolframu, 1,5% kobaltu oraz 0,2-0,4% molibdenu, z kontrolowaną zawartością boru oraz azotu opracowaną w ramach europejskich programów badawczych COST 522 i COST 536. Stal charakteryzuje się dobrymi własnościami wytrzymałościowymi, korozyjnymi oraz żarowytrzymałością w podwyższonej temperaturze.

Podstawowe zastosowanie rur ze stali VM12-SHC

Rury bez szwu z tej stali są produkowane o maksymalnej grubości ścianki do 12 mm i przeznaczone na elementy urządzeń ciśnieniowych do pracy w podwyższonej temperaturze. Rury przeznaczone na urządzenia pracujące wg wymagań Dyrektywy nr 97/23/WE powinny spełniać wymagania rozdziału 4, załącznik I Dyrektywy. Ze względu na średnią zawartość chromu na poziomie 12% i bardzo dobrą odporność korozyjną stal rekomendowana jest do stosowania głównie na elementy ciśnieniowe pracujące w strefie działania spalin kotłowych. W nowych projektach kotłów o parametrach nadkrytycznych, rury z tej stali mogą być stosowane jako węzownice oraz kolektory zbiorcze przegrzewaczy pary kotłów oraz zbiorniki ciśnieniowe wg AD 2000-Merkblatt W 4, pracujące w zakresie temperatury od (-10) do 620°C. Stal ta w pełni zastępuje stosowaną dotychczas stal X20CrMoV11-1, także stale X10CrMoVNb9-1(TP91) i X10CrWMoVNb9-2(TP92) w węzownicach wyższych stopni przegrzewaczy pary.

5.2. Skład chemiczny stali VM12-SHC

Analiza wytopowa oraz kontrolna wyrobu

Analiza wytopowa podawana przez producenta w atestacji rur powinna być zgodna z wymaganiami zawartymi tabeli 5.2.

Analiza wytopowa stali VM12-SHC

Udział masowy pierwiastków, %															
C	Si	Mn	Pmax	Smax	Al. max	Cu max	Cr	Ni	Mo	W	V	B	Nb	Co	N
0,10- 0,14	0,40- 0,60	0,15- 0,45	≤ 0,025	≤ 0,013	0,02	0,25	11,0- 12,0	0,10- 0,40	0,20- 0,40	1,30- 1,70	0,20- 0,30	0,003- 0,006	0,03- 0,08	1,40- 1,80	0,03- 0,07

Natomiast analiza kontrolna rur ze stali wykonana przez producenta powinna być zgodna z wymaganiami zawartymi w tabeli 5.3.

Tabela 5.3

Analiza kontrolna stali VM12-SHC

Udział masowy pierwiastków, %															
C	Si	Mn	Pmax	Smax	Al. max	Cu max	Cr	Ni	Mo	W	V	B	Nb	Co	N
0,10- 0,14	0,40- 0,60	0,15- 0,45	0,02	0,01	0,02	0,25	11,0- 12,0	0,10- 0,40	0,20- 0,40	1,30- 1,70	0,20- 0,30	0,003- 0,006	0,03- 0,08	1,40- 1,80	0,03- 0,07

5.3. Stan dostawy rur oraz wymagany zakres badań rur

Rury powinny być zamawiane wg norm:

- PN-EN 10216-2 – Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 2: Rury ze stali niestopowych i stopowych z określonymi własnościami w podwyższonej temperaturze.
- PN-EN 10204:2006 – Wyroby stalowe. Rodzaje dokumentów kontroli.

Rury ze stali VM12-SHC oferowane są jako rury bez szwu o maksymalnej grubości ścianki do 12 mm – w stanach normalizowanym i odpuszczonym (NT), ze studzeniem w powietrzu po zabiegach normalizowania i odpuszczania.

Stal uzyskiwana jest z procesu elektrolukowego (E) z próżniowym odgazowaniem lub porównywalną metodą końcową, dostarczana jako całkowicie uspokojona. Rury są wykonywane bez szwu na gorąco.

Rodzaj obróbki cieplnej, zakres temperatury oraz rodzaj czynnika chłodzącego poszczególnych jej zabiegów dla zapewnienia wymaganych warunków dostawy zestawiono w tabeli 5.4.

Parametry obróbki cieplnej rur bez szwu ze stali X12CrCoWMoVNb12-2-2 (VM12-SHC)

Stan obróbki cieplnej	Temperatura austenitacji [°C]	Ośrodek chłodzący	Temperatura odpuszczania [°C]	Ośrodek chłodzący
NT (normalizowanie + odpuszczanie)	od 1040 do 1080	chłodzenie w powietrzu	od 760 do 800 czas wytrzymania min. 60 min	spokojne powietrze

Wymagany zakres badań rur w stanie dostawy

Rury ze stali VM12-SHC powinny być zamawiane wg wymagań zawartych w VdTÜV 560/2.12.2013 i podlegać poniżej podanemu zakresowi badań.

Analiza chemiczna wyrobu

Analiza chemiczna wyrobu powinna być wykonana tylko po uzgodnieniu jej przy zamówieniu rur. Pobór i przygotowanie próbek do badań należy wykonać wg PN-EN ISO 14284.

Sprawdzenie wymiarów oraz jakości powierzchni rur

Rury powinny być wolne od wad na ich powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej, które to wady powinny być wykryte podczas badań wizualnych.

Identyfikacja materiału

Każda rura ze stali stopowej powinna podlegać sprawdzeniu przy użyciu właściwej metody (np. za pomocą analizy spektralnej) dla zapewnienia, że dostarczane rury są z właściwego gatunku stali.

Badanie szczelności w próbie wodnej

Rury powinny być poddane badaniom szczelności w próbie wodnej lub badaniom elektromagnetycznym wg wymagań PN-EN 10246-1 – zgodnie z kryteriami zawartymi w PN-EN 10216-2, rozdział 11.8. Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, wybór metody badań jest w gestii wytwórcy.

Próba wodna powinna być przeprowadzona pod ciśnieniem badania 70 barów lub pod ciśnieniem badania P , obliczonym za pomocą wzoru (5.1), przy czym obowiązuje mniejsza z tych wartości.

$$P = 20 \cdot (S \cdot T) / D, \quad (5.1)$$

gdzie:

P – ciśnienie badania, bary,

S – naprężenie odpowiadające 70% podanej minimalnej granicy plastyczności (tab. 5.5), MPa,

D – nominalna średnica zewnętrzna, mm,

T – nominalna grubość ścianki rury, mm.

Ocena prostości rur oraz przygotowania końców

Odchyłka prostości dla każdej długości rury L nie powinna przekraczać $0,0015L$, a w odniesieniu do prostości na każdym 1 m długości nie powinna przekraczać 3 mm.

Rury ze ścianką o grubości powyżej 3 mm powinny być dostarczone z prostopadle obciętymi końcami i powinny być wolne od nadmiernych zadziorów.

Badania nieniszczące

Rury II kategorii badań, zgodnie z PN-EN ISO 10893-10, powinny być poddane badaniom nieniszczącym w celu wykrycia nieciągłości wzdłużnych, dla poziomu akceptacji U2, podkategoria C lub dla poziomu akceptacji F2, wg PN-EN ISO 10893-3. Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, wybór metody badań jest w gestii wytwórcy.

Dla wymagań AD 2000-Merkblatt W12, określonych w zamówieniu, dla przewidywanego zakresu badań rur należy dodatkowo wykonać badania na obecność poprzecznych nieciągłości wg PN-EN ISO 10893-10, dla poziomu akceptacji U2 i podkategorii C.

Ponadto, dla wymagań określonych w zamówieniu rury powinny być poddane badaniom ultradźwiękowym dla wykrycia rozwarstwień, zgodnie z PN-EN ISO 10893-8 dla poziomu akceptacji U2.

Próba rozciągania w temperaturze pokojowej

Próba rozciągania w temperaturze pokojowej powinna być wykonana zgodnie z PN-EN ISO 6892-1, celem wyznaczenia:

- wytrzymałości na rozciąganie (R_m),
- górnej granicy plastyczności (R_{eH}) lub jeśli nie występuje wyraźne zjawisko płynięcia materiału, to należy wyznaczyć umowną granicę plastyczności ($R_{p0,2}$),
- wydłużenia procentowego po zerwaniu próbki, odniesionego do początkowej długości pomiarowej próbki.

Próba rozciągania w podwyższonej temperaturze

Próba powinna być wykonana wg PN-EN ISO 6892-2 w temperaturze uzgodnionej w zamówieniu dla określenia umownej granicy plastyczności ($R_{p0,2}$).

Próba spłaszczania

Przekrój rury powinien być spłaszczany zgodnie z PN-EN ISO 8492, wg kryteriów zawartych w normie PN-EN 10216-2, pkt 11.3.

Próba rozciągania pierścienia

Badanie należy przeprowadzić wg PN-EN ISO 8496. Odcinek rury powinien być poddany odkształceniu w kierunku obwodowym, aż do zerwania. Po zerwaniu badany odcinek nie powinien wykazywać – bez użycia przyrządu powiększającego – żadnych widocznych pęknięć (z wyjątkiem miejsca zerwania).

Próba rozłaczania na trzpieniu

Badanie powinny być przeprowadzone zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 8493. Badany odcinek rury powinien być rozłaczany na stożku o kącie 60° , aż do osiągnięcia procentowego zwiększenia średnicy zewnętrznej, zgodnie z kryterium zawartym w normie PN-EN ISO 10216-2.

Próba udarowości

Próba udarowości powinna być przeprowadzona zgodnie z PN-EN ISO 148-1 w temperaturze określonej w normie PN-EN ISO 10216-2 (tab. 5.5).

Wartość średnia pracy łamania wyznaczona z trzech próbek powinna spełniać wymagania zawarte w tabeli 1.5, zgodnie z normą PN-EN ISO 10216-2. Pojedynczy wynik może być poniżej podanej wartości średniej, jeśli nie jest mniejszy niż 70% tej wartości.

Wymagany rodzaj dokumentów kontroli poprzedzających dostawę rur

Jeśli w zamówieniu nie wyszczególniono inaczej, producent powinien wydać dokument kontroli 3.1 zgodnie z PN-EN 10204. Jeśli natomiast w zamówieniu jest wyszczególniony dokument kontroli 3.2, zamawiający powinien zawiadomić producenta o nazwie (i adresie) organizacji, która przeprowadzi i wyda ten dokument kontroli.

Dokument kontroli 3.1 i 3.2 powinien być zatwierdzony przez upoważnionego przedstawiciela producenta.

5.3.1. Własności mechaniczne rur w stanie dostawy w temperaturze pokojowej ze stali VM12-SHC

Własności wytrzymałościowe oraz wymagane wartości udarności rur w stanie dostawy, badane w temperaturze pokojowej, powinny spełniać wymagania zawarte w tabeli 5.5.

Badanie udarności rur powinny być przeprowadzone na trzech standardowych próbkach z karbem V, przygotowanych zgodnie z PN-EN 10045-1. Jeśli grubość ścianki uniemożliwia wykonanie standardowych próbek do badań (bez wykonania splaszczania przekroju), to mogą być przygotowane próbki do badań o szerokości poniżej 10 mm, lecz nie mniejsze niż 5 mm. Wartość pracy łamania wynosi wówczas – uzyskana wartość pracy łamania $\times 2$.

Tabela 5.5

Zestawienie własności mechanicznych w temperaturze pokojowej, wytrzymałościowych rur w próbie rozciągania oraz wymagane wartości pracy łamania

Górna lub umowna granica plastyczności R_{eH} ($R_{p0.2}$), MPa	Wytrzymałość na rozciąganie R_m MPa	Wydłużenie A , %		Średnia praca łamania KV , J w temperaturze badania, °C	
		$l^{1)}$	$t^{1)}$	$l^{1)}$	$t^{1)}$
≥ 450	620 -850	≤ 19	≤ 17	$\leq 40^{2), 3)}$	$\leq 27^{2)}$
				20	20

¹⁾ l – próbki wzdłużne, t – próbki poprzeczne; ²⁾ dodatkowo należy podać pracę łamania; ³⁾ próba udarności na próbkach wzdłużnych i poprzecznych jest obowiązkowa dla grubości ścianki $T > 10$ mm.

5.3.2. Własności mechaniczne rur w podwyższonej temperaturze

Granica plastyczności w podwyższonej temperaturze

Minimalne wymagane wartości umownej granicy plastyczności $R_{p0.2}^t$ oraz wytrzymałości na rozciąganie R_m^t w podwyższonej temperaturze w zakresie od 100°C do 600°C zestawiono w tabeli 5.6.

Tabela 5.6

Minimalne wymagane wartości umownej granicy plastyczności w podwyższonej temperaturze $R_{p0,2}^t$ oraz wytrzymałości na rozciąganie R_m^t dla rur ze stali VM121-SHC

Minimalna wymagana wytrzymałości na rozciąganie R_m^t , MPa w temperaturze, °C										
100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
575	556	537	523	509	495	480	450	410	350	270
Minimalna wymagana umowna granica plastyczności $R_{p0,2}^t$, MPa w temperaturze, °C										
100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
420	412	405	400	392	382	372	360	340	300	248

Wytrzymałość na pełzanie

Wymagane wartości średnie czasowej wytrzymałości na pełzanie materiału rur przedstawiono w tabeli 5.7.

Tabela 5.7

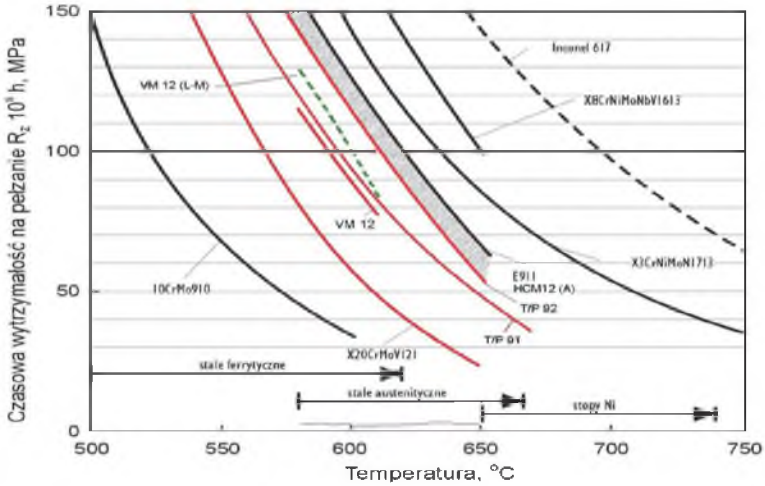
Czasowa wytrzymałość na pełzanie rur dla temperatury pracy do 650°C

Czasowa wytrzymałość na pełzanie	Czasowa wytrzymałość na pełzanie, MPa w temperaturze, °C							
	550	560	570	580	590	600	610	620
$R_{z/10\ 000}$	217	202	187	172	158	144	130	116
$R_{z/100\ 000}$	162	145	130	115	102	90	78	68

) wartości ekstrapolowane wytrzymałości na pełzanie zawarte w tablicy, dla czasu ekstrapolacji są zawsze mniejsze od czynnika stałego trzy, jeśli nie oznaczono ().

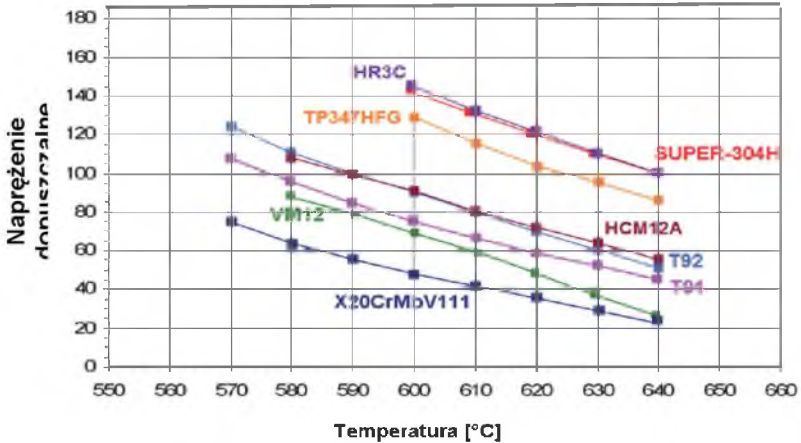
Tabela zawiera proponowane wartości średniej wytrzymałości na pełzanie dla materiału rur. Przyjmuje się, że dolna granica zakresu rozrzutu przy danych wartościach temperatury leży do 20% poniżej od podanej wartości średniej.

Porównanie wartości średnich czasowej wytrzymałości na pełzanie nowych stali martenzytycznych, w tym stali X12CrCoWMoVNb12-2-2, w odniesieniu do stosowanej niskostopowej konwencjonalnej stali bainitycznej 10CrMo9-10 (T/P 22) oraz wybranych stali austenitycznych i nadstopu niklu przedstawiono na rys. 5.1.



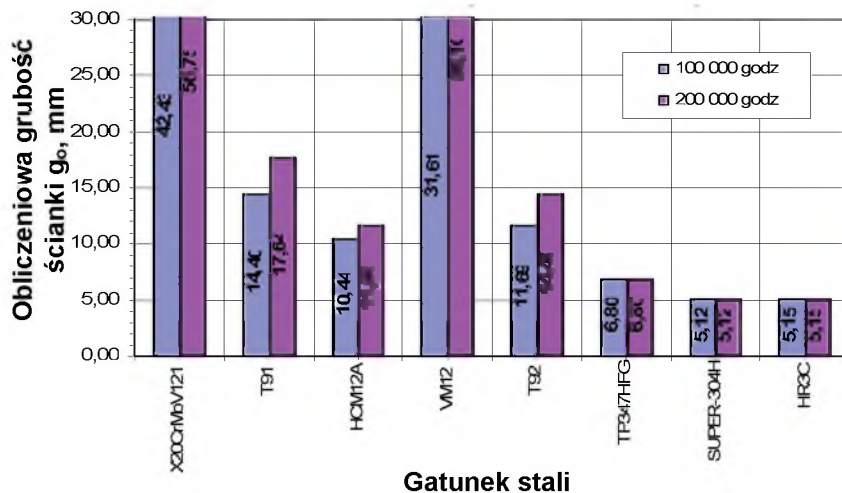
Rys. 5.1. Charakterystyki wytrzymałości na pełzanie dla 100 000 godz. martenzytycznych stali wysokochromowych X10CrMoVNb9-1(P91), X10CrWMoVNb9-2 (P92) i X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12) w stosunku do bazowej wysokochromowej stali X20CrMoV11-1 i niskostopowej 10CrMo9-10 (T/P22) na tle stali austenitycznych i stopu niklu Inconel 617 [1]

Porównanie naprężenia dopuszczalnego stali X10CrMoVNb9-1 w zależności od temperatury w odniesieniu do poziomu naprężenia dopuszczalnego stali o osnowach ferrytycznej i austenitycznej rekomendowanych do budowy kotłów na parametry nadkrytyczne stali o osnowach ferrytycznej i austenitycznej pokazano na rys. 5.2.



Rys. 5.2. Charakterystyka naprężenia dopuszczalnego dla wytrzymałości na pełzanie $R_{Z/100\ 000}$ stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12), w odniesieniu do powszechnie stosowanych stali żarowytrzymałych (na wykresie uwzględniono zalecane przez V&M 10% obniżenie wartości R_z stali VM12) [2]

Natomiast porównawcze zestawienie obliczeniowej grubości ścianki g_0 rur wężownicy przegrzewacza wylotowego pary świeżej, dla przyjętego czasu obliczeniowego 100 000 i 200 000 godzin, dla wybranych gatunków stali żarowytrzymałych przedstawiono na rys. 5.3.

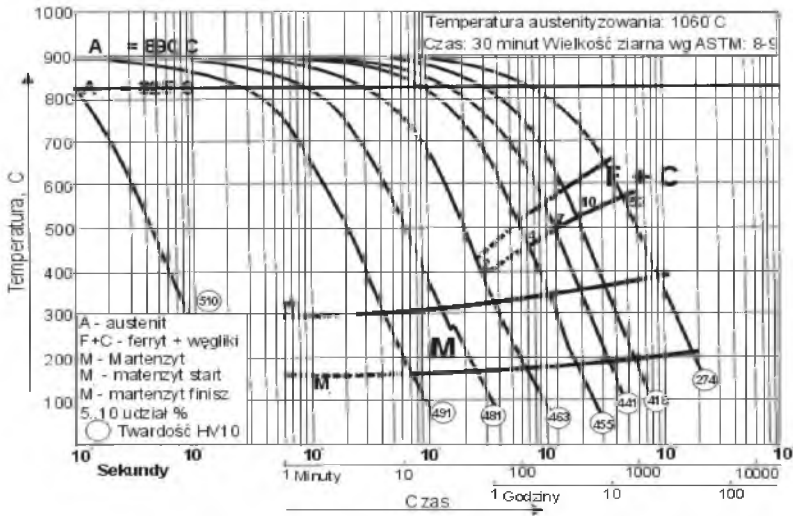


Rys. 5.3. Porównawcze zestawienie obliczeniowej grubości ścianki rur wężownic przegrzewacza wylotowego pary świeżej ze stali X12CrCoWMoVNb12-2-2 (VM12SHC) dla czasu obliczeniowego 100 000 i 200 000 godzin, przy założonej średnicy wewnętrznej rury wężownicy $d_w = 30$ mm, ciśnieniu obliczeniowym $p_0 = 30,9$ MPa oraz przy temperaturze obliczeniowej ścianki rury $t_0 = 635^\circ\text{C}$ [2]

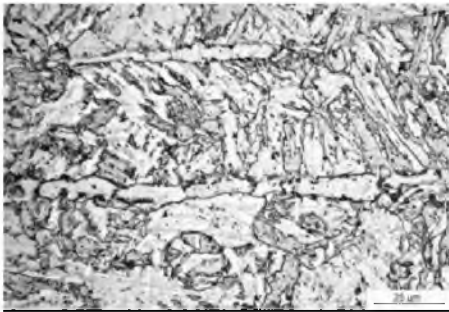
5.4. Struktura materiału i skład fazowy stali (VM12-SHC)

Skład chemiczny i zastosowana technologia wykonania wyrobów hutniczych odpowiadają za powstającą strukturę, która decyduje o zespole własności użytkowych stali. Na rys. 5.4 przedstawiono wykres CTP_c opisujący podstawowe przemiany fazowe zachodzące w procesach technologicznych stali VM12-SHC. Analiza wpływu szybkości chłodzenia na przemiany fazowe po austenitzacji wykazuje, że typową strukturą po chłodzeniu z temperatury austenitzacji ($1040^\circ\text{C} \div 1080^\circ\text{C}$) w powietrzu (N) jest martenzyt, niekiedy z niewielką ilością ferrytu. Odpuszczanie przeprowadza się w zakresie $760 \div 800^\circ\text{C}$ w czasie zależnym od grubości elementu, lecz nie krótszym niż 60 minut. Na wykresie CTP_c zaznaczono wartości twardości HV10 odpowiadające określonym szybkościom chłodzenia i składzie fazowym struktury. Po dwuzabiegowej obróbce cieplnej (NT) strukturą stali jest odpuszczony martenzyt o dużej gęstości dyslokacji wewnątrz podziaren z licznymi wydzieleniami węglików M_{23}C_6

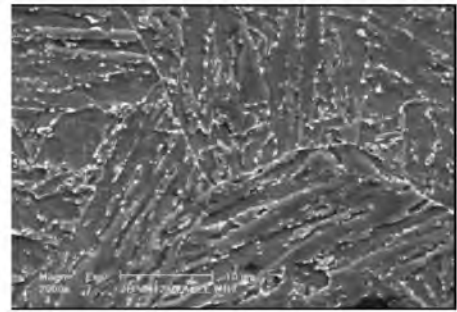
(gdzie M = Cr, Fe, Mo) i węglikoazotków. Węglikki rozmieszczone są przede wszystkim na granicach ziaren byłego austenitu, na granicach podziaren/listew martenzytu oraz na granicach międzyfazowych martenzyt-ferryt δ . Ponadto, na dyslokacjach wewnątrz podziaren oraz na ich granicach zarodkują dyspersyjne wydzielenia węglikoazotków typu M(C,N), zawierające głównie V i Nb. W mikrostrukturze na ogół występuje niewielka ilość do około 2% ferrytu. Twardość materiału rur o takiej strukturze w stanie dostawy powinna wynosić od 185 do 265 HV10.



Rys. 5.4. Wykres CTP_e stali VM12SHC dla wymaganego składu chemicznego oraz temperatury austenizacji 1060°C i czasu wytrzymania 30 min; wielkość ziarna 8-9 wg ASTM

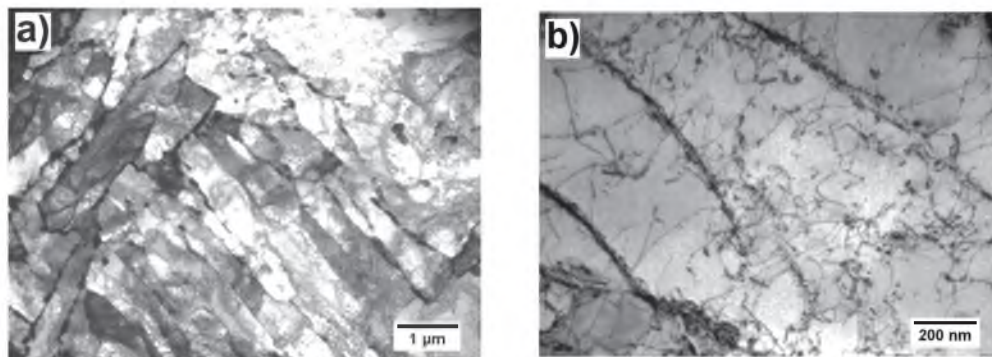


a)



b)

Rys. 5.5. Mikrostruktura martenzytu odpuszczonego materiału kolektora w stanie dostawy wykonanego ze stali X12CrCoWMoVNb12-2-2 (VM12SHC): a) przykład z udziałem pasm ferrytu δ , LM, b) SEM)

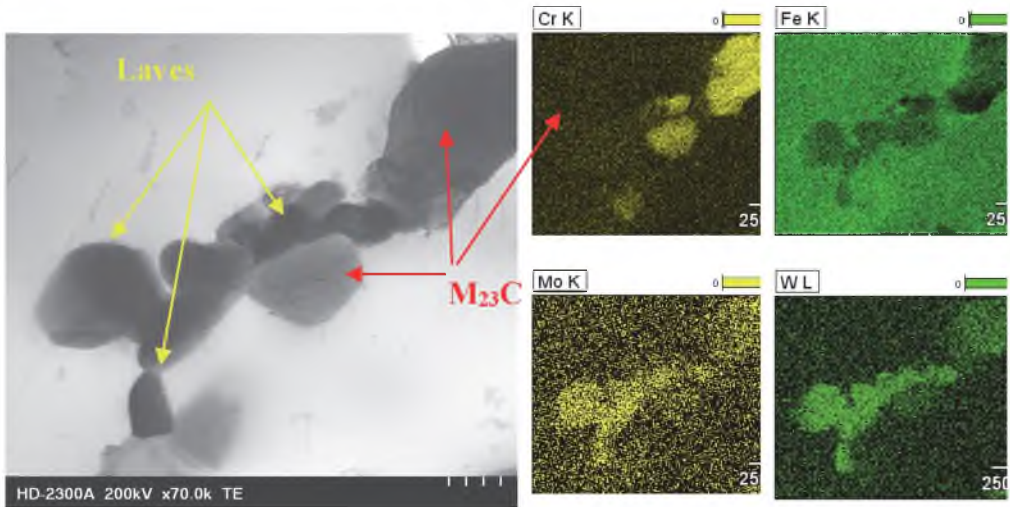


Rys. 5.6. Substruktura martenzytu odpuszczonego stali VM12SHC w stanic dostawy: a) wydłużone podziarna z wydzieleniami węglików $M_{23}C_6$, b) węglikoazotki typu MX wewnątrz podziarn odpuszczonego martenzytu (A. Zielińska-Lipiec)

Długotrwałe, równoczesne oddziaływanie podwyższonej temperatury i naprężenia w warunkach pelzania w istotny sposób wpływa na zmiany w mikrostrukturze [3]. Następuje spadek gęstości dyslokacji i intensyfikacja procesów wydzieleniowych. Oprócz koagulacji węglików $M_{23}C_6$, występujących głównie na granicach ziarn byłego austenitu i granicach listew martenzytu, pojawia się niekorzystna faza Lavesa $Fe_2(Mo, W)$ (rys. 5.7). Ponadto, z wydłużaniem się czasu pelzania oraz ze wzrostem temperatury powyżej $600^{\circ}C$ następuje rozpuszczanie się w ferrycie fazy MX i wydzielanie kompleksowych azotków chromu $Cr(V, Nb)N$, określanych w literaturze jako *faza Z*. Wydzielanie dużych cząstek fazy Lavesa i fazy Z zmniejsza efektywność umocnienia wydzieleniowego oraz umocnienia roztworowego przez takie pierwiastki, jak: Mo, W i Cr, co w konsekwencji obniża zakładaną długoczasową wytrzymałość na pelzanie stali (VM12SHC). Zmiany w składzie fazowym wydzieleni stali VM12-SHC pod wpływem oddziaływania podwyższonej temperatury w czasie przedstawiono w tablicy 5.8.

Skład fazowy węglików w stali (VM12SHC) po długotrwałym wyżarzaniu do 10 000 godzin w temperaturach 600°C i 650°C [4]

Stan materiału	Skład fazowy węglików	
Stan wyjściowy	faza główna $M_{23}C_6$ + MX	
Długotrwałe wyżarzanie, godziny	Temperatura badania T_b , °C	
	600	650
1 000	Faza główna $M_{23}C_6$, MX, śladowe ilości fazy Lavesa Fe_2Mo ,	Faza główna $M_{23}C_6$, Faza Lavesa $Fe_2(Mo, W)$ prawdopodobny udział Cr_2N , VN,
5 000	Faza główna $M_{23}C_6$, MX + niewielkie ilości fazy Lavesa Fe_2Mo	Faza główna $M_{23}C_6$, średni udział fazy Lavesa Fe_2Mo, W prawdopodobny udział fazy Z
10 000	Faza główna $M_{23}C_6$, Niewielkie ilości fazy Lavesa $Fe_2(Mo, W)$	Faza główna $M_{23}C_6$ średni udział fazy Lavesa $Fe_2(Mo, W)$ oraz fazy Z



Rys. 5.7. Przykład skupiska wydzieleni węglików $M_{23}C_6$ i fazy Lavesa $Fe_2(Mo, W)$ w stali martenzytycznej z grupy 12% Cr po długotrwałej eksploatacji. Obraz cienkiej folii TEM z rozkładami powierzchniowymi Cr, Fe, Mo i W

5.5. Własności fizykochemiczne stali VM12-SHC

5.5.1. Własności fizyczne

Wybrane własności fizyczne (gęstość, moduł sprężystości podłużnej Younga, przewodność cieplna właściwa, współczynnik rozszerzalności liniowej oraz opór elektryczny właściwy) stali w określonej temperaturze badania zestawiono w tabeli 5.9.

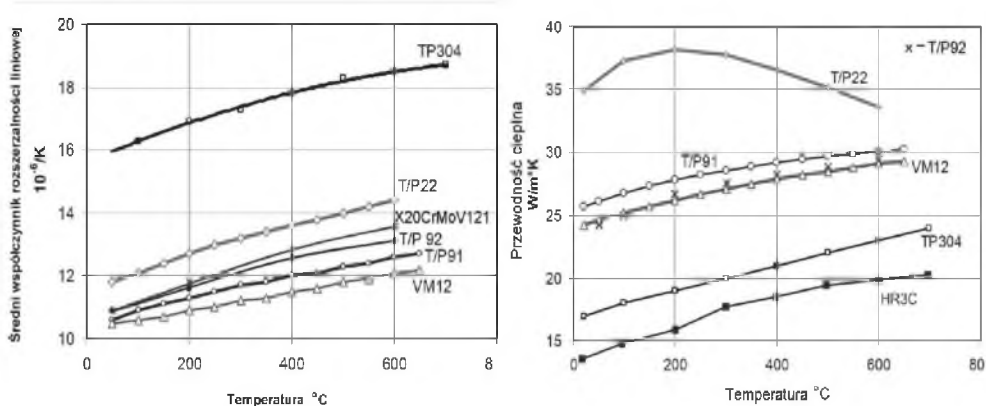
Tabela 5.9

Wartości średnie podstawowych własności fizycznych stali (VM12SHC)
w temperaturze do 650°C

Temperatura badania, °C													
20	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
Moduł sprężystości podłużnej E, GPa (kN/mm²)													
220	218	215	212	208	204	200	195	190	185	179	173	166	158
Współczynnik Poissona ν													
0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,29	0,30	0,31	0,32	0,32
Współczynnik rozszerzalności liniowej α pomiędzy temperaturą 20 a...°C, 10⁻⁶ K⁻¹													
	10,6	10,6	10,7	10,9	11,0	11,2	11,3	11,5	11,6	11,8	11,9	12,1	12,2
Współczynnik przewodzenia ciepła λ, W/(m·K)													
24,2	24,6	25,2	25,7	26,2	26,7	27,1	27,5	27,9	28,2	28,5	28,8	29,1	29,3
Opór elektryczny właściwy ρ, Ωcm													
0,615	0,641	0,682	0,723	0,762	0,800	0,837	0,874	0,910	0,946	0,983	1,020	1,056	1,091
Specyficzna prawdziwa pojemność cieplna c_p, J/(kg·K)													
450	460	472	492	510	525	542	560	579	591	605	619	629	642
Średnia pojemność cieplna (temperatura odniesienia 20°C) c_p, J/(kg·K)													
450	460	472	492	510	525	542	560	579	591	605	619	629	642
Przewodnictwo temperaturowe, 10⁻⁶ m²/s													
6,9	6,8	6,6	6,4	6,2	6,0	5,8	5,6	5,4	5,2	5,0	4,7	4,5	4,3

Porównanie zmiany podstawowych własności fizycznych w podwyższonej temperaturze stali X12CrCoWMoVNb12-2-2 (VM12SHC) z uzyskiwanymi dla innych gatunków stali wysokochromowych, wybranej żarowytrzymałej stali austenitycznej 304 H i konwencjonalnej

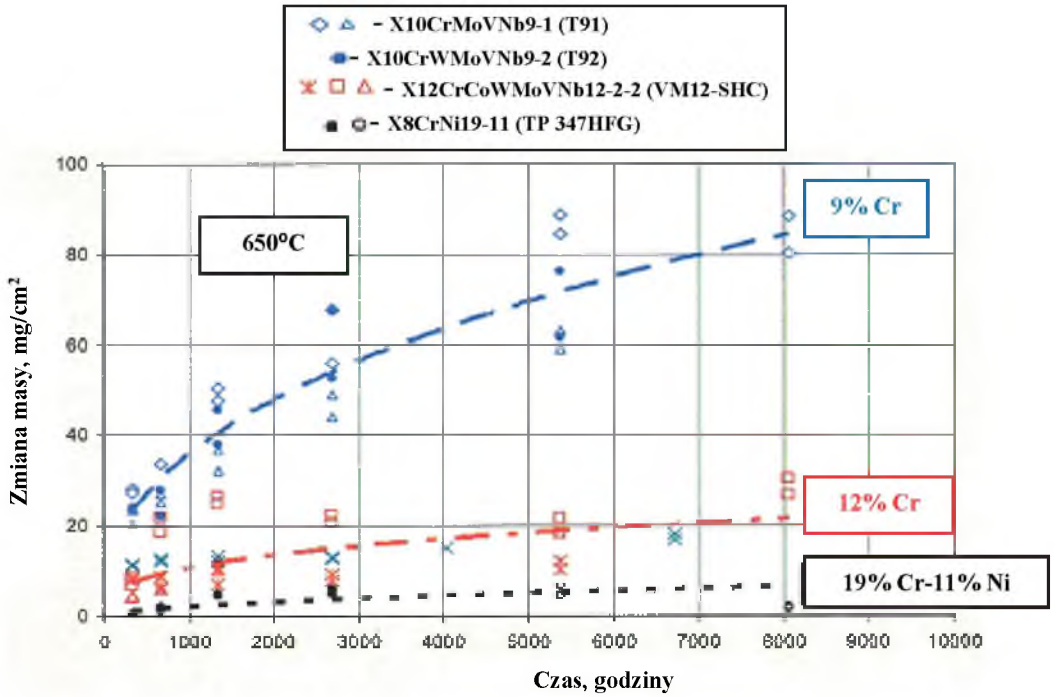
niskostopowej stali 10CrMo9-10 (T/P 22) w postaci graficznej przedstawiono na rys. 5.8. Porównanie współczynnika rozszerzalności liniowej stali X12CrCoWMoVNB12-2-2 (VM12SHC) pokazano na rys. 5.8a, a współczynnika przewodności cieplnej na rys. 5.8b.



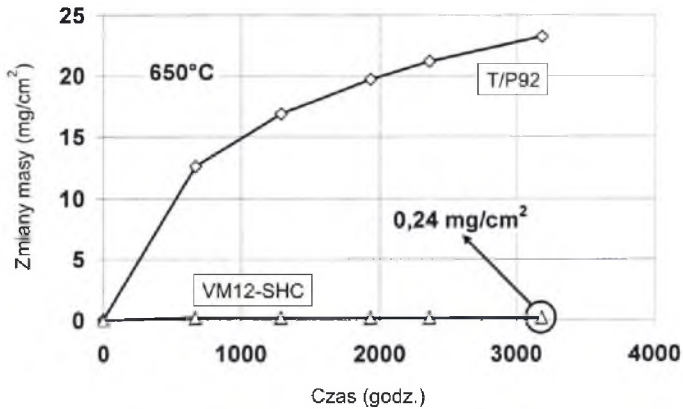
Rys. 5.8. Porównanie zmian: a) współczynnika rozszerzalności liniowej α , b) przewodności cieplnej właściwej λ stali VM12SHC z wybranymi stalami żarowytrzymałymi – martenzytycznymi, austenitycznymi i niskostopową stalą 10CrMo9-10 (T/P 22) [5]

5.5.2. Wyniki badania odporności na utlenianie stali VM12SHC

Wężownice przegrzewaczy pary, które są wykonywane ze stali VM12SHC ulegają niszczeniu korozyjnemu zarówno od strony pary wodnej, jak i spalin. Procesy niszczenia korozyjnego i kinetyka korozji przyspieszane są cykliczną zmianą parametrów pracy tych elementów powodując okresowe odpadanie warstwy tlenku (eksfoliację). O odporności na utlenianie w parze wodnej oraz w warunkach korozji wysokotemperaturowej decyduje stężenie chromu w stali, a ściślej mówiąc rodzaj tworzących się na powierzchni tlenków. Odporność ta rośnie ze wzrostem stężenia do około 25%, a morfologia tlenku zmienia się od Fe_2O_3/Fe_3O_4 przez $Fe_3O_4/(Fe,Cr)_3O_4$ i $(Fe,Cr)_3O_4/Cr_2O_3$ do czystego Cr_2O_3 . Stale martenzytyczne z grupy 12% Cr w tym stal VM12-SHC wykazują znacznie większą odporność korozyjną w porównaniu do stali martenzytycznych z grupy 9% Cr, chociaż mniejszą od stali austenitycznych zarówno w parze wodnej, jak i w warunkach korozji wysokotemperaturowej (rys. 5.9 – 5.12).

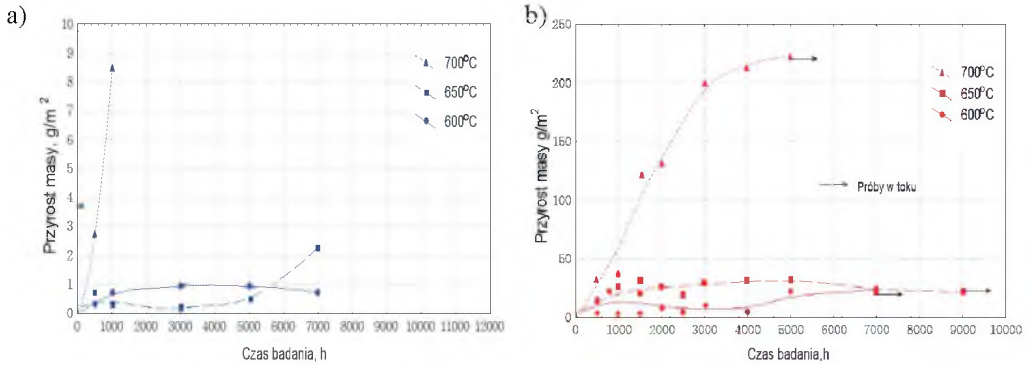


Rys. 5.9. Porównanie odporności na utlenianie w parze wodnej o temperaturze 650°C stali (VM12SHC z wysokochromową stalą X10CrWMoVNb9-2 (T92) i austenityczną stalą X8CrNi19-11 (TP347HFG) [V&M, Power Gen 2008]



Rys. 5.10. Odporność na utlenianie w parze wodnej przy temperaturze 650°C stali VM12-SHC i T92 [Alstom]

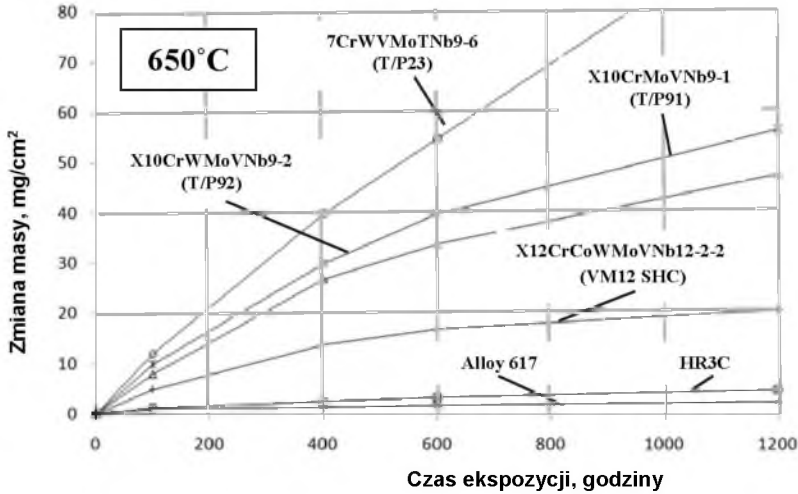
Natomiast wyniki badań utleniania w powietrzu w zakresie temperatury od 600°C do 700°C stali o zawartości 9% Cr – X10CrMoVNb9-1 oraz stali o zawartości 12% Cr – VM12-SHC w postaci zależności przyrostu masy odniesionej do powierzchni w stosunku do czasu ekspozycji w stałej temperaturze badania pokazano na rys. 5.11.



Rys. 5.11. Odporność na zgorzelinowanie w postaci zależności przyrostu masy od czasu ekspozycji do 9000 godzin w stałej temperaturze o różnych wartościach, tzn.: 600°C, 650°C i 700°C w powietrzu: a) stali VM12-SHC o zawartości 12% Cr, b) stali T 91 o zawartości 9% Cr [6]

Znacznie większą odporność na utlenianie w powietrzu wykazuje stal VM12-SHC o zawartości 12% Cr od stali X10CrMoVNb9-1 o zawartości 9% Cr, dla której przyrost masy na jednostkę powierzchni po upływie 7000 godzin, w zakresie temperatury od 600°C do 700°C nie przekracza 3 g/m², gdy tymczasem dla stali X10CrMoVNb9-1 (T91) wynosi ok. 25 g/m².

Porównawcze wyniki badań nowych stali żarowytrzymałych o osnowie ferrytycznej, w tym stali (VM12-SHC) oraz austenitycznej HR3C w warunkach działania agresywnego środowiska o składzie N₂ + 10% CO + 0,08% SO₂ w czasie do 1200 godz. przedstawiono na rys. 5.12.



Rys. 5.12. Zmiana masy próbek w wyniku utleniania w temperaturze 650°C w środowisku zawierającym $N_2 + 0,2\% HCl + 0,08\% SO_2$ stali VM12-SHC w porównaniu z innymi wysokochromowymi stalami o strukturze martenzytycznej, stalą niskostopową T/P23 oraz austenityczną HR3C i nadstopem niklu Alloy 617 [7]

5.6. Kwalifikowanie technologii spawania złączy rur ze stali VM12-SHC

W ramach analiz prowadzonych przez Instytut Metalurgii Żelaza w Gliwicach, Instytut Spawalnictwa w Gliwicach i RAFAKO S.A. wykonano kompleksowe badania, niezbędne do kwalifikowania technologii spawania w warunkach dużego wytwórcy kotłów. Badania te poprzedzały zastosowanie przedmiotowej stali w krajowych projektach kotłów o nadkrytycznych parametrach pracy. Przed przystąpieniem do badań dokonano oceny spawalności z wykorzystaniem symulatora cykli ciepłno-odkształceniowych na próbkach rur w stanie dostawy, tj. po zabiegach normalizacji i odpuszczania, wykonanych przez Instytut Spawalnictwa. Oceny spawalności dokonano bazując na programie badań, który obejmował:

- wykonanie wykresu rozpadu austenitu w warunkach spawalniczych CTPc-s,
- określenie wpływu cykli cieplnych spawania i obróbki cieplnej na udarność, twardość i strukturę symulowanej strefy wpływu ciepła (SWC),
- ocenę skłonności stali do pęknięć gorącego i wyżarzeniowego,
- wykonanie złączy spawanych rur cienko- i grubościennych,

- kompleksową ocenę jakości, z uwzględnieniem metod NDT oraz badań niszczących: wytrzymałościowych, strukturalnych i technologicznych.

5.6.1. Dobór materiałów dodatkowych do spawania

Stal VM12-SHC jest spawalna wszystkimi metodami spawania lukowego.

W procesie kwalifikowania technologii spawania tej stali zastosowano materiały spawalnicze, opracowane przez firmę Böhler-Thyssen Welding w postaci drutu do spawania metodą 141 (GTAW) oraz elektrod otulonych do spawania metodą 111 (SMAW).

Warunkiem poprawnej pracy elementów ciśnieniowych kotła w podwyższonej temperaturze jest zapewnienie wymaganej jakości i własności użytkowych złączy spawanych. Stal VM12-SHC, poza podstawowymi pierwiastkami, zawiera dodatek wolframu i kobaltu, zatem spoiwo złączy powinno mieć skład chemiczny zbliżony do składu chemicznego materiału podstawowego. Innym, znaczącym wymogiem przy doborze składu chemicznego materiałów dodatkowych było zapewnienie minimalnej pracy łamania materiału stopiwa, $KV = \min 27 \text{ J}$ w temperaturze pokojowej, przy równoczesnym zapewnieniu wymaganej wytrzymałości na pękanie złączy spawanych.

Do wykonania warstwy graniowej złączy z tej stali zastosowano, dla:

- metody 141 (GTAW) - drut $\varnothing 2.4 \text{ mm}$, Thermanit MTS 5CoT,
- metody 111 (SMAW) - elektrody otulone Thermanit MTS 5CoT.

5.6.2. Przebieg kwalifikowania technologii spawania złączy jednorodnych

Stale martenzytyczne o zawartości 12% Cr, zawierające dodatek wolframu i kobaltu, wymagają zachowania odpowiedniej ostrożności i dotrzymania technologicznej dyscypliny w zakresie parametrów spawania, doborze materiałów dodatkowych oraz parametrów obróbki cieplnej po spawaniu. Stal ta charakteryzuje się stosunkowo wysoką temperaturą początku przemiany martenzytycznej M_s , która wynosi ok. 400°C . Może ona jednak różnić się nieznacznie w zależności od indywidualnego składu chemicznego stali. Istotną właściwością złączy spawanych jest ich ciągliwość. W trakcie spawania następuje uaktywnienie procesów dyfuzyjnych w SWC oraz przemian fazowych w spoinie. Skutkiem jest obniżenie własności plastycznych, co może objawiać się kruchością materiału spoiny. Na poziom udarności spoiny/złącza wpływa zarówno sposób wykonywania poszczególnych ściegów (np. szybkość

studzenia w przedziale $t_{800/500}$), jak i parametry obróbki cieplnej złącza spawanego. Dlatego w procesie kwalifikowania stali VM12-SHC wykorzystywano dotychczasową wiedzę ze spawania stali żarowytrzymałych z grupy 9% Cr, przez m.in. stosowanie mniejszej energii liniowej luku oraz mniejszej średnicy drutu spoiwa. Pozwala to uzyskać wymagane wartości udarności materiału spoiny. Prędkość chłodzenia i temperatura chłodzenia po spawaniu powinny być tak dobrane, aby w pełni zaszła przemiana martenzytyczna, wymagająca schłodzenia poniżej temperatury końca przemiany M_f [1].

Kruchość materiału może być powodem inicjacji pęknięć, szczególnie w miejscach występowania karbów. Mikropęknięcia najczęściej ujawniają się wzdłuż stref przegrzania i mają charakter międzykrystaliczny.

Czynnikami sprzyjającymi mechanizmowi inicjacji i rozwoju pęknięć w złączu spawanym są także:

1. Mikrostruktura poszczególnych obszarów złącza (karb strukturalny) - zwłaszcza w SWC - zależna od składu chemicznego łączonych materiałów, przebiegu cyklu cieplnego dla czasu studzenia $t_{800/500}$, udziału wodoru dyfundującego w wyniku różnicy w rozpuszczalności wodoru w stanie ciekłym oraz w stanie stałym stopiwa.
2. Poziom naprężeń w złączu spawanym, zależny od stopnia utwardzenia, sztywności złącza (brak możliwości swobodnego odkształcania) oraz własności fizycznych stali - wartości współczynnika rozszerzalności liniowej oraz przewodności cieplnej.
3. Inicjacja pęknięć typu IV powstałych w czasie eksploatacji materiału złącza w podwyższonej temperaturze, w wyniku spadku plastyczności stali o określonej strukturze w obszarze SWC (rys. 5.23).

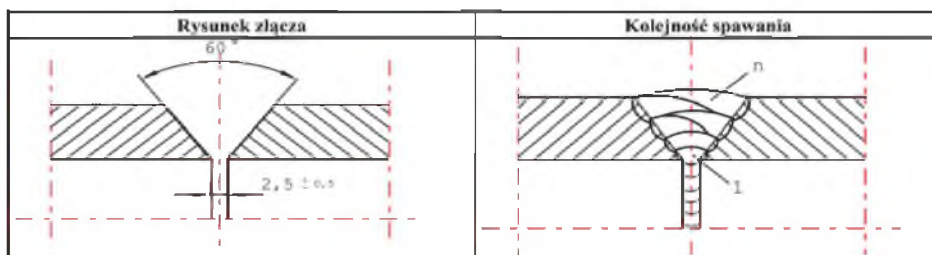
Aby obniżyć skłonność stali do powstawania mikropęknięć należy [8]:

- zminimalizować szerokość SWC przez wprowadzenie mniejszej ilości ciepła (mniejsza energia liniowa luku) podczas spawania,
- stosować niskowodorowe procesy spawania,
- zmniejszyć liczbę karbów i ostrych zmian przekrojów w obszarze złącza,
- zmniejszyć naprężenia spawalnicze przez zabieg podgrzewania do spawania i przeprowadzenie obróbki cieplnej po spawaniu.

Kwalifikowanie technologii spawania, w warunkach dużego wytwórcy kotłów, obejmowało wykonanie ze stali WM12-SHC złączy doczołowych z rur $\varnothing 140 \times 10$ mm. Przed rozpoczęciem prac spawalniczych, odpowiednio szeroka strefa złącza spawanego została podgrzewana

w zakresie temperatury występowania martenzytu, tzn. pomiędzy 200°C a 350°C, jednocześnie tak, aby temperatura międzyścięgowa w procesie spawania nie przekraczała 280°C.

Przykład przygotowania szczegółu połączenia spawanego oraz kolejność spawania złączy doczołowych rur pokazano na rys. 5.13.



Rys. 5.13. Przykład przygotowania do spawania oraz kolejność przebiegu spawania elementów złączy doczołowych rur o wymiarach Ø140x10 mm

Parametry spawania złączy doczołowych ze stali VM12-SHC dla metody 141 (GTAW) + 111 (SMAW) zestawiono w tabeli 5.10.

Tabela 5.10

Parametry wykonania złączy jednorodnych ze stali VM12-SHC

Gaz ochronny	argon I 1
Elektroda	wolframowa WTH-W +Th2%, Ø 2.4 mm
Spoiwo (drut i elektroda)	Thermanit MTS 5 Co T, (Ø 2.4 -3.2 mm)
Średnie natężenie prądu	- dla warstwy graniowej 130-150 A, (GTAW) - dla warstw wypełniających 70÷120 A, (SMAW)
Podgrzewanie do spawania	w zakresie 200°C - 250°C.
Temperatura międzyścięgowa	250-280°C
Liczba przejść, ścięgów	5-8 (zależnie od pozycji spawania)
Obróbka cieplna po spawaniu	wyżarzanie 760°C - 780°C/2 godz./pow.

5.6.3. Przebieg wyżarzania odprężającego złączy jednorodnych

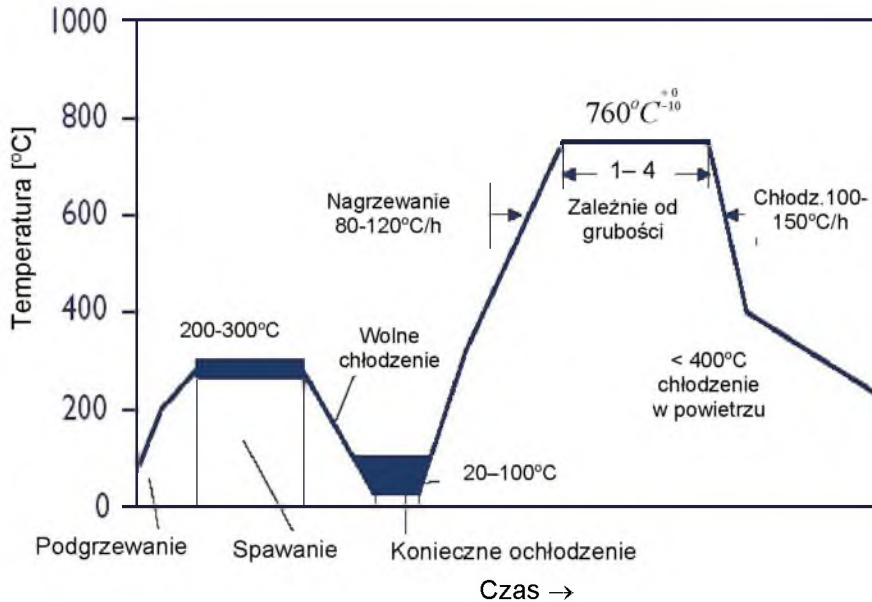
Każdorazowo po przeprowadzeniu spawania złączy ze stali VM12-SHC wymagana jest obróbka cieplna. Wyżarzanie odprężające po spawaniu należy przeprowadzić po wcześniejszym wystudzeniu złączy do temperatury poniżej 100°C (poniżej M_f).

Temperatura wyżarzania odprężającego nie może przekraczać temperatury odpuszczania. Wyżarzanie odprężające najczęściej jest przeprowadzane w zakresie temperatury 750°C - 780°C, z zalecanym studzeniem w spokojnym powietrzu. Takie wyżarzanie zapewnia strukturę odpuszczonego martenzytu, z niewielką ilością ferrytu δ . W przypadku mniejszych prędkości chłodzenia można oczekiwać struktury będącej mieszaniną odpuszczonego martenzytu z bainitem i niewielką ilością ferrytu δ . Ze względu na wymagany poziom własności plastycznych oraz wytrzymałości na pełzanie złączy spawanych, ilość ferrytu δ nie powinna przekraczać 2%. W przypadku większej ilości ferrytu δ , może nastąpić obniżenie własności wytrzymałościowych, a w przypadku wykonania złączy spawanych o zbyt dużym udziale ferrytu δ , znacznego spadku udarności w poszczególnych strefach złącza. Ponadto, należy zwrócić uwagę, że dłuższy czas wyżarzania odprężającego złączy spawanych poprawia poziom udarności, może jednak skutkować obniżeniem podstawowych własności wytrzymałościowych i wytrzymałości na pełzanie.

Typowy przebieg cyklu podgrzewania do spawania oraz sposób przeprowadzenia obróbki cieplnej po spawaniu pokazano na rys. 5.14.

Dopuszczalne jest prowadzenie wyżarzania odprężającego po spawaniu całego elementu w piecu grzewczym i obróbki cieplnej „miejscowej” urządzeniami elektrycznymi oporowymi lub indukcyjnymi. Przy wyżarzaniu elementu po spawaniu należy dążyć do rejestracji temperatury wyżarzania za pomocą termopar zamocowanych bezpośrednio do obrabianego elementu. Parametry wyżarzania należy ustalać dla maksymalnej temperatury powierzchni zewnętrznej. Sposób przeprowadzania wyżarzania odprężającego po spawaniu powinien zapewniać osiągnięcie zadanej temperatury w całym przekroju złącza.

Według wytycznych VdTÜV zakres wyżarzania złączy po spawaniu może mieścić się w zakresie 760°C-800°C z czasem wytrzymania zależnym od grubości elementu (min. 120 min).



Rys. 5.14. Schematyczny cykl podgrzewania, obróbki cieplnej po spawaniu oraz studzenia przy wykonywaniu złączy ze stali VM12-SHC

5.7. Wyniki badań złączy ze stali X12CrCoWMoVNB12-2-2 (VM12-SHC) podlegające kwalifikowaniu technologii spawania

Kształt i wymiary złączy kwalifikacyjnych odpowiadały wymaganiom normy PN-EN ISO 15614-1:06.2008. Kontrola poprawności wykonania złączy była prowadzona w trakcie całego procesu ich wykonania, przez kontrolę i ocenę:

- sposobu przygotowania do spawania,
- doboru parametrów procesu spawania z oceną przebiegu procesu spawania,
- wyników badań nieniszczących,
- wyników badań niszczących przez wytwórcę oraz Rzeczoznawcę Jednostki Notyfikowanej.

Zakres wymaganych badań nieniszczących obejmował:

- oględziny zewnętrzne - 100% powierzchni złączy,
- badania radiograficzne - 100% objętości złączy,
- kontrolę obecności pęknięć powierzchniowych przez badania magnetyczno-proszkowe - 100% powierzchni złączy.

Badaniom radiograficznym - wg wymagań normy PN-EN 1435:04.2001 - poddawane były złącza doczołowe rur po obróbce cieplnej z zastosowaniem źródła promieniowania $Jr192$. Badania wykonano dla 100% objętości złączy. Uzyskane wyniki tych badań spełniały wymagania jakościowe, nie przekraczały wielkości dopuszczalnych dla poziomu „B” wg PN-EN ISO 5817:05.2014.

Kwalifikacyjne złącza doczołowe rur poddane zostały również badaniom ultradźwiękowym, wg wymagań normy PN-89/M-70055/01 i 02, przed i po obróbce cieplnej złączy. Badania wykonano dla 100% objętości złączy.

Uzyskane wyniki badań ultradźwiękowych spełniały wymagania normy PN-EN ISO 5817:05.2014. Wadliwość złączy nie przekraczała wielkości dopuszczalnych dla poziomu „B” wg powyższej normy.

Złącza doczołowe podlegały także badaniom magnetyczno-proszkowym. Badania te zostały wykonane aparatem firmy DEOTROPULS, przy zastosowaniu proszku magnetyzującego Magnaflux, typ proszku WB 27, rodzaj magnetyzacji E. Natężenie pola magnesującego wynosiło $J=3,0$ kA/m. Uzyskane wyniki badań spełniały wymagania normy PN-EN ISO 15614-1:06.2008.

5.7.1. Wyniki badań własnych stali VM12-SHC oraz jednorodnych złączy spawanych w temperaturze pokojowej

Zakres badań obejmował ocenę:

- poprawności technologii wykonania złączy spawanych w warunkach dużego wytwórcy kotłów,
- struktury i własności obwodowych złączy spawanych,
- wpływu temperatury badania na własności mechaniczne i twardość materiału podstawowego rur oraz złączy spawanych,
- wpływu temperatury i czasu długotrwałego wyżarzania na strukturę, twardość i udarność,
- wpływu temperatury i warunków pełzania na procesy wydzieleniowe oraz stabilność własności.

Wyniki badań podstawowych własności wytrzymałościowych materiału podstawowego (MR) oraz jednorodnych doczołowych złączy spawanych rur $\text{Ø}140 \times 10$ mm po spawaniu i obróbce cieplnej zestawiono w tabeli 5.11.

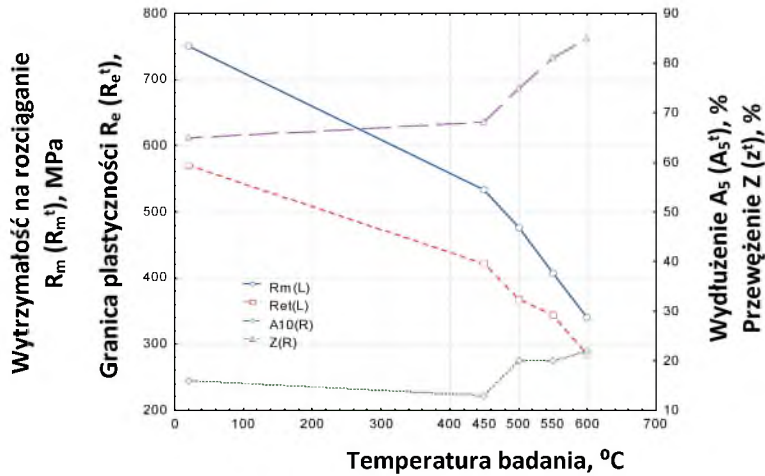
Tabela 5.11

Wybrane własności rur oraz złączy spawanych ze stali VM12-SHC
wyznaczone w temperaturze pokojowej

Badany materiał		Własności wytrzymałościowe			Praca łamania [J]	
		R _m [MPa]	R _{p 0.2} [MPa]	A [%]		
Wymagane własności		≥ 620	≥ 450	≥ 20	≥ 27	
Materiał rodzimy	MR ¹⁾	750	571	16	98, 78 108	
		712	530	15	98, 42, 78	
Złącze $\text{Ø}140 \times 10$ mm	Pozycja spawania PC	783; 751	-	-	162, 110, 96	MR
					36, 60, 68	SWC
					26, 30, 40	spoiwo
Złącze $\text{Ø}140 \times 10$ mm	Pozycja spawania PF	807; 786	-	-	40, 112, 38	MR
					34, 38, 40	SWC
					34, 40, 112	spoiwo

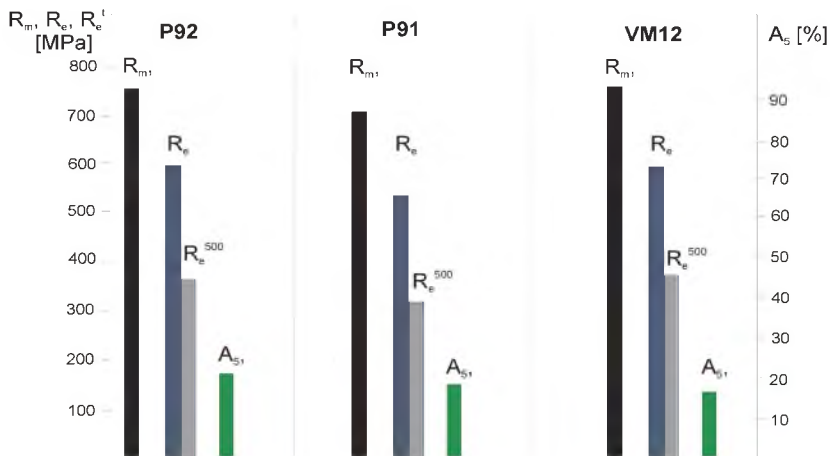
¹⁾ Tabela zawiera wyniki własności wytrzymałościowych materiału podstawowego (MR) rury, pobrane z wytopu przemysłowego.

Badania właściwości wytrzymałościowych i technologicznych złączy rur o średnicy $\text{Ø}140 \times 10$ mm wykonano po spawaniu i wyżarzaniu odprężającym w temperaturze 780°C, 120 min. Wyniki badań statycznych prób rozciągania w temperaturach pokojowej i podwyższonej przedstawiono na rys. 5.15.



Rys. 5.15. Wpływ temperatury na wytrzymałości na rozciąganie (R_m , R_m^1), granicę plastyczności (R_e , R_e^1) oraz plastyczność (Z , A_5 , A_5^1) rur ze stali VM12-SHC

Uzyskane wyniki badań stali VM12-SHC są porównywalne z właściwościami stali X10CrMoVNb9-1 (P91) oraz X10CrWMoVNb9-2 (P92) w temperaturze pokojowej (rys. 5.16).

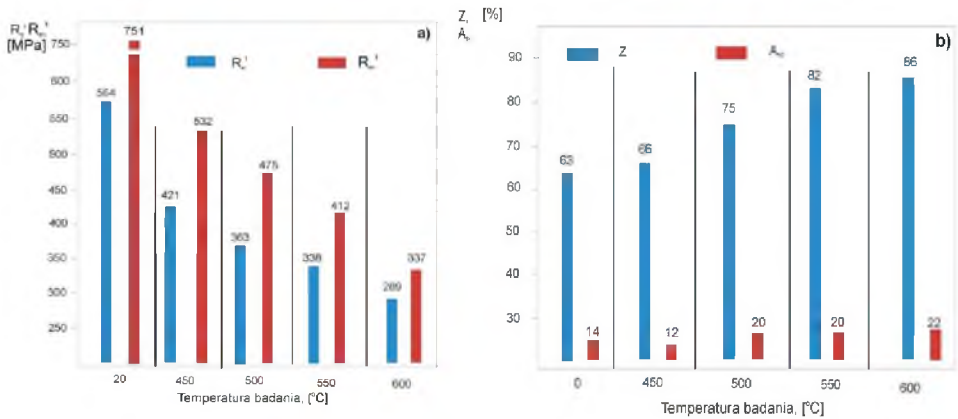


Rys. 5.16. Porównanie wyników badań rur ze stali VM12-SHC ze stalą X10CrMoVNb9-1 (P91) oraz X10CrWMoVNb9-2 (P92)

Własności mechaniczne kolektora ze stali VM12-SHC w temperaturze podwyższonej

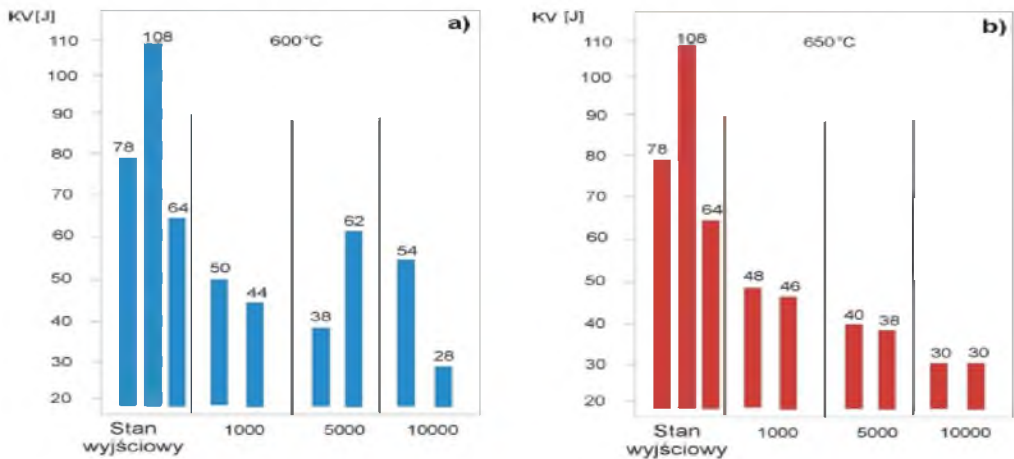
Przedmiotem badań były również grubościennne złącza kwalifikacyjne ze stali VM12-SHC kolektora o wymiarach $\phi 355,6 \times 35$ mm. Wyniki badań własności mechanicznych w temperaturze pokojowej i podwyższonej przedstawiono na rys. 5.17-5.19, natomiast

charakterystykę strukturalną z rozkładami twardości zawiera rys. 5.22. Badane jednorodne złącza spawane spełniały wymagania jakości poziomu „B” wg PN-EN 5817:2007 [6.13].



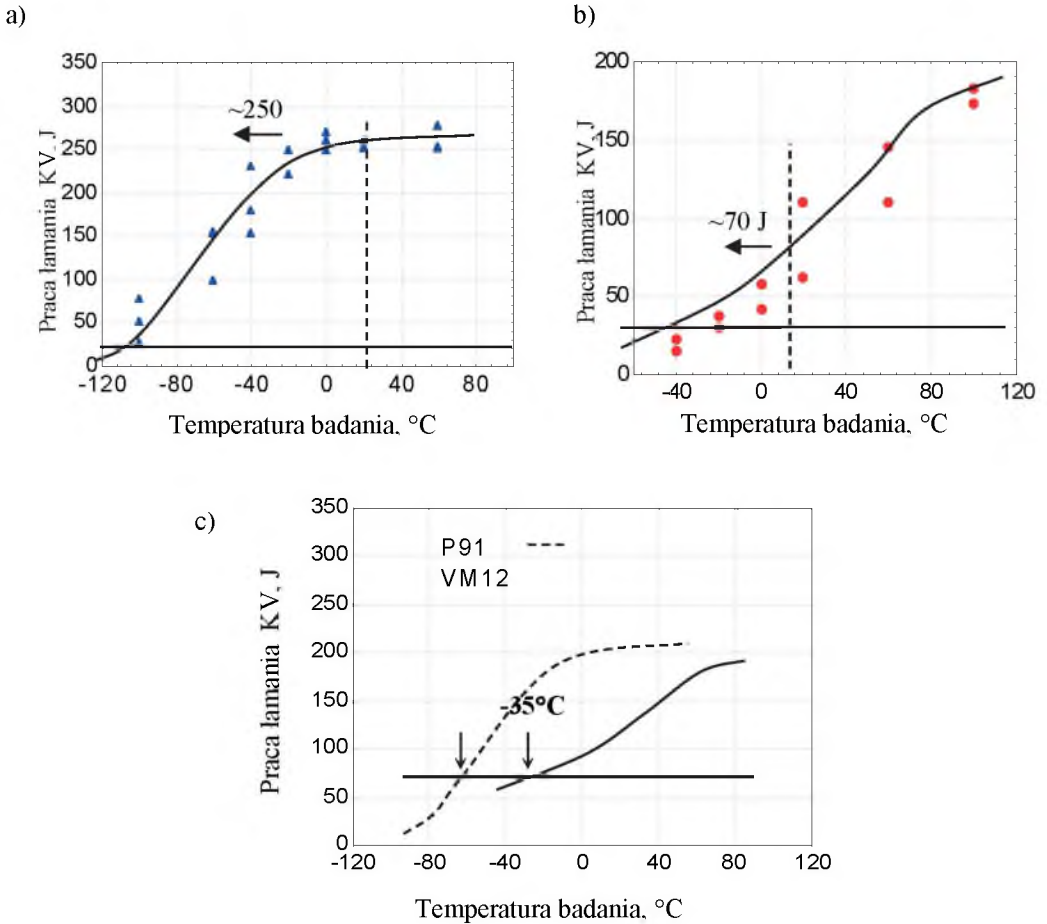
Rys. 5.17. Wpływ temperatury badania na: a) własności wytrzymałościowe R_m i $R_{0,2}$ materiału kolektora ze stali VM12-SHC, b) własności plastyczne A_5 i Z [6]

Długotrwałe oddziaływanie podwyższonej temperatury powoduje zmiany zarówno mikrostruktury, jak i własności wytrzymałościowych oraz plastycznych. Wpływ długotrwałego wyżarzania w temperaturach 600°C i 650°C na pracę łamania w temperaturze pokojowej w czasie do 10 000 godzin pokazano na rys. 5.18.



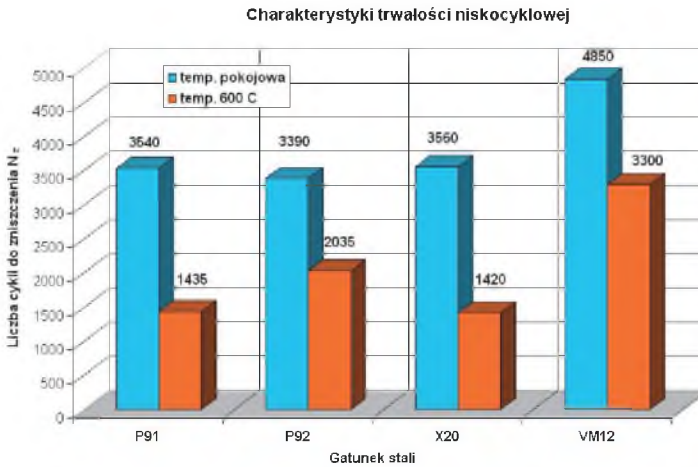
Rys. 5.18. Wpływ temperatury i czasu w zakresie do 10 000 godz. na pracę łamania w temperaturze pokojowej oraz: a) $T_b = 600^\circ\text{C}$, b) $T_b = 650^\circ\text{C}$ materiału kolektora $\phi 355,6 \times 35$ mm [6]

Natomiast wyniki badań pracy łamania w zależności od temperatury badania materiału rodzimego i spoiny doczołowego złącza spawanego ze stali VM12-SHC oraz porównanie wyznaczonej temperatury przejścia w stan kruchy elementów grubościennych ze stali VM12-SHC oraz stali X10CrMoVNb9-1 (P91) pokazano na rys. 5.19.



Rys. 5.19. Wyniki badań udarności w zależności od temperatury badania dla: a) materiału rodzimego VM12-SHC, b) materiału spoiny, c) porównanie temperatury przejścia w stan kruchy stali VM12-SHC i P 91

Wybrane wyniki badań niskocyklowego zmęczenia martenzytycznych stali żarowytrzymałych przedstawiono na rys. 5.20 [9].



Rys. 5.20. Porównanie charakterystyki trwałości zmęczeniowej stali X12CrCoWMoVNb12-2-2 przy zakresie odkształcenia plastycznego $\Delta\varepsilon = 0,6\%$ z innymi wysokochromowymi stalami martenzytycznymi

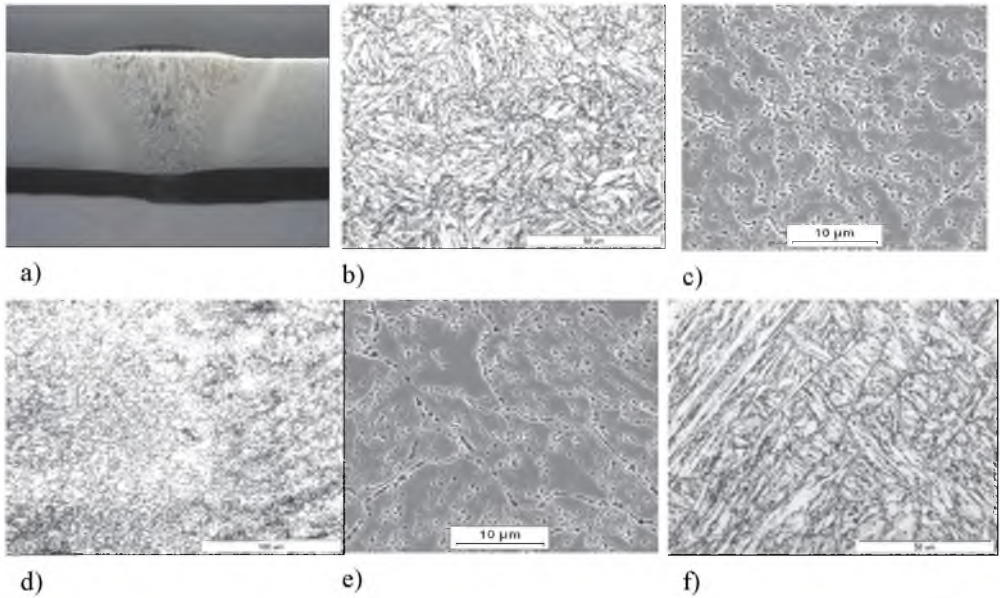
Stal VM12-SHC wykazuje największą trwałość zmęczeniową spośród stali martenzytycznych, wyznaczoną zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w 600°C (rys. 5.20).

Dla oceny poprawności kwalifikowania technologii spawania przeprowadzono technologiczne próby zginania złączy, dla których kąt gięcia dla strefy rozciągania lica oraz rozciągania grani spoiny wynosił $>130^\circ$. Zginanie bez wystąpienia pęknięć i naderwań po stronie rozciąganej potwierdzało pozytywny wynik kwalifikowania technologii spawania złączy.

5.8. Ocena struktury oraz twardości złączy jednorodnych

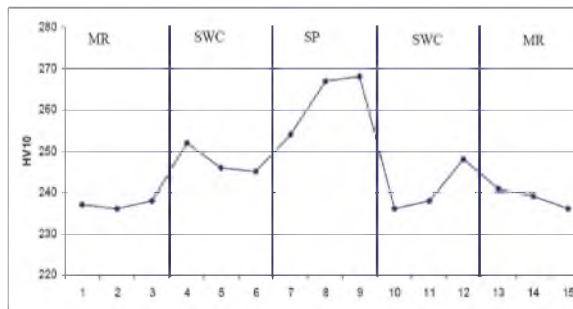
Struktura materiału rodzimego złączy spawanych ze stali VM12-SHC to mieszanina odpuszczonego martenzytu i dolnego bainitu o twardości od 220 do 260 HV10. Struktura SWC, a także spoiny jest mieszaniną odpuszczonego martenzytu i bainitu z niewielką ilością wydzieleni ferrytu o twardości od 210 do 250 HV10. Ocena struktury poszczególnych obszarów złącza koreluje z uzyskanymi wynikami pomiaru twardości. Dla obniżenia poziomu twardości martenzytu złączy z zakresu 400 - 450 HV10 bezpośrednio po spawaniu do zakresu 200 - 250 HV10 niezbędne było przeprowadzenie wyżarzania odpężającego w temperaturze ok. 780°C w czasie 120 min.

Przykładowy obraz makro- i mikrostruktury martenzytu odpuszczonego materiału podstawowego, SWC oraz spoiny złączy rur o wymiarach $\varnothing 140 \times 10$ mm, po spawaniu i obróbce cieplnej w temperaturze $780^{\circ}\text{C}/120$ min przedstawiono na rys. 5.21.



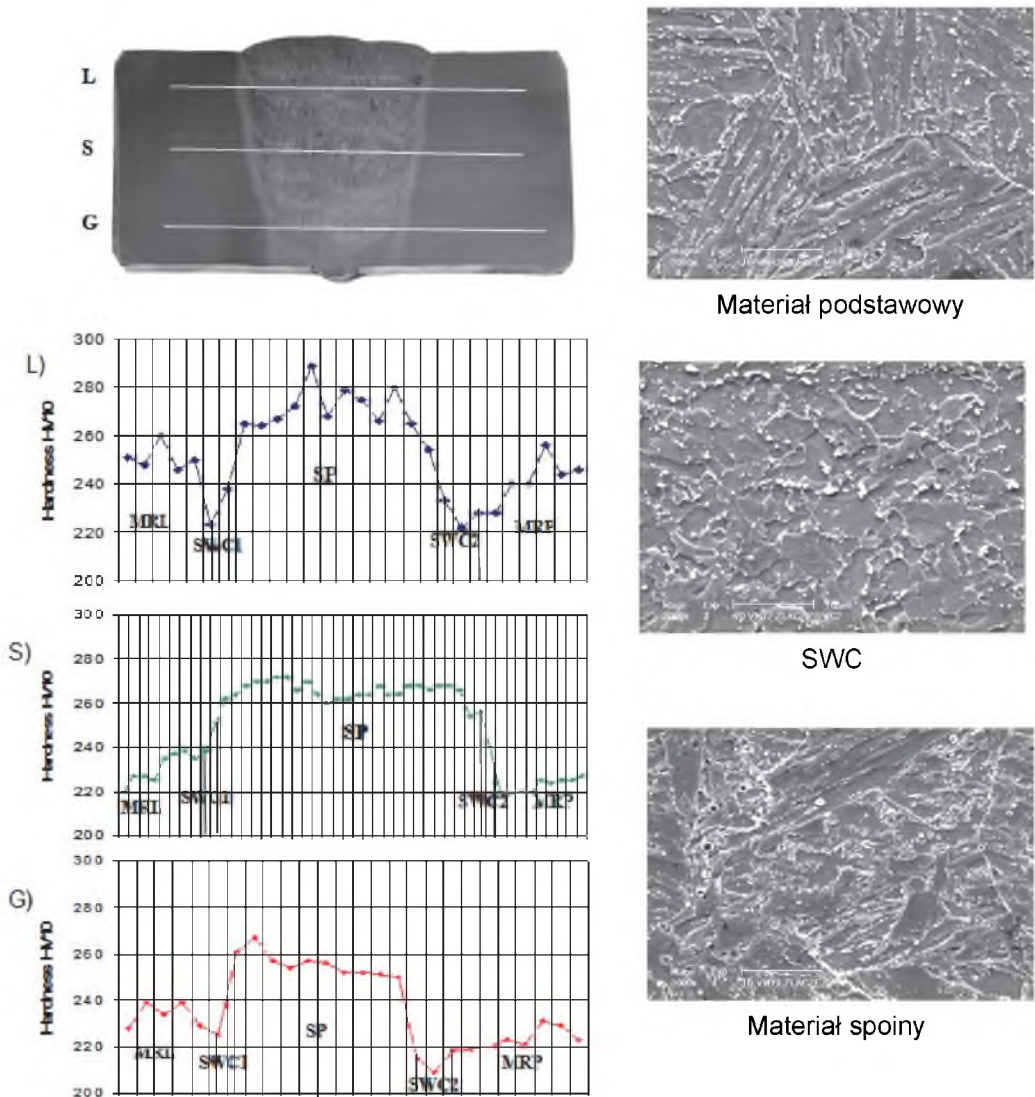
Rys. 5.21. Makro- i mikrostruktura jednorodnego złącza ze stali VM12-SHC: a) makrostruktura, b, c) struktura MR - LM i SEM, d, e) droбноziarnista struktura w SWC, f) struktura spoiny, LM

Makroskopowo złącze wykazuje wyraźnie zarysowaną, szeroką SWC o współczynniku kształtu (b/h) około 1,0. Wad budowy nie stwierdzono. Materiał rodzimy i SWC charakteryzują się jednorodną, rozdrobioną strukturą martenzytu odpuszczonego, natomiast spoina dendrytycznym układem martenzytu odpuszczonego. Rozkład twardości w badanym złączu ilustruje rys. 5.22.



Rys. 5.22. Rozkład twardości w jednorodnym złączu $\varphi 140 \times 10$ mm

Wyniki badań mikrostruktury oraz twardości jednorodnego doczołowego złącza spawanego kolektora ze stali VM12-SHCo wymiarach $\text{Ø}355.6 \times 35$, a w tym materiału podstawowego, SWC oraz materiału spoiny pokazano na rys. 5.23.

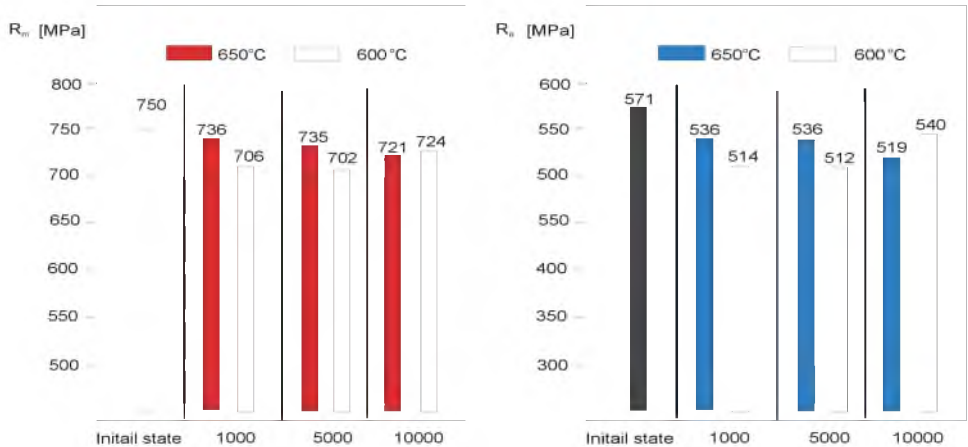


Rys. 5.23. Wyniki pomiarów twardości oraz mikrostruktura doczołowego złącza spawanego kolektora ze stali VM12-SHCo

Złącze wykazuje poprawne struktury makro- i mikroskopową oraz zadowalający rozkład twardości z maksymalną twardością w licu spoiny 290 HV10.

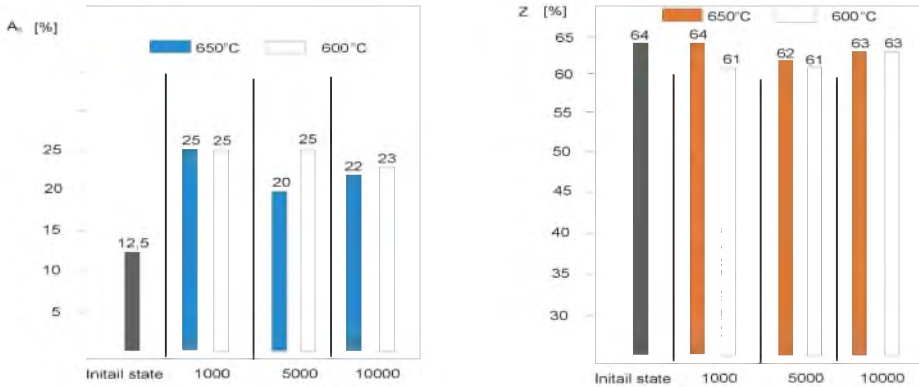
5.8.1. Wyniki badań jednorodnych doczołowych złączy spawanych w podwyższonej temperaturze

Dla sprawdzenia potencjalnej stabilności własności mechanicznych złączy ze stali VM12-SHC w trakcie eksploatacji złącza poddano procesowi symulowanego „starzenia”. Wartości wytrzymałości doraźnej R_m oraz granicy plastyczności R_e uzyskane na próbkach wyciętych ze złączy doczołowych rur o wymiarach $\text{Ø}355.6 \times 35$ mm w stanie dostawy oraz poddanych długotrwałemu wyżarzaniu w temperaturach 600°C i 650°C odpowiednio w czasie wytrzymania 1 000, 5 000 i 10 000 godz. zestawiono na rys. 5.24 [4,6].



Rys. 5.24. Wpływ czasu wyżarzania do 10 000 godz. w temperaturach 600°C i 650°C na wytrzymałość R_m i granicę plastyczności R_e materiału jednorodnego złącza ze stali VM12-SHC, w odniesieniu do stanu dostawy materiału rodzimego

Natomiast na rys. 5.25 przedstawiono własności plastyczne (A_5 i Z) materiału jednorodnego doczołowego złącza spawanego po długotrwałym wyżarzaniu w temperaturach 600°C i 650°C , dla czasu wytrzymania 1 000, 5 000 i 10 000 godzin, ze stanem wyjściowym materiału tego złącza.

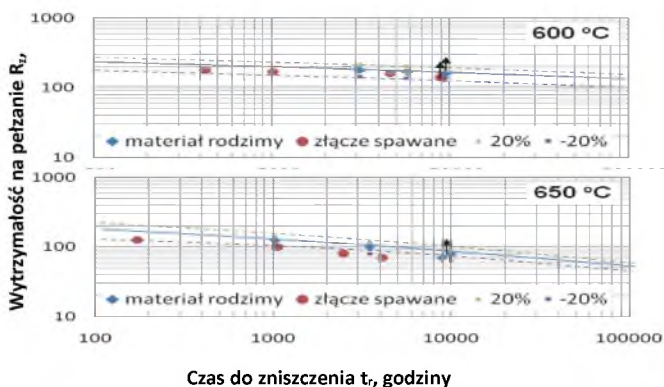


Rys. 5.25. Wyniki badań wpływu długotrwałego wyżarzania jednorodnego doczołowego złącza spawane-go stali VM12-SHC w temperaturach 600°C i 650°C dla czasu wytrzymania 1 000, 5 000 i 10 000 godzin na własności plastyczne w odniesieniu do tych własności materiału złącza w stanie dostawy

5.8.2. Wyniki prób pełzania złączy kwalifikacyjnych ze stali VM12-SHC

Próby pełzania prowadzono w temperaturach 600°C i 650°C miały na celu sprawdzenie i porównanie wytrzymałości na pełzanie materiału rodzimego i jednorodnego złącza spawane-go stali (rys. 5.26). Próbkę do badań wycięto z jednorodnych obwodowych złączy spawanych kolektora przegrzewacza pary.

Uzyskane wyniki badań pełzania wykazały, że wytrzymałość na pełzanie materiału rodzimego odpowiada wymaganej wartości średniej wytrzymałości R_z , natomiast wytrzymałość na pełzanie złącza spawane-go mieści się w dolnym dopuszczalnym paśmie rozrzutu wyników uzyskanych dla materiału rodzimego [10].



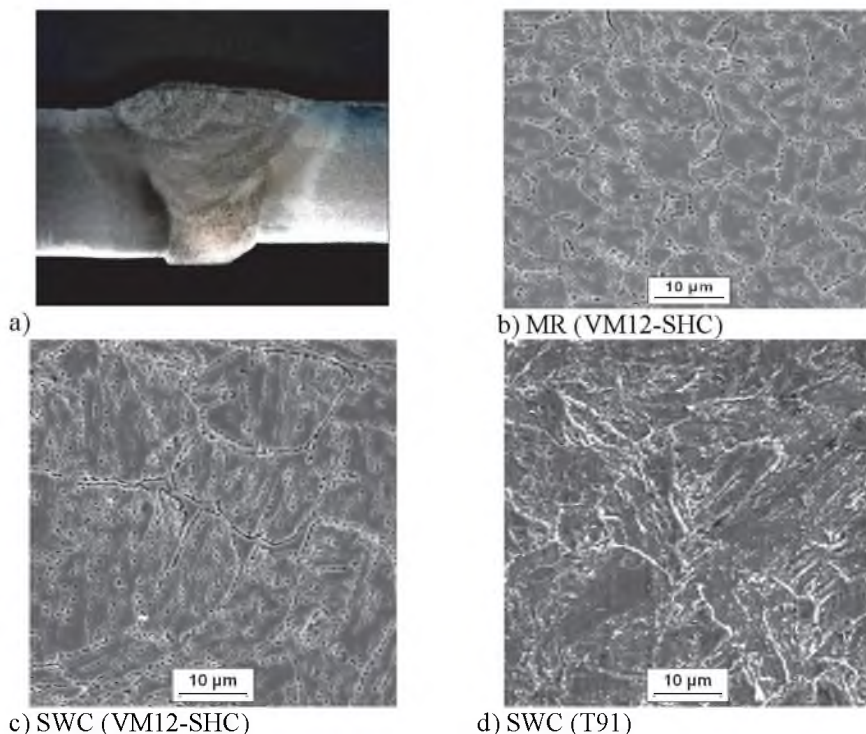
Rys. 5.26. Wyniki prób pełzania materiału rodzimego i jednorodnego doczołowego złącza spawane-go ze stali VM12-SHC [11]

5.8.3. Wyniki badań oraz zalecenia do spawania niejednorodnych złączy ze stali o zawartości 12% Cr ze stalami o zawartości (1-9)% Cr

W praktyce inżynierskiej często zachodzi konieczność wykonania różnoimiennych złączy spawanych stali o zawartości 12% Cr ze stalami o mniejszej zawartości chromu. Połączenia niejednorodne można wykonać zarówno spoiwem równoważnym do stali o zawartości 12% Cr, jak i spoiwem dobranym do niższych stopowo łączonych stali. W obu przypadkach nie można jednak uniknąć tzw. dyfuzji ujemnej (zubożona w węgiel strefa w materiale niskostopowym i wzbogacona w węgiel strefa złącza o wyższej zawartości chromu, która skutkuje dużą koncentracją węglików i podwyższoną twardością).

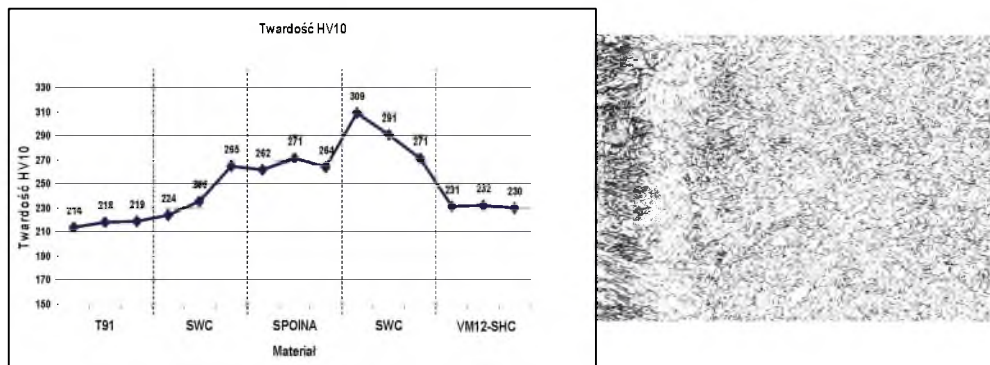
Dla ograniczenia lub redukcji wielkości dyfuzji węgla, w różnoimiennych złączach spawanych stali niskostopowych ze stalami wysokostopowymi, zaleca się stosowanie spoiw zawierających V, Nb oraz Ti.

Przykładem różnoimiennego złącza cienkościennego VM12-SHC – T91 są złącza o wymiarach $\varnothing 44,5 \times 8,8$ mm oraz $\varnothing 38 \times 5$ mm wykonane metodą 141aut. z zastosowaniem spoiwa G CrMo91, Thermanit MTS3-Si o średnicy drutu $\varnothing 0,8$ mm. Parametry prądowe: natężenie 137-101 A, napięcie 8,2-9 V, temperatura podgrzewania 200°C a międzyściegowa 250°C. Wyżarzanie po spawaniu w zakresie temperatury 750°C-770°C. Przykłady makro i mikrostruktury złącza zawiera rys. 5.27.



Rys. 5.27. Makro- i mikrostruktura różnoimennego złącza ze stali VM12 SHC – T91, SEM: a) makrostruktura złącza, b) struktura MR stali VM12-SHC, c) struktura w SWC stali VM12-SHC, SEM, d) struktura w obszarze SWC po stronie T91 – LM

Złącze wykazuje budowę wielowarstwową z szeroką SWC o współczynniku kształtu (b/h) około 0,8. Nie ujawniono wad budowy złącza, którego strukturę stanowi jednorodny rozdrobniony martenzyt odpuszczony z węglkami wydzielonymi głównie na granicach podziarn (bloków) byłego martenzytu (rys. 5.27b, c). W strukturze SWC po stronie stali T91 obserwuje się również liczne, drobne wydzielenia wewnątrz podziarn (rys. 5.27d). Lokalnie w obszarze linii wtopienia po stronie stali VM12SHC stwierdzono istnienie wąskiej strefy zubożenia i wzbogacenia w węgiel (rys. 5.27b) wskutek procesów dyfuzyjnych co, z uwagi na podwyższenie koncentracji węglików, skutkuje wzrostem twardości w SWC do około 309 HV10 (rys. 5.27a)



Rys. 5.28. Rozkład twardości w złączu różnoimiennym VM12 SHC-T91 oraz struktura w obszarze linii wtopienia po stronie stali VM12-SHC, pow.200x,LM

Wykonane złącza różnoimiennie poddane zostały kompleksowym badaniom materiałowym- niszczącym i nieniszczącym. Wyznaczona wytrzymałość na rozciąganie złączy mieściła się, zależnie od uwarunkowań technologicznych i grubości w granicach (630- 740) MPa przy wymaganiach (620-850) MPa. Próby zginania do kąta 180° dały wynik pozytywny. Złącze spełniały wymagania jakości poziomu „B” wg PN-EN ISO 5817:2007.

5.8.4. Analiza przyczyn powstawania pęknięć w połączeniach ze stali martenzytycznych o zawartości 12% Cr

Proces spawania stali o zawartości 12% Cr powinien być prowadzony w taki sposób, by przez dobór materiałów dodatkowych do spawania, temperatury podgrzewania do spawania oraz parametrów spawania eliminowane były przyczyny powstawania pęknięć: typów I i II – formowane w spoinie, pęknięć typu III – formowane w SWC, w strefie rozrostu ziarna – oraz pęknięć typu IV – formowane w strefie „miękkiej” SWC – drobnoziarnistej złącza, inicjowane w okresie eksploatacji elementów spawanych (rys. 5.29).

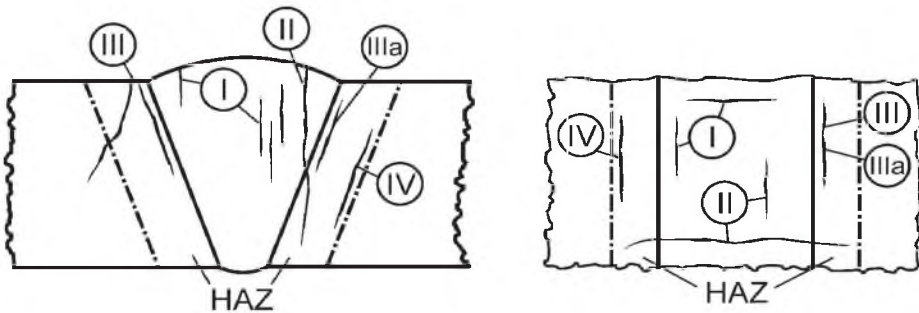
Stale martenzytyczne spawane są w przedziale temperatury początku i końca przemiany martenzytycznej. Przemiana M_s dla stali VM12-SHC rozpoczyna się w temperaturze ok. 400°C i kończy poniżej temperatury M_f , tj. ok. 80°C – 100°C.

Pomimo zastosowanego podgrzewania do spawania w zakresie pomiędzy 200°C a 350°C i utrzymania podczas spawania zalecanej temperatury międzyścigowej niższej od 280°C – twardość spoiwa bezpośrednio po spawaniu wynosi ok. 400 HV10. Zatem, podczas studzenia złącza do temperatury otoczenia, przy obecności struktury martenzytycznej i występujących naprężeń istnieje duże ryzyko powstawania pęknięć zwłocznych, wodorowych oraz w wyniku

korozji naprężeniowej. Z tych względów wytwórcy i użytkownicy kotłów w trakcie kontroli wykonania operacji spawalniczych powinni zwrócić szczególną uwagę na tę problematykę, aby zapewnić wymagane własności plastyczne złącza. Plastyczność i ciągliwość złącza spawanego może być poprawiona przez modyfikację parametrów spawania oraz warunków obróbki cieplnej.

Jest bardzo ważne, by złącza po spawaniu – a przed obróbką cieplną – były wystudzone do temperatury poniżej linii przemian M_f , dla zapewnienia pełnej przemiany martenzytycznej w złączu spawanym, a wyżarzanie odprężające po spawaniu powinno być przeprowadzone w temperaturze niższej od temperatury odpuszczania zastosowanej u dostawy rur.

Przykładowe typy pęknięć obserwowane we wszystkich stalach martenzytycznych pokazano na rys. 5.29.



Rys. 5.29. Schemat powstawania pęknięć w złączach ze stali martenzytycznych

Dla uniknięcia skutków wodoru zawartego w spoiwie, inicjującego pęknięcia wodorowe (szczególnie dla elementów grubościennych) zalecane jest przetrzymanie elementu po spawaniu w temperaturze 250⁰C-300⁰C przez okres 2-3 godzin. Zalecane jest także, aby okres pomiędzy zakończeniem procesu spawania a terminem przeprowadzenia obróbki cieplnej (wyżarzanie odprężające) nie był dłuższy niż 1 tydzień.

5.9. Wyniki kwalifikowania technologii przeróbki plastycznej rur ze stali VM12-SHC

5.9.1. Kwalifikowanie procesu przeróbki plastycznej rur na zimno

Przeróbka plastyczna rur w temperaturze pokojowej (gięcie na zimno) jest możliwa, lecz należy zwrócić uwagę na wysoką wytrzymałość rur ze stali VM12-SHC. Dla elementów

wykonywanych wg wymagań Dyrektywy WE/97/23, rury gięte na zimno muszą odpowiadać wymaganiom normy PN-EN 12952-5:2011. Norma zobowiązuje wytwórców do kwalifikowania technologii gięcia w taki sposób, by wszystkie dopuszczalne kombinacje materiałów i metody gięcia, jak również przynależne obróbki cieplne spełniały wymagania ww. normy.

Uwzględniając wymagania VdTÜV 560/2:12.2013 dla rur o średnicy zewnętrznej $\leq 76,1$ mm giętych na zimno i dla promienia $R/D \geq 1,8$ nie jest wymagana obróbka cieplna po gięciu. Natomiast dla promienia $R/D < 1,8$ należy przeprowadzić obróbkę cieplną odpuszczającą w temperaturze 740°C - 770°C z czasem wytrzymania 2 min na mm grubości (min. 60 min).

Dla rur o średnicy zewnętrznej $> 76,1$ mm i dla promienia $R/D \geq 3$ również nie jest wymagana obróbka cieplna, natomiast dla promienia $R/D < 3$ należy przeprowadzić wyżarzanie normalizujące i odpuszczanie (N+T).

Niniejsze uregulowania obowiązują również dla procesów butelkowania oraz roztlaczania, z porównywalnymi stopniami odkształcenia plastycznego. Natomiast dla wszystkich innych plastycznych kształtowań rur ze stopniem odkształcenia $> 5\%$ wymagane są ponowne wyżarzanie normalizujące i odpuszczanie (N+T).

5.9.2. Kwalifikowanie procesu przeróbki plastycznej – gięcie na gorąco

Przeróbkę plastyczną na gorąco można przeprowadzić w zakresie temperatury od 1100°C do 850°C , natomiast takie procesy jak kucie i spęczanie należy przeprowadzać w zakresie 1100°C – 950°C . Do procesu gięcia na gorąco i podobnych procesów, gdzie występuje zgniot zaleca się stosować dolny zakres temperatury nagrzewania, przy czym w czasie przeróbki plastycznej temperatura zakończenia procesu nie może się obniżyć poniżej 750°C .

Po przeróbce plastycznej na gorąco element należy ochładzać w spokojnym powietrzu, a następnie przeprowadzić wyżarzanie normalizujące i odpuszczanie, względnie ulepszenie cieplne, dla większych grubości elementu. Ponieważ stal VM12-SHC przy strukturze martenzytycznej wykazuje twardość od 400 – 450 HV, więc istnieje możliwość powstania pęknięć, co wymaga aby proces odpuszczania odbywał się możliwie bezpośrednio po normalizacji/ hartowaniu.

W stanie normalizowanym/hartowanym jak również po spawaniu należy unikać kontaktu elementu z wilgocią (w tym ze skroplinami).

Zalecenia w zakresie obróbki cieplnej stali VM12-SHC po procesie przeróbki plastycznej na gorąco.

- Hartowanie/normalizowanie, które powinno być przeprowadzane w zakresie temperatury 1040°C – 1080°C, ze studzeniem w spokojnym powietrzu, co zapewnia rozpuszczenie węglików bez efektu rozrostu ziaren.
- Odpuszczanie - w zakresie temperatury 760°C – 800°C, ze studzeniem w spokojnym powietrzu.
- Odprężanie po spawaniu - w zakresie 750°C – 800°C ze studzeniem w spokojnym powietrzu.

Uwaga



Po hartowaniu/normalizowaniu, a przed odpuszczaniem wymagana jest całkowita przemiana martenzytyczna przez wychłodzenie całej objętości elementu/rury do temperatury poniżej 100°C. Temperatura odprężania po spawaniu nie może być wyższa od temperatury odpuszczania (zalecane jest, by była niższa od temperatury odpuszczania).

5.10. Uwagi dotyczące stosowania stali VM12-SHC

Stal VM12-SHC należąca do stali martenzytycznych z grupy 12% Cr miała z założenia wypełnić lukę materiałową w zakresie wytrzymałości na pełzanie pomiędzy stalami martenzytycznymi z grupy 9% Cr a stalami austenitycznymi. Stal ta była rekomendowana i stosowana na przegrzewacze pary wtórnej pracujące z przegrzewem około 610°C i z ciśnieniem obliczeniowym ok. 7,4 MPa z racji również bardzo dobrej odporności na utlenianie w parze wodnej oraz w warunkach zagrożenia wystąpieniem korozji wysokotemperaturowej i przy zmiennych obciążeniach kotła. Krótkotrwałe próby pełzania były bardzo pozytywne, niestety wyniki długotrwałych prób pełzania w zakresie 600°C – 650°C w czasie do około 50 000 godz. i więcej dowodzą, że ekstrapolacja wytrzymałości na pełzanie była zbyt optymistyczna. Oznacza to, że stal ta nie spełnia pierwotnych założeń związanych z przydatnością do długotrwałej eksploatacji w temperaturach powyżej 600°C. Potwierdzają to również dotychczasowe doświadczenia eksploatacyjne, co skutkuje koniecznością obniżenia zakresu stosowania tej stali do temperatury poniżej 600°C [12].

Bibliografia dotycząca karty materiałowej nr 5

1. Bendick W.F., Fuchs R., Hahn B., Heuser M.: Behavior of new pipe steels and their welds in modern high efficiency power station, 5th EPRI Conf. Oct. 2007, Marco Island, Florida.
2. Wala T., Hernas A.: Dobór materiałów na przegrzewacze referencyjnego kotła nadkrytycznego. Prace IMiUE Politechniki Śl., z. 23, T.III, 2009.
3. Zielińska-Lipiec A., Kozieł T., Czyrska-Filemonowicz A.: Zmiany mikrostruktury martenzytycznych stali 12% Cr obniżające ich wytrzymałość na pełzanie. [w:] Materiały i technologie do budowy kotłów nadkrytycznych, praca zbiorowa (pod red.): A. Hernasa. Wyd. SITPH, Katowice 2009, s. 102-110.
4. Dobrzański J., Zieliński A.: Properties and structure of the new martensitic 12% Cr with tungsten and cobalt. Inżynieria Materiałowa, no. 3-4, 2007, p. 134.
5. Mimura H., Oghami M. et al.: Proc. Int. Conf. Materials for Advanced Power Engineering and other Application, Liege, Belgium 1994.
6. Dobrzański J., Zieliński A., Hernas A.: Struktura i własności nowych stali żarowytrzymałych o osnowie ferrytycznej. [w:] Materiały i technologie do budowy kotłów nadkrytycznych, praca zbiorowa (pod red.): A. Hernasa. Wyd. SITPH, Katowice 2009, s. 47-101.
7. Hernas A., Imosa M., Cizner J., Formanek B.: High-temperature chlorine-sulphur corrosion of heat resisting steels. Journal of Mater. Proc Technol., Vol.157-158, 2004
8. Tasak E., Ziewiec A.: Spawalność stali konstrukcyjnych. Kraków 2009.
9. Junak G., Hernas A.: Niskocyklowa trwałość zmęczeniowa złączy spawanych ze stali VM12. Konf. PIRE, Ustroń 2008.
10. Dobrzański J., Zieliński A., Maciosowski A.: Długotrwałe próby pełzania stali nowej generacji dla energetyki. Prace IMŻ. Nr 3, 2005, s. 44-48.
11. Dobrzański J., Zieliński A., Hernas A., Pasternak J.: Microstructure and mechanical properties of welded joints made of steel with 12% Cr with W, Co, V additions. 5th EPRI Conf. Marco Island, Florida, Oct. 2007.
12. Dobrzański J., Tunk J., Kuźnik J.: Trwałość eksploatacyjna węzownic przegrzewaczy pary ze stali VM12-SHC po 30 000 godz. pracy w odniesieniu do obliczeniowego czasu w oparciu o ekstrapolowane wartości wytrzymałości na pełzanie. Konf. Akademii UDT O/ Gliwice, Wisła, wrzesień 2015.
13. Dobrzański J., Pasternak J.: Ocena struktury i własności materiału złączy spawanych ze stali martenzytycznych 9-12% na elementy krytyczne kotła nadkrytycznego. Mater. II Konf. POWERWELDING 2011, Kroczyce, s. 75-92.

	6. KARTA MATERIAŁOWA X8CrNi19-11 (T/P 347HFG)* Material Nr: 1.4908	
---	---	--

6.1. Ogólna charakterystyka stali X8CrNi19-11

Karta Materiałowa stali X8CrNi1911 (TP 347HFG)* (tab. 6.1) została opracowana na podstawie danych zawartych w normach:

- VdTÜV 547 z 06.2013: Żaroodporna stal walcowana i kuta X8CrNi19-11.
- PN-EN 10216 – 5 z 12.2013: Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 5: Rury ze stali odpornych na korozję.

Symbol HFG oznacza (ang.) *high fine grain*, czyli odmiana stali z grupy 19/11 o rozdrobnionym ziarnie o wielkości 8-9 wg ASTM zwiększającym znacząco odporność na korozję. Gatunek podstawowy TP347 ma ziarna drobniejsze niż 7 wg DIN EN ISO 643.

Karta Materiałowa zawiera także wyniki badań przeprowadzonych w IMŻ Gliwice RAFAKO SA i Politechnice Śląskiej w Katowicach w ramach przebiegu kwalifikowania procesu spawania oraz przeróbki plastycznej rur ze stali X8CrNi19-11.

Przedmiotowa Karta Materiałowa jest przeznaczona dla konstruktorów, technologów oraz spawalników zajmujących się zastosowaniem nowych stali żarowytrzymałych w urządzeniach do pracy w podwyższonej temperaturze. Ma charakter informacyjny kierowany również do kadry inżynierskiej branży energetycznej oraz pracowników instytutów badawczych, doktorantów i studentów.

Jako obowiązujące warunki zamówienia i dostawy rur ze stali X8CrNi19-11 należy stosować wymagania zawarte m.in. w VdTÜV 547 oraz normie PN-EN 10216:2014.

Stal X8CrNi19-11 jest stalą austenityczną, chromowo-niklową, odporną na korozję, z grupy stali 18/10. Wykazuje względnie dużą wytrzymałość na pełzanie w porównaniu

* Oznaczenia stali X8CrNi19-11 (TP 347HFG) przyjęto na podstawie wydania VdTÜV 547 z czerwca 2013 r. oraz poprzednich wydań VdTÜV.

z innymi stalami wysokostopowymi, która wynosi 58 MPa w temperaturze 700°C dla czasu obliczeniowego 100 000 h, co jest wynikiem silnego umocnienia roztworowego oraz wydzieleniowego węglkami typu MC oraz $M_{23}C_6$. Wartość wytrzymałości na pełzanie stanowi dobrą rekomendację do zastosowania stali w kotłach o nadkrytycznych parametrach pracy, zważywszy na wysoką odporność stali na utlenianie w atmosferze pary wodnej. Stal jest scharakteryzowana głównie w standardzie VdTÜV 547 z czerwca 2013 r.

Tabela 6.1

Standardy i nazewnictwo stali w różnych krajach

Oznaczenie	Kraj
VdTÜV 547-X8CrNi19-11	Niemcy (WE)
ASTM A213-TP347HFG	USA
ASTM A312-TP347HFG	USA

Podstawowe zastosowanie rur ze stali X8CrNi19-11

Stal X8CrNi19-11 jest przeznaczona do pracy w podwyższonej temperaturze i korozyjnym środowisku. Jest używana w energetyce na rury bez szwu do zastosowań ciśnieniowych, w przemyśle chemicznym, w technice jądrowej, a także na pierścienie ślizgowe w lotniskowcach, kolektory wylotowe w silnikach spalinowych oraz na złącza kompensacyjne konstrukcji spawanych.

Stal jest wytapiana metodą elektrolukową (E) z dalszą obróbką metodą AOD-/VOD, walcowana pielgrzymowo na zimno i ciągniona na zimno.

Rury mogą być stosowane na zbiorniki ciśnieniowe i rurociągi wg AD-2000-Merkblatt W 2 od -10°C do +750°C. Przy zastosowaniu na urządzenia ciśnieniowe kotłów rury powinny spełniać wymagania Dyrektywy 97/23/WE, rozdział 4, załącznik I. Obowiązujące są także wymagania TRD 102 z temperaturą zastosowania rur do 750°C.

W przypadku techniki jądrowej rury są stosowane tak dalece, jak dopuszczają to uregulowania dla techniki jądrowej lub specyfikacje odnośnie obiektu zastosowania.

Stal należy przyporządkować grupie 6, tablica 1 AD 2000-Merkblatte HP 0, a także podgrupie 8.2 zgodnie z ISO/TR 15608: 04.2013.

6.2. Skład chemiczny stali X8CrNi19-11

Analiza wytopowa oraz kontrolna wyrobu

Analiza wytopowa podawana przez producenta w atescie rur ze stali X8CrNi19-11 powinna spełniać wymagania tabeli 6.2.

Tabela 6.2

Analiza wytopowa stali oraz analiza kontrolna wyrobu

		Udział masowy pierwiastków [% wag.]							
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb + Ta
Analiza wytopowa	min.	0,06	-	-	-	-	17,0	9,0	8xC
	max.	0,10	0,75	2,0	0,04	0,030	20,0	13,0	1,0
Analiza wyrobu	min.	0,05	-	-	-	-	16,8	8,9	8xC
	max.	0,11	0,80	2,04	0,045	0,035	20,2	13,1	1,05

6.3. Stan dostawy oraz wymagany zakres badań rur

Rury są dostarczane wg niżej przywołanych norm:

- VdTÜV 547 z 06.2013 – Żaroodporna stal walcowana i kuta X8CrNi19-11.
- PN-EN 10216-5 z 12.2013 – Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych.

Warunki techniczne dostawy. Część 5: Rury ze stali odpornych na korozję.

Rury są dostarczane w stanie przesyconym z walcowania pielgrzymowego na zimno i ciągnięte w zakresie średnic i grubości zawartych w tabeli. 6.3.

Tabela 6.3

Kształt wyrobu	Średnica max. [mm]	Grubość ścianki max. [mm]	Stan dostawy
Rury bez szwu	65	12,5	przesycony z temp. 1180-1250/woda, powietrze/gaz ochronny

6.3.1. Wymagany zakres badań rur w stanie dostawy

Poniżej zestawiono wymagany zakres badań rur w stanie dostawy, który powinien być potwierdzony przez dostawcę w atście rur.

Analiza wytopowa

Analiza wytopowa powinna spełniać wymagania tabeli 6.2.

Analiza wyrobu zostanie wykonana tylko po uzgodnieniu z wytwórcą przy zamówieniu rur. Pobór i przygotowanie próbek należy wykonać wg PN-ISO 14284 z sierpnia 1998 r.

Sprawdzenie wymiarów oraz jakości powierzchni

Rury są dostarczane jako wolne od wad zewnętrznych i wewnętrznych, które powinny być wykryte podczas badań wizualnych.

Sprawdzenie możliwości zamiany materiału rur

Sprawdzeniu, analizie spektralnej podlega 100% rur z dostawy.

Badanie na szczelność

Wszystkie rury należy poddać badaniu na szczelność wg wymagań PN-EN 10216-5 z grudnia 2013 r., rozdział 11.6, w połączeniu z wymaganiami AD 2000-Merkblatt W 2. Próba wodna powinna być przeprowadzona pod ciśnieniem próbnym 70 barów lub pod ciśnieniem próbnym obliczonym za pomocą wzoru (6.1) w zależności od tego, które jest niższe:

$$P = 20 \times (S \times T) / D \quad (6.1)$$

gdzie:

P – ciśnienie badania, w barach,

D – nominalna średnica zewnętrzna, w mm,

T – grubość ścianki rury, w mm,

S – naprężenie wyrażone w MPa, odpowiadające 70% podanej minimalnej granicy plastyczności.

Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, to w miejsce badania ciśnieniem wewnętrznym można przeprowadzić badania nieniszczące (np. badania prądami wirowymi, wg PN-EN 10246-2 lub wykrywanie nieszczelności helem), o ile zostanie przedłożona ekspertyza do odpowiedniej Jednostki Notyfikowanej.

Badania ultradźwiękowe

Wszystkie rury należy poddać badaniom ultradźwiękowym na całej długości rury na wady wzdłużne zgodnie z PN-EN 10246-7.

Ustalenie wielkości ziarna

Na każdy wytop, wymiar i obróbkę cieplną rur należy ustalić wielkość ziarna zgodnie z EN ISO 643 z grudnia 2012 r.

Próba pierścieniowa

Na rurach dla każdej długości wykonawczej, długościach częściowych – na każdej rurze na jednym końcu należy wykonać próbę pierścieniową zgodnie z PN-EN 10216-5 z grudnia 2013 r. w połączeniu z wymaganiami AD 2000-Merkblatt W2.

Próba na rozciąganie i próba udarności

Zakres, miejsce pobrania próbek oraz kierunek próbki określa tabela 6.4.

Tabela 6.4

Wielkość i miejsce pobrania prób, kierunek prób oraz zakres badań w partii

Profil wyrobu	Partia do badań dla próby na rozrywanie i udarności w temp. pok.	Próba rozciągania na gorąco	Miejsce pobierania próbek	Kierunek próbki	Położenie próbki
Rura	100 rur na wytop, wymiar i obróbkę cieplną ¹⁾	Wytop	Na jednym końcu	wzdłużne	DIN EN 10216-5, pkt 10.2

¹⁾ Ponadto obowiązują ustalenia PN-EN 10216-5 i AD 2000-Merkblatt.

Zakres prób

Na każdą partię rur należy przeprowadzić liczbę badań we wskazanym normą miejscu pobrania próbek, w tym:

- 2 próbki na rozciąganie w temperaturze pokojowej.
- 2 próbki udarności, każda na 3 próbkach Charpy-V w temperaturze pokojowej. Próbę udarności można pominąć przy grubości ścianki poniżej 10 mm.
- 1 próbkę na rozciąganie w podwyższonej temperaturze podanej w zamówieniu, o ile mieści się powyżej 50°C i poniżej 650°C. Jeżeli temperatura projektowa nie jest podana w zamówieniu, wówczas badanie przeprowadza się w temperaturze 600°C.

Rodzaj wymaganej obróbki cieplnej

Przed produkcją rur metodą pielgrzymową oraz przez ciągnięcie na zimno wymagane jest przeprowadzenie obróbki cieplnej, której temperatura leży przynajmniej 50°C powyżej końcowej temperatury przesycania. Przesycanie gotowych rur należy wykonać przy temperaturze od 1180°C do 1250°C (temperatura przesycania wsadu), z wystarczająco szybkim studzeniem w wodzie, powietrzu lub gazie ochronnym.

Znakowanie rur

Znakowanie rur na urządzenia ciśnieniowe powinno być zgodne z PN-EN 10216-5 z grudnia 2013 r. Każda rura powinna być trwale oznakowana przynajmniej na jednym końcu. Przy znakowaniu rur trzeba przestrzegać wymagań zawartych w AD 2000-Merkblatt W2.

Rodzaj dokumentów kontroli

Dla dostawy rur należy wystawić świadectwo odbioru 3.2 przez Jednostkę Notyfikowaną (TUV, UDT) wg PN-EN 10204 z marca 2006 r. Świadectwo odbioru należy potwierdzić przez rzeczoznawcę i odbiorcę delegowanego przez wykonawcę. Zakres potwierdzenia, poświadczenia wydanego przez delegowanego odbiorcę powinien zawierać badania wskazane w niniejszym rozdziale.

Wytwórca powinien poświadczyć:

- metodę wytapiania,
- stan obróbki cieplnej z podaniem temperatury i środka studzenia,
- wynik analizy wytopowej,
- przeprowadzenie badania odnośnie do podmienienia materiału,
- przeprowadzenie i wynik próby szczelności,
- przeprowadzenie i wynik badania nieniszczącego,
- wynik badania struktury rur z ustaleniem wielkości ziarna,
- zgodność dostawy z wymaganiami VdTÜV-Werkstoffbalattes i zamówienia.

Przedmiotowe poświadczenie jest częścią składową świadectwa odbioru 3.2 wg PN-EN 10204 z marca 2006 r.

6.4. Własności mechaniczne

6.4.1. Własności rur w stanie dostawy w temperaturze pokojowej

Wymagane własności wytrzymałościowe w temperaturze pokojowej badane wg EN-ISO 6892-1 z sierpnia 2009 r. zawiera tabela 6.5. natomiast wartości udarności badane wg EN ISO 148-1 z października 2010 r. w temperaturze pokojowej – tabela 6.6.

Tabela 6.5

Wymagane minimalne wartości na rozciąganie w temperaturze pokojowej rur wg VdTÜV 547: 06.2013

Kierunek próby	R _{p0.2} [MPa]	R _{p1.0} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]
wzdłużny	205	240	550 - 750	35

Wartości umownej granicy plastyczności R_{p0.2}, wydłużenia przy zerwaniu A oraz pracy łamania KV (tab. 6.6 i 6.7) są wartościami minimalnymi. Obowiązują one niezależnie od miejsca pobrania i położenia próbek.

Tabela 6.6

Wymagane wartości próby udarności w temperaturze pokojowej wg VdTÜV 547: 06.2013

Kierunek próby	Kształt próbki	Temperatura badania	Praca łamania KV ¹⁾ [J]
wzdłużny	Próbka V	Temperatura pokojowa	85

¹⁾ Średnia wartość z 3 próbek. Jedna wartość pojedyncza może być mniejsza niż wymagana średnia o max. 30%.

Przy ocenie ciągliwości na podstawie pracy łamania na próbkach KV po eksploatacji należy zwrócić uwagę na fakt, że przy długotrwałym zastosowaniu materiału w górnym zakresie temperatury stosowania należy się liczyć z typowym zmniejszeniem pracy łamania w temperaturze pokojowej. Należy uwzględnić ten fakt przy postojach, powtarzanych próbach ciśnieniowych itp., tak by unikać obciążeń dynamicznych.

6.4.2. Wymagane własności mechaniczne rur w temperaturze podwyższonej. Wytrzymałość na pełzanie

Wymagane własności wytrzymałościowe w podwyższonej temperaturze zawiera tabela 6.7, a wymagane wartości wytrzymałości na pełzanie stali X8CrNi19-11 przedstawiono w tabeli 6.8.

Tabela 6.7

Wymagane wartości na rozciąganie w podwyższonej temperaturze próbek ze stali X8CrNi19-11 wg wymagań VdTÜV 547: 06.2013. Kierunek próby: wzdłużny

Temperatura [°C]	Rp _{0.2} [MPa]	Rp _{L0} [MPa]	Rm [MPa]
100	182	217	475
200	163	198	430
300	152	187	420
400	143	173	420
500	136	161	400
600	131	156	380
700	122	147	310
750	117	142	270

Podane wartości wytrzymałości na rozciąganie Rm w podwyższonej temperaturze są wartościami orientacyjnymi.

Wartości czasowej wytrzymałości na pełzanie wg VdTÜV 547: 06.2013 przedstawiono w tabeli 6.8. Wartości te są wartościami średnimi z dotychczas zbadanego zakresu rozrzutu, które są sukcesywnie sprawdzane i aktualizowane.

Tabela 6.8

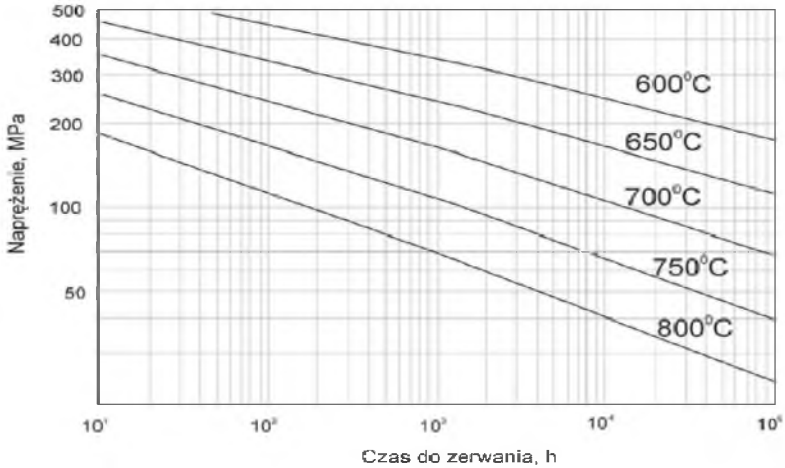
Średnie wartości wytrzymałości na pełzanie stali X8CrNi19-11

Temperatura [°C]	Czasowa wytrzymałość na pełzanie	
	Rz/10 000 [MPa]	Rz/100 000 [MPa]
600	215	159
620	182	134
640	155	109
660	130	90
680	108	72

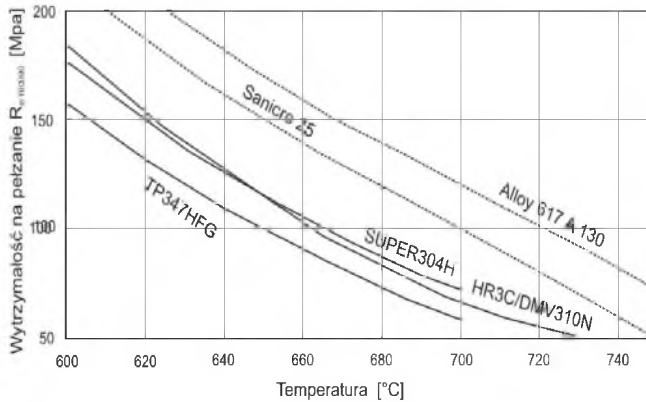
cd. tabeli 6.8

700	90	58
720	74	46
740	59	34
750	53	30

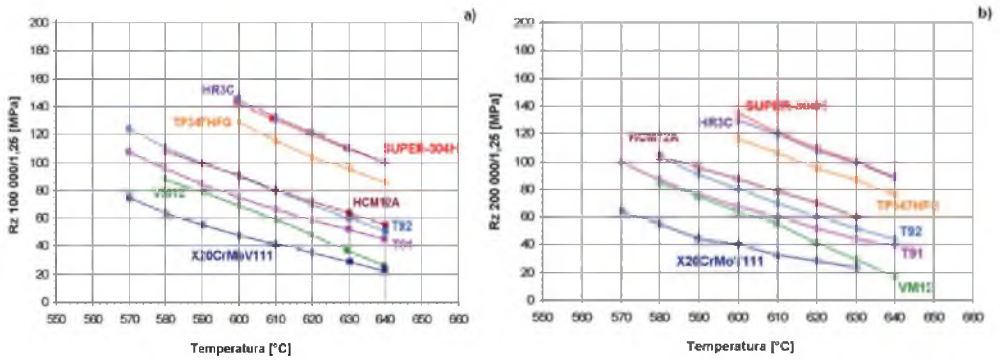
Można przyjąć, że dolna granica rozrzutu w danej temperaturze leży ok. 20% poniżej podanej średniej wartości. Dostępne charakterystyki pelzaniowe przedstawiają rys. 6.1-6.3.



Rys. 6.1. Graficzna prezentacja wytrzymałości na pelzanie stali X8CrNi19-11

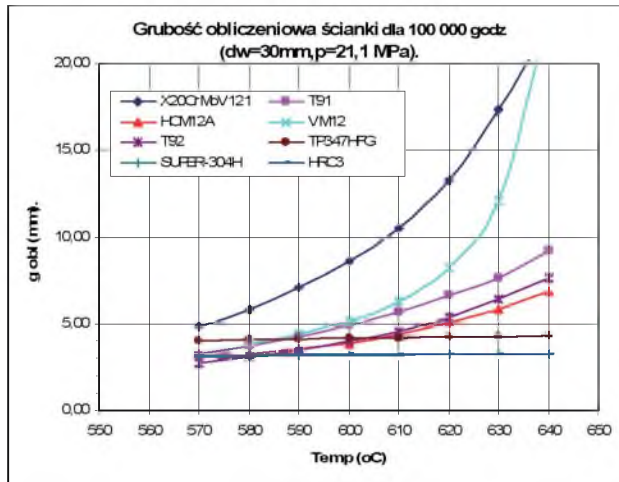


Rys. 6.2. Porównawcze zestawienie wytrzymałości na pelzanie stali X8CrNi19-11 (TP347HFG) z innymi żarowytrzymałymi stalami austenitycznymi i nadstopem niklu Alloy 617 [1]



Rys. 6.3. Napężenie dopuszczalne uwzględniające kryterium czasowej wytrzymałości na pełzanie $R_{z/t}$ dla: a) 100 000 godzin, b) 200 000 godzin [2]

Prowadzone badania optymalizacyjne związane z doбором materiałów na przegrzewacze pary na nadkrytyczne parametry pary pozwoliły na ustalenie rankingu grubości ścianki dla rekomendowanych stali martenzytycznych i austenitycznych. Wyniki analiz przeprowadzonych dla założonej średnicy wewnętrznej 30 mm rur przegrzewaczowych oraz ciśnienia obliczeniowego 30,9 MPa i temperatury obliczeniowej 635 $^{\circ}C$ zestawiono na rys. 6.4.

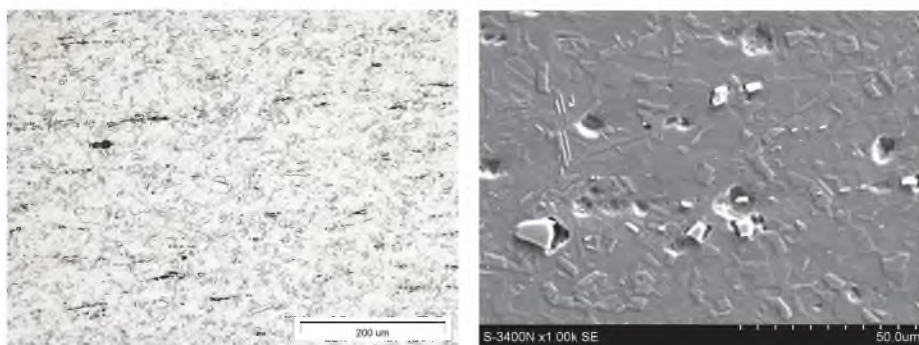


Rys. 6.4. Porównanie grubości obliczeniowej ścianki węzownicy przegrzewacza pary świeżej ze stali TP347HFG dla czasu obliczeniowego 100 000 i 200 000 godz. [2]

6.5. Struktura materiału rur ze stali X8CrNi19-11 oraz skład fazowy

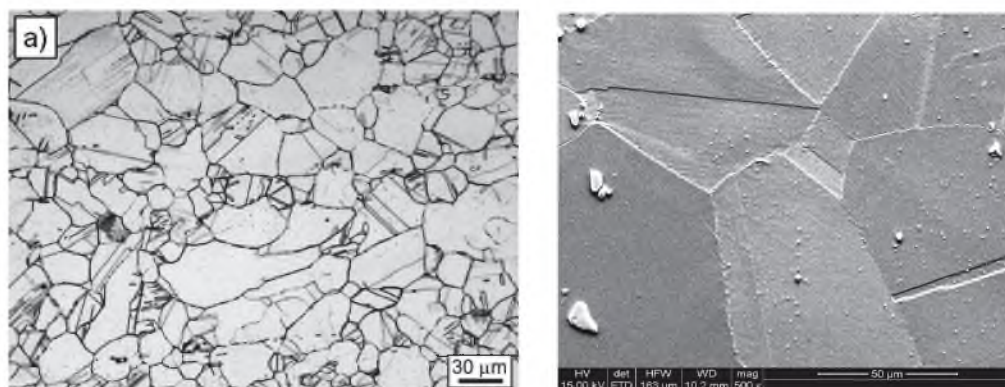
Stale austenityczne stosowane są na ogół w stanie przesyconym, a niekiedy przesyconym i starzonym. Wymagana struktura stali austenitycznej powinna zapewniać wielkość ziarna 7-9 wg EN ISO 643/ASTM E 112 (rys. 6.5, 6.6). Wielkość ziarna zgodnie z EN ISO 643 z grudnia 2012 r. powinna być określona na każdy wytop, wymiar i każdą obróbkę cieplną rur. Zależnie od składu chemicznego stali w strukturze może występować w niewielkiej ilości ferryt δ .

Struktura stali austenitycznych zapewnia uzyskiwanie średniej wielkości ziarna w szerokich granicach, w klasie o nr 4-6 oraz powyżej, tj. nr 7-9, w skali wg wzorców ASTM. Po przesycaaniu w austenicie występują liczne węgliki pierwotne NbC (rys. 6.5b).



Rys. 6.5. Przykład drobnoziarnistej (nr 8-9 wg ASTM) mikrostruktury stali TP347HFG: a) LM, b) z pierwotnymi węglkami NbC, SEM

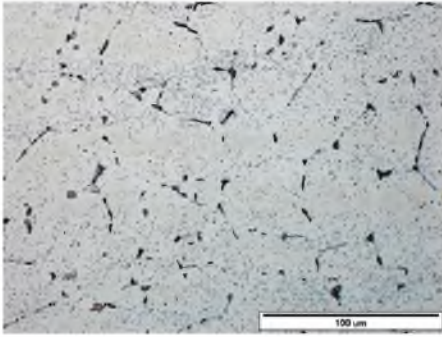
Zależnie od wielkości ziarna austenitu stal TP347HFG po przesycaaniu wykazuje $R_{0,2 \text{ min}}$ w granicach 190 – 260 MPa, R_m ; 500 – 750 MPa oraz wydłużenie A ok. 35% i przewężenie Z ok. 30%.



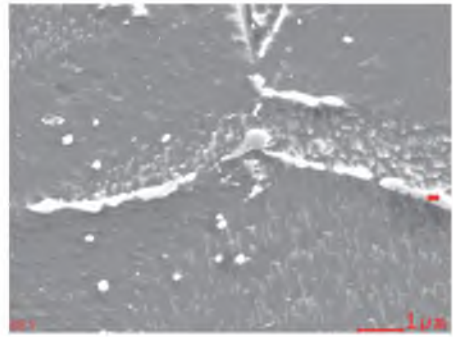
Rys. 6.6. Austenityczna struktura (o wielkości ziarna ok. 7 wg ASTM) z wydzieleniami pierwotnych i wtórnych węglików NbC w stali X8CrNi19-11 po eksploatacji, a) LM, b) SEM. Twardość materiału ok. 185 HV10 [3]

Proces starzenia podwyższa własności wytrzymałościowe, ale zarazem pogarsza odporność na utlenianie. W austenicznych klasycznych stalach, np. 18Cr-10NiTi (TP 321H) czy X8CrNi19-11, podwyższenie wytrzymałości na pełzanie uzyskuje się przez podwyższenie temperatury przesycań, czego konsekwencją jest często rozrost wielkości ziarna oraz spadek odporności stali na korozję – utlenianie. Austenityczna mikrostruktura stali X8CrNi19-11 zawiera na ogół węgliki $M_{23}C_6$ oraz węglikoazotki typu MX – pierwotne i wtórne.

Podczas długotrwałej eksploatacji w warunkach podwyższonej temperatury i naprężenia w strukturze stali Cr-Ni z dodatkiem Ti/Nb następuje początkowo intensyfikacja wydzielenia węglików $M_{23}C_6$ zarówno po granicach, jak i wewnątrz ziaren austenitu, łącznie z dyspersyjnymi węglkami MC. Zależnie od temperatury i czasu ekspozycji w strukturze tych stali udział węglików znacząco zmniejsza się wskutek ich rozpuszczania, natomiast rozwija się wydzielenie fazy sigma (σ – FeCr) zarodkującej najczęściej w sąsiedztwie cząstek węglika $M_{23}C_6$. Faza σ , rozrastając się na granicach ziaren austenitu, niekorzystnie oddziałuje na zmniejszenie ciągliwości, ułatwiając przy tym generowanie mikropęknięć pełzaniowych [10]. W warunkach starzenia izotermicznego intensywne wydzielenie fazy sigma zachodzi w temperaturze powyżej 650°C.



a)



b)

Rys. 6.7. a) Przykład mikrostruktury stali 18Cr-10NiTi (TP 321H) po ok. 100 000 godz. eksploatacji z węglnikami $M_{23}C_6$ i MC oraz fazy sigma po granicach ziaren, LM, b) duże wydzielienia fazy σ na granicach ziaren w stali TP 347 HFG oraz węglików $M_{23}C_6$ i MC wewnątrz ziaren austenitu po 105 000 godz. eksploatacji, SEM

6.6. Własności fizykochemiczne rur ze stali X8CrNi19-11

6.6.1. Własności fizyczne

Podstawowe własności fizyczne w zakresie temperatury do 750°C zestawiono w tabeli 6.9 oraz na rys. 6.8. Zamieszczone wartości są danymi orientacyjnymi.

Tabela 6.9

Orientacyjne wartości przewodności cieplnej

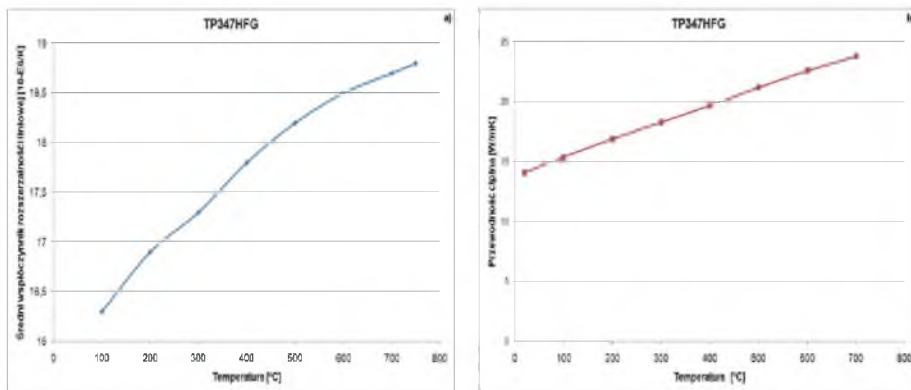
Temperatura [°C]	20	100	200	300	400	500	600	700	750
Przewodność cieplna [W x m ⁻¹ x K ⁻¹]	14,1	15,4	16,9	18,3	19,7	21,2	22,6	23,7	24,6

Średni liniowy współczynnik rozszerzalności dla temperatury odniesienia: 20°C

Pomiędzy 20°C a temperaturą w [°C]	100	200	300	400	500	600	700	800
Współczynnik rozszerzalności termicznej [10 ⁻⁶ x K ⁻¹]	14,7	15,1	16,0	16,0	16,5	16,5	17,0	17,0

Wartości modułu sprężystości podłużnej (dynamiczny)

Temperatura [°C]	20	100	200	300	400	500	600	700	750
Moduł E [GPa]	200	190	185	175	170	160	155	145	140



Rys. 6.8. Własności fizyczne: a) średni współczynnik rozszerzalności liniowej, b) przewodność cieplna

6.6.2. Wyniki badania odporności na utlenianie stali i korozję wysokotemperaturową stali X8CrNi19-11

Cykliczna praca bloku energetycznego przyspiesza procesy niszczenia korozyjnego, powodując m.in. okresowe odpadanie warstwy tlenków, co również, oprócz skoków temperatury, jest czynnikiem zmieniającym kinetykę odporności na korozję. Odporność na utlenianie stali żarowytrzymałych w temperaturze pracy jest silnie uzależniona od stężenia chromu – bez względu na to, czy rozważa się utlenianie rur od strony pary, czy też odporność na korozję wysokotemperaturową w środowisku spalin.

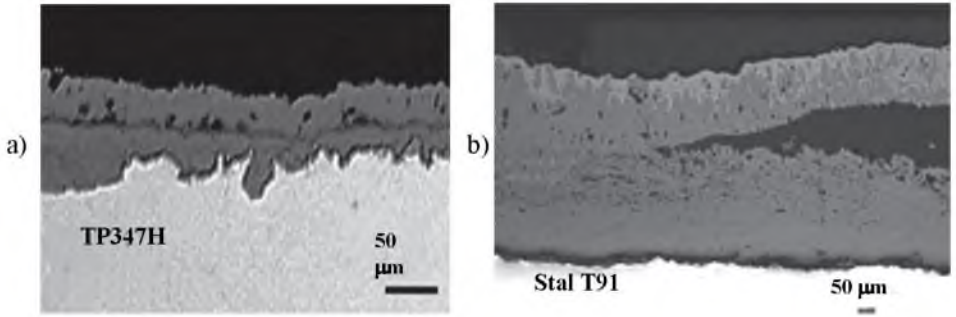
Odporność ta wyraźnie wzrasta z zawartością chromu do ok. 25%, natomiast wyższe zawartości chromu nie wpływają istotnie na odporność korozyjną.

Wraz ze wzrostem zawartości chromu morfologia tlenków zmienia się w następującym przebiegu od:

- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$,
- przez $\text{Fe}_3\text{O}_4/(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$,
- $\text{Fe}_3\text{O}_4/(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$

do warstwy najbardziej skutecznego tlenku Cr_2O_3 . Kolejne podane zmiany morfologii tlenków zapewniają coraz lepszą ochronę korozyjną.

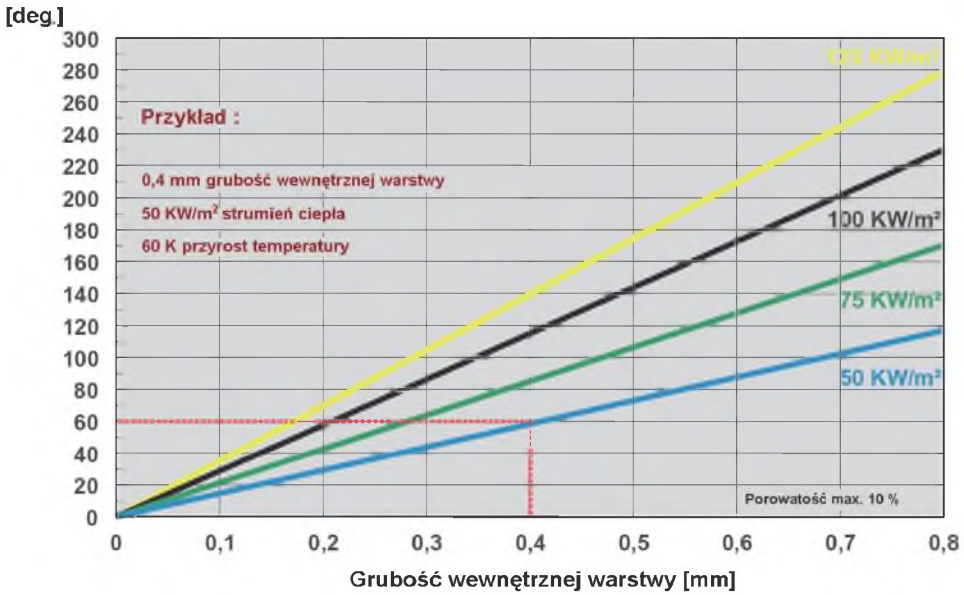
Wysokochromowe stale austenityczne wykazują znacznie wyższą odporność na korozję wysokotemperaturową oraz odporność na łuszczenie (odpryskiwanie, exfoliację) warstwy tlenków w stosunku do żarowytrzymałych stali martenzytycznych (rys. 6.9) [12].



Rys. 6.9. Przykładowe warstwy tlenkowe na rurach stali żarowytrzymałych po eksploatacji: stali TP347H po 6 miesiącach eksploatacji w parze o temperaturze 580°C, b) stali X10CrMoVNb9-1 (T 91) po 8 latach eksploatacji w parze o temperaturze 541°C [12]

Proces narastania przyczepnych i niskoporowatych warstw tlenkowych Cr_2O_3 na wewnętrznych powierzchniach rur przegrzewaczy jest zjawiskiem ogólnie pożądanym, chroniącym rury przed intensywną korozją. Nie można jednak zapominać o pogorszeniu procesu wymiany ciepła w wyniku powstania warstwy tlenkowej na powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej.

Temperatura rur może często przekraczać temperaturę pary nawet o 50°C (obliczeniowa temperatura ścianki powiększona o 35°C). Taki proces przyspiesza ubytek grubości i wzrost naprężeń w materiale rury w wyniku podwyższenia temperatury ścianki rur (rys. 6.10) wskutek przyrostu warstwy tlenków. Jeśli ponadto do pary przedostają się sole zawarte w wodzie kotłowej lub zasilającej, wystąpią dodatkowe niekorzystne procesy doprowadzające do tworzenia się osadów, głównie fosforanów sodu i żelaza.



Rys. 6.10. Wpływ grubości warstwy tlenków na przyrost temperatury ścianki przegrzewacza pary zależnie od strumienia ciepła [1]

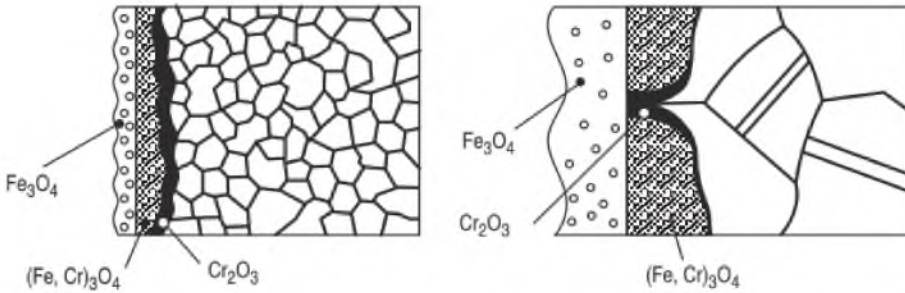
Dla grubości tlenków 400 μm i przy strumieniu ciepła 50 KW/m² następuje przyrost temperatury ścianki o 60 deg., co przyspiesza procesy niszczenia korozyjnego.

Tabela 6.10

Przykładowe wyniki badań odporności na korozję w temperaturze 650°C

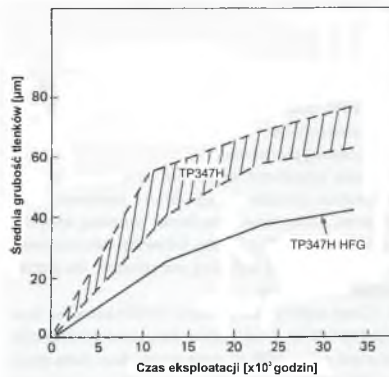
Warunki testu korozyjnego w powietrzu	Odporność korozyjna [mg/cm ²]
650°C/1000 godz.	warunki: temp. 650°C/20 godz.; atmosfera: 1%SO ₂ 5%CO ₂ bal.N ₂
	warunki: temp. 650°C/20 godz.; atmosfera: 1,5MN _a SO ₄ 1,5MK ₂ SO ₄ 1MF _e O ₃
grubość tlenku 17 μm	Grubość tlenku ok. 28 μm

Pomimo faktu, że odporność korozyjna w głównej mierze zależy od zawartości chromu w stali, znaczący wzrost odporności korozyjnej uzyskano przez rozdrobnienie ziarna oraz podwyższenie zdefektowania warstwy wierzchniej rur. Mechanizm wzrostu odporności na utlenianie stali austenitycznej o strukturze ultradrobnoziarnistej (ziarno nr 8-9) przedstawiono na rys. 6.11.



Rys. 6.11. Schemat formowania się tlenków na powierzchni stali austenitycznej (np. X8CrNi19-11) w podwyższonej temperaturze dla: a) stali drobnoziarnistej, b) stali gruboziarnistej [4]

Drobne ziarno ułatwia dyfuzję chromu po granicach ziaren, zapewniając tworzenie się zwartych tlenków Cr_2O_3 i tym samym wyższą odporność na utlenianie w porównaniu ze stałą ze strukturą (lub stałą) gruboziarnistą (rys. 6.12).



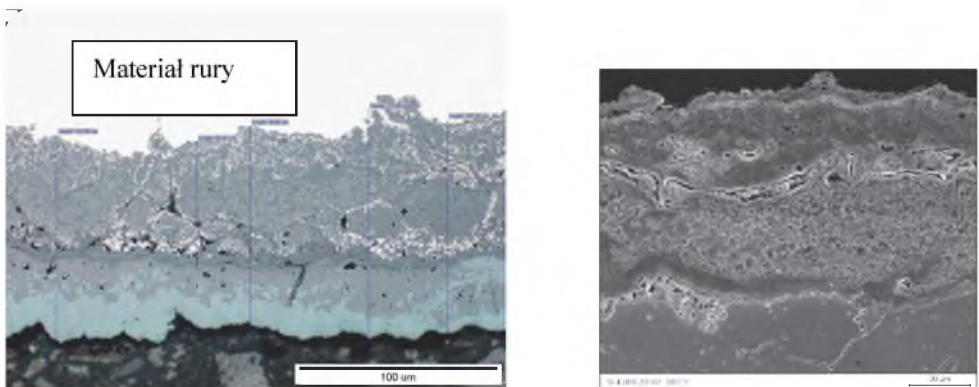
Rys. 6.12. Porównanie skłonności do utleniania stali gruboziarnistej (TP347H) i drobnoziarnistej TP347 HFG w warunkach eksploatacji wężownic SH4 przegrzewaczy kotła o temperaturze pary 571°C [The Sumitomo Search, No. 38, 1989]

Poprawa odporności korozyjnej stali TP347HFG przez rozdrobnienie ziarna austenitu skutkuje obniżeniem wytrzymałości na pełzanie i podwyższeniem plastyczności stali, ważnej z punktu widzenia długotrwałej eksploatacji.

Szybkości utleniania w parze i gazach spalinowych stali o strukturze austenitycznej są porównywalne, przy czym utlenianie od strony pary – szybkość narastania, grubość tlenków oraz innych osadów – oraz ich ewentualne odpadanie w sposób istotny wpływają na warunki eksploatacyjne i techniczno-ekonomiczne pracy turbiny. Badania korozyjne rur ze stali austenitycznych w środowisku popiołów potwierdzają, że stale bogate w Cr mają skłonność do tworzenia zwartej warstewki tlenkowej typu Cr_2O_3 . Jednak w środowisku zawierającym siarkę

tworzą się siarczany obniżające odporność stali austenitycznych na korozję wysokotemperaturową. Największe ubytki masy stwierdza się w atmosferze spalin o temperaturze ok. 700°C, co jest związane z tworzeniem się trójsiarczków (będących w stanie stopionym w tej temperaturze). Należy pamiętać, że krótkotrwałe badania izotermiczne (laboratoryjne) w powietrzu lub parze nie odzwierciedlają rzeczywistych warunków panujących w węzownikach przegrzewaczy pary.

Liczne publikacje naukowe dość dokładnie opisują procesy utleniania zachodzące w środowisku pary wodnej badane zarówno w testach laboratoryjnych, jak i po długotrwałej eksploatacji [5]. Zależnie od temperatury i czasu ekspozycji odpowiedzialnych za procesy dyfuzyjne zachodzące w warstwie wierzchniej elementu na powierzchni badanych rur tworzą się na ogół tlenki złożone z 2-3 warstw utworzonych ze spineli $(Fe, Ni, Cr)_3O_4$ w temperaturze ok. 600°C i z $(Fe, Cr)_3O_4$. Największą odporność na utlenianie stal TP 347 HFG wykazuje w temperaturze 650°C, kiedy to na powierzchni rur zarówno od strony pary, jak i spalin tworzy się pasywna warstewka tlenku chromu Cr_2O_3 . Przykład zaawansowania procesu niszczenia rur przegrzewaczowych od strony pary wodnej o temperaturze 545°C i spalin po czasie eksploatacji ok. 100 000 godz. przedstawiono na rys. 6.13.



Rys. 6.13. Produkty korozji na rurach przegrzewaczowych: a) na powierzchni wewnętrznej po stronie pary, LM, grubość tlenków ok. 110 μm , b) na powierzchni zewnętrznej, SEM, grubość tlenków ok. 125 μm

6.7. Kwalifikowanie technologii spawania złączy rur ze stali X8CrNi19-11

W celu zapewnienia jakości elementów podlegających spawaniu (oraz przeróbce plastycznej, zginaniu) stosowana jest zasada, że jeśli stopień jakości (trwałości) urządzenia nie daje się zbadać w eksploatacji, powinien być wcześniej planowo, systemowo przewidywany. Kwalifikowanie technologii spawania i przeróbki plastycznej elementów kotła jest wymogiem dyrektywy – uzupełnianym przez analizę systemu zapewnienia jakości – która wymaga, by pomiary oraz badania zapewniające wysokie standardy jakościowe nowego komponentu były włączone dostatecznie wcześnie (doświadczenie wykonawcze oraz wyniki walidacji procesów).

Powyższą zasadę stosowano w procesie kwalifikowania technologii wykonania elementów przegrzewaczy pary projektowanych ze stali austenitycznych. Analiza wymagań jakościowych została przeprowadzona na etapie specyfikacji warunków wykonania – z uwzględnieniem późniejszych warunków eksploatacji kotła.

6.7.1. Dobór materiałów dodatkowych do spawania złączy ze stali X8CrNi19-11

Do spawania stali żarowytrzymałych mogą być stosowane wyłącznie sprawdzone materiały dodatkowe z uwzględnieniem przewidywanej temperatury pracy elementów ciśnieniowych kotła. Ponieważ stal X8CrNi19-11 zawiera określony udział chromu i niklu, stopiwo złączy powinno mieć skład chemiczny zbliżony do składu chemicznego materiału podstawowego, co jest warunkiem poprawnej pracy elementów ciśnieniowych kotła. W procesie kwalifikowania technologii spawania zostały zastosowane materiały dodatkowe opracowane przez firmę Böhler-Thyssen Welding w postaci drutu do spawania dla metody 141 (GTAW) (tab. 6.11).

Przy uwzględnieniu ogólnych wytycznych stal jest spawalna następującymi procesami spawania, wg wymagań PN-EN ISO 4063 z grudnia 2002 r.:

- spawanie metodą 141 (GTAW) elektrodą wolframową (elektrodami prętowymi) w osłonie gazów ochronnych,
- spawane metodą 111 (SMAW) elektrodą otulaną w otulinie zasadowej.

Istotnym elementem przy doborze składu chemicznego materiałów dodatkowych, kwalifikowaniu technologii spawania, jest zapewnienie minimalnej energii łamania materiału stopiwa w temperaturze 20°C, na poziomie KV = min 27 J, przy równoczesnym zapewnieniu wymaganej wytrzymałości na pełzanie złączy spawanych.

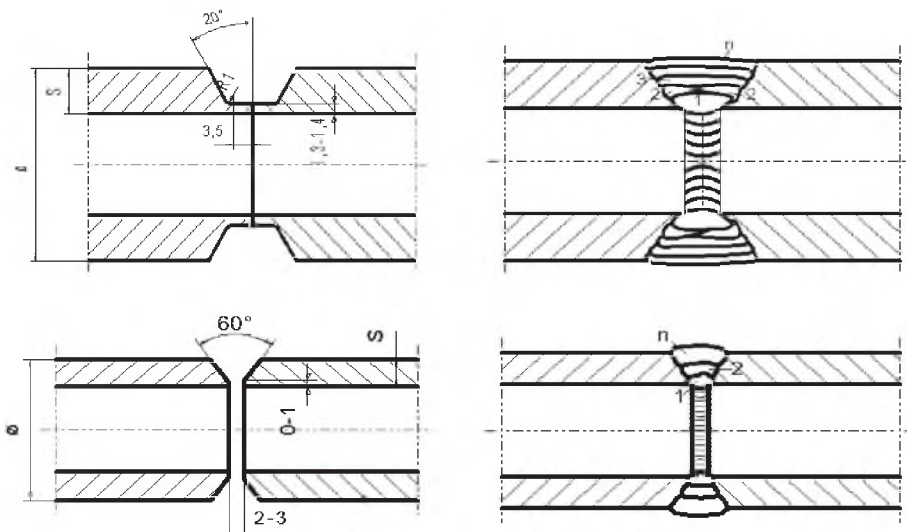
Materiały dodatkowe do spawania		
Materiał spoiwa wg ASME	Elektrody otulone	Drut do spawania metodą TIG
347	EN 1600 E 19 9 Nb AWS A5.4 E 347	EN 12072 19 9 NbSi AWS A5.9 ER347Si

6.7.2. Przebieg kwalifikowania technologii spawania stali X8CrNi19-11

Każdy wytwórca (dalszy wytwórca) jest zobowiązany udokumentować kwalifikowanie technologii wykonania wg AD 2000-Merkblatt HP 2/1 przy zastosowaniu wybranych, sprawdzonych materiałów dodatkowych do spawania.

Kwalifikowanie technologii spawania wg wymagań normy PN-EN ISO 15614-1 z czerwca 2008 r. obejmuje m.in. wymóg przeprowadzenia oceny:

- przygotowania do spawania z określeniem ogólnych warunków spawania (rys. 6.13, tab. 6.12),
- doboru materiałów dodatkowych do spawania dla określonej metody spawania,
- doboru parametrów procesu spawania z oceną przebiegu procesu spawania,
- zalecanych zabiegów cieplnych, jak temperatura podgrzewania do spawania, temperatura międzyściegowa, wymagane (lub nie) parametry obróbki cieplnej po spawaniu,
- wyników badań nieniszczących,
- wyników badań niszczących przez wytwórcę oraz Jednostkę Notyfikowaną, w tym własności mechanicznych i technologicznych, udarności materiału podstawowego, strefy wpływu ciepła oraz stopiwa,
- skłonności stali do pęknięcia gorącego,
- poprawności kwalifikacji technologii spawania z uzyskaniem uprawnień spawaczy/operatorów spawania.



Rys. 6.14. Pokazano przykłady przygotowania złączy rur do spawania stali X8CrNi19-11 oraz kolejność spawania złączy kwalifikacyjnych rur o grubości ścianki $g < 10$ mm dla metod 141 i 141 Aut.

Doczołowe złącza spawane metodą 141 (GTAW) wykonano z rur o wymiarach $\phi 44,5 \times 6,6$ mm oraz $\Phi 51,0 \times 7,1$ mm. Ogólne warunki spawania zestawiono w tabeli 6.12

Tabela 6.12

Rekomendowane parametry procesu ręcznego spawania metodą 141 złączy ze stali X8CrNi19-11

gaz ochronny,	Argon I 1,
elektroda wolframowa,	W Th2%, $\phi 2,4$ mm,
spoiwo,	drut -19 9 NbSi, $\phi 2,4$ mm,
średnie natężenie prądu,	dla warstwy graniowej $70 \div 120$ [A], dla warstw wypełniających $120 \div 140$ [A],
napięcie,	$9 \div 14$ [V],
liczba przejść, ściegów,	$3 \div 4$,
temperatura międzyściegowa,	max. 150 [°C],
podgrzewanie do spawania,	bez podgrzewania do spawania,
obróbka cieplna po spawaniu,	bez obróbki cieplnej.

Kształt i wymiary złączy próbných odpowiadały wymaganiom normy PN-EN ISO 15614-1 z czerwca 2008 r. Kontrola poprawności wykonania złączy kwalifikacyjnych była prowadzona w całym procesie ich wykonania przez m.in. sprawdzenie parametrów procesu spawania, ocenę przebiegu procesu spawania, przebieg badań nieniszczących oraz badań niszczących złączy kwalifikacyjnych.

Zakres wymaganych badań nieniszczących obejmował:

- badania wizualne, oględziny zewnętrzne – 100% powierzchni złączy,
- badania radiograficzne – 100% objętości złączy,
- kontrolę obecności pęknięć powierzchniowych przez badania penetracyjne – 100% powierzchni złączy.

Badania wizualne oraz pomiary złączy spawanych przeprowadzono wg wymagań EN 970, EN ISO 17637 z marca 2011 r. i PN-EN ISO 5817-B z maja 2014 r., zakres badania 100% powierzchni złączy z oceną jakości wykonania złączy. Wyniki badania wizualnego zakwalifikowano jako pozytywne.

Badania penetracyjne zostały wykonane z zastosowaniem materiałów MR CHEME, ze środkiem wnikającym typu: MR 68, Ch. Nr. 68C107: środek zmywający, typ: MR 79, Ch. Nr. 79107 i wywoływaczem typ: MR 70, Ch. Nr. 70107. Wyniki badań penetracyjnych spełniały wymagania dla poziomu akceptacji wg EN ISO 23277 z marca 2015 r. Badaniom radiograficznym były poddane złącza doczołowe rur z zastosowaniem źródła promieniowania Jr192. Uzyskane wyniki badań radiograficznych potwierdziły spełnienie wymagania jakości nieprzekraczające poziomu "B" wg PN-EN ISO 5817 z 05.2014.

Proces kwalifikowania technologii spawania stali austenitycznych stanowi formę gwarancji poprawności przebiegu procesu spawania ze względu na większy współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz prawie o połowę niższą przewodność cieplną stali austenitycznych od stali węglowych.

Większa rozszerzalność cieplna wymaga stosowania specjalnych środków ostrożności w celu uniknięcia nadmiernych odkształceń spawanych elementów i zbyt dużych naprężeń pozostających po spawaniu. Odstępy między spoinami szczepnymi powinny być dwukrotnie mniejsze niż podczas spawania zwykłych stali. Należy również stosować znane sposoby zapobiegania nadmiernym odkształceniom przez spawanie wąskim ścięciem, z małą energią liniową luku, spawanie krótkimi odcinkami z przestrzeganiem temperatury międzysciegowej. Gęstopłynne jezioro spawalnicze stali, stopów austenitycznych utrudnia również rozplywanie się ciekłego metalu, co sprzyja powstawaniu przyklejeń [6].

Stąd, poza ogólnymi zasadami spawania stali austenitycznych, jest wymóg:

- zmniejszenia szerokości ściegu oraz SWC przez wprowadzenie mniejszej ilości ciepła, energii liniowej luku,
- eliminowania występowania karbów i ostrych zmian przekroju w obszarze spoiny,
- zapewnienia temperatury międzyściegowej; należy zwrócić szczególną uwagę na skłonność stali do powstawania pęknięć gorących typu krystalizacyjnego i likwacyjnego.

Przyczyną powstawania pęknięć gorących są obecne na granicach ziaren ciekłe fazy o niższej temperaturze topliwości, wzdłuż których następuje dekohezja metalu w wyniku naprężeń skurczowych podczas krystalizacji i stygnięcia spoiny. Pęknięcia krystalizacyjne mogą powstać w osi spoiny, ale także mogą być usytuowane w kierunku poprzecznym lub występować jako mikropęknięcia.

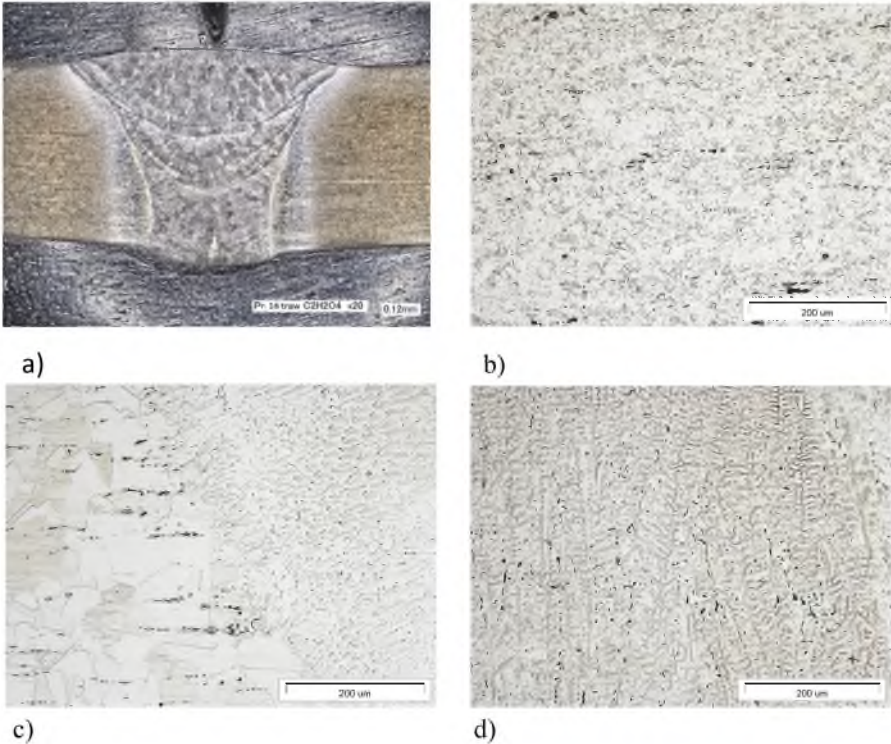
Pęknięcia likwacyjne są na ogół zlokalizowane w obszarze przyspoinowym SWC [6].

6.8. Wyniki badań struktury i własności złączy ze stali X8CrNi19-11

Przedmiotem badań były kwalifikacyjne złącza doczołowe jednoimienne [9] oraz złącza różnoimienne składające się ze stali TP 347 HFG i T91 po długotrwałej eksploatacji [3, 7, 8].

6.8.1. Wyniki badań jednorodnych złączy doczołowych w temperaturze pokojowej

Materiałem przeznaczonym do badań było złącze spawane rury o wymiarach ϕ 51 x 7.1 mm wykonane metodą 141 (GTAW) prądem stałym pulsującym z biegunowością ujemną, nietopliwą elektrodą wolframową w osłonie argonu. Parametry spawania mieściły się w zakresie warunków podanych w tabeli 6.12. Makro- i mikrostrukturę złącza przedstawiono na rys. 6.15.



Rys. 6.15. a) makrostruktura złącza, b) mikrostruktura materiału rodzimego, LM, c) gruboziarnista mikrostruktura w SWC, LM, d) drobnodendrytyczna mikrostruktura w środkowej części spoiny, LM [9]

Mikrostruktura stali TP347HFG w stanie dostawy składała się z ziaren austenitu z widocznymi bliźniakami wyżarzania oraz licznymi pierwotnymi wydzieleniami NbC (rys. 6.15b). Wielkość ziarna austenitu w badanej stali, określona za pomocą wzorów rysunkowych wg skali ASTM, wynosi 8/7. Drobnodziarnista mikrostruktura stali TP347HFG (wielkość ziarna ≥ 8) zapewnia dużą odporność na utlenianie i większą plastyczność (wyrażoną wydłużeniem w próbach pełzania) przy odporności na pełzanie porównywalnej do stali gruboziarnistych [5, 6, 8]. Drobnodziarnista mikrostruktura stali TP347HFG ma również bezpośredni wpływ na wolniejszy spadek udarności w czasie długotrwałej eksploatacji [6-8].

Mikrostruktura strefy wpływu ciepła (SWC) w pobliżu linii wtopienia charakteryzuje się dużym ziarnem austenitu o wielkości nr 3-4 wg skali ASTM (rys. 6.15c).

Na granicach ziaren w tym obszarze obserwowano drobne wydzielenia tworzące lokalnie ciągłą siatkę wydzieleni. Zarówno wewnątrz ziaren, jak i na granicach obserwowano natomiast

eutektyki węglkowe. W spoinie obserwowano mikrostrukturę komórkowo-dendrytyczną (rys. 6.15d).

Przedmiotem kwalifikacji były również złącza doczołowe wykonane z rur o wymiarach ϕ 44, 5 x 6,6 mm. Wyniki badań własności mechanicznych złączy kwalifikacyjnych zestawiono w tabeli 6.13.

Tabela 6.13

Wyniki badań złączy kwalifikacyjnych spawanych metodą 141 rur o grubości 6,6 i 7,1 mm

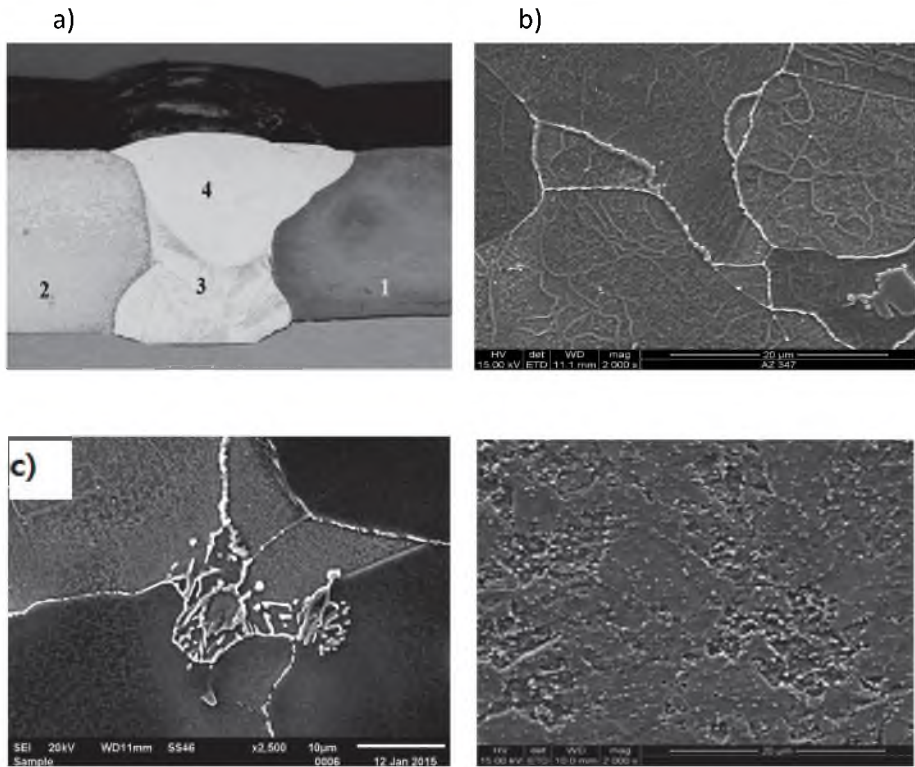
Rodzaj złącza	Własności mechaniczne złączy doczołowych, wymagane $R_m \geq 550$ MPa			
	$R_{p0.2}$, [MPa]	R_m , [MPa]	KV, [J]	HV10
Kwalifikacyjne – doczołowe, jednoimienne.	340	618	SWC – 75 Spoina- 62	MR: 190 SWC:195-213 Spoina;195-228
TP347 HFG – T91 po 105 000 godz. ekspl.	-	610	SWC (T91) – 47J/cm ² SWC (TP347HFG-97 J/cm ²	Twardość (rys. 6.18)

Próbki o wymiarach 7 x 13 mm w statycznej próbie rozciągania ulegały pękaniu w spoinie. Zróżnicowanie twardości w złączy było niewielkie, a rozkład zmierzonych wartości mieścił się w zakresie 190 – 230 HV10. Próby zginania złącza do kąta 180° były pozytywne.

Na podstawie przeprowadzonego procesu kwalifikacji technologii spawania zgodnie z PN-EN ISO 15614-1 z czerwca 2008 r. i wykonanych badań nieniszczących, strukturalnych i wytrzymałościowych badane złącza spełniały wymagania jakości na poziomie B wg PN-EN ISO 5817, a ponadto nie wykazały skłonności do korozji międzykrystalicznej.

6.8.2. Wyniki badań różnoimennego złącza spawanego TP347HFG(2)-T91

Przedmiotem badań były wycinki wężownicy przegrzewacza pary po 105 000 godz. eksploatacji przy temperaturze pary ok. 540°C i ciśnieniu 12,5 MPa. Wyniki badań makro- i mikrostruktury złącza przedstawiono na rys. 6.16.



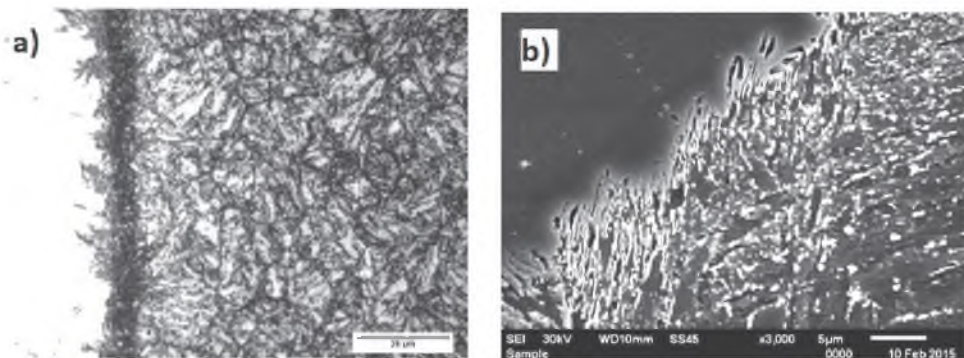
Rys. 6.16. a) Makrostruktura złącza spawanego TP347HFG–T91, b) mikrostruktura w SWC w pobliżu linii wtopienia od strony TP347HFG z charakterystyczną podstrukturą ziaren, SEM, c) eutektyka węglkowa w spoinie, SEM, d) ferryt z węglkami w SWC stali T91, SEM [5]

Szczególne efekty strukturalne, które zaobserwowano w badanym złączu po długotrwałej eksploatacji, to:

- występowanie w spoinie, zarówno wewnątrz ziaren, jak i na granicach, niekorzystnych z punktu widzenia ciągłości eutektyk węglkowych (rys. 6.16c). Oddziaływanie ciepła w wyniku spawania skutkuje rozpuszczeniem się w osnowie węglków pierwotnych NbC, które w wyniku szybkiej krystalizacji wydzielają się ponownie w postaci eutektyki węglkowej bądź w postaci fazy międzymetalicznej. W osnowie austenitycznej występują nieliczne duże pierwotne węglki NbC oraz liczne wydzielenia wtórne węgla NbC i typu $M_{23}C_6$,
- efekty degradacji martenzytu odpuszczonego przejawiały się morfologią ferrytu z węglkami rozmieszczonymi wewnątrz oraz na granicach podziaren ferrytu w SWC stali T91 (rys. 6.16d),

- charakterystycznym skutkiem długotrwałej eksploatacji były również w strukturze złącza wąskie pasma o podwyższonym stężeniu węgla w obszarze linii wtopienia SWC stali T91, przejawiające się skupiskiem węglików w SWC stali T91 (rys. 6.17),
- bezpośrednio przy linii wtopienia zaobserwowano występowanie obszarów niewymieszanych, objawiających się jako charakterystyczne „języczki”. Ich występowanie jest spowodowane obecnością podczas spawania w jeziorce nieruchomej warstwy cieczy (tzw. warstwy Nernsta), przyległej do linii wtopienia (rys. 6.19).

Ponadto w przypadku złączy różnoimiennych w SWC występują niekorzystne zmiany struktury związane z dyfuzją węgla z obszarów o niższej zawartości pierwiastków węglkotwórczych o wyższym potencjale węglowym do obszarów o niższym potencjale węglowym (wyższa zawartość pierwiastków węglkotwórczych).



Rys. 6.17. a) Przykład strefy nawęglonej SWC stali T91 od strony grani, LM, b) powiększony szczegół z rys. a – skupisko węglików w strefie nawęglonej, SEM [5]

Jednym ze sposobów zapobiegających pojawianiu się na linii wtopienia obu stref podczas spawania stali o różnych składach chemicznych i strukturze jest stosowanie materiałów dodatkowych na osnowie niklu (np. Thermanit 617) lub wytworzenie strefy buforowej przy ich zastosowaniu. Wykorzystanie stali austenitycznych nastręcza jednak wiele problemów ze względu na ich właściwości fizyczne, takie jak mała przewodność cieplna i duży współczynnik rozszerzalności liniowej. Właściwości te powodują pojawienie się problemów technologicznych podczas wytwarzania elementów ciśnieniowych kotłów parowych. W szczególności dotyczy to łączenia przy zastosowaniu spawania stali austenitycznych ze stalami martenzytycznymi ze względu na powstawanie niejednorodności materiałowej w złączy spawanym.

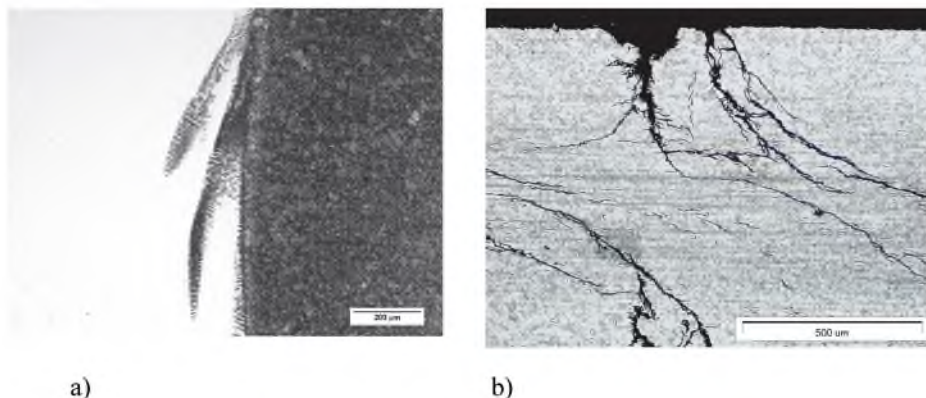
Proces umocnienia i następnie degradacji w podwyższonej temperaturze jest wynikiem oddziaływania wielu złożonych zjawisk strukturalnych, w tym głównie wydzielania faz wtórnych – węglików, azotków i węglikoazotków – oraz faz międzymetalicznych, np. fazy σ . Duże pierwotne wydzielania NbC, ze względu na swoje wymiary, nie wpływają na wzrost umocnienia wydzieleniowego austenitycznych stali, natomiast wpływają korzystnie z punktu widzenia związania węgla i ograniczania wydzielania się węglików chromu $M_{23}C_6$. Pierwotne węgliki niobu są traktowane jako wydzielania niekorzystne, gdyż na granicy międzyfazowej węglik/osnowa może dochodzić do zarodkowania i rozwoju pęknięć pelzaniowych.

W statycznej próbie rozciągania próbki pękały poza spoiną w SWC stali P91, co oznaczało niespełnianie wymagań wytrzymałościowych złącza [3, 7, 8]. Zmianie nie uległa natomiast twardość materiału.



Rys. 6.18. Rozkład twardości w złączu spawanym TP347HFG-T91 po 105 000 godz. eksploatacji [3]

Z innych zachowań eksploatacyjnych elementów ze stali austenitycznych, w tym TP347HFG, należy wymienić dużą skłonność do korozji naprężeniowej. Przykład pęknięć rur podgrzewacza powietrza po 5 latach eksploatacji w kotle opalanym biomasą przedstawia rys. 6.19b.



Rys. 6.19. a) Niejednorodność składu chemicznego spoiny w postaci charakterystycznych „języków” [3].
b) typowy przebieg pęknięć wskutek korozji naprężeniowej w stali TP347 HFG, LM

6.9. Kwalifikowanie technologii przeróbki plastycznej rur ze stali X8CrNi19-11

6.9.1. Przeróbka plastyczna rur na zimno

Stal X8CrNi19-11 może być przerabiana plastycznie na zimno i na gorąco. W przypadku elementów wykonywanych wg wymagań Dyrektywy 97/23/WE rury gięte na zimno muszą odpowiadać wymaganiom normy PN- EN 12952-5 z 2011 r. Norma wymaga od wytwórcy kwalifikowania technologii gięcia w taki sposób, by wszystkie dopuszczalne kombinacje materiałów i metody gięcia, jak również przynależne obróbki cieplne spełniały wymagania ww. normy. Rury przerabiane plastycznie na zimno o stopniu przerobu $> 20\%$, względnie o promieniu $R/D < 2,5$, przy ich zastosowaniu w zakresie temperatury pełzania powinny być ponownie przesycające z temperatury 1180°C .

Ze względów korozyjnych zaleca się – nawet dla małych stopni odkształceń przeróbki plastycznej – przeprowadzenie zabiegu przesycań elementów po gięciu.

6.9.2. Przeróbka plastyczna rur na gorąco

Po przeróbce plastycznej na gorąco wymagane jest przesycań w zakresie od 1180°C do 1250°C (temperatura przesycań wsadu), z wystarczająco szybkim studzeniem w wodzie, powietrzu lub gazie ochronnym, o ile przeróbka plastyczna na gorąco nie jest przeprowadzana przy kontrolowanej temperaturze pomiędzy 1210°C a 1170°C .

6.10. Wnioski dotyczące zastosowania nowych stali żarowytrzymałych

Na podstawie wykonanych obliczeń i analiz podstawowych wymagań stawianych materiałom na węzownice końcowych stopni przegrzewaczy pary pracujących w temperaturze ok. 600°C i powyżej rekomendowane są stale austenityczne typu X8CrNi19-11 (TP347 HFG), X10CrNiCuNb18-9-3(Super 304 H), a także stal HR3C i zaawansowana pod względem składu chemicznego i właściwości stal Sanicro 25. Stale te są opisane w dalszej części tej publikacji.

Na przegrzewacze pary wtórnej pracujące z przegrzewem poniżej 610°C i z ciśnieniem obliczeniowym ok. 7.4 MPa długi czas rekomendowana i stosowana była stal martenzytyczna X12CrCoWMoVNb12-2-2 (VM12-SHC) o bardzo dobrej odporności na utlenianie w parze wodnej oraz w warunkach korozji wysokotemperaturowej i zmiennych obciążeniach kotła. Wyniki badań długotrwałego pelzania stali VM12-SHC oraz dotychczasowe doświadczenia eksploatacyjne weryfikują ten pogląd prowadzący do konieczności obniżenia zakresu stosowania tej stali do temperatury poniżej 600°C. Zatem temperaturę 600°C należy uznać za graniczną, rozdzielającą przydatność stali martenzytycznych od austenitycznych na węzownice przegrzewaczy pary.

Bibliografia dotycząca karty materiałowej nr 6

1. Visswanathan R., Coleman K., Shingledecker J. et al.: Boiler Mater. For Ultrasupercritical Coal Power Plant, First Quarterly Report U.S DOE, Jan. 2005
2. Hernas A., Wala T.: Dobór materiałów na przegrzewacze o podwyższonych parametrach pary, [w:] (red.) Hernas A.: Materiały i technologie do budowy kotłów nadkrytyczne. Wyd. SITPH, Katowice 2009, s. 154-171.
3. Urbańczyk P., Zieliński A., Golański G., Ślania J., Jasak J.: Wpływ rzeczywistych warunków pracy na właściwości złącza spawanego pomiędzy stalą austenityczną i martenzytyczną elementu przegrzewacza pary. XII Konferencja N-T RAFAKO i Politechniki Śl. Praca zbiorowa: Procesy niszczenia, powłoki ochronne oraz nowoczesne materiały kotłowe. Belchatów 2015, s. 275-288.
4. Prnka J.: Hutnicke Listy, No. 5, 1979.
5. Hansson A.N., Montgomery M.: Steam Oxidation of TP 347 HFG in Power Plants. www.researchgate.net/publication/250346399_Steam_oxidation_of_TP347HFG.

6. Tasak E.: *Metalurgia spawania*. Wyd. JAK, Kraków 2008.
7. Zieliński A., Dobrzański J., Golański G., Urbańczyk P.: Trwałość reszkowa różnoimiennego złącza spawanego stali TP347HFG/ P91 po 105 000 godzin eksploatacji. *Materiały Konf. POWERWELDING 2015*, s.437-445.
8. Golański G., Kolan C., Jasak J., Urbańczyk P., Słania J., Zieliński A.: Mikrostruktura i właściwości mechaniczne stali TP347HFG po długotrwałej eksploatacji. *Energetyka*, 11 (2014), s. 655-657.
9. Różga-Foster K.: *Wheeler Energia Polska Sp. z o.o.o. Praca końcowa, studia podyplomowe*, Politechnika Śl., Wydział IMiM, Katowice 2013.
10. Zheng-Fei H.: *Heat-resistant Steels, Microstructure Evolution and Life Assessment in Power Plants, Thermal Power Plants*. Wyd. InTech, 2012, p. 195-226.
11. Chengyu C., Hongyao Y., Xishan X.: *Advanced austenitic heat-resistant steels for ultra-super-critical (USC) fossil power plants, Alloy steel – properties and use*. Wyd. InTech, 2011, p. 171-200.
12. Schingledecker J.P., Pint B. i in: *Managing Steam-Side Oxidation and Exfoliation in USC Boiler Tubes*. *Adv. Mater.& Proc.*, Jan. 2013, p. 23-26.



7. KARTA MATERIAŁOWA

**X10CrNiCuNb18-9-3
(SUPER 304H)***

Material Nr: 1.4907



7.1. Ogólna charakterystyka stali X10CrNiCuNb18-9-3

Karta materiałowa stali X10CrNiCuNb18-9-3 (SUPER 304H)¹ (tab. 1) została opracowana na podstawie danych zawartych w normach:

- VdTÜV 550 z 12.2012: Żarowytrzymała stal walcowana i kuta X10CrNiCuNb18-9-3.
- PN-EN 10216 - 5 z 12.2013: Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych.

Warunki techniczne dostawy. Część 5: Rury ze stali odpornych na korozję.

Karta materiałowa zawiera także wyniki badań przeprowadzonych w RAFAKO S.A., Instytucie Metalurgii Żelaza w Gliwicach, AGH Kraków i Politechnice Śląskiej w Katowicach w zakresie przebiegu kwalifikowania procesu spawania oraz przeróbki plastycznej rur stali X10CrNiCuNb18-9-3.

Przedmiotowa Karta materiałowa jest kierowana do konstruktorów, technologów oraz spawalników, zajmujących się zastosowaniem nowych stali żarowytrzymałych w urządzeniach do pracy w podwyższonej temperaturze. Ma charakter informacyjny i może być również pomocna kadrze inżynierskiej branży energetycznej, a także pracownikom jednostek naukowo-badawczych oraz studentom i doktorantom.

Jako obowiązujące warunki zamówienia i dostawy rur ze stali X10CrNiCuNb18-9-3 należy stosować wymagania zawarte m.in. w VdTÜV 550 oraz PN-EN 10216.

Tabela 7.1

Standard nazewnictwa stali X10CrNiCuNb18-9-3

Oznaczenie	Kraj
VdTÜV: X10CrNiCuNb18-9-3	Niemcy (UE)
ASTM A213 i A312: Super 304H	USA
ASME CC 2328: Super 304H	USA
JIS: Super 304H	Japonia

¹ Oznaczenia stali X10CrNiCuNb18-9-3 (SUPER 304H) przyjęto na podstawie wydania VdTÜV 550 z 12.2012.

Stal X10CrNiCuNb18-9-3 jest stalą austenityczną, chromowo-niklową z dodatkiem miedzi, o średniej zawartości chromu ok. 18%, niklu 9% oraz miedzi 2%, odporną na korozję. Stal wykazuje wysoką wytrzymałość na pełzanie w porównaniu do innych stali wysokostopowych, która wynosi 68 MPa w temperaturze 700°C dla 100 000 h. Jest to wynik silnego umocnienia zarówno roztworowego, jak i wydzieleniowego stali. Wartość wytrzymałości na pełzanie stanowi dobrą rekomendację do stosowania stali w kotłach o nadkrytycznych parametrach pary.

Uwaga

W dalszej części publikacji preferowane będzie oznaczenie Super 304H.

Podstawowe zastosowanie rur ze stali Super 304H

W energetyce stal przeznaczona jest na rury bez szwu do zastosowań w zakresie temperatur do 750°C. Przy użyciu na urządzenia ciśnieniowe, rury powinny spełniać wymagania Dyrektywy 97/23/WE, rozdział 4, załącznik I Dyrektywy. Przy zastosowaniu na kotły parowe obowiązują również wymagania TRD 102, z temperaturą zastosowania od 102 do 750°C.

Rury mogą być stosowane także na zbiorniki ciśnieniowe i rurociągi wg wymagań przepisów AD-2000-Merkblatt W 2 w zakresie od -10 do 750°C.

W technice jądrowej, rury stosowane są tak dalece, jak dopuszczają to uregulowania dla techniki jądrowej lub specyfikacje dotyczące obiektu zastosowania.

Przedmiotową stal należy przyporządkować grupie 7, tablica 1 AD 2000-Merkblatte HP 0, a także podgrupie 8.1, zgodnie z ISO/TR 15608: 04.2013.

7.2. Skład chemiczny stali Super 304H

Analizy wytopowa oraz kontrolna wyrobu

Analiza wytopowa podawana przez producenta w atescie rur ze stali Super 304H powinna być zgodna z wymaganiami zawartymi w tabeli 7.2.

Analiza wytopowa stali Super 304H

		Stężenie pierwiastków, %											
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb	Cu	N	Al	B
Analiza wytopowa	min	0,07	-	-	-	-	17,0	7,5	0,30	2,50	0,05	0,003	0,001
	max	0,13	0,30	1,0	0,04	0,01	19,0	10,5	0,60	3,50	0,12	0,030	0,01
Analiza wyrobu	min	-	-	-	-	-	16,80	7,4	0,25	2,45	0,4	0,003	0,0007
	max	0,14	0,35	1,04	0,045	0,018	19,20	10,6	0,65	3,55	0,13	0,030	0,0103

7.3. Stan dostawy oraz wymagany zakres badań rur

Rury dostarczane są wg wymagań:

- VdTÜV 550: 12.2012 - żarowytrzymała stal walcowana i kuta X10CrNiCuNb18-9-3
- PN-EN 10216-5: 12.2013 - rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych.

Warunki techniczne dostawy. Część 5: Rury ze stali odpornych na korozję.

Stal wytapiana jest metodą elektrołukową (E), z dalszą obróbką metodą AOD-/VOD. Rury oferowane są po walcowaniu pielgrzymowym na zimno i ciągnięciem na zimno w następującym zakresie średnic i grubości.

Kształt wyrobu	Średnica max. [mm]	Grubość ścianki max. [mm]	Stan dostawy
Rury bez szwu	65	12,5	przesycony

Rury dostarczane są po procesie przesycania.

Warunki obróbki cieplnej rur

Stan obróbki cieplnej	Temperatura [°C]	Ośrodek chłodzący	Struktura
przesycanie	od 1100 do 1180	Woda, powietrze lub gaz ochronny	austenit

7.3.1. Wymagany zakres badań rur w stanie dostawy

Poniżej zestawiono wymagany zakres badań rur w stanie dostawy, który powinien być potwierdzony przez dostawcę w atencie rur.

Analiza wytopowa

Analiza wytopowa powinna spełniać wymagania tabeli 7.2. Analiza wyrobu wykonana zostanie tylko po uzgodnieniu z wytwórcą przy zamówieniu rur. Pobór i przygotowanie próbek należy wykonać wg PN-ISO 14284: 08.1998.

Sprawdzenie wymiarów oraz jakości powierzchni

Rury są dostarczane jako wolne od wad zewnętrznych i wewnętrznych, które powinny być wykryte podczas badań wizualnych.

Sprawdzenie możliwości zamiany materiału rur

Sprawdzeniu, analizie spektralnej podlega 100% rur z dostawy.

Badanie na szczelność

Wszystkie rury muszą być poddane badaniu na szczelność wg wymagań PN-EN 10216-5: 12.2013, rozdział 11.6, w połączeniu z wymaganiami AD 2000-Merkblatt W 2.

Próba wodna powinna być przeprowadzona pod ciśnieniem próbnym równym 70 barów, lub pod ciśnieniem próbnym obliczonym za pomocą wzoru (7.1), w zależności od tego, która wartość ciśnienia jest niższa:

$$P = 20 \cdot (S \cdot T) / D, \quad (7.1)$$

gdzie:

P – ciśnienie badania, bary,

S – naprężenie odpowiadające 70% podanej minimalnej granicy plastyczności (tab. 1.5), MPa,

D – nominalna średnica zewnętrzna, mm,

T – nominalna grubość ścianki rury, mm.

Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, to w miejsce badania ciśnieniem wewnętrznym można przeprowadzić badania nieniszczące (np. badania prądami wirowymi, wg PN-EN 10246-2 lub wykrywanie nieszczelności helem) o ile przedłożona zostanie ekspertyza do Jednostki Notyfikowanej, np. UDT.

Badania ultradźwiękowe

Wszystkie rury należy poddać badaniom ultradźwiękowym na całej długości rury na wady wzdłużne, zgodnie z PN-EN 10246-7.

Ustalenie wielkości ziarna

Na każdy wytóp, wymiar i obróbkę cieplną rur należy ustalić wielkość ziarna zgodnie z PN-EN ISO 643: 2013-06.

Próba pierścieniowa

Na rurach dla każdej długości wykonawczej, długościach częściowych - na każdej rurze na jednym końcu należy wykonać próbę pierścieniową zgodnie z PN-EN 10216-5: 12.2013, w połączeniu z wymaganiami AD 2000-Merkblatt W2.

Próba na rozciąganie i próba udarowości

Partia do badań, miejsce pobrania prób i kierunek prób określa poniższa tabela.

Tabela 7.4

Wielkość i miejsce pobrania prób, kierunek prób oraz zakres badań w partii

Profil wyrobu	Partia do badań dla próby na rozrywanie i udarowość w temp. pokojowej	Próba rozciągania na gorąco	Miejsce pobierania próbek	Kierunek próbki	Położenie próbki
Rura	100 rur na wytóp, wymiar i obróbkę cieplną ¹⁾	Wytóp	Na jednym końcu	Wzdłużny	PN- EN ¹⁾

¹⁾ obowiązują ustalenia PN-EN 10216-5 i AD 2000-Merkblatt.

Zakres prób

W każdej partii rur należy przeprowadzić odpowiednią liczbę badań we wskazanym normą miejscu pobrania próbek, w tym:

- 2 – próbki na rozciąganie w temperaturze pokojowej.
- próbki na udarność, każda ocena partii na 3 próbkach Charpy-V w temperaturze pokojowej. Próbę udarności można pominąć przy grubości ścianki poniżej 10 mm. Dla celów orientacyjnych można wyznaczyć pracę łamania KV na próbkach 55x10x5 mm.
- 1 – próbkę na rozciąganie w podwyższonej temperaturze, dla temperatury zawartej w zamówieniu, o ile leży w zakresie 50°C-650°C. Jeżeli temperatura projektowa nie jest podana w zamówieniu, wówczas badanie przeprowadza się w temperaturze 600°C.

Rodzaj wymaganej obróbki cieplnej

Przed produkcją rur przez ciągnięcie na zimno/pielgrzymowanie na zimno wymagane jest przeprowadzenie obróbki cieplnej, której temperatura leży przynajmniej 50°C powyżej końcowej temperatury przesycania.

Znakowanie rur

Znakowanie rur na urządzenia ciśnieniowe powinno być zgodne z PN-EN 10216-5: 12.2013. Każda rura powinna być trwale oznakowana przynajmniej na jednym końcu. Przy znakowaniu rur przestrzegać wymagań zawartych w AD 2000-Merkblatt W2.

Rodzaj dokumentów kontroli

Dla dostawy rur należy wystawić świadectwo odbioru 3.2 przez Jednostkę Notyfikowaną (TÜV, UDT) według PN-EN 10204: 03.2006. Świadectwo odbioru musi być potwierdzone przez rzeczoznawcę i odbiorcę delegowanego przez wykonawcę. Zakres potwierdzenia wydanego przez delegowanego odbiorcę powinno zawierać zakres badań wskazany w niniejszym rozdziale.

Wytwórca powinien poświadczyć:

- metodę wytapiania.
- stan obróbki cieplnej z podaniem temperatury i środka studzenia.
- wynik analizy wytopowej.
- przeprowadzenie badania dotyczącego ewentualnego pomieszania materiału.

- przeprowadzenie i wynik próby szczelności,
- przeprowadzenie i wynik badania nieniszczącego,
- wynik badania struktury rur z ustaleniem wielkości ziarna,
- zgodność dostawy z wymaganiami VdTÜV-Werkstoffblattes i zamówienia.

Przedmiotowe poświadczenie jest częścią składową świadectwa odbioru 3.2 wg PN-EN 10204: 03.2006.

7.4. Własności mechaniczne rur w stanie dostawy

7.4.1. Własności rur w stanie dostawy w temperaturze pokojowej

Wymagane wartości wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze pokojowej powinny spełniać wymagania zawarte w PN-EN ISO 6892-1: 11.2010, tabela 7.5, natomiast wymagane wartości z próby udarności w temperaturze pokojowej zawiera tabela 7.6.

Tabela 7.5

Wymagane wartości na rozciąganie w temperaturze pokojowej rur
wg EN ISO 6892-1

Profil wyrobu	Kierunek próby	$R_{p0.2}$ [MPa]	$R_{p1.0}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]
każdy	wzdłużny	235	270	590 - 850	35

Wartości $R_{p0.2}$ umownej granicy plastyczności, wydłużenia przy zerwaniu A oraz pracy łamania KV są wartościami minimalnymi. Obowiązują one niezależnie od miejsca pobrania i położenia próbek.

Tabela 7.6

Wymagane wartości próby udarności z karbem V w temperaturze pokojowej
wg EN ISO 148-1: 10.2010

Kierunek próby	Kształt próbki	Temperatura badania	Praca łamania KV ¹⁾ [J]
wzdłużny	próbka V	temperatura pokojowa	85

1) Średnia wartość z 3 próbek. Jedna wartość pojedyncza może być mniejsza niż wymagana średnia o max 30%

Dla pracy łamania KV po eksploatacji należy zwrócić uwagę na fakt, że przy długotrwałym zastosowaniu materiału w górnym zakresie temperaturowej stosowności należy się liczyć

z typowym zmniejszeniem pracy łamania w temperaturze pokojowej. Jednakże nie powinna ona być niższa od kryterium 27 J. Należy uwzględnić ten fakt przy postojach, powtarzanych próbach ciśnieniowych itp. tak, by unikać obciążeń o charakterze dynamicznym.

7.4.2. Własności mechaniczne rur w temperaturze podwyższonej

Wytrzymałość na pełzanie

Tabela 7.7 zawiera wymagane wartości wytrzymałości na rozciąganie rur wg EN ISO 6892-2: 02.2011 w podwyższonej temperaturze.

Tabela 7.7

Wymagane wartości wytrzymałości na rozciąganie w podwyższonej temperaturze.
Kierunek próby – wzdłużny

Temperatura [°C]	R _{p0,2} [MPa]	R _{p1,0} [MPa]	R _m [MPa]
100	205	230	530
200	180	205	490
300	170	195	485
400	160	185	480
500	150	175	455
600	140	165	405
700	135	160	320
750	125	150	280

Podane wartości wytrzymałości na rozciąganie R_{p 0,2}, R_{p 1,0} oraz R_m w podwyższonej temperaturze mają charakter orientacyjny.

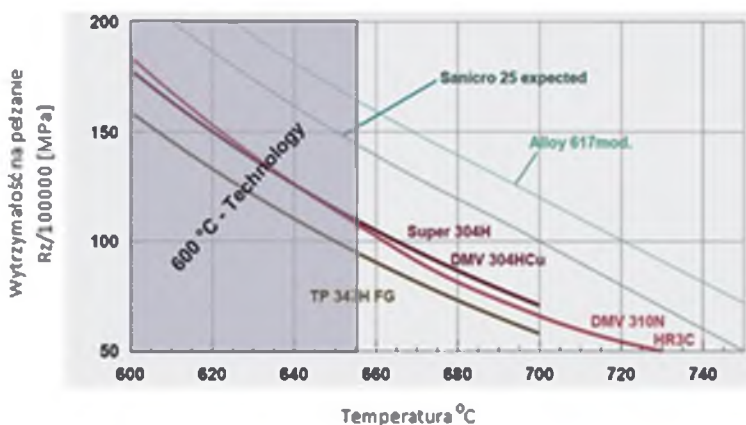
Wartości czasowej wytrzymałości na pełzanie, uzyskane na podstawie dotychczasowych wyników badań, przedstawiono w tabeli 7.8. Są one wartościami średnimi ze zbadanego zakresu rozrzutu, które są sprawdzane i aktualizowane na podstawie dalszych wyników badań. Dolna granica zakresu rozrzutu w danej temperaturze leży około 20% poniżej podanej średniej wartości.

Stal charakteryzuje się dużą wytrzymałością na pełzanie będącą efektem umocnienia wydzieleniowego koherentnymi cząstkami miedzi określanymi jako *Cu-rich*, dyspersyjną fazą MX (NbCN) oraz węglkami M₂₃C₆ [11].

Wymagane wartości wytrzymałości na pełzanie stali Super 304H

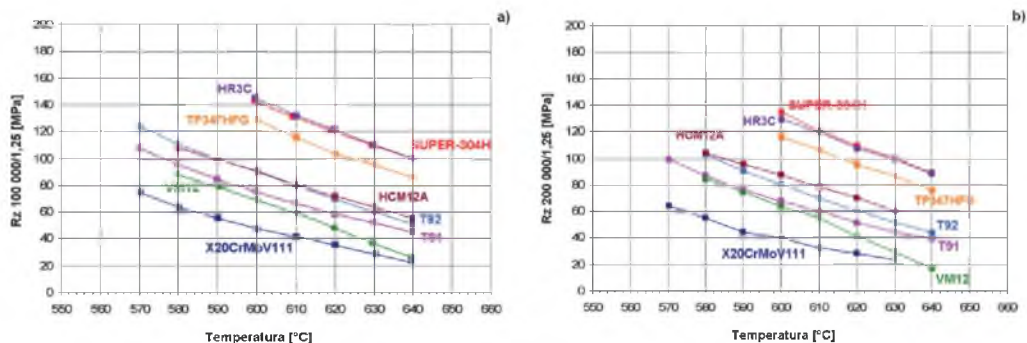
Temperatura [°C]	Czasowa wytrzymałość na pełzanie dla	
	Rz/10 000 [MPa]	Rz/100 000 [MPa]
600	240	182
620	206	152
640	174	126
660	146	105
680	124	86
700	101	68
720	84	54
740	68	42
750	61	37

Rysunek 7.1. ilustruje porównanie wartości wytrzymałości na pełzanie stali Super 304H odniesione do innych współcześnie stosowanych stali i stopów żarowytrzymałych.



Rys. 7.1. Zestawienie czasowej wytrzymałości na pełzanie stali X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H) w porównaniu do podstawowych stali austenitycznymi przewidywane do stosowania na przegrzewacze pary o nadkrytycznych parametrach pracy [1.11]

Porównawcze zestawienie charakterystyk naprężeń dopuszczalnych stali martenzytycznych i austenitycznych, obliczonych na podstawie ekstrapolowanych wartości wytrzymałości na pełzanie dla czasów 100 i 200 000 godz., przedstawiono na rys. 7.2.



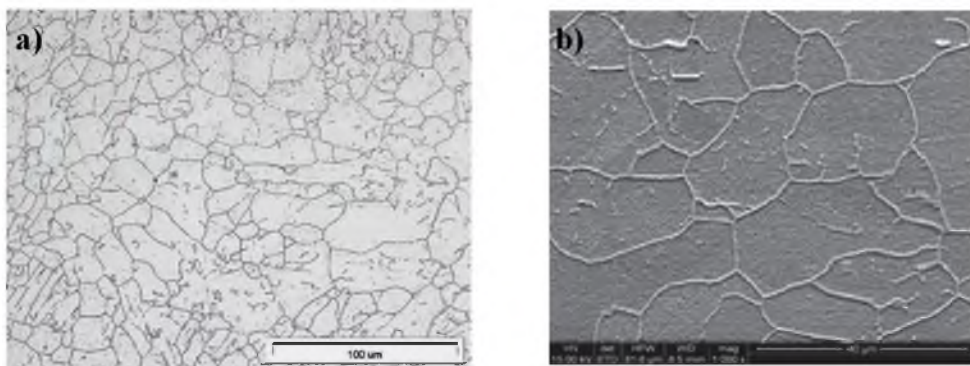
Rys. 7.2. Porównanie wartości naprężeń dopuszczalnych R_z/x dla: a) 100 000 godzin, b) 200 000 godzin

Przeprowadzone przez RAFAKO S.A. oraz Politechnikę Śląską analizy związane z doбором materiałów na przegrzewacze pary, w tym zestawienie grubości obliczeniowej ścianki rur wężownicy pary ze stali Super 304H dla czasu obliczeniowego 100 000 godz. i 200 000 godz., przy przyjętej temperaturze pary pierwotnej $T_0 = 653^\circ\text{C}$ i ciśnieniu $p_0 = 30,9 \text{ MPa}$ przedstawione zostały w kartach nr 3-5 oraz w publikacjach [2, 3].

7.5. Struktura materiału i skład fazowy rur ze stali Super 304H

W stanie dostawy po przesycaaniu stal ta charakteryzuje się strukturą austenityczną z nielicznymi wydzieleniami pierwotnymi węgliaozotków niobu $M(C,N)$ oraz NbC . Zależnie od składu chemicznego stali w strukturze może występować śladowe ilości ferrytu δ - w granicach do 2%.

Przykłady mikrostruktury rur z dwóch różnych wytopów różniących się wielkością ziarna austenitu przedstawiają rys. 7.3a i b. Wymagana wielkość ziarna wg wzorców ASTM wynosi nr 7 lub 8-9.



Rys. 7.3. Przykładowa struktura w stanie dostawy obserwowana: a) w mikroskopie świetlnym, LM oraz b) w skaningowym mikroskopie elektronowym, SEM

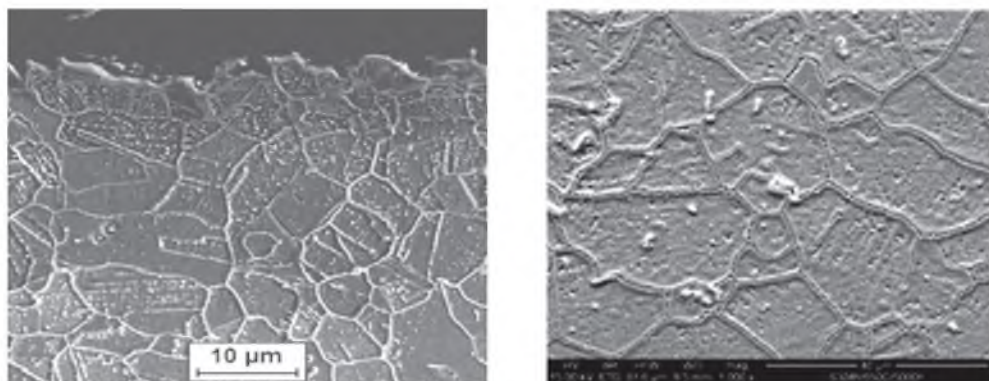
Po przesycaeniu stal Super 304H wykazuje umowną granicę plastyczności $R_{0,2}$ około 235 MPa, wytrzymałość na rozciąganie R_m w zakresie 590-850 MPa oraz wydłużenie A_5 średnio 35%.

W klasycznych żarowytrzymałych stalach austenitycznych z podwyższeniem temperatury przesycaenia uzyskuje się wzrost wielkości ziarna, czego konsekwencją jest podwyższenie wytrzymałości na pełzanie oraz obniżenie ciągliwości, a także odporności na utlenianie.

Proces umocnienia, a następnie degradacji w podwyższonej temperaturze jest wynikiem oddziaływania wielu złożonych zjawisk strukturalnych, w tym procesów wydzieleniowych faz wtórnych - węglików, azotków i węglikoazotków oraz międzymetalicznej fazy σ . Niekorzystne wydzielanie fazy σ - bogatej w chrom - podczas długotrwałej eksploatacji w temperaturze powyżej 600°C zależne jest od składu chemicznego stali i zwykle prowadzi do obniżenia własności plastycznych stali oraz odporności na utlenianie w parze wodnej i zgorzelinowanie w środowisku spalin. Długotrwałe oddziaływanie temperatury wpływa również na zmiany gęstości układów dyslokacji i błędów ułożenia w austenicie.

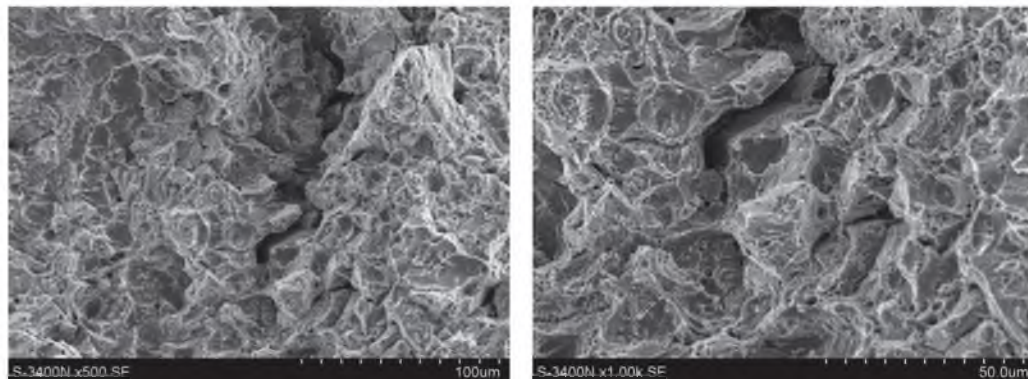
Proces starzenia/wyżarzania stali podwyższa własności wytrzymałościowe, ale zarazem pogarsza ciągliwość wskutek procesów wydzieleniowych, a także zmniejsza odporność na korozję wysokotemperaturową oraz utlenianie w parze wodnej.

Po wyżarzaniu w temperaturze 650°C przez 500-5000 h obserwuje się zintensyfikowanie procesu wydzielenia węglikoazotków niobu Nb (C,N) wewnątrz ziaren oraz węglików $Cr_{23}C_6$ zarówno wewnątrz, jak i na granicach ziaren i bliźniaków austenitu. Tworzenie się układów węglików w formie nieciągłej siatki po granicach ziaren (rys. 7.4) najintensywniej zachodzi w temperaturze 650°C w czasie starzenia do około 3000 godz. W osnowie występują również wydzielenia bogate w miedź [2].



Rys. 7.4. Struktura stali po wyżarzaniu: a) 1000 godz./ 650°C. SEM oraz b) 5000 h/ 650°C, SEM

W efekcie długotrwały proces starzenia w temperaturze 650°C odpowiadający temperaturze eksploatacji tej stali skutkuje spadkiem udatności, spełniającym wymóg minimalnego kryterium wartości wyższej od 27 J. Przelomy udatnościowe wykazują morfologię pęknięcia transkrystalicznego łupliwego oraz ciągliwego, co dobrze koreluje z drobnym ziarnem i morfologią wydzielań po starzeniu (rys. 7.5).



Rys. 7.5. Przelom transkrystaliczny mieszany stali Super 304H po starzeniu 650°C/ 1000 godz.

7.6. Własności fizykochemiczne stali Super 304H

7.6.1. Własności fizyczne

Podstawowe własności fizyczne w zakresie do 750°C zestawiono w tabelach 7.9- 7.11 oraz porównawczo ze stalami na osnowie ferrytycznej na rys. 7.6.

Tabela 7.9

Wartości modułu sprężystości podłużnej (dynamiczny)

Temperatura [°C]	20	100	200	300	400	500	600	700	750
Moduł E [GPa]	189	182	174	165	156	149	141	134	130

Tabela 7.10

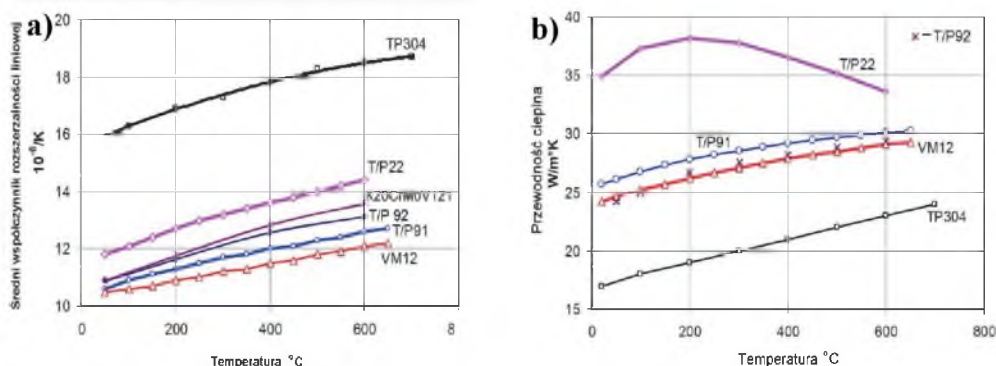
Średnie wartości współczynnika przewodności cieplnej

Temperatura [°C]	20	100	200	300	400	500	600	700	750
Przewodność cieplna [W x m ⁻¹ x K ⁻¹]	14,5	16,2	19,4	21,5	23,0	25,2	28,6	31,0	31,0

Średni liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej dla temperatury odniesienia 20°C

Pomiędzy 20°C a temperaturą.... w [°C]	100	200	300	400	500	600	700	750
Współczynnik rozszerzalności cieplnej [$10^{-6} \times K^{-1}$]	16,4	17,1	17,5	17,8	18,1	18,4	18,6	18,7

Zamieszczone powyżej wartości są danymi orientacyjnymi.



Rys. 7.6. Własności fizyczne wybranych stali żarowytrzymałych: a) średni współczynnik rozszerzalności liniowej, b) przewodność cieplna

7.6.2. Wyniki badania odporności na utlenianie i korozję wysokotemperaturową stali Super 304H

Odporność na utlenianie stali żarowytrzymałych w temperaturze pracy jest bardzo uzależniona jest od stężenia chromu, bez względu na to, czy rozważa się utlenianie rur od strony pary czy też odporność na korozję wysokotemperaturową w środowisku spalin.

Odporność ta wyraźnie wzrasta z zawartością chromu do ok. 25%, natomiast wyższe zawartości chromu nie wpływają istotnie na odporność korozyjną.

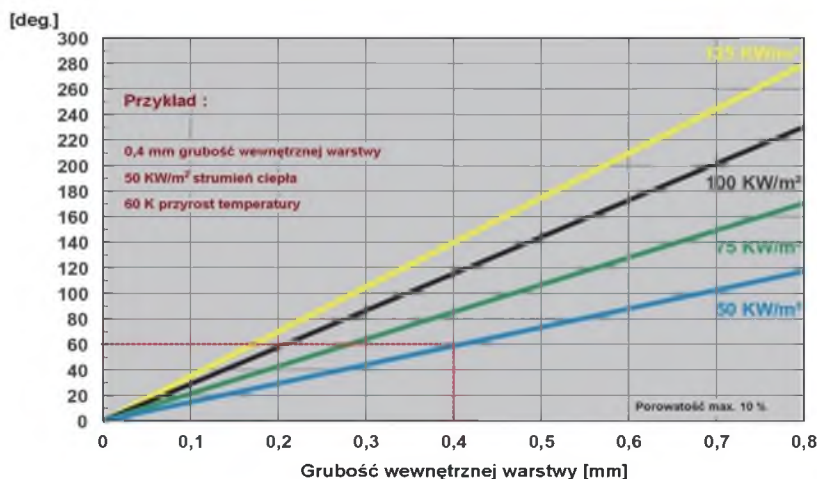
Wraz ze wzrostem zawartości chromu morfologia tlenków i skład fazowy zmieniają się w sposób następujący:

- od Fe_2O_3/Fe_3O_4 ,
- przez $Fe_3O_4/(Fe, Cr)_3O_4$ i $Fe_3O_4/(Fe, Cr)_3O_4/Cr_2O_3$,
- do warstwy czystego tlenku Cr_2O_3 , zapewniającego najwyższą odporność korozyjną.

Wysokochromowe stale austenityczne wykazują znacznie wyższą odporność na korozję wysokotemperaturową oraz odporność na łuszczenie (odpryskiwanie, eksfoliację) warstwy tlenków w stosunku do żarowytrzymałych stali martenzytycznych.

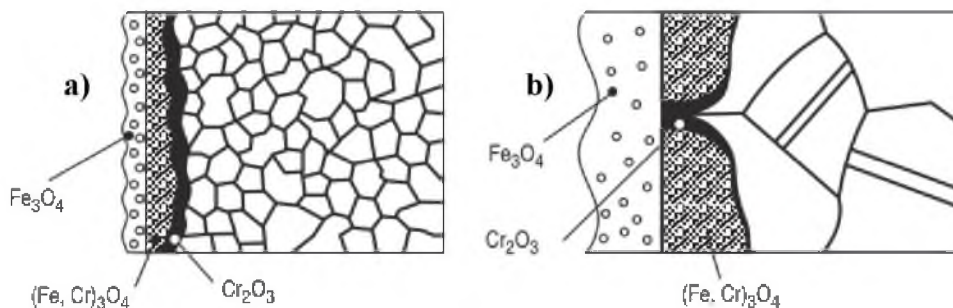
Cykliczna praca bloku energetycznego przyspiesza procesy niszczenia korozyjnego, wówczas produkty korozji wykazują budowę warstwową o zróżnicowanej porowatości i przyczepności do podłoża, powodując m.in. okresowe odpadanie warstwy tlenku, co również, obok skoków temperatury, jest czynnikiem zmieniającym kinetykę utleniania.

Proces taki doprowadza do ubytku grubości i wzrostu naprężeń w materiale rury w wyniku wzrostu temperatury ścianki rur, wskutek przyrostu warstwy tlenków. Jeśli ponadto do pary przedostają się sole zawarte w wodzie kotłowej lub zasilającej, wystąpią dodatkowe niekorzystne procesy doprowadzające do tworzenia się osadów, głównie fosforanów sodu i żelaza. Z jednej strony proces narastania warstw tlenkowych na wewnętrznej powierzchni rur przegrzewaczy jest zjawiskiem pożądanym, chroniącym rury przed intensywną korozją, ale z drugiej pogarsza wymianę ciepła w wyniku wzrostu grubości warstwy tlenkowej, a zwiększając temperaturę ścianki sprzyja degradacji struktury (rys. 7.7).



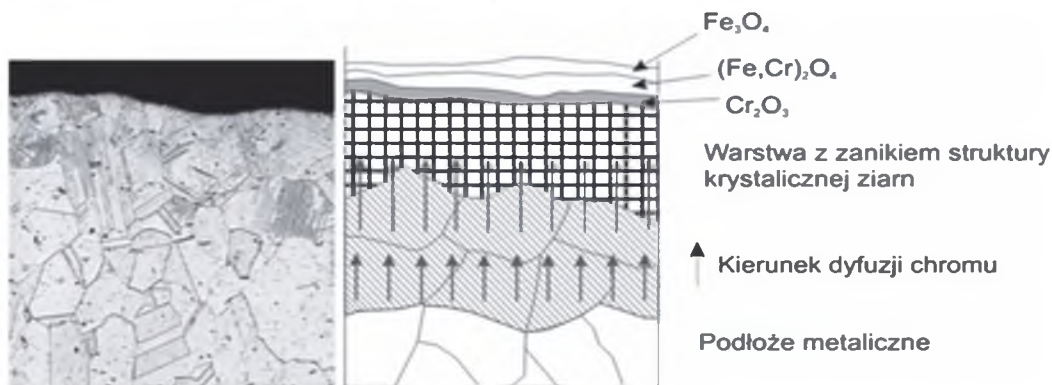
Rys. 7.7. Wpływ grubości warstwy tlenków na przyrost temperatury ścianki przegrzewacza pary, zależnie od strumienia ciepła [7]

Na odporność korozyjną stali austenitycznych wpływa, poza stężeniem chromu w stali, również jej mikrostruktura, tj. wielkość ziarna oraz zdefektowanie warstwy wierzchniej rury. Drobne ziarno wzmagają dyfuzję chromu po granicach ziaren, zapewniając tworzenie się zwartych tlenków Cr_2O_3 i tym samym większą odporność na utlenianie w porównaniu do stali o strukturze gruboziarnistej (rys. 7.8).



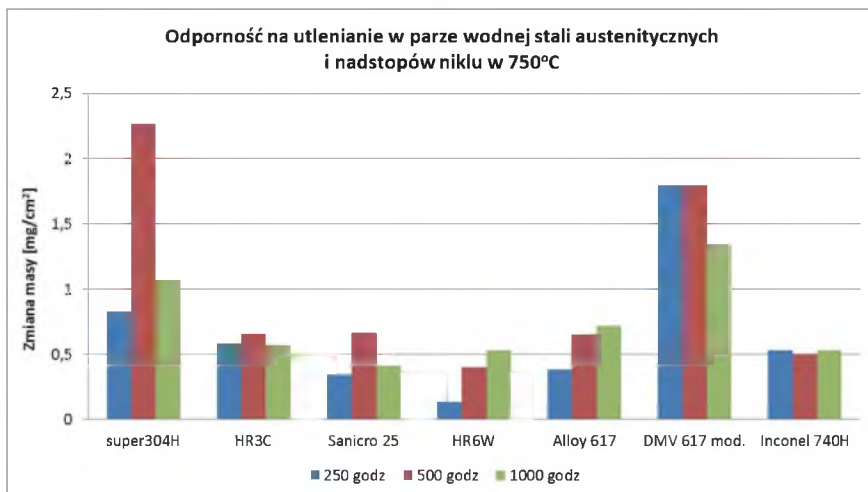
Rys. 7.8. Schemat formowania się tlenków na powierzchni stali austenitycznej w podwyższonej temperaturze dla: a) stali o strukturze drobzziarnistej, b) stali o strukturze gruboziarnistej [8]

Mechaniczne wytworzenie zdefektowania wewnętrznej warstwy materiału rury drogą obróbki powierzchniowej sprzyja procesom dyfuzji i utleniania czyniąc powstające tlenki bardziej zwartymi i przyczepnym do podłoża (rys. 7.9). Na rynku oferowane są rury określane jako Super 304Hsb/sp (gdzie: sb-shot blasted, a sp-shot peened) [9].

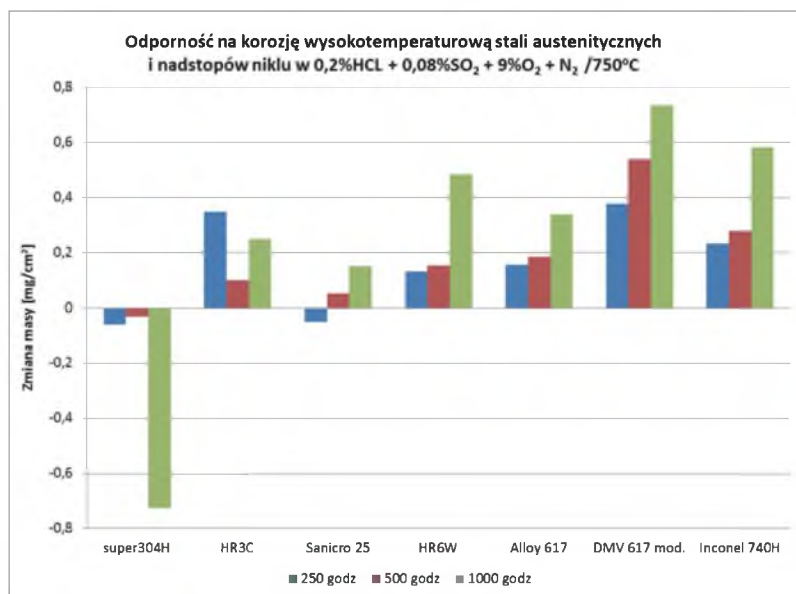


Rys. 7.9. Schemat powierzchniowego zdefektowania materiału i wpływ na proces korozji

Wyniki badań własnych odporności na utlenianie w parze wodnej oraz na korozję wysokotemperaturową nowych materiałów rekomendowanych do budowy kotłów na parametry super- i ultranadkrytyczne przedstawiono na rys. 7.10 i 7.11.

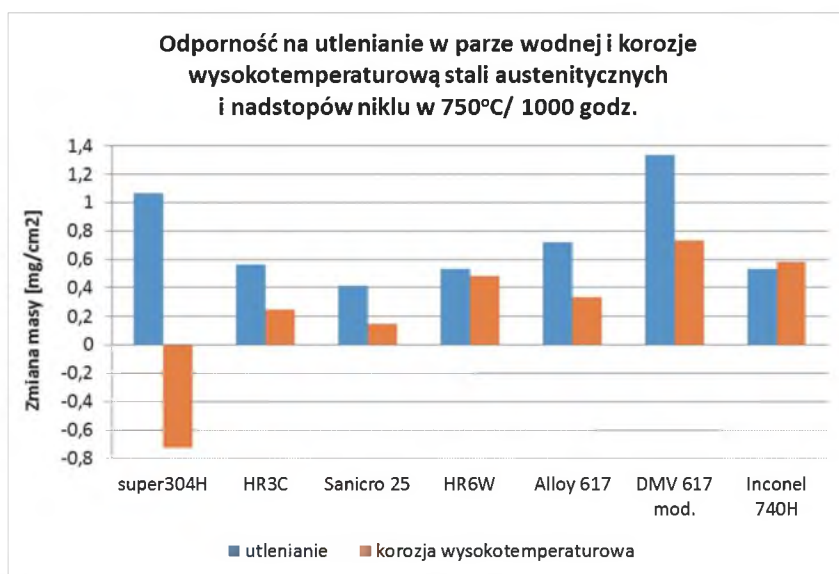


Rys. 7.10. Porównanie odporności na utlenianie (wykresy zmiany masy podczas utleniania) w parze wodnej wybranych stali austenitycznych Super 304H, HR3C, Sanicro 25 ze stopami niklu Alloy 617, DMV 617mod oraz Inconel 740H dla czasów testów korozyjnych 250, 500 i 1000 h



Rys. 7.11. Porównanie odporności na korozję wysokotemperaturową wybranych stali austenitycznych oraz stopów niklu w temperaturze 750°C, dla czasów testów korozyjnych 250, 500 i 1000 h

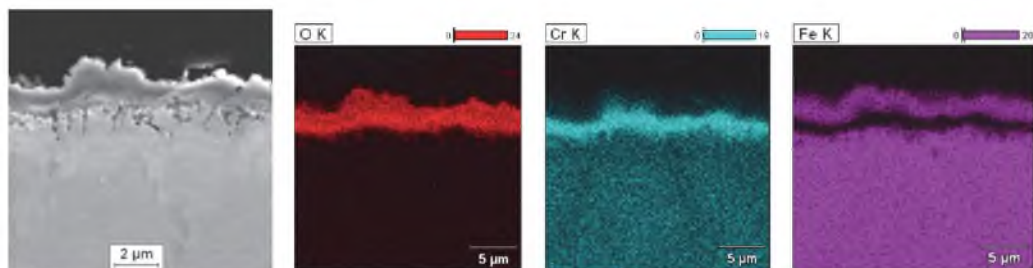
Wyniki badań własnych prowadzone w temperaturze 750°C pokazują, że stal Super 304H wykazuje najniższą, spośród badanych materiałów, odporność na korozję [10]. Szczególnie niekorzystne jest jej względnie duża skłonność do eksfoliacji warstwy tlenków (rys. 7.11-7.12). W literaturze technicznej egzystuje dość powszechna opinia, że szybkości utleniania w parze wodnej i gazach spalinowych stali o strukturze austenitycznej są porównywalne. Uzyskane wyniki wskazują, że zmiany masy próbek badanych materiałów są większe w parze wodnej od masy próbek po testach korozyjnych w agresywnym środowisku, zawierającym siarkę i chlor (rys. 7.12). Utlenianie materiału rur od strony pary, szybkość narastania, grubość tlenków oraz innych osadów, a także ich ewentualne odpadanie w sposób istotny wpływają na warunki eksploatacyjne i techniczno-ekonomiczne pracy turbiny.



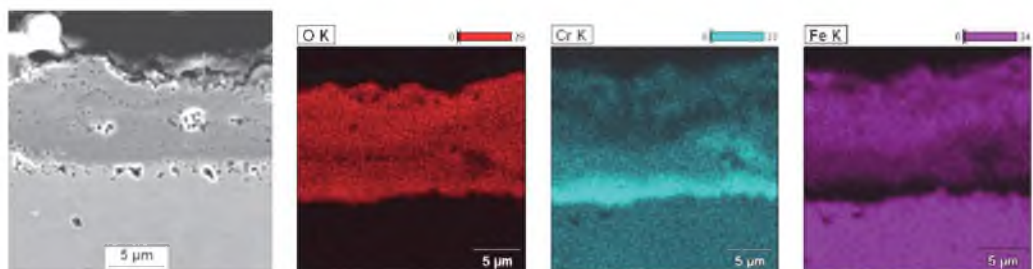
Rys. 7.12. Porównanie odporności na utlenianie w parze wodnej oraz na korozję wysokotemperaturową wybranych stali austenitycznych i stopów niklu Alloy 617, DMV 617mod oraz Inconel 740H w temperaturze 750°C po czasie testu 1000 godz.

Analiza składu chemicznego produktów korozji, w tym głównie tlenu, chromu i żelaza, pozwala na określenie morfologii tlenków, które w warstwie zewnętrznej są spinelem $(Fe,Cr)_3O_4$ oraz w warstwie przylegającej do podłoża pożądanym tlenkiem Cr_2O_3 (rys. 7.13).

Potwierdzają to również wyniki przeprowadzonych badań identyfikacji tlenków metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

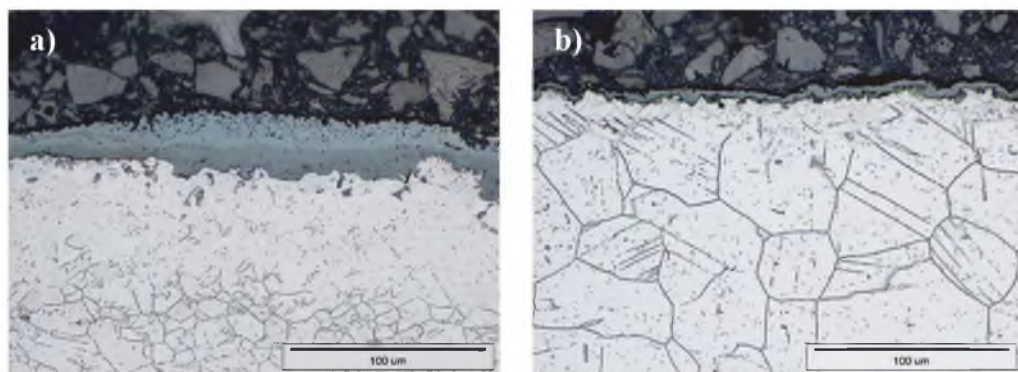


Rys. 7.13. Warstwa utleniona stali Super 304H w teście para wodna – 7500°C/250 godz. i rozkłady powierzchniowe tlenu, chromu i żelaza. Średnia grubość warstwy tlenków 1,5 μm



Rys. 7.14. Warstwa utleniona stali Super 304H w teście para wodna – 750 °C/1000 godz. oraz rozkłady powierzchniowe tlenu, chromu i żelaza. Średnia grubość warstwy tlenków 12 μm

Na rys. 7.15 porównano skutki korozji w warunkach pary wodnej 750°C/1000 godz. dwóch stali austenitycznych, które różnią się zawartością chromu, ukazujące znaczny efekt zubożenia warstwy wierzchniej w chrom i większą grubość tlenków na próbce ze stali Super 304H w porównaniu do stali X6CrNiNbN25-20 (HR3C) (rys. 7.15b).



Rys. 7.15. Porównanie morfologii tlenków po utlenieniu w parze wodnej w 750°C/1000 godz., LM: a) na stali Super 304H, b) na stali HR3C

Badania korozyjne rur ze stali austenitycznych w środowisku popiołów potwierdzają, że stale bogate w Cr mają skłonność do tworzenia zwartej warstewki tlenkowej typu Cr_2O_3 . Jednak w środowisku zawierającym siarkę tworzą się siarczany, które obniżają odporność stali austenitycznych na korozję wysokotemperaturową. Największe ubytki masy stwierdza się w atmosferze spalin o temperaturze 650-700°C, co jest związane z tworzeniem się trójsiarczków (będących w stanie stopionym w tej temperaturze).

Wykonane badania w warunkach korozji wysokotemperaturowej oraz utleniania w parze wodnej stali austenitycznych różnicują ich odporność korozyjną, tym niemniej krótkotrwałe badania izotermiczne (laboratoryjne) nie odzwierciedlają rzeczywistych warunków, które panują w węzownikach przegrzewaczy pary, a szczególnie zmiennych obciążeniach temperaturowych.

7.7. Kwalifikowanie technologii spawania złączy rur ze stali Super 304H

Każdy wytwórca konstrukcyjnych elementów ciśnieniowych jest zobowiązany udokumentować kwalifikowanie technologii spełnienia wymagań jakościowych według przepisów AD 2000-Merkblatt HP 2/1, przy zastosowaniu wybranych, sprawdzonych dodatkowych materiałów do spawania.

Kwalifikowanie technologii spawania i przeróbki plastycznej elementów kotła jest wymogiem Dyrektywy, która uzupełnia analizę systemu zapewnienia jakości o pomiary i badania w taki sposób, by do projektowanego, nowego elementu projektu włączyć dostatecznie wcześnie doświadczenie wykonawcze, eksploatacyjne oraz wyniki walidacji procesów.

Przy uwzględnieniu ogólnie uznanych wytycznych technicznych spawania, stal Super 304H jest spawalna następującymi procesami spawania wg PN-EN ISO 4063: 12.2002, tj.:

- metodą 141 (GTAW) - elektrodą wolframową (elektrodami prętowymi) w osłonie gazów ochronnych.
- metodą 111 (SMAW) - łukowo - elektrodą otulaną z otuliną zasadową.

Analiza wymagań jakościowych złączy przegrzewaczy została przeprowadzona na etapie specyfikacji warunków wykonania, z uwzględnieniem późniejszych warunków eksploatacji kotła.

7.7.1. Dobór materiałów dodatkowych do spawania stali Super 304H

Do spawania stali mogą być stosowane wyłącznie sprawdzone dodatkowe materiały do spawania (VdTÜV-Merkblatt 1153), z uwzględnieniem przewidywanej temperatury pracy elementów ciśnieniowych kotła. Ponieważ stal Super304H zawiera chrom, nikiel oraz miedź, więc stopiwo złączy wykonane tymi spoiwami powinno mieć skład chemiczny zbliżony do składu chemicznego materiału podstawowego, jako warunek zapewnienia wymaganej wytrzymałości elementów ciśnieniowych kotła.

Kolejnym elementem przy doborze składu chemicznego materiałów dodatkowych jest zapewnienie wymaganej wytrzymałości na pełzanie złączy spawanych oraz minimalnej energii łamania dla materiału stopiwa, która wynosi $KV = \min. 27 \text{ J}$ w temperaturze 20°C .

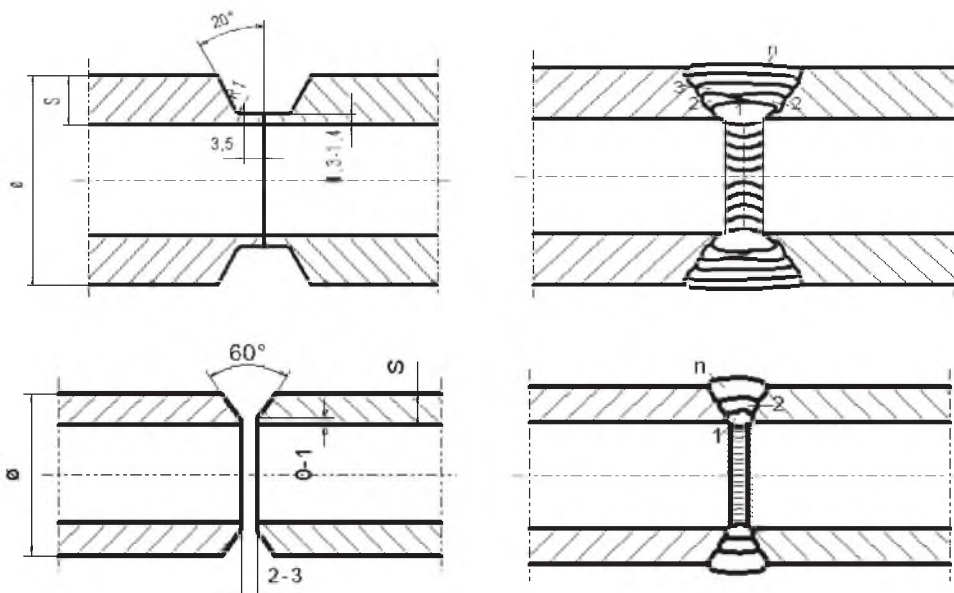
W procesie kwalifikowania technologii spawania złączy jednorodnych zastosowane zostały materiały dodatkowe, opracowane przez firmę Böhler-Thyssen Welding w postaci drutu do spawania dla metody 141 (GTAW) w gatunku Thermanit SUPER 304H Cu, a także Thermanit 625, szczególnie w przypadku spawania materiałów różnoimiennych.

7.7.2. Przebieg kwalifikowania technologii spawania stali Super 304H

W ramach przyjętego programu badawczego, kierowanego przez RAFAKO S.A. kwalifikowanie technologii spawania przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 15614-1 06.2004. Początkowy etap procesu kwalifikowania obejmuje (rys. 7.16 i tab. 7.12):

- przygotowanie do spawania z określeniem ogólnych warunków spawania,
- dobór materiałów dodatkowych do spawania dla określonej metody spawania,
- dobór parametrów procesu spawania z oceną przebiegu procesu spawania,
- specyfikacja zalecanych zabiegów cieplnych, jak temperatura podgrzewania do spawania, temperatura międzyściągowa, wymagane lub nie parametry obróbki cieplnej po spawaniu.

Przykłady przygotowania elementów do spawania stali Super 304H oraz kolejność spawania złączy kwalifikacyjnych rur o grubości ścianki $g < 10 \text{ mm}$ dla metod 141 i 141Aut. przedstawiono na rys. 7.16.



Rys. 7.16. Przykład przygotowania krawędzi do spawania oraz kolejność spawania złączy doczołowych rur ze stali Super 304H o grubości $g < 10$ mm.

Tabela 7.12

Parametry wykonywania złączy ze stali Super 304H metodą 141 (GTAW)

gaz ochronny	Argon I 1
elektroda wolframowa	W Th , \varnothing 2,4 mm
stopiwo	druk – Thermanit SUPER 304H Cu
średnie natężenie prądu	dla warstwy graniowej 60÷90 A, dla warstw wypełniających 70÷100 A
napięcie	11÷12,5 V
liczba przejść, ściągów	3-4
temperatura międzyściegowa	max 150°C
podgrzewanie do spawania	bez podgrzewania do spawania
obróbka cieplna po spawaniu	bez obróbki cieplnej po spawaniu

Drugi etap kwalifikacji technologii spawania obejmuje:

- badania nieniszczące złączy,
- badania niszczące wykonywane przez wytwórcę oraz jednostkę notyfikowaną, obejmujące własności mechaniczne i technologiczne, w tym statyczną próbę rozciągania, twardość i udarność materiału podstawowego, strefy wpływu ciepła oraz stopiwa, próby zginania złącza oraz badania makro- i mikroskopowe złącza,

- ocenę skłonności stali do pęknięcia gorącego.
- ocenę poprawności kwalifikacji technologii spawania z uzyskaniem uprawnień spawaczy/operatorów spawania.

Stale austenityczne ze względu na większy współczynnik rozszerzalności cieplnej i prawie o połowę niższą przewodność cieplną od stali węglowych stanowią duże wyzwanie dla zapewnienia poprawności przebiegu procesu spawania, szczególnie w odniesieniu do wykonywania złączy różnoimiennych.

Większa rozszerzalność cieplna wymaga stosowania specjalnych środków ostrożności, dla uniknięcia nadmiernych odkształceń spawanych elementów i zbyt dużych naprężeń pozostających po spawaniu. Odstępy między spoinami szepnymi powinny być dwukrotnie mniejsze niż podczas spawania zwykłych stali. Należy również stosować znane sposoby zapobiegania nadmiernym odkształceniom, przez spawanie wąskim ścięciem, z małą energią liniową łuku, a także spawanie krótkimi odcinkami z przestrzeganiem utrzymania właściwej temperatury międzyściegowej.

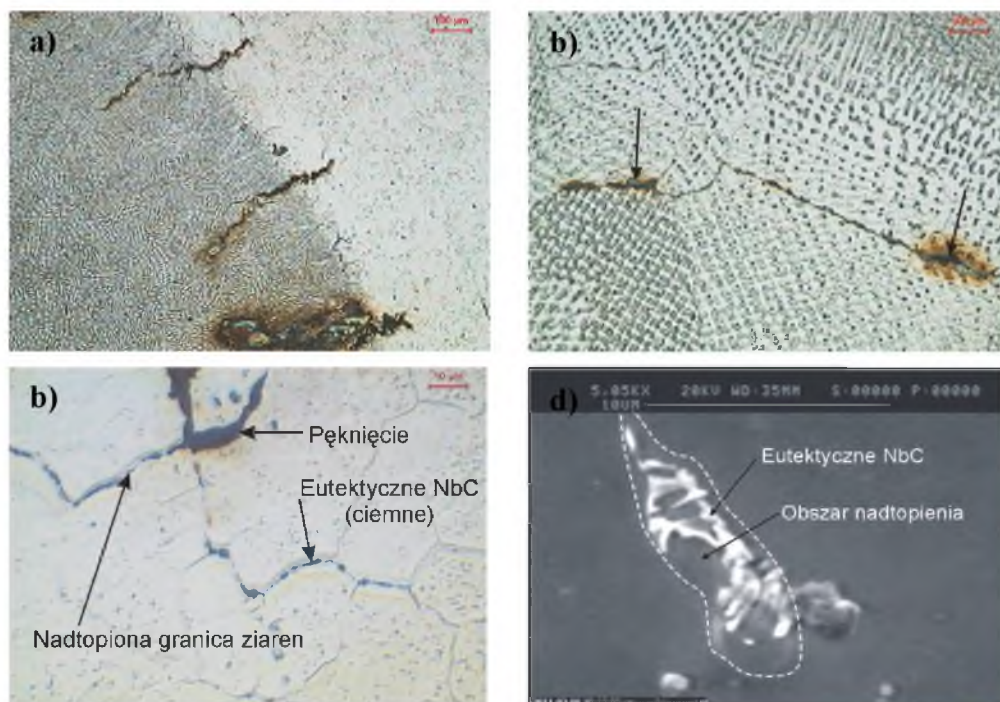
Gęstopłynne jezioro spawalnicze stali i stopów austenitycznych utrudnia rozplywanie się ciekłego metalu, co sprzyja powstawaniu przyklejeń.

Poza ogólnymi zasadami spawania stali austenitycznych, jak wymaganie:

- zmniejszenia szerokości ścięgu oraz SWC przez wprowadzenie mniejszej ilości ciepła, energii liniowej łuku,
- eliminowania występowania karbów i ostrych zmian przekroju w obszarze spoiny,
- zapewnienia określonej temperatury międzyściegowej, należy zwrócić szczególną uwagę na skłonność stali do powstawania pęknięć gorących typów krystalizacyjnego i likwacyjnego.

Eksperymentalne próby spawania stali Super 304H spoiwem Thermanit 617, a także zalecanym spoiwem Thermanit 304HCu potwierdziły dużą skłonność spoiny do pęknięć gorących krystalizacyjnych oraz segregacyjnych [5,6]. Przyczyną tej dużej skłonności są głównie węgliki niobu rozmieszczone w pasmach segregacji. Przyczyną powstawania pęknięć gorących są obecne na granicach ziaren ciekłej fazy o niższej temperaturze topliwości, wzdłuż których następuje dekohezja metalu w wyniku naprężeń skurczowych podczas krystalizacji i stygnięcia spoiny. Pęknięcia krystalizacyjne mogą powstać w osi spoiny, ale także mogą być usytuowane w kierunku poprzecznym lub występować jako mikropęknięcia. Pęknięcia likwacyjne zlokalizowane są na ogół w przyspoinowym obszarze SWC. Przykłady

ujawnionych pęknięć w złączach eksperymentalnych ze stali Super304H pokazano na rys. 7.17.



Rys. 7.17. Przykłady występujących mikropęknięć w złączach ze stali Super 304H: a) zarodkowanie pęknięć w SWC i ich rozwój do spoiny, LM, b) drobne mikropęknięcia na granicach krystalitów spoiny, LM, c) pęknięcia segregacyjne w SWC, LM, d) powiększony szczegół z rys. c) SEM [5]

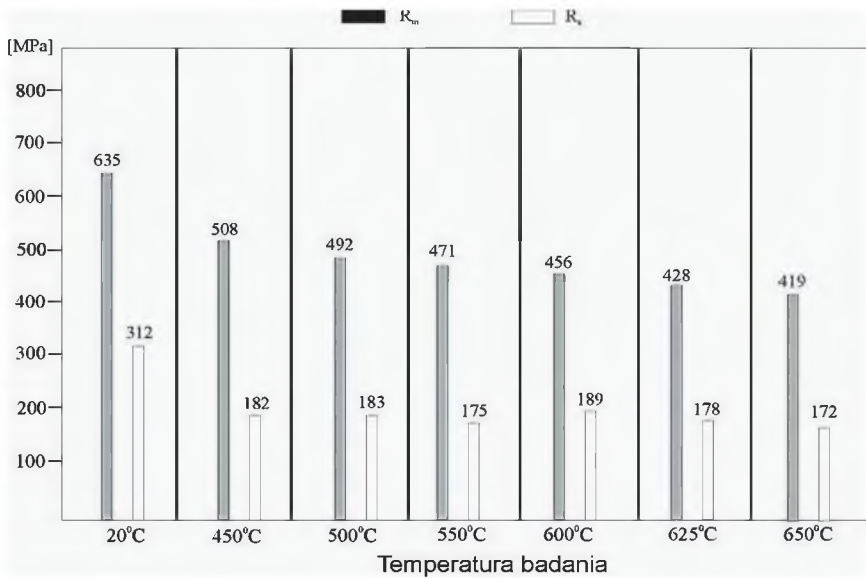
Czynnikami sprzyjającymi mechanizmowi tworzenia pęknięć w złączu spawanym są także:

- mikrostruktura poszczególnych obszarów złącza, zwłaszcza SWC, zależna od składu chemicznego łączonych stali,
- przebieg cykli cieplnych spawania,
- poziom naprężeń w złączu spawanym, zależny od stopnia utwardzenia, sztywności złącza, braku możliwości swobodnego odkształcania oraz własności fizyczne stali, w tym wartość współczynnika rozszerzalności oraz przewodności cieplnej.

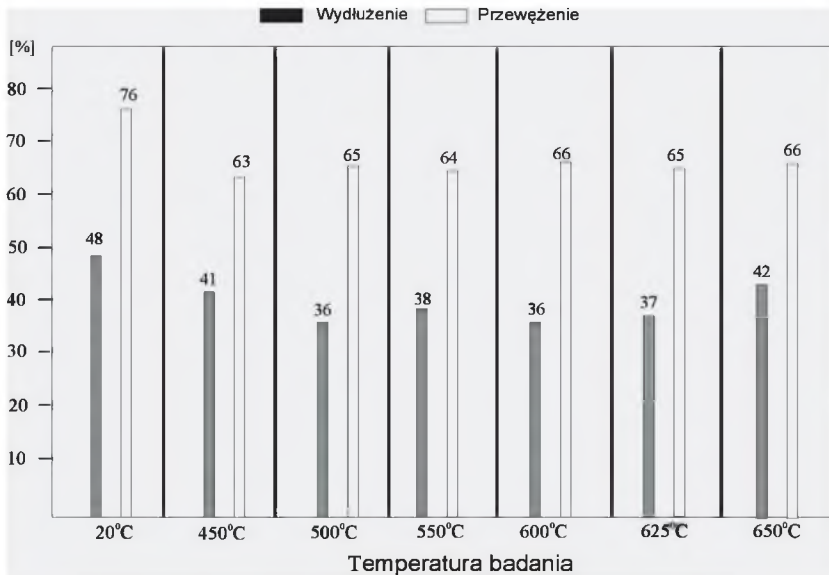
7.8. Wyniki badań stali Super 304H oraz złączy podlegających kwalifikowaniu technologii spawania

7.8.1. Wyniki badań wytrzymałościowych i technologicznych stali Super 304H w stanie dostawy

Wyniki badań statycznej próby rozciągania stali w stanie dostawy w temperaturze pokojowej oraz w zakresie temperatury do 650°C, tj. wytrzymałości na rozciąganie R_m , granicy plastyczności R_e , wydłużenia A i przewężenia Z pokazano na rys. 7.18 - 7.20 [2].

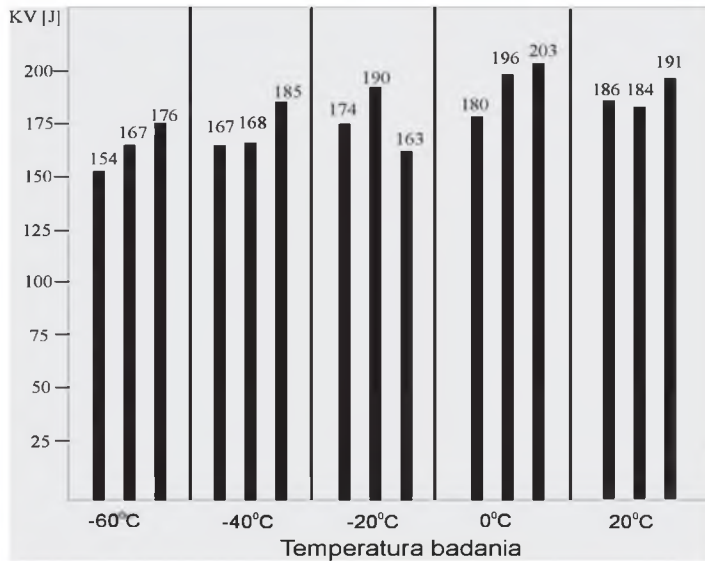


Rys. 7.18. Wyniki badań wytrzymałość na rozciąganie i granicy plastyczności materiału rur w stanie dostawy



Rys. 7.19. Wyniki badań wydłużenia i przewężenia w temperaturach pokojowej i podwyższonej materiału rur w stanie dostawy

Rysunek 7.20 przedstawia wyniki pracy łamania KV w temperaturze od -60°C do $+20^{\circ}\text{C}$ dla materiału rur w stanie dostawy.

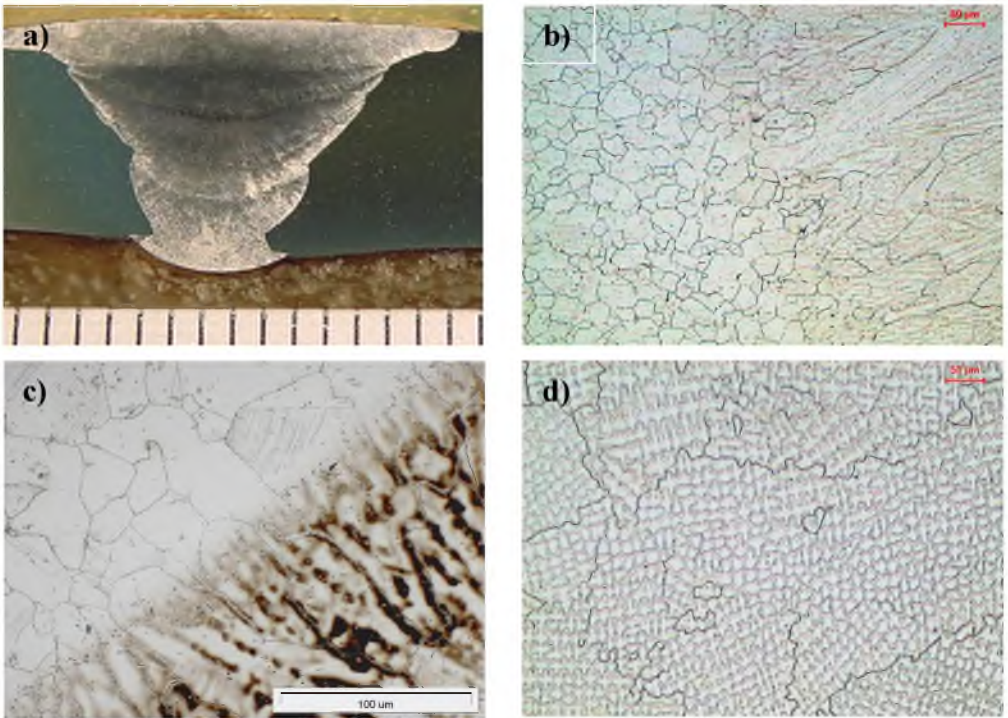


Rys. 7.20. Wyniki pracy łamania próbek w stanie dostawy

7.8.2. Wyniki badań złączy doczołowych ze stali Super 304H

Kwalifikowanie technologii spawania obejmowało wykonanie złączy, których kształt i wymiary odpowiadały wymaganiom normy PN-EN ISO 15614-1:06.2008. Kontrola poprawności wykonania złączy kwalifikacyjnych prowadzona była w całym procesie ich wykonania i uwzględnia m.in. sprawdzenie parametrów procesu spawania, ocenę przebiegu procesu spawania, przebieg badań nieniszczących oraz badań niszczących złączy kwalifikacyjnych. W trakcie programu kwalifikowania technologii spawania stali austenitycznej Super 304H zostały wykonane jednorodne, doczołowe złącza spawane elementów przegrzewaczy pary z rur o wymiarach $\phi 44,5 \times 4,5$ mm.

Przykład struktury złącza doczołowego wykonanego zgodnie z parametrami z tabeli 7.12, z zastosowaniem spoiwa Thermanit SUPER 304H Cu przedstawia rys. 7.21



Rys. 7.21. Makro- i mikrostruktura złącza doczołowego rury ze stali Super 304HC: a) makrostruktura złącza, b) obszar linii wtopienia z kolumnowymi ziarnami spoiny, LM, c) mikrostruktura WSW z wydzieleniami węglików w obszarze linii wtopienia, d) mikrostruktura środkowej części spoiny, LM (fot. Ziewiec Aneta)

Ocena jakości złączy została wykonana dla spoiw firmy Böhler-Thyssen Welding, dla metody 141 (GTAW).

Zakres wymaganych badań nieniszczących obejmował:

- badania wizualne, oględziny zewnętrzne - 100% powierzchni złączy,
- badania radiograficzne - 100% objętości złączy,
- kontrolę obecności pęknięć powierzchniowych przez badania penetracyjne - 100% powierzchni złączy.

Badania wizualne oraz pomiary złączy spawanych przeprowadzono wg wymagań EN 970, EN ISO 17637 i PN-EN ISO 5817-B: 05.2014, zakres badania 100% powierzchni złączy, z oceną jakości wykonania złączy. Wynik badania wizualnego zakwalifikowano jako pozytywne. Badaniom radiograficznym poddane były złącza doczołowe rur z zastosowaniem źródła promieniowania Jr192. Badania wykonano dla 100% długości złącza. Uzyskane wyniki badań radiograficznych spełniają wymagania jakości, nieprzekraczające poziomu „B” wg PN-EN ISO 5817: 05.2014.

Złącza kwalifikacyjne podlegały również badaniom penetracyjnym. Badania wykonane zostały przy zastosowaniu materiałów MR CHEME, ze środkiem wnikającym typu: MR 68, Ch. Nr 68C107; środkiem zmywającym, typ: MR 79, Ch. Nr 79I07 i wywoływaczem typ: MR 70, Ch. Nr 70I07. Uzyskane wyniki badań penetracyjnych spełniają wymagania dla poziomu akceptacji wg EN 23277.

Wykonane złącza spawane były wolne od wad i nieprawidłowości strukturalnych dyskwalifikujących proces kwalifikowania technologii spawania. Wyników badań złączy spawanych stali gat. SUPER 304 H, spawane spoiwem klasy wg EN - S Ni 6625 zestawiono w tabeli 7.13. Złącza spełniają wymagania wytrzymałość na rozciąganie min 600 MPa. Na podstawie wyników wykonanych badań właściwości mechanicznych i technologicznych, a także makro- i mikrostruktury złączy stwierdzono, że złącza spełniają wymagania na poziomie „B” wg PN-EN ISO 5817: 05.2014.

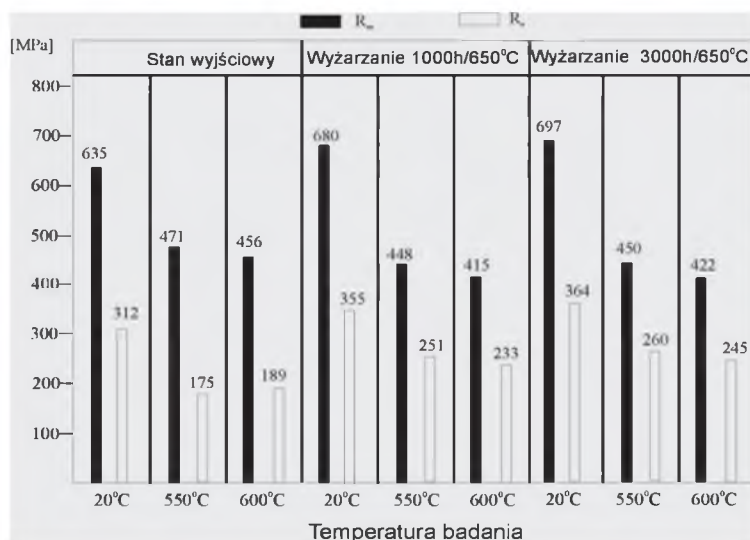
Wyniki badań własności mechanicznych złączy spawanych ręcznie metodami 141 oraz 141 Aut

Nr WPQR	Metoda spawana	Wyniki badań				UWAGI
		R _m [MPa]]		KV [J]	
4-30 VP 071/05	141	661 ÷ 710	-	-	-	
4-30 VP 227/14	141	643 ÷ 665	-	-	46 ÷ 72	
4-30 VP 153/08	141 Aut.	631 ÷ 641	-	-	42 ÷ 64	
4-30 VP 157/08	141 Aut.	683 ÷ 697	-	-	60 82	

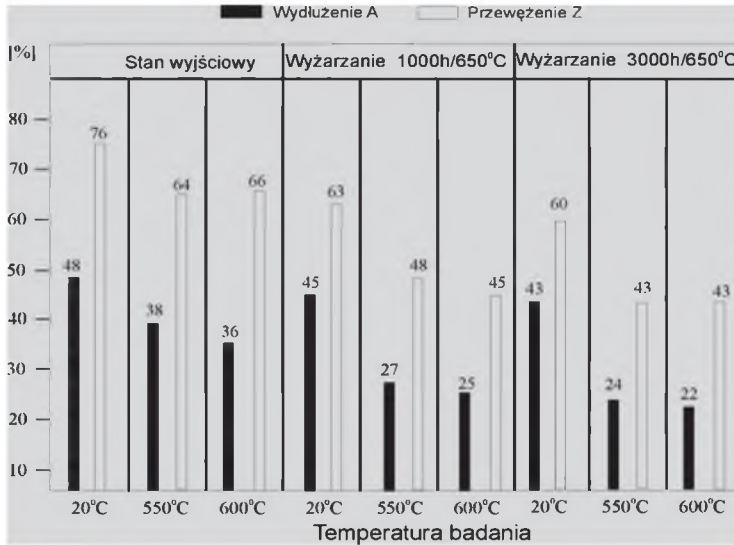
7.8.3. Ocena własności stali Super 304H po symulacji warunków eksploatacji rur

Próbki poddano obróbce cieplnej, symulowanemu procesowi eksploatacji/pracy - z zamierzoną oceną zmian własności wytrzymałościowych i struktury stali [2].

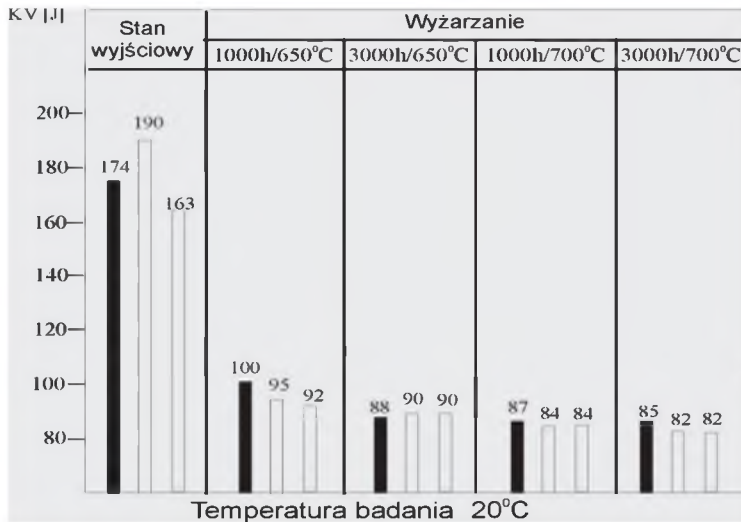
Zmianę własności mechanicznych stali oceniono po wyżarzaniu przez 1000 i 3000 godz. w temperaturze 650°C (rys. 7.22 i 7.23), natomiast zmianę wartości pracy łamania po wyżarzaniu przez 1000 i 3000 godz. w temperaturze 650°C zilustrowano na rys. 7.24.



Rys. 7.22. Zestawienie wartości wytrzymałości na rozciąganie i granicy plastyczności stali Super 304H po wyżarzaniu w temperaturze 650°C przez okres 1000 i 3000 godz. [2]



Rys. 7.23. Zestawienie uzyskanych wartości wydłużenia i przewężenia po wyżarzaniu w temperaturze 650°C przez 1000 i 3000 godz. [2]



Rys. 7.24. Porównanie wartości prac łamania stali Super 304H uzyskanych po wyżarzaniu w temperaturach 650 i 700°C przez 1000 i 3000 godz. [2]

Uzyskane wyniki badań w statycznej próbie rozciągania w temperaturach pokojowej i podwyższonej stali Super304H w stanie dostawy oraz po wyżarzaniu przez 1000 i 3000 godz. w temperaturach 650 i 700°C spełniają wymagania normy ASME Code Case 2328-1.

W trakcie przeprowadzonych badań stwierdzono, że po 1000 i 3000 godz. Wyżarzania w temperaturach 650°C, a także 700°C granica plastyczności R_e – badana zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej (oszacowanej jako przewidywana temperatury pracy elementów przegrzewaczy pary) – wzrosła w stosunku do stanu wyjściowego o około 10% (rys. 7.22) [2].

Własności plastyczne oraz ciągliwe mierzone pracą łamania, określone po długotrwałym starzeniu utrzymują się na względnie wysokim poziomie (rys. 7.23 i 7.24).

7.9. Kwalifikowanie technologii przeróbki plastycznej rur ze stali Super 304H

7.9.1. Przeróbka plastyczna na zimno, gięcie

Dla elementów wykonywanych wg wymagań Dyrektywy 97/23/WE, rury gięte na zimno muszą odpowiadać wymaganiom normy PN-EN 12952-5:2011. Norma wymaga kwalifikowania technologii gięcia w taki sposób, by wszystkie dopuszczalne kombinacje materiałów i metody gięcia, jak również przynależne obróbki cieplne spełniały wymagania ww. normy. Rury przerabiane plastycznie na zimno o stopniu przerobu $>20\%$, względnie o promieniu $R/D < 2,5$ - przy zastosowaniu rur w zakresie pracy w warunkach pełzania - powinny być ponownie przesycać z zakresu temperatury od 1100 do 1180°C (temperatura przesycać wsadu), z wystarczająco szybkim studzeniem w wodzie, powietrzu lub gazie ochronnym.

Ze względów na odporność korozyjną przeprowadzenie zabiegu przesycać zaleca się nawet przy małych stopniach przeróbki plastycznej.

7.9.2. Przeróbka plastyczna na gorąco



Po przeróbce plastycznej na gorąco wymagane jest przesycać z zakresu temperatury od 1100 do 1180°C (temperatura przesycać wsadu), z wystarczająco szybkim studzeniem w wodzie, powietrzu lub gazie ochronnym, o ile przeróbka plastyczne na gorąco nie jest przeprowadzana przy kontrolowanej temperaturze pomiędzy 1100 a 1150°C.

7.10. Wnioski

Stal X10CrNiCuNb18-9-3 (SUPER 304H) wykazuje korzystny zespół właściwości użytkowych predysponujących ją do zastosowania na węzownice przegrzewaczy pary kotłów na parametry nadkrytyczne w zakresie temperatury do 650°C. Względnie nie najwyższa odporność korozyjna tej stali w porównaniu do wyżej chromowych gatunków (np. HR3C i Sanicro 25) powinna być rekompensowana przez podwyższenie naddatku grubości ścianki rur, a także przez zamówienie u dostawcy rur w wersji gatunku Super 304H_{sb/sp} ze zdefektowaną warstwą wierzchnią.

Bibliografia dotycząca karty materiałowej nr 7

1. Viswanathan R. and other: Program on Materials Technology for USC Coal Power Plants. ECCC Creep Conf. London 2005.
2. Dobrzański J., Zieliński A.: Austenityczne stale w gatunkach Super 304H i HR3C na elementy części ciśnieniowej kotłów na parametry nadkrytyczne. [w:] pracy zbiorowej pod red. A. Hernasa i J. Pasternaka: „Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów o temperaturze pary do 700°C (Konf. POWERWELDING 2013). Gliwice, s. 223-244.
3. Hernas A., Wala T.: Dobór materiałów na przegrzewacze o podwyższonych parametrach pary. [w:] pracy zbiorowej pod red. A. Hernasa: „Materiały i technologie do budowy kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów”. Wyd. SITPH, Katowice 2009, s. 154-171.
4. Hernas A., Wala T., Staszewski M.: Charakterystyka i dobór stali na przegrzewacze o nadkrytycznych parametrach pary. Inżynieria materiałowa, nr 3, maj-czerwiec 2009.
5. Ziewiec A., Tasak E.: Metalurgiczne problemy przy spawaniu stali super 304H. Materiały Konf. POWERWELDING 2011.
6. Tasak E.: Metalurgia spawania, Wydawnictwo JAK, Kraków 2008.
7. Visswanathan R., Coleman K., Shingledecker J. and other: Boiler Mater. For Ultrasupercritical Coal Power Plant, First Quarterly Report U.S DOE, Jan. 2005.
8. Sawaragi Y., Ogawa K. i inni: The Sumitomo Search. No. 48, Jap. 1992.
9. Nishiyama Y., Iseda A. i inni: Effect of Grain Size on Steam Oxidations for Shot Peened Stainless Steels. [in:]; Advance in Materials Technology for Fossil Power Plants, (ed.): Gandy D., Shingledecker J., Viswanathan R., Proc of 6th Conf. 2010 Santa Fe, USA, p. 185-197.

	8. KARTA MATERIAŁOWA X6CrNiNbN25-20 (HR3C)* Material Nr: 1.4952	
---	--	--

8.1. Ogólna charakterystyka stali X6CrNiNbN25-20

Karta materiałowa stali X6CrNiNbN25-20 (HR3C)¹ (tab. 8.1) została opracowana na podstawie danych zawartych w normach:

- VdTÜV WB 546 z 12.2012: Żarowytrzymała stal walcowana i kuta X6CrNiNbN25-20.
- PN-EN 10216 – 5 z 12.2013: Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 5: Rury ze stali odpornych na korozję.

Karta materiałowa zawiera również wyniki badań, które zostały przeprowadzone w RAFAKO S.A., Instytucie Metalurgii Żelaza w Gliwicach i Politechnice Śląskiej w Katowicach w zakresie oceny materiału oraz przebiegu kwalifikowania procesu spawania i przeróbki plastycznej rur ze stali X6CrNiNbN 25-20.

Karta materiałowa kierowana jest do konstruktorów, technologów oraz spawalników, zajmujących się zastosowaniem nowych stali żarowytrzymałych w urządzeniach do pracy w podwyższonej temperaturze. Karta ma charakter informacyjny również dla kadry inżynierskiej branży energetycznej, a także pracowników jednostek naukowo-badawczych oraz studentów i doktorantów.

Jako obowiązujące warunki zamówienia i dostawy rur ze stali X6CrNiNbN25-20 należy stosować wymagania zawarte m.in. w VdTÜV WB 546 oraz normach EN-PN.10216.

¹ Oznaczenia stali X6CrNiNbN25-20 (HR3C) przyjęto na podstawie wydania VdTÜV 546 z 12.2012 oraz poprzedniego wydania VdTÜV. W dalszej części opracowania preferowane jest stosowanie symbolu stali HR3C.

Standard nazewnictwa stali w różnych krajach

Oznaczenie	Kraj
VdTÜV: X6CrNiNbN25-20	Niemcy
ASTM A213 i A312: HR3C	USA
ASME: TP 310NbN	USA
JIS; HR3C	Japonia

Gatunek HR3C jest stalą austenityczną, chromowo-niklową odporną na korozję o średniej zawartości chromu ok. 25% Cr, 20% niklu, z dodatkiem niobu i azotu. Wykazuje wysoką wytrzymałość na pęczanie w porównaniu do innych stali wysokostopowych, wynoszącą 66 MPa w temperaturze 700°C dla 100 000 godz., co jest efektem umocnienia roztworowego oraz wydzieleniowego tej stali. Wartość wytrzymałości na pęczanie stanowi dobrą rekomendację do zastosowania w kotłach o nadkrytycznych parametrach pracy. Wysoka zawartość chromu zapewnia bardzo dobrą odporność na korozję wysokotemperaturową oraz utlenianie w atmosferze pary wodnej.

Podstawowe zastosowanie rur ze stali HR3C

Dla zastosowania na urządzenia ciśnieniowe w energetyce, rury powinny spełniać wymagania Dyrektywy 97/23/WE, rozdział 4, załącznik I. Przy zastosowaniu na elementy kotłów parowych obowiązują także wymagania TRD 102 dla temperaturowego zakresu od 102 do 750°C.

Rury przeznaczone na zbiorniki ciśnieniowe i rurociągi powinny spełniać wymagania przepisów AD-2000-Merkblatt W 2 i mogą być stosowane w zakresie od -10 do 750°C.

W celu wykorzystania w technice jądrowej stal dopuszczona jest do zastosowania w takim zakresie jak dopuszczony przez specyficzne wymagania techniczne i obowiązujące uregulowania dla techniki jądrowej dotyczące obiektu zastosowania.

Przedmiotową stal należy przyporządkować grupie 7, tabela 1 AD 2000-Merkblatte HP 0 oraz grupie 8.2, zgodnie z ISO/TR 15608: 04.2013.

8.2. Skład chemiczny stali X6CrNiNbN25-20 (HR3C)

Analiza wytopowa oraz kontrolna wyrobu

Analiza wytopowa podawana w atęście przez producenta rur ze stali HR3C powinna spełniać wymagania zawarte w tabeli 8.2.

Tabela 8.2

Analiza wytopowa stali oraz kontrolna wyrobu

		Udział masowy pierwiastków [%]								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb	N
Analiza wytopowa	Min	0,10	-	-	-	-	23,0	17,0	0,20	0,15
	Max	0,10	1,50	2,0	0,04	0,030	27,0	23,0	0,60	0,35
Analiza wyrobu	Min	-	-	-	-	-	22,8	16,85	0,15	0,14
	Max	0,11	1,55	2,04	0,04	0,035	27,2	23,20	0,65	0,36

8.3. Stan dostawy oraz wymagany zakres badań rur

Rury dostarczane są wg wymagań:

- VdTÜV 546 – 12. 2012. Żarowytrzymała stal walcowana i kuta X6CrNiNbN25-20.
- PN-EN 10216-5: 12.2013. Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 5: Rury ze stali odpornych na korozję.

Stal stosowana na rury ciśnieniowe bez szwu wytapiana jest metodą elektrolukową (E) z dalszą obróbką metodą AOD /VOD.

Rury oferowane są z walcowania pielgrzymowego na zimno i ciągnięte na zimno w stanie po przesycaniu w zakresie średnic i grubości przedstawionych w tabeli 8.3.

Tabela 8.3

Stan dostawy rur

Profil wyrobu	Średnica max [mm]	Grubość ścianki max [mm]	Stan dostawy
rury bez szwu	65	12,5	przesycony
stan obróbki cieplnej	temperatura [°C]	ośrodek chłodzący	struktura
przesycanie	od 1180 do 1270	woda, powietrze lub gaz ochronny	austenit

8.3.1. Wymagany zakres badań rur w stanie dostawy

Poniżej zestawiono wymagany zakres badań rur w stanie dostawy, który powinien być potwierdzony przez dostawcę w atście rur.

Analiza wytopowa

Analiza wytopowa składu chemicznego powinna spełniać wymagania zawarte w tabeli 8.2. Analiza wyrobu wykonana zostanie tylko po uzgodnieniu z wytwórcą przy zamówieniu rur. Pobór i przygotowanie próbek należy wykonać wg PN-ISO 14284: 08.1998.

Sprawdzenie wymiarów oraz jakości powierzchni

Rury są dostarczane jako wolne od wad zewnętrznych i wewnętrznych, które powinny być wykryte podczas badań wizualnych.

Sprawdzenie możliwości zamiany materiału rur

Sprawdzeniu, analizie spektralnej podlega 100% rur z dostawy.

Badanie na szczelność

Wszystkie rury należy poddać badaniu na szczelność wg wymagań PN-EN 10216-5.12.2013, rozdział 11.6, w połączeniu z wymaganiami AD 2000-Merkblatt W 2.

Próba wodna powinna być przeprowadzona pod ciśnieniem próbnym 70 barów lub pod ciśnieniem próbnym, obliczonym za pomocą wzoru (8.1), w zależności od tego, które jest niższe.

$$P = 20 \times (S \times T) / D, \quad (8.1)$$

gdzie:

P – ciśnienie badania, w barach,

D – nominalna średnica zewnętrzna w mm,

T – grubość ścianki rury w mm,

S – naprężenie wyrażone w MPa, odpowiadające 70% podanej minimalnej granicy plastyczności (tab. 8.5).

Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, to w miejsce badania ciśnieniem wewnętrznym można przeprowadzić badania nieniszczące (np. badania prądami wirowymi,

wg PN-EN 10246-2 lub wykrywanie nieszczelności helem), o ile przedłożona zostanie ekspertyza do Jednostki Notyfikowanej.

Badania ultradźwiękowe

Dla ujawnienia potencjalnych wad wzdłużnych wszystkie rury należy poddać badaniom ultradźwiękowym na całej długości rury zgodnie z PN-EN 10246-7.

Ustalenie wielkości ziarna

Na każdy wytop, wymiar i obróbkę cieplną rur należy ustalić wielkość ziarna zgodnie z PN-EN ISO 643: 2013-06.

Próba pierścieniowa

Na rurach dla każdej długości wykonawczej, długościach częściowych na każdej rurze na jednym końcu należy wykonać próbę pierścieniową zgodnie z PN-EN 10216-5:12.2013 w połączeniu z wymaganiami przepisów AD 2000-Merkblatt W2.

Próba na rozciąganie i próba udarności

Tabela 8.4 określa partię do badań, miejsce pobrania prób i kierunek prób.

Tabela 8.4

Wielkość i miejsce pobrania prób, kierunek prób oraz zakres badań w partii

Profil wyrobu	Partia do badań dla próby na rozrywanie i udarność w temp. pokojowej	Próba rozciągania na gorąco	Miejsce pobierania próbek	Kierunek próbki	Położenie próbki
Rura	100 rur na wytop, wymiar i obróbkę cieplną ¹⁾	Wytop	Na jednym końcu	Wzdłużny	DIN EN 10216-5, pkt 10.2

¹⁾ ponadto obowiązują ustalenia EN 10216-5 i AD 2000-Merkblatt.

Zakres prób

Dla każdej partii rur należy przeprowadzić określoną liczbę badań we wskazanym normą miejscu pobrania próbek, w tym:

- 2 próbki na rozciąganie w temperaturze pokojowej.

- udarność na 3 próbkach Charpy-V w temperaturze pokojowej. Próbę udarności można pominąć przy grubości ścianki poniżej 10 mm. Dla celów orientacyjnych można dokonać pomiaru pracy łamania KV na próbkach o wymiarach 55x10x5 mm.
- 1 próbkę na rozciąganie w podwyższonej temperaturze, dla temperatury zawartej w projekcie (zamówieniu), o ile leży powyżej temperatury 50°C i poniżej 650°C. Jeżeli temperatura projektowa nie jest podana w zamówieniu, wówczas badanie należy przeprowadzić w temperaturze 600/650°C.

Rodzaj wymaganej obróbki cieplnej

Przed produkcją rur przez ciągnięcie na zimno/walcowanie pielgrzymowe na zimno wymagane jest przeprowadzenie obróbki cieplnej, której temperatura leży przynajmniej 50°C powyżej dolnej temperatury przesycania. Przesycanie gotowych rur należy wykonać z zakresu temperatury od 1180 do 1250°C (temperatura przesycania wsadu), z wystarczająco szybkim studzeniem w wodzie, powietrzu lub gazie ochronnym.

Znakowanie rur

Znakowanie rur na urządzenia ciśnieniowe powinno być zgodne z PN- EN 10216-5: 12.2013. Każda rura powinna być trwale oznakowana przynajmniej na jednym końcu. Przy znakowaniu rur należy przestrzegać wymagań zawartych w przepisach AD 2000-Merkblatt W2.

Rodzaj dokumentów kontroli

Dla dostawy rur należy dołączyć świadectwo odbioru 3.2 wystawione przez Jednostkę Notyfikowaną (TÜV, UDT) wg PN-EN 10204: 03.2006. Świadectwo odbioru musi być potwierdzone przez Rzeczoznawcę i odbiorcę delegowanego przez wykonawcę. Zakres potwierdzenia, poświadczenia wydanego przez delegowanego odbiorcę powinien obejmować komplet badań wskazany w niniejszej Karcie.

Wytwórca powinien poświadczyć:

- metodę wytapiania,
- stan obróbki cieplnej z podaniem temperatury i ośrodka studzenia,
- wynik analizy wytopowej,
- przeprowadzenie badania dotyczącego ewentualnego pomieszania materiału.

- przeprowadzenie i wynik próby szczelności.
- przeprowadzenie i wynik badania nieniszczącego.
- wynik badania struktury rur z ustaleniem wielkości ziarna.
- zgodność dostawy z wymaganiami VdTÜV-Werkstoffblattes i zamówienia.

Przedmiotowe poświadczenie jest częścią składową świadectwa odbioru 3.2 wg PN-EN 10204: 03.2006.

8.4. Własności mechaniczne stali X6CrNiNbN25-20 (HR3C)

8.4.1. Własności rur w stanie dostawy w temperaturze pokojowej

Wymagane wartości wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze pokojowej powinny spełniać wymagania zawarte w PN-EN ISO 6892-1:11.2010, przedstawione tabeli 8.5, natomiast wymagane wartości udarności w temperaturze pokojowej zawiera tabela 8.6.

Tabela 8.5

Wymagane wartości na rozciąganie w temperaturze pokojowej rur wg PN- EN ISO 6892-1

Profil wyrobu	Kierunek próby	Rp 0.2 [MPa]	Rp 1,0 [MPa]	Rm [MPa]	A [%]
wszystkie	wzdłużny	295	325	655 - 900	30

Wartości 0.2% umownej granicy plastyczności R_p , wydłużenia przy zerwaniu A oraz pracy łamania KV są wartościami minimalnymi. Obowiązują one niezależnie od miejsca pobrania i położenia próbek.

Tabela 8.6

Wymagane wartości udarności w temperaturze pokojowej w stanie dostawy wg EN ISO 148-1: 10.2010

Kierunek próby	Kształt próbki	Temperatura badania	Praca łamania KV ¹⁾ [J]
wzdłużny	próbka V	temperatura pokojowa	85

¹⁾ Średnia wartość z 3 próbek. Jedna wartość pojedyncza może być mniejsza niż wymagana średnia o wartość max 30%

W odniesieniu do wymagań określonej pracy łamania KV (27 J) próbek po długotrwałym starzeniu/eksploatacji, należy zwrócić uwagę na fakt, że przy długotrwałym zastosowaniu materiału w górnym zakresie temperaturowej stosowności należy się liczyć z typowym zmniejszeniem pracy łamania w temperaturze pokojowej [3.4.9]. Wzrost kruchości określony spadkiem pracy łamania należy uwzględnić w pracach projektowych w kontekście warunków eksploatacji związanych ze zmiennymi/cyklicznymi zmianami temperatury (przy powtarzalnych próbach ciśnieniowych, odstawieniach i uruchomieniach kotła). Wyniki w tym zakresie badań przedstawiono w dalszej części opracowania.

8.4.2. Wymagane własności rur w temperaturze podwyższonej. Wytrzymałość na pełzanie

Wymagane wartości wytrzymałości na rozciąganie w podwyższonej temperaturze wg PN-EN ISO 6892-2: 02.2011 przedstawiono w tabeli 8.7, natomiast wartości wytrzymałości na pełzanie stali HR3C zawiera tabela 8.8.

Tabela 8.7

Wymagane wartości granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie w zakresie temperatury do 750°C (kierunek próby - wzdłużny)

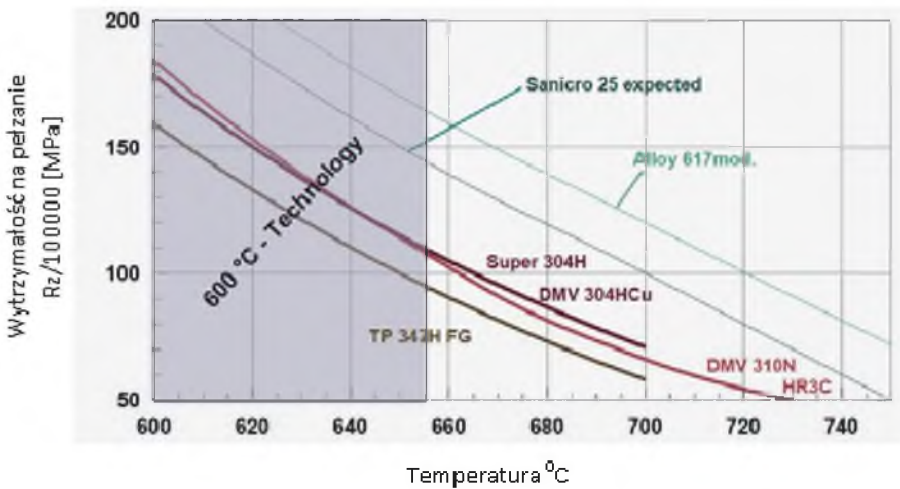
Temperatura [°C]	Rp 0.2 [MPa]	Rp 1.0 [MPa]	Rm [MPa]
100	265	240	590
200	230	205	540
300	210	190	525
400	200	180	520
500	190	170	510
600	180	160	465
700	175	155	395
750	175	155	345

Wartości wytrzymałości na pełzanie zestawiono w tabeli 8.8. Przedstawione wartości są to średnie z dotychczas zbadanego zakresu parametrów, które na podstawie dalszych wyników badań są weryfikowane i aktualizowane. Można przyjąć, że dolna granica zakresu rozrzutu w danej temperaturze leży około 20% poniżej podanej średniej wartości.

Wartości czasowej wytrzymałości na pelzanie stali HR3C w zakresie do 750°C

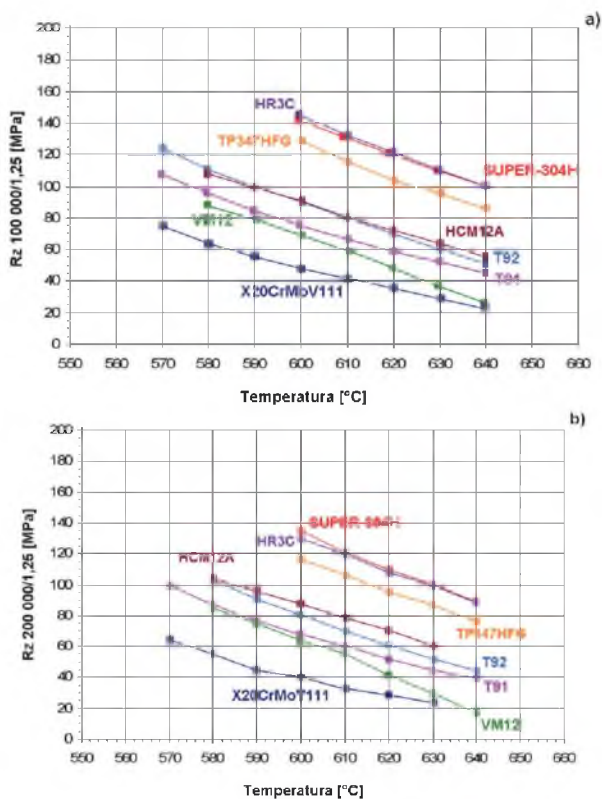
Temperatura [°C]	Czasowa wytrzymałość na pelzanie	
	Rz / 10 000 [MPa]	Rz/ 100 000 [MPa]
600	254	184
620	219	154
640	187	126
660	154	102
680	130	82
700	108	66
720	89	53
740	71	43
750	64	39

Porównanie wartości wytrzymałości na pelzanie stali HR3C odniesione do innych, współcześnie stosowanych do budowy kotłów na nadkrytyczne parametry pary materiałów żarowytrzymałych ilustrują rys. 8.1 i 8.2.



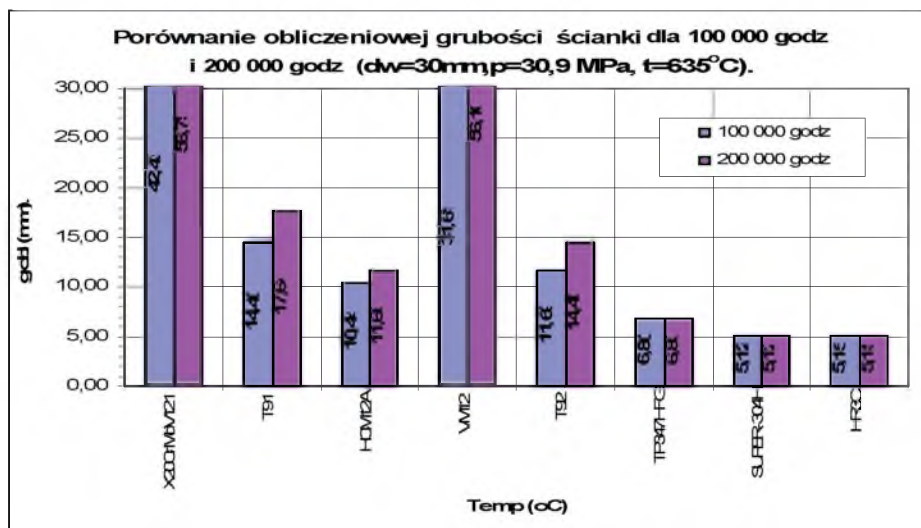
Rys. 8.1. Zmiany czasowej wytrzymałości na pelzanie Rz/100 000 stali HR3C oraz innych stali austenitycznych i nadstopu niklu Alloy 617mod rekomendowanych do stosowania na wężownice przegrzewaczy pary [1]

Wyniki wskazują, że stal HR3C przy orientacyjnym kryterium $R_z = 100$ MPa może być długotrwale eksploatowana przy temperaturze 660°C . Porównawcze zestawienie wartości naprężeń dopuszczalnych stali martenzytycznych i austenitycznych ilustruje rys. 8.2.



Rys. 8.2. Zmiany wartości naprężenia dopuszczalnego stali martenzytycznych i austenitycznych uwzględniające kryterium czasowej wytrzymałości na pękanie $R_{z/t}$ dla: a) 100000 godzin, b) 200000 godzin [2]

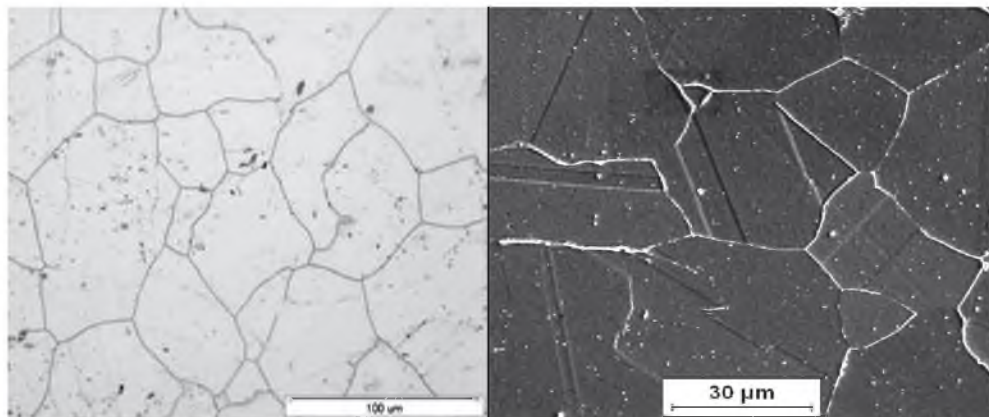
Przeprowadzone w 2008 roku przez RAFAKO i Politechnikę Śląską analizy związane z doбором stali na węzownice przegrzewaczy pary kotłów na parametry nadkrytyczne, w tym obliczenia grubości ścianki, jednoznacznie wskazują na wyższość stali austenitycznych nad martenzytycznymi w zakresie stosowania w temperaturze powyżej 600°C [2]. Wyniki pozwalające porównać grubość obliczeniową ścianki rur węzownicy przegrzewacza pary, dla określonych uwarunkowań technicznych wybranych gatunków stali żarowytrzymałych zestawiono na rys. 8.3.



Rys. 8.3. Porównanie grubości obliczeniowej ścianki rur węzownicy przegrzewacza pary dla czasu obliczeniowego 100 000 h i 200 000 h, przy założeniu: średnicy wewnętrznej $d_w = 30\text{ mm}$, ciśnienia i temperatury obliczeniowej, odpowiednio $p_o = 30,9\text{ MPa}$, $t_o = 635^\circ\text{C}$, stali martenzytycznych i austenitycznych [2]

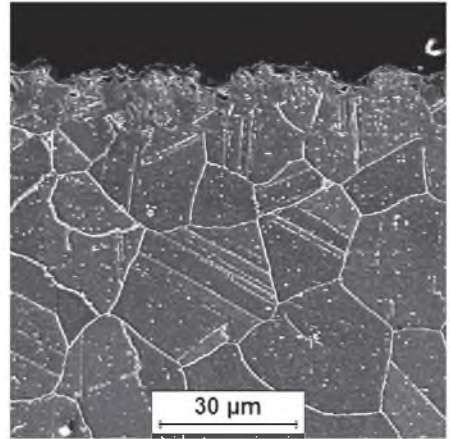
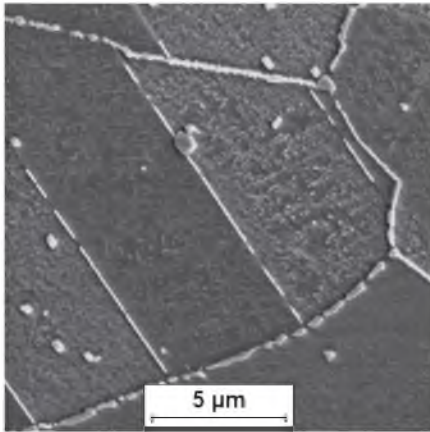
8.5. Struktura materiału rur ze stali HR3C oraz skład fazowy

Stale austenityczne stosowane są na ogół w stanie przesyconym, a niekiedy przesyconym i starzonym. Po przesycaaniu rekomendowane, żarowytrzymałe stale austenityczne wykazują $R_{0,2\text{ min}}$ w granicach 190 – 260 MPa, R_m 500 – 750 MPa, wymagane wydłużenie A ok. 35% oraz Z ok. 30%. W stanie dostawy wykazują z reguły strukturę austenitu z niewielkim udziałem pierwotnych węglków/węglikoazotków Nb(CN) (rys. 8.4).

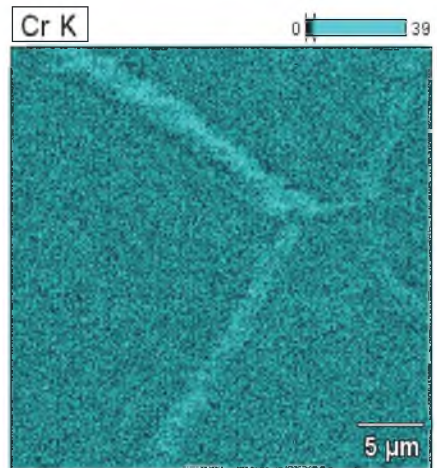
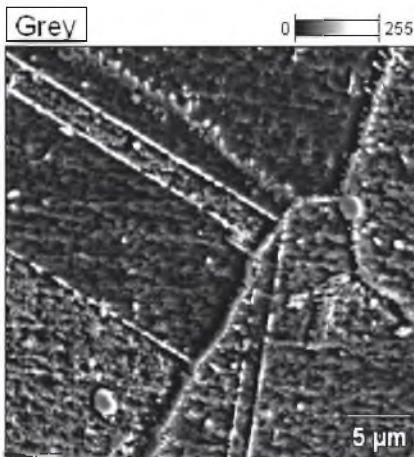


Rys. 8.4. Mikrostruktura stali HR3C różniącej się wielkością ziarna w stanie dostawy: a) LM, pow. 500x, b) SEM, twardość ok. 190 HV10

Wymagana struktura stali austenitycznej powinna zapewniać wielkość ziarna 7 lub ziarno drobniejsze wg PN-EN ISO 643:2013-06 / ASTM E 112. Wielkość ziarna - zgodnie z PN-EN ISO 643:2013-06 - powinna być określona na każdy wytop, wymiar i obróbkę cieplną rur. Doświadczenia ze stalą HR3C pokazują, że rury w stanie dostawy wykazują strukturę o grubszym ziarnie niż to wynika z wymagań normowych. Starzenie po przesycaniu i/lub długotrwała eksploatacja intensyfikują procesy wydzielenia węglików $M_{23}C_6$ oraz dyspersyjnych węglikoazotków Nb(CN) oraz CrNbN, które istotnie wpływają na efekt umocnienia i zależnie od morfologii - na obniżenie właściwości ciągliwych. Eksperymenty technologiczne z zastosowaniem cyklicznego i izotermicznego starzenia stali HR3C w temperaturze 650°C w czasie 300-1000 godz. ujawniły znaczny spadek pracy łamania próbek KV poniżej 27 J określonej na niestandardowych próbkach o wymiarach 55x10x2,5 mm. Wydłużenie czasu starzenia do 1000 godz. powoduje nieznaczne dalsze obniżenie i stabilizację niezadowalającej wartości pracy łamania. Przykład mikrostruktury austenitu z wydzieleniami węglików chromu $Cr_{23}C_6$, które tworzą ciągły układ wzdłuż granic ziaren i bliźniaków oraz z wydzieleniami węglikoazotków niobu wewnątrz ziaren ilustrują rys. 8.5 i 8.6.

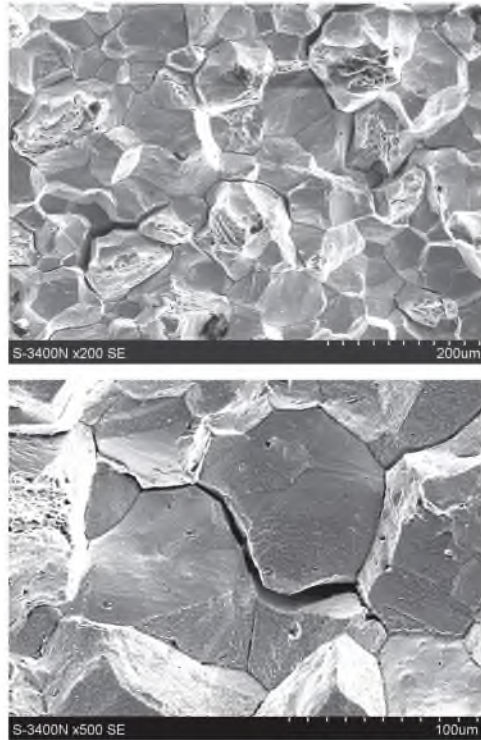


Rys. 8.5 Mikrostruktura stali HR3C: a) po starzeniu cyklicznym 650°C/500 godz., b) po starzeniu izotermicznym 650°C/1000 godz.



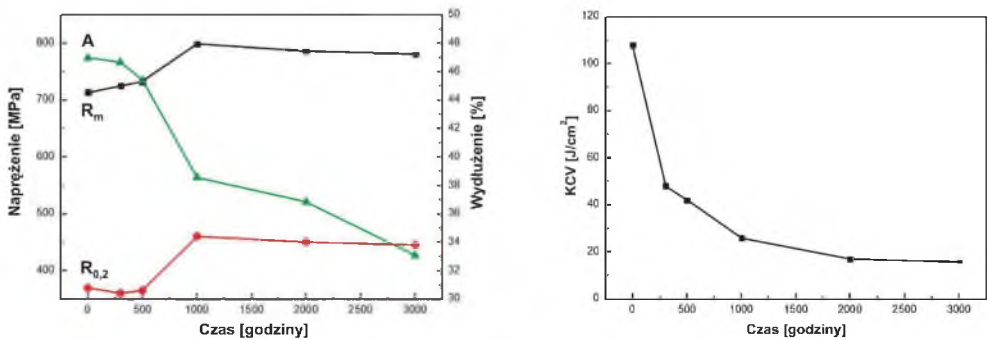
Rys. 8.6 a) Morfologia wydzieliń po starzeniu izotermicznym 650°C/1000 godz., b) rozkład powierzchniowy chromu w obszarze przedstawionym na rys. a)

Układy węglików $M_{23}C_6$, tworzące się podczas starzenia w temperaturze 650°C, w próbie dynamicznego łamania, powodują kruche pękanie próbek (rys. 8.7) przejawiające się niespełnianiem wymogu minimalnej pracy łamania $KV > 27J$. Główne czynniki malej ciągliwości to zbyt grube ziarno (wg Kart ASTM nr 3-4) i ciągłe układy węglików wzdłuż granic ziaren i bliźniaków ilościowo opisane w publikacji [3].



Rys. 8.7. Kruchy, międzyziarnisty przełom próbek ze stali HR3C po starzeniu 650°C/1000 godz.

Badania prowadzone w innych ośrodkach naukowo-badawczych [3,4] potwierdzają niekorzystny spadek własności mechanicznych, a szczególnie udarności podczas długotrwałego starzenia oraz eksploatacji w zakresie temperatury 600-650°C (rys. 8.8).



Rys. 8.8. Wpływ czasu starzenia w temperaturze 650°C na: a) własności wytrzymałościowe i wydłużenie, b) na udarność [4]

8.6. Własności fizykochemiczne stali X6CrNiNbN25-20 (HR3C)

8.6.1. Własności fizyczne

Podstawowe własności fizyczne w zakresie do 750°C zestawiono w tabeli 8.9 oraz na rys. 8.9. Wartości te są danymi orientacyjnymi.

Tabela 8.9

Wartości współczynnika przewodności cieplnej

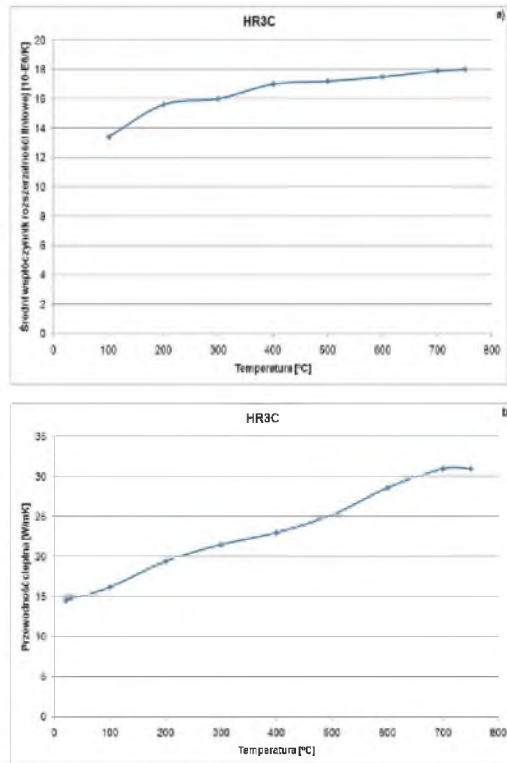
Temperatura [°C]	20	100	200	300	400	500	600	700	750
Przewodność cieplna [W x m ⁻¹ x K ⁻¹]	12.1	13.4	15.1	16.7	18.2	19.8	21.2	24.0	24.4

Średni liniowy współczynnik rozszerzalności (temperatura odniesienia 20°C)

Pomiędzy 20°C a temperaturą [°C]	100	200	300	400	500	600	700	750
Współczynnik rozszerzalności [10 ⁻⁶ x K ⁻¹]	13.38	15.58	16.01	17.03	17.18	17.51	17.86	18.02

Wartości modułu sprężystości podłużnej (dynamiczny)

Temperatura [°C]	20	100	200	300	400	500	600	700	750
Moduł E [GPa]	193	191	184	175	167	161	150	144	141



Rys. 8.9. Zmiany własności fizycznych z temperaturą, a) średni współczynnik rozszerzalności liniowej, b) przewodność cieplna

8.7. Analiza odporności na utlenianie i korozję wysokotemperaturową stali X6CrNiNbN25-20 (HR3C)

Odporność na utlenianie stali żarowytrzymałych w temperaturze pracy jest silnie uzależniona od stężenia chromu, bez względu na to czy rozważa się utlenianie rur od strony pary czy też odporność na korozję wysokotemperaturową w środowisku spalin.

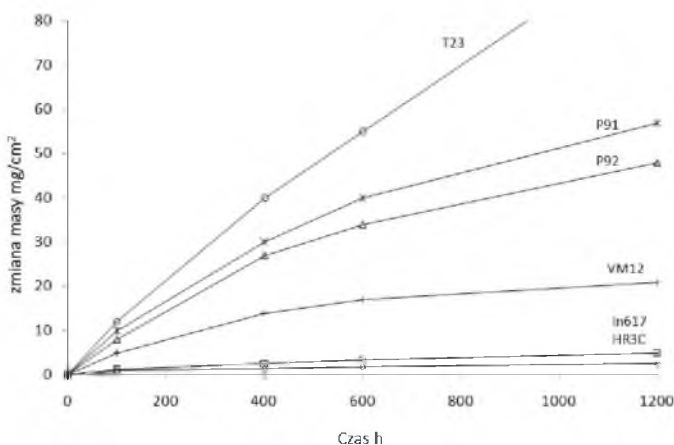
Odporność ta wyraźnie wzrasta z zawartością chromu do ok. 25%, natomiast wyższe zawartości chromu nie wpływają istotnie na odporność korozyjną.

Wraz ze wzrostem zawartości chromu morfologia tlenków (skład fazowy) powstających na stalach o osnowie ferrytycznej i austenitycznej zmienia się w następujący sposób:

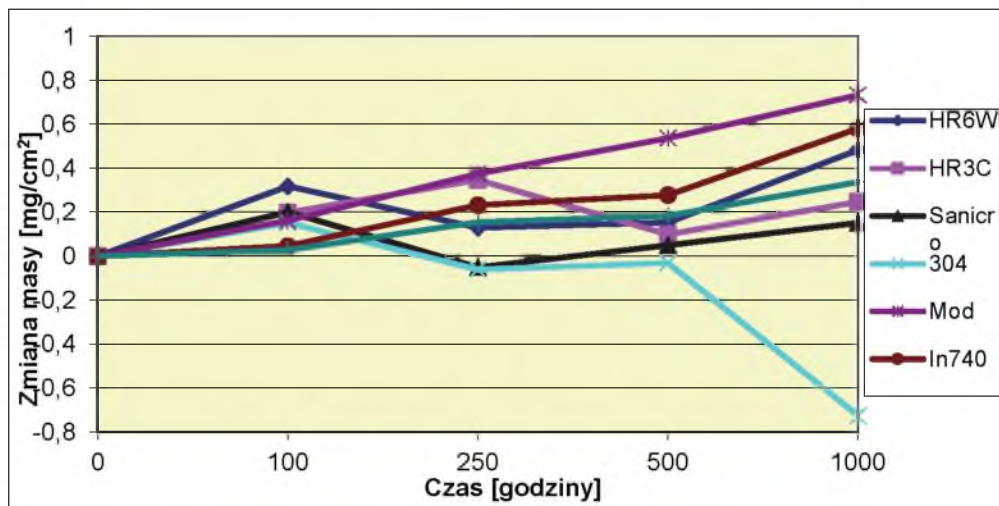
- od $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$
- przez $\text{Fe}_3\text{O}_4/(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4/(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$,
- do warstwy czystego tlenku Cr_2O_3 zapewniającego najlepszą ochronę korozyjną.

Wysokochromowe stale austenityczne wykazują również znacznie wyższą odporność na korozję wysokotemperaturową oraz odporność na łuszczenie (odpryskiwanie, eksfoliację) warstwy tlenków w stosunku do żarowytrzymałych stali martenzytycznych.

Wyniki badań korozyjnych żarowytrzymałych stali o osnowie ferrytycznej, austenitycznej i nadstopów niklu przeprowadzonych w Politechnice Śląskiej, w warunkach korozji wysokotemperaturowej, w agresywnym środowisku zawierającym siarkę i chlor przedstawiono na rys. 8.10 i 8.11.



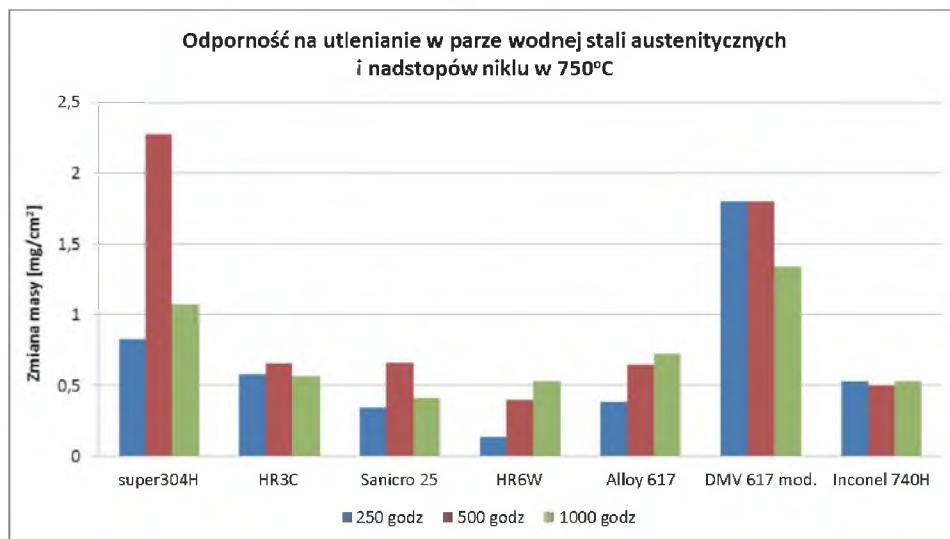
Rys. 8.10. Zmiana masy wybranych stali podczas ekspozycji korozyjnej 650°C/1200 godz. w środowisku 1% SO_2 -5% CO_2 -bal. N_2



Rys. 8.11. Porównanie odporności na korozję wysokotemperaturową (zmiany masy w temperaturze 750°C w czasie do 1000 godz. i w agresywnym środowisku) stali austenitycznych Super 304H, HR3C i Sanicr 25 ze stopami niklu HR6W, Alloy 617, DMV 617mod oraz In 740H [5]

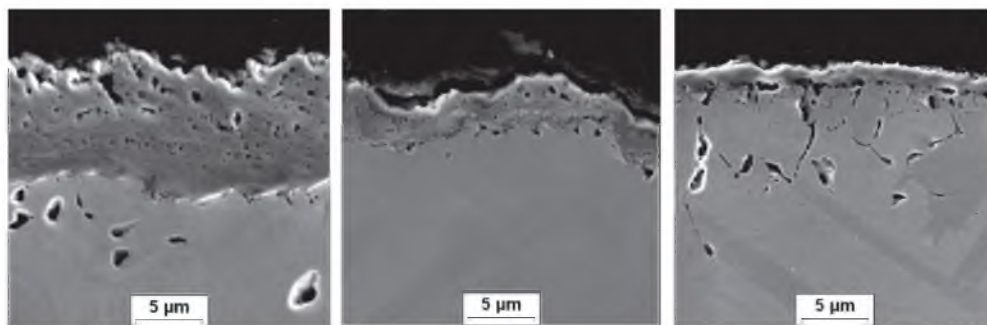
Wyniki wskazują na skłonność stali Super 304H (ozn. 304) do defoliacji oraz bardzo dobrą odporność w środowisku spalin stali HR3C oraz Sanicr 25.

Wyniki badań utleniania w parze wodnej o temperaturze 750°C w czasie do 1000 godz. stali austenitycznych i nadstopów niklu, rekomendowanych do budowy kotłów na nadkrytyczne parametry pary zestawiono na rys. 8.12 [6].



Rys. 8.12. Porównanie odporności na utlenianie w parze wodnej wybranych stali austenitycznych ze stopami niklu [6]

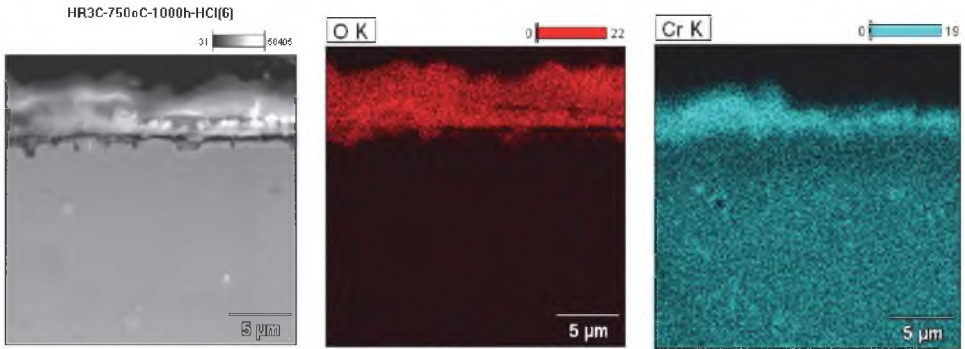
Uzyskane wyniki badań utleniania w parze wodnej o temperaturze 750°C wskazują, że poza stalą Super 304H oraz nadstopem DMV 617mod odporność korozyjna pozostałych testowanych materiałów żarowytrzymałych jest względnie duża i zbliżona do siebie (rys. 8.12). Morfologię warstwy wierzchniej wybranych materiałów żarowytrzymałych po utlenianiu w parze wodnej ilustrują obrazy na rys. 8.13.



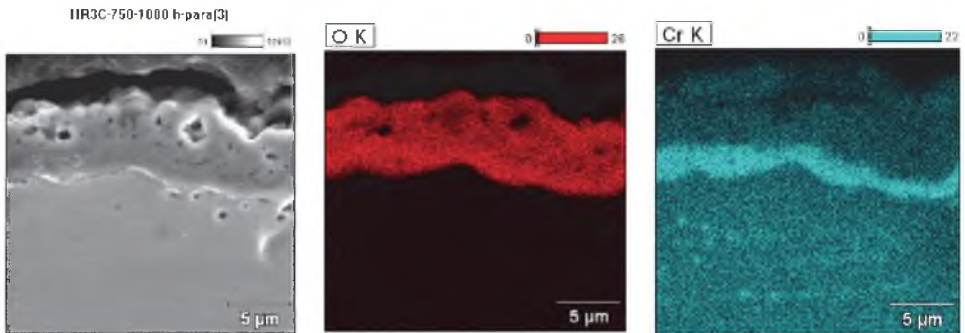
Super 304 H g tlenków = ok. 12 µm HR3C g tlenków = ok. 7 µm Alloy 617 g tlenków = ok. 2 µm

Rys. 8.13. Porównanie morfologii i grubości warstwy tlenków po utlenianiu w parze wodnej w temperaturze 750°C i czasie 1000 godz. [6]

Szybkości utleniania, zależnie od temperatury w parze i gazach spalinowych stali o strukturze austenitycznej, są na ogół porównywalne, przy czym utlenianie od strony pary - szybkość narastania, grubość tlenków oraz innych osadów, a także ich ewentualne odpadanie w sposób istotny wpływają na warunki eksploatacyjne i techniczno-ekonomiczne pracy turbiny. Wyniki badań własnych wskazują, że grubość warstwy tlenków jest nieznacznie większa po utlenianiu w parze wodnej (rys. 8.14 i 8.15).

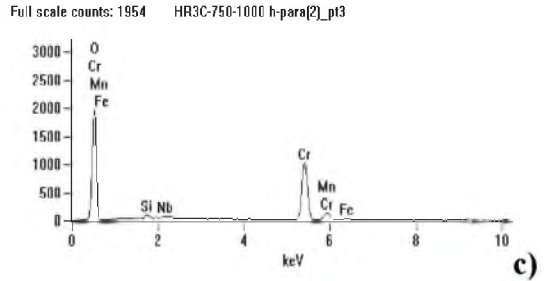
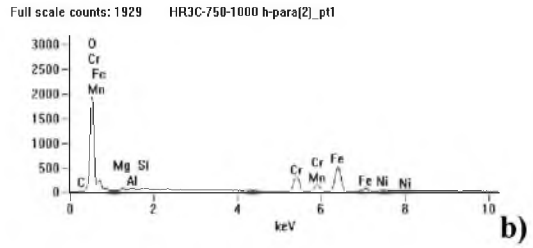
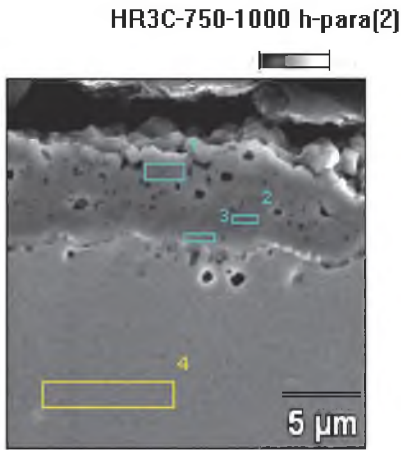


Rys. 8.14. Warstwa utleniona stali HR3C w teście korozji wysokotemperaturowej – w 750°C/ 1000 h – z identyfikacją rozkładów powierzchniowych tlenu i chromu. Średnia grubość warstwy tlenków – 7 µm



Rys. 8.15. Warstwa tlenków na stali HR3C w teście utleniania w parze wodnej – w 750 °C/ 1000 h – z rozkładem powierzchniowym tlenu i chromu. Średnia grubość warstwy tlenków – 9 µm

Ilościowa mikroanaliza składu chemicznego tlenków oraz rentgenowska analiza fazowa dowodzą występowania na powierzchni materiału bazowego ochronnej warstwy tlenku Cr_2O_3 (rys. 8.16).



	Mg-K	Al-K	Si-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Nb-L
HR3C-750-1000 h- pt1	1.04	0.50	0.55	20.19	10.24	57.91	9.56	
HR3C-750-1000 h- pt2	0.97		0.49	69.75	10.67	18.12		
HR3C-750-1000 h-) _pt3			1.39	89.35	2.40	4.72		2.14
HR3C-750-1000 h-) _pt4			0.40	24.60	1.33	52.96	20.17	0.55

d)

Rys. 8.16. Wyniki ilościowej mikroanalizy składu chemicznego tlenków na powierzchni stali HR3C po korozji w parze wodnej w 750°C/1000 h: a) powierzchnia próbki z zaznaczonymi obszarami mikroanalizy b i c) widma EDS promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonych obszarów, d) skład chemiczny (% mas.) z zaznaczonych obszarów na rysunku a)

Badania korozyjne rur ze stali austenitycznych w środowisku popiołów potwierdzają, że na powierzchni stali bogatej w chrom tworzy się zwarta warstewka tlenku typu Cr_2O_3 . Jednak w środowisku zawierającym siarkę tworzą się siarczany, obniżające odporność stali austenitycznych na korozję wysokotemperaturową. Największe ubytki masy stwierdza się w atmosferze spalin o temperaturze 600-700°C, co jest związane z tworzeniem się trójsiarczków (będące w stanie stopionym w tej temperaturze).

8.8. Kwalifikowanie technologii spawania stali X6CrNiNbN25-20 (HR3C)

Kwalifikowanie technologii spawania i przeróbki plastycznej elementów kotła jest wymogiem Dyrektywy Ciśnieniowej, które uzupełnione o analizę systemu zapewnienia jakości gwarantuje, że pomiary, badania laboratoryjne, doświadczenie wykonawcze oraz wyniki walidacji wykonania złączy zostaną wprowadzone odpowiednio wcześniej w warunki projektowe nowego elementu konstrukcyjnego.

Każdy wytwórca (dalszy wytwórca) jest zobowiązany udokumentować kwalifikowanie technologii wykonania wg przepisów AD 2000-Merkblatt HP 2/1, przy zastosowaniu wybranych, sprawdzonych materiałów dodatkowych do spawania. Powyższą zasadę stosowano dla kwalifikowania technologii wykonania elementów przegrzewaczy pary projektowanych ze stali austenityczne HR3C.

Analiza wymagań jakościowych została przeprowadzona na etapie specyfikacji warunków wykonania, z uwzględnieniem późniejszych warunków eksploatacji kotła.

8.8.1. Dobór materiałów dodatkowych do spawania

Do spawania stali żarowytrzymałych mogą być stosowane wyłącznie sprawdzone materiały dodatkowe do spawania uwzględniające przewidywane temperatury pracy wykonanych z nich elementów ciśnieniowych kotła. W procesie kwalifikowania technologii spawania zastosowano materiały dodatkowe, opracowane przez firmę Böhler-Thyssen Welding w postaci drutu do spawania metodą 141 (GTAW) o składzie chemicznym zbliżonym do składu chemicznego materiału podstawowego. Przy doborze składu chemicznego materiałów dodatkowych, kwalifikowaniu technologii spawania, istotnym elementem jest zapewnienie spełnienia wymaganej minimalnej energii łamania materiału stopiwa w temperaturze 20°C KV = min 27 J, przy równoczesnym, potencjalnym zapewnieniu wymaganej wytrzymałości na pełzanie złączy spawanych.

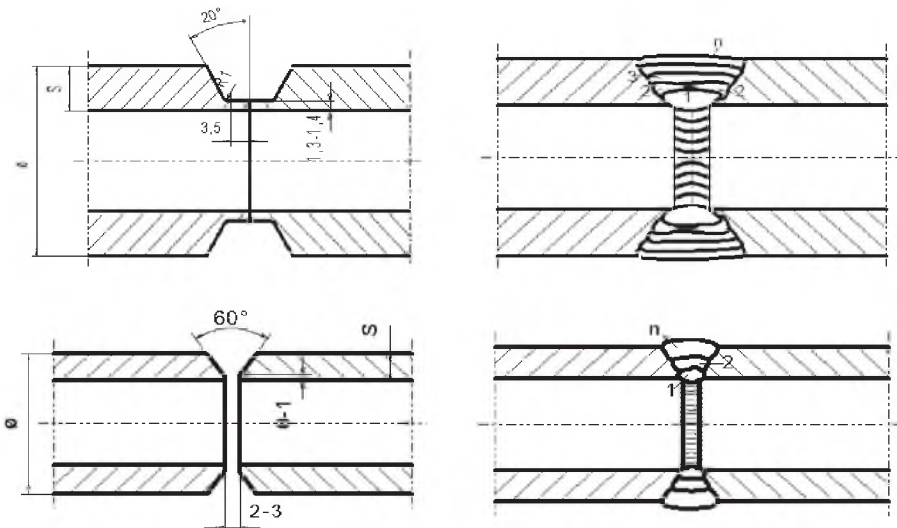
Przy uwzględnieniu ogólnie uznanych wytycznych technicznych spawania, stal jest spawalna wg wymagań PN-EN ISO 4063: 12.2002 następującymi procesami spawania:

- metodą 141 (GTAW), elektrodą wolframową (elektrodami prętowymi) w osłonie gazów ochronnych,
- metodą 111 (SMAW), elektrodą w otulinie zasadowej.

Kwalifikowanie technologii spawania stali HR3C zostało dokonane z zastosowaniem drutu NIBAS 625-IG firmy Böhler-Thyssen Welding - do spawania metodą 141 (GTAW).

8.8.2. Przebieg kwalifikowania technologii spawania

W ramach przyjętego programu badawczego, prowadzonego przez RAFAKO S.A. oraz Politechnikę Śląską, podjęto działania w zakresie kwalifikowania technologii spawania stali HR3C dla warunków dużego wytwórcy kotłów. Przykłady przygotowania elementów do spawania oraz kolejność spawania złączy kwalifikacyjnych rur o grubości ścianki $g < 10$ mm, dla metod 141 i 141 Aut, pokazano na rys. 8.17



Rys. 8.17. Przykład przygotowania do spawania oraz kolejność spawania złączy doczołowych rur ze stali X6CrNiNbN25-20 (HR3C) o grubości $g < 10$ mm

Zastosowane parametry spawania zestawiono w tabeli 8.10

Tabela 8.10

Parametry spawania złączy ze stali X6CrNiNbN25-20 (HR3C) dla metody 141 (GTAW)

gaz ochronny,	Argon I 1,
elektroda wolframowa,	φ 2,4 mm,
spoiwo,	drut – NIBAS 625-IG, φ 2,4 mm,
średnie natężenie prądu,	dla warstwy graniowej 60÷90 A, dla warstw wypełniających 70÷100 A,
napięcie,	11÷12,5 V,
liczba przejść, ściegów,	3-4,
temperatura międzyściegowa,	max 150°C,
podgrzewanie do spawania,	bez podgrzewania do spawania,
obróbka cieplna po spawaniu	bez obróbki cieplnej po spawaniu

Kwalifikowanie technologii spawania wg wymagań normy PN-EN ISO 15614-1:06.2008 obejmuje m.in. wymóg dokonania oceny:

- przygotowania do spawania z określeniem ogólnych warunków spawania,
- doboru materiałów dodatkowych do spawania dla określonej metody spawania,
- doboru parametrów procesu spawania z oceną przebiegu procesu spawania,
- zalecanych zabiegów cieplnych jak: temperatura podgrzewania do spawania, temperatura międzyściegowa, wymagane lub/ nie parametry obróbki cieplnej po spawaniu,
- wyników badań nieniszczących,
- wyników badań niszczących przez wytwórcę oraz Jednostkę Notyfikowaną, w tym struktury i własności mechanicznych i technologicznych, udarności materiału podstawowego, strefy wpływu ciepła oraz stopiwa,
- skłonności stali do pękania gorącego,
- poprawności kwalifikacji technologii spawania z uzyskaniem uprawnień spawaczy/operatorów spawania.

Stale austenityczne ze względu na większy współczynnik rozszerzalności cieplnej i prawie o połowę niższą przewodność cieplną od stali ferrytycznych wymagają zapewnienia odpowiedniej kultury i dyscypliny technicznej dla poprawności przebiegu procesu spawania.

Większa rozszerzalność cieplna wymaga stosowania specjalnych środków ostrożności, dla uniknięcia nadmiernych odkształceń spawanych elementów i zbyt dużych naprężeń pozostających po spawaniu. Odstępy między spoinami szepnymi powinny być dwukrotnie mniejsze niż podczas spawania zwykłych stali. Należy również stosować znane sposoby zapobiegania nadmiernym odkształceniom, przez spawanie wąskim ścięciem, z małą energią liniową łuku, spawanie krótkimi odcinkami z przestrzeganiem określonej temperatury międzyścięgowej [7].

Gęstopłynne jezioro spawalnicze stali, stopów austenitycznych utrudnia rozplywanie się ciekłego metalu, co sprzyja powstawaniu przyklejeń.

Stąd, poza ogólnymi zasadami spawania stali austenitycznych, jak wymagania:

- zmniejszenia szerokości ścięgu oraz SWC przez wprowadzenie mniejszej ilości ciepła, energii liniowej łuku,
- eliminowania występowania karbów i ostrych zmian przekroju w obszarze spoiny,
- zapewnienia określonej temperatury międzyścięgowej,

należy zwrócić szczególną uwagę na skłonność stali do powstawania pęknięć gorących typów krystalizacyjnego i likwacyjnego.

Przyczyną powstawania pęknięć gorących są obecne na granicach ziaren ciekłe fazy o niższej temperaturze topliwości, wzdłuż których następuje dekohezja metalu w wyniku naprężeń skurczowych podczas krystalizacji i stygnięcia spoiny. Pęknięcia krystalizacyjne mogą powstać w osi spoiny, ale także mogą być usytuowane w kierunku poprzecznym lub występować jako mikropęknięcia.

Pęknięcia likwacyjne zlokalizowane są w przyspoinowym obszarze SWC [7].

Czynnikami sprzyjającymi mechanizmowi tworzenia pęknięć w złączu spawanym są także:

- mikrostruktura poszczególnych obszarów złącza, zwłaszcza SWC, zależna od składu chemicznego łączonych stali,
- przebieg cykli cieplnych spawania,
- poziom naprężeń w złączu spawanym, zależny od stopnia utwardzenia, sztywności złącza, braku możliwości swobodnego odkształcania oraz własności fizyczne stali, w tym wartość współczynnika rozszerzalności liniowej oraz przewodności cieplnej,

8.9. Wyniki badań złączy ze stali HR3C, podlegających kwalifikowaniu technologii spawania

Kwalifikowanie technologii spawania złączy ze stali HR3C obejmowało wykonanie odpowiedniej liczby złączy doczołowych. Kształt i wymiary złączy kwalifikacyjnych odpowiadały wymaganiom normy PN-EN ISO 15614-1 z 2008 roku. Kontrola poprawności wykonania złączy prowadzona była w całym procesie ich wykonania, przez m.in. sprawdzenie parametrów procesu spawania, ocenę przebiegu procesu spawania, przebieg badań nieniszczących oraz badań niszczących złączy kwalifikacyjnych.

Zakres wymaganych badań nieniszczących obejmował:

- badania wizualne, oględziny zewnętrzne - 100% powierzchni złączy,
- badania radiograficzne - 100% objętości złączy,
- kontrolę obecności pęknięć powierzchniowych przez badania penetracyjne - 100% powierzchni złączy.

Badania wizualne oraz pomiary złączy spawanych przeprowadzono wg wymagań EN 970, EN ISO 17637:03.2011 i PN-EN ISO 5817-B: 05.2014, zakres badania 100% powierzchni złączy, z oceną jakości wykonania złączy. Wyniki badania wizualnego zakwalifikowano jako pozytywne.

Badaniom radiograficznym poddane były złącza doczołowe rur z zastosowaniem źródła promieniowania Jr192. Badania wykonano dla 100% długości złącza. Uzyskane wyniki badań radiograficznych spełniają wymagania jakości. Złącza kwalifikacyjne rur podlegały badaniom penetracyjnym. Badania wykonane zostały przy zastosowaniu materiałów MR CHEME, ze środkiem wnikałym typu: MR 68, Ch. Nr 68C107; środkiem zmywającym, typ: MR 79, Ch. Nr 79107 i wywoływaczem typ: MR 70, Ch. Nr 70107. Uzyskane wyniki badań penetracyjnych spełniają wymagania dla poziomu akceptacji wg EN ISO 23277:03.2015.

Wykonane złącza spawane były wolne od wad i nieprawidłowości strukturalnych dyskwalifikujących proces kwalifikowania technologii spawania. Na podstawie wyników wykonanych badań NDT, właściwości mechanicznych i technologicznych, a także makro- i mikrostruktury złączy stwierdzono, że złącza spełniają wymagania na poziomie „B” wg PN- EN ISO 5817: 05.2014.

8.9.1. Wyniki badań struktury oraz własności wytrzymałościowych i technologicznych jednorodnych złączy rur ze stali HR3C

W trakcie programu kwalifikowania technologii spawania nowych stali austenitycznych zostały wykonane również złącza spawane elementów przegrzewaczy pary z rur $\varnothing 51 \times 4.5$ mm [8].

Wykonane zostały złącza:

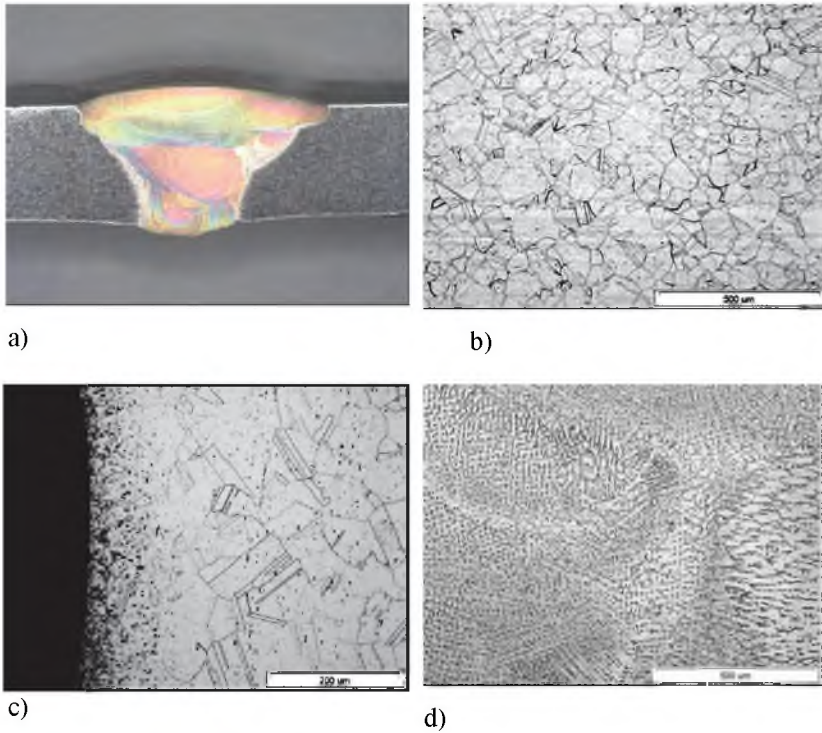
- jednorodne ze stali HR3C,
- niejednorodne ze stali HR3C ze stalą Super 304H,
- niejednorodne ze stali HR3C ze stalami martenzytycznymi: T91, T92 oraz VM12-SHC.

Badania niszczące (strukturalne, wytrzymałościowe i technologiczne) poprzedzone zostały oględzinami zewnętrznymi, badaniami penetracyjnymi i radiograficznymi, stosownie do wymagań PN- EN 12952-6. Wyniki tych badań były pozytywne.

Ocena struktury oraz twardości złączy jednorodnych

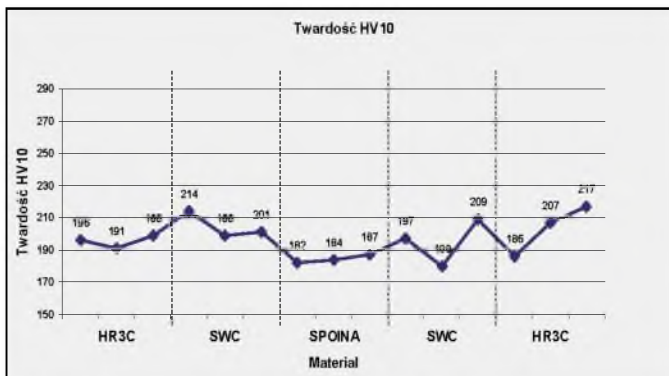
Przykładową strukturę złącza jednorodnego z rur $\varnothing 51 \times 4.5$ mm przedstawiono na rys. 8.18. Makrostruktura ukazuje charakterystyczny układ „ściegów” dla złącza spawanego metodą 141 (GTAW). W strukturze połączenia spawanego (rys. 8.18a) nie obserwowano niedopuszczalnych niezgodności spawalniczych. Złącze wskazuje szeroką strefę wpływu ciepła oraz spoinę o współczynniku kształtu (b/h) ok. 1.5. W materiale rodzimym obserwowano struktury austenityczne z bliźniakami (rys. 8.18b). W sąsiedztwie linii wtopienia w materiale rodzimym występuje wąska strefa o zwiększonej ilości węglików (rys. 8.18c).

Morfologia struktury spoiny charakteryzuje się układem drobnych dendrytów z wydzieleniami faz międzymetalicznych w przestrzeniach międzydendrytycznych (rys. 8.18d). Twardość złączy nie przekraczała 217 HV10 (tab. 8.13a).



Rys. 8.18. Zestawienie struktur jednorodnego złącza spawanego ze stali HR3C: a) makrostruktura złącza, b) drobnoziarnista struktura materiału rodzimego; LM, pow.100x, c) struktura SWC, pow. 200x LM, d) jednorodna struktura spoiny; LM, pow. 100x

Przykładowe wyniki badań własności mechanicznych (twardości i wytrzymałości na rozciąganie) jednorodnych złączy spawanych z rur $\varnothing 51 \times 4,5$ przedstawiono na rys. 8.19 oraz w tabeli 8.11.



Rys. 8.19. Jednorodny rozkład twardości w złączy HR3C spawanym metodą 141

Tabela 8.11

Przykładowe wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie złączy jednorodnych ze stali HR3C oraz różnoimiennych HR3C-T91

Metoda i pozycja spawania	Wytrzymałość złączy Rm [MPa] <i>Wymagane Rm (630-830) MPa</i>		Miejsce zerwania
	HR3C – HR3C	HR3C – T91	
141/ PC	715-721	665 -680	spoina
141/ PF	688-694	654-661	spoina

Natomiast wykonane próby zginania złączy, zgodnie z wymaganiami PN-EN 910, pozwoliły na osiągnięcie kąta zgięcia 180⁰ próbek, bez stwierdzenia wad na powierzchni rozciąganej spoiny.

Złącza spełniały wymagania dla poziomu „B” wg PN-EN ISO 5817:05.2014, w zakresie makro- i mikrostruktury. Uzyskane wyniki własności wytrzymałościowych oraz udarności pozwalały na uzyskanie kwalifikacji technologii spawania przez jednostki notyfikacyjne.

8.9.2. Wyniki badań struktury oraz twardości złączy różnoimiennych

Dla potrzeb projektowych kotła na nadkrytyczne parametry pary w RAFAKO S.A. zrealizowano szeroki program technologiczny w zakresie spawania stali HR3C ze stalami martenzytycznymi z grupy 9-12% Cr oraz innymi austenitycznymi stalami żarowytrzymałymi. Zastosowane warunki spawania dla złączy HR3C-T91 zestawiono w tabeli 8.12.

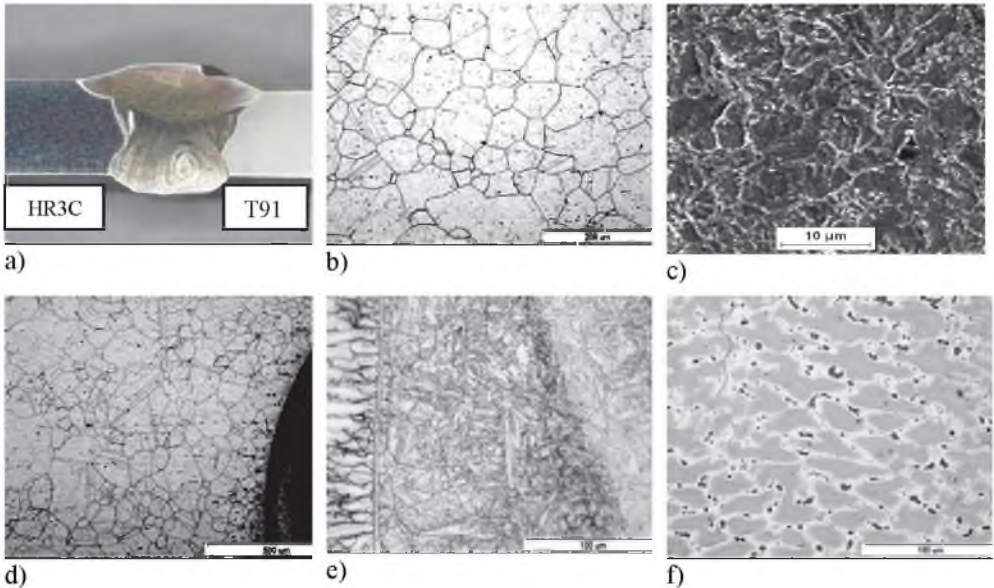
Tabela 8.12

Podstawowe parametry spawania złączy różnoimiennych HR3C – T91 dla metody 141 (GTAW)

gaz ochronny,	Argon I 1 EN439
elektroda wolframowa,	WTh20 ϕ 2.4 mm, W +Th2%
spoiwo,	drut–NiCr20Mn3Nb,
średnie natężenie prądu,	NIBAS 70/20-IG, ϕ 2.4 mm, dla warstwy graniowej 100-140 A, dla warstw wypełniających 120÷160 A,
liczba przejść, ściegów,	3-4,
podgrzewanie do spawania,	min 180°C,
temperatura międzyściegowa,	max 280°C,
obróbka cieplna po spawaniu	750°C/60 min.

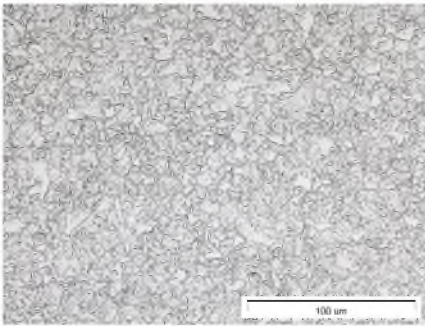
Wybrane wyniki oceny jakości, w tym struktury złącza HR3C + T91 przedstawiono na rys. 8.20. Struktura makro spoiny (rys. 8.21a) ilustruje typowy kształt spoiny złącza doczołowego wykonanego dwoma przejściami, o współczynniku kształtu ok. 1.2. W materiale rodzimym stali HR3C obserwowano typową strukturę austenityczną z bliźniakami (rys. 8.20b). Od strony stali X10CrMoVNb9-1 (T91) obserwuje się typową strukturę martenzytu odpuszczonego (rys. 8.20c). Obraz struktury złącza zawiera wyraźnie zarysowaną linię wtopienia z prostopadle narastającymi kryształami spoiny (rys. 8.20e). Środkowa objętość struktury spoiny charakteryzuje się układem dendrytów z wydzieleniami faz w przestrzeniach międzydendrytycznych (rys. 8.20f).

Nie stwierdzono niezgodności spawalniczych w mikrostrukturze połączenia spawanego. Twardość w całym złączu nie przekraczała 246 HV10. Złącza spełniały wymagania poziomu „B” wg PN-EN ISO 5817:05.2014 w zakresie makro- i mikrostruktury.

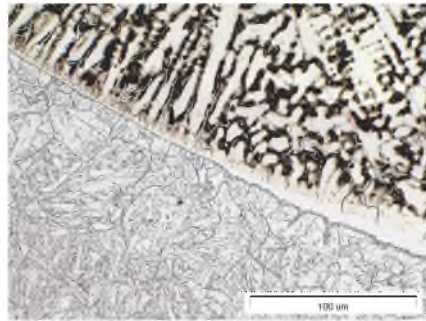


Rys. 8.20. Struktura niejednorodnego złącza spawanego ze stali HR3C + T91: a) makrostruktura złącza wykonanego metodą 141 (GTAW), b) struktura materiału rodzimego stali HR3C, LM, c) struktura materiału rodzimego stali T91; SEM, d) struktura SWC złącza po stronie stali HR3C, LM e) struktura SWC po stronie stali T91; LM f) struktura spoiny z wydzieleniami węglików pierwotnych, LM

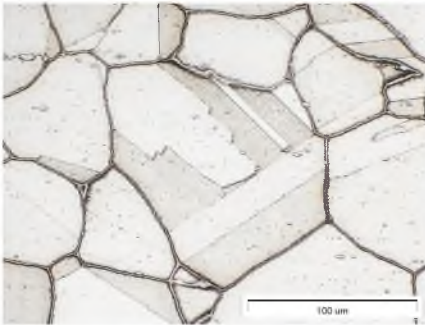
Badane złącze różnoimienne HR3C-T91 poddano wyżarzaniu w temperaturze 600°C w czasie 1000 godz. Reprezentatywne przykłady mikrostruktury złącza przedstawiono na rys. 8.21. Zastosowana obróbka cieplna zaktywizowała proces równomiernego wydzielania względnie drobnych węglików zarówno po granicach, jak i wewnątrz ziaren austenitu. Pomiary pracy łamania KV z karbem w SWC oraz MR były wyższe od 35 J. Zmierzone wartości twardości podano na rys 8.22. Ujawniona morfologia węglików po 1000 godz. wyżarzania w 600°C (rys. 8.21c) jest bardziej korzystna w porównaniu do efektów wyżarzania stali HR3C w temperaturze 650°C przez 1000 godz. pokazana na rys. 8.5 i 8.6.



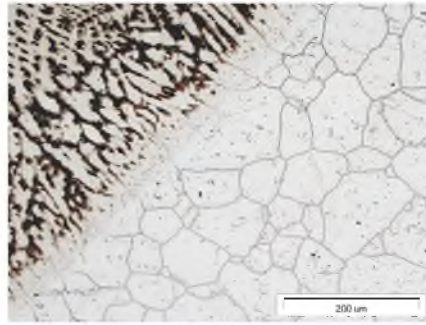
a) twardość MR – 210 HV10



b) twardość SWC - 217 HV10



d) twardość MR - 197 HV10

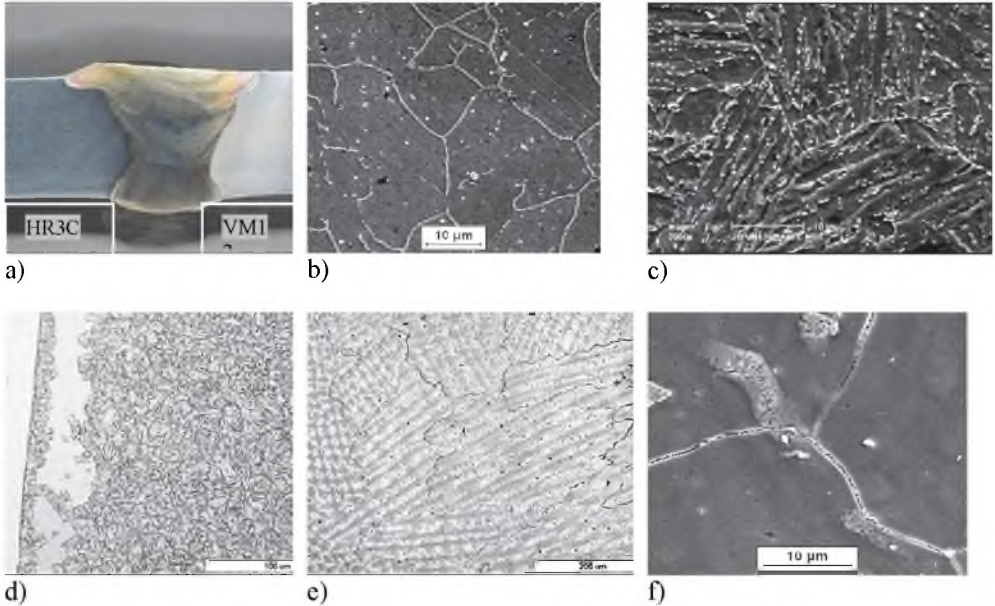


e) twardość SWC – 205HV10

Rys. 8.21. Mikrostruktura złącza HR3C – T91 po wyżarzaniu 600°C/1000 godz.

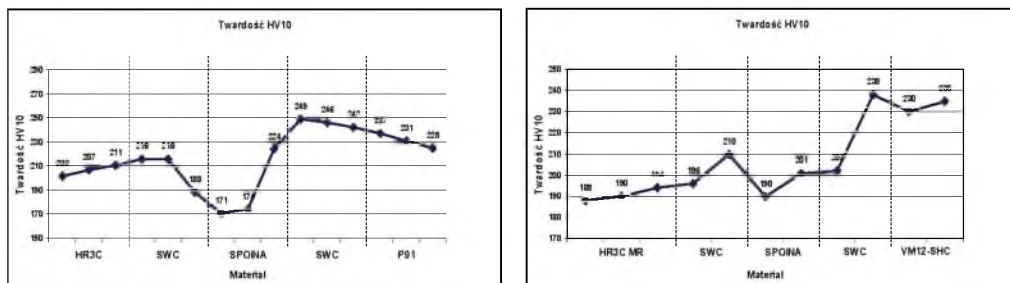
Średnia twardość spoiny złącza spawanego spoiwem NIBAS 70/20-IG wynosiła 195 HV10. Zrealizowany program badań złączy różnoimiennej obejmował również spawanie stali austenitycznej ze stalą martenzytyczną X12CrCoWMoVNb12-2-2. Wybrane wyniki oceny struktury złącza ze stali HR3C + (VM12-SHC) pokazano na rys. 8.22. Makrostruktura spoiny przedstawia charakterystyczny układ dla spoiny trójściegowej o współczynniku kształtu

ok. 1,5 (rys. 8.22a). Struktura obu łączonych materiałów rodzimych jest jednorodna. Przy linii wtopienia od strony stali VM12-SHC widoczna jest bardzo wąska strefa odwęglenia (rys. 8.22d). Morfologia struktury spoiny charakteryzuje się układem dendrytów z wydzieleniami faz po granicach ziaren, a także przestrzeniach międzydendrytycznych w układzie eutektycznym (rys. 8.22c i f).



Rys. 8.22. Struktury różnoimiennego złącza spawanego HR3C + VM12-SHC: a) makrostruktura złącza, b) struktura materiału rodzimego HR3C, SEM, c) struktura materiału rodzimego VM12-SHC, SEM, d) struktura ze strefą odwęglenia stali VM12-SHC przy linii wtopienia, LM, e) mikrostruktura spoiny, LM, f) szczegół struktury spoiny z eutektyką węglkową, SEM

W pojedynczych przypadkach złączy w strukturze spoiny zaobserwowano niekorzystne efekty występujące w postaci eutektyk węglkowych oraz lokalnych nadtopień faz na granicach dendrytów (rys. 8.23f), mających zapewne wpływ na pracę łamania KV, która dla tych próbek wynosiła około 40 J.



Rys. 8.23. Rozkład twardości w złączu niejednorodnym HR3C – T91 oraz HR3C-VM12-SHC

Wad budowy kształtu badanych złączy niejednorodnych HR3C ze stalami T91 oraz VM12-SHC nie ujawniono jak również nie zaobserwowano niezgodności spawalniczych w strukturze połączenia spawanego. Twardość w spoinie, a także SWC złącza po stronie stali martenzytycznej nie przekraczała 293 HV10. Praca łamania KV wyznaczona na próbkach 55x10x5 mm z karbem V w spoinie i w SWC mieściła się w granicach 40-80 J. Próby zginania złączy do kąta 180° dały wynik pozytywny.

Oceniane złącza spełniają wymagania poziomu „B” wg PN-EN ISO 5817:05.2014, w zakresie własności wytrzymałościowych oraz poprawności makro- i mikrostruktury.

8.10. Kwalifikowanie technologii przeróbki plastycznej rur ze stali X6CrNiNbN25-20 (HR3C)

8.10.1. Przeróbka plastyczna - gięcie na zimno

Dla elementów wykonywanych wg wymagań Dyrektywy 97/23/WE, rury gięte na zimno muszą odpowiadać wymaganiom normy PN-EN 12952-5:2011. Norma wymaga kwalifikowania technologii gięcia w taki sposób, by wszystkie dopuszczalne kombinacje materiałów i metody gięcia, jak również przynależne obróbki cieplne spełniały wymagania ww. normy. Wytwórca powinien zapewnić, że każda kombinacja materiałów, metoda gięcia i wybrana geometria gięcia zostanie zbadana i uzyska spełnienie wymagań zawartych w tej normie. Na podstawie wymagań normy EN 12952-5:2011, pkt 7.3 przeprowadzono kwalifikowanie procesu gięcia rur ze stali HR3C w temperaturze pokojowej. Wykonane luki o promieniach gięcia 80 i 100 mm spełniały wymagania jakościowe przedmiotowej normy.

Rury przerabiane plastycznie na zimno ze stali austenitycznych o stopniu przerobu $>20\%$, względnie stosunku $R/D \leq 2,5$ dla zastosowania na elementy pracujące w warunkach pełzania - powinny być poddane ponownie przesycaniu.

Ze względów na wymóg odporności na korozję zaleca się, nawet przy małych stopniach odkształcenia plastycznego, przeprowadzenie po gięciu zabiegu przesycania.

8.10.2. Przeróbka plastyczna na gorąco

Po przeróbce plastycznej na gorąco wymagane jest przesycanie z zakresu temperatury od 1180 do 1270°C (temperatura przesycania wsadu), z wystarczająco szybkim studzeniem w wodzie, powietrzu lub gazie ochronnym, o ile przeróbka plastyczna na gorąco nie jest przeprowadzana przy kontrolowanej temperaturze pomiędzy 1150 a 1210°C.



8.11. Podsumowanie

Stal HR3C wykazuje bardzo dobrą wytrzymałość na pełzanie oraz odporność na korozję wysokotemperaturową oraz utlenianie w parze wodnej. Jednakże uzyskane niekorzystne wyniki oceny ciągliwości stali HR3C o grubym ziarnie austenitu, określające pracę łamania < 27 J na niestandardowych próbkach KV materiału wyżarzanego w temperaturze 650°C nakazują zachowanie pewnej ostrożności przy wprowadzaniu rur z tej stali do projektowanych kotłów na parametry nadkrytyczne.

Sugeruje się dalsze prowadzenie prac nad zachowaniem się materiału podstawowego po cyklicznych zmianach temperatury pracy symulujących eksploatację oraz wielokrotne odstawianie i rozruch kotła; zwłaszcza w zakresie obniżenia własności plastycznych materiału podstawowego o zróżnicowanej wielkości ziarna. Obiektywne przesłanki związane z przydatnością stali HR3C do długotrwałego zastosowania w temperaturze powyżej 600°C wynikną w niedalekiej przyszłości z badań wycinków rur z przegrzewaczy pary z kotłów, w których zastosowano wężownice z tej stali.

Bibliografia dotycząca karty materiałowej nr 8

1. Viswanathan R. and others: Program on Materials Technology for USC Coal Power Plants, ECCC Creep Conf. London 2005.
2. Hernas A., Wala T., Staszewski M.: Charakterystyka i dobór stali na przegrzewacze o nadkrytycznych parametrach pary. Inżynieria materiałowa, nr 3, maj-czerwiec 2009.
3. Zhifang P., Wen R. and others: The effects of equivalent width of grain boundary carbide plates on impact toughness of HR3C super-heater tubes in service, IV Int. Conf. Powerwelding, Belchatów 2015.
4. Bai X., Pan J., Chen G. and others: Effect of high temperature aging on microstructure and mechanical properties of HR3C heat resistant steel. Mat. Sc. And Technol., 2014, vol. 30 (2), p. 205-210.
5. Viswanathan R., Coleman R. and others: USC Materials Quarterly Report for FY 2005, Jan. 2015.
6. Kościelniak B., Hernas A., Staszewski M.: Analiza odporności na utlenianie w parze wodnej i korozję wysokotemperaturową nowych stali austenitycznych. [w:] pracy zbiorowej (pod red.) Hernasa A.: Procesy niszczenia oraz powłoki ochronne stosowane w energetyce. Racibórz 2015 s. 79-90.
7. Tasak E., Ziewiec A.: Spawalność materiałów konstrukcyjnych, Kraków 2009.
8. Hernas A., Fudali S., Pasternak J.: Dobór i spawanie materiałów przeznaczonych na elementy przegrzewaczy pary kotłów nadkrytycznych. Mat. II Konf. Powerwelding 2011, Ostaniec, s. 93-104.
9. Iseda A., Okada H., Semba H., Igarashi M.: Long term Creep Properties and Microstructure of Super 304H, TP347 HFG, HR3C for A-USC Boilers. Energy Mat., 2 (2007) p. 199.

	9. KARTA MATERIAŁOWA Stal Sanicro 25 (X7NiCrWCuCoNbNB25-23-3-3-2) Nr stali: 1.4990	
---	---	---

9.1. Ogólna charakterystyka stali Sanicro 25

Karta materiałowa stali Sanicro 25¹⁾ (wg norm EN oznaczona X7NiCrWCuCoNbNB25-23-3-3-2 – tab. 9.1) została opracowana na podstawie danych zawartych w normach i warunkach technicznych:

- VdTÜV 555 z 09.2008. Austenityczna stal żaroodporna.
- PN-EN 10216-5:2014-02. Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 5 - Rury ze stali odpornych na korozję.
- UNS S31035 Sandvik Sanicro 25.

Tabela 9.1

Standard nazewnictwa stali Sanicro 25

Oznaczenie	Kraj
X7NiCrWCuCoNbNB25-23-3-3-2 (1.4990)	Polska, UE
UNS: S31035 Sandvik Sanicro 25 (22Cr25NiWCoCu)	Szwecja
ASTM A213 Sanicro 25	USA
ASTM A312 Sanicro 25	USA

Karta materiałowa zawiera także wyniki badań przeprowadzonych w RAFAKO S.A. i na Politechnice Śląskiej w Katowicach, w ramach zrealizowanego projektu strategicznego NCBiR, obejmujące wyniki badań z przebiegu kwalifikowania procesu spawania stali Sanicro 25.

Przedmiotowa Karta materiałowa jest przeznaczona dla konstruktorów, technologów oraz spawalników, zajmujących się zastosowaniem nowych, żarowytrzymałych gatunków stali w urządzeniach do pracy w podwyższonej temperaturze. Ma charakter informacyjny, również dla kadry inżynierskiej branży energetycznej, a także dla pracowników jednostek naukowo-badawczych, doktorantów i studentów zainteresowanych tą problematyką.

¹⁾ Pełne firmowe oznaczenie gatunku stali Sanicro 25 powinno być: Sandvik Sanicro 25. W literaturze technicznej oraz w niniejszej Karcie materiałowej stosowane jest skrócone oznaczenie Sanicro 25.

Jako obowiązujące warunki zamówienia i dostawy rur ze stali Sanicro 25 należy stosować wymagania zawarte między innymi w VdTÜV 555:09.2008.

Stal Sanicro 25 (22Cr25NiWCoCu) opracowana przez firmę AB Sandvik Material Technology, SE-81181 Sandviken jest stalą o zawartości chromu około 22%, 24% niklu, 3% wolframu z dodatkiem miedzi i kobaltu, z przeznaczeniem do stosowania w zakresie temperatury do 700°C.

Stal wykazuje wysoką wytrzymałość na pełzanie 95 MPa w 700°C dla 100 000 godz., co jest efektem silnego umocnienia roztworowego oraz umocnienia wydzieleniowego przez węgliki typu $M_{23}C_6$ oraz azotki NbCrN i fazę Lavesa Fe_2W .

Wysoka zawartość chromu generuje odporność na utlenianie w atmosferze pary oraz odporność na „hot corrosion”, przewyższającą stale typu 18-10. Własności stali Sanicro 25 powodują, że może być ona stosowana w kotłach o nadkrytycznych parametrach pracy.

Podstawowe zastosowanie rur ze stali Sanicro 25

Przy zastosowaniu na urządzenia ciśnieniowe rury ze stali Sanicro 25 powinny spełniać wymagania Dyrektywy 97/23/WE, rozdział 4, załącznik I. Przy użyciu ich na kotły parowe dodatkowo obowiązują wymagania techniczne podane w TRD 102, z temperaturą zastosowania do 800°C.

Na zbiorniki ciśnieniowe i rurociągi, wg AD-2000-Merkblatt W 2, rury stosowane są w zakresie od -10 do 800°C.

Dla zakresu zastosowania w technice jądrowej należy uwzględnić obowiązujące wymagania i prawnotechniczne uregulowania używane w technice jądrowej. Przedmiotową stal należy przyporządkować grupie 8.2, wg ISO/TR 15608:2013 lub grupie 7, tablica 1 AD 2000-Merkblatt HP 0.

9.2. Skład chemiczny stali Sanicro 25

Analiza wytopowa oraz kontrolna wyrobu

Analiza wytopowa podawana w atestie przez producenta rur ze stali Sanicro 25 powinna spełniać wymagania podane w tabeli 9.2.

Analiza wytopowa stali Sanicro 25

Udział masowy pierwiastków, %												
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	W	Co	Cu	Nb	B
0,04 ÷ 0,10	≤ 0,40	≤ 0,60	≤ 0,028	≤ 0,018	21,50 ÷ 23,50	23,50 ÷ 26,50	0,15 ÷ 0,30	2,0 ÷ 4,0	1,0 ÷ 2,0	2,0 ÷ 3,5	0,30 ÷ 0,60	≤ 0,008

Analiza kontrolna składu chemicznego rur ze stali Sanicro 25 powinna spełniać wymagania podane w tabeli 9.3.

Tabela 9.3

Analiza kontrolna wyrobu ze stali Sanicro 25

Udział masowy pierwiastków, %												
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	W	Co	Cu	Nb	B
0,03 ÷ 0,11	≤ 0,45	≤ 0,63	≤ 0,028	≤ 0,018	21,25 ÷ 23,75	23,30 ÷ 26,70	0,14 ÷ 0,31	1,93 ÷ 4,07	0,9 ÷ 2,1	1,9 ÷ 3,6	0,24 ÷ 0,65	≤ 0,0083

9.3. Stan dostawy oraz wymagany zakres badań rur

Stal wytapiana jest metodą elektrolukową (E), z dalszą metodą obróbki AOD lub CLU. Przeznaczona jest do zastosowań w energetyce na rury bez szwu, do instalacji ciśnieniowych (tab. 9.4). Stal dostarczana jest po walcowaniu pielgrzymowym na zimno, wg wymagań VdTÜV 555 z 09.2008 oraz PN-EN 10216-5:2014-02.

Tabela 9.4

Zakresy wymiarowe rur oferowanych przez AB Sandvik

Profil wyrobu	Średnica zewnętrzna, mm	Grubość ścianki, mm	Stan dostawy
Rura bez szwu	25 do 114,3	3,0 do 15,0	przesycony

Rury dostarczane są w stanie przesyconym (tab. 9.5). Wielkość ziarna, wg PN-EN ISO 643:2013-05/ASTM E112-7 lub mniejsze. Twardość materiału rur w stanie dostawy wynosi około 185 HV.

Warunki obróbki cieplnej stali Sanicro 25

Stan obróbki cieplnej	Temperatura, [C°]	Ośrodek chłodzący	Struktura
Przesycanie	1175 - 1250	woda, powietrze lub gaz ochronny	austenit

9.3.1. Wymagany zakres badań rur w stanie dostawy

Wymagane zakres, rodzaj badań oraz udokumentowanie przeprowadzonych badań rur ze stali Sanicro 25 powinny być potwierdzone w atście.

Zakres badań rur ze stali Sanicro 25 w stanie dostawy powinien obejmować:

Wykonanie analizy wytopowej wyrobu

Analiza wytopowa wyrobu wykonana zostanie tylko po uzgodnieniu przy zamówieniu rur. Pobór i przygotowanie próbek należy wykonać wg PN-ISO 14284:2003.

Sprawdzenie wymiarów oraz jakości powierzchni

Rury powinny być dostarczane jako wolne od wad zewnętrznych i wewnętrznych, które powinny być wykryte podczas badań wizualnych.

Rury powinny być sprawdzone w zakresie możliwości zamiany materiału rur. Sprawdzeniu, analizie spektralnej podlega 100% rur z dostawy.

Badanie na szczelność

Wszystkie rury należy poddać badaniu na szczelność wg wymagań PN-EN 10216-5: 2014-02, rozdział 11.6, w połączeniu z wymaganiami AD 2000-Merkblatt W 2.

Próba wodna powinna być przeprowadzona pod ciśnieniem badania równym 70 barów lub pod ciśnieniem badania P obliczonym za pomocą wzoru (9.1), przy czym obowiązuje mniejsza z tych wartości.

$$P = 20 \cdot (S \cdot T) / D, \quad (9.1)$$

gdzie:

P – ciśnienie badania, w barach,

S – naprężenie odpowiadające 70% podanej, minimalnej granicy plastyczności (tab. 9.7), MPa,

D – nominalna średnica zewnętrzna, mm,

T – grubość ścianki rury, mm.

Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, to w miejsce badania ciśnieniem wewnętrznym można przeprowadzić inne badania nieniszczące (np. badania prądami wirowymi wg PN-EN ISO 10893-1:2011 lub wykrywanie nieszczelności helem), o ile przedłożona zostanie ekspertyza od jednostki notyfikowanej.

Badania nieniszczące

Wszystkie rury należy poddać badaniom ultradźwiękowym (na całej długości rury) na wady wzdłużne, zgodnie z PN-EN 10246-7 i PN-EN 10246-6, poziom akceptacji U2, podklasa B. 7.6. Próbę pierścieniową należy przeprowadzić wg PN-EN 10216-5:2014-02, tab. 15 (zakres prób) i rozdz. 11.3 (rodzaj badań).

Próba rozciągania, próba udarności rur

Tabela 9.6 określa partię do badań, miejsce pobrania i kierunek prób.

Tabela 9.6

Warunki pobierania próbek

Profil wyrobu	Partia do badań dla próby rozrywania i udarności	Próba rozciągania na gorąco	Kierunek i położenie próbki
Rura	dla badanej partii obowiązuje PN-EN 10216-5:2014-02, rozdział 10.1 i tablica 15	wytop	wzdłużne: PN-EN 10216-5:2014-02, rozdział 10.2.2

Zakres wymaganych prób

W każdej partii należy przeprowadzić następujący zakres badań, z zastosowaniem wyznaczonej liczby próbek:

- dwie próbki na rozciąganie w temperaturze pokojowej.
- próby udarności, każda na trzech próbkach KV w temperaturze pokojowej. Próbę udarności można pominąć przy grubości ścianki poniżej 10 mm; dla celów orientacyjnych można wyznaczyć pracę łamania KV na próbkach 55x10x5 mm.
- jedną próbkę na rozciąganie w podwyższonej temperaturze dla temperatury podanej w zamówieniu.

Znakowanie rur

Każda rura powinna być trwale oznakowana przynajmniej na jednym końcu:

- znakiem wytwórcy,

- wymiarem rury,
- oznaczeniem materiału,
- numerem wytopu,
- znakiem odbiorcy jednostki notyfikowanej.

Wytwórca powinien poświadczyć m.in.:

- metodę wytapiania,
- stan obróbki cieplnej (z podaniem temperatury i ośrodka studzenia),
- wynik analizy wytopowej,
- przeprowadzenie badania, dotyczącego ewentualnego pomieszania materiału,
- wynik przeprowadzonej próby szczelności,
- wynik przeprowadzonego badania nieniszczącego,
- wynik badania struktury rur z ustaleniem wielkości ziarna,
- zgodność dostawy z wymaganiami VdTÜV-Merkblatt i zamówienia.

Przedmiotowe poświadczenie jest częścią składową świadectwa odbioru 3.2 wg PN-EN 10204:2006.

Rodzaj dokumentów wymaganych dla dostawy rur

Dla dostawy rur należy dołączyć świadectwo odbioru 3.2 wystawione przez Jednostkę Notyfikowaną (TÜV) wg PN-EN 10204:2006. Świadectwo odbioru należy potwierdzić przez rzeczoznawcę i odbiorcę delegowanego przez wykonawcę. Poświadczenie wydane przez delegowanego odbiorcę powinno zawierać zakres badań wskazany w tym rozdziale.

9.4. Własności mechaniczne rur w stanie dostawy

9.4.1. Własności rur w stanie dostawy w temperaturze pokojowej

Wymagane własności mechaniczne w temperaturze pokojowej, badane wg normy EN-ISO 6892-1:2009, zawiera tabela 9.7, natomiast wymagane wartości udarności, badane wg EN ISO 148-1 z 10.2010 w temperaturze pokojowej, podano w tabeli 9.8.

Tabela 9.7

Wymagane wartości wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze pokojowej rur walcowanych pielgrzymowo na zimno wg VdTÜV 555:09.2008

Kierunek próby	$R_{p0,2}$, MPa	$R_{p1,0}$, MPa	R_m , MPa	A , %	HV
Wzdłużny	310	355	680	40	ok. 185

Wartości umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}$ i umownej granicy plastyczności $R_{p1,0}$, wytrzymałości na rozciąganie R_m w temperaturze pokojowej, wydłużenia przy zerwaniu A oraz pracy łamania KV są wartościami minimalnymi.

Tabela 9.8

Wymagane wartości próby udarności w temperaturze pokojowej wg VdTÜV 555:09.2008

Kierunek próby	Kształt próbki	Temperatura badania	Praca łamania KV ¹⁾ , J
Wzdłużny	próbka V	temperatura pokojowa	≥40

¹⁾ Średnia wartość z 3 próbek. Jedna wartość może być mniejsza niż wymagana średnio o maks. 30%.

Przy ocenie wyników pracy łamania KV po eksploatacji należy zwrócić uwagę na fakt, że przy długotrwałym zastosowaniu materiału w górnym zakresie temperaturowej stosowalności należy się liczyć z typowym zmniejszeniem pracy łamania w temperaturze pokojowej. Należy uwzględnić te zmiany w pracach projektowych oraz w trakcie eksploatacji, aby unikać lub ograniczać obciążenia zmienne i dynamiczne.

9.4.2. Własności mechaniczne rur w podwyższonej temperaturze

Tabela 9.9. zawiera wymagane wartości prób na rozciąganie w podwyższonej temperaturze, wg PN-EN ISO 6892-2:2011, po walcowaniu pielgrzymowym na zimno.

Wartości wytrzymałości na rozciąganie R_m w podwyższonej temperaturze są wartościami orientacyjnymi.

Wymagane wartości badania próbek na rozciąganie w podwyższonej temperaturze wg VdTÜV 555:09.2008

Temperatura, °C	$R_{p0,2}$, MPa	$R_{p1,0}$, MPa	R_m , MPa
100	250	315	625
200	225	255	575
300	210	240	560
400	200	225	550
500	195	215	535
600	180	205	500
700	180	195	455
800	180	195	355

Kierunek próby – wzdłużny.

Dotychczasowe wyniki badań pełzania są podstawą wyznaczonych i ekstrapolowanych wartości czasowej wytrzymałości na pełzanie (tab. 9.10).

Tabela 9.10

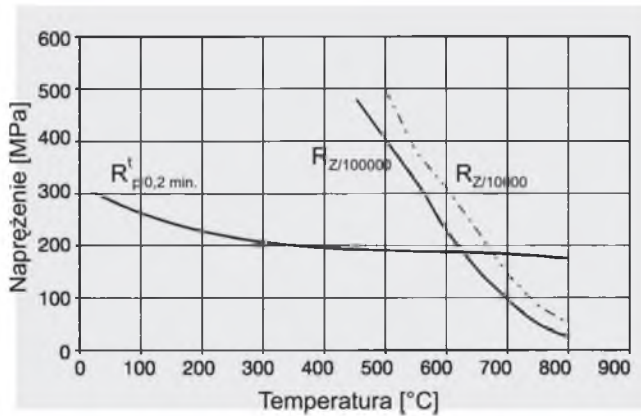
Wartości czasowej wytrzymałości na pełzanie stali Sanicro 25 wg VdTÜV 555:09.2008

Temperatura, °C	Wytrzymałość na pełzanie, MPa	
	$R_{z/10\,000}$	$R_{z/100\,000}^{*1}$
500	500	405
550	380	326
600	310	230
650	230	155
700	145	95
750	85	50
800	50	25

*) Wartości ekstrapolowane.

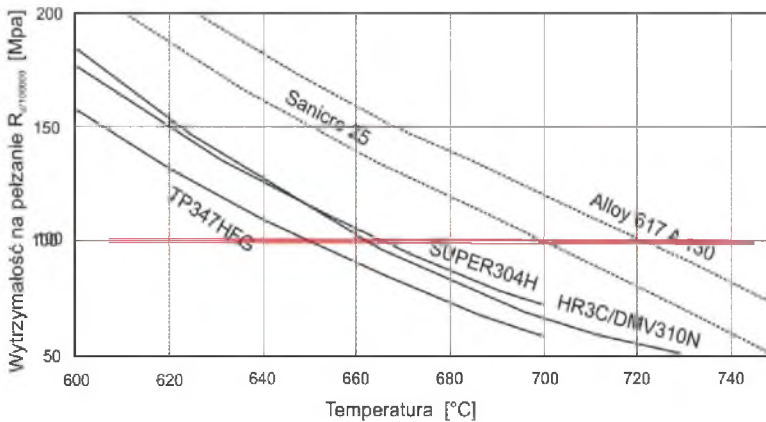
Przedstawione wartości są wartościami średnimi z dotychczas zbadanego zakresu rozrzutu wyników, które będą weryfikowane i aktualizowane. Można przyjąć, że dolna granica zakresu rozrzutu w danej temperaturze leży około 20% poniżej podanej średniej wartości.

Zmiany minimalnej wartości granicy plastyczności oraz czasowej wytrzymałości na pełzanie $R_{z/10\,000}$ oraz $R_{z/100\,000}$ w temperaturze podwyższonej przedstawiono na rysunku 9.1. Równocześnie rysunek prezentuje położenie temperatury granicznej T_g stali Sanicro 25 [1-3].



Rys. 9.1. Zmiany własności wytrzymałościowych w temperaturze podwyższonej oraz położenie temperatury granicznej stali Sanicro 25 [1]

Rysunek 9.2 pokazuje porównanie wartości wytrzymałości na pelzanie stali Sanicro 25 z innymi współcześnie stosowanymi austenitycznymi stalami żarowytrzymałymi i nadstopem niklu Alloy 617.

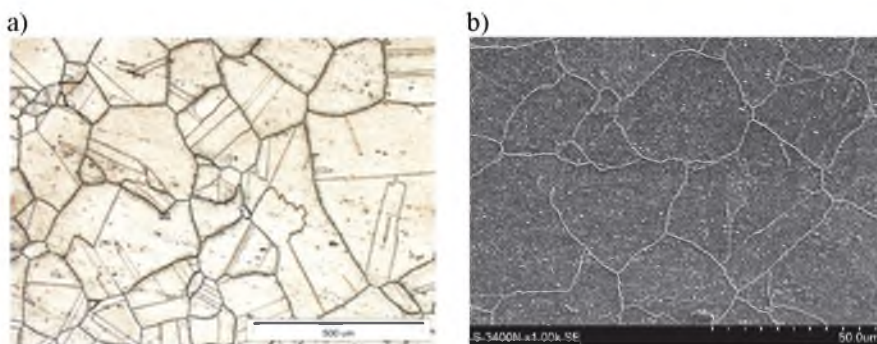


Rys. 9.2. Porównanie wartości wytrzymałości na pelzanie stali Sanicro 25 z innymi stalami austenitycznymi i nadstopem niklu Alloy 617 [2]

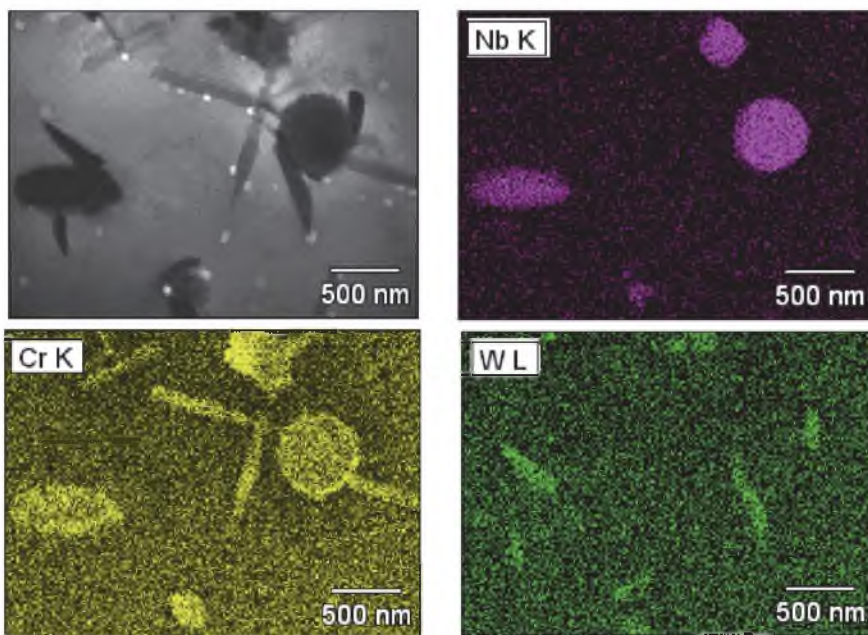
9.5. Struktura materiału i skład fazowy rur ze stali Sanicro 25

Stale austenityczne dostarczane są – na ogół – w stanie przesyconym i niekiedy przesyconym i starzonym. Proces starzenia podwyższa własności wytrzymałościowe, ale zarazem pogarsza plastyczność i odporność na utlenianie. Po przesycaeniu materiał wykazuje strukturę

austenitu z nierozpuszczonymi azotkami NbCrN, w sąsiedztwie których w procesie starzenia wydzielają się węgliki chromu $M_{23}C_6$ (rys. 9.3-9.6).



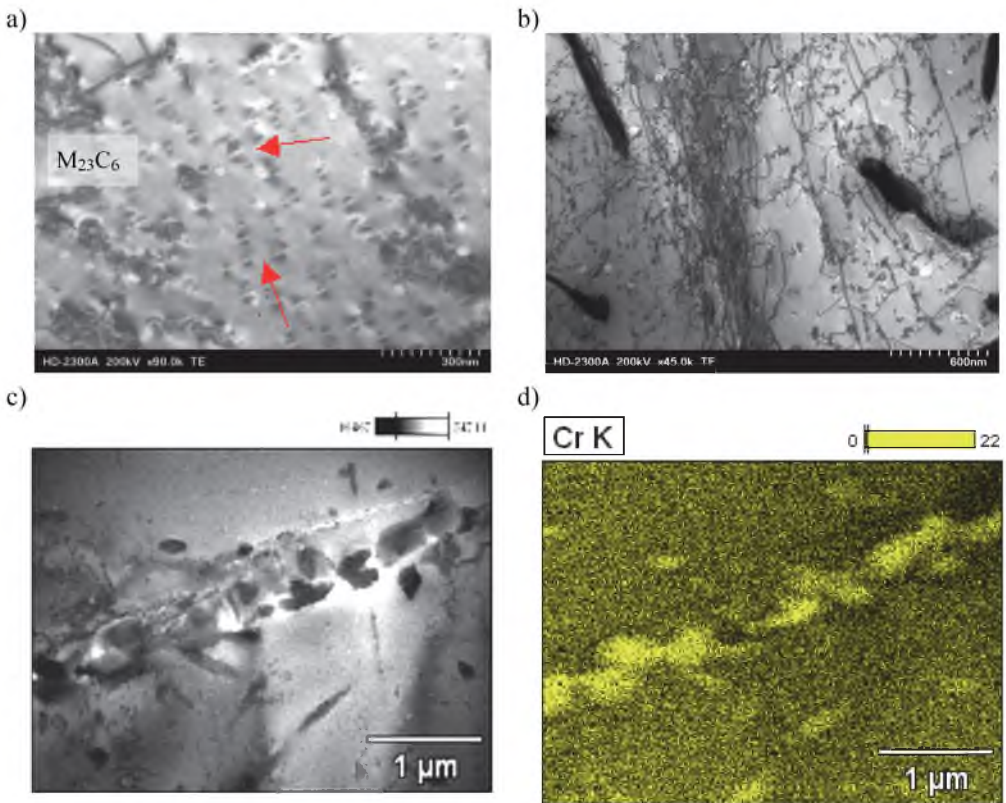
Rys. 9.3. Austenityczna struktura stali Sanicro 25: a) w stanie dostawy, LM, b) po starzeniu 750°C/2000 godz., SEM



Rys. 9.4. Morfologia wydzieleni wtórnych i rozkłady powierzchniowe Nb, Cr i W wskazujące na: NbCrN, $M_{23}C_6$ oraz fazę Lavesa Fe_2W o zbliżonej geometrii do węglika, po starzeniu 750°C/1000 godz.

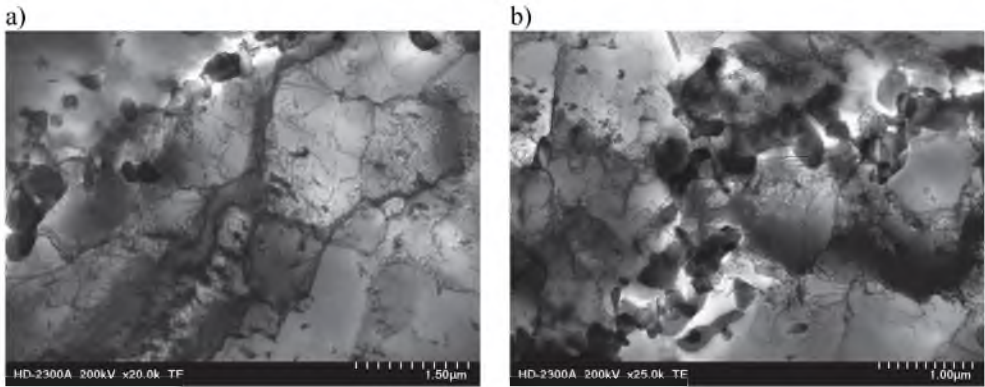
Rozdrobnienie węglików chromu wynika z pozytywnego wpływu boru. Proces starzenia materiału i wydzielania faz wtórnych w podwyższonej temperaturze, a tym bardziej proces pełzania, intensyfikują procesy aktywowane cieplnie (rys. 9.4-9.6). Badania materiałoznawcze

nowych materiałów obejmują zwykle również analizę stabilności mikrostruktury w warunkach izotermicznych, symulujących w przybliżeniu parametry temperaturowe eksploatacji. Stal Sanicro 25 poddano starzeniu w temperaturach 700 i 750°C w czasie do 7000 godz. W początkowych okresach starzenia zachodzi wydzielanie licznych, bardzo drobnych koherentnych cząstek miedzi (rys. 9.5a), oraz globularnych i dyskowych węglików chromu $M_{23}C_6$ (rys. 9.6). Z wydłużeniem czasu starzenia powyżej 500 godz., szczególnie w temperaturze 750°C następują procesy koagulacji węglików $M_{23}C_6$ oraz intensyfikacja wydzielania dyspersyjnej fazy wtórnej NbCrN (rys. 9.5b), mających w konsekwencji istotny wpływ na umocnienie materiału w podwyższonej temperaturze. Z wydłużeniem czasu stopniowo zanika koherencja cząstek miedzi, które są obserwowane jeszcze po 2000 godz. starzenia i następnie zachodzi ich koagulacja [4]. Wybrane wyniki badań procesu wydzieleniowego w stali Sanicro 25 przedstawiono na rysunkach 9.3-9.6 [5].



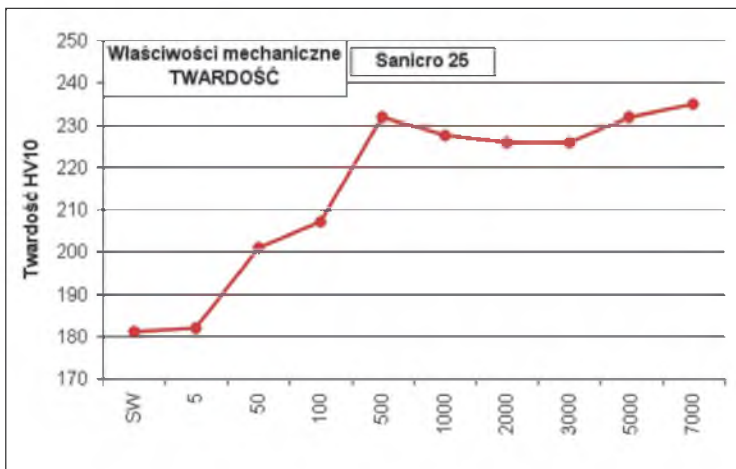
Rys. 9.5. Substruktura stali Sanicro 25: a) koherentne wydzielenia miedzi (strzałki) po starzeniu 700°C/5 godz., b) laskowe wydzielenia fazy Lavesa oraz dyspersyjne cząstki miedzi i węglikoazotków wydzielonych na dyslokacjach po starzeniu 700°C/2000 godz., c i d) układ węglików na granicy ziaren po starzeniu 750°C/1000 godz. i rozkład powierzchniowy chromu, STEM

Proces pełzania w temperaturze analogicznej do starzenia izotermicznego 700 i 750°C intensyfikuje procesy wydzieleniowe oraz aktywowane ciepłnie zmiany w strukturze dyslokacyjnej, prowadzące do struktury podziarn (rys. 9.6).



Rys. 9.6. Substruktura stali Sanicro 25: a) substruktura podziarn austenitu z wydzieleniami węglików $M_{23}C_6$ i fazy Z (NbCrN) oraz fazy Lavesa po pełzaniu 750°C/140MPa/500 godz., b) 750°C/140 MPa/320 godz.

Rozwój procesów wydzieleniowych wpływa na zmiany twardości podczas długotrwałego starzenia. Rysunek 9.7 ilustruje wpływ temperatury i czasu wyżarzania na twardość materiału Sanicro 25.



Rys. 9.7. Wyniki pomiarów twardości stali Sanicro 25 po długotrwałym starzeniu w temperaturze 750°C

9.6. Własności fizykochemiczne stali Sanicro 25

9.6.1. Własności fizyczne

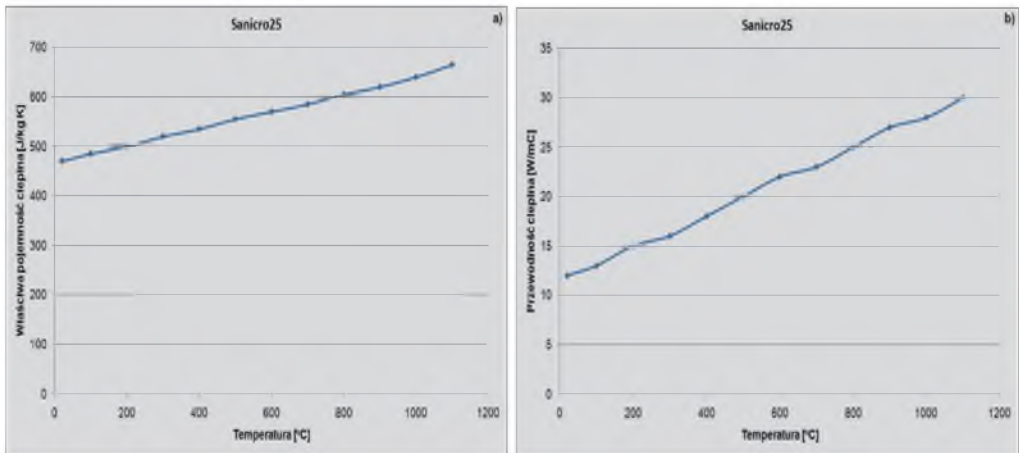
Podstawowe własności fizyczne stali Sanicro 25 zestawiono w tabeli 9.11 oraz na rysunku 9.8.

Tabela 9.11

Podstawowe własności fizyczne stali Sanicro 25 w temperaturze do 800°C

Temperatura badania, °C								
20	100	200	300	400	500	600	700	800
Moduł sprężystości podłużnej E , GPa (kN/mm ²)								
197	191	183	175	168	160	153	145	137
Współczynnik rozszerzalności liniowej α pomiędzy temperaturą 20 a...°C, 10 ⁻⁶ K ⁻¹								
	14,7	15,1	16	16	16,5	16,5	17	17
Przewodność cieplna właściwa λ , W/(m·K)								
12	13	15	16	18	20	22	23	25
Gęstość (w temperaturze 20°C), g/ cm ³					8,1			

Zamieszczone wartości są danymi orientacyjnymi.

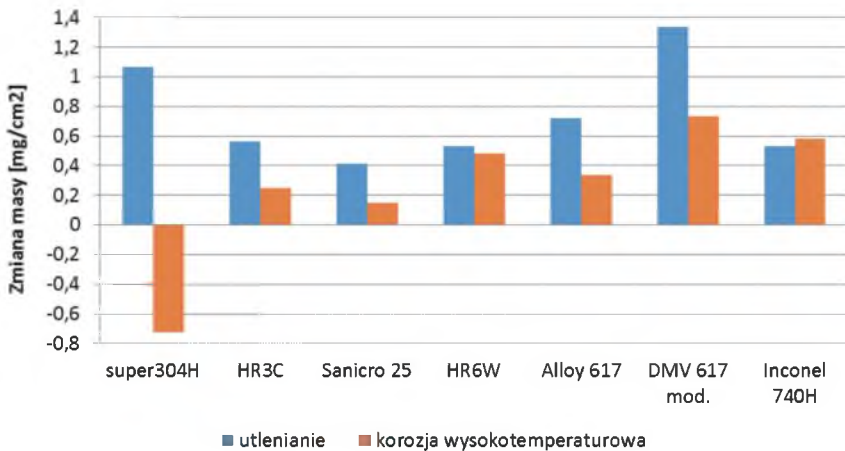


Rys. 9.8. Zmiany własności fizycznych stali Sanicro 25 w funkcji temperatury: a) pojemność cieplna właściwa stali. b) przewodność cieplna właściwa stali

9.6.2. Wyniki badania odporności na utlenianie i korozję wysokotemperaturową stali Sanicro 25

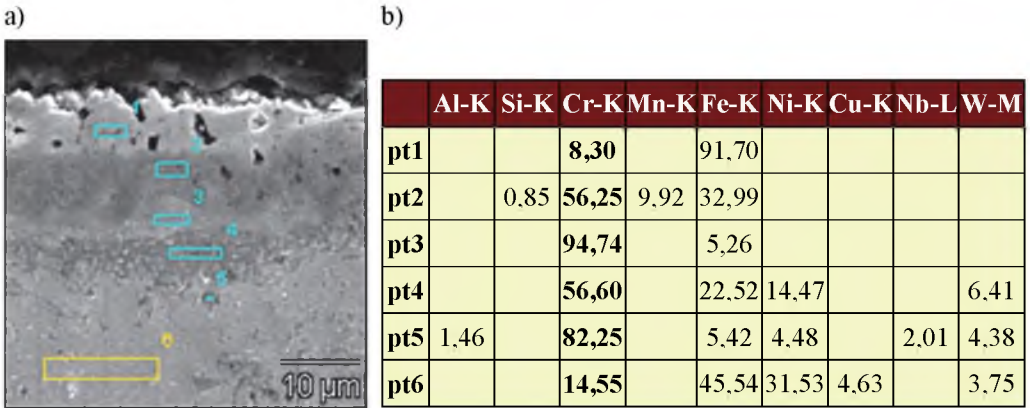
Odporność na utlenianie stali żarowytrzymałych w temperaturze pracy jest bardzo uzależniona od stężenia chromu bez względu na to, czy rozważa się utlenianie rur od strony pary czy też odporność na korozję wysokotemperaturową w środowisku spalin.

Odporność ta wyraźnie wzrasta ze zwiększeniem zawartości chromu do ok. 25%, natomiast wyższa zawartość chromu nie wpływa istotnie na odporność korozyjną. Porównawcze zestawienie wyników badań własnych odporności na korozję nowych stali austenitycznych X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H), X6CrNiNbN25-20 (HR3C) i HR6W oraz nadstopów niklu Alloy 617, DMV 617 mod oraz Inconel 740H przedstawiono na rysunku 9.9.

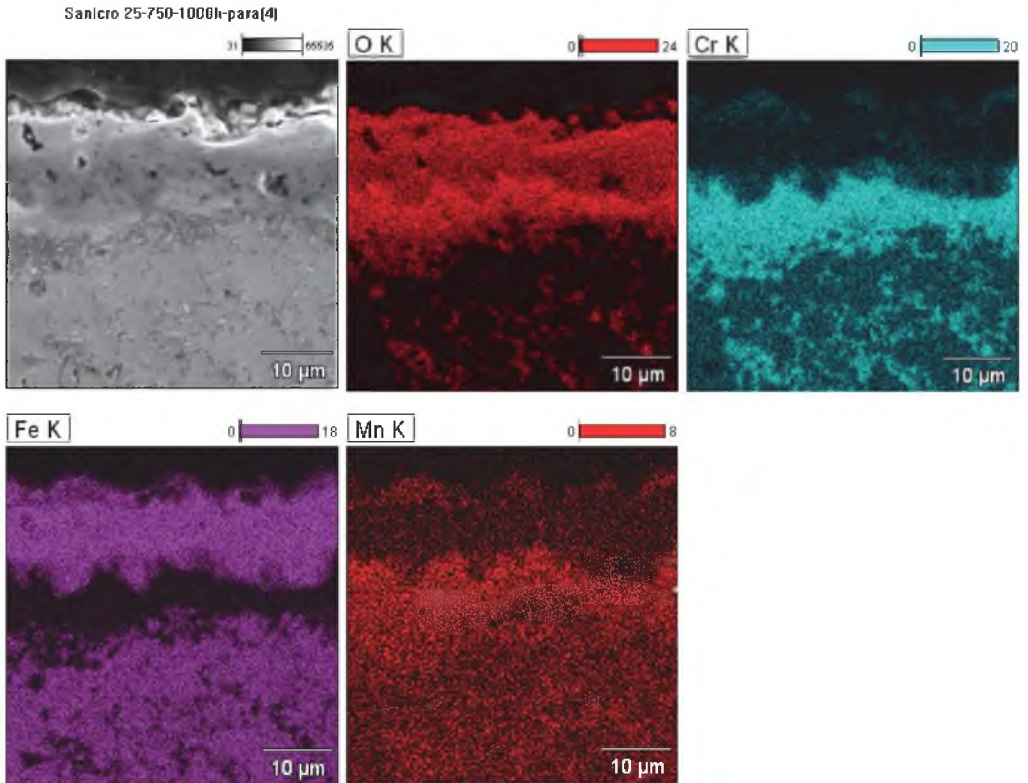


Rys. 9.9. Porównanie odporności na korozję stali Sanicro 25 w parze wodnej oraz korozję wysokotemperaturową wybranych stali austenitycznych ze stopami niklu w temperaturze 1000°C w czasie testu 1000 h

W stalach austenitycznych o zawartości chromu powyżej ok. 18% Cr produkty utleniania w parze wodnej oraz w warunkach korozji wysokotemperaturowej składają się z warstwy czystego tlenku chromu Cr_2O_3 oraz warstw spinelowych typu $\text{Fe}_3\text{O}_4/(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Taka typowa morfologia tlenków występuje w produktach utleniania stali Sanicro 25 (rys. 9.10 i 9.11), gdzie bezpośrednio na materiale podłoża występuje tlenek chromu (bez żelaza), natomiast w warstwie zewnętrznej na tlenku chromu występuje warstwa tlenku żelazo-chromowego. Tlenki mają budowę zwartą i dobrze przylegają do podłoża (rys. 9.10 i 9.11), dzięki czemu zapewniają stali Sanicro 25 dużą odporność na korozję.



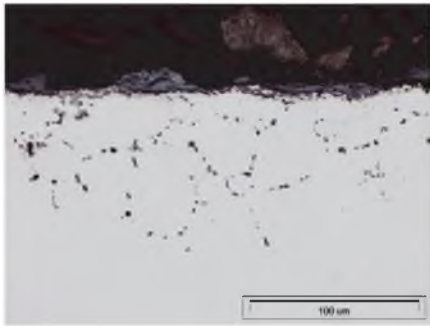
Rys. 9.10. Wyniki ilościowej mikroanalizy składu chemicznego warstwy tlenków na powierzchni stali Sanicro 25 po utlenianiu w parze wodnej w 750°C/1000 godz.: a) powierzchnia próbki z zaznaczonymi obszarami mikroanalizy, b) skład chemiczny (% mas.) z zaznaczonych obszarów na rys. a)



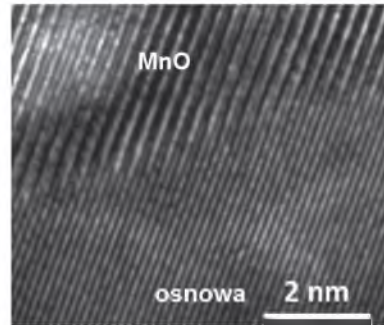
Rys. 9.11. Morfologia tlenków na stali Sanicro 25 po teście korozji w parze wodnej 750°C/1000 godz. wraz z rozkładem powierzchniowym tlenu, chromu, żelaza i manganu; SEM: grubość warstwy tlenków ok. 12 µm

Po utlenianiu w temperaturze 650°C w czasie 1000 godzin [4], a także w 700°C po 250 godz. w warstwie wierzchniej stali Sanicro 25 w austenicie wydzieliły się po granicach ziaren duże cząstki węglików $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Fe, W$) o wymiarach przekraczających 100 nm (rys. 9.12).

Wewnątrz ziaren w austenitycznej osnowie obserwowano liczne wydzielienia koherentnej fazy bogatej w Cu o rozmiarach nanometrycznych (rys. 9.5a). W wyniku selektywnego utleniania chromu pod zgorzeliną powstaje strefa zubożona w chrom, w obrębie której węgiel $M_{23}C_6$ był niestabilny termodynamicznie i ulegał rozpuszczeniu. Badania prowadzone w AGH Kraków [4] ujawniły nowe czynniki, mające wpływ na dużą odporność korozyjną i przyczepność tlenków do podłoża austenitycznego w stali Sanicro 25. Dotyczy to występowania pod warstwą tlenku Cr_2O_3 uporządkowanej warstwy zawierającej Si, Cr i O oraz tlenku manganu koherentnego z osnową (rys. 9.11 i 9.13).

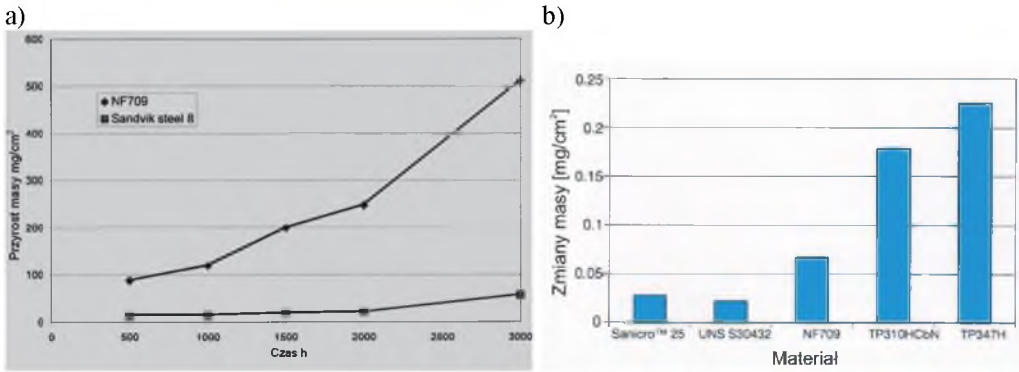


Rys. 9.12. Struktura warstwy wierzchniej z siatką węglików po granicach ziaren po utlenianiu 700°C/250 godz. w parze wodnej



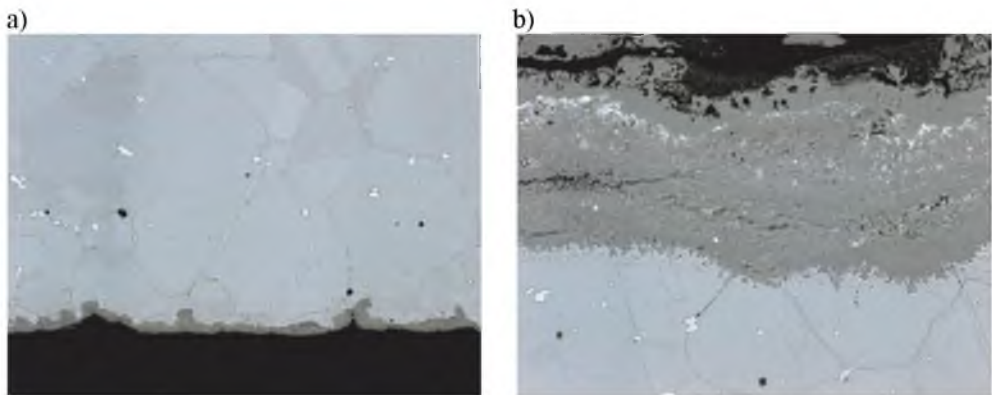
Rys. 9.13. Substruktura ukazująca koherencję tlenku manganu z osnową austenityczną po korozji wysokotemperaturowej Sanicro 25 w temperaturze 650°C; HRTEM [4]

W innych badaniach korozyjnych prowadzonych przez Sandvik Materials Technology [1] w warunkach utleniania w powietrzu i parze wodnej o temperaturze 700°C, w czasie do 3000 godzin również wykazano niewielką zmianę masy próbek ze stali Sanicro 25 w porównaniu do innych stali austenitycznych (rys. 9.14).



Rys. 9.14. Porównanie charakterystyk utleniania w powietrzu o temperaturze 700°C: a) stali Sanicro 25 oraz stali NF709 (20Cr-25Ni-Mo,Nb,Ti) w czasie do 3000 godz., b) utlenianie w parze wodnej w czasie 1000 godz.[1]

Wyniki badań potwierdzają dużą odporność stali Sanicro 25 na korozję wysokotemperaturową oraz w parze wodnej stwierdzoną również bezpośrednio podczas eksploatacji węzownicy przegrzewacza pary w temperaturze 650°C. Przykładowe morfologie tlenków na powierzchniach wewnętrznej (o grubości tlenków około 10 μm) oraz zewnętrznej (o grubości tlenków ok. 80 μm) przedstawiono na rysunku 9.15.



Rys. 9.15. Morfologia tlenków: a) na powierzchni wewnętrznej rury, b) na powierzchni zewnętrznej przegrzewacza pary po eksploatacji 16 000 godz. w temperaturze około 650°C [1]

9.7. Kwalifikowanie technologii spawania złączy ze stali Sanicro 25

Zgodnie z wytycznymi technologicznymi producenta rur stal Sanicro 25 przy spełnieniu ogólnych wymagań odnoszących się do spawania stali austenitycznych jest stosunkowo łatwo spawalna szczególnie techniką TIG, a podgrzewanie do spawania oraz obróbka cieplna złączy nie są wymagane. W procesie kwalifikowania technologii spawania zastosowano dostępne materiały dodatkowe, opracowane przez firmę Böhler-Thyssen Welding w postaci drutu do spawania metodą 141 (GTAW). Stal Sanicro 25 ma złożony, wieloskładnikowy skład chemiczny, stąd stopiwo powinno być tak dobrane, aby złącze wykonane tymi spoiwami zapewniało wymagane właściwości złącza w kontekście długotrwałej pracy elementu konstrukcyjnego w warunkach pelzania powyżej 650°C. Kolejnym wymogiem Dyrektywy Ciśnieniowej przy doborze składu chemicznego materiałów dodatkowych jest zapewnienie minimalnej energii łamania dla materiału spoiny, KV min. 27 J w temperaturze 20°C, oraz wymaganej wytrzymałości na pelzanie złączy spawanych.

Przy uwzględnieniu ogólnie uznanych wytycznych technicznych spawania, stal jest spawalna następującymi procesami spawania wg PN-EN ISO 4063:2002:

- spawanie metodą 141 (GTAW) i 141 aut – elektrodą wolframową (elektrodami prętowymi) w osłonie gazów ochronnych,
- spawanie metodą 111 (SMAW) – łukowo, elektrodą z otuliną zasadową.

Każdy wytwórca spawanych elementów konstrukcyjnych urządzeń ciśnieniowych jest zobowiązany udokumentować kwalifikowanie technologii według AD 2000-Merkblatt HP 2/1, przy zastosowaniu wybranych materiałów dodatkowych do spawania stali Sanicro 25.

Kwalifikowanie technologii spawania i przeróbki plastycznej elementów kotła jest jednym z wymogów Dyrektywy Ciśnieniowej, które uzupełnione o pomiary oraz badania pozwala spełnić wysokie standardy jakościowe tak, by w doświadczenia projektowe nowego elementu – dostatecznie wcześniej – włączone zostały wyniki eksploatacyjne oraz wyniki walidacji procesów.

W ramach przyjętego programu badawczego oraz zrealizowanego projektu strategicznego przez RAFAKO SA oraz Politechnikę Śląską w Katowicach podjęto działania w zakresie kwalifikowania technologii spawania stali Sanicro 25, dla warunków dużego wytwórcy kotłów.

Program badań obejmował wykonanie doczołowych złączy jednorodnych i różnoimiennych spawanych metodami 141 (GTAW) oraz 141 Aut. Złącza różnoimienne uwzględniały zasto-

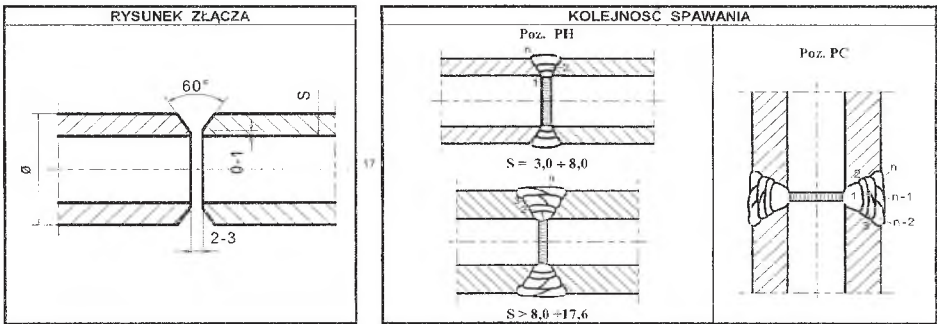
sowanie rur przegrzewaczowych ze stopu HR6W oraz nadstopu niklu DMV 617 mod przewidziane w projekcie węzownic przegrzewaczy pary referencyjnego kotła na parametry ultra supernadkrytyczne, opisane we wprowadzeniu do niniejszej monografii.

Początkowy etap procesu kwalifikowania technologii spawania obejmuje:

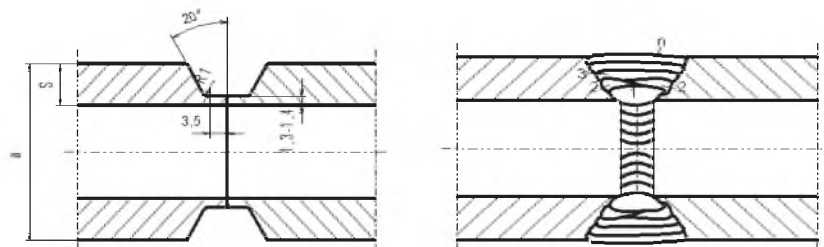
- przygotowanie do spawania z określeniem ogólnych warunków spawania (rys. 9.16, tab. 9.12),
- dobór materiałów dodatkowych do spawania dla określonej metody spawania,
- dobór parametrów procesu spawania z oceną przebiegu procesu spawania,
- specyfikacja zalecanych zabiegów cieplnych, jak temperatura podgrzewania do spawania, temperatura międzyściegowa, wymagane lub/ nie parametry obróbki cieplnej po spawaniu.

Szczegółowy przebieg procesu kwalifikowania był zgodny z wymaganiami opisanymi w karcie materiałowej stali Super 304H oraz HR3C.

a)



b)



Rys. 9.16. Przykład przygotowania krawędzi do spawania: a) metodą 141 Aut, b) metodą 141 GTAW oraz kolejność spawania rur ze stali Sanicro 25 o grubości poniżej 10 mm

Parametry spawania stali Sanicro 25

Rekomendowane parametry spawania złączy ze stali Sanicro 25 – metodą 141 (GTAW)	
Gaz ochronny	Argon I 1
Elektroda wolframowa	WT 20 – Ø2,4 mm
Spoiwo	drut – Thermanit 617, Ø2,4 mm (dla metody 141 Aut 0,8 mm)
Średnie natężenie prądu	dla warstwy graniowej 100÷120 A, dla warstw wypełniających 120÷140 A
Napięcie	12,5÷13,2 V, 13,8 V
Liczba przejść, ściegów	3÷4, w metodzie 141 aut do 8
Temperatura międzyściegowa	maks. 200°C
Podgrzewanie do spawania	bez podgrzewania do spawania (min. 20°C)
Obróbka cieplna po spawaniu	bez obróbki cieplnej po spawaniu

Przygotowanie elementów do spawania stali Sanicro 25 oraz kolejność spawania złączy kwalifikacyjnych rur o grubości ścianki $g < 10$ mm, dla metod 141 i 141 Aut przedstawia rysunek 9.16.

Do wykonania warstwy graniowej złączy ze stali Sanicro 25 zastosowano następujące spoiwa:

- metoda 141 (GTAW) - drut Ø2,4 mm gatunek Thermanit 617 (Ni-21Cr-9Mo-11Co-Al,Ti),
- metoda 141Aut - drut Ø0,8 mm, gatunek Thermanit 617.

Parametry spawania zestawiono w tabeli 9.12.

Dalszy etap kwalifikacji technologii spawania obejmuje:

- badania nieniszczące złączy,
- badania niszczące wykonywane przez wytwórcę oraz Jednostkę Notyfikowaną, obejmujące własności mechaniczne i technologiczne, w tym statyczną próbę rozciągania, twardość i udarność materiału podstawowego, strefy wpływu ciepła oraz stopiwa, próby zginania złącza oraz badania makro- i mikroskopowe złącza,
- ocenę skłonności stali do pękania gorącego,
- ocenę poprawności kwalifikacji technologii spawania z uzyskaniem uprawnień spawaczy/ operatorów spawania.

W procesie kwalifikowania technologii spawania stali Sanicro 25 uwzględniono ogólne zasady spawania stali austenitycznych, opisane w Kartach materiałowych stali Super 304H oraz HR3C. Zastosowanie wysokostopowych materiałów dodatkowych wprowadza określone utrudnienia technologiczne, związane m.in. z gęstopłynnością jeziora spawalniczego, utrudniającego rozplywanie się ciekłego metalu, co sprzyja powstawaniu różnego rodzaju wad i skłonności stali do powstawania pęknięć gorących typów krystalizacyjnego i likwacyjnego. Przyczyną powstawania pęknięć gorących są obecne na granicach ziaren ciekłe fazy o niższej temperaturze topliwości, wzdłuż których następuje dekohezja metalu w wyniku naprężeń skurczowych podczas krystalizacji i stygnięcia spoiny. Pęknięcia krystalizacyjne mogą powstać w osi spoiny, ale także mogą być usytuowane w kierunku poprzecznym lub występować jako mikropeknięcia, natomiast pęknięcia likwacyjne zlokalizowane są w przyspoinowym obszarze strefy wpływu ciepła (SWC).

9.8. Wyniki badań złączy ze stali Sanicro 25, podlegających kwalifikowaniu technologii spawania

Kwalifikowanie technologii spawania obejmowało wykonanie jednorodnych złączy kwalifikacyjnych ze stali Sanicro 25 oraz niejednorodnych złączy ze stali Sanicro 25 ze stopami HR6W oraz Alloy 617 mod.

Kształt i wymiary złączy próbných odpowiadały wymaganiom normy PN-EN ISO 15614-1:2008. Kontrola poprawności wykonania złączy próbných prowadzona została w całym procesie ich wykonania, przez kontrolę parametrów procesu spawania, ocenę przebiegu procesu spawania, zakres oraz przebieg badań nieniszczących i niszczących – strukturalnych, mechanicznych i technologicznych (zginania).

Zakres wymaganych badań nieniszczących obejmował:

- oględziny zewnętrzne – 100% powierzchni złączy,
- badania radiograficzne – 100% objętości złączy spawanych,
- kontrolę obecności potencjalnych pęknięć powierzchniowych przez badania penetracyjne – 100% powierzchni złączy.

Badania wizualne oraz pomiary złączy spawanych przeprowadzono wg wymagań EN 970, PN-EN ISO 17637:2011 i PN-EN ISO 5817-B:2014-05. Wynik badania wizualnego i jakość złącza zakwalifikowano jako pozytywny. Badaniom radiograficznym poddane były złącza do-

czołowe rur z zastosowaniem źródła promieniowania Jr192. Uzyskane wyniki badań radiograficznych spełniają wymagania jakości, nieprzekraczające poziomu „B” wg PN-EN ISO 5817:2014-05.

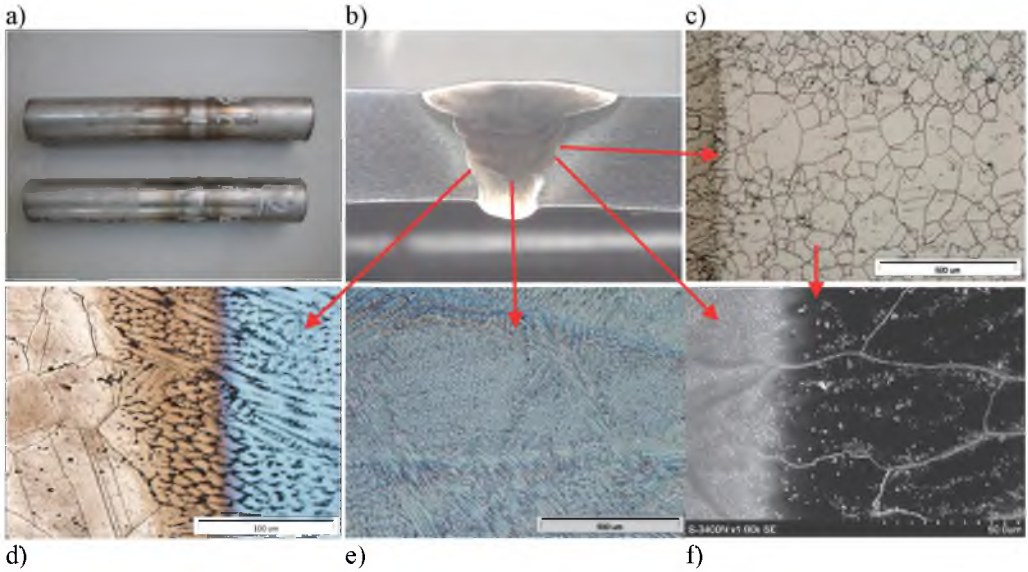
Złącza doczołowe rur ze stali Sanicro 25 podlegały także badaniom penetracyjnym. Zostały one wykonane przy zastosowaniu materiałów MR CHEME z: środkiem wnikałym, typ MR 68, Ch. Nr 68C107, środkiem zmywającym, typ MR 79, Ch. Nr 79107 i wywoływaczem, typ MR 70, Ch. Nr 70107.

Uzyskane wyniki badań penetracyjnych spełniają wymagania dla poziomu akceptacji wg PN-EN ISO 23277:2015-05.

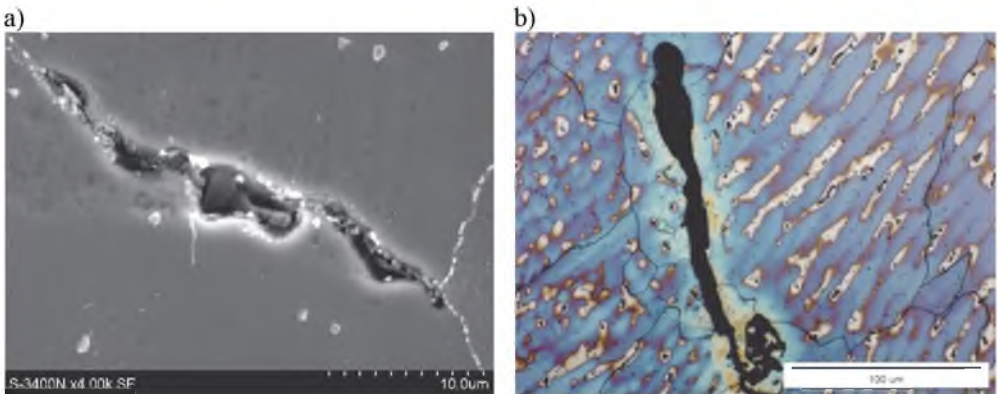
9.8.1. Struktura i własności jednorodnych złączy spawanych ze stali Sanicro 25

Złącza spawane wykonano z rur o wymiarach $\text{Ø}38 \times 8,8$ mm metodami 141 Aut oraz 141 GTAW w warunkach przedstawionych w tabeli 9.12. Złącza próbne spawane metodą 141 Aut wykonano z rur $\text{Ø}45 \times 8,8$ mm przygotowanych zgodnie z rys. 9.16a, w osłonie „argonu 1 I”, na automacie spawalniczym firmy Polysoude, typ PS406. Stanowisko spawalnicze zapewnia obrót spawanej rury – pozycja spawania PA/PG. Spawanie wykonano z zastosowaniem drutu gatunku Thermanit 617, o średnicy $\text{Ø}0,8$ mm. Średnie natężenie prądu spawania wynosiło ok. 110 A. Liczba przejść, ściegów – do 8. Maksymalna temperatura międzyściegowa nie przekraczała 140°C . Przykład makro- i mikrostruktury złącza spawanego metodą 141 Aut przedstawiono na rysunku 9.17.

Makrostruktury złączy spawanych zarówno metodą 141 Aut, jak i ręczną wykazywały poprawną geometrię i były wolne od wad spawalniczych, co potwierdzone było w badaniach nieniszczących. W badaniach mikroskopowych zwracano szczególną uwagę na strukturę w obszarze linii wtopienia i SWC oraz spoiny w kontekście obecności ewentualnych niejednorodności i nieciągłości strukturalnych. W SWC lokalnie obserwowano nieznaczny rozrost wielkości ziarna, a także nieznacznie zintensyfikowany proces wydzielania faz wtórnych zarówno w spoinie, jak i SWC (rys. 9.17c i f). W pierwszych eksperymentalnych złączach z zastosowaniem spoiwa Thermanit 617 ujawniono lokalne nieciągłości o charakterze pęknięć gorących oraz powodowanych tworzeniem się eutektyk faz międzymetalicznych (rys. 9.18). Spoiny wykonane spoiwem Thermanit 617 wykazywały dwa rodzaje morfologii struktury, tj. strukturę dendrytyczną komórkową oraz dendrytyczną kolumnową, tzw. epitaksjalną (rys. 9.17, 9.20).



Rys. 9.17. Przykłady makro- i mikrostruktury wybranych obszarów jednorodnego złącza ze stali Sani-cro 25: a) i b) obrazy makrozłącza, c), d) i f) mikrostruktura w SWC, LM i SEM, e) mikrostruktura spoiny, LM



Rys. 9.18. Nieciągłości w spoinie Thermanit 617: a) obraz z SEM, b) mikrostruktura spoiny, LM

Oceny własności wytrzymałościowych materiałów podstawowych i złączy kwalifikacyjnych w temperaturze pokojowej zostały przeprowadzone wg normy PN-EN ISO 15614-1:2008, oraz EN 895. Przykładowe wyniki badań twardości złączy przedstawiono na rys. 9.18, natomiast średnie wyniki badań własności mechanicznych zestawiono w tabeli 9.13.

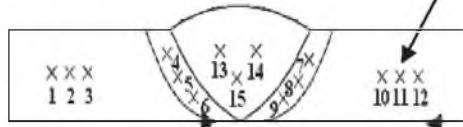
Rozkład twardości w złączu spawanym metodą 141 Aut jest bardziej równomierny w porównaniu do rozkładu twardości w złączu spawanym ręcznie. W badanych złączach materiał rodzimy wykazywał twardość około 180 HV10, a twardość w spoinie była w granicach 200-

215 HV10. Twardość w obszarze linii wtopienia była zależna od efektów procesów wydzieleniowych w tej strefie (rys. 9.16f). Stwierdzona wytrzymałość jednorodnych złączy spawanych metodami 141 i 141 Aut w pozycjach PA i PG oraz PC i PF spełnia wymagania zapewnienia minimalnej wartości $R_m = 680$ MPa w temperaturze pokojowej (tab. 9.13).

a)

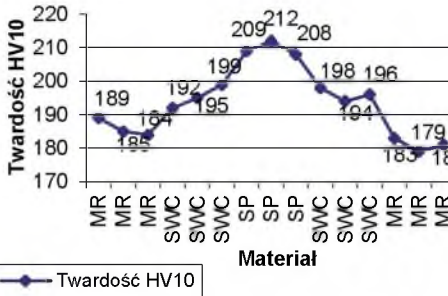
Material rodzimy (MR)

Spoina (SP)

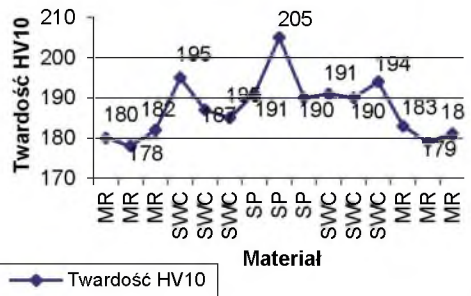


Strefa wpływu ciepła (SWC)

b) Złącze spawane metodą 141 Aut



c) Złącze spawane metodą 141 (GTAW)



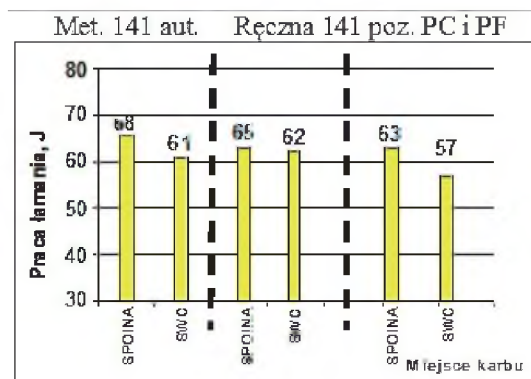
Rys. 9.18. Schemat wyboru miejsc do badania oraz rozkłady twardości złączy spawanych automatycznie oraz ręcznie

Tabela 9.13

Podstawowe właściwości mechaniczne stali Sanicro 25 oraz jednorodnych złączy spawanych

Material	Temperatura badania, °C	Średnie wartości				
		$R_{e0.2}$, MPa	$R_{e1.0}$, MPa	R_m , MPa	A , %	HV
Sanicro 25	20	390	472	782	40	183
Sanicro 25	700	202	226	514	35	
Złącza jednorodne: 141 Aut poz. PA i PG 141 GTAW poz. PC i PF	20	–	–	741÷769 682÷760	Praca łamania, J spoiwo: 68 J SWC: 61 J spoiwo: 63 J SWC: 57 J	–

Własności ciągliwe złączy spawanych określono zgodnie z wymaganiami normy EN 875 w temperaturze 20°C na próbkach o wymiarach 55x10x5 mm mierząc pracę łamania KV z naniesionym karbem w spoinie oraz w SWC na próbkach 10x7,5 mm. Ciągłość mierzona pracą łamania KV jest zadowalająca, a graficznie wyniki przedstawiono na rysunku 9.19.



Rys. 9.19. Wyniki pomiarów pracy łamania KV jednorodnych złączy spawanych ze stali Sanicro 25

Próbki wycięte ze złączy spawanych poddane zostały próbie zginania wg normy EN 910, z badaniem obszaru rozciągania grani spoiny (2 próbki) oraz rozciąganiem lica spoiny (2 próbki). Średnica trzpienia gnącego, wewnętrznej rolki wynosiła czterokrotną grubość próbki, a osiągnięty kąt zgięcia bez wad wyniósł każdorazowo 180°.

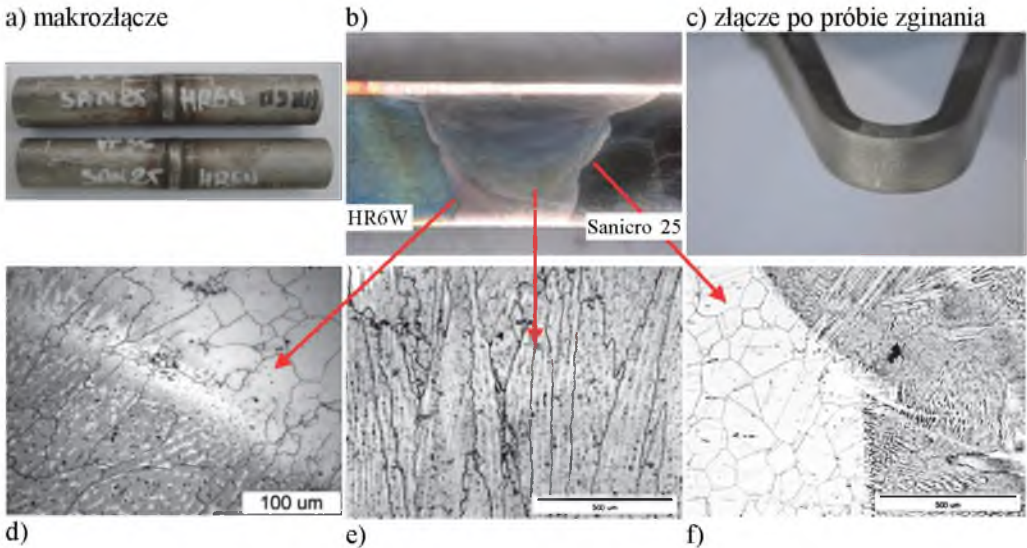
9.8.2. Wybrane wyniki badania różnoimiennych złączy ze stali Sanicro 25 + HR6W oraz Sanicro 25 + DMV 617 mod

Do wykonania złączy różnoimiennych zastosowano materiały, które potencjalnie będą łączone w spawanych węzłownicach przegrzewaczy pary kotła na parametry ultrasupernadkrytyczne. Stop HR6W (23Cr-45Ni-7W-Ti-Nb) jest scharakteryzowany w Karcie materiałowej nr 10 HR6W natomiast nadstop niklu DMV 617 mod w Karcie materiałowej nr 11.

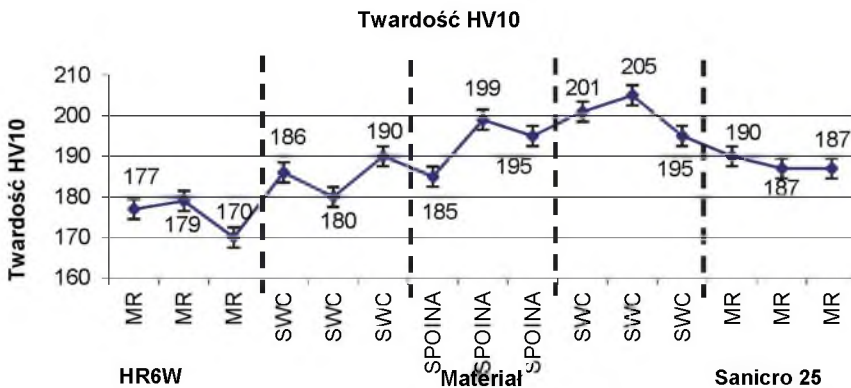
Zakres wymaganych badań złączy różnoimiennych był identyczny jak dla złączy jednorodnych ze stali Sanicro 25, a badaniom podlegała ocena jakości metodami nieniszczącymi i niszczącymi – pomiary twardości, wytrzymałości na rozciąganie, udarności i zginania. Ponadto, dokonano oceny makro- i mikrostruktury materiału podstawowego – SWC po stronie stali Sanicro 25 i HR6W – oraz zastosowanego spoiwa Thermanit 617. Wybrane wyniki badań

przedstawiono na rysunku 9.20. Ukazują one poprawność ułożenia ściegów oraz strukturę spoiny, wymieszania i SWC złącza.

Wyniki pomiarów twardości w złączu niejednorodnym Sanicro 25 + HR6W wykonanym metodą 141 zestawiono na rysunku 9.21, natomiast wyniki prób rozciągania w temperaturze pokojowej złącza dla zastosowanych metod i pozycji spawania oraz udarności w temperaturze pokojowej – na rysunku 9.22.

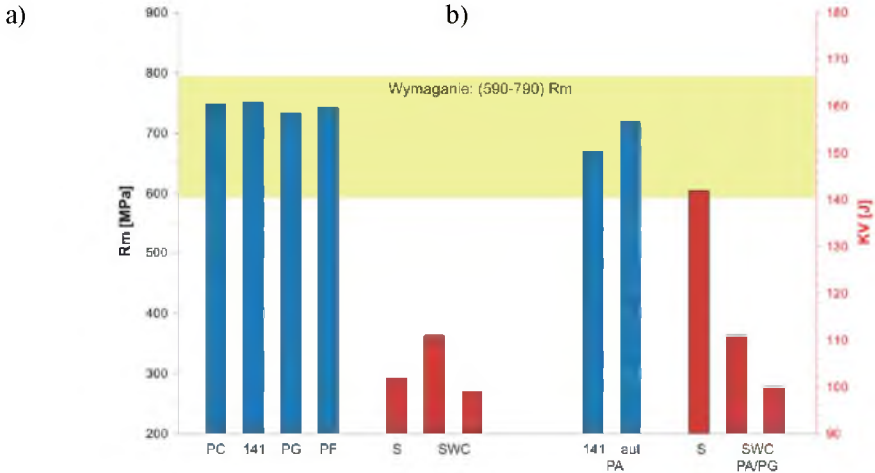


Rys. 9.20. Przykłady makro- i mikrostruktury wybranych obszarów niejednorodnego złącza ze stali Sanicro 25+HR6W wykonanego metodą 141

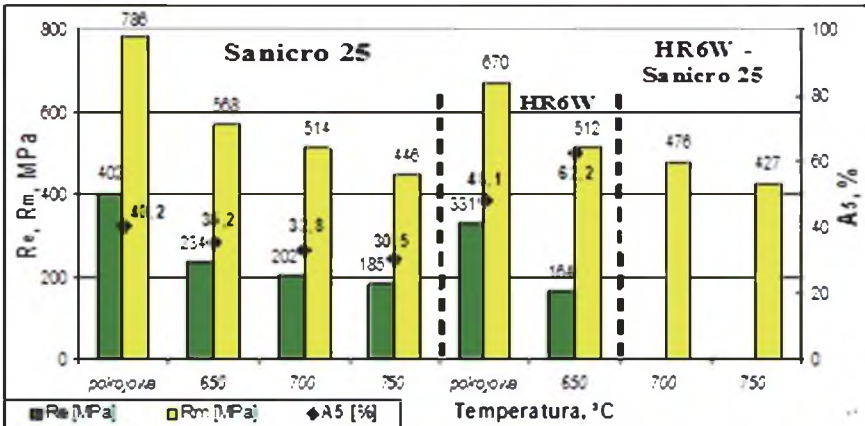


Rys. 9.21. Rozkład twardości złącza HR6W + Sanicro 25

Złącza spełniają wymagania wytrzymałościowe w temperaturze pokojowej oraz wykazują dużą ciągliwość KV , mierzoną na próbkach 10x7,5 mm. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze podwyższonej zestawiono na rysunku 9.23. Stal Sanicro 25 wykazuje zadowalającą wytrzymałość $R_m > 500$ MPa w temperaturze 700°C, natomiast stop HR6W w temperaturze 650°C, co ma wpływ na wytrzymałość złącza różnoimiennego, którego wytrzymałość ograniczana jest wytrzymałością stopu HR6W oraz spawalniczą jakością złącza.

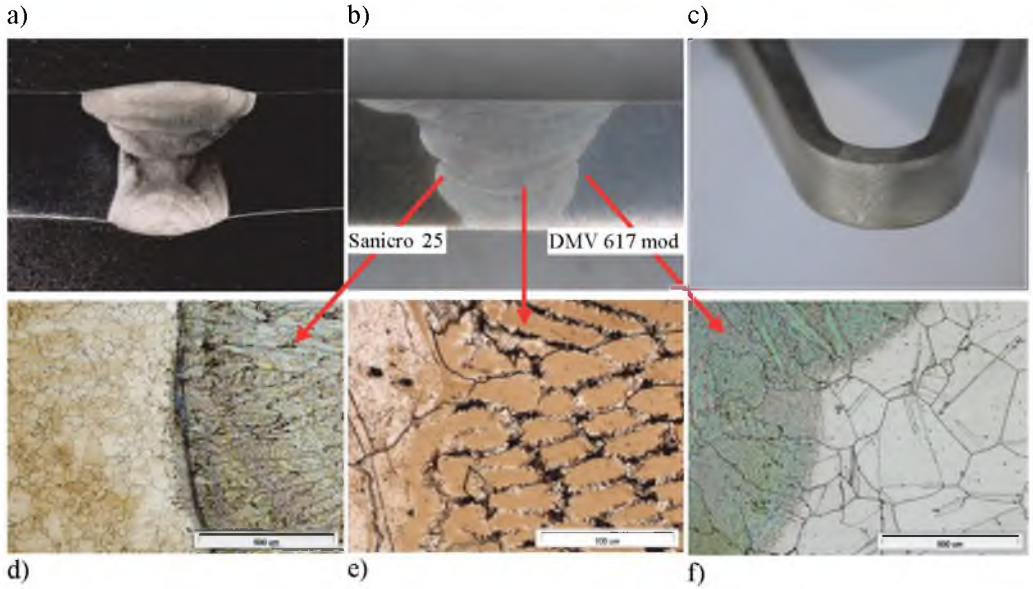


Rys. 9.22. Średnie wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie oraz pracy łamania w temperaturze pokojowej złączy różnoimennych spawanych: a) metodą 141 w pozycjach PC, PG i PF oraz b) 141 aut w pozycji PA i odpowiednio pracy łamania z karbem w spoinie i SWC



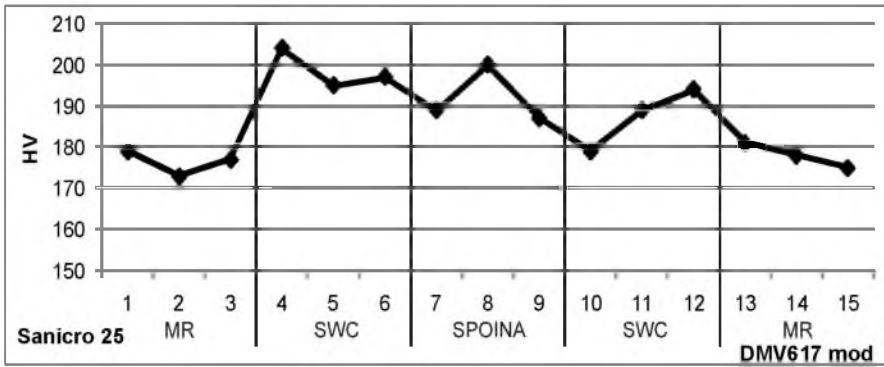
Rys. 9.23. Średnie wyniki badań własności mechanicznych w temperaturach pokojowej i podwyższonej stali Sanicro 25 i stopu HR6W oraz złącza różnoimiennego o $R_m = 710$ MPa w temperaturze pokojowej

Projekt referencyjnego kotła na parametry ultrasupernadkrytyczne (AUSC) przygotowany przez RAFAKO SA w ramach zrealizowanego projektu strategicznego PBS-1 był inspiracją do przeprowadzenia procedury kwalifikacji technologii spawania różnoimiennych złączy doczołowych Sanicro 25 + nadstop niklu DMV 617 mod. Przebieg procesu kwalifikacji był zbieżny z procedurą zastosowaną w odniesieniu do złączy jednorodnych z Sanicro 25 oraz niejednorodnych Sanicro 25-HR6W. Wybrane wyniki badań struktury złącza Sanicro 25-DMV 617 mod przedstawiono na rysunku 9.24.



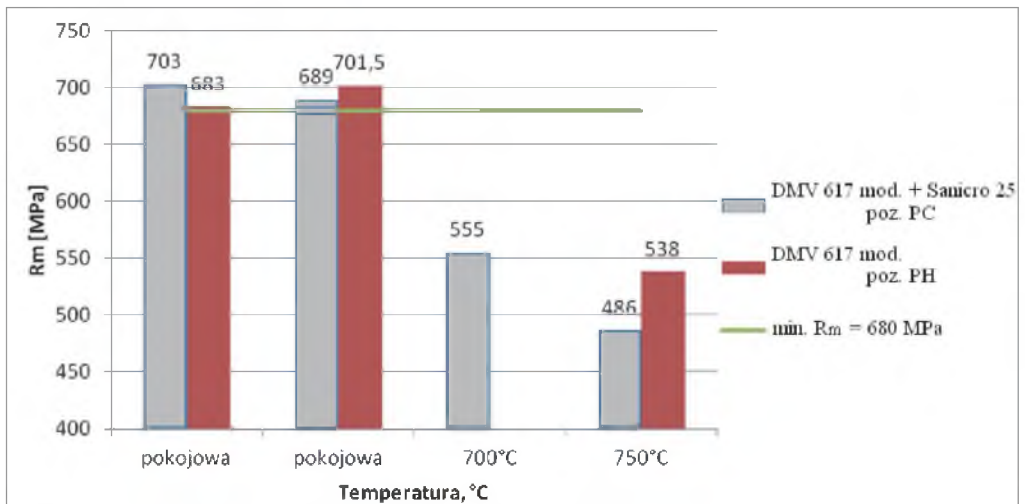
Rys. 9.24. Przykłady makro- i mikrostruktury wybranych obszarów niejednorodnego złącza ze stali Sanicro 25+DMV617 mod spawanego metodami 141 i 141 Aut z zastosowaniem spoiwa Thermanit 617

Badania wykazały prawidłowe makro- i mikrostrukturę materiałów podstawowych, z drobnoziarnistą strukturą SWC po stronie stali Sanicro 25 oraz gruboziarnistą nadstopu DMV 617 mod. Spoina wykazywała prawidłową, dendrytyczną strukturę o morfologiach komórkowej i kolumnowej (rys. 9.24d, e). Rozkład twardości w doczołowym złączu różnoimiennym przedstawiono na rys. 9.25.



Rys. 9.25. Przykładowy rozkład twardości w złączu spawanym automatycznie Sanicro 25+DMV 617 mod

Twardości spoiny wykonanej spoiwem Thermanit 617 uzyskane zarówno w złączach jednorodnych, jak i różnoimiennych są zbliżone do siebie, a maksymalne twardości nie przekraczały 220 HV (rys. 9.25). Przykładowe wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie w temperaturach pokojowej i podwyższonej złączy spawanych metodą 141 w pozycjach PH i PC zestawiono na rysunku 9.26



Rys. 9.26. Średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie złączy różnoimiennych w temperaturach pokojowej i podwyższonej spawanych w pozycjach PC i PH

Wyniki badań jednorodnych i różnoimiennych złączy spawanych przeprowadzone w ramach programu kwalifikacji technologii w zrealizowanym projekcie strategicznym PBS-1 pozwoliły na ich pozytywną ocenę. Złącza spełniały wymagania jakości dla poziomu „B”

wg PN-EN ISO 5817:2014-05. Zastosowane materiały podstawowe do spawania, a także technologia spawania zostały poprawnie dobrane i zakwalifikowane wg przywołanych wymagań technicznych i norm zharmonizowanych w odniesieniu do Dyrektywy ciśnieniowej nr 97/23/WE, określonych dla warunków wykonania dużego wytwórcy kotłów. Na tej podstawie uzyskano kwalifikację technologii spawania przez jednostkę notyfikującą TÜV NORD i UDT stali Sanicro 25 przeprowadzoną wg normy PN-EN ISO 15614-1:2008 w zakresie oceny własności mechanicznych oraz struktury złączy jednorodnych i różnoimiennych, spawanych metodami 141 GTAW oraz 141 aut. Twardość materiałów podstawowych, spoiny i SWC była mniejsza od 260 HV10, wytrzymałość na rozciąganie R_m mieściła się w zakresie 689÷742 MPa (zależnie od metody spawania), spełniając minimalne wymagania $R_m = 680$ MPa. Praca łamania KV próbek ze strefy SWC i spoiny wynosiła 57÷143 J (zależnie od parametrów i metody spawania).

9.9. Kwalifikowanie technologii przeróbki plastycznej rur ze stali Sanicro 25

9.9.1. Przeróbka plastyczna rur na zimno

Dla elementów ciśnieniowych wykonywanych wg wymagań Dyrektywy 97/23/WE, rury gięte na zimno muszą odpowiadać wymaganiom normy PN-EN 12952-5:2011. Norma wymaga kwalifikowania technologii gięcia w taki sposób, by wszystkie dopuszczalne kombinacje materiałów i cech geometrycznych, metody gięcia, a także przynależna im obróbka cieplna, spełniały wymagania ww. normy. W tym zakresie obowiązują również wymagania AD 2000-Merkblätter, seria HP, a dla kotłów parowych wymagania TRD, serii 200. Rury przegrzewaczowe ze stali austenitycznych poddaje się przeróbce plastycznej na zimno (gięcia czy butelkowania), po której, zależnie od uwarunkowań cech geometrycznych, można odstąpić od obróbki cieplnej – przesycania. Do tej pory bazuje się na informacjach zawartych w Kartach materiałowych VdTÜV, które dopuszczają gięcie na zimno bez obróbki cieplnej w przypadku, gdy wielkość odkształcenia będzie wynosić:

- $\leq 20\%$ względnie, gdy stosunek promienia gięcia R do średnicy rury D wynosi $R/D > 2,5$ (Sanicro 25, HR3C, Super 304H, HR6W).

Ustalono, że dla stali Sanicro 25 jako elementy programu kwalifikowania technologii gięcia przyjęty zakres badań obejmie najczęściej stosowane średnice, grubości rur, kąty oraz promienie gięcia.

W budowie kotłów stosowane są typowe promienie gięcia, tj.:

- $R = 50$ mm, dla kąta gięcia 90° , z wyliczonym $R/D = 1,32$,
- $R = 100$ mm, dla kąta gięcia 180° , z wyliczonym $R/D = 2,63$.

Przy uwzględnieniu zakupionych rur zakres badań kwalifikacyjnych technologii gięcia rur ze stali Sanicro 25 o średnicach $\varnothing 38$ i 45 mm i grubości $8,8$ mm program badań obejmował promienie gięcia $R = 42, 48, 58, 65, 80, 100$ i 160 mm przy szerokim zakresie stosunku $R/D = 1,1$ do $4,21$ dla $R = 160$ mm i $D = 38$ mm. Rury gięto do kąta 90° i 180° , a także 120° .

Proces gięcia wykonano na zimno, na giętarcie hydraulicznej firmy HERBERT INDUSTRI, typ 90 CNC, z trzpieniem prowadzącym. Przykładowo wykonane luki o kącie zgięcia 180° przedstawiono na rysunku 9.27.

Kwalifikowanie procesu gięcia rur ze stali Sanicro 25 w temperaturze otoczenia obejmuje:

- ocenę wizualną wykonanych luków o kątach gięcia 90 i 180° ,
- badania penetracyjne po gięciu,
- pomiary cech geometrycznych (grubości ścianki luków w strefach rozciągania i ściskania oraz owalizacji), pomiary twardości na przekroju luków w stanach po gięciu oraz po gięciu i przesyłaniu,
- badania metalograficzne na przekroju luków w strefach odcinka prostego, rozciąganej i ściskanej,
- badania odporności odkształconych stref luku na korozję wysokotemperaturową i utlenianie w parze wodnej.

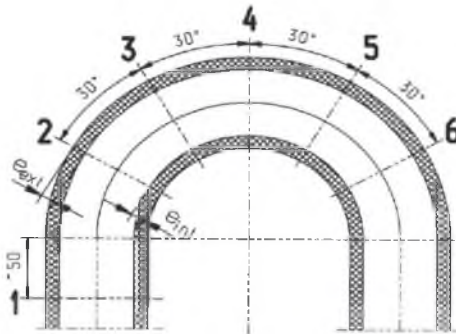


Rys. 9.27. Typoszereg wykonanych luków o promieniach gięcia $42, 48, 58, 65$ oraz 80 mm

Dla oceny wielkości odkształcenia zewnętrznych „włókien” luków na powierzchni rury nanosi się zwykle siatkę pomiarową, którą analizuje się po wykonaniu luku. Wielkość odkształcenia w lukach o promieniu gięcia R do 100 mm, w których stosunek promienia gięcia R do średnicy rury D ; $R/D < 2,5$ mieści się w zakresie odkształceń 30-40%, co oznacza, że luki po gięciu należy obrobić cieplnie przez przesykanie.

Z uwagi na trudność i wysokie koszty przesykania w warunkach przemysłowych wielkogabarytowych elementów spawanych, bardzo ważne jest wyznaczenie stopnia odkształcenia luków, przy którym mikrostruktura i uzyskane własności pozwolą na rezygnację z obróbki cieplnej. Przeróbka plastyczna na zimno o stopniu przerobu materiału $>20\%$, względnie stosunku promienia $R/D \leq 2,5$, przy założeniu zastosowania elementów giętych w warunkach pełzania, powinna być ponownie przesykana z zakresu temperatury $1175 \div 1250^\circ\text{C}$, z wystarczająco szybkim studzeniem. W realizowanym programie badawczym wykonaną serię luków poddano przesykaniu z temperatury 1200°C i poddano porównawczym badaniom twardości, mikrostruktury i odporności korozyjnej, z lukami nieobrabanymi cieplnie. Miejsca pomiaru cech geometrycznych wykonanych luków przedstawiono na rysunku 9.28.

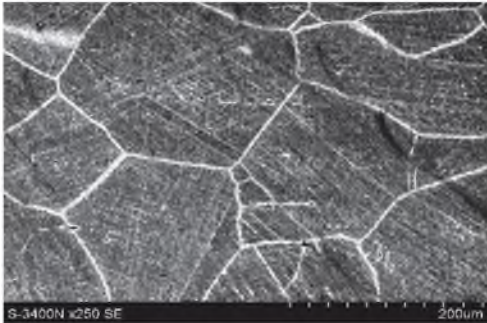
Wykonane luki o różnym promieniu gięcia (rys. 9.27) poddano kompleksowej ocenie jakości uwzględniającej badania nieniszczące, pomiary cech geometrycznych, pomiary twardości oraz badania mikrostruktury. Miejsca pomiaru cech geometrycznych wykonanych luków przedstawiono na rys. 9.28.



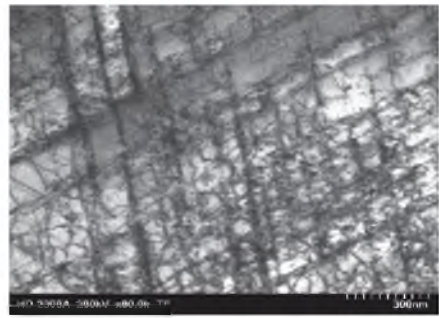
Rys. 9.28. Schemat luku z miejscami pomiarów geometrycznych

Dla oceny wielkości odkształcenia zewnętrznych „włókien” luków na powierzchni rury nanosi się zwykle siatkę pomiarową, którą analizuje się po wykonaniu luku. Na podstawie wykonanych pomiarów stwierdzono, że luki, zależnie od promienia gięcia, wykazują odkształcenie zewnętrznych włókien w granicach 20 – 40%. W strefie rozciąganej luków

umocnieniu ulega tylko wąska strefa zewnętrzna materiału. Pomiarzy twardości luków wykonane w strefach rozciąganej i ściskanej wykazały wartości w granicach (290 – 315) HV0,3, w strefie obojętnej (240-260) HV0,3, a poza lukiem (195 – 185) HV10. Wyznaczona owalizacja przekroju wykonanych luków wynosiła max 4,83% przy dopuszczalnych wartościach (7,95 – 10,00)%. Wybrane przykłady mikrostruktury z wyraźnie zaznaczoną dużą gęstością pasm poślizgu i względnie dużą gęstością dyslokacji w strefie rozciąganej luku o promieniu $R = 80$ mm przedstawiono na rys. 9.29 i 9.30. Jakość wykonanych luków, oceniona ponadto w badaniach wizualnych i nieniszczących, spełnia wymagania normy PN-EN 12952-5: 2011.



Rys. 9.29. Pasma poślizgu w ziarnach austenitu w strefie rozciąganej luku o promieniu $R=80$ mm, zgląd poprzeczny, SEM



Rys. 9.30. Przykład dyslokacyjnej substruktury austenitu w strefie rozciąganej luku o $R = 80$ mm. TEM

Wielkość odkształcenia w lukach o promieniu gięcia R do 100 mm, w których stosunek promienia gięcia R do średnicy rury D ; $R/D < 2,5$, przy zakresie odkształceń $> 20\%$, oznacza, że – zgodnie z zaleceniami zawartymi w Kartach materiałowych VdTÜV – luki po gięciu, a przed ich zainstalowaniem do elementu konstrukcyjnego węzownicy przegrzewacza pary należy obrobić cieplnie przez przesycanie. Z tych względów wykonaną serię luków poddano przesycaniu z temperatury 1200°C ; stanowią one przedmiot dalszych badań porównawczych z lukami bez obróbki cieplnej.

W zrealizowanym projekcie strategicznym wykonano testową węzownicę przegrzewacza pary do zainstalowania w budowanym kotle na parametry nadkrytyczne Jaworzno III. Zastosowano rury $\varnothing 31,8 \times 8,0$ mm ze stali Sanicro 25 oraz $\varnothing 31,5 \times 5,0$ mm z nadstopu niklu DMV 617mod (NiCr23Co12Mo).

Technologia spawania obejmowała wykonanie jednorodnych złączy ze stali Sanicro 25 oraz DMV 617mod spawanych metodą 141Aut. oraz złączy różnoimiennych spawanych metodą 141 (GTAW).

Przyjęto promień gięcia węzownicy $R = 80$ mm, dla którego stosunek $R/D = 2,52$. Dla celów eksperymentalnych w węzownicy zastosowano 50% luków ze stali Sanicro 25 oraz DMV 617mod w stanie przesyconym z temperatury 1200°C i 50% bezpośrednio po gięciu (rys. 9.31).



Rys. 9.31. Węzownica testowa wykonana z materiału Sanicro 25 i DMV 617mod. z lukami po gięciu oraz po przesycaaniu.

9.9.2. Przeróbka plastyczna na gorąco

Procesy przeróbki plastycznej na gorąco, jak kucie i spęczanie, przeprowadzać należy w zakresie temperatury $1100\div 950^{\circ}\text{C}$. Do procesu gięcia na gorąco, a także podobnych procesów, gdzie występuje zgniot, zaleca się stosować dolny zakres temperatury nagrzewania, celem uniknięcia rozrostu ziarna.

Po przeróbce plastycznej na gorąco wymagane jest przesycaanie elementów (podlegających przeróbce) z temperatury 1175 do 1250°C , z wystarczająco szybkim studzeniem w wodzie, powietrzu lub w gazie ochronnym.

9.10. Podsumowanie

Zastosowane technologie spawania doczołowych złączy jednorodnych i niejednorodnych z rur ze stali Sanicro 25, a także technologia gięcia rur przegrzewaczowych na zimno zapewniły wymagane własności mechaniczne, technologiczne oraz makro- i mikrostrukturę złączy i luków.

Ze względu na użyte żarowytrzymałe materiały, przeprowadzone badania są pionierskie w kraju. Pozwoliły one dużemu wytwórcy elementów ciśnieniowych do zastosowań w kotłach

o nadkrytycznych parametrach pracy na zdobycie doświadczenia i własnego „know-how” w zakresie technologii spawania i gięcia nowych materiałów.

Na podstawie wykonanych badań nieniszczących złączy, a także badań materiałowych niszczących uzyskano kwalifikację technologii spawania stali Sanicro 25 w zakresie wykonywania złączy jednorodnych oraz różnoimiennych przeprowadzoną wg normy PN-EN ISO 15614-1:2008 oraz kwalifikację technologii gięcia rur w łuki wg wymagań normy PN-EN 12952-5:2011, pkt 7.3, zatwierdzoną przez Rzeczoznawcę Jednostki Notyfikowanej TÜV NORD oraz UDT.

Zarówno wartości wytrzymałości na pękanie, jak i odporności korozyjnej rur przerabianych plastycznie na zimno, a także warunki ewentualnego odstąpienia od przesycania rur po gięciu należy uzgodnić z wytwórcą rur giętych.

Badania materiałowe luków po gięciu i przesycaniu oraz porównawcze badania odporności korozyjnej w warunkach korozji wysokotemperaturowej i utleniania w parze wodnej są w trakcie realizacji na Politechnice Śląskiej w ramach przygotowywanej rozprawy doktorskiej.

Bibliografia dotycząca karty materiałowej nr 9

1. Materiały Sandvik Materials Technology, Sanicro™ 25 (UNS S31035) – A new austenitic tube grade for use in coal-fired boilers at material temperatures up to about 700°C.
2. Rautio R., Bruce S.: Alloy for ultrasupercritical coal fired boilers. *Advanced Materials and Processes*, Vol. 166, Iss. 4, 2008, p. 35-37.
3. Rautio R., Bruce S.: Sandvik Sanicro 25, a new material for ultrasupercritical coal fired boilers. *Sandvik Material Technology, Database 2010*.
4. Rutkowski B., Czyrska-Filemonowicz A. i inni: Mikrostruktura zgorzeliny na austenitycznej stali Sanicro 25 powstałej w wyniku korozji w kotle energetycznym, [w:] Hernas A. (red.): *Procesy niszczenia oraz powłoki ochronne stosowane w energetyce*. Słok k. Bełchatowa – Racibórz 2015.
5. Hernas A., Pasternak J., Fudali S., Staszewski M.: Procesy spawania, ocena struktury oraz własności złączy z nowych materiałów przeznaczonych na przegrzewacze pary kotłów o nadkrytycznych parametrach pracy, [w:] *Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów o parametrach nadkrytycznych o temperaturze pary do 700°C*, (POWERWELDING), Wyd. J&D Gębka, Gliwice 2013.

6. Jamrozik P., Sozańska M., Pasternak J.: Właściwości mechaniczne złączy spawanych ze stali Sanicro 25 oraz stopu HR6W. *Przegląd Spawalnictwa*, R. 85, nr 10, 2013, s. 39-45.
7. Hernas A., Fudali S., Cieszyński K., Pasternak J.: Microstructure and properties of weld joints of Sanicro 25 and HR6W steel grade. 2nd Workshop IEA Clean Coal Centre "Upgrading and efficiency improvements in coal-fired power plants", Ratcliffe-on Soar, UK, 2013.
8. Hernas A., Pasternak J., Fudali S.: Evaluation of welded joints properties and microstructure of new austenitic steels Sanicro 25 and HR6W. *Proceedings of the 10th Conference on Materials for Advanced Power Engineering 2014*, Liege, Belgium 2014.



10. KARTA MATERIAŁOWA HR6W (23Cr-45Ni-6W-Nb-Ti-B)



10.1. Ogólna charakterystyka stopu HR6W

Karta materiałowa stopu niklu HR6W została opracowana na podstawie danych zawartych w normach:

- VdTÜV 559/ 2 z 12.2012: Stop na bazie niklu o wysokiej żarowytrzymałości. Rury bez szwu.
- PN-EN 10216 – 5 z 12. 2013: Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 5: Rury ze stali odpornych na korozję.

Karta materiałowa zawiera także wyniki badań przeprowadzonych w RAFAKO S.A. i na Politechnice Śląskiej w Katowicach w ramach zrealizowanego strategicznego projektu badawczego w zakresie badań materiałowych i oceny przebiegu kwalifikowania procesu spawania oraz przeróbki plastycznej na zimno.

Karta jest kierowana do konstruktorów, technologów i spawalników, zajmujących się zastosowaniem nowych stali żarowytrzymałych w urządzeniach do pracy w podwyższonej temperaturze. Karta ma charakter informacyjny również dla kadry inżynierskiej branży energetycznej, a także pracowników jednostek naukowo-badawczych oraz studentów i doktorantów. Jako obowiązujące warunki zamówienia i dostawy rur ze stopu HR6W należy stosować wymagania zawarte w VdTÜV 559/2 oraz PN-EN 10216-5.

Tabela 10.1

Standard nazewnictwa stopu HR6W w różnych krajach

Oznaczenie	Kraj
Nippon Steel&Sumitomo Metal Corp. - HR6W	Japonia
VdTÜV559/ 2 – HR6W	Niemcy (WE)
UNS N06674- HR6W ASME Section I Code Case 2684 ASTM B167-08	USA

Materiał HR6W jest stopem żelaza z węglem o wysokiej zawartości niklu ok. 45%, 23% chromu i 6% wolframu, z dodatkiem niobu, tytanu i boru, opracowany w latach 80. przez firmę Sumitomo Metal Ind. Z tego względu poprawną nazwą materiału HR6W jest *stal wysokoniklowa*, chociaż w literaturze określany jest głównie jako stop (*alloy*) i dlatego w tym opracowaniu będzie stosowany termin *stop*. Materiał ten przeznaczony był na elementy przegrzewaczy pary pracujących w temperaturze do 800°C. Wykazuje względnie wysoką wytrzymałość na pełzanie w porównaniu do konwencjonalnych stali wysokostopowych typu Hastelloy X, Alloy 800H i Incoloy 807. Ekstrapolowana wartość wytrzymałości na pełzanie w temperaturze 700°C – dla 100 000 h – wynosi 85 MPa, co stanowi rekomendację do zastosowania stopu w kotłach o nadkrytycznych parametrach pracy. Wytrzymałość na pełzanie jest efektem silnego umocnienia roztworowego przez dodatek wolframu oraz umocnienia wydzieleniowego za pomocą węglików typu $M_{23}C_6$, fazy Lavesa oraz węglików MC. Wysoka zawartość chromu zapewnia odporność na utlenianie w atmosferze pary oraz na „hot corrosion”, znacznie przewyższającą typowe stale austenityczne z grupy 18-10. Stop HR6W scharakteryzowany jest głównie w normach VdTÜV oraz w specyfikacjach firmy Sumitomo.

Podstawowe zastosowanie rur ze stopu HR6W

Stop HR6W przeznaczony jest głównie na grubościennie elementy rurowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych, a także cienkościennie rury przegrzewaczowe w kotłach na podwyższone parametry pary. Rury wykonane z tego materiału, stosowane w energetyce powinny spełniać wymagania Dyrektywy 97/23/WE, rozdział 4, załącznik I, w zakresie temperatury do 800°C. Rury przeznaczone na zbiorniki ciśnieniowe wg AD-2000-Merkblatt W 2 dopuszczone są do stosowania w zakresie od -10 do 800°C. Dla zastosowań w energetyce jądrowej obowiązują specyficzne uregulowania i wymagania stosowane w technice jądrowej. Stop HR6W należy przyporządkować grupie 43, tablica 3, wg AD 2000-Merkblatte HP 0 oraz grupie 45, wg CR ISO 15608:2000.

10.2. Skład chemiczny stopu HR6W

Skład chemiczny, analizy wytopowa i wyrobu

Analiza wytopowa podawana w atescie przez producenta rur ze stopu HR6W powinna spełniać wymagania zawarte w tabeli 10.2.

Analiza wytopowa stopu

Udział masowy pierwiastków [%]											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Ti	Nb	Fe	Ni
min	-	-	-	-	-	21,5	6,0	-	-	20	
max	0,10	1,00	1,50	0,03	0,015	24,50	8,0	0,20	0,35	30	reszta

Uwaga: wg standardu UNS N06674- stop HR6W zawiera mikrododatek boru maks. 0,006 oraz azotu maks. 0,02%.

Analiza kontrolna stopu, przeprowadzona przez producenta, powinna być zgodna z wymaganiami zawartymi w tabeli 10.3.

Tabela 10.3

Analiza chemiczna wyrobu zgodnie z VdTÜV 559/ 2

Udział masowy pierwiastków [%]											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Ti	Nb	Fe	Ni
min	-	-	-	-	-	21,25	5,90	-	-	19,65	
max	0,105	1,05	1,54	0,033	0,018	24,75	8,1	0,25	0,40	30,35	reszta

10.3. Stan dostawy oraz wymagany zakres badań rur

Stop HR6W oferowany przez Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation Amagasaki Works Japonia wytapiany jest metodą elektrożużlową (E) z odtlenianiem, szczególnie uspokojony, z próżniowym odgazowaniem lub porównywalną obróbką końcową ciekłego metalu. Rury dostarczane są z procesu przeróbki plastycznej na zimno i na gorąco - tłoczone na gorąco i kute (tab. 10.4).

Rury dostarczane są wg wymagań: VdTÜV 559/2 z 12.2012 oraz PN-EN 10216-5 z 12. 2013.

Tabela 10.4

Kształt wyrobu oraz warunki wytwarzania i dostawy rur ze stopu HR6W

Wytwórca	Zakład	Rodzaj wyrobu	Max grubość ścianki [mm]	Stan dostawy
NSSMC	Amagasaki	Rury bez szwu	90	przesycony

Rury dostarczane są w stanie przesyconym (tab. 10.5).

Tabela 10.5

Warunki obróbki cieplnej zgodnie z VdTÜV 559/2

Stan obróbki cieplnej	Temperatura [°C]	Ośrodek chłodzący	Struktura
przesykanie	1190-1250	Woda/powietrze/ gaz ochronny	austenit

10.3.1. Wymagany zakres badań rur w stanie dostawy

Poniżej zestawiono wymagany zakres badań rur w stanie dostawy, który powinien być potwierdzony przez dostawcę w atście rur.

Analiza wytopowa

Analiza wytopowa powinna spełniać wymagania zawarte w tabeli 10.2.

Analiza wyrobu wykonana zostanie tylko po uzgodnieniu z wytwórcą przy zamówieniu rur.

Pobór i przygotowanie próbek należy wykonać wg PN-EN ISO 14284:2003.

Sprawdzenie wymiarów oraz jakości powierzchni

Rury są dostarczane jako wolne od wad zewnętrznych i wewnętrznych, które powinny być wykryte podczas badań wizualnych.

Sprawdzenie ewentualnej zamiany materiału rur

100% rur z dostawy podlega sprawdzeniu i analizie spektralnej.

Badanie na szczelność

Wszystkie rury należy poddać badaniu na szczelność wg wymagań PN-EN 10216-5, rozdział 11.6, w połączeniu z wymaganiami AD 2000-Merkblatt W 2.

Próba wodna powinna być przeprowadzona pod ciśnieniem próbnym równym 70 barów lub pod ciśnieniem próbnym, obliczonym za pomocą wzoru (10.1), w zależności od tego, która wartość jest niższa

$$P = 20 \times (S \times T) / D, \quad (10.1)$$

gdzie:

P – ciśnienie badania, w barach,

D – nominalna średnica zewnętrzna w mm,

T – grubość ścianki rury w mm,

S – napężenie wyrażone w MPa odpowiadające 70% podanej minimalnej granicy plastyczności dla przedmiotowego materiału.

Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, to w miejsce badania ciśnieniem wewnętrznym można przeprowadzić badania nieniszczące (np. badania prądami wirowymi, wg PN-EN 10246-2 lub wykrywanie nieszczelności helem), pod warunkiem przedłożenia ekspertyzy jednostki notyfikowanej.

Badania ultradźwiękowe

Wszystkie rury należy poddać badaniom ultradźwiękowym na całej długości rury na okoliczność ewentualnych wad wzdłużnych, zgodnie z PN-EN 10246-7.

Ustalenie wielkości ziarna

Na każdy wytop, wymiar i obróbkę cieplną rur należy ustalić wielkość ziarna zgodnie z EN ISO 643: 12.2012 / ASTM E 112 – o numerze 7 lub mniejszym.

Próba pierścieniowa

Na rurach dla każdej długości wykonawczej, długościach częściowych – na każdej rurze na jednym końcu należy wykonać próbę pierścieniową zgodnie z PN-EN 10216-5, w połączeniu z wymaganiami AD 2000-Merkblatt W2.

Tabela 10.6 określa partię do badań, miejsce pobrania prób.

Tabela 10.6

Miejsce i kierunek pobierania prób ze stopu HR6W

Partia do badań		Miejsce pobierania próbek	Kierunek próbki	Położenie próbki
Próby rozciągania i próby udarności w temperaturze pokojowej	Próba rozciągania na gorąco			
Dla danej partii obowiązuje PN-EN 10216-5, rozdział 10.1 i tab. 15	Wytop i wymiar	Na jednym końcu rury	Wzdłużny, poprzeczny	Według PN-EN 10216-5, punkt 10.2.2

Liczba i zakres prób

Na każdą partię rur należy przeprowadzić zakres badań we wskazanym normą miejscu pobrania próbek, w tym:

- do próby rozciąganie w temperaturze pokojowej – po dwie próbki.
- do prób udarności w temperaturze pokojowej, każda na trzech próbkach KV. Próbę udarności można pominąć przy grubości ścianki rury poniżej 10 mm. Dla celów orientacyjnych dla rur cienkościennych można wyznaczyć pracę łamania KV na próbkach 55x10x5 mm.
- do próby rozciągania w podwyższonej temperaturze, jedna próbka dla temperatury zawartej w zamówieniu. Jeżeli temperatura projektowa nie jest podana w zamówieniu, wówczas badanie należy przeprowadzić w temperaturze 650°C (VdTÜV 559/2 pkt 10.7.2).

Rodzaj wymaganej obróbki cieplnej

Przed produkcją rur przez ciągnięcie na zimno/pielgrzymowanie na zimno wymagane jest przeprowadzenie obróbki cieplnej, której temperatura leży przynajmniej 50°C powyżej końcowej temperatury przesycania. Przesycanie gotowych rur należy wykonać z temperatury w zakresie od 1190 do 1250°C (temperatura przesycania wsadu).

Znakowanie rur

Znakowanie rur na urządzenia ciśnieniowe powinno być zgodne z PN-EN 10216-5. Każda rura powinna być trwale oznakowana przynajmniej na jednym końcu. Przy znakowaniu rur należy przestrzegać wymagań zawartych w przepisach AD 2000-Merkblatt W2.

Rodzaj dokumentów kontroli

Dla dostawy rur należy wystawić świadectwo odbioru 3.2 przez Jednostkę Notyfikowaną (TÜV, UDT) według PN-EN 10204:03. 2006. Świadectwo odbioru musi być potwierdzone przez Rzeczoznawcę i odbiorcę delegowanego przez wykonawcę. Zakres potwierdzenia, poświadczenia wydanego przez delegowanego odbiorcę powinien zawierać badania wskazane w niniejszym rozdziale.

Wytwórca powinien poświadczyć:

- metodę wytapiania,
- stan obróbki cieplnej z podaniem temperatury i środka studzenia,
- wynik analizy wytopowej.

- potwierdzenie badania dotyczącego ewentualnego pomieszania materiału.
- przeprowadzenie i wynik próby szczelności.
- przeprowadzenie i wynik badania nieniszczącego.
- wynik badania struktury rur z ustaleniem wielkości ziarna.
- zgodność dostawy z wymaganiami VdTÜV-Werkstoffblattes i zamówienia.

Przedmiotowe poświadczenie jest częścią składową świadectwa odbioru 3.2, wg PN-EN 10204:03.2006

10.4. Własności mechaniczne rur w stanie dostawy

10.4.1. Własności materiału rur w temperaturze pokojowej

Wymagane wartości wytrzymałości na rozciąganie rur w temperaturze pokojowej zawiera tabela 10.7, a wartości udarności tabela 10.8.

Tabela 10.7

Wymagane wartości na rozciąganie rur w temperaturze pokojowej
wg PN-EN ISO 6892-1:11.2010

Wyrób	Kierunek próby	R _{p0,2} [MPa]	R _{p1,0} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]
Rura wytwarzana na zimno	wzdłużny	235	260	590 - 790	≥ 35
	poprzeczny				≥ 30
Rura tłoczona na gorąco, kuta	Wzdłużny	235	260	575 - 775	≥ 35
	poprzeczny				≥ 30

Tabela 10.8

Wymagane wartości udarności (próby wg. EN ISO 148-1 z 10.2010)

Grubość ścianki [mm]	Kierunek próby	Kształt próbki	Temperatura badania	Praca łamania ¹⁾ [J]
T < 30	Wzdłużny	Charpy-V	Temperatura pokojowa	≥ 120
	Poprzeczny			≥ 80
30 < T < 90	Wzdłużny			≥ 60
	poprzeczny			≥ 40

¹⁾ Średnia wartość z 3 próbek. Jedna, pojedyncza wartość może być mniejsza niż wymagana średnia o max 30%.

Dane dla umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}$ i $R_{p1,0}$, wydłużenia przy zerwaniu A oraz pracy łamania KV są wartościami minimalnymi. Twardość stopu HR6W w stanie po przesycaeniu wynosi około 185 HV10.

10.4.2. Wymagane własności materiału rur w podwyższonej temperaturze. Wytrzymałość na pełzanie

Tabela 10.9 zawiera wymagane wartości wytrzymałości na rozciąganie materiału rur ze stopu HR6W w podwyższonej temperaturze.

Tabela 10.9

Wymagane własności wytrzymałościowe rur w podwyższonej temperaturze dla kierunków wzdłużnego i poprzecznego (próba rozciągania wg EN-ISO 6892-1: 08.2009)

Temp. [°C]	Rury wytwarzane na zimno			Rury tłoczone na gorąco		
	Napężenie w [MPa]			Napężenie w [MPa]		
	$R_{p0,2}$	$R_{p1,0}$	R_m	$R_{p0,2}$	$R_{p1,0}$	R_m
100	215	240	545	200	220	515
150	195	220	525	185	205	500
200	185	210	515	175	195	485
250	175	200	505	160	180	475
300	170	195	500	155	175	465
350	165	190	500	155	175	465
400	160	185	495	150	170	455
450	160	185	495	150	170	445
500	155	180	485	145	164	435
550	155	180	475	145	164	430
600	150	175	455	135	155	410
650	150	175	425	130	150	385
700	145	170	390	120	140	365
750	145	170	335	120	140	325
800	140	165	300	120	140	280

W tabeli 10.10 zestawiono wartości czasowej wytrzymałości na pełzanie rur ze stopu HR6W w zakresie 600 – 800°C.

Do prac projektowych przyjmuje się, że dolna granica zakresu rozrzutu wyników w danej temperaturze leży około 20% poniżej podanej w tabeli średniej wartości Rz/t.

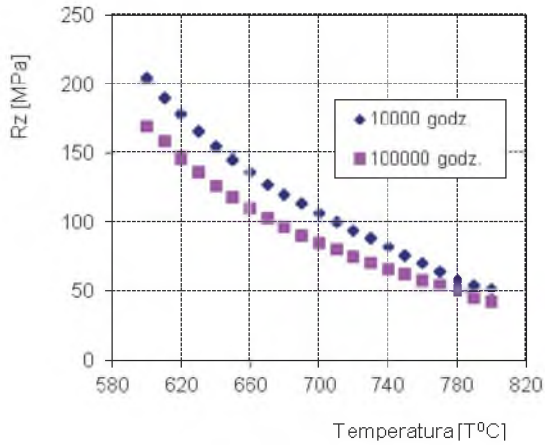
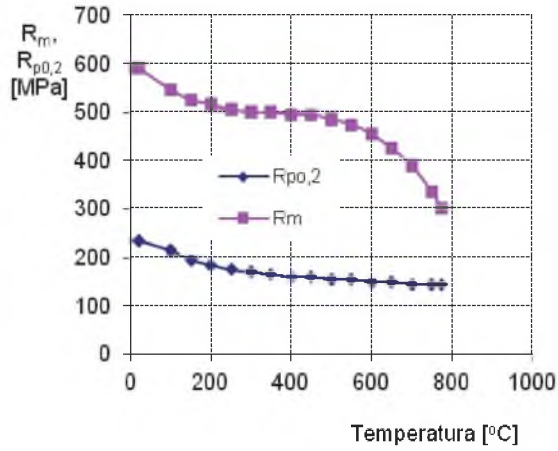
Tabela 10.10

Wartości czasowej wytrzymałości na pełzanie rur ze stali HR6W

Temperatura [°C]	Wytrzymałość na pełzanie [MPa]	
	Rz/10 000	Rz/100 000
600	204	169
620	178	146
640	155	126
660	136	110
680	120	96
700	106	85
720	94	75
740	82	66
760	70	58
780	58	50
800	51	42

Rodzaj i wyniki przeprowadzonych badań powinny być udokumentowane i potwierdzone w atście materiałowym.

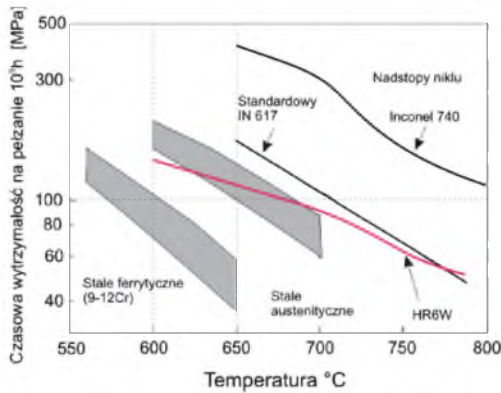
Rysunki 10.1 i 10.2 przedstawiają graficzną prezentację zmian podstawowych własności wytrzymałościowych oraz wytrzymałości na pełzanie w zakresie temperatury do 800°C.



Rys. 10.1. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie R_m oraz granicy plastyczności $R_{p0,2}$ w podwyższonej temperaturze stopu HR6W

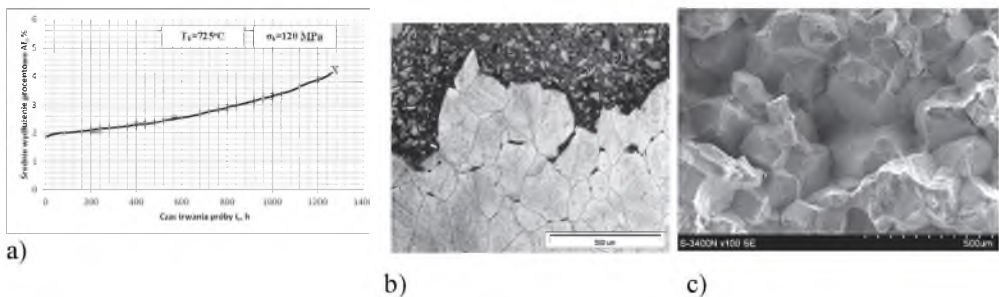
Rys. 10.2. Zmiany czasowej wytrzymałości na pełzanie $R_{z/10\ 000}$ oraz $R_{z/100\ 000}$ w podwyższonej temperaturze

Stop HR6W wykazuje wytrzymałość na pełzanie pośrednią pomiędzy stalami austenitycznymi z grupy 23Cr-18Ni a nadstopami niklu. Porównanie wartości wytrzymałości na pełzanie rur ze stopu HR6W w odniesieniu do innych, współcześnie stosowanych stali i stopów żarowytrzymałych zawiera rys. 10.3. Przedstawiona na rysunku charakterystyka nadstopu niklu Inconel 740 reprezentuje zmiany czasowej wytrzymałości na pełzanie $R_{z/10\ 000}$.



Rys. 10.3. Porównanie wytrzymałości na pełzanie stopu HR6W z konwencjonalnymi oraz nowymi stalami i stopami żarowytrzymałymi, przewidywanymi do pracy w kotłach na parametry nadkrytyczne

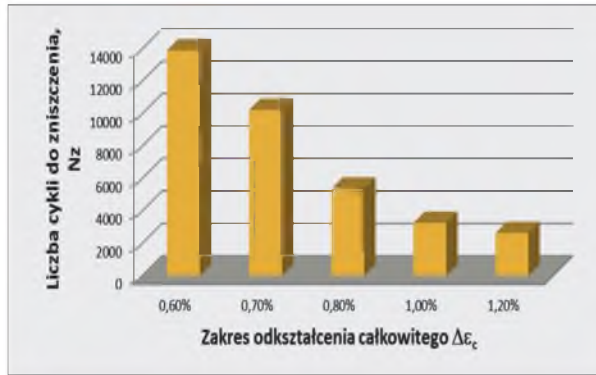
Prowadzone w IMŻ w Gliwicach próby pełzania w zakresie temperatury 700-750°C oraz badania strukturalne (rys. 10.4) dowodzą, że stop HR6W zachowuje się podobnie jak inne żarowytrzymałe stale austenityczne w kontekście odkształcenia plastycznego i pęknięcia. Materiał wykazuje względnie duże umocnienie wywołane odkształceniem plastycznym i procesem wydzieleniowym, wywołującym tworzenie się pustek klinowych głównie na styku trzech ziaren, co skutkuje kruchym pękaniem w próbie pełzania (rys. 10.4b,c). Przy naprężeniu powyżej 100 MPa próbki zrywają się przy wydłużeniu w granicach 4- 5% (rys. 10.4a).



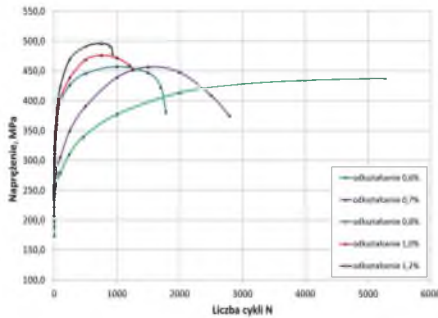
Rys. 10.4. Wyniki badań materiałowych po próbie pełzania stopu HR6W w temperaturze 725°C/MPa/1300 godz.: a) wykres pełzania, b) pełzaniowe pustki klinowe w strefie zniszczenia, LM, c) międzyziarnisty przelom pełzaniowy, SEM

Stop HR6W, z racji stosowania głównie na grubościennne elementy konstrukcyjne bloku energetycznego, pracujące w warunkach zmiennych i cyklicznych obciążeń, wykazuje dobre właściwości zmęczeniowe wyrażone liczbą cykli do zniszczenia w warunkach izotermicznego

niskocyklowego zmęczenia Zbiorcze wyniki badań zmęczeniowych w temperaturze pokojowej oraz w 600°C grubościenniej rury ze stopu HR6W w stanie po przeróbce plastycznej na gorąco przedstawiono na rysunkach 10.5 i 10.6 [1].



Rys. 10.5. Trwałość zmęczeniowa w zakresie całkowitego odkształcenia 0,6–1,2% stopu HR6W w temperaturze pokojowej [1]



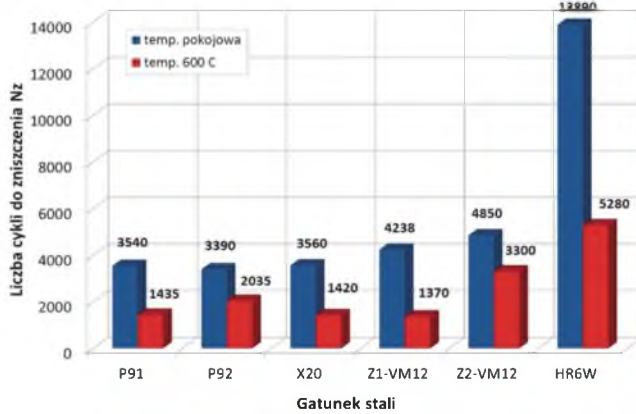
a)



b)

Rys. 10.6. a) Charakterystyki cyklicznego odkształcenia stopu HR6W w temperaturze 600°C. b) wyniki badań trwałości zmęczeniowej w zakresie całkowitego odkształcenia 0,6 – 1,2% [1]

Wykonane badania zmęczenia niskocyklowego potwierdziły bardzo dobre właściwości zmęczeniowe stopu HR6W, w tym jego skłonność do cyklicznego umacniania. Materiał ten w temperaturze 600°C prawie dwukrotnie zwiększa cykliczną granicę plastyczności w stosunku do granicy plastyczności w warunkach statycznej próby rozciągania w stanie wyjściowym. Natomiast porównawcze zestawienie trwałości zmęczeniowej stopu HR6W ze stalami martenzytycznymi z grupy (9-12)% Cr przedstawiono na rys. 10.7.

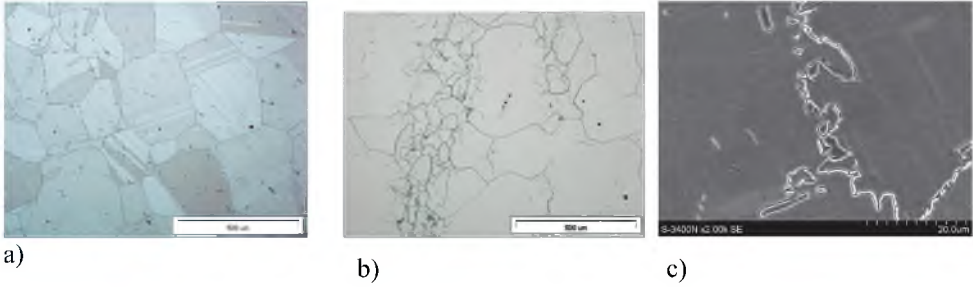


Rys. 10.7. Porównawcze zestawienie wyników trwałości zmęczeniowej w temperaturze pokojowej i 600°C stali martenzytycznych oraz stopu HR6W, dla $\Delta\varepsilon_c = 0,6\%$ i częstotliwości zmian obciążenia 0.2Hz [J. Okrajni]

10.5. Struktura stopu HR6W oraz jego skład fazowy

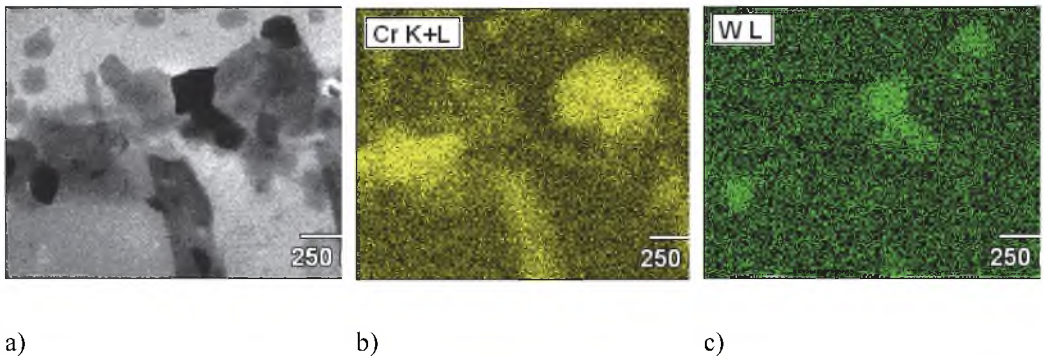
Stop HR6W w stanie dostawy po przesycaniu powinien wykazywać strukturę austenityczną z niewielkim udziałem węglików pierwotnych (Nb,Ti)C (rys. 10.8c). Dla rur wytwarzanych na zimno wielkość ziarna powinna się mieścić w grupie 3-7, wg PN-EN ISO 643:06.2013/ASTM E 112.

Grubsze ziarno jest dopuszczalne dla 20% udziału powierzchni próbki. Dla rur tłoczonych na gorąco lub kutyh dopuszczalna wielkość ziarna może być większa niż numer 7. Przykładową strukturę materiału rur przegrzewaczowych walcowanych na zimno w stanie po przesycaniu przedstawiono na rys. 10.8a, natomiast strukturę rury grubościenną w stanie po kuciu na gorąco przedstawia rysunek 10.8b.

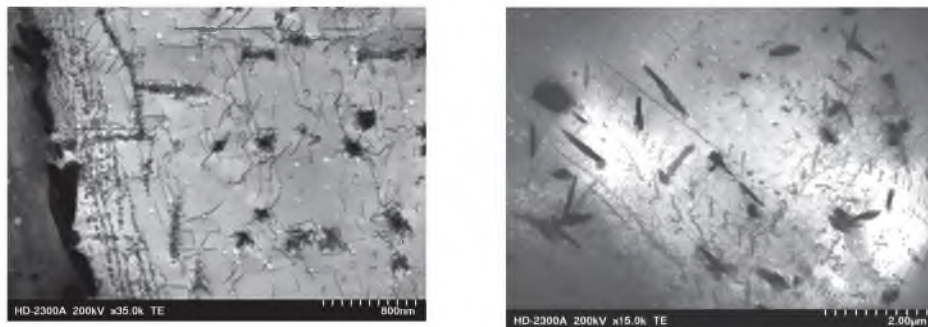


Rys. 10.8. a) Struktura austenityczna rury przegrzewaczowej ze stopu HR6W w stanie po przesycaniu, LM, b) austenit o niejednorodnej wielkości ziarna w grubościennej rurze w stanie po kuciu na gorąco i przesycaniu, LM, c) węgliki pierwotne w stanie dostawy, SEM

Austenityczne stopy niklu dostarczane są w stanie przesyconym, a niekiedy przesyconym i starzonym. Proces starzenia podwyższa własności wytrzymałościowe, ale zarazem pogarsza odporność na utlenianie. Odpowiednią wytrzymałość na pełzanie stali HR6W zapewnia umocnienie roztworowe osnowy, głównie przez dodatek wolframu oraz umocnienia wydzieleniowe za pomocą drobnych węglików typu $M_{23}C_6$, fazy Lavesa (Fe_2W) oraz węglików $(Nb,Ti)C$, których morfologia, zależna od temperatury i czasu starzenia, decyduje o trwałości i stabilności własności podczas długotrwałej eksploatacji [2]. Przykładowe wyniki, własne potwierdzające obecność wymienionych faz po starzeniu, przedstawiono na rys. 10.9 i 10.10.



Rys. 10.9. a) Skupisko faz wtórnych na granicy ziarna austenitu po starzeniu w $750^{\circ}C/2000$ godz. STEM, b) powierzchniowy rozkład chromu w obszarze (a) wskazujący na węgliki $Cr_{23}C_6$, c) rozkład wolframu wskazujący na fazę Lavesa Fe_2W



Rys. 10.10. Substruktura stopu HR6W po starzenia, TEM: a) w 700°C/1000 godz. szeregowo ułożone, dyspersyjne węgliki MC oraz globularne $M_{23}C_6$, b) po starzeniu w 750°C/3000 h. Regularne cząstki $M_{23}C_6$ i MC oraz laskowe wydzielenia fazy Lavesa, TEM

Rozdział pierwiastków na główne fazy struktury HR6W po starzeniu w 750°C przedstawiono w tab. 10.11.

Tabela 10.11

Skład fazowy stopu HR6W [2]

Równowagowy skład chemiczny osnowy, fazy Lavesa i węglika $M_{23}C_6$ w HR6W w 750°C obliczony przez program Therm-Calc (udział pierwiastków w %mass)							
	C	Cr	Ni	W	Ti	Nb	Fe
Osnowa	0,0007	22,52	45,95	3,14	0,07	0,17	reszta
Faza Lavesa		Cr		W			Fe
		18,32		63,05			18,62
$M_{23}C_6$	C	Cr	-	W	-		Fe
	0,049	71,3	-	19,28	-		0,044

10.6. Własności fizykochemiczne stopu HR6W

10.6.1. Podstawowe właściwości fizyczne

Średni liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej pomiędzy temperaturą 20°C a podwyższoną temperaturą w zakresie do 800°C oraz przewodności cieplnej przedstawiono w tabeli 10.12, natomiast tabela 10.13 zawiera wartości modułu sprężystości podłużnej (określonego dynamicznie).

Tabela 10.12

Średni liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej [$10^{-6} \times K^{-1}$]

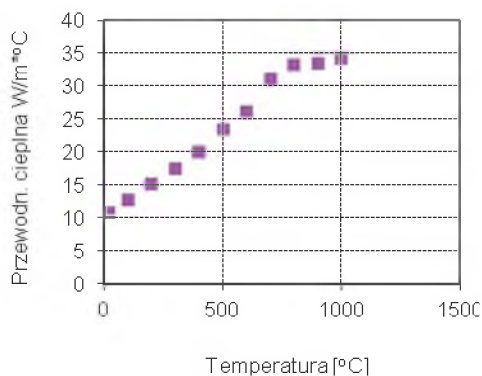
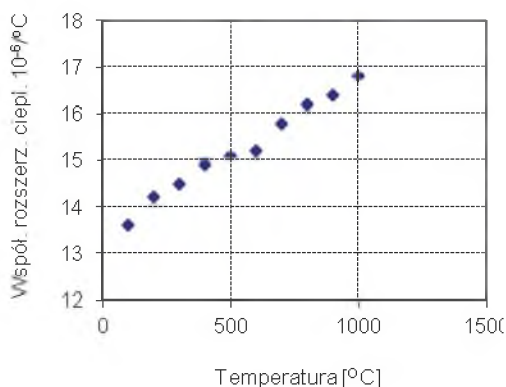
Pomiędzy temperaturą 20°C a temperaturą [°C]	100	200	300	400	500	600	700	750	775	800
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	13,6	14,2	14,5	14,9	15,1	15,2	15,8	16,0	16,1	16,2
Współczynnik przew. cieplnej										

Tabela 10.13

Wartości modułu sprężystości podłużnej E [GPa]

Temperaturą [°C]	20	100	200	300	400	500	600	700	750	775	800
Moduł E	192	188	182	175	169	164	156	149	146	144	143

Graficzną prezentację zmian współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz przewodności cieplnej w zakresie temperatury 20–1000°C przedstawiają rys. 10.11 i 10.12.



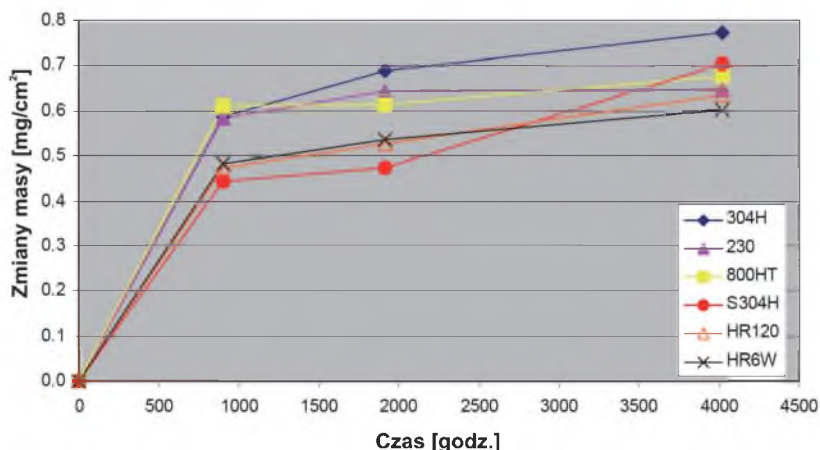
Rys. 10.11. Zmiana współczynnika rozszerzalności cieplnej w zakresie temperatury 20 – 1000°C

Rys. 10.12. Zmiana przewodności cieplnej w zakresie temperatury do 1000°C

Własności fizyczne stopu HR6W są zbliżone do innych stali austenitycznych (np. karta nr 7).

10.6.2. Analiza odporności na korozję stopu HR6W

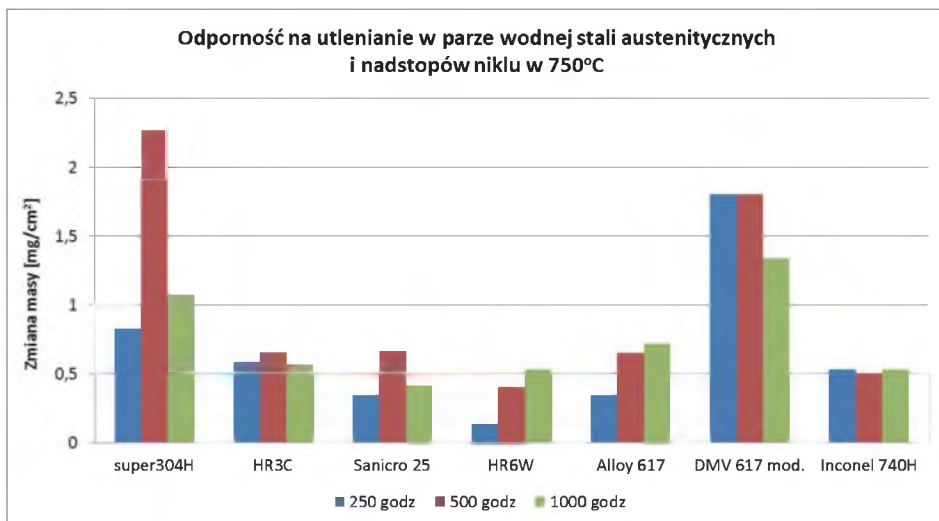
Stop HR6W wykazuje bardzo dobrą odporność na korozję w środowiskach pracy kotłowni energetycznych, zarówno w parze wodnej, jak i w agresywnym środowisku zawierającym związki siarki i chloru, a także w popiele, w zakresie temperatury do 750°C. Porównawcze charakterystyki odporności na utlenianie w parze wodnej o temperaturze 650°C stopu HR6W i innych stali austenitycznych przedstawiono na rys. 10.13.



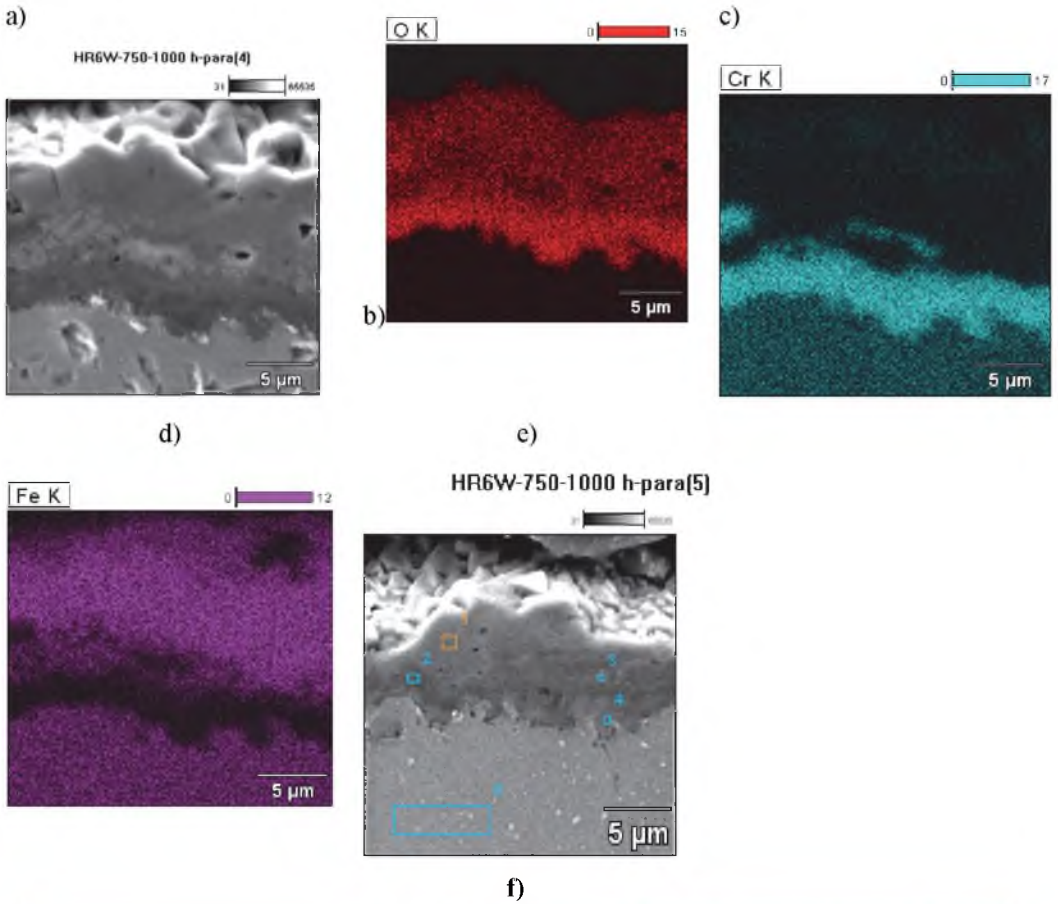
Rys. 10.13. Odporność korozyjna stopu HR6W w parze wodnej o temperaturze 650°C w porównaniu do innych materiałów żarowytrzymałych o strukturze austenitycznej [3]

Wybrane wyniki badań własnych w temperaturze 750°C, zrealizowanych w zakończonym projekcie strategicznym PBS-1 przedstawiono na rys. 10.14-10.16. Jakkolwiek stop HR6W po teście trwającym 1000 godz. nie osiągnął stanu pasywacji, tym niemniej szybkość przyrostu masy jest względnie mała i porównywalna z zachowaniem się stali HR3C i Sanicro 25 oraz nadstopu niklu Inconel 740H. Zmiany masy próbek podczas testów korozyjnych w temperaturach 700 i 750°C w środowisku pary wodnej i korozji wysokotemperaturowej są na ogół porównywalne. Bardzo dobrą odporność korozyjną zapewnia zwarta i dobrze przyczepna do podłoża warstwa tlenku chromu Cr_2O_3 , na której występuje warstwa spinelu $(Cr,Fe)_3O_4$

o małej porowatości, na co wskazują wyniki badań rozkładu podstawowych pierwiastków w tlenkach. Grubość warstwy tlenków po przeprowadzonych badaniach korozyjnych stopu HR6W wynosi średnio 10 μm .



Rys. 10.14. Porównanie odporności na utlenianie w parze wodnej stopu HR6W z materiałami rekomendowanymi do budowy kotłów na parametry ultrasupernadkrytyczne



	Si-K	Ti-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	W-M
<i>HR6W-750-1000 h-para(5)_pt1</i>	0.52		6.46	10.63	60.57	21.83	
<i>HR6W-750-1000 h-para(5)_pt3</i>	0.41		85.86	1.80	3.38		8.54
<i>HR6W-750-1000 h-para(5)_pt5</i>			16.45	0.32	23.18	51.30	8.75

Rys. 10.15. Rozkłady powierzchniowe głównych pierwiastków w warstwie wierzchniej (a.b.c.d) oraz wyniki mikroanalizy składu chemicznego warstwy tlenków na powierzchni stali HR6W po korozji w parze wodnej w 750°C /1000 godz. e) powierzchnia próbki z zaznaczonymi obszarami mikroanalizy, f) skład chemiczny (% mas.) z zaznaczonych obszarów w (e) SEM

10.7. Kwalifikowanie technologii spawania złączy ze stopu HR6W

W ramach programu badawczego projektu strategicznego PBS-1 prowadzonego przez RAFAKO S.A. oraz Politechnikę Śląską w Katowicach podjęto działania w zakresie kwalifikowania technologii spawania rur cienkościennych ze stopu HR6W dla warunków dużego wytwórcy kotłów.

Kwalifikowanie technologii spawania i przeróbki plastycznej elementów kotła jest jednym z wymogów Dyrektywy Ciśnieniowej. Wyniki kwalifikowania technologii - uzupełnione o analizę systemu zapewnienia jakości - dają gwarancję, że w pomiarach, badaniach eksploatacyjnych i doświadczeniach projektowych nowego elementu konstrukcyjnego lub materiału odpowiednio wcześniej uwzględnione zostaną wyniki walidacji procesów technologicznych. Przebieg kwalifikowania technologii spawania oraz gięcia rur jest jednym z wymogów oceny jakości i trwałości urządzenia.

Analiza wymagań jakościowych została przeprowadzona na etapie specyfikacji warunków wykonania i zastosowania w projekcie referencyjnego kotła RAFAKO S.A. na parametry ultrasupernadkrytyczne.

10.7.1. Dobór materiałów dodatkowych do spawania złączy ze stopu HR6W

Spawanie materiałów wysokoniklowych traktowane jest jako nienastęczające wysokich trudności, z możliwością spawania np. elektrodą nietopliwą metodą 141 (GTAW), elektrodami otulonymi, metodą 111 (SMAW) oraz lukiem krytym pod topnikiem – metodą 121 (SAW).

Do spawania stopu HR6W mogą być zastosowane wyłącznie sprawdzone dodatkowe materiały spawalnicze (patrz VdTÜV-Merkblatt 1153), uwzględniające przewidywaną temperaturę zastosowania elementów ciśnieniowych kotła o składzie chemicznym spoiwa bardzo zbliżonym do składu chemicznego materiału rodzimego. Przy uwzględnieniu ogólnie uznanych wytycznych technicznych dla procesu spawania, stop HR6W jest spawalny wg kryteriów spawania zawartych w PN-EN ISO 4063: 12.2002.

W procesie kwalifikowania technologii spawania rur cienkościennych wykorzystano spoiwa opracowane przez firmę Böhler-Thyssen Welding. Ponieważ stop HR6W zawiera duży udział niklu, chromu, i wolframu, więc wybrano spoiwo, które składem chemicznym było zbliżone do składu chemicznego materiału podstawowego. Kolejnym wymogiem w doborze składu chemicznego materiałów dodatkowych było zapewnienie minimalnej energii łamania

dla materiału spoiny, $KV_{\min} = 27$ J w temperaturze 20°C, przy równoczesnym zapewnieniu wymaganej wytrzymałości na pełzanie złączy spawanych.

Dla wykonania warstwy graniowej oraz wypełnienia złączy rur $\varnothing 45 \times 8.5$ ze stopu HR6W zastosowano metodę:

- 141 (GTAW) – z wytypowanym drutem $\varnothing 2.4$ mm, gat. Thermanit 617 (Ni-21Cr-9Mo-11Co-Al.,Ti).
- 141Aut - z zastosowanym drutem $\varnothing 0.8$ mm, gat. Thermanit 617.

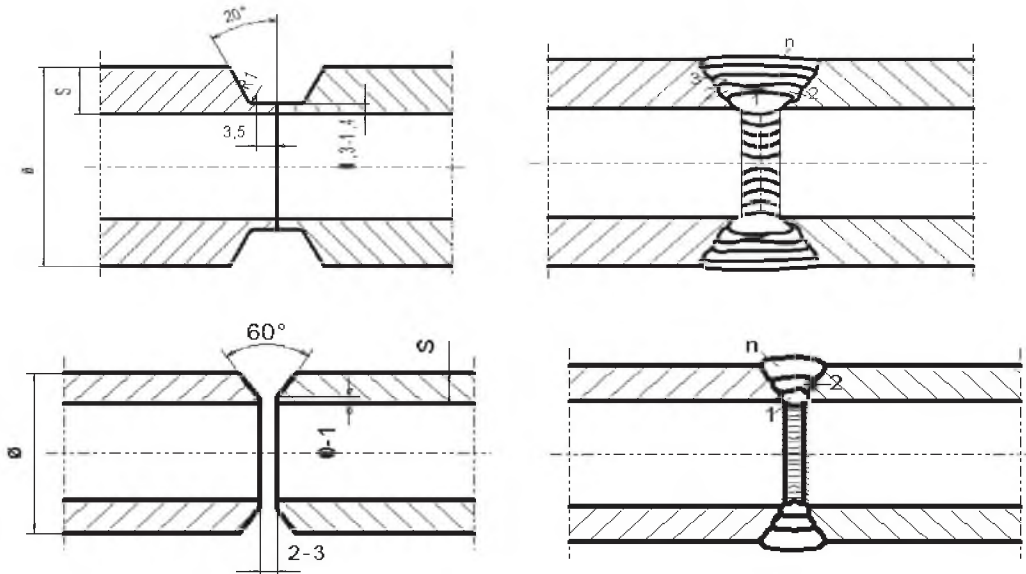
10.7.2. Przebieg kwalifikowania technologii spawania rur ze stopu HR6W

Każdy wytwórca elementu ciśnieniowego jest zobowiązany udokumentować kwalifikowanie technologii wykonania według AD 2000-Merkblatt HP 2/1, przy zastosowaniu wybranych, sprawdzonych materiałów dodatkowych do spawania.

Kwalifikowanie technologii spawania wg wymagań normy PN-EN ISO 15614-1: 06.2008 zawiera m.in. wymóg dokonania oceny:

- przygotowania do spawania z określeniem ogólnych warunków spawania,
- doboru materiałów dodatkowych do spawania dla określonej metody spawania,
- doboru parametrów procesu spawania, z oceną przebiegu procesu spawania,
- zalecanych zabiegów cieplnych, jak temperatura międzyściegowa, wymagane lub/nie parametry obróbki cieplnej po spawaniu,
- wyników badań nieniszczących,
- wyników badań niszczących - przez wytwórcę oraz jednostkę notyfikowaną - w tym własności mechanicznych i technologicznych, udarności materiału podstawowego, strefy wpływu ciepła oraz stopiwa, badań strukturalnych,
- skłonności stopu do powstawania pęknięć gorących,
- sposobu poprawności kwalifikacji technologii spawania, np. z uzyskaniem uprawnień spawaczy/operatorów spawania.

Sposób przygotowania elementów do spawania rur cienkościennych o grubości ścianki $g < 10$ mm ze stopu HR6W oraz kolejność spawania złączy kwalifikacyjnych dla metody 141 i 141 Aut, przedstawia rys. 10.16.



Rys. 10.16. Przykład przygotowania krawędzi do spawania oraz kolejność spawania złączy doczołowych rur ze stopu HR6W o grubości poniżej 10 mm. Zastosowane parametry i warunki spawania zestawiono w tabeli 10.14

Tabela. 10.14

Przykładowe parametry spawania złączy ze stopu HR6W – metodą 141 (141Aut)

gaz ochronny,	Argon 1 l.
elektroda wolframowa,	WT 20 ϕ 2,4 mm.
spoiwo,	druk – Thermanit 617 ϕ 2,4 mm. (0,8 mm dla 141Aut)
średnie natężenie prądu,	dla warstwy graniowej 60÷90 A,
napięcie,	dla warstw wypełniających 70÷100 A,
liczba przejść, ściegów,	11÷12,5 V,
temperatura międzyścigowa,	3-4,
podgrzewanie do spawania,	max 200°C 141 Aut max.150°C,
obróbka cieplna po spawaniu.	bez podgrzewania do spawania, bez obróbki cieplnej.

10.8. Wyniki badań złączy ze stopu HR6W, podlegających kwalifikowaniu technologii spawania

Kwalifikowanie technologii spawania obejmowało wykonanie jednorodnych złączy kwalifikacyjnych oraz niejednorodnych złączy w układzie: stal Sanicro 25 + stop HR6W, HR6W + stop niklu DMV 617mod. oraz HR6W + Alloy 617

Kształt i wymiary złączy próbnych odpowiadały wymaganiom normy PN-EN ISO 15614-1: 06.2008. Kontrola poprawności wykonania złączy próbnych prowadzona była w całym procesie ich wykonania, przez kontrolę parametrów procesu spawania, ocenę przebiegu procesu spawania, zakres oraz przebieg badań nieniszczących i niszczących – strukturalnych, mechanicznych i technologicznych (zginania).

Zakres wymaganych badań nieniszczących obejmował:

- oględziny zewnętrzne - 100% powierzchni złączy,
- badania radiograficzne - 100% objętości złączy spawanych,
- kontrolę obecności potencjalnych pęknięć powierzchniowych przez badania penetracyjne - 100% powierzchni złączy.

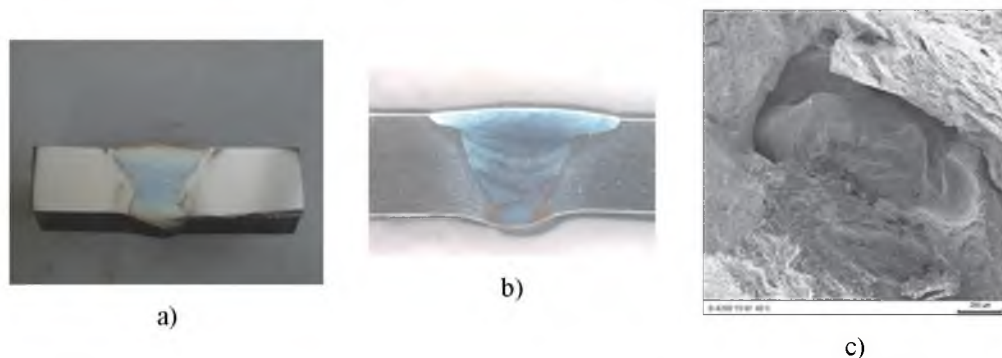
Badania wizualne oraz pomiary złączy spawanych przeprowadzono wg wymagań EN 970, EN ISO 17637:03.2011 i PN-EN ISO 5817-B: 05.2014. Wynik badania wizualnego i jakość złącza zakwalifikowano jako pozytywne. Badaniom radiograficznym poddane były złącza doczołowe rur z zastosowaniem źródła promieniowania Jr192. Uzyskane wyniki badań radiograficznych spełniają wymagania jakości, nieprzekraczające poziomu „B” wg PN-EN ISO 5817: 05.2014.

Złącza doczołowe rur ze stali Sanicro 25 podlegały także badaniom penetracyjnym. Badania wykonane zostały przy zastosowaniu materiałów MR CHEME, z środkiem wnikałym, typ MR 68, Ch. Nr 68C107, środkiem zmywającym, typ: MR 79, Ch. Nr 79107 i wywoływaczem typ: MR 70, Ch. Nr 70107.

Uzyskane wyniki badań penetracyjnych spełniają wymagania dla poziomu akceptacji wg EN ISO 23277: 03.2015.

10.8.1. Makrostruktura i ocena własności jednorodnych złączy spawanych ze stopu HR6W

Eksperymentalne oraz kwalifikacyjne złącza spawane wykonano metodą 141 (GTAW) oraz 141 Aut., a przykładowe makrostruktury złączy ze stopu HR6W przedstawiono na rys. 10.17.



Rys. 10.17. a) Makrostruktura złącza wykonanego metodą 141, b) metodą 141 Aut., c) szczegół przelomu w obszarze nieciągłości materialu spoiny złącza eksperymetalnego z rys. 10.20, SEM

Wyniki badań wytrzymałościowych i pracy łamania jednorodnych złączy spawanych rur $\text{Ø}45 \times 8,5$ mm stopu HR6W zawiera tabela 10.15.

Tabela 10.15

Wybrane własności mechaniczne jednorodnych złączy spawanych $\text{Ø}45,0 \times 8,5$ mm ze stopu HR6W

Metoda spawania	Rodzaj materialu	Wymiary [mm]	Własności mechaniczne Rm [MPa]	Praca łamania [J] (próbki 10x7,5mm)
141 Aut	HR6W+HR6W	45,0 x 8,5	637; 622	146; 149; 151 138; 141; 143

Przykładowe wyniki pomiarów twardości badanego złącza jednorodnego przedstawiono na rys. 10.18.



b)

Rys. 10.18. Rozkład twardości w złączu kwalifikacyjnym wykonanym metodą 141 Aut

Twardość materiału spoiny w badanych złączach wynosiła około 225HV10, natomiast twardość MR około 185HV10. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze pokojowej jednorodnych złączy kwalifikacyjnych spawanych metodami 141 oraz 141 Aut spełniały wymagania VdTÜV 559/2 wynoszące (590-790) MPa. Próbkki kwalifikacyjne pękały poza spoiną i SWC, a kąt zgięcia próbek - bez widocznych rys i pęknięć - wynosił 180°. Praca łamania wyznaczona na próbkach o wymiarach 55x10x7,5 mm ze spoiny i SWC jest wysoka i w granicach 131-148 J (tab. 10.16).

Tabela 10.16

Średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz pracy łamania złączy jednorodnych

Metoda spawania 141/141 Aut/ Pozycja	Wytrzymałość na rozciąganie, [MPa] (Wymagana: 590-790 MPa)	Praca łamania, [J] Badany element złącza VWT / VHT
141/PH	727	VWT – 143, VHT - 141
141/PC	729	VWT – 135, VHT - 131
141aut./PG	622-658	VWT – 148, VHT - 140

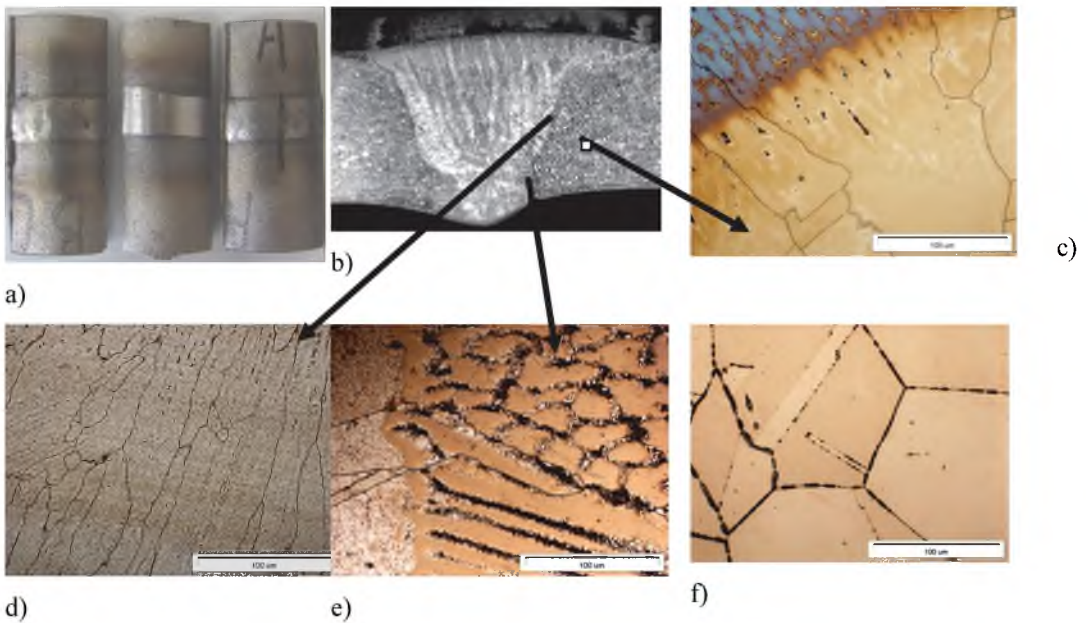
gdzie: VWT – obszar spoiny, a VHT – obszar SWC.

10.8.2. Ocena struktury jednorodnych złączy ze stopu HR6W

Badania strukturalne zostały przygotowane i wykonane zgodnie z EN 1321 i wytrawione w taki sposób, by wyraźnie była widoczna linia wtopienia (SWC) z możliwością oceny ułożenia ściegów w spoinie. Złącza eksperymentalne wykazujące strukturę spoiny z nie-

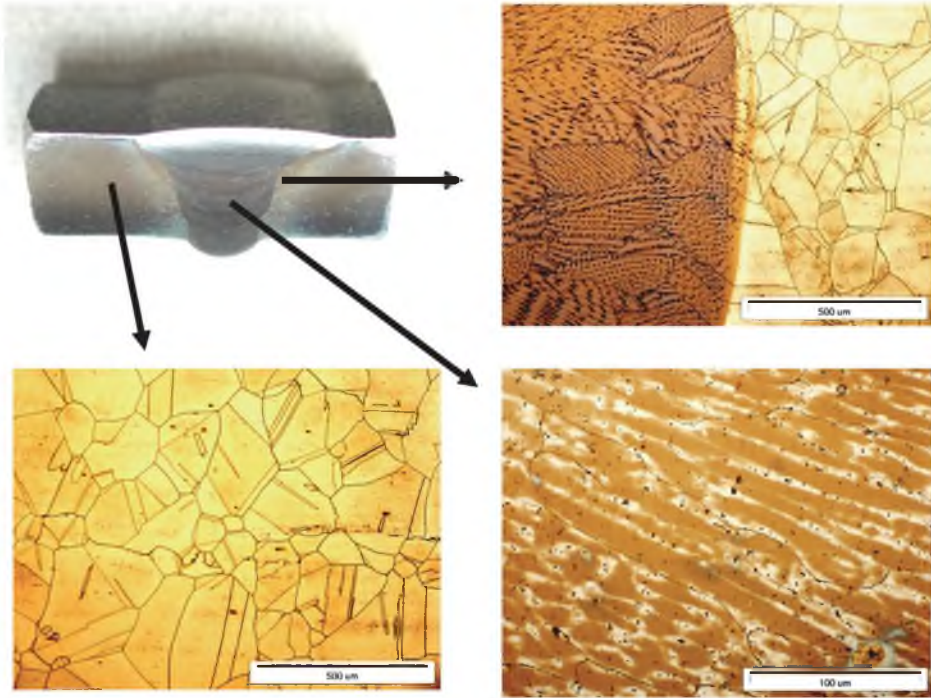
ciągłościami i licznymi wydzieleniami węglików pękały w spoinie oraz w SWC. Dla poszczególnych sekwencji połączeń doczołowych wykonano także badania mikrostruktury wybranych obszarów złącza z rur $\varnothing 45 \times 8,5$ mm. Charakterystyczne szczegóły badanych złączy spawanych metodami 141 oraz 141 Aut przedstawiono na rys. 10.19 -10.20.

Eksperymentalne złącza spawane ręcznie wykazywały zróżnicowane struktury i własności. W próbie rozciągania próbki pękały krucho w spoinie i SWC (rys. 10.17c). Struktura spoiny wykonanej metodami 141 oraz 141 Aut wykazywała dwa rodzaje morfologii, tj. budowę dendrytyczną o strukturze kolumnowej tzw. epitaksjalnej (rys. 10.19d) oraz komórkowej z układem węglików i mikroskopowych nieciągłości (rys. 10.19e), obserwowanych również w obszarze linii wtopienia (rys. 10.19c). Ponadto, w SWC ujawniono niekorzystną ciągłą siatkę węglików po granicach gruboziarnistego austenitu (rys. 10.19f). Dokonane korekty warunków spawania zapewniły wykonanie złączy o wymaganych właściwościach i poprawnej makro- i mikrostrukturze, będących podstawą uzyskania kwalifikacji technologii spawania [4,5].



Rys. 10.19. Makro- i mikrostruktury jednorodnego złącza wykonanego metodą 141

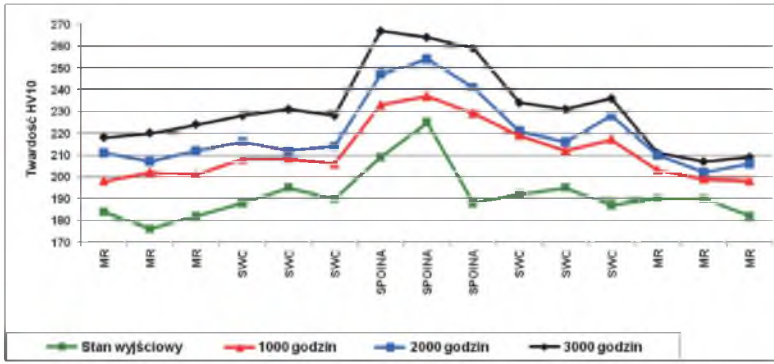
Mikrostrukturę jednorodnego złącza kwalifikacyjnego ze stopu HR6W pokazano na rys. 10.20.



Rys. 10.20. Makro i mikrostruktura jednorodnego złącza kwalifikacyjnego wykonanego metodą 141 aut.

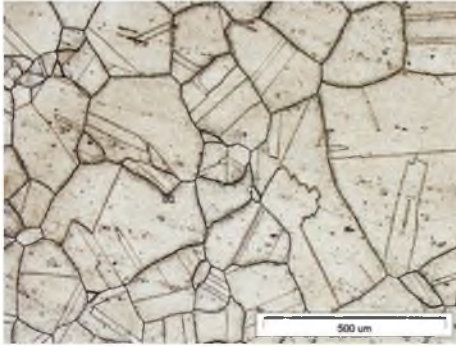
10.8.3. Ocena twardości oraz struktury jednorodnych złączy rur ze stopu HR6W po starzeniu w podwyższonej temperaturze

Złącza kwalifikacyjne ze stopu HR6W poddano procesowi starzenia symulującemu warunki eksploatacji, tj. w temperaturze 750°C, w czasie do 3000 godz., celem określenia zmian własności wytrzymałościowych (R_m i HV10) oraz zmian mikrostruktury związanych z procesem wydzieleniowym. Zbiorcze zestawienie przedstawiające wpływ czasu starzenia na twardość materiału rodzimego (MR) oraz strefy wpływu ciepła (SWC) i spoiny jednorodnego złącza doczołowego ilustruje rys. 10.21.

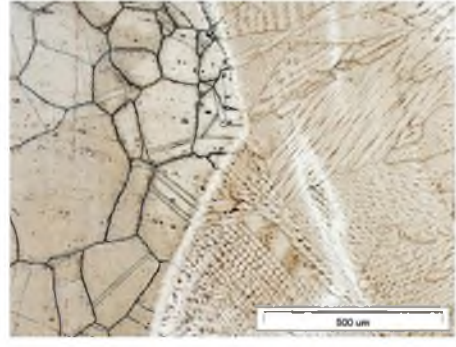


Rys. 10.21. Rozkład twardości w złączu ze stopu HR6W po starzeniu w temperaturze 750°C, w czasie do 3000 godz.

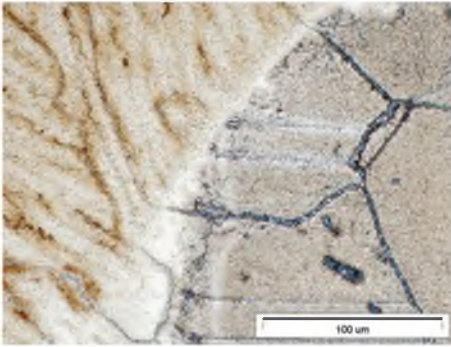
W stanie po przesycaniu austenit wykazuje strukturę gruboziarnistą z niewielką ilością węglików pierwotnych typu MC. Długotrwałe starzenie intensyfikuje procesy wydzieleniowe faz wtórnych (rys. 10.22). W strukturze występują równomiernie rozmieszczone, dyspersyjne węgliki typów $M_{23}C_6$ i $(Nb,Ti)C$, natomiast po granicach ziaren austenitu obserwuje się wydzielenia węglików również typu $M_{23}C_6$ oraz fazy międzymetalicznej Lavesa Fe_2W , która po czasie 3000 godz. wydzieliła się również wewnątrz ziaren w formie wydłużonych cząstek o nieregularnych kształtach (rys. 10.9, 10.10 oraz 10.23). Porównanie substruktury stali po starzeniu w 750°C oraz po pełzaniu w 700°C wskazuje na dużą stabilność struktury z punktu widzenia morfologii wydzieleni wtórnych. Rozwój procesów wydzieleniowych wpływa na wzrost twardości materiału złącza o około 40 HV10 (rys. 10.21) i zmniejszenie ciągliwości wyrażonej pracą łamania w złączu (SWC i spoina) z około 130 J do około 60 J. Obserwowana mikrostruktura po długotrwałym starzeniu jest jednorodna, wolna od negatywnych segregacji składników strukturalnych w objętości złącza.



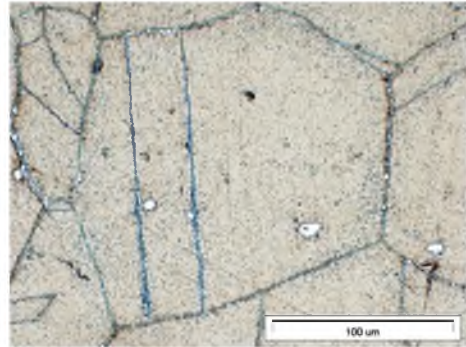
a)



b)

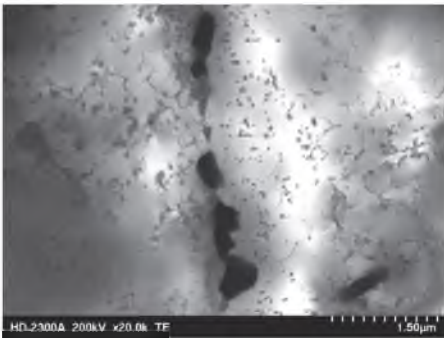


c)



d)

Rys. 10.22. Mikrostruktura złącza ze stopu HR6W po starzeniu, LM: a i b) MR i SWC, 750°C/100 godz. c) mikrostruktura ilustrująca stan procesu wydzieleniowego w spoinie i w SWC po starzeniu 750°C/3000 godz., d) pierwotne i wtórne wydzielenia w gruboziarnistym austenicie SWC



b)

Rys. 10.23. a) Wydzielenia węglików $M_{23}C_6$ i fazy Lavesa na granicy ziaren austenitu po starzeniu 750°C/1000 godz., b) wydzielenia węglików $M_{23}C_6$, MC i fazy Lavesa po pelzaniu 700°C/140MPa, TEM

10.9. Ocena własności mechanicznych oraz struktury różnoimiennych złączy spawanych ze stopu HR6W + Sanicro 25 oraz HR6W + DMV 617mod. oraz HR6W + Alloy 617

W ramach zrealizowanego projektu strategicznego PBS-1 we współpracy RAFAKO S.A. i Politechniki Śląskiej podjęto badania złączy różnoimiennych HR6W spawanych metodą 141 ze stalą Sanicro 25 oraz stopami niklu Alloy 617 oraz DMV617mod, zaprojektowanych w referencyjnym kotle na parametry ultrasupernadkrytyczne. Badaniom podlegała ocena własności mechanicznych oraz mikrostruktury materiału podstawowego, SWC oraz spoiny złącza (spoiwo Thermanit 617) różnoimiennych złączy eksperymentalnych oraz kwalifikacyjnych. Szczególną uwagę zwracano na szczegóły mikrostrukturalne i niezgodności, mogące mieć wpływ na własności wytrzymałościowe złączy. Proces kwalifikacji technologii spawania przebiegał zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 15614 z 06. 2008.

Charakterystykę struktury oraz własności mechanicznych w temperaturach pokojowej oraz podwyższonej złączy HR6W + Sanicro 25 zawiera Karta materiałowa nr 9 Sanicro 25.

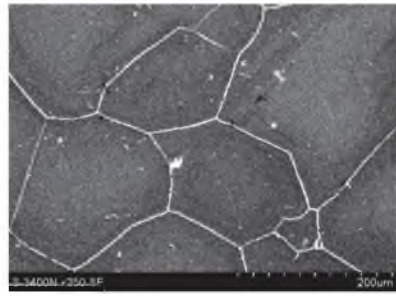
Charakterystykę składu chemicznego, struktury i własności mechanicznych nadstopów niklu Alloy 617 oraz DMV 617mod przedstawiono w Karcie materiałowej nr 10 Alloy 617 i 617mod.

Wybrane szczegóły strukturalne eksperymentalnego złącza różnoimiennego HR6W+DMV 617mod. przedstawiono na rys. 10.24. W złączach eksperymentalnych obserwowano znaczne niejednorodności w obszarze linii wtopienia po stronie materiału HR6W, objawiające się zróżnicowaniem wielkości ziarna oraz występowaniem nieciągłości o charakterze mikropęknięć (rys.10.24c). Zapewne wynika to ze zróżnicowania składu chemicznego spoiwa i stopu HR6W, natomiast struktura w obszarze linii wtopienia po stronie materiału DMV 617mod jest prawidłowa, na co zapewne ma wpływ zbliżony skład chemiczny spoiwa i nadstopu DMV617mod.

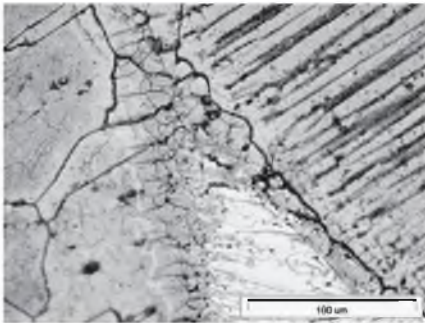
Mikrostruktura spoiny z uwagi na zastosowane spoiwo Thermanit 617 wykazuje morfologię bardzo zbliżoną do obserwowanej w innych złączach, tzn. dendrytyczną komórkową oraz kolumnową, w których zastosowano spoiwo Thermanit 617 (rys. 10.24).



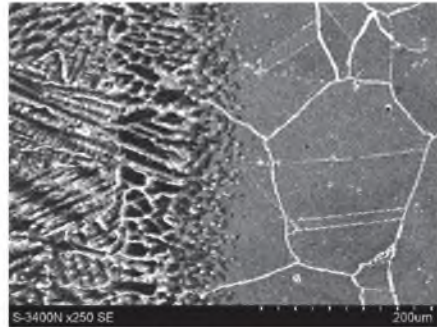
a) Makrostruktura złącza HR6W-DMV 617mod



b) Gruboziarnista struktura austenitu w obszarze SWC, SEM



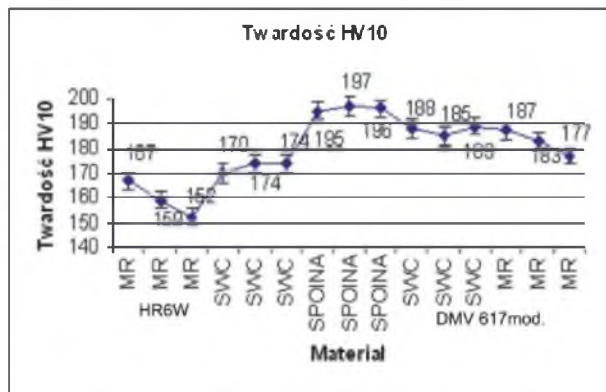
c) Mikrostruktura SWC z nieciągłościami w linii wtopienia po stronie HR6W, LM



d) Mikrostruktura SWC z wydzieleniami węglików w obszarze linii wtopienia po stronie DMV 617mod, SEM

Rys. 10.24. Makro- i mikrostruktura złącza różnoimennego HR6W + DMV617mod

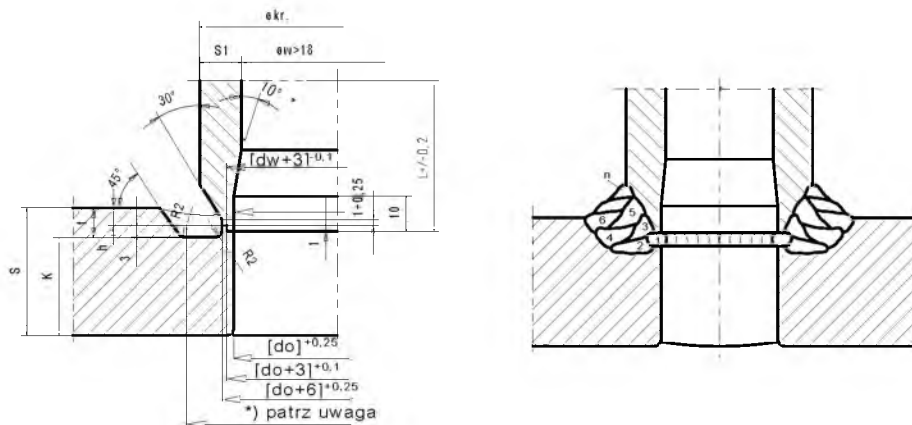
Badania własności mechanicznych złączy doczołowych HR6W + DMV617mod obejmowały pomiar twardości w złączy (rys. 10.25) oraz statyczną próbę rozciągania w temperaturach pokojowej i podwyższonej, a także badania pracy łamania na niestandardowych próbkach o wymiarach 55x10x7,5 mm.



Rys. 10.25. Rozkład twardości w złączy różnoimennym HR6W-DMV 617mod

Statyczna próba rozciągania złącza różnoimiennego HR6W- DMV 617mod potwierdziła, że wytrzymałość złącza limitowana jest zarówno wytrzymałością materiału podstawowego HR6W, jak i mikrostrukturą spoiny i SWC złącza. W statycznej próbie rozciągania próbki pękały w spoinie oraz materiale rodzimym HR6W. Uzyskane wartości wytrzymałości na rozciąganie R_m w temperaturze pokojowej wyniosły powyżej 620 MPa, spełniając wymaganą wartość $R_m=575-775$ MPa. Wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze 700°C wynosi średnio 468 MPa oraz 425 MPa w temperaturze 750°C, co jest wynikiem zbliżonym do R_m złącza HR6W-Sanicro 25. Praca łamania wykonana na próbkach 55x10x7.5 mm spoiny i SWC złącza HR6W-DMV617mod, mieściła się w zakresie 60 – 110 J, zależnie od metody i pozycji spawania. Próby zginania złącza do kąta 180° dały wynik pozytywny.

Stop HR6W w głównym stopniu rekomendowany jest do zastosowania na elementy grubościennne, nieogrzewane płomieniowo, takie jak rurociągi i kolektory. Z tego względu w konstrukcjach nowych kotłów na parametry ultrasupernadkrytyczne znajdzie potrzeba wykonywania różnoimiennej złączy o złożonej geometrii (np. złącza typu króciec-rura grubościenna) spawane z materiałami o wyższym stężeniu pierwiastków stopowych i znacznie wyższej wytrzymałości na pelzanie. Z tych względów w RAFAKO S.A. podjęto próby kwalifikacji technologii spawania różnoimiennej złączy pachwinowych HR6W+Alloy 617 o wymiarach rur $\phi 205 \times 72.5$ mm (HR6W)+ $\phi 45.6 \times 8.8$ mm (Alloy 617). Złącza pachwinowe wykonano metodami 142, 141 i 121 w pozycjach PC, PB, a sposób przygotowania elementów do spawania oraz warunki spawania przedstawiono na rys. 10.26 oraz w tabelach 10.17 i 10.18.



Rys. 10.26. Sposób przygotowania elementów złącza i kolejność układania ściegów

Tabela 10.17

Podstawowe parametry spawania pachwinowego złącza różnoimiennego HR6W+ Alloy 617.
Spawanie metodami; 142 aut, 141 i 121

<ul style="list-style-type: none"> • urządzenie spawalnicze • gaz ochronny • elektroda wolframowa, • spoiwo, • parametry prądowe • ilość przejść, ściegów, • temperatura międzyściegowa, • podgrzewanie i o obróbka cieplna. 	<ul style="list-style-type: none"> • 142 Aut. – Polysoude Autotig 250P + 121 - SA 603 UP-R • Argon I 1, • WLa 15 - ϕ 2,4 mm, • drut – Thermanit 617 • Tabela 10.19 • max. 8 • max. 180°C. • bez podgrzewania do spawania i bez obróbki cieplnej
--	---

Tabela 10.18

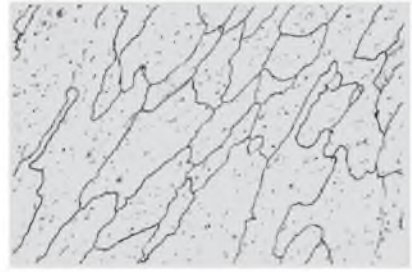
Parametry prądowe spawania

Kolejne ściegi	Metoda spawania	Średnica drutu spaw. ϕ [mm]	Natężenie [A]	Napięcie [V]
1	142 Aut.	---	wg Programu 4	
2	141 (141 aut)	2,4 (0.8)	120 ÷ 160	13 ÷ 14,5
3 ÷ 4	121	1,6	160 ÷ 170	26 ÷ 27
5 ÷ n-1	121	1,6	180 ÷ 190	27 ÷ 29
n	121	1,6	160 ÷ 170	26 ÷ 27

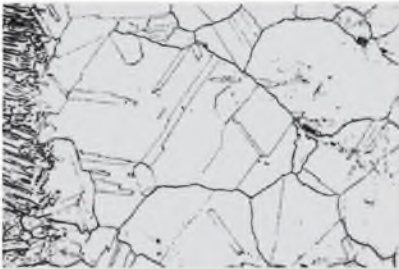
Wybrane wyniki badań strukturalnych złącza przedstawiono na rys. 10.27.



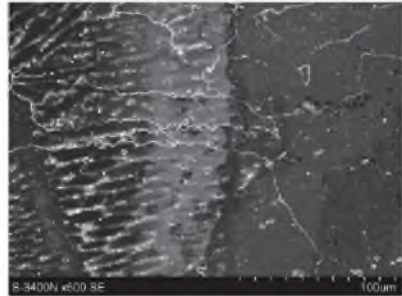
a) Makrostruktura złącza pachwinowego
HR6W- Alloy 617



b) Dendrytyczna struktura kolumnowa
spoiny z węglnikami, LM, pow. 200x



c) Mikrostruktura SWC po stronie Alloy 617,
LM, pow. 200x



d) Mikrostruktura SWC po stronie HR6W,
SEM, pow. 500x

Rys. 10.27. Makro- i mikrostruktura złącza różnoimiennego HR6W + Alloy 617. Struktura (d) obrazuje efekt epitaksjalnego wzrostu krystalizacji i wzrostu kryształów spoiny na ziarnach materiału rodzimego

Eksperymentalne pachwinowe złącza różnoimienne HR6W+Alloy 617 wykonano w różnych kombinacjach metod i parametrów spawania, uzyskując istotne zróżnicowanie wytrzymałości na rozciąganie złącza w granicach 586-661 MPa. Każdorazowo spełniały one wymagania minimalnej wartości $R_m = 575$ MPa. W przypadku udarności mierzonej pracą łamania na próbkach 55x10x7,5 mm najniższe średnie wartości 88 J odnotowano dla SWC po stronie HR6W oraz dla spoiny. Praca łamania w SWC po stronie Alloy 617 każdorazowo była wyższa w granicach 115-130 J.

Średnie własności z trzech prób rozciągania i łamania próbek ze złącza pachwinowego HR6W+Alloy 617, wykonane różnymi metodami, zamieszczono w tabeli 10.19.

Średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie Rm w temperaturze pokojowej i pracy łamania

Metoda spawania/ pozycja	Wytrzymałość na rozciąganie Rm [MPa] <i>(Wymagana: 575-775 MPa)</i>	Praca łamania, [J] Badany element złącza	
		VWT - spoina	VHT – SWC <i>HR6W/Alloy 617</i>
142Aut	615	118	120/128
+141Aut+121/ PC+PB	645	136	109/124
142Aut +141+121/ PC+PB	590 633	107 92	101/122 93/122

Kąt zgięcia próbek złączy - bez widocznych rys i pęknięć - wynosił 180°.

Wytrzymałość na rozciąganie złączy eksperymentalnych i kwalifikacyjnych mieściła się w granicach 594–649 MPa, zależnie od warunków spawania, spełniając wymagania minimalnej wartości Rm = 575 MPa. Wykonane złącza kwalifikacyjne jednorodne oraz różnoidalne z zastosowaniem różnych metod i parametrów spawania, poddane kompleksowej ocenie jakości z zastosowaniem metod nieniszczących oraz niszczących spełniają wymagania jakościowe dla poziomu B, wg PN-EN ISO 5817 z 05.2014.

10.10. Kwalifikowanie technologii przeróbki plastycznej rur ze stopu HR6W

10.10.1. Przeróbka plastyczna rur ze stopu HR6W na zimno

Dla elementów wykonywanych wg wymagań Dyrektywy 97/23/WE oraz AD 2000-Merkblatt seria HP, rury gięte na zimno muszą odpowiadać wymaganiom normy EN 12952-5 z 2011 r., pkt 7.3, wg której przeprowadzono proces kwalifikowania gięcia rur przegrzewaczowych. Norma wymaga kwalifikowania technologii gięcia w taki sposób, by wszystkie dopuszczalne kombinacje materiałów, metody gięcia, wybrana geometria gięcia rur w luki, jak również przynależna obróbka cieplna spełniały wymagania ww. normy. Bardzo istotnym zagadnieniem są uwarunkowania obróbki cieplnej rur po gięciu. Informacje zawarte

w Kartach materiałowych VdTÜV dopuszczają gięcie na zimno bez obróbki cieplnej w przypadku, gdy wielkość odkształcenia będzie wynosić:

- $\leq 20\%$ względnie, gdy stosunek promienia gięcia R do średnicy rury D wynosi $R/D > 2.5$ (Sanicro 25, HR3C, Super 304H, HR6W).

Ustalono, że dla stopu HR6W elementami programu badań będzie m.in. wybór najczęściej stosowanych średnic i grubości rur, kątów oraz promieni gięcia, określenie wielkości odkształcenia, ocena mechanizmów odkształcania, określenie zmian struktury i własności materiałów po gięciu, a także kryteria wymaganej obróbki cieplnej po gięciu. W zakresie oceny mechanizmów zachodzących podczas gięcia uwzględniono procedury stosowane w warunkach dużego wytwórcy kotłów, posilując się metodami numerycznymi w analizie procesu odkształcania.

Uwzględniając dostawę rur, zakres badań stopu HR6W obejmował rury o średnicy $D=45\text{mm}$ i grubości ścianki 8.5 mm . Dla przedmiotowego programu badań zastosowano typowe promienie gięcia:

- $R=50\text{ mm}$, dla kąta gięcia 90° , z wyliczonym $R/D = 1.32$,
- $R=100\text{ mm}$, dla kąta gięcia 180° , z wyliczonym $R/D = 2.63$.

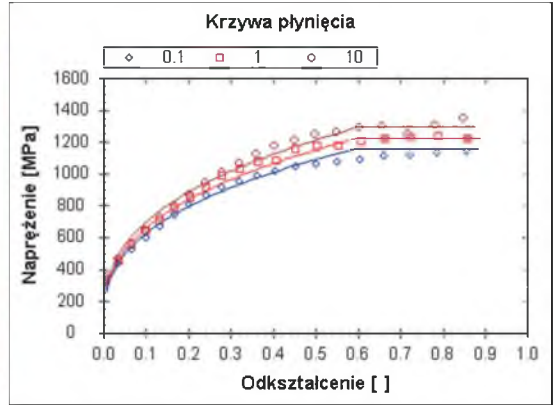
Dla oceny wielkości odkształcenia zewnętrznych „włókien” łuków, na powierzchnię rury nanosi się zwykle siatkę pomiarową, którą analizuje się po gięciu (rys. 10.28).

Dla pełnego opisu zachowania się materiału rury podczas kształtowania łuku korzysta się z metod numerycznych (MES), pozwalających na modelowanie rzeczywistego procesu gięcia i wyznaczenia wielkości i rozkładu odkształceń oraz naprężeń opierając się na rzeczywistych parametrach procesu.

Pozwalają one na najkorzystniejszy dobór warunków gięcia zarówno rur cienkościennych na zimno, jak i na gorąco rur grubościennych. Punktem wyjścia są wyznaczone w badaniach plastometrycznych charakterystyki umocnienia – płynięcia materiału w temperaturze pokojowej (rys. 10.29). Wyniki wskazują, że stop HR6W ma dużą skłonność do umocnienia odkształceniowego w temperaturze pokojowej.



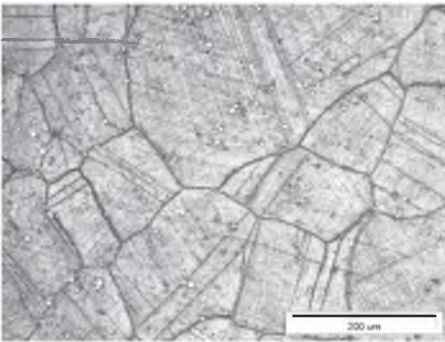
Rys. 10.28. Widok łuku ze stopu HR6W o kącie gięcia 180° oraz promieniu gięcia $R=100$ mm



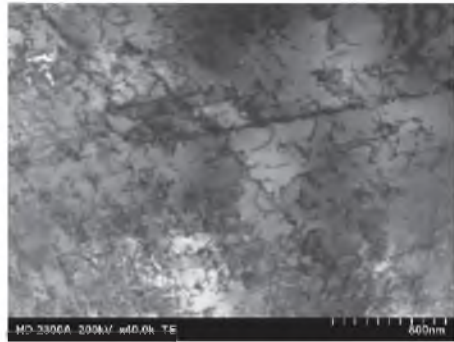
Rys. 10.29. Krzywe umocnienia stopu HR6W w całym zakresie odkształcenia w temperaturze pokojowej

W trakcie kwalifikacji prób gięcia wykonano m.in.:

- ocenę wizualną oraz badania penetracyjne łuków po gięciu rur,
- pomiary geometryczne grubości ścianki łuków w obszarze największego „pocienienia” oraz obszarze „spęczenia” rury z oceną owalizacji rury,
- pomiary twardości na przekroju łuków,
- badania metalograficzne na przekroju łuków, rury (rys. 10.30).



a)

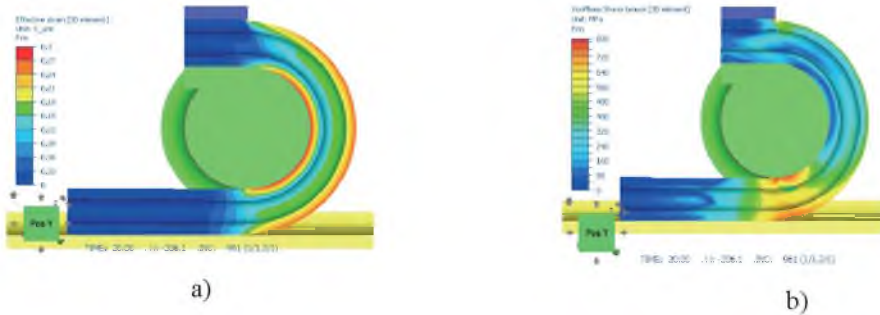


b)

Rys. 10.30. a) Mikrostruktura z licznymi pasmami poślizgu i bliźniakami oraz pierwotnymi węglnikami w warstwie wierzchniej łuku o promieniu 100 mm. SEM, b) struktura dyslokacyjna w warstwie wierzchniej łuku po gięciu na promień 100 mm, cienka folia, TEM

Wykonane luki wykazują, zależnie od promienia gięcia, odkształcenie zewnętrznych włókien w granicach 20–30%. W strefie rozciąganej luków umocnieniu ulega tylko wąska strefa zewnętrzna, wykazująca twardość około 300 HV10 przy twardości strefy nieodkształconej średnio 180 HV10. Obliczona owalizacja luków wynosi maks. 3,25%. Jakość wykonanych luków kwalifikacyjnych spełnia wymagania normy EN 12952-5 z 2011 roku.

Rysunek 10.31 zawiera wybrane wyniki modelowania numerycznego procesu gięcia rury ze stopu HR6W na promień luku 50 mm przeprowadzonego za pomocą programu FORGE.



Rys. 10.31. Poglądowe wyniki modelowania pod koniec odkształcenia rury ze stopu HR6W zawierające: a) stan odkształcenia, b) stan naprężenia w luku

Wyniki analizy numerycznej wskazują, że na wewnętrznym promieniu gięcia (w strefie spęczania), na grubości rury uzyskuje się bardzo niejednorodny rozkład odkształcenia o maks. wartości 0,3. Natomiast na zewnętrznym promieniu gięcia rury (strefa rozciągana) rozkład odkształcenia jest bardziej równomierny (rys. 10.31a). Rozkład naprężeń w lukach jest jednorodny o maks. wartości 820MPa (rys. 10.31b).

Elementy po gięciu – przeróbce plastycznej na „zimno” – o stopniu przerobu >20%, względnie stosunku promienia $R/D < 2,5$, przeznaczone do pracy w warunkach pelzania, powinny być ponownie przesypane.

10.10.2. Przeróbka plastyczna na gorąco

Procesy przeróbki plastycznej jak kucie i spęczanie należy przeprowadzać w zakresie temperatur 1100–950°C. Do procesu gięcia na gorąco i podobnych procesów, gdzie występuje

zgniot, zaleca się stosować dolny zakres temperatury nagrzewania, dla uniknięcia rozrostu ziarna.

Po przeróbce plastycznej na gorąco wymagane jest przesycanie elementów podlegających przeróbce z temperatury 1190 do 1250°C, z wystarczająco szybkim studzeniem w wodzie, powietrzu lub gazie ochronnym.

10.11. Podsumowanie

Zastosowane technologie spawania złączy jednorodnych oraz mieszanych z rur $\phi 45 \times 8.8$ mm ze stopu HR6W i technologia gięcia rur w łuki o kątach 90°, 120° i 180° zapewniły prawidłowe własności mechaniczne, technologiczne oraz makro- i mikrostrukturę spoiny, strefy wpływu ciepła, linii wtopienia i obszarów podlegających procesowi przeróbki plastycznej.

Ze względu na zastosowane materiały żarowytrzymałe, przeprowadzone badania są pionierskie w kraju i pozwoliły na zdobycie doświadczenia i własnego „know-how” w zakresie technologii spawania i gięcia rur cienkościennych do zastosowań w kotłach o nadkrytycznych parametrach pracy.

Problematyka spawania rur grubościennych ze stopu HR6W jest przedmiotem rozpoczętych prac badawczych natury technologicznej i materiałoznawczej.

Uzyskano kwalifikację technologii spawania stopu HR6W przeprowadzoną wg normy PN-EN ISO 15614-1 z 06. 2008 oraz kwalifikację technologii gięcia elementów rur wg wymagań normy EN 12952-5 2011 pkt 7.3 nadaną przez jednostki notyfikowane TÜV NORD oraz UDT.

Badania odporności na korozję wysokotemperaturową oraz utlenianie w parze wodnej luków o różnym stosunku R/D są na ukończeniu na Politechnice Śląskiej.



Stop HR6W rekomendowany jest głównie na grubościennie elementy konstrukcyjne - zbiorniki ciśnieniowe i rurociągi pary kotłów na parametry pracy super nadkrytyczne i rzadziej na węzownice przegrzewaczy pary wtórnej (rys. 10.32).



Rys. 10.32. Typowe zastosowania stopu HR6W na komory i rurociągi pary pierwotnej

Bibliografia dotycząca karty materiałowej nr 10

1. Okrajni J., Twardawa M., Mutwil K., G. Junak G.: Badania wytrzymałości i trwałości elementów rurociągów energetycznych, [w:] *Maszyny i urządzenia energetyczne węglowych bloków na wysokie parametry pary* (pod red.) T. Chmielniaka i A. Rusina. Wyd. Politechniki Śl., Gliwice 2015, s. 374-492.
2. Semba H., Okada H., Igarashi M.: Creep properties and Strengthening Mechanisms in HR6W Alloy and Superalloys for USC Boilers. 5th Int Conf.on Advances in Mater.Technol., EPRI, Floryda USA 2007.
3. Viswanathan R., Coleman K.,Schingledecker J. and others: Boiler Materials for ultrasupercritical Coal Power Plants. First Quarterly Report US DOE No: DE-FG26-01NT4175, Dec. 20.3.
4. Hernas A., Pasternak J., Fudali S., Staszewski M.: Procesy spawania, ocena struktury oraz własności łączy z nowych materiałów przeznaczonych na przegrzewacze pary kotłów AUSC, [w:] *POWERWELDING 2013*, (pod red.) A. Hernasa, Gliwice-Ostaniec 2013, s. 257-274.
5. Hernas A., Pasternak J., Fudali S., Jamrozik P.: Charakterystyka struktury złączy spawanych ze stopu HR6W. *Energetyka*, listopad 2012.
6. Hirata H., Ogawa H., i inni: Stress relaxation cracking susceptibility of 23Cr-45Ni,-7W alloy for advanced high efficient power plant [in:] *POWERWELDING 2013*, (pod red.) A. Hernasa i J. Pasternaka, Gliwice-Ostaniec 2013.
7. Hernas A., Fudali S., Kuziak R.: Characterization of welded joints and bending selected materials for references ultra supercritical AUSC RAFAKO boiler. Int. Conf. IEA CCC Technol., Kraków, maj 2015.

	11. KARTA MATERIAŁOWA Stop niklu Alloy 617 i DMV 617 mod Nr materiału: 2.4663	
---	--	---

11.1. Ogólna charakterystyka stopu NiCr23Co12Mo

Karta materiałowa stopu NiCr23Co12Mo (Alloy 617 – tab. 11.1, Inconel 617, Nicrofer 5520 Co) oraz DMV 617mod¹⁾ (tab. 11.2) została opracowana na podstawie danych zawartych w normach:

- VdTÜV WB 485 z czerwca 2015 r.: Stop na bazie niklu NiCr23Co12Mo o wysokiej żarowytrzymałości,
- VdTÜV WB 573 z września 2013 r.: Stop na bazie niklu NiCr23Co12Mo o wysokiej żarowytrzymałości.
- DATA SHEET – DMV 617 mod. Salzgitter Mannesmann Stainless Tubes.
- PN-EN 10216-5: Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 5: Rury ze stali odpornych na korozję.

Tabela 11.1

Standard nazewnictwa stopu Alloy 617 w różnych krajach

Cecha stali/ norma	Kraj / producent
Inconel Alloy 617 (UNS N06617)	USA (IALL), Wielka Brytania(SMW Special Metals Wiggin)
NiCr23Co12Mo (VdTÜV 485 i i 573)	Niemcy
Alloy 617, DMV617	Niemcy (V&M, SMST-D)
Nicrofer 5520 Co	Niemcy (TV Thyssen Krupp)

Karta materiałowa zawiera także wyniki badań przeprowadzonych w RAFAKO SA oraz Politechnice Śląskiej w Katowicach i IMŻ w Gliwicach w ramach oceny kwalifikowania procesu spawania, badań strukturalnych i korozyjnych oraz przeróbki plastycznej rur przegrzewaczowych.

¹⁾ Oznaczenia stopu NiCr23Co12Mo (Alloy 617, Inconel 617, Nicrofer 5520 Co oraz DMV 617 mod) zostały przyjęte na podstawie poprzednich wydań VdTÜV 485 (m.in. z marca 2013 r.) oraz DATA SHEET – DMV 617 mod, Salzgitter Mannesmann Stainless Tubes.

Standard nazewnictwa zmodyfikowanego stopu 617 w różnych krajach

Cecha stali	Kraj
Alloy 617B (NiCr23Co12MoB) (ASTM B167-08, UNS N06617, ASME SB-167)	USA
DMV 617 mod	Niemcy (Salzgitter Mannesmann)
Nicrofer 5520CoB	Niemcy (Thyssen Krup VDM)
CCA 617 (gdzie: CCA – Controlled Compositional Analysis) (55Ni-22Cr-3W-8Mo-11Co-Al +N, B). <i>Stop badany w projektach USA i Japonii [2, 11]</i>	

W dalszej części opracowania będą stosowane terminy: NiCr23Co12Mo (jeżeli informacje dotyczą zarówno stopu Alloy 617, jak i DMV 617 mod), a w indywidualnych przypadkach będzie używane nazewnictwo odpowiednio: stop Alloy 617 lub DMV 617 mod.

Dla pozostałych rodzajów wyrobów ze stopu NiCr23CoCo12Mo, jak wyroby płaskie na urządzenia ciśnieniowe, odkuwki ze stali na urządzenia ciśnieniowe, obowiązują poniższe normy:

- PN-EN 10028-1: Wyroby płaskie na urządzenia ciśnieniowe. Część 1: Ogólne wymagania.
- PN-EN 10028-7: Wyroby płaskie na urządzenia ciśnieniowe. Część 7: Stale odporne na korozję.
- PN-EN 10222-1: Odkuwki ze stali na urządzenia ciśnieniowe. Część 1: Ogólne wymagania.
- PN-EN 10222-5: Odkuwki ze stali na urządzenia ciśnieniowe. Część 5: Stale odporne na korozję.

Karta materiałowa jest przeznaczona dla projektantów, konstruktorów, technologów oraz spawalników, zajmujących się zastosowaniem nowych materiałów żarowytrzymałych w urządzeniach do pracy w wysokiej temperaturze. Karta ma charakter informacyjny również dla kadry inżynierskiej energetyki cieplnej i zawodowej, a także pracowników jednostek naukowo-badawczych oraz doktorantów i studentów.

Stop NiCr23Co12Mo jest stopem niklu o zawartości ok. 20% chromu, 10% kobaltu, 8% molibdenu oraz tytanu, z pozostałą zawartością Ni. Został opracowany przez firmę SUMITOMO METAL Ind. Wartość wytrzymałości na pełzanie w temperaturze 750°C – dla 100 000 h – wynosi 65 MPa, co stanowi rekomendację do zastosowania stopu w kotłach

o nadkrytycznych parametrach pracy. Stop wykazuje dużą wytrzymałość na pełzanie w porównaniu z konwencjonalnymi stalami wysokostopowymi typu Hastelloy X, Alloy 800H i Incoloy 807. Jest to wynikiem silnego umocnienia roztworowego przez dodatek kobaltu i molibdenu oraz umocnienia wydzieleniowego za pomocą węglików typu $M_{23}C_6$, MC, a także zależnie od temperatury i czasu starzenia faz typu M_6C , Ni_3Mo i γ' [1.2]. Wysoka zawartość chromu zapewnia odporność na utlenianie w atmosferze pary oraz odporność na „hot corrosion” przewyższającą stale austenityczne typu 18-10.

Produkowany asortyment

Na rynku dostępny jest szeroki zakres wymiarowy wyrobów:

- bednarka o grubości 4÷6 mm,
- blachy o grubości 25÷80 mm,
- pręty/odkuwki o średnicy/grubości 185÷360 mm,
- rury bez szwu o średnicy 60÷800 mm i grubości ścianki 5÷80 mm.

Podstawowe zastosowanie rur ze stopu NiCr23Co12Mo

Rury ze stopu NiCr23Co12Mo oraz DMV 617mod stosowane na urządzenia ciśnieniowe powinny spełniać wymagania Dyrektywy 97/23/WE, rozdział 4, załącznik I, w zakresie zastosowania do temperatury 800°C.

Rury przeznaczone na zbiorniki ciśnieniowe wg AD 2000-Merkblatt W 2 są dopuszczone w zakresie stosowania od -10°C do 1050°C.

Stop należy przyporządkować grupie badań Ni2 z tablicy 3 AD 2000-Merkblatte HP 0.

Zgodnie z ISO/TR 15608 stop jest przyporządkowany grupie 46.

11.2. Skład chemiczny stopu NiCrCo12Mo

Skład chemiczny, analiza wytopowa

Analiza wytopowa i analiza wyrobu podawana przez producenta rur ze stopu NiCr23Co12Mo powinna spełniać zawartości podane w tabeli 11.3. Skład chemiczny stopu DMV 617 mod został zmodyfikowany o mikrododatek boru i azotu, które znacznie podwyższają umocnienie w podwyższonej temperaturze przez wydzielenia azotków oraz rozdzielonych węglików $Cr_{23}C_6$ wskutek oddziaływania boru, a ponadto ograniczono zawartości krzemu i żelaza [10, 11].

Skład chemiczny stopu Alloy 617 oraz DMV 617 mod

Stop	Udział masowy pierwiastków, %											
	Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Fe	Mn	Si	C	B	N
Alloy 617	reszta	20,0	10,0	8,0	0,20	0,60	≤	≤	≤	0,05		
		÷	÷	÷	÷	÷	2,0	0,70	0,70	÷	-	-
DMV 617 mod	reszta	23,0	13,0	10,0	0,50	1,50				0,10		
		20,0	10,0	8,0	0,20	0,60	≤	≤	≤	0,05	≤	≤
		÷	÷	÷	÷	÷	1,50	0,70	0,30	÷	0,01	0,05
		23,0	13,0	10,0	0,50	1,50				0,10		

11.3. Stan dostawy oraz wymagany zakres badań rur

Stop NiCr23Co12Mo przeznaczony na rury do zastosowań ciśnieniowych jest wytapiany metodą VOD z dalszym przetapianiem. Rury podlegają walcowaniu na gorąco, walcowaniu na zimno, kuciu, wyciskaniu, walcowaniu pielgrzymowemu na zimno i ciągnięciu na zimno.

Rury dostarczane są wg wymagań:

- VdTÜV WB 485 z czerwca 2015 r.: Stop na bazie niklu NiCr23Co12Mo o wysokiej żarowytrzymałości.
- VdTÜV WB 573 z września 2013 r.: Stop na bazie niklu NiCr23Co12Mo o wysokiej żarowytrzymałości.
- DATASHEET DMV 617 mod – SALTZGITTER MANNESMANN STAINLESS TUBES.
- SALTZGITTER MANNESMANN TUBESS, standard MFI-MW z 11.12.2003 r., akceptowany przez PED 97/23/EC.
- PN-EN 10216-5: Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 5: Rury ze stali odpornych na korozję.

Rury są dostarczane z zakresu temperatury przesycania od 1140°C do 1200°C (temperatura przesycania wsadu) z wystarczająco szybkim studzeniem w wodzie, powietrzu lub gazie ochronnym (tab. 11.4).

Warunki obróbki cieplnej rur ze stopu NiCr23Co12Mo

Stan obróbki cieplnej	Temperatura, °C	Ośrodek chłodzący	Struktura
przesycanie	od 1140 do 1200	woda/powietrze/gaz ochronny	osnowa o sieci A1* ¹⁾ z węglkami pierwotnymi
przesycanie	od 1150 do 1232** ¹⁾	woda/powietrze/gaz ochronny	osnowa o sieci A1

*¹⁾ W literaturze specjalistycznej, ze względu na podobieństwo morfologiczne mikrostruktury stali austenitycznych i stopów niklu, dość powszechnie stosowany jest termin „austenit”, co nie jest poprawne, gdyż stopy niklu nie są stopami żelaza z węglem. Poprawny termin to „osnowa o sieci A1”.

**¹⁾ Według wymagań ASME SB 176.

Czas wytrzymania w temperaturze austenizacji:

- dla grubości rur, blach, taśm ≤ 25 mm zalecany max. 1.25 godz.,
- dla grubości rur, blach, taśm > 25 mm zalecany max. 3 godz.,
- dla płyt kutech ≤ 140 mm zalecany max. 3.5 godz.,
- dla prętów i odkuwek wszystkich grubości max. 5 godz.

Po przesycaniu rur wymagana jest struktura austenityczna, wielkość ziarna nr 5 lub większa zwykle w granicach numerów 3-5 wg PN-EN ISO 643.

Podczas austenizacji należy zapewnić atmosferę utleniającą, wolną od związków siarki. Należy koniecznie unikać wahań między warunkami utleniającymi i redukującymi w piecu.

11.3.1. Wymagany zakres badań rur w stanie dostawy

Wymagany zakres badań rur ze stopu NiCr23Co12Mo w stanie dostawy powinien obejmować:

analizę wytopową wyrobu

Analiza wytopowa wyrobu zostanie wykonana po uzgodnieniu przy zamówieniu rur. Pobór i przygotowanie próbek należy wykonać wg PN-EN ISO 14284:1998.

sprawdzenie wymiarów oraz jakości powierzchni

Rury powinny być dostarczane jako wolne od wad zewnętrznych i wewnętrznych wykrywanych podczas badań wizualnych.

sprawdzenie zamiany materiału rur

Sprawdzeniu, analizie spektralnej odnośnie do zamiany materiału podlega 100% rur z dostawy.

badanie na szczelność

Wszystkie rury należy poddać badaniu na szczelność wg wymagań PN-EN 10216-5:2014-02, rozdział 11.6, w połączeniu z wymaganiami AD 2000-Merkblatt W 2.

Próba wodna powinna być przeprowadzona pod ciśnieniem próbnym 70 barów lub pod ciśnieniem próbnym obliczonym za pomocą wzoru (11.1), w zależności od tego, która z tych wartości jest niższa.

$$P = 20 \cdot (S \cdot T) / D \quad (11.1)$$

gdzie:

P – ciśnienie badania, bary.

S – naprężenie odpowiadające 70% podanej minimalnej granicy plastyczności dla danego stopu, MPa.

D – nominalna średnica zewnętrzna, mm.

T – nominalna grubość ścianki rury, mm.

Jeśli w zamówieniu nie uzgodniono inaczej, to w miejsce badania ciśnieniem wewnętrznym można przeprowadzić badania nieniszczące (np. badania prądami wirowymi wg PN-EN 10246-2 lub wykrywanie nieszczelności helem) potwierdzone ekspertyzą Jednostki Notyfikowanej.

badania nieniszczące

Wszystkie rury należy poddać badaniom ultradźwiękowym na wady wzdłużne, zgodnie z PN-EN 10246-7, poziom akceptacji U2, podklasa B. Przy zastosowaniu prętów wierconych należy przeprowadzić dodatkowe badania na okoliczność wad poprzecznych wg PN-EN 10246-6, poziom akceptacji U2, podklasa B.

ustalenie wielkości ziarna

Na każdy wytop, wymiar i każdą obróbkę cieplną rur należy ustalić wielkość ziarna zgodnie z PN-EN ISO 643:2013-06.

próbę pierścieniową

Próbie pierścieniową należy przeprowadzić zgodnie z AD 2000-Merkblatt W 2.

próbę na rozciąganie i próbę udarności rur

Partię do badań, miejsce i kierunek pobrania prób zawiera tabela 11.5.

Tabela 11.5

Partia do badań, miejsce i kierunek pobierania prób ze stopu NiCr23Co12Mo

Kształt wyrobu	Partia do badań. Próba na rozciąganie i próba udarności	Próba rozciągania na gorąco	Miejsce pobierania próbek	Kierunek próbek
Rura	100 rur na każdy wytop, wymiar i obróbkę cieplną ^{*)}	wytop	na jednym końcu	wzdłużnie, próba udarności tak dalece, jak możliwe poprzecznie

^{*)} Ponadto obowiązują ustalenia PN-EN 10217-5, rozdział 10.1. Zamówienia mniejsze niż 50 rur uważa się za partię.

Liczba oraz zakres wymaganych prób

Położenie prób dla rur bez szwu odpowiednio do wymagań PN-EN 10216-5:2014-02. Dla partii badań i miejsca pobrania próbek należy przeprowadzić:

- próbę na rozciąganie (2 próbek) w temperaturze pokojowej, dla 2 rur,
- próbę udarności na 2 próbkach z karbem V w temperaturze pokojowej na 2 rurach przy grubości ścianki ≥ 10 mm,
- próbę na rozciąganie (2 próbek) w podwyższonej temperaturze dla temperatury zawartej w projekcie. Jeśli temperatura projektowa nie jest podana w zamówieniu, wówczas badanie należy przeprowadzić w temperaturze 650°C.

Przy realizacji prób technologicznych i nieniszczących należy uwzględnić ustalenia AD 2000-Merkblatt W 2 dla rur bez szwu.

Przebieg znakowania rur

Każda rura powinna być trwale oznakowana przynajmniej na jednym końcu.

Znakowanie dla urządzeń ciśnieniowych powinno być zgodne z PN-EN 10216-5:2014-02. Należy także przestrzegać wymagań przepisów AD 2000-Markblatt W 2.

Rodzaj dokumentów wymaganych dla dostawy rur

Dla dostawy rur należy dołączyć świadectwo odbioru 3.2 wg PN-EN 10204:2006 wystawione przez Jednostkę Notyfikowaną (TÜV). Świadectwo odbioru należy potwierdzić przez rzeczoznawcę i odbiorcę delegowanego przez wykonawcę.

Wytwórca powinien poświadczyć:

- metodę wytapiania.
- wynik analizy wytopowej,
- stan obróbki cieplnej (z podaniem temperatury i środka studzenia).
- przeprowadzenie badania odnośnie do zamieszania materiału.
- przeprowadzenie i wynik badania nieniszczącego.
- przeprowadzenie i wynik próby szczelności.
- wynik badania struktury rur przy pow. 200x.
- zgodność dostawy z wymaganiami VdTÜV-Merkblattes i zamówienia.

Rodzaj przeprowadzonych badań powinien być udokumentowany, potwierdzony w atście.

Przedmiotowe poświadczenie jest częścią składową świadectwa odbioru 3.2 wg PN-EN 10204:2006.

11.4. Własności mechaniczne rur w stanie dostawy ze stopu NiCr23Co12Mo

11.4.1. Własności rur w temperaturze pokojowej

Wymagane minimalne wartości wytrzymałości na rozciąganie rur w temperaturze pokojowej wg PN-EN ISO 6892-1:2010 zawiera tabela 11.6, natomiast wyniki próby uduwności – tabela 11.7. Dane umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}$ i $R_{p1,0}$, wydłużenia przy zerwaniu A oraz pracy łamania KV są wartościami minimalnymi.

Tabela 11.6

Wymagane minimalne własności wytrzymałościowe rur ze stopu NiCr23Co12Mo w temperaturze pokojowej wg PN-EN ISO 6892

Kształt wyrobu	Grubości wyrobu	Kierunek próby	$R_{p0,2}$ min., MPa	$R_{p1,0}$ min., MPa	R_m , MPa	A min., %
Rura	wszystkie	wzdłużny	300	330	700÷950	35
Pręt/odkuwka	wszystkie	wzdłużny (poprzeczny)	300	330	680÷950	35 (30)

Wymagane wartości udarności w temperaturze pokojowej

Kształt wyrobu	Rodzaj próbki	Kierunek próbki	KCV, J/cm ²	KV, *) J
Wszystkie	z karbem V	poprzeczny	100	80
		wzdłużny	150	120

*) Średnia wartość z 3 próbek. Jedna wartość pojedyncza może być mniejsza niż wymagana średnia o max. 30%.

Wartości próby udarności w temperaturze pokojowej na próbkach z karbem V wg wymagań EN ISO 148-1 (oś karbu ulokowana prostopadle do powierzchni rury).

Wartości obowiązują także dla strefy wpływu ciepła połączeń spawanych.

11.4.2. Własności materiału rur w stanie dostawy w temperaturze podwyższonej. Wytrzymałość na pelzanie

Minimalne wymagane wartości wytrzymałości na rozciąganie w podwyższonej temperaturze stopu NiCr23Co12Mo zawiera tabela 11.8. Wartości te obowiązują niezależnie od miejsca pobrania i położenia próbek.

Wartości czasowej wytrzymałości na pelzanie rur walcowanych pielgrzymowo na zimno ze stopu Alloy 617 i DMV 617 mod w zakresie temperatury stosowania 600÷800°C przedstawiono w tabeli 11.9.

Porównanie wartości wytrzymałości na pelzanie stopu NiCr23Co12Mo w odniesieniu do współcześnie eksploatowanych stali i rekomendowanych stopów żarowytrzymałych zawiera rysunek 11.1, natomiast porównawcze zmiany naprężeń dopuszczalnych wybranych stali martenzytycznej T 91, austenitycznej Super 304H i stopów niklu Alloy 617, Alloy 263 oraz Inconel 740H w podwyższonej temperaturze przedstawiono na rys. 11.2 [3-5].

Tabela 11.8

Wymagane minimalne wartości wytrzymałości na rozciąganie w podwyższonej temperaturze dla stopu NiCr23Co12Mo wg PN-EN ISO 6892-2:2011 (kierunek próby: wzdłużny)

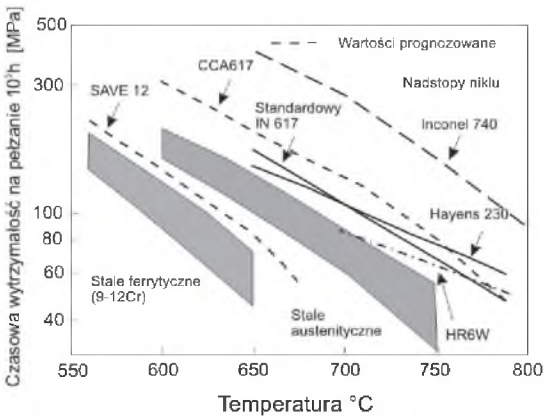
Temperatura, °C	$R_{p0.2}$, MPa	$R_{p1.0}$, MPa	R_m , MPa
200	230	260	620
300	220	250	600
400	210	240	570
500	200	225	540
600	190	210	510
650	187	207	460
700	185	205	400
750	180	200	340
650°C – DMV 617 mod	(średnia) 440	(średnia) 450	(średnia) 610

Tabela 11.9

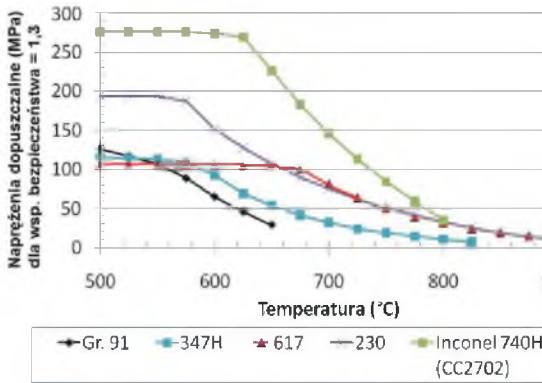
Wartości wytrzymałości na pelzanie rur ze stopu NiCr23Co12Mo wg VdTUV WB485:06.2015 oraz DATASHEET DMV 617 mod

Temperatura, °C	Czasowa wytrzymałość na pelzanie			
	$R_{2/10\ 000}$, MPa		$R_{2/100\ 000}$, MPa	
	Alloy 617	DMV 617 mod	Alloy 617	DMV 617 mod
600	260	331	190	265
650	170	259	125	187
670	150	229	113	158
700	123	185	95	119
720	109	158	83	97
750	90	121	65	69
800	65		43	

Przedstawione dane są wartościami średnimi i ekstrapolowanymi z dotychczasowych wyników prób pelzania.

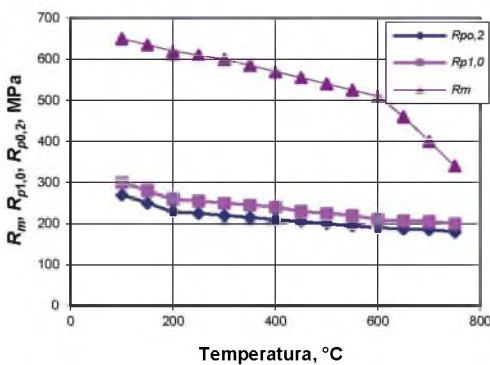


Rys. 11.1. Porównanie wytrzymałości na pełzanie stopu NiCr23Co12Mo (Inconel 617) oraz modyfikowanego CCA 617 z konwencjonalnymi materiałami żarowytrzymałymi przeznaczonymi do pracy w warunkach kotłów nadkrytycznych [3]

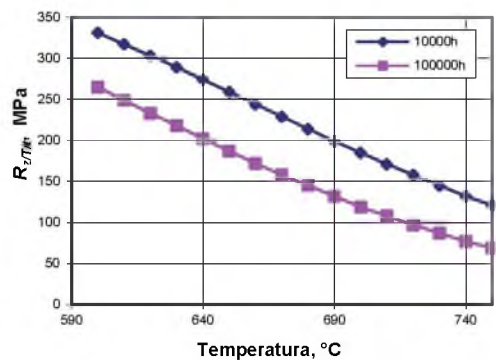


Rys. 11.2. Charakterystyki naprężeń dopuszczalnych wybranych materiałów żarowytrzymałych [4]

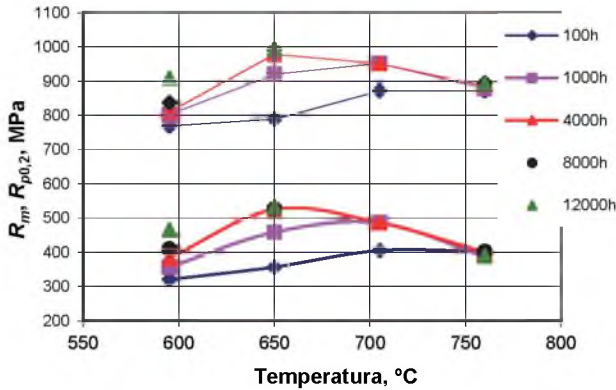
Graficzną prezentację własności wytrzymałościowych ($R_{p0,2}$, $R_{p1,0}$ i R_m) oraz odporności na pełzanie ($R_z/T/t$) przedstawiają rys. 11.3 i 11.4.



Rys. 11.3. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie (R_m) i granicy plastyczności ($R_{p0,2}$ oraz $R_{p1,0}$) stopu Alloy 617 w podwyższonej temperaturze

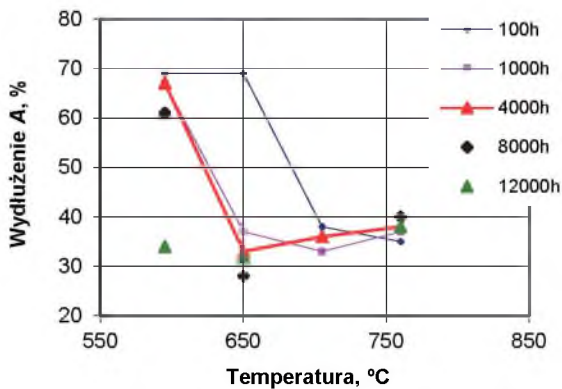


Rys. 11.4. Zmiany czasowej wytrzymałości na pełzanie $R_z/T/t$ stopu Alloy 617 w zależności od temperatury



Rys. 11.5. Wytrzymałość na rozciąganie R_m i granica plastyczności $R_{p0,2}$ po długotrwałym wyżarzaniu w podwyższonej temperaturze stopu NiCr23Co12Mo

Stop NiCr23Co12Mo wykazuje dużą stabilność własności wytrzymałościowych oraz plastycznych podczas długotrwałego wyżarzania w zakresie temperatury eksploatacji 600÷750°C. Wyniki wpływu starzenia w czasie do 12 000 godzin na te własności ($R_{p0,2}$, R_m i A) przedstawiono na rys. 11.5 i 11.6.

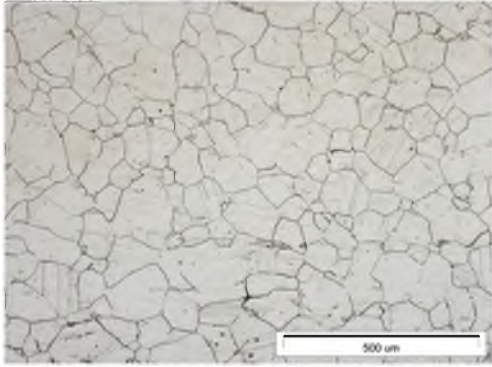


Rys. 11.6. Wpływ czasu wytrzymania w podwyższonej temperaturze na wydłużenie próbek ze stopu NiCr23Co12Mo

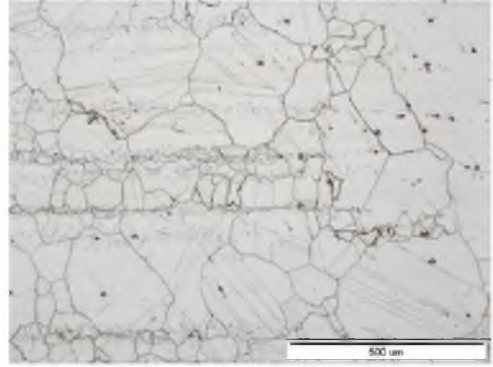
11.5. Struktura materiału rur ze stopu NiCr23Co12Mo oraz skład fazowy

W stanie dostawy po przesycaniu występuje gruboziarnista struktura austenityczna o wielkości ziarna nr 5-3 wg PN-EN ISO 643:2013-06 z niewielką liczbą węglików pierwotnych (rys. 11.7). W stanie po kuciu na gorąco odkuwki charakteryzują się niejednorodną wielkością ziarna z wydzieleniami pierwotnych oraz wtórnych węglików i widocznymi lokalnie efektami rekrytalizacji. Skład fazowy stopu ujmuje tabela 11.10.

a)



b)



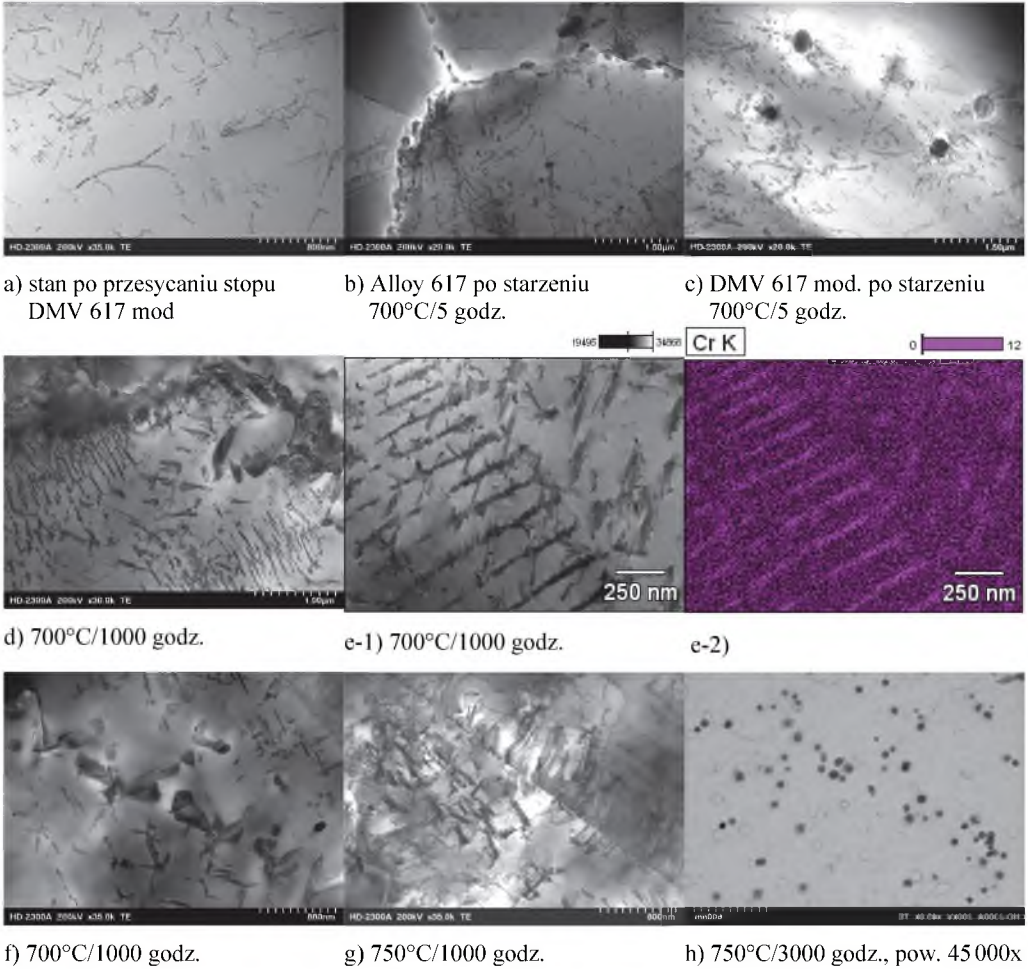
Rys. 11.7. a) Typowa mikrostruktura rury przegrzewawczej ze stopu DMV 617 mod w stanie dostawy, b) niejednorodna mikrostruktura pręta Ø50 mm ze stopu Alloy 617 w stanie dostawy, LM

Tabela 11.10

Skład fazowy stopu NiCr23Co12Mo

Stan materiału	Skład fazowy
a) po przesycaniu, b) po starzeniu w podwyższonej temperaturze (lub po długotrwałej eksploatacji)	a) roztwór stały o sieci A1 z węglkami pierwotnymi b) w roztworze stałym węgliki $M_{23}C_6$ i MC oraz niewielka ilość, zależnie od temperatury i czasu starzenia fazy γ' oraz M_6C , fazy η i μ [1, 2, 10, 11]

Na charakterystykę mikrostruktury i potencjalną przydatność żarowytrzymałych stali i stopów do długotrwałej pracy w podwyższonej temperaturze składa się ocena stabilności mikrostruktury uwzględniająca głównie analizę procesu wydzieleniowego, w tym rodzaj i morfologię faz wtórnych.



Rys. 11.8. Substruktura stopu DMV 617 mod, TEM: a) struktura dyslokacyjna po przesycaniu, b) wydzielenia faz wtórnych w stopie Alloy 617, c) w stopie DMV 617 mod, d) wydzielenia węgla Cr_{23}C_6 wewnątrz ziaren i fazy MX, e-1) szeregowe ułożenie węglków Cr_{23}C_6 , e-2) rozkład powierzchniowy chromu w obszarze e-1, f i g) przykłady morfologii faz wtórnych po starzeniu w 700°C i 750°C, h) faza γ' , replika

Osnowa stopu NiCrCo12Mo w stanie po przesycaniu wykazuje substrukturę o małej gęstości dyslokacji (rys. 11.8a). Proces wydzieleniowy w zakresie temperatury potencjalnego stosowania stopu DMV 617 mod 700÷750°C jest złożony. Wydłużanie czasu starzenia intensyfikuje proces wydzielenia i przemian faz wtórnych [1,6]. Wybrane przykłady morfologii tych faz występujących w stopie Alloy 617 oraz DMV 617 mod po starzeniu w temperaturze 700°C i 750°C obserwowane w mikroskopie transmisyjnym przedstawiono na rys. 11.8.

Morfologia faz wtórnych wydzielających się w procesie starzenia stopu DMV 617 mod jest nieco odmienna od morfologii wydzieleni w Alloy 617 zarówno w temperaturze 700°C, jak i 750°C. W stopie Alloy 617 dominuje wydzielanie węglika $M_{23}C_6$ na granicach ziaren (rys. 11.8b) i dalszy rozrost z wydłużaniem czasu starzenia. natomiast w stopie DMV 617 mod fazy wtórne są bardziej rozdrobnione i równomiernie rozmieszczone w osnowie (rys. 11.8c, f), na co niewątpliwie ma wpływ mikrodołek boru. Charakterystyczną morfologię szeregowych układów węglika $Cr_{23}C_6$ obserwowano po starzeniu 700°C/1000 godz. (rys. 11.8d, e). Podwyższenie temperatury starzenia do 750°C skutkuje zintensyfikowaniem procesów przemian i wydzielania faz wtórnych (rys. 11.8f, g). Analiza procesu wydzieleniowego wskazuje, że stop DMV 617 mod wykazuje względnie dużą stabilność substruktury podczas starzenia w 700°C i 750°C, co zapewnia odpowiednio jego dużą wytrzymałość na pełzanie.

11.6. Własności fizykochemiczne stopu NiCr23Co12Mo

11.6.1. Podstawowe własności fizyczne

Temperatura topnienia stopu mieści się w zakresie 1332÷1377°C, a gęstość w temperaturze pokojowej to 8,36 g/cm³. Średni współczynnik rozszerzalności liniowej w zakresie do 900°C odniesiony do temperatury pokojowej, wartości przewodności cieplnej, modułu sprężystości podłużnej (określonej dynamicznie) przedstawiono w tabelach 11.11÷11.13.

Tabela 11.11

Średni współczynnik rozszerzalności liniowej odniesiony do temperatury 20°C

Temperatura, °C	100	300	500	600	700	800	900
Współczynnik rozszerzalności liniowej α , 10 ⁻⁶ K ⁻¹	12,4	13,3	14,0	14,4	15,1	15,7	16,3

Tabela 11.12

Moduł sprężystości wzdłużnej (dynamiczny)

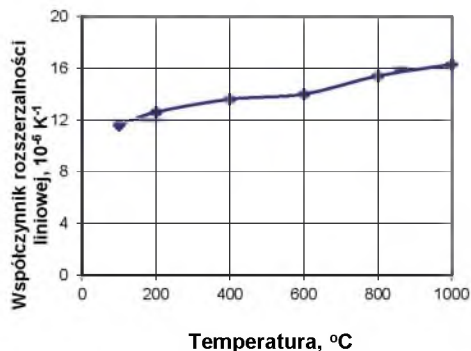
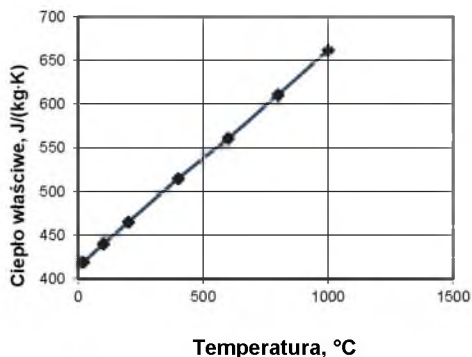
Temperatura, °C	20	100	300	500	600	700	800	900
Moduł sprężystości wzdłużnej E, GPa	215	211	198	185	177	169	160	152

Wartości przewodności cieplnej właściwej stopu

Temperatura, °C	20	100	300	500	600	700	800	900
Przewodność cieplna właściwa λ , W/(m·K)	10	12	15	19	21	23	25	27

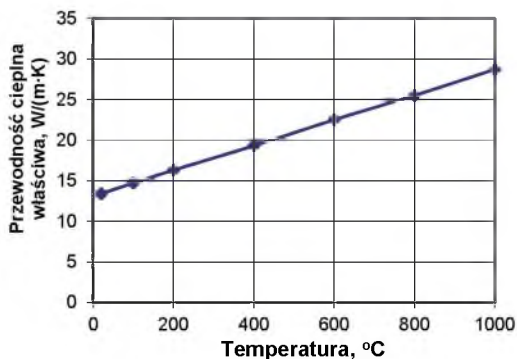
Podane powyżej wartości są danymi informacyjnymi.

Graficzną prezentację wpływu temperatury na wybrane właściwości fizyczne przedstawiają rysunki 11.9÷11.11.



Rys. 11.9. Zmiany ciepła właściwego w funkcji temperatury

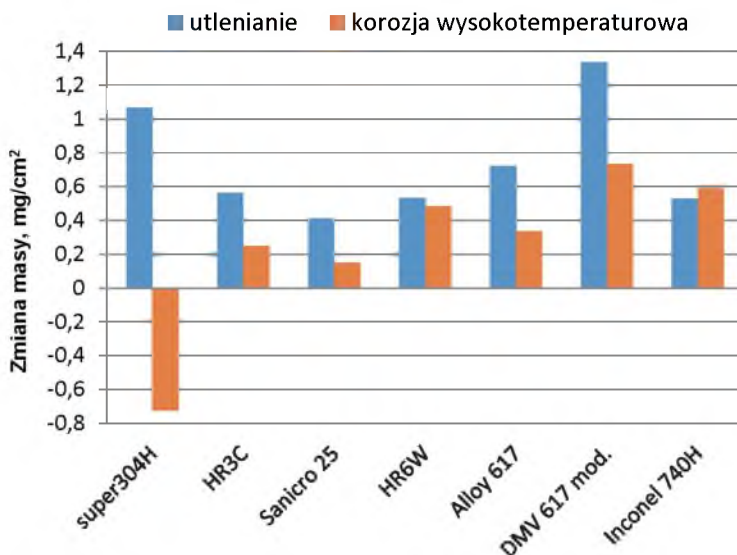
Rys. 11.10. Zmiany współczynnika rozszerzalności liniowej w funkcji temperatury



Rys. 11.11. Zmiany przewodności cieplnej stopu Alloy 617 w funkcji temperatury

11.6.2. Odporność stopu NiCr23Co12Mo na korozję

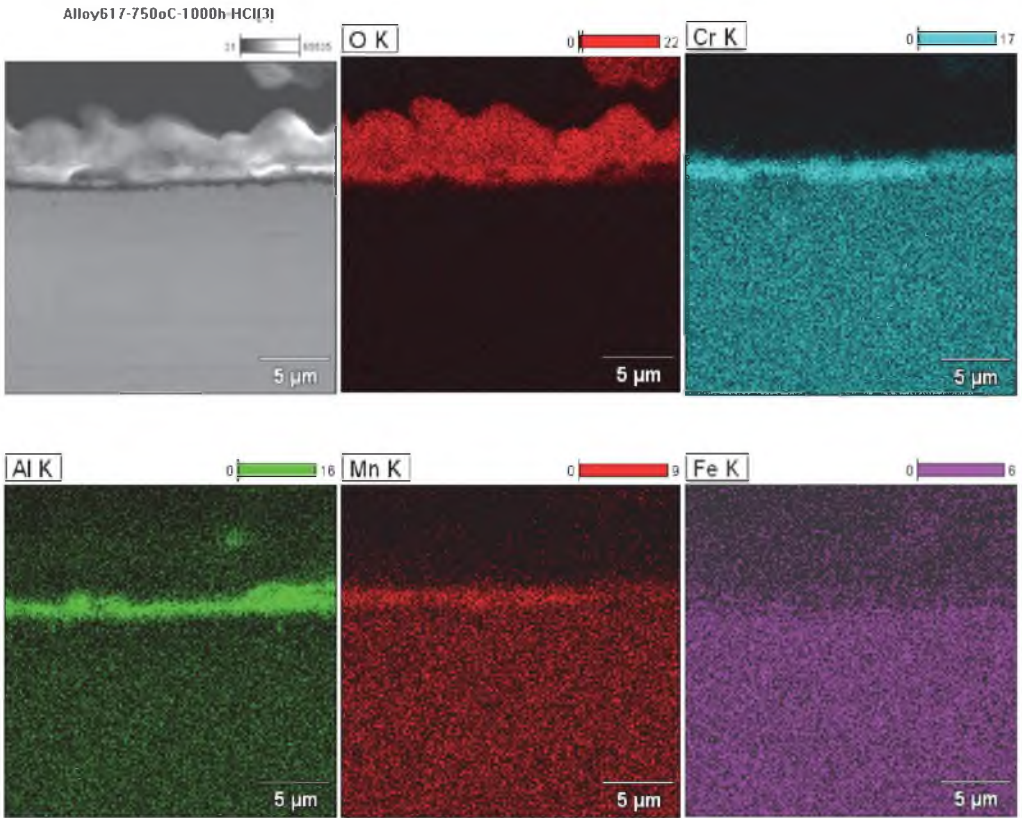
Wysokochromowe stopy niklu wykazują względnie dużą odporność na utlenianie w parze wodnej, korozję wysokotemperaturową, a także na nawęglanie i odporność na łuszczenie (odpryskiwanie, exfoliację) warstwy tlenków. Porównawcze zestawienie odporności korozyjnej wybranych stali austenitycznych X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H), X6CrNiNbN25-20 (HR3C), Sanicro 25 ze stopami niklu Alloy 617, DMV 617 mod oraz Inconel 740 przedstawiono na rys. 11.12.



Rys. 11.12. Porównanie odporności na utlenianie w parze wodnej oraz korozję wysokotemperaturową wybranych stali austenitycznych X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H), X6CrNiNbN25-20 (HR3C), Sanicro 25 ze stopami niklu NiCr23Co12Mo (Alloy 617), DMV 617 mod oraz Inconel 740 w temperaturze 750°C w czasie testu 1000 h

Wyniki badań warstwy tlenków po teście korozyjnym w warunkach korozji wysokotemperaturowej w środowisku o składzie $N_2 + 0.08\% SO_2 + 0.2\% HCl$ w temperaturze 750°C/1000 h i zestawienie rozkładów powierzchniowych tlenu, chromu i glinu prezentują obrazy na rys. 11.13.

Uzyskane charakterystyki korozyjne wskazują, że Alloy 617 wykazuje dużą odporność na utlenianie w parze wodnej i na korozję wysokotemperaturową. Dużą odporność korozyjną zapewnia tworzenie się dobrze przylegającego do podłoża tlenku chromu Cr_2O_3 , a także tlenku glinu. Średnia grubość warstwy tlenków po 1000 godz. ekspozycji wynosiła 5 μm .



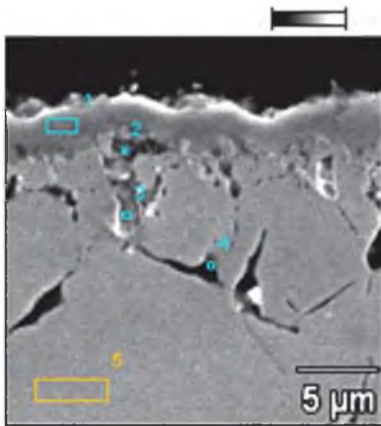
Rys. 11.13. Wizualizacja wyników badań korozji warstwy utlenionej stopu NiCr23Co12Mo w agresywnym środowisku korozyjnym 750°C/1000 h z rozkładami powierzchniowymi tlenu, chromu, glinu manganu i żelaza

Szczegółowe wyniki badań stężenia pierwiastków wchodzących w skład tlenków powstałych w teście utleniania 750°C/1000 godz. w parze wodnej przedstawiono na rys. 11.14, z zaznaczeniem obszarów wykonanych analiz (rys. 11.14a).

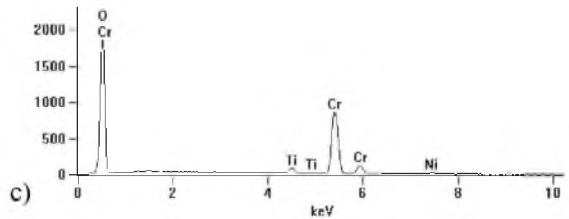
Ponadto duże zawartości niklu, chromu i aluminium w stopie NiCr23Co12Mo gwarantują dużą odporność na utlenianie i nawęglanie w wysokiej temperaturze – powyżej 650°C [5]. Na powierzchni stopu tworzy się cienka przypowierzchniowa warstewka tlenkowa o grubości od 0,001 do 0,002 mm, dobrze przylegająca do metalu, co zabezpiecza go przed dalszym utlenianiem. Wysoka zawartość molibdenu zapewnia stopowi odporność na korozję szczelinową i wżerową w środowisku wilgotnym, a także na działanie roztworu kwasu fosforowego. Poza tym stop NiCr23Co12Mo wykazuje umiarkowanie niską odporność na działanie roztworu

kwasu solnego, a przy stężeniu 10% i temperaturze badania 175°C szybkość korozji wynosiła 3.8 mm/rok.

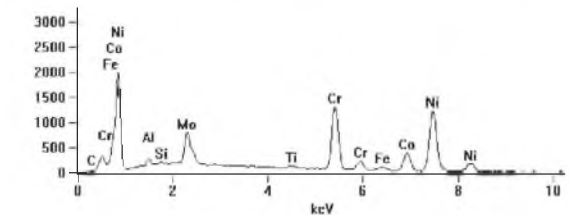
a) Alloy 617 -750-1000 h-para[2] b)



Full scale counts: 1853 Alloy 617 -750-1000 h-para[2]_pt1



Full scale counts: 1991 Alloy 617 -750-1000 h-para[2]_pt5



d)

	Al-K	Si-K	Ti-K	Cr-K	Fe-K	Co-K	Ni-K	Mo-L
pt1			3,68	92,65			3,67	
pt2	8,26	0,18	1,39	2,12	2,38	7,89	41,72	6,07
pt4	16,96	0,18		6,29	1,68	11,30	47,83	5,74

Rys. 11.14. Wyniki mikroanalizy składu chemicznego tlenków na powierzchni stopu Alloy 617 po teście korozyjnym w parze wodnej – 750°C/1000 h: a) powierzchnia próbki z zaznaczonymi obszarami mikroanalizy, b) i c) widma EDS promieniowania rentgenowskiego zaznaczonych obszarów na rys. a), d) skład chemiczny (% mas.) w zaznaczonych obszarach na rys. a) wskazujący na tlenki chromu i glinu

11.7. Kwalifikowanie technologii spawania złączy ze stopu NiCr23Co12Mo

Kwalifikowanie technologii spawania i przeróbki plastycznej elementów kotła jest jednym z wymogów dyrektywy ciśnieniowej, uzupełnianym przez analizę systemu zapewnienia jakości z gwarancją, że pomiary oraz badania i wyniki walidacji procesów zapewnią odpowiednio wcześniej wysokie wykonawcze wymagania jakościowe.

Każdy wytwórca (dalszy wytwórca) jest zobowiązany udokumentować kwalifikowanie technologii wg przepisów AD 2000-Merkblatt HP 2/1, przy zastosowaniu wybranych materiałów dodatkowych do spawania stopu NiCr23Co12Mo. Powyższą zasadę stosowano w RAFAKO SA dla elementów przegrzewaczy pary wykonanych ze stopu Alloy 617 i DMV 617 mod podlegających spawaniu i gięciu. Analiza wymagań jakościowych została przeprowadzona na etapie specyfikacji warunków wykonania z uwzględnieniem warunków projektowych i eksploatacji kotła.

11.7.1. Dobór materiałów dodatkowych do spawania

Przy uwzględnieniu ogólnie uznanych wytycznych technicznych dla procesu spawania, stop NiCr23Co12Mo jest spawalny wg kryteriów spawania zawartych w PN-EN ISO 4063: 2002. W procesie kwalifikowania technologii spawania zostały zastosowane dostępne materiały spoiwa opracowane przez firmę Böhler-Thyssen Welding o składzie chemicznym zbliżonym do materiału spawanego. Ponieważ stop NiCr23Co12Mo zawiera udział chromu, niklu, wolframu i kobaltu, stopiwo złączy miało skład chemiczny zbliżony do składu chemicznego materiału podstawowego. Do wykonywania złączy jednorodnych oraz różnoimiennych z udziałem nadstopów niklu najczęściej stosowane są takie materiały pomocnicze, jak: Thermanit 617 (Ni-21Cr-9Mo-11Co-Al,Ti), materiały z grupy 70/20 np. NIBAS 70/20-IG (Thermanit Nicro 82), a także druty z nadstopów Nimonic 263 oraz Inconel 740H [6].

Kolejnym wymogiem w przebiegu doboru składu chemicznego materiałów dodatkowych było zapewnienie minimalnej energii łamania dla materiału spoiny, $KV_{min} = 27$ J w temperaturze 20°C, przy równoczesnym zapewnieniu wymaganej wytrzymałości na rozciąganie złączy spawanych.

W celu wykonania warstwy graniowej oraz wypełnienia złączy kwalifikacyjnych z rur ze stopu NiCr23Co12Mo, w tym DMV 67 mod. zastosowano metodę:

- 141 (GTAW) – z wytypowanym drutem Ø2,4 mm, gat. Thermanit 617 (Ni-21Cr-9Mo-11Co-Al,Ti),
- 141 aut – z zastosowaniem drutu Ø0,8 mm, gat. Thermanit 617.

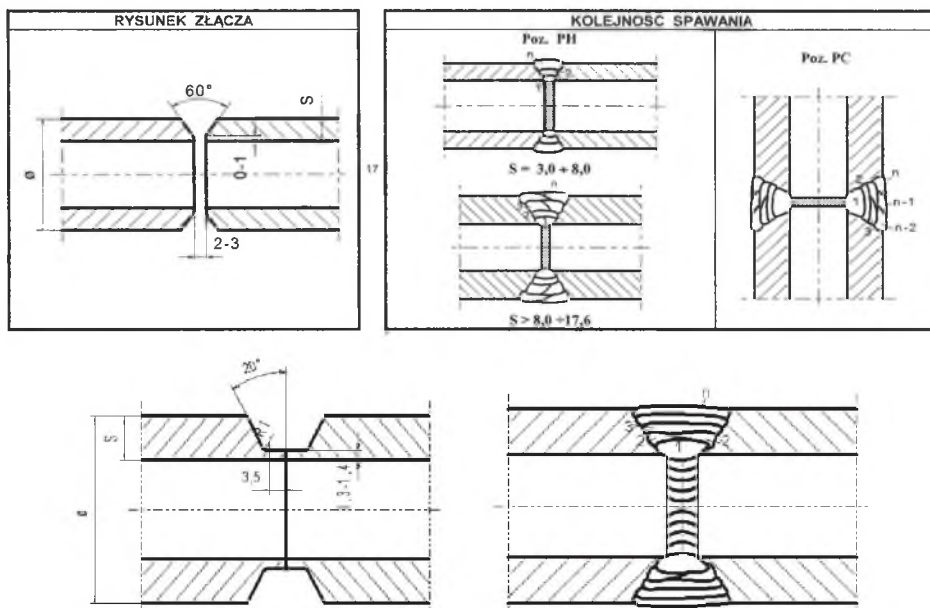
Ponadto do wykonania złączy metodą 141 i 141 aut zastosowano drut Ø1,14 mm z nadstopu niklu Inconel 740H (Ni-25Cr-18Co-Nb,Al,Ti).

11.7.2. Przebieg kwalifikowania technologii spawania złączy ze stopu NiCr23Co12Mo

Kwalifikowanie technologii spawania stopów niklu wg wymagań normy PN-EN ISO 15614-1:2008 zawiera m.in. wymóg przeprowadzenia oceny:

- przygotowania do spawania z określeniem ogólnych warunków spawania.
- doboru materiałów dodatkowych do spawania dla określonej metody spawania.
- doboru parametrów procesu spawania z oceną przebiegu procesu spawania.
- zalecanych zabiegów cieplnych, jak temperatura międzyściegowa, wymagane (lub nie) parametry obróbki cieplnej po spawaniu.
- wyników badań nieniszczących.
- wyników badań niszczących przez wytwórcę oraz Jednostkę Notyfikowaną, w tym własności mechanicznych i technologicznych, udarności materiału podstawowego, strefy wpływu ciepła oraz stopiwa,
- skłonności stopów do powstawania pęknięć gorących.
- poprawności kwalifikacji technologii spawania z np. uzyskaniem uprawnień spawaczy/operatorów spawania.

Sposób przygotowania do spawania elementów ze stopu NiCr23Co12Mo oraz kolejność spawania złączy kwalifikacyjnych rur o grubości ścianki $g < 10$ mm dla metod 141 i 141 aut pokazano na rys. 11.15, natomiast podstawowe warunki spawania zestawiono w tabeli 11.14.



Rys. 11.15. Przykład przygotowania do spawania oraz kolejność spawania złączy kwalifikacyjnych ze stopu NiCr23Co12Mo o grubości $g < 10$ mm

Spawanie stopu NiCr23Co12Mo nie nastęrcza dużych trudności, z możliwością spawania elektrodą nietopliwą metodą 141 (GTAW), elektrodami otulonymi, metodą 111 (SMAW) lub np. łukiem krytym pod topnikiem, metodą 121 (SAW).

Spawanie metodą 141 aut prowadzono na automacie spawalniczym Polysoude PS 406 + MU IV 80 orbitalnie w pozycji PK.

Poza ogólnymi zasadami spawania stopów austenitycznych, jak wymóg:

- zmniejszenia szerokości ściegu oraz SWC przez wprowadzenie mniejszej ilości ciepła, energii liniowej łuku,
- eliminowania występowania karbów i ostrych zmian przekroju w obszarze spoiny,
- zapewnienia temperatury międzyściegowej,
- małego wprowadzenia oraz szybkiego odprowadzenia ciepła w procesie spawania.

należy też zwrócić uwagę na skłonność stopu do powstawania pęknięć gorących typu krystalizacyjnego i likwacyjnego [6].

Parametry spawania stopu NiCr23Co12Mo

Parametry spawania złączy ze stopu NiCr23Co12Mo – metody 141 (GTAW) i 141 aut	
Gaz ochronny	Argon I 1
Elektroda wolframowa	W La 15 – Ø2,0 mm
Spoiwo	drut – Thermanit 617, Ø2,4 mm oraz Inconel 740H, Ø2 mm i Ø1,14 mm dla metody 141 aut
Średnie natężenie prądu	dla warstwy graniowej max. 120 A, dla warstw wypełniających 130 A
Napięcie	11÷12,5 V
Liczba przejść, ściegów	3÷4 (do 8 w metodzie 141 aut)
Temperatura międzyściegowa	150°C (200°C dla 141 aut)
Podgrzewanie do spawania	bez podgrzewania do spawania
Obróbka cieplna po spawaniu	bez obróbki cieplnej

Przyczyną powstawania pęknięć gorących są obecne na granicach ziaren ciekłe fazy o niższej temperaturze topliwości i eutektyki węglkowe w przestrzeniach międzydendrytycznych, wzdłuż których następuje dekohezja metalu w wyniku naprężeń skurczowych podczas krystalizacji i stygnięcia spoiny. Pęknięcia krystalizacyjne mogą powstać w osi spoiny, ale także mogą być usytuowane w kierunku poprzecznym lub występować jako mikropęknięcia.

Pęknięcia likwacyjne są zlokalizowane w przyspoinowym obszarze SWC.

Czynnikami sprzyjającymi mechanizmowi tworzenia pęknięć w złączy spawanym jest także:

- mikrostruktura poszczególnych obszarów złącza, zwłaszcza SWC, zależna od składu chemicznego łączonych stali,
- przebieg cykli cieplnych spawania,
- poziom naprężeń w złączy spawanym zależny od stopnia utwardzenia, sztywności złącza, braku możliwości swobodnego odkształcania oraz własności fizycznych stali, w tym wartości współczynnika rozszerzalności i przewodności cieplnej.

Ze względu na większą rozszerzalność cieplną stopu wymagane jest stosowanie specjalnych środków ostrożności w celu uniknięcia nadmiernych odkształceń spawanych elementów

i zbyt dużych naprężeń pozostających po spawaniu. Odstępy między spoinami szepnymi powinny być dwukrotnie mniejsze niż podczas spawania stali ferrytycznych.

Należy również stosować znane sposoby zapobiegania nadmiernym odkształceniom przez spawanie wąskim ścięciem, z małą energią liniową łuku, spawanie krótkimi odcinkami z przestrzeganiem temperatury międzycięgowej. Gęstopłynne jezioro spawalnicze stali, stopów austenitycznych utrudnia rozplywanie się ciekłego metalu, co sprzyja powstawaniu przyklejeń.

Występowanie pęknięć relaksacyjnych w zakresie temperatury od 550°C do 780°C zostanie zminimalizowane przez wyżarzanie stabilizujące po spawaniu w temperaturze 980°C przez 3 godz.

Stopy niklu utwardzane wydzieleniowo należą do materiałów trudniej spawalnych ze względu na możliwość powstawania pęknięć w złączach spawanych na skutek naprężeń spawalniczych. Spawalność stopów z dodatkiem takich pierwiastków jak Cr, Fe, Mo, Co jest zbliżona w wymaganiach do spawania stali austenitycznych. Natomiast dodatek: Mn, Si, Nb, Al, Ti powoduje zwiększenie odporności na powstawanie pęknięć w spoinie.

Ponadto w stopach niklu ważne jest ograniczenie zawartości szkodliwych pierwiastków, takich jak: siarka (0.01-0.03%), fosfor (0.015-0.25%) oraz węgiel (poniżej 0.1%), w zależności od rodzaju i przeznaczenia stopu. W celu uniknięcia pęknięć gorących i naderwań przy spawaniu należy dokładnie przestrzegać wytycznych dostawców materiałów dodatkowych do spawania.

11.8. Wyniki badań własnych złączy ze stopu DMV 617 mod podlegających kwalifikowaniu technologii spawania

Kwalifikowanie technologii spawania obejmowało doczołowe złącza jednorodne z rur o wymiarach $\varnothing 31,5 \times 5$ mm oraz różnoimienne DMV 617 mod + Sanicro 25 i DMV 617 mod +HR6W z zastosowaniem spoiwa Thermanit 617 oraz Inconel 740H spawanych metodami 141 (GTAW) oraz 141 aut. Charakterystyki strukturalne oraz własności złączy różnoimiennych opisano w Kartach Materiałowych nr 9 i 10.

Kształt i wymiary jednorodnych złączy próbnych ze stopu DMV 617 mod. odpowiadały wymaganiom normy PN-EN ISO 15614-1:2008. Kontrola poprawności wykonania złączy kwalifikacyjnych była prowadzona w całym procesie ich wykonania przez sprawdzenie para-

metrów procesu spawania, ocenę przebiegu procesu spawania, przebieg badań nieniszczących oraz badań niszczących złączy kwalifikacyjnych.

Zakres wymaganych badań nieniszczących obejmował:

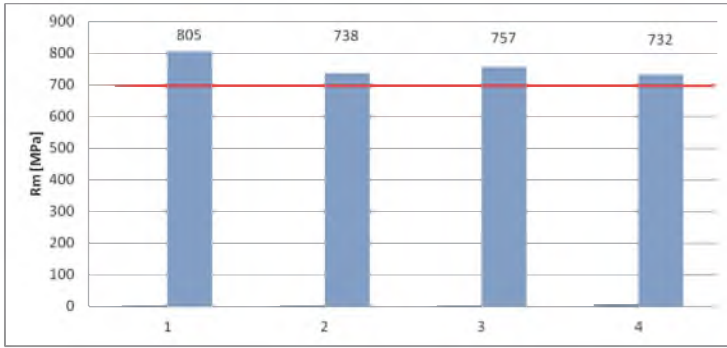
- badania wizualne, oględziny zewnętrzne – 100% powierzchni złączy,
- badania radiograficzne – 100% objętości złączy,
- kontrolę obecności pęknięć powierzchniowych przez badania penetracyjne – 100% powierzchni złączy.

Badania wizualne oraz pomiary geometryczne złączy spawanych przeprowadzono wg wymagań PN-EN 970, PN-EN ISO 17637:2011 i PN-EN ISO 5817:2014-05 – zakres badania 100% powierzchni złączy z oceną jakości wykonania złączy. Wyniki badania wizualnego zakwalifikowano jako pozytywne.

Badaniom radiograficznym były poddane złącza doczołowe rur z zastosowaniem źródła promieniowania $Jr192$. Badania wykonano dla 100% długości złącza. Złącza kwalifikacyjne rur ze stopu $NiCr23Co12Mo$ podlegały także badaniom penetracyjnym. Badania wykonane zostały przy zastosowaniu materiałów MR CHEME ze środkiem wnikającym typu: MR 68, Ch. Nr. 68C107, środkiem zmywającym typ: MR 79, Ch. Nr. 79107 i wywoływaczem typ: MR 70, Ch. Nr. 70107. Uzyskane wyniki badań nieniszczących spełniają wymagania jakości dla poziomu "B" wg PN-EN ISO 5817:2014-05.

11.8.1. Wyniki badań własności mechanicznych oraz zginania złączy spawanych

Ocena własności mechanicznych złączy obejmowała statyczną próbę rozciągania w temperaturze pokojowej i podwyższonej, pomiary twardości elementów złącza oraz pomiar pracy łamania KV na niestandardowych próbkach $10 \times 2,5$ mm. Zestawienie wyników badań wytrzymałościowych, wyniki statycznej próby rozciągania złączy, badań technologicznych oraz mikrostruktury jednorodnych złączy spawanych rur ze stopu DMV 617 mod zawiera rys. 11.16.



Rys. 11.16. Zestawienie wyników wytrzymałości na rozciąganie próbek złączy kwalifikacyjnych spawanych Thermanitem 617 (1 i 2) oraz Inconelem 740H (3 i 4)

Określone wartości wytrzymałości na rozciąganie złączy jednorodnych w temperaturze pokojowej mieszczą się w zakresie wymagań $R_m = (700 \div 950)$ MPa. Orientacyjne wartości granicy plastyczności $R_{p0,2}$ mieściły się w granicach $450 \div 480$ MPa, przy wydłużeniu A w granicach $29 \div 32\%$.

Wszystkie próbki zrywały się w temperaturze pokojowej w spoinie. Próbki rozciągane w podwyższonej temperaturze zrywały się w materiale rodzimym (rys. 11.17).



a) w temperaturze pokojowej

b) w temperaturze 750°C

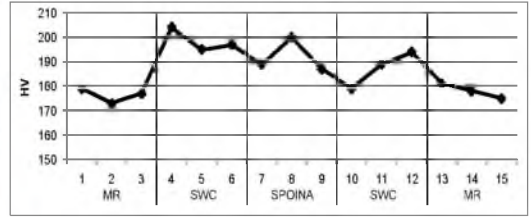
Rys. 11.17. Przykłady próbek ze stopu DMV 617 mod po statycznej próbie rozciągania z zastosowanym spoiwem Thermanit 617

Pomiary twardości w złączach kwalifikacyjnych spawanych Thermanitem 617, a także Inconelem 740H spawanych metodami 141 oraz 141 aut wykazały powtarzalne i podobne rozkłady twardości, które w spoinie i SWC mieściły się w zakresie $180 \div 220$ HV10 (rys. 11.18).

a)



b)



Rys. 11.18. a) Makrostruktura złącza spawanego spoiwem Thermanit 617 metodą 141, b) rozkład twardości HV10 w złączu

Próby technologiczne zginania złączy ze stopu DMV 617 mod na próbkach o wymiarach 8x5 mm do kąta 90° oraz 180° z gięciem próbek zarówno od strony lica, jak i grani spoiny dały każdorazowo wynik pozytywny. Przykładowy widok próbek po zginaniu przedstawiono na rys. 11.19.

a)

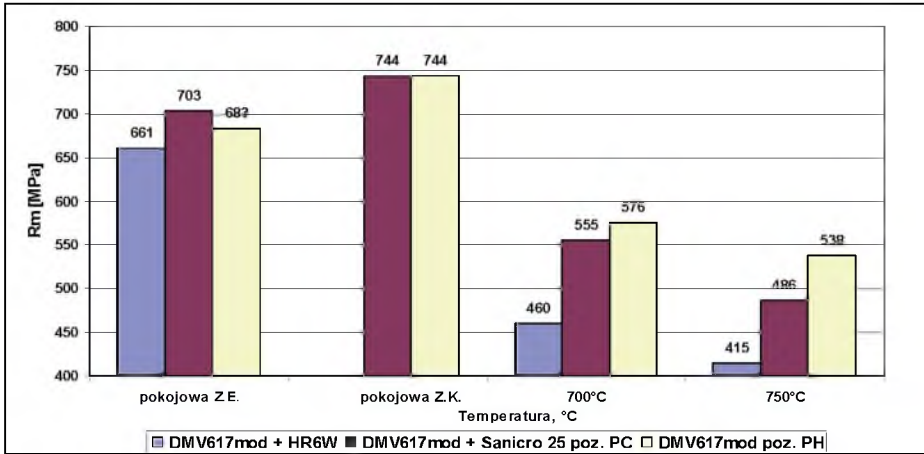


b)



Rys. 11.19. Wyniki prób zginania złącza z rozciąganiem próbki od strony lica spoiny do kąta 90 i 180°

Eksperymenty technologiczne ze spawaniem i kwalifikacją technologii spawania obejmowały również złącza różnoimienne w zestawie DMV 617 mod + Sanicro 25 oraz DMV 617 mod +HR6W. Charakterystyki makro i mikrostruktury tych złączy oraz wyniki badań mechanicznych zostały opisane w poprzednich Kartach Materiałowych nr 9 i 10. Na rys. 11.20 przedstawiono przykładowe wyniki porównawcze wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze pokojowej i podwyższonej złączy jednorodnych z DMV 617 mod oraz różnoimiennych.



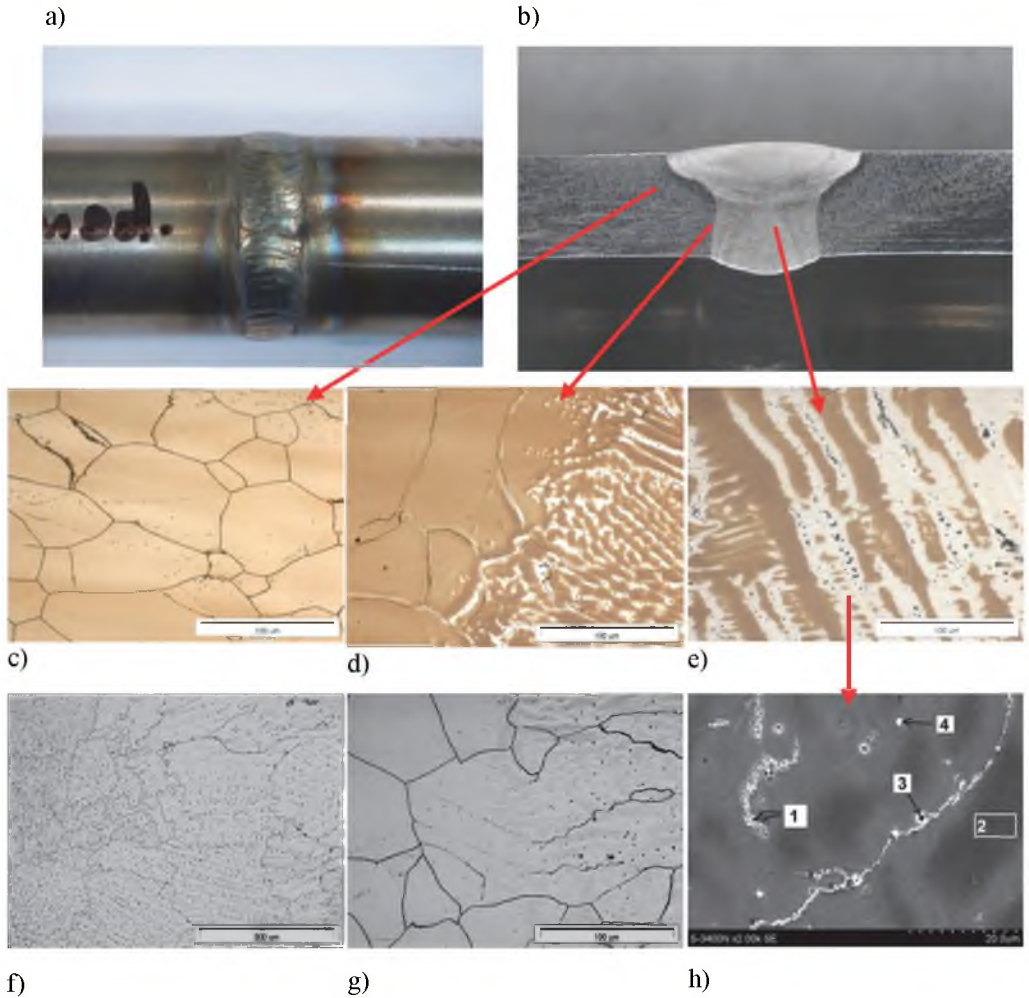
Rys. 11.20. Średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie złączy z udziałem stopu DMV 617 mod spawanych metodą 141 spoiwem Thermanit 617; Z.E. – złącza eksperymentalne, Z.K. – złącza kwalifikacyjne

11.8.2. Ocena struktury jednorodnych złączy kwalifikacyjnych

W trakcie kwalifikowania technologii spawania stopu DMV 617 mod oceniono makro- i mikrostrukturę złączy doczołowych z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej i skaningowej [7]. Uwagę koncentrowano na morfologii struktury SWC oraz spoiny. Typowe mikrostruktury złącza przedstawiono na rys. 11.21.

Materiał rodzimy po przesycaniu wykazuje strukturę jednofazową o średniej wielkości ziarna w klasie 5 wg ASTM z niewielkim efektem rozrostu w SWC i fazami wtórnymi (rys. 11.21b-d). W linii wtopienia widoczne są efekty właściwego wymieszania materiału spoiny MR (rys. 11.21d, g) z epitaksjalnym wzrostem kryształów spoiny podczas krystalizacji (rys. 11.21g).

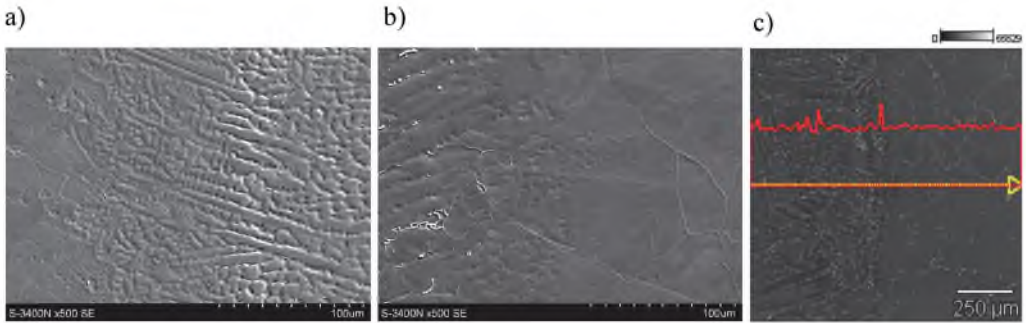
W spoinie wykonanej spoiwem Thermanit 617 obserwowano jednorodną drobnodendrytyczną strukturę komórkową oraz dendrytyczną kolumnową lokalnie z efektami mikrosegregacji składu chemicznego przy granicach dendrytów (jasne obszary) i pasmowych wydzieleni i eutektyk na granicach dendrytów, pozornie sugerujących mikropęknięcia (rys. 11.21e, h). Jasne obszary są efektem trawienia i dużej czułości badań na mikroskopie skaningowym na mikroźródnicowanie składu chemicznego kryształitów powstających podczas krystalizacji spoiny.



Rys. 11.21. Makrostruktura (a i b) i mikrostruktura złącza ze stopu DMV 617 mod. spawanego metodą 141 spoiwem Thermanit 617, LM, c) mikrostruktura MR w strefie rozrostu ziarna, d) i g) mikrostruktura w obszarze linii wtopienia z efektem epitaksjalnego wzrostu kryształów spoiwa (g), e) i h) mikrostruktura spoiwa z niejednorodnościami i eutektyką węglkową, SEM, f) jednorodna mikrostruktura komórkowa spoiwa

W złączy wykonanym spoiwem Inconel 740H stwierdzono występowanie struktury bardziej jednorodnej. Rysunek 11.22 przedstawia mikrostrukturę w obszarze linii wtopienia pomiędzy stopem DMV 617 mod a spoiną. Ze względu na tę samą sieć krystalograficzną (A1) uprzywilejowanym sposobem krystalizacji ciekłego metalu w jeziorze spawalniczym będzie występowanie epitaksjalnego wzrostu kryształów, co stwierdzono również w złączych spawanych metodą 141 spoiwem Thermanit 617 (rys. 11.21g). Rosnące kryształy spoiwa

przejmują orientację krystalograficzną ziaren, na których rozpoczęły proces krystalizacji (rys. 11.22b).



Rys. 11.22. Mikrostruktura w obszarze SWC złącza spawanego Inconelem 740H, SEM; a) i b) struktura dendrytyczna spoiny ze śladowym udziałem węglików pierwotnych, c) liniowy rozkład chromu w strefie linii wtopienia, spoina Inconel 740H – MR (DMV 617 mod)

Przeprowadzona liniowa mikroanaliza rozkładu podstawowych pierwiastków w obszarze linii wtopienia miała na celu ujawnienie ewentualnych segregacji pierwiastków węglotwórczych, które potencjalnie wpływają na utwardzenie materiału w SWC [8]. Przykład niewielkiego podwyższenia stężenia chromu w wąskim pasie linii wtopienia przedstawia rys. 11.22c. Efekty znacznego utwardzenia SWC nie wystąpiły w badanych złączach kwalifikacyjnych.

11.9. Kwalifikowanie technologii przeróbki plastycznej rur ze stopu DMV 617 mod

11.9.1. Przeróbka plastyczna (gięcie) na zimno

Dla rur giętych na zimno wykonywanych wg wymagań Dyrektywy 97/23/WE obowiązują wymagania normy PN-EN 12952-5:2011, pkt 7.3, oraz przepisów AD 2000-Merkblatt, seria HP i TRD serii 200.

Norma wymaga kwalifikowania technologii gięcia w taki sposób, by wszystkie dopuszczalne kombinacje materiałów i cech geometrycznych, metody gięcia i przynależna im obróbka cieplna spełniały wymagania ww. normy i przepisów. Rury przegrzewaczowe ze stali austenicznych oraz nadstopów niklu poddaje się przeróbce plastycznej na zimno (gięcia czy butelkowania), po której zależnie od uwarunkowań cech geometrycznych należy prze-

przewodzący lub można odstąpić od obróbki cieplnej – przesycania. Do tej pory wykorzystuje się informacje zawarte w Kartach Materiałowych VdTÜV, które dopuszczają gięcie na zimno bez obróbki cieplnej, w przypadku gdy wielkość odkształcenia będzie wynosić:

- $F \leq 20\%$, względnie gdy stosunek promienia gięcia R do średnicy rury D wynosi $R/D > 2,5$ (dotyczy to np. stali austenitycznych; Sanicro 25, HR3C, Super 304H, HR6W).

Wymagania VdTÜV dla ww. gatunków dopuszczają odstępstwa od tych kryteriów, jeśli wytwórca potrafi udowodnić i zapewnić, że odstępstwo od obróbki cieplnej danego przypadku gięcia rury po zastosowaniu nie zagrazi bezpieczeństwu pracy kotła.

Dla nadstopu niklu DMV 617 mod jako elementy programu kwalifikowania technologii gięcia przyjęto zakres badań obejmujący najczęściej stosowane promienie gięcia, tj.:

- $R = 50$ mm dla kąta gięcia 90° , z wyliczonym $R/D = 1,32$,
- $R = 100$ mm dla kąta gięcia 180° , z wyliczonym $R/D = 2,63$.

Przy uwzględnieniu zakupionych rur z nadstopu DMV 617 mod $\varnothing 31,5 \times 5,0$ mm zakres badań kwalifikacyjnych obejmował promienie gięcia $R = 48, 50, 58, 65, 80, 100$ i 160 mm przy szerokim zakresie stosunku $R/D = 1,5$ do $5,1$. Rury gięto do kątów 90° i 180° . W realizowanym programie badawczym wykonaną serię luków poddano przesycaniu z temperatury 1200°C i poddano porównawczym, z lukami nieobrabanymi cieplnie, badaniom twardości, mikrostruktury i odporności korozyjnej.

Proces gięcia wykonano na zimno na giętarcie hydraulicznej firmy HERBERT INDUSTRI, typ 90 CNC, z trzpieniem prowadzącym. Przykładowe wykonane luki o kącie zgięcia 180° oraz odcinki „butelkowane” w stanie po gięciu i po przesycaniu przedstawiono na rys. 11.23.



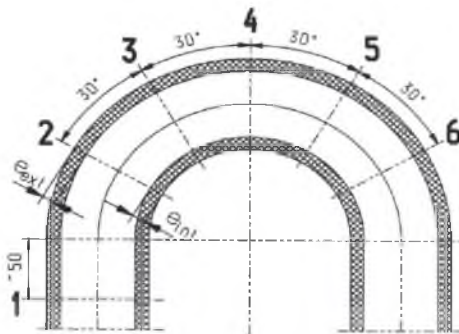
Rys. 11.23. Przykłady wykonanych luków oraz rur „butelkowanych”

W obecnych przepisach Europejskiej dyrektywy ciśnieniowej i zharmonizowanej z nią normy PN-EN 12952-5 zagadnienie konieczności wykonania obróbki cieplnej po butelkowaniu na zimno rur o strukturze austenitycznej jest pomijane. Wytyczne UDT pozwalają na odstępstwo od przesycania dla materiałów austenitycznych – jeżeli stopień odkształcenia plastycznego wynosi $F \leq 15\%$ – które w stanie wyjściowym są w stanie przesyconym, a ich wydłużenie $A_5 \geq 30\%$. Natomiast Karty Materiałowe VdTÜV pozwalają na odstępstwo od przesycania dla materiałów o strukturze austenitycznej, jeżeli stopień odkształcenia wynosi $F \leq 20\%$ (a nawet $\leq 10\%$, jak np. dla NiCr23Co12Mo).

W trakcie prób gięcia wymagane jest wykonanie m.in.:

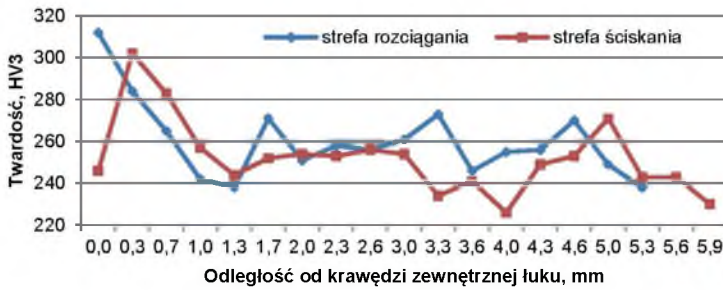
- oceny wizualnej elementów podlegających gięciu.
- pomiarów geometrycznych grubości ścianki rury w obszarze największego „pocienienia” oraz obszarze „spęczenia” elementu po gięciu.
- badań penetracyjnych elementów po gięciu.
- pomiarów twardości na przekroju łuków.
- badań metalograficznych na przekroju rury po gięciu.

Miejsca pomiaru cech geometrycznych wykonanych łuków przedstawiono na rys. 11.24.



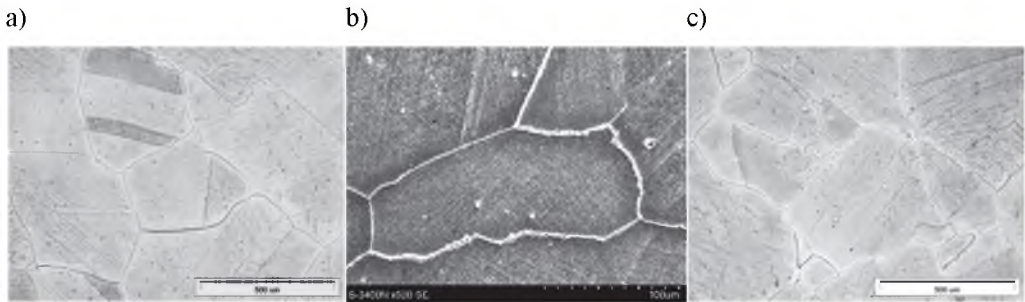
Rys. 11.24. Schemat łuku z miejscami pomiarów geometrycznych

Wszystkie łuki spełniały wymagania jakościowe normy PN-EN 12952-5. Wykonane łuki wykazują zależnie od promienia gięcia odkształcenie zewnętrznych włókien w granicach 15÷45%. W strefie rozciąganej łuków umocnieniu ulega tylko wąska strefa zewnętrzna. Pomiary twardości łuków wykonane w strefie rozciąganej i ściskanej wykazały wartości w granicach 290÷315 HV_{0,3}, w strefie obojętnej 240÷260 HV_{0,3}, a poza łukiem 195÷185 HV₁₀ (rys. 11.25).



Rys. 11.25. Rozkład twardości w łuku giętym w strefie rozciągania

Wyznaczona owalizacja przekroju wykonanych łuków wynosiła max. 2,58% przy wartościach dopuszczalnych 3,94÷9,69%. Jakość wykonanych łuków oceniona ponadto w badaniach wizualnych i nieniszczących jest zgodna z wymaganiami normy PN-EN 12952-5, pkt 7.3. Wybrane przykłady mikrostruktury z wyraźnie zaznaczoną dużą gęstością pasm poślizgu i bliźniaków w próbkach o symulowanym odkształceniu plastycznym przedstawiono na rys. 11.26.



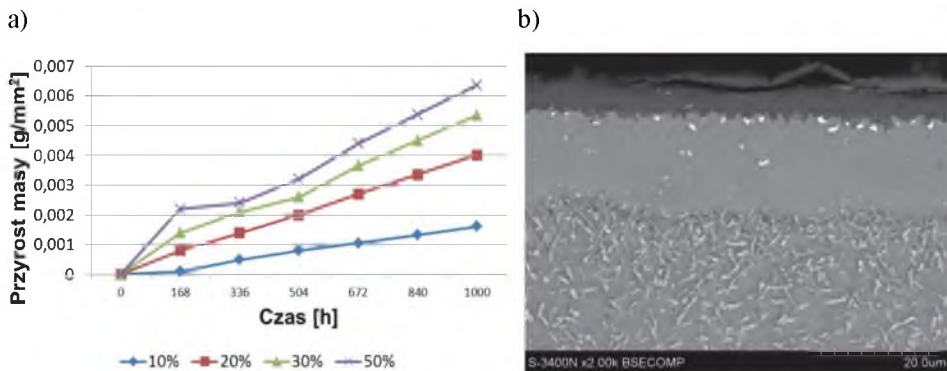
Rys. 11.26. Mikrostruktura austenitu w strefie rozciągania z nielicznymi węglnikami pierwotnymi oraz z pasmami odkształcenia i bliźniakami: a) odkształcenie ok. 20%, LM, b) odkształcenie ok. 30%, SEM, c) odkształcenie ok. 45%, LM

Morfologia mikrostruktury wskazuje, że odkształcenie plastyczne zachodzi mechanizmem bliźniakowania. Dla tych wartości odkształcenia (0,2-0,5) nie obserwuje się istotnych zmian kształtu (odkształcenia) ziaren.

Badania odporności na utlenianie przeprowadzono w parze wodnej o temperaturze 750°C w czasie do 1000 godz. przy wilgotności 50%. Przyrost masy próbek w czasie utleniania można uznać za liniowy, a różnice odporności na utlenianie mierzone przyrostem masy w gramach na milimetr kwadratowy są niewielkie, tzn. występują na trzecim miejscu po

przecinku (rys. 11.27a). Przykład typowej morfologii mikrostruktury warstwy wierzchniej po teście korozyjnym 750°C/1000 godz. próbki o symulowanym odkształceniu plastycznym $\varepsilon = 0.3$ przedstawiono na rys. 11.27b.

Badania strukturalne ujawniły wystąpienie w warstwie przypowierzchniowej próbki wyraźnego zubożenia materiału w chrom na głębokość rzędu 10-15 μm , co świadczy o odrdzeniowej dyfuzji chromu (rys. 11.27b) do powierzchni próbki. Porównując struktury próbek po korozji o różnym odkształceniu, można zauważyć, że względna szybkość korozji i efekt zubożenia w chrom warstwy przypowierzchniowej zależą od wielkości odkształcenia próbki. Grubość warstwy tlenku chromu Cr_2O_3 wynosi 4-7 μm po teście 1000 godz. Odkształcenie plastyczne warstwy wierzchniej z jednej strony ułatwia procesy dyfuzji i zwiększenie grubości tlenku chromu, a z drugiej czynniki tlenki dobrze związane z podłożem.



Rys. 11.27. a) Wpływ odkształcenia plastycznego na próbkach z symulowaną wartością odkształcenia plastycznego na odporność korozyjną stopu DMV617 mod w parze wodnej o temperaturze 750°C, b) mikrostruktura warstwy wierzchniej po utlenianiu próbki o odkształceniu 30%, SEM

11.9.2. Modelowanie numeryczne procesu gięcia rur przegrzewaczy pary ze stopu niklu DMV 617 mod

Symulacja numeryczna i modelowanie gięcia oparte na metodzie elementów skończonych z wykorzystaniem programu FORGE służą poznaniu zachowania się materiału w trakcie odkształcenia na zimno oraz weryfikacji i doboru parametrów gięcia w warunkach przemysłowych [4, 5]. Materiał do badań stanowiły rury przegrzewaczowe o średnicy $\text{Ø}31.5 \times 5.0$ mm [8].

Opracowanie charakterystyk materiałowych do symulacji numerycznej

Podstawą do opracowania modelu reologicznego danego materiału są badania plastometryczne, które zostały wykonane w IMŻ Gliwice z wykorzystaniem symulatora Gleeble 3800 na próbkach cylindrycznych o wymiarach $\varnothing 4 \times 6$ mm. Na podstawie tych badań wyznaczono reologię nadstopu niklu DMV 617 mod z zastosowaniem metody programu REoMicro i analizy odwrotnej pozwalającej na wyeliminowanie wpływu niejednorodnego rozkładu prędkości odkształcenia i temperatury w procesie gięcia badanego materiału [8]. Standardowo analiza wyników badań plastometrycznych rozpoczyna się od wyznaczenia krzywej odkształcenie-naprężenie zgodnie z metodą inżynierską:

$$\sigma_e = \frac{F_m}{S} \quad (11.2)$$

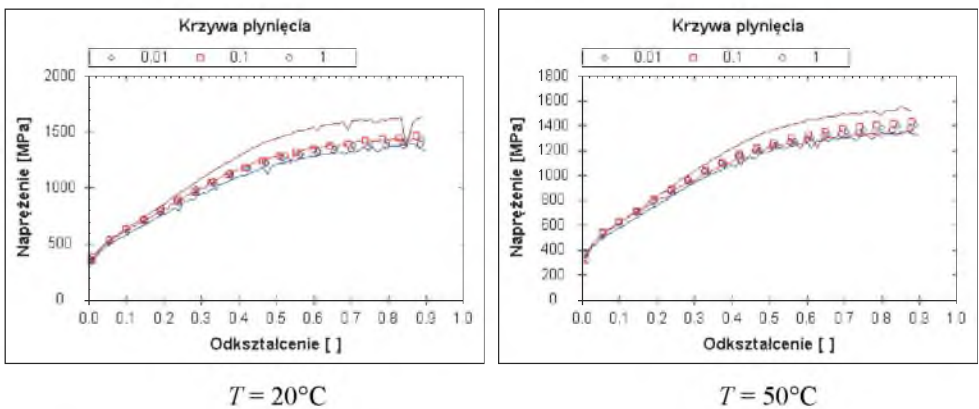
gdzie:

F_m – wartość siły (pomiar).

S – aktualny średni przekrój poprzeczny.

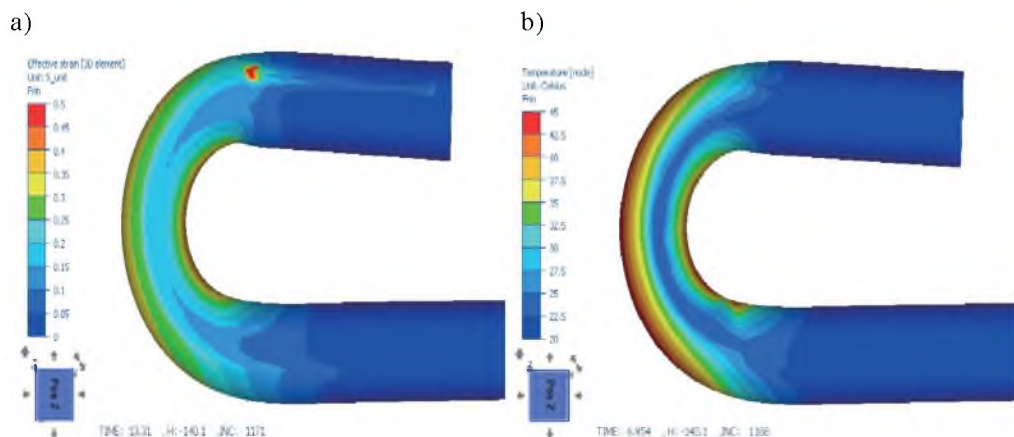
Podejście to nie uwzględnia jednak wpływu tarcia oraz niejednorodnego rozkładu pola prędkości odkształcenia i temperatury na wartość naprężenia uplastyczniającego.

W celu określenia rzeczywistej krzywej naprężenie-odkształcenie wykorzystywana jest metoda analizy odwrotnej [8, 9]. Po odkształceniu próbek w badaniach plastometrycznych wyznaczane są parametry procesu opisywane wektorem \mathbf{P} , uwzględniającym wymiary próbki, wartość i prędkość odkształcenia, temperaturę oraz inne czynniki związane z gięciem. Następnie dobierany jest model reologiczny z nieznanymi współczynnikami (wektorem \mathbf{x}), wyznaczonymi metodą inżynierską na podstawie kształtu krzywej odkształcenie-naprężenie (rys. 11.28).



Rys. 11.28. Krzywa płynięcia dla nadstopu niklu DMV 617 mod: linia – wyznaczona z użyciem analizy odwrotnej, symbole – obliczone za pomocą metody inżynierskiej

Symulacja numeryczna gięcia dla różnych parametrów rury i gięcia pozwala na wyznaczenie rozkładów pola wartości i prędkości odkształcenia, temperatury, naprężenia, a także powrotnego sprężynowania łuku po gięciu rury. Wybrane wyniki przedstawiono na rys. 11.29.



Rys. 11.29. a) Rozkład pola wartości odkształcenia oraz b) temperatury przy parametrach: promień gięcia $R = 40$ mm, kąt gięcia $\alpha = 180^\circ$ i ustawieniu prędkości gięcia na giętarcie na 50%

Odkształcanie łuków o małych promieniach ($R = 40 \div 65$ mm) jest bardzo jednorodne i zachodzi w bardzo wąskiej strefie przypowierzchniowej, a jego maksymalne wartości odkształcenia mieszczą się w zakresie $\epsilon = 0,37 \div 0,42$ (rys. 11.29a), a dla łuku o promieniu 160 mm nie przekraczają wartości 0,11. Obliczone wartości naprężenia są stosunkowo niskie (ok. 400 MPa), kumulujące się w obszarze przejścia z łuku do odcinka prostego giętej rury. Różnice wartości odkształcenia i naprężenia podczas gięcia, a także powrotnego sprężynowania po gięciu silnie zależą od prędkości odkształcenia, zależnej od nastawienia giętarki w granicach 50÷100% mocy, która ma duży wpływ na nagrzewanie się materiału (do temperatury około 45°C) podczas odkształcania rury (rys. 11.29b).

Analizując uzyskane wyniki, można stwierdzić, że wyniki modelowania dają zbliżone rozkłady grubości ścianek, które uzyskano w rzeczywistym procesie. Z porównania wyników pomiarów grubości ścianki łuku dla promienia gięcia $R = 40$ mm i kąta gięcia 180° , uzyskanych w wyniku obliczeń z danymi pomiarowymi wykonanymi w RAFAKO S.A., wynika, że grubości ścianki w strefie rozciągania są bardzo zbliżone do siebie, natomiast w przypadku grubości ścianki w strefie ściskanej uzyskano rozbieżność wynoszącą

0,1±0,3 mm. Przy promieniach gięcia większych, tj. 100 i 160 mm, otrzymano bardzo dobrą zgodność grubości ścianki luków rzeczywistych z obliczonymi.

11.9.3. Projekt i wykonanie testowej wężownicy przegrzewacza pary

W zrealizowanym projekcie strategicznym wykonano testową wężownicę przegrzewacza pary do zainstalowania w jednym z pracujących kotłów energetycznych. Do wykonania zastosowano rury o wymiarach $\text{Ø}31,8 \times 8,0$ mm ze stali Sanicro 25 oraz $\text{Ø}31,5 \times 5,0$ mm ze stopu niklu DMV 617 mod. Technologia spawania obejmowała wykonanie jednorodnych złączy ze stali Sanicro25 oraz DMV 617 mod spawanych metodą 141 aut oraz złączy różniamiennych spawanych metodą 141 (GTAW). Przyjęto promień gięcia rur wężownicy $R = 80$ mm, dla którego stosunek $R/D = 2,51 \pm 2,53$.



Rys. 11.30. Wężownica testowa wykonana z materiału Sanicro 25 i DMV 617 mod z lukami po gięciu oraz po przesycaaniu

Dla celów eksperymentalnych w wężownicy zastosowano 50% luków ze stali Sanicro 25 oraz DMV 617 mod w stanie przesyconym z temperatury 1200°C i 50% bezpośrednio po gięciu (rys. 11.30).

11.9.4. Przeróbka plastyczna na gorąco

Procesy przeróbki plastycznej należy przeprowadzać w zakresie między $1200 \pm 900^{\circ}\text{C}$. Dla procesu gięcia na gorąco i podobnych procesów, w których występuje zgniot, zaleca się stosowanie dolnego zakresu temperatury nagrzewania w celu uniknięcia rozrostu ziaren.

Po przeróbce plastycznej na gorąco wymagane jest przesyłanie elementów w temperaturze od 1140°C do 1200°C, z wystarczająco szybkim studzeniem w wodzie, powietrzu lub gazie ochronnym.

11.10. Podsumowanie i wnioski

Zastosowane technologie spawania złączy rur ze stopu NiCr23Co12Mo oraz technologia gięcia elementów rur zapewniły prawidłowe własności mechaniczne, technologiczne oraz makro- i mikrostrukturę spoiny, strefy wpływu ciepła, linii wtopienia i obszarów podlegających procesowi przeróbki plastycznej. Kwalifikowane złącza jednorodne i różnoimienne spełniały wymagania jakości dla poziomu B wg PN-EN ISO 5817:2014-05.

Przeprowadzone eksperymenty i badania materiałowe pozwoliły na zdobycie doświadczenia i własnego „know-how” w ramach technologii spawania i gięcia nowych materiałów do zastosowań w kotłach o nadkrytycznych parametrach pracy.

Wnioskiem o charakterze praktycznym jest to, że RAFAKO SA uzyskało kwalifikację technologii spawania stopu NiCr23Co12Mo przeprowadzoną wg normy PN-EN ISO 15614:2008 oraz kwalifikację technologii gięcia elementów rur wg wymagań normy PN-EN 12952-5:2011, pkt 7.3, zatwierdzoną przez Rzeczoznawców Jednostki Notyfikowanej.

Bibliografia dotycząca karty materiałowej nr 11

1. Di Martino S.F., Faulkner R.G., Hogg S.C., Vujic S., Tassa O.: Characterization of microstructure and creep properties of alloy 617 for high-temperature application. *Materials Science & Engineering A*, Vol. 619, 2014, p. 77-86.
2. Ahmed G.M., Mohiuddin M.V. et al.: Microstructure Analysis and Evaluation of Mechanical Properties of Ni-based Superalloy CCA617, 4th International Conference on Materials Processing and Characterization. Vol. 2, Iss. 4-5, 2015, p. 1260-1269.
3. Visvanathan R., Henry J. et al.: Program on Materials Technology for USC Coal Power Plants . ECC Creep Conf., London 2005.
4. Shingledecker J.: Development of Advanced Materials for A-USC Boiler Systems. NETL Crosscutting Research Review Meeting, Pittsburg, PA, USA, May 22, 2014.

5. Gandy D., Shingledecker J. (eds.): *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*. Publ. by ASM International, Ohio, USA 2013.
6. Tasak E.: *Metalurgia spawania*. JAK, Kraków 2008.
7. Hernas A., Fudali S., Pasternak J., Bednarczyk I.: *Spawanie, struktura i własności złączy spawanych z nadstopu niklu DMV 617mod*. [w:] Hernas A., Mazur H., Pasternak J. (red.): *Bloki o nadkrytycznych parametrach pracy*. IV Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „POWERWELDING 2015”. Bełchatów 2015, s. 187-198.
8. Kuziak R., Pidvysots'kyi V., Hernas A.: *Numeryczna symulacja procesu gięcia rur ze stopu niklu DMV 617mod*. [w:] Hernas A., Mazur H., Pasternak J. (red.): *Bloki o nadkrytycznych parametrach pracy*. Bełchatów 2015, s. 219-234
9. Gavrus A., Massoni E., Chenot J.L.: *An Inverse Analysis Using a Finite Element Model for Identification of Rheological Parameters*. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 60, 1996, p. 447-454.
10. Heubner U., Klöwer J. et al.: *Nickelwerkstoffe und hochlegierte Sonderedelstähle*. *Kontakt&Studium*, Band 153. Expert Verlag, 2009.
11. Shingledecker J., Swindeman R.W.: *Strengthening issues for high-temperature Ni-based alloys for use in USC cycles*. www.carttechcapstone.wikispaces.com/file/view/shingledecker.pdf



12. KARTA MATERIAŁOWA

Stop niklu Inconel 740H (NiCr25Co20TiAlNb)



12.1. Ogólna charakterystyka stopu niklu Inconel 740H

Karta materiałowa stopu oznaczonego jako Inconel 740H (tab. 12.1) opracowana została na podstawie danych zawartych w:

- katalogach firmy Special Metals Corporation oraz normy UNS N07740,
- specyfikacji PCC Energy Group – INCONEL ALLOY 740H; A Superalloy Specifically Designed for Advanced Ultra Supercritical Power Generation,
- wynikach badań projektu strategicznego PBS-1 w zakresie przebiegu kwalifikowania technologii spawania i gięcia na zimno rur przegrzewaczowych, a także badań struktury i własności użytkowych.

Karta materiałowa jest przeznaczona dla projektantów, konstruktorów, technologów oraz spawalników, zajmujących się zastosowaniem nowych materiałów żarowytrzymałych w urządzeniach do pracy w wysokiej temperaturze. Karta ma charakter informacyjny również dla pracowników jednostek naukowo-badawczych oraz doktorantów i studentów.

Tabela 12.1

Nazewnictwo stopu stosowane w różnych krajach

Oznaczenie	Kraj, grupa krajów
INCONEL alloy 740H (UNS N07740)	USA
Inconel 740H	Unia Europejska
NiCr25Co20TiAlNb (ISO/TR 9721)	ISO

(W światowej literaturze specjalistycznej stosowany jest również termin **superalloy**, a w krajowej **nadstop**).

Inconel 740H jest stopem na osnowie niklu (tzw. nadstop niklu), zawierającym ok. 24% chromu, 20% kobaltu, 2% niobu, 1,8% tytanu, który jest pochodną nadstopu niklu Nimonic alloy 263 (UNS N07263/W. Nr 2.4650). Rozwój tej grupy stopów niklu doprowadził do materiału oznaczonego Inconel 740, a po niewielkiej modernizacji składu chemicznego

(uściślenie relacji stężenia pomiędzy Nb, Ti i Al, i zmniejszenie stężenia B i Si) do gatunku oznaczonego jako Inconel 740H. Tabela 12.2 zawiera szczegółowy skład chemiczny stopu bazowego Nimonic 263, Inconel 740 oraz 740H.

Ze względu na wysoką zawartość chromu, stop ma doskonałą odporność na korozję wysokotemperaturową i wysokie własności wytrzymałościowe, wynikające z umocnienia roztworowego kobaltem i molibdenem oraz węglnikami Cr_{23}C_6 i fazą międzymetaliczną γ' $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Nb})$ wydzielającymi się podczas starzenia w podwyższonej temperaturze lub w próbach pełzania, w zakresie temperatury $700\div 800^\circ\text{C}$.

Podstawowe zastosowanie rur ze stopu Inconel 740H

Skład chemiczny i umocniona osnowa oraz odporność korozyjna zapewniają Inconelowi 740H najwyższą żarowytrzymałość spośród dostępnych materiałów rekomendowanych do zastosowania na elementy ciśnieniowe bloków energetycznych na parametry ultrasupernadkrytyczne (AUSC). Ekstrapolowana wartość wytrzymałości na pełzanie stopu w temperaturze 700°C – dla 100 000 godz. wynosi ok. 90 MPa, co stanowi znaczącą rekomendację do zastosowania w kotłach o nadkrytycznych parametrach pracy. Szacowana, długotrwała eksploatacja stopu obejmuje zakres temperatury $700\div 760^\circ\text{C}$. Stop przeznaczony jest na najbardziej obciążone cienkościenne elementy przegrzewaczy pary oraz grubościennie komory i rurociągi.

Przy zastosowaniach na urządzenia ciśnieniowe kotłów, rury muszą spełniać wymagania Dyrektywy 97/23/WE, rozdział 4, załącznik I. Przy zastosowaniu na zbiorniki ciśnieniowe, rury powinny spełniać wymagania wg AD 2000-Merkblatt W 2.

12.2. Skład chemiczny rur ze stopu Inconel 740H

Analizy wytopowa oraz kontrolna wyrobu

Analiza wytopowa podawana przez producenta rur ze stopu Inconel 740H powinna spełniać wymagania zawarte w tabelach 12.2 i 12.3.

Skład chemiczny stopu Inconel 740H został tak dobrany, aby poprawić spawalność oraz ograniczyć segregację Nb i Ti w przestrzeniach międzycytrytycznych, ponadto zapewnić poprawę stabilności dominującej, umacniającej fazy γ' i wyeliminować możliwość tworzenia w temperaturze eksploatacji niekorzystnych faz międzymetalicznych, np. fazy η (Ni_3Ti) oraz G ($\text{M}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$), występujących w stopie Inconel 740, w zakresie $750\div 800^\circ\text{C}$.

Analiza wytopowa stopu Inconel 740H wg UNS N07740

Udział masowy pierwiastków, %												
Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Fe	Mn	Nb	Cu	C	Si	B
reszta	23,50	15,0	≤	0,50	0,20	≤	≤	0,50	≤	0,005	≤	0,0006
	÷ 25,50	÷ 22,0	2,0	÷ 2,50	÷ 2,0	3,0	1,0	÷ 2,50	0,50	÷ 0,08	1,0	÷ 0,006

P ≤ 0,03% oraz S ≤ 0,03%

Nominalny skład chemiczny stopów Inconel 740 oraz 740H

Stop	Udział masowy pierwiastków, %											
	Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Fe	Mn	Nb	C	Si	B
740	reszta	24,5	20,0	0,5	1,8	0,9	2,0	0,3	1,0	0,03	0,5	0,002
740H		24,5	20,0	0,5	1,4	1,4	1,5	–	1,0	0,03	0,2	0,001
263		20,0	20,0	6,0	2,1	0,4	–	0,4	–	0,06	0,2	0,001

P ≤ 0,03% oraz S ≤ 0,03%

12.3. Stan dostawy

Rury dostarczane są z procesu walcowania na gorąco jako rury bezszwowe w stanie po obróbce cieplnej – przesycaniu, a także po utwardzaniu w wyniku procesu starzenia.

Dostarczane rury są o wymiarach:

- rury przegrzewaczowe o średnicy zewnętrznej od Ø38 do 76 mm,
- rury grubościenne na komory przegrzewaczy pary o średnicy zewnętrznej Ø do 305 mm, przy grubości ścianki do 38 mm,
- rury kute bez szwu na rurociągi pary o średnicy zewnętrznej Ø do 760 mm.

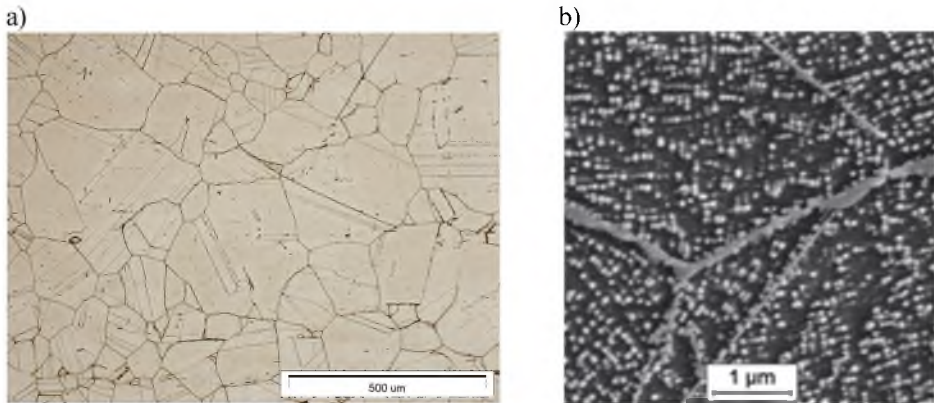
Rury w stanie dostawy powinny być wolne od zewnętrznych i wewnętrznych wad, które powinny być wykryte podczas badań wizualnych. Tabela 12.4 zawiera warunki obróbki cieplnej rur ze stopu Inconel 740H.

Warunki obróbki cieplnej rur ze stopu Inconel 740H

Stan obróbki cieplnej	Temperatura, °C	Ośrodek chłodzący	Struktura
Przesycanie/ starzenie	1150 do 1250/ 700 do 800	woda lub powietrze/ powietrze	osnowa o sieci A1 ^{*)} / osnowa z fazami wtórnymi

*) W literaturze specjalistycznej, ze względu na podobieństwo morfologiczne mikrostruktury stali austenitycznych i nadstopów niklu, dość powszechnie stosowany jest termin „austenit”, co nie jest poprawne, gdyż nadstopy niklu nie są stopami żelaza z węglem. Poprawny termin to „osnowa o sieci A1”.

Przykładową mikrostrukturę stopu 740H w stanie dostawy po przesycaniu o średniej wielkości ziarna nr 3 wg ASTM oraz po starzeniu w 750°C przedstawiono na rysunku 12.1.



Rys. 12.1. a) Mikrostruktura stopu Inconel 740H po przesycaniu, LM, b) wydzielenia fazy γ' oraz węglików po granicach ziaren, po przesycaniu i starzeniu w 750°C/1000 godz., SEM

12.4. Właściwości mechaniczne rur w stanie dostawy

12.4.1. Właściwości rur w stanie dostawy w temperaturze pokojowej

W tabeli 12.5 przedstawiono właściwości rur w stanie po obróbce cieplnej – przesycaniu oraz po starzeniu w temperaturze 800°C.

Własności mechaniczne rur w temperaturze pokojowej, po różnych zabiegach obróbki cieplnej

Stan materiału	$R_{p0.2}$, MPa	R_m , MPa	A , %	Z , %	HV10
Przesycanie 1150°C/0,5 h/ woda	314	796	57.5	67.5	ok. 180
Przesycanie 1150°C/0,5 h/ woda oraz wyżarzanie 800°C/16 h/ powietrze	721	1169	51.3	49.4	

Podane wartości umownej granicy plastyczności $R_{p0.2}$, wytrzymałości na rozciąganie R_m , wydłużenia przy zerwaniu A oraz przewężenia Z są wartościami minimalnymi.

12.4.2. Własności rur w podwyższonej temperaturze. Wytrzymałość na pełzanie

Stop Inconel 740H charakteryzuje się wysokimi własnościami wytrzymałościowymi w podwyższonej temperaturze, w zakresie do 800°C, która wyznacza maksymalną granicę stosowania, wynikającą ze stanu tworzącej się mikrostruktury. Ilość informacji dostępnych w literaturze specjalistycznej na temat własności wytrzymałościowych rur cienkościennych ze stopu Inconel 740H jest zdecydowanie mniejsza od informacji na temat własności rur grubościennych [1]. Szczególnie dotyczy to własności wytrzymałościowych rur cienkościennych po przesycaniu oraz katalogowych, liczbowych wartości czasowej wytrzymałości na pełzanie.

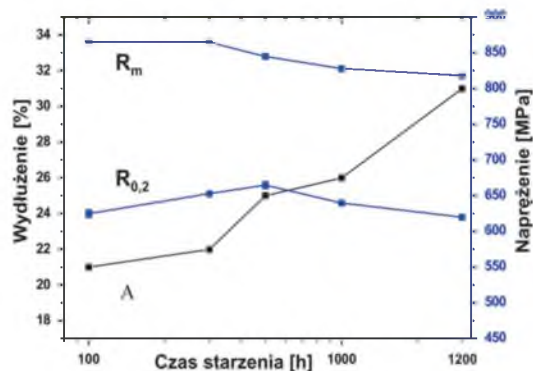
Zestawienie własności wytrzymałościowych w temperaturach pokojowej i podwyższonej materiału po obróbce cieplnej rury grubościenną zawiera tabela 12.6 oraz rysunek 12.2.

Tabela 12.6

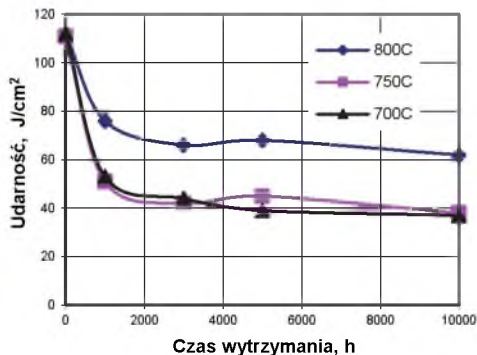
Wyniki statycznej próby rozciągania próbek po przesycaniu w 1120°C
oraz starzeniu w 800°C/4 h

Temperatura, °C	$R_{p0.2}$, MPa	R_m , MPa	A , %
21	740	1140	36.2
650	610	960	25.9
700	660	880	17.1
750	670	800	11.9
800	680	680	9.9
850	440	440	19.1

Proces długotrwałego starzenia w zakresie temperatury eksploatacji 700÷800°C intensyfikuje procesy wydzielenia i zmiany morfologii faz umacniających: fazy γ' , węgla $M_{23}C_6$ i węgla MC wpływających na wzrost własności wytrzymałościowych (rys. 12.2) i spadek ciągliwości wyrażonej pracą łamania (rys. 12.3).

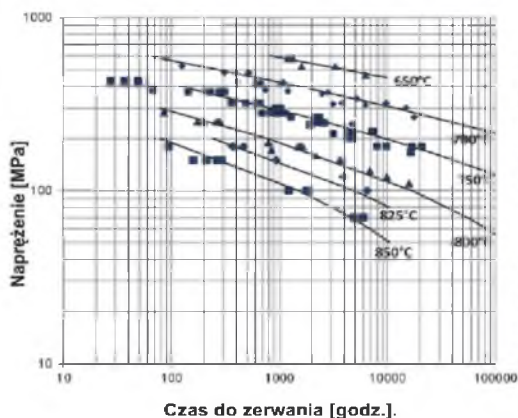


Rys. 12.2. Wytrzymałość na rozciąganie (R_m), granica plastyczności ($R_{p0,2}$), stan materiału, po przesycaniu 1150°C/0,5 h/woda i starzeniu 800°C/16 h/powietrze [2]

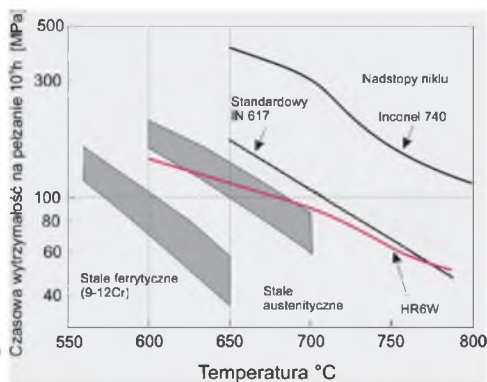


Rys. 12.3. Udarność w funkcji czasu starzenia w zakresie temperatury 700÷800°C [2]

Dostępne charakterystyki związane z wytrzymałością na pełzanie stopu Inconel 740H przedstawiono na rysunkach 12.4÷12.6. Wyniki prób pełzania w zakresie temperatury 600÷850°C pokazano na rysunku 12.4. Wykresy te, jak dotąd, są jedyną dostępną informacją o ekstrapolowanych wartościach wytrzymałości na pełzanie. Dane zawarte w tabeli 12.7 odczytano z rysunku 12.4.



Rys. 12.4. Charakterystyki odporności na pełzanie stopu Inconel 740H w zakresie temperatury 650÷850°C [ORNL – Special Metals]

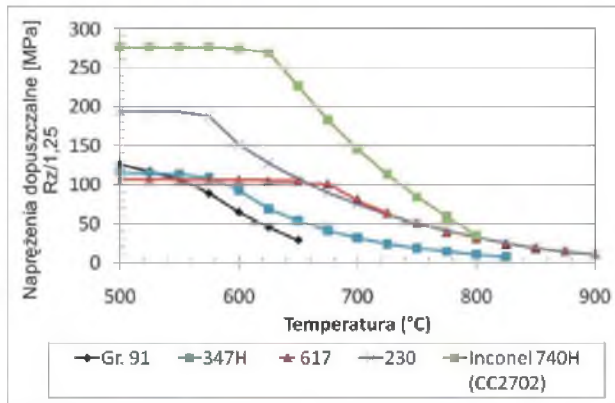


Rys. 12.5. Porównawcze charakterystyki wytrzymałości na pełzanie podstawowych grup materiałów żarowytrzymałych




Szacunkowe wartości czasowej wytrzymałości na pelzanie

Temperatura, °C	Wytrzymałość na pelzanie, MPa	
	$R_{z/10\ 000}$	$R_{z/100\ 000}$
700	300	210
750	200	120
800	115	56
825	80	–
850	50	–

Rysunki 12.5 i 12.6 ilustrują porównawcze zestawienie charakterystyk wybranych stali i stopów żarowytrzymałych. Stop Inconel 740H wykazuje najwyższą wytrzymałość na pelzanie spośród dostępnych stali i stopów żarowytrzymałych. Krzywa dotycząca Inconelu 740H pokazana na rysunku 12.5 prezentuje wartości czasowej wytrzymałości $R_{z/10\ 000}$. Praktycznym efektem występujących różnic w wytrzymałości na pelzanie są obliczenia grubości ścianki rury do potencjalnych zastosowań na rury do pracy w krytycznych warunkach eksploatacji, tj. w temperaturze 750°C, przy ciśnieniu 38 MPa, których wyniki przedstawiono na rysunku 12.7.



Rys. 12.6. Wartości naprężeń dopuszczalnych dla wybranych stali i nadstopów niklu [2]

Dopuszczalne napężenie [MPa] w 750°C	44,5	56,0	96,0
Grubość obliczeniowa [mm]	20,5	16,2	9,5
	HR3C	Inconel 617	Inconel 740
			

Rys. 12.7. Porównanie obliczeniowej grubości ścianki rury dla średnicy rury $\varnothing_z = 48$ mm, $t_{obl} = 750^\circ\text{C}$ i $p_{obl} = 38$ MPa [2]

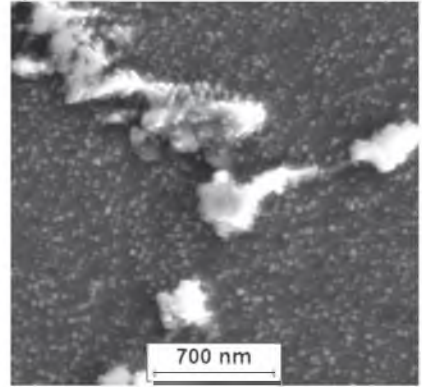
12.5. Struktura materiału i skład fazowy rur ze stopu Inconel 740

Mikrostruktura stopu Inconel 740H w stanie po przesycaaniu (rys. 12.8a) charakteryzuje się stosunkowo grubym ziarnem o średniej średnicy około 100 μm (zbliżonej do wielkości nr 3, wg kart ASTM) ze śladową obecnością węglików pierwotnych. Proces starzenia w zakresie temperatury potencjalnego stosowania 700÷800°C intensyfikuje proces wydzielania faz wtórnych, tj. koherentnej z osnową fazy γ' oraz węglika Cr_{23}C_6 i węglika typu MC [1-4]. Wybrane przykłady morfologii tych faz występujących po starzeniu w temperaturze 750°C po różnym czasie starzenia, obserwowane w mikroskopach skaningowym oraz transmisyjnym, przedstawiono na rysunkach 12.8b-d oraz 12.9a-c. W strukturze obserwuje się znaczne koncentracje węglików Cr_{23}C_6 po granicach ziaren oraz równomierne rozmieszczenie regularnej, sferoidalnej i kuboidalnej fazy γ' wewnątrz ziaren oraz w bliskim sąsiedztwie węglików na granicach ziaren. Zmiany ilościowe morfologii fazy γ' zachodzące w czasie do 100 godz. starzenia w temperaturze 750°C ilustruje rysunek 12.9d.

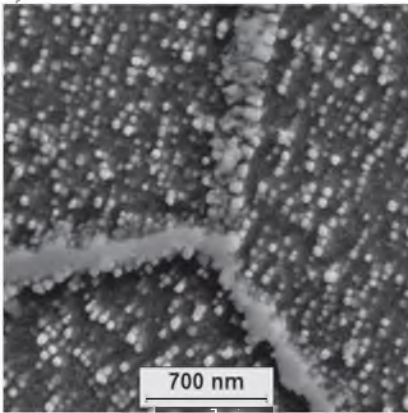
a)



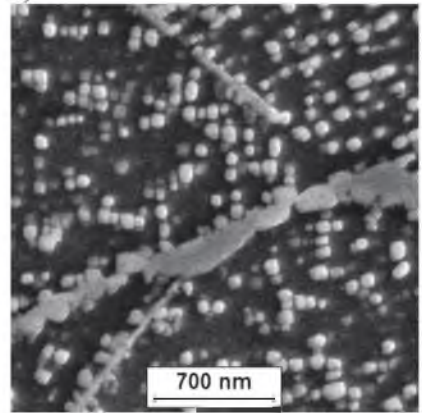
b)



c)

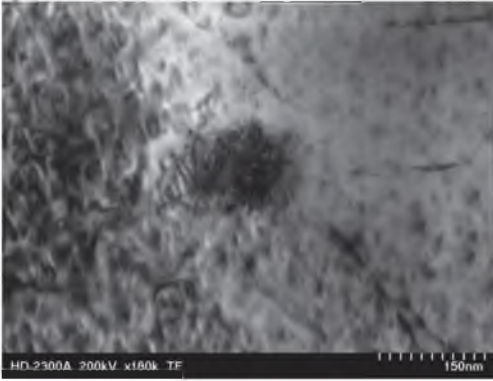


d)

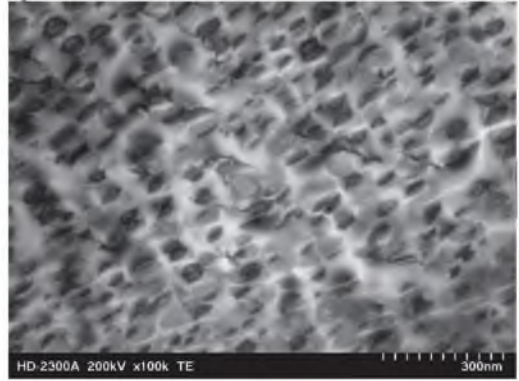


Rys. 12.8. Mikrostruktura stopu Inconel 740H, SEM: a) w stanie po przesycaeniu, b) po starzeniu 750°C/5 godz., c) 750°C/500 godz., d) 750°C/2000 godz.

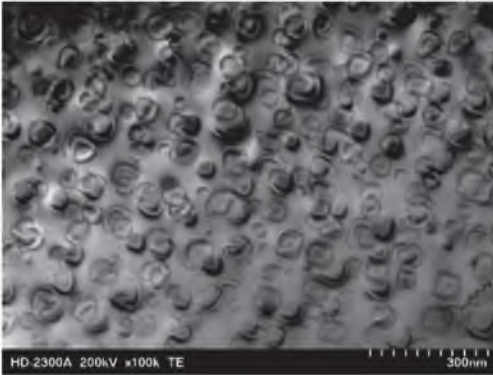
a)



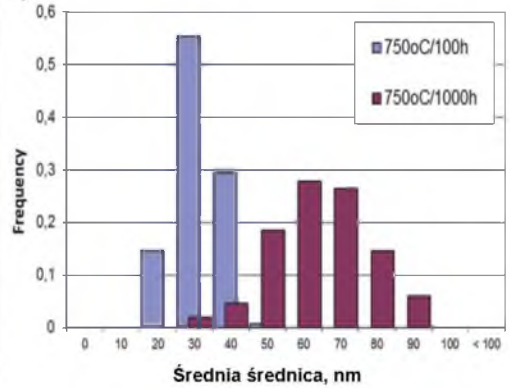
b)



c)



d)



Rys. 12.9. Substruktura koherentnej fazy γ' : a) po starzeniu 750°C/5 godz., b) 750°C/500 godz., c) 750°C/1000 godz., TEM cienka folia, d) ilościowa ocena wydzieli fazy γ' po starzeniu w 750°C

Dotychczasowe badania procesu wydzieleniowego, zachodzącego podczas długotrwałego starzenia izotermicznego oraz prób pełzania w zakresie 650÷850°C stopu Inconel 740 oraz Inconel 740H wskazują na występowanie faz opisanych w tabeli 12.8.

Skład fazowy stopu, zależnie od stanu stopu Inconel 740H

Stan materiału	Skład fazowy
Stan wyjściowy: a) przesycanie. b) przesycanie i starzenie 750°C/5 h. c) po długotrwałym pelzaniu	a) roztwór stały składników o sieci A1, ewentualnie z niewielką ilością fazy γ' i węglików pierwotnych. b) w osnowie faza γ' z węglnikami Cr ₂₃ C ₆ . c) w osnowie występuje faza γ' oraz Cr ₂₃ C ₆ i MC. Po długotrwałym pelzaniu w 800÷850°C mogą występować także fazy niepożądane, jak fazy η (Ni ₃ Ti) i G (M ₆ Ni ₁₆ Si ₇). Przybierają one kształt igieł wzdłuż granic ziaren przyspieszając powstawanie uszkodzeń pelzaniowych

12.6. Własności fizykochemiczne Inconelu 740H

12.6.1. Własności fizyczne

Zestawienie wybranych podstawowych wielkości fizycznych stopu Inconel 740H przedstawiono w tabelach 12.9÷12.12.

Graficzną zmianę przewodności cieplnej właściwej ilustruje rysunek 12.10, natomiast współczynnika rozszerzalności liniowej – rysunek 12.11.

Tabela 12.9

Ogólne wielkości fizyczne stopu Inconel 740H

Cecha fizyczna	Wartości
Gęstość, g/cm ³	8,05
Zakres temperatury topnienia, °C	1288÷1362
Opór elektryczny właściwy, $\mu\Omega\cdot m$	1,168

Tabela 12.10

Wartości przewodności cieplnej właściwej stopu

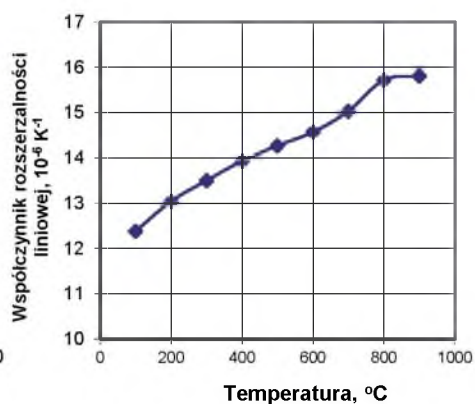
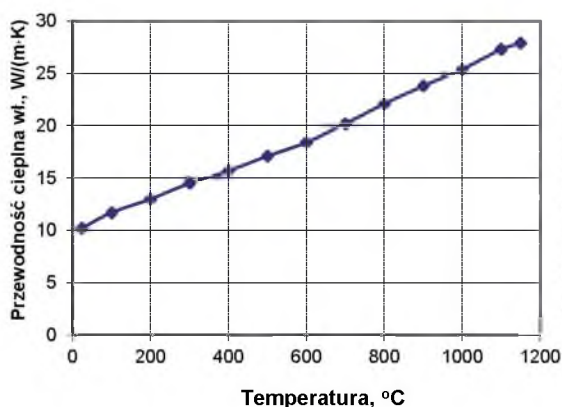
Temperatura, °C	23	200	300	400	500	600	700	800	900
Przewodność cieplna właściwa λ , W/(m·K)	10,2	13,0	14,5	15,7	17,1	18,4	20,2	22,1	23,8

Wartości współczynnika rozszerzalności liniowej stopu

Temperatura, °C	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Współczynnik rozszerzalności liniowej α , 10^{-6} K^{-1}	12,38	13,04	13,5	13,93	14,27	14,57	15,03	15,72	15,81

Wartości ciepła właściwego stopu

Temperatura, °C	23	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Ciepło właściwe, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	449	476	489	496	503	513	519	542	573	635



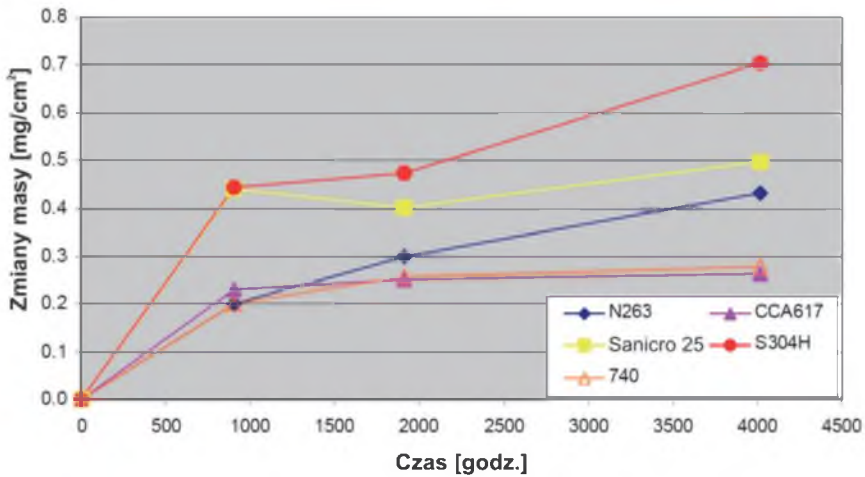
Rys. 12.10. Zmiana przewodności cieplnej właściwej w funkcji temperatury

Rys. 12.11. Zmiana współczynnika rozszerzalności liniowej w funkcji temperatury

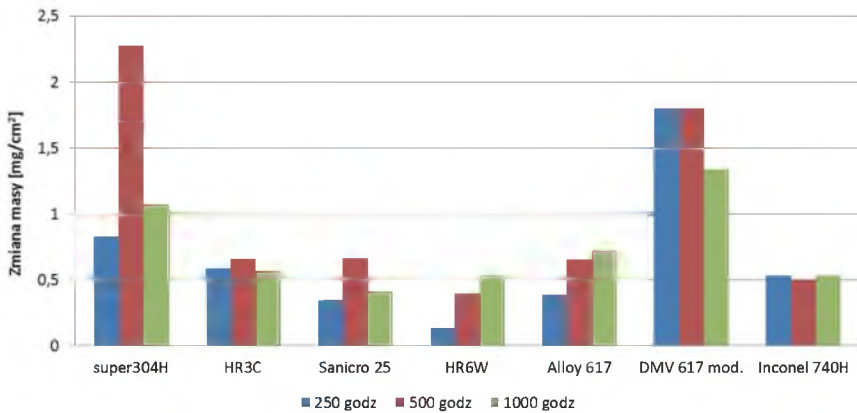
12.6.2. Odporność stopu Inconel 740H na utlenianie w parze wodnej oraz na korozję wysokotemperaturową i działanie popiołów

Dane literaturowe oraz badania własne zachowania się stopu Inconel 740H w warunkach odpowiadających agresywnemu środowisku kotłów energetycznych dowodzą jego wysokiej odporności korozyjnej [5].

Odporność na utlenianie w parze wodnej nadstopów niklu oraz stali austenitycznych Super 304H i Sanicro 25 w temperaturze 650°C przedstawiono na rysunku 12.12. Natomiast wyniki badań własnych odporności na utlenianie w parze wodnej o temperaturze 750°C stali oraz stopów niklu, rekomendowanych do zastosowania w kotłach na parametry supernadkrytyczne przedstawiono na rysunku 12.13.

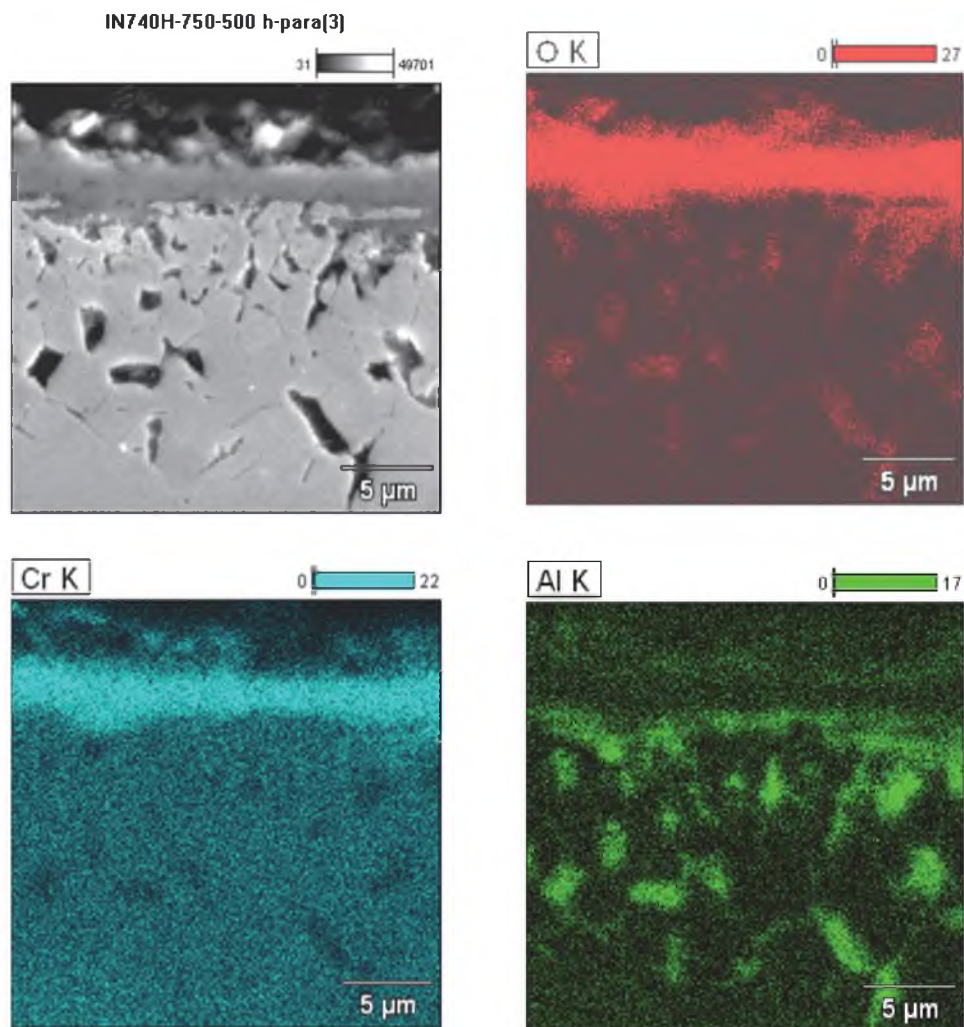


Rys. 12.12. Odporność na utlenianie w parze wodnej o temperaturze 650°C [5]



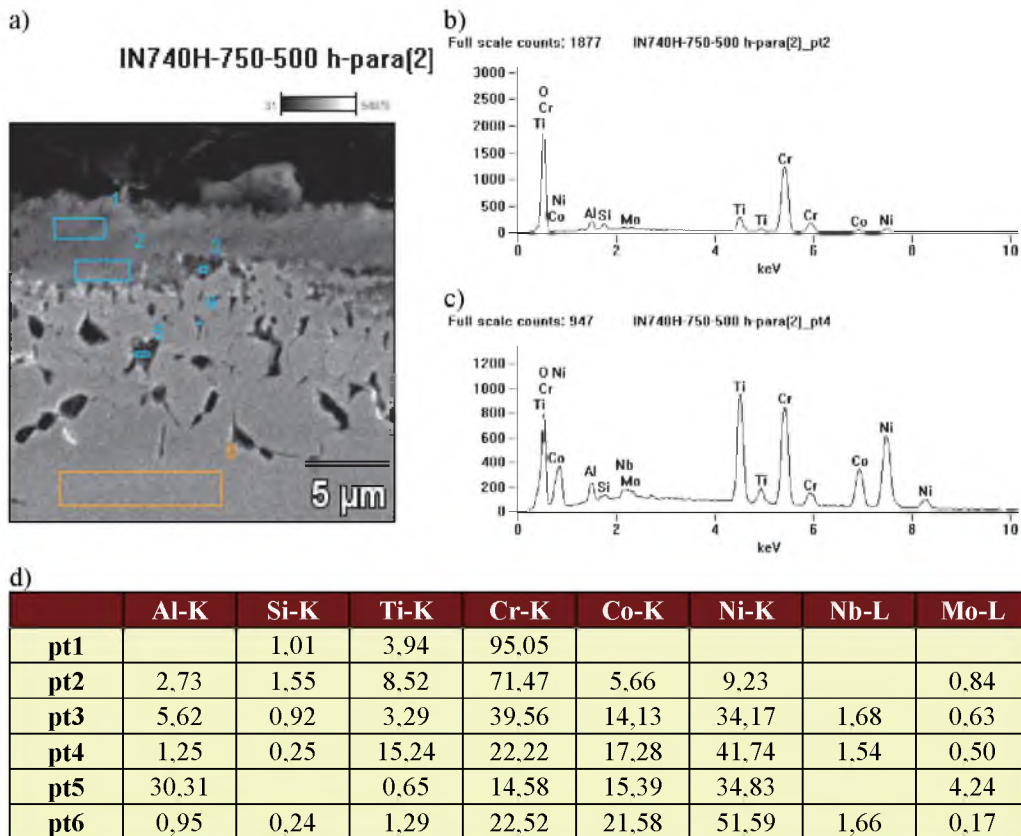
Rys. 12.13. Porównanie odporności na utlenianie w parze wodnej wybranych stali austenitycznych oraz nadstopów niklu dla czasów testów korozyjnych 250, 500 i 1000 h, w temperaturze 750°C

Dużą odporność korozyjną zapewniają głównie powstające na powierzchni próbek tlenki chromu Cr_2O_3 oraz towarzyszące im procesy dyfuzyjne wpływające na niską porowatość i dużą przyczepność tlenków do podłoża. Przykładowe wyniki badań morfologii warstwy wierzchniej na próbkach Inconelu 740H po teście w parze wodnej – 750°C/500 h wraz z rozkładami powierzchniowymi tlenu, chromu oraz glinu przedstawiono na rysunku 12.14. natomiast na rysunku 12.15 zamieszczono wyniki analizy ilościowej pierwiastków w warstwie wierzchniej. Średnia grubość warstwy tlenków po tym teście korozyjnym wynosi 5 μm .



Rys. 12.14. Warstwa utleniona stopu Inconel 740H poddanego testowi: para wodna 750°C/500 godz. i rozkłady powierzchniowe tlenu, chromu i glinu

Wysoka zawartość niklu i niska zawartość żelaza zapewniają dużą odporność na działanie halogenków oraz popiołów, a jest to jedna z cech, które rekomendują stop do pracy w warunkach nadkrytycznych rur przegrzewaczy pary. Informacyjne w tym względzie wyniki badań korozji popiołowej przytoczono w tabeli 12.13.



Rys. 12.15. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej składu chemicznego warstwy tlenków na powierzchni stopu niklu Inconel 740H po korozji w parze wodnej w 750°C/500 godz.: a) powierzchnia próbki z zaznaczonymi obszarami mikroanalizy, b) i c) widma EDS promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonych obszarów na rys. a), d) skład chemiczny (% mas.) zaznaczonych obszarów na rys. a)

Tabela 12.13

Wpływ popiołu węglowego na rozwój korozji nadstopu Inconel 740 w temperaturze 700°C

Czas, h	Ubytek materiału, µm	Grubość strefy utlenionej, µm
116	0	4
500	4	14
1000	5	19
1984	16	33
5008	39	60

12.7. Kwalifikowanie technologii spawania rur przegrzewaczowych ze stopu Inconel 740H

Każdy wytwórca ciśnieniowego elementu konstrukcyjnego jest zobowiązany udokumentować kwalifikowanie technologii według AD 2000-Merkblatt HP 2/1, przy zastosowaniu wybranych materiałów dodatkowych oraz technologii wykonania połączeń spawanych.

Powyższą zasadę stosowano dla kwalifikowania technologii wykonania elementów przegrzewaczy pary projektowanych ze stopu Inconel 740H.

12.7.1. Dobór materiałów dodatkowych do spawania złączy ze stopu Inconel 740

Do spawania wysokostopowych materiałów mogą być stosowane wyłącznie sprawdzone materiały dodatkowe do spawania (VdTÜV-Merkblatt 1153), z uwzględnieniem przewidywanej temperatury zastosowania elementu ciśnieniowego kotła.

Dla wykonania warstwy graniowej oraz wypełnienia złączy ze stopu Inconel 740 H zastosowano, dla:

- metody 141 (GTAW) – drut Inconel 740H (Ø1,14 mm) oraz Thermanit 617, Ø2,4 mm,
- metody 141aut – drut Ø0,8 mm gatunku Thermanit 617 oraz drut Inconel 740H (Ø1,14 mm).

12.7.2. Przebieg kwalifikowania technologii spawania złączy ze stopu Inconel 740H

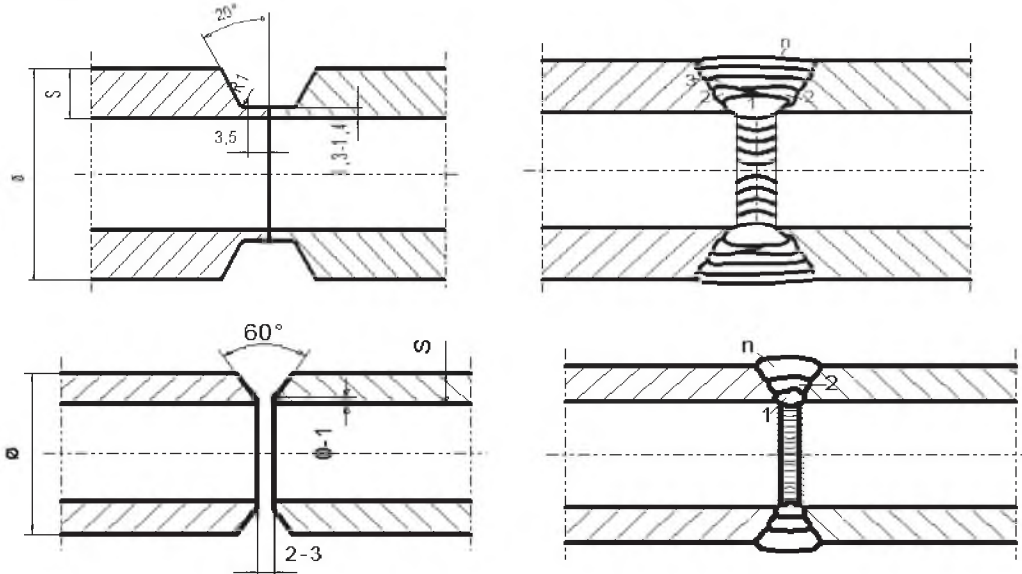
W ramach przyjętego programu badawczego strategicznego PBS-1, prowadzonego przez RAFAKO S.A oraz Politechnikę Śląską w Katowicach podjęto działania w zakresie kwalifikowania technologii spawania stopu Inconel 740 dla warunków dużego wytwórcy kotłów [6].

Przedmiotem badań były złącza spawane metodami 141 oraz 141Aut rur przegrzewaczowych o wymiarach Ø38x4,5 mm oraz Ø31,8x6,3 mm.

Na rysunku 12.16 pokazano przykłady przygotowania do spawania rur ze stopu Inconel 740H, a warunki spawania w tabeli 12.14.

Kwalifikowanie technologii spawania i przeróbki plastycznej elementów kotła jest jednym z wymogów Dyrektywy Ciśnieniowej, które uzupełnione o pomiary oraz badania pozwala spełnić wysokie standardy jakościowe tak, by w doświadczenia projektowe nowego elementu – dostatecznie wcześnie – włączone zostały wyniki eksploatacyjne oraz wyniki walidacji procesów.

Stale austenityczne, a także stopy niklu ze względu na większy współczynnik rozszerzalności cieplnej i prawie o połowę niższą przewodność cieplną od stali węglowych stanowią duże wyzwanie dla poprawności przebiegu procesu spawania i wymagają odpowiedniej dyscypliny technologicznej.



Rys. 12.16. Przykład przygotowania krawędzi do spawania oraz kolejność spawania złączy doczołowych rur ze stopu Inconel 740H o grubości $g < 10$ mm

Tabela 12.14

Parametry spawania stopu Inconel 740

Parametry spawania złączy ze stopu Inconel 740 – metoda 141 (GTAW) i 141 aut	
Gaz ochronny	Argon I 1
Elektroda wolframowa	W La 15 – $\varnothing 2,0$ mm
Spoivo	drut – Inconel 740H, $\varnothing 1,14$ mm oraz Thermanit 617, $\varnothing 2,4$ mm
Średnie natężenie prądu	dla warstwy graniowej $60 \div 90$ A, dla warstw wypełniających $70 \div 100$ A
Napięcie	$11 \div 12,5$ V
Liczba przejść, ściegów	$3 \div 4$ (do 8 w metodzie 141Aut)
Temperatura międzyściegowa	maks. 150°C (200°C dla 141Aut)
Podgrzewanie do spawania	bez podgrzewania do spawania
Obróbka cieplna po spawaniu	bez obróbki cieplnej

Stąd, poza ogólnymi zasadami spawania stali austenitycznych, jak wymóg:

- zmniejszenia szerokości ściegu oraz SWC przez wprowadzenie mniejszej ilości ciepła, energii liniowej luku,
- eliminowania występowanie karbów i ostrych zmian przekroju w obszarze spoiny,
- zapewnienia temperatury międzyściegowej.

należy zwrócić szczególną uwagę na skłonność stali do powstawanie pęknięć gorących typów krystalizacyjnego i likwacyjnego.

Większa rozszerzalność cieplna wymaga stosowania specjalnych środków ostrożności, dla uniknięcia nadmiernych odkształceń spawanych elementów i zbyt dużych naprężeń pozostających po spawaniu. Odstępy między spoinami szepnymi powinny być dwukrotnie mniejsze niż podczas spawania stali ferrytycznych czy austenitycznych. Należy również stosować znane sposoby zapobiegania nadmiernym odkształceniom, przez spawanie wąskim ściegiem, z małą energią liniową luku, spawanie krótkimi odcinkami z przestrzeganiem temperatury międzyściegowej. Gęstopłynne jezioro spawalnicze stali, stopów austenitycznych utrudnia rozplwanie się ciekłego metalu, co sprzyja powstawaniu przyklejeń.

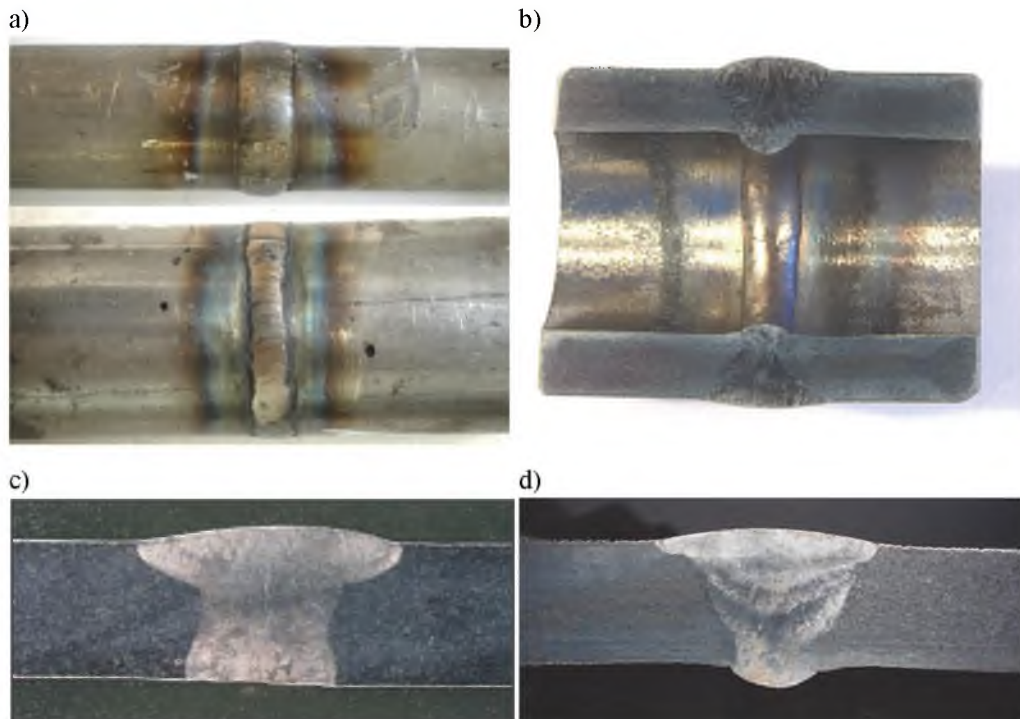
Przyczyną powstawania pęknięć gorących są obecne na granicach ziaren ciekłe fazy o niższej temperaturze topliwości, wzdłuż których następuje dekohezja metalu w wyniku naprężeń skurczowych podczas krystalizacji i stygnięcia spoiny.

Pęknięcia krystalizacyjne mogą powstać w osi spoiny, ale także mogą być usytuowane w kierunku poprzecznym lub występować jako mikropeknięcia.

Pęknięcia likwacyjne zlokalizowane są w przyspoinowym obszarze SWC.

Czynnikami sprzyjającymi mechanizmowi tworzenia pęknięć w złączu spawanym są także:

- mikrostruktura poszczególnych obszarów złącza, zwłaszcza SWC, zależna od składu chemicznego łączonych stali,
- poziom naprężeń w złączu spawanym, który jest zależny od stopnia utwardzenia, sztywności złącza, braku możliwości swobodnego odkształcania oraz własności fizyczne stali, w tym wartość współczynnika rozszerzalności oraz przewodności cieplnej,
- przebieg cykli cieplnych spawania.



Rys. 12.17. Makroskopowe obrazy złączy wykonanych metodą 141 Aut: a) górne, b) i d), oraz metodą 141 – a) dolne i c)

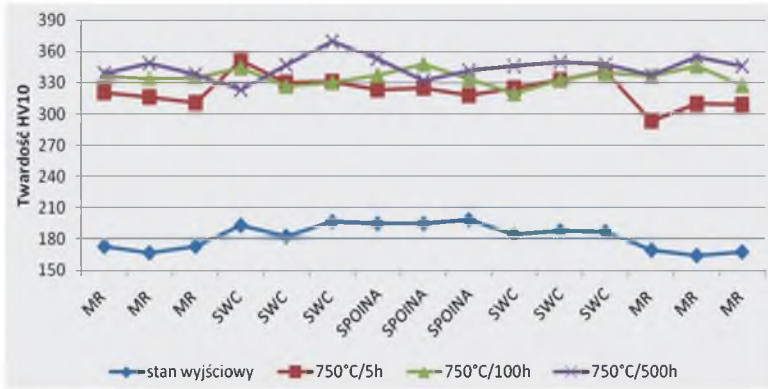
Na rysunku 12.17 pokazano przykładowe złącza doczołowe rur z nadstopu niklu Inconel 740H wykonane metodami 141 Aut (rury o wymiarach $\text{Ø}31,8 \times 6,3$ mm) oraz 141 (rury o wymiarach $\text{Ø}38 \times 4,5$ mm).

12.8. Wyniki badań złączy spawanych ze stopu Inconel 740H podlegających kwalifikowaniu technologii spawania

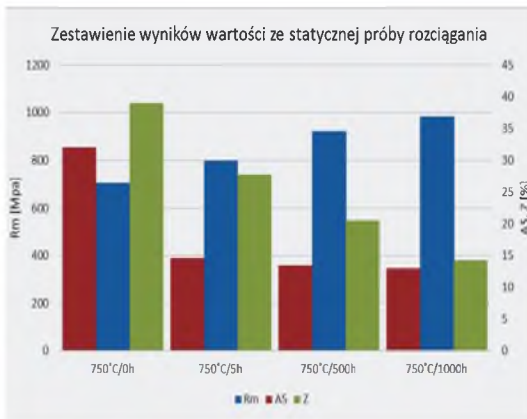
12.8.1. Wyniki badań własności mechanicznych

Badania własności mechanicznych wykonanych złączy obejmowały pomiar twardości, statyczną próbę rozciągania w temperaturach pokojowej i podwyższonej po starzeniu w 750°C oraz pomiar pracy łamania na próbkach $10 \times 2,5$ mm. Wyniki zestawiono na rysunkach od 2.18 do 12.20 oraz w tabeli 12.15.

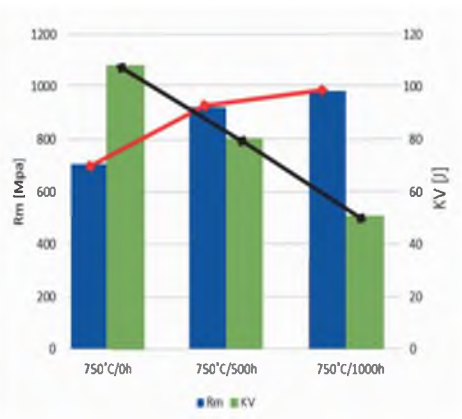
Zamieszczone w powyższej tabeli wartości wydłużenia i przewężenia należy traktować orientacyjnie dla porównania wpływu czasu starzenia na plastyczność materiału rodzimego złącza. Złącza w próbie rozciągania ulegały pękaniu zarówno w spoinie, jak i w SWC oraz MR (rys. 12.21).



Rys. 12.18. Rozkłady twardości w złączu ze stopiwem Inconel 740H, w stanie po spawaniu oraz po obróbce cieplnej



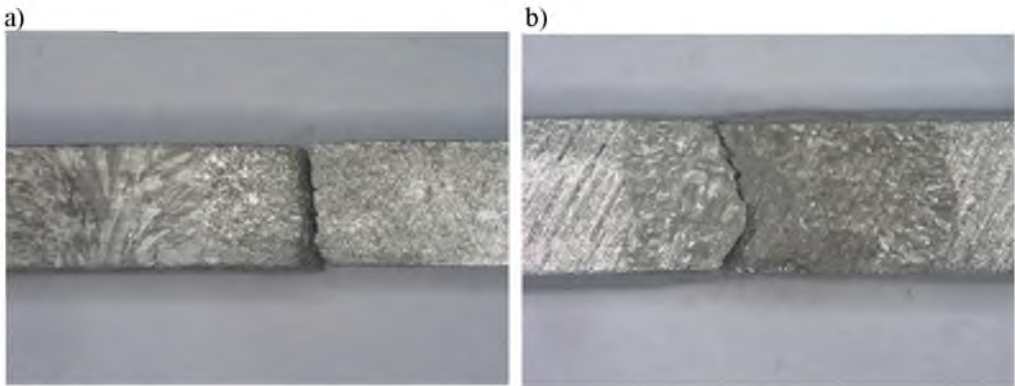
Rys. 12.19. Wyniki statycznej próby rozciągania złączy ze stopiwem Inconel 740H po starzeniu w 750°C



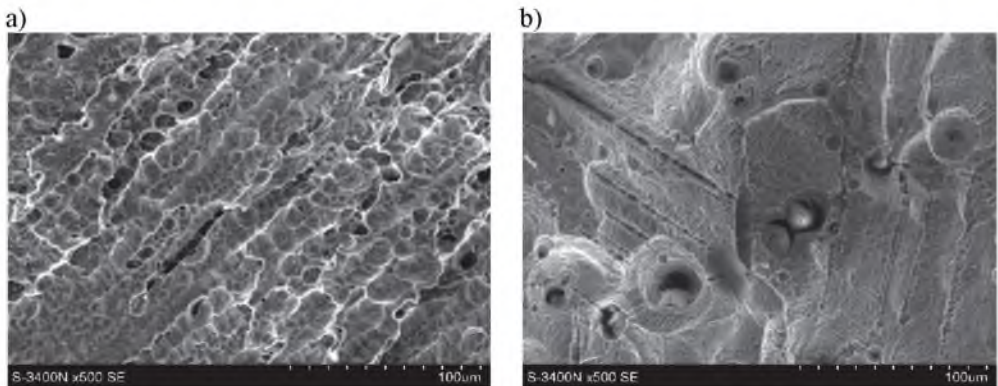
Rys. 12.20. Zestawienie wytrzymałości na rozciąganie R_m oraz pracy łamania KV złączy w stanie po spawaniu oraz po obróbce cieplnej w 750°C

Średnie wyniki statycznej próby rozciągania złączy spawanych metodą 141 rur ze stopu Inconel 740H

Stan, warunki wyżarzania	R_m , MPa	A_5 , %	Z, %	Miejsce zerwania
Stan po spawaniu	698	25.5	36.0	MR
750°C/5 h	798	15.0	28.0	spoina
750°C/500 h	923	13.5	20.5	spoina
750°C/1000 h	984	13.0	14.0	MR



Rys. 12.21. Przykłady pęknięć próbek na rozrywanie złącza Inconel 740, spawanego metodą 141 z zastosowaniem spoiwa: a) Inconel 740H, b) Thermanit 617



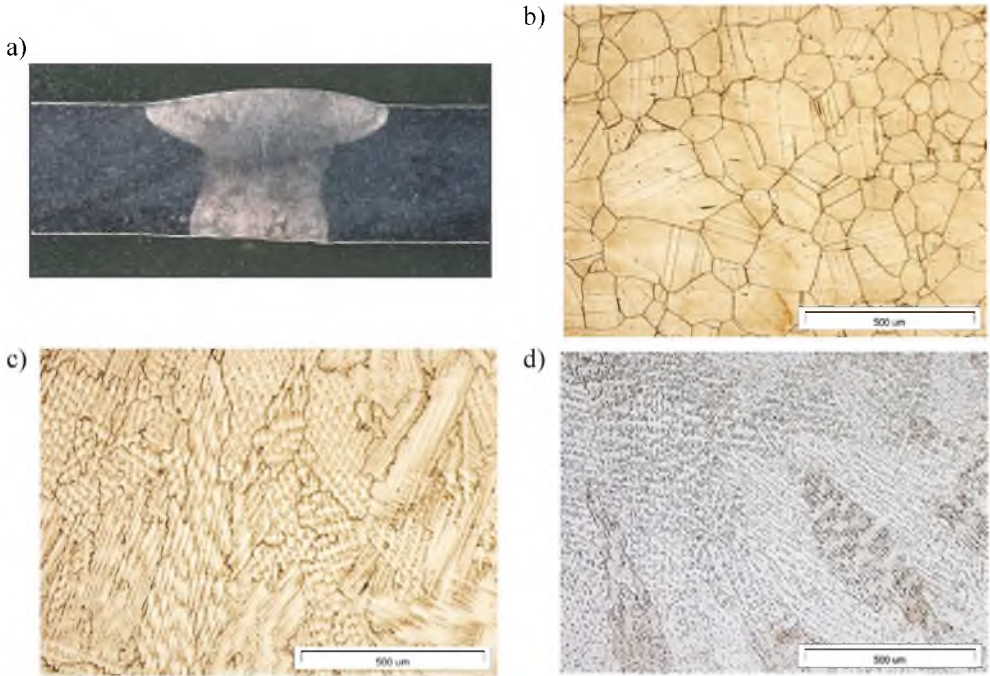
Rys. 12.22. Morfologia przelomu próbek udarnościowych, SEM: a) przelom ciągliwy spoiny złącza po starzeniu 750°C/5 godz., b) przelom transkryształiczny o morfologii wskazującej na znaczne umocnienie osnowy po starzeniu 750°C/500 godz.

Długotrwałe starzenie w temperaturze 750°C wpływa na intensyfikację procesów wydzielania i zmianę morfologii faz wtórnych, głównie fazy γ' i węglików Cr_{23}C_6 (rys. 12.8 i 12.9) zarówno w osnowie, jak i w spoinie, co powoduje podwyższenie wytrzymałości i obniżenie właściwości plastycznych i pracy łamania (rys. 12.20, tab. 12.14). Wywołany tym samym wzrost umocnienia materiału oddziałuje na przebieg pękania, skutkujący zmianą morfologii przelomu z transkystalicznego ciągliwego (rys. 12.22a) na transkystaliczny łupliwy (rys. 12.22b). Stopień rozwinięcia powierzchni próbek starzonych, świadczący o umocnieniu osnowy, oraz udział mikropęknięć kruchych na przelomach były zróżnicowane, zależnie od czasu starzenia.

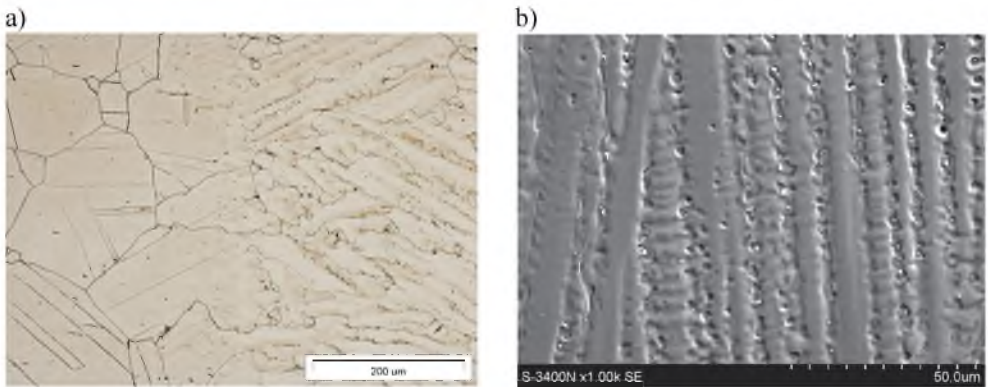
12.8.2. Ocena struktury jednorodnych złączy kwalifikacyjnych

Badaniom poddano jednorodne złącza doczołowe, spawane metodami 141 oraz 141 Aut. Szczególną uwagę zwracano na morfologię struktury spoiny wykonywanej spoiwem Ther-manit 617 oraz Inconel 740H, oraz mikrostrukturę w obszarze linii wtopienia. Poniżej na rysunkach 12.23 i 12.25 zamieszczono przykładowe obrazy mikrostruktury złączy kwalifikacyjnych ze stopu Inconel 740H.

Mikrostruktura materiału rodzimego była jednorodna, gruboziarnista z bliźniakami o wielkości ziarna nr 3, wg kart ASTM (rys. 12.23b). Mikrostruktura spoiny, zależnie od zastosowanego spoiwa i metody spawania wykazuje morfologię drobnodendrytyczną komórkową lub kolumnową ze śladową obecnością węglików pierwotnych w przestrzeniach międzidendrytycznych (rys. 12.23c,d, 12.24b oraz 12.26a). Szczegółowe obserwacje struktury w obszarze linii wtopienia ujawniły pojedyncze przypadki mikropęknięć oraz niepełnego wymieszania spoiwa z materiałem rodzimym (rys. 12.25).



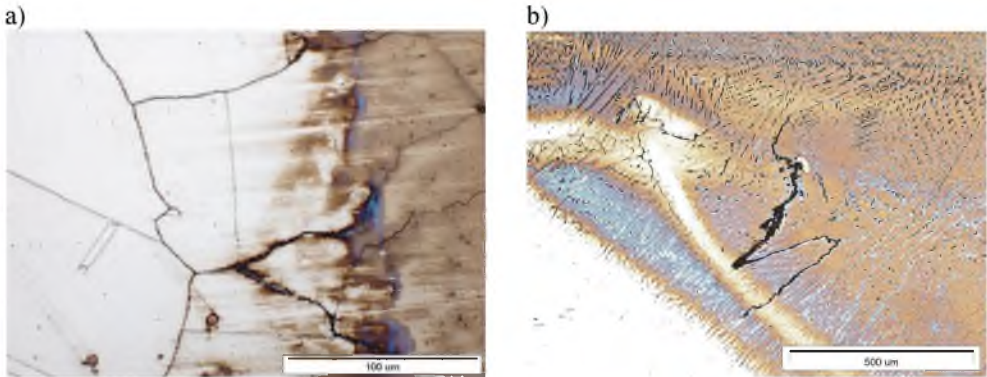
Rys. 12.23. Makro- i mikrostruktura złącza ze stopu Inconel 740H spawanego metodami 141 i 141 Aut, LM: a) makrostruktura złącza spawanego metodą 141, b) mikrostruktura MR, c) mikrostruktura spoiwa Thermanit 617, d) mikrostruktura spoiwa Inconel 740H po spawaniu metodą 141 Aut



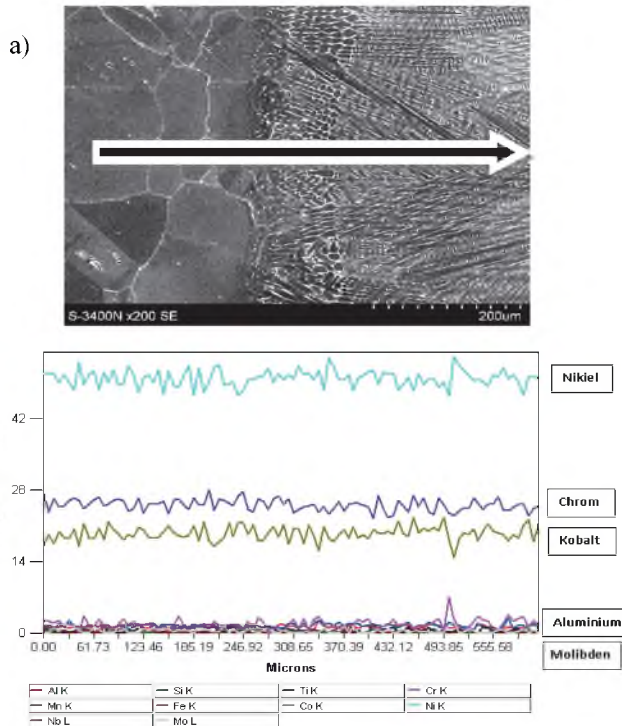
Rys. 12.24. Mikrostruktura złącza ze stopu Inconel 740H spawanego metodami 141 i 141 Aut: a) mikrostruktura SWC, LM, b) dendrytyczna mikrostruktura spoiwy spawanej metodą 141 Aut, SEM

Badania liniowej mikroanalizy rozkładu podstawowych pierwiastków w obszarze linii wtopienia pozwalają ujawnić ewentualne segregacje pierwiastków węglilotwórczych, które potencjalnie wpływają na utwardzenie materiału w SWC. Wykonane badania wykazały

równomierny rozkład pierwiastków wchodzących w skład zarówno spoiwa Inconel 740H, jak i materiału rodzimego (rys. 12.26). Efekty znacznego utwardzenia wydzieleniowego w SWC nie wystąpiły w badanych złączach kwalifikacyjnych.



Rys. 12.25. Przykłady zaobserwowanych mikropełnięć w obszarze linii wtopienia złącza z Inconelu 740H LM: a) spawanego metodą 141 spoiwem Thermanit 617, b) spawanego metodą 141 aut spoiwem Inconel 740H, widoczny efekt niepełnego wymieszania spoiwa z materiałem rodzimym



Rys. 12.26. a) Mikrostruktura SWC z linią analizy składu chemicznego, SEM, b) rozkład liniowy podstawowych pierwiastków w obszarze linii wtopienia

12.9. Kwalifikowanie technologii przeróbki plastycznej rur ze stopu Inconel 740H

Gięcie na zimno

Dla elementów konstrukcyjnych kotła, wykonywanych wg wymagań Dyrektywy 97/23/WE oraz AD 2000-Merkblatt seria HP, rury gięte na zimno muszą odpowiadać wymaganiom normy PN-EN 12952-5:2011, pkt 7.3, wg której przeprowadzono proces kwalifikowania gięcia rur przegrzewaczowych. Norma wymaga kwalifikowania technologii gięcia w taki sposób, by wszystkie dopuszczalne kombinacje materiałów, metody gięcia, wybrana geometria gięcia rur w łuki, jak również przynależna obróbka cieplna spełniały wymagania ww. normy. Karty materiałowe VdTÜV dopuszczają gięcie na zimno rur bez obróbki cieplnej (przesycania) po gięciu, w przypadku gdy stopień przerobu będzie wynosił:

- $\leq 20\%$ względnie, gdy stosunek promienia gięcia R do średnicy D wynosi $R/D > 2,5$ (większość tego typu materiałów o strukturze austenicznej dotyczy w szczególności: Sanicro 25, HR3C, Super 304H, HR6W),
- $\leq 10\%$ lub $R/D > 5$ (DMV617).

W odniesieniu do rur przegrzewaczowych z Inconelu 740H brak jest odpowiedniego doświadczenia technologicznego, a w specyfikacjach technicznych brak jest jednoznacznych wymagań proceduralnych, związanych z wykonywaniem łuków o różnym promieniu gięcia. Prowadzone eksperymenty z rurami giętymi na zimno mają na celu zgromadzenie odpowiedniej wiedzy dla realizacji produkcyjnych procesów technologicznych, spełniających wymagania Dyrektywy Ciśnieniowej dla zapewnienia bezpieczeństwa eksploatacji łuków w stanie potencjalnie bez obróbki cieplnej, a także przesycaniu po gięciu.

Program badań obejmował zatem wykonanie serii łuków z rury o wymiarach $\varnothing 31,8 \times 6,3$ mm giętych o promieniu $R = 42, 48, 58, 65, 80$ i 100 mm, które poddano badaniom w stanie po gięciu oraz po przesycaniu z temperatury 1150°C (rys. 12.27).



Rys. 12.27. a) Obrazy łuków po gięciu na zimno na różny promień gięcia, b) przykład łuku po gięciu i przesycaniu

W trakcie prób gięcia wymagane jest wykonanie między innymi:

- oceny wizualnej elementów podlegających gięciu,
- pomiarów geometrycznych grubości ścianki rury w obszarze największego „pocienienia” oraz w obszarze „spęczenia” elementu po gięciu,
- badań penetracyjnych elementów po gięciu,
- pomiarów twardości na przekroju luków,
- badań metalograficznych na przekroju rury po gięciu.

Wykonane luki wykazują, zależnie od promienia gięcia, odkształcenie zewnętrznych włókien w granicach $20\pm 35\%$. W strefie rozciąganej luków umocnieniu ulega tylko wąska strefa zewnętrzna, wykazująca twardość około 315 HV10 przy twardości strefy nieodkształconej średnio 185 HV10. Obliczona owalizacja luków wynosi maks. 5.16% przy wartości dopuszczalnej 10%. Jakość wykonanych luków kwalifikacyjnych spełnia wymagania normy PN-EN 12952-5:2011.

Przeróbka plastyczna na gorąco

Procesy przeróbki plastycznej na gorąco należy przeprowadzać w zakresie między 1200 a 900°C. Dla procesu gięcia na gorąco i podobnych procesów, gdzie występuje zgniot zaleca się stosowanie dolnego zakresu temperatury nagrzewania, celem uniknięcia rozrostu ziaren.

Po przeróbce plastycznej na gorąco wymagane jest przesykanie elementów w temperaturze od 1150 do 1200°C, z wystarczająco szybkim studzeniem w wodzie, powietrzu lub gazie ochronnym.

12.10. Podsumowanie i wnioski

Zastosowane technologie spawania złączy jednorodnych oraz mieszanych z rur $\text{Ø}38 \times 4,5$ mm ze stopu Inconel 740H i technologia gięcia rur w luki o kącie 180°, zapewniły prawidłowe własności mechaniczne, technologiczne oraz makro- i mikrostrukturę spoiny, strefy wpływu ciepła, linii wtopienia, a także zadowalających cech geometrycznych wykonanych luków.

Przeprowadzone badania są pionierskie w kraju i pozwoliły na zdobycie doświadczenia i własnego „know-how” w zakresie technologii spawania i gięcia rur cienkościennych do zastosowań w kotłach o nadkrytycznych parametrach pracy.

Wykonane kwalifikacyjne złącza spawane z nadstopu niklu Inconel 740H poddane zostały wymaganym badaniom nieniszczącym oraz niszczącym, a ich pozytywne wyniki spełniają wymagania jakości dla poziomu B wg PN-EN ISO 5817:2014-05.

RAFAKO S.A. uzyskało kwalifikację technologii spawania rur przegrzewaczowych metodami 141 (GTAW) oraz 141 Aut. przeprowadzoną wg normy PN-EN 15614-1:2008 oraz kwalifikację technologii gięcia rur wg wymagań normy PN-EN 12952-5:2011, pkt 7.3 przez Jednostkę Notyfikowaną TÜV NORD i UDT.

Bibliografia dotycząca karty materiałowej nr 12

1. Bechetti D.H.: Microstructural Evolution and Creep Rupture Behavior of Inconel 740H Fusion Weld. Theses and Dissertations paper 1247, Lehigh University, Bethlehem, PA, USA, 2013.
2. Yan C., Zhendong L., Godfrey A., Wei L., Yuqing W.: Microstructure evolution and mechanical properties of Inconel 740H during aging at 750°C. *Materials Science & Engineering A*, Vol. 589, 2014, p. 153-164.
3. Shingledecker J.: Development of Advanced Materials for A-USC Boiler Systems. NETL Crosscutting Research Review Meeting, Pittsburg, PA, USA, May 22, 2014.
4. Xie X., Chi C., Zhihao Q. et al.: An Investigation on Structure Stability of Advanced Austenitic Steels and Ni-base Superalloys for 600-700°C AUSC Power Plant Application. *Proceedings of 7th International Conference*, Waikoloa, USA, 2013, p. 98-119.
5. Tortorelli P.F., Unocic K.A., Wang H., Shingledecker J.P.: Ni-based Alloys for Advanced Ultrasupercritical Steam Boilers. Fossil Energy Crosscutting Program Review Meeting, Pittsburg, USA, May 22, 2014.
6. Hernas A., Kościelniak B., Hajda J.: Mikrostruktura i właściwości złączy spawanych z nadstopu niklu Inconel 740H po starzeniu w 750°C. [w:] Hernas A. i Mazur H. (red.): Bloki o nadkrytycznych parametrach pracy, IV Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „POWERWELDING 2015”, Belchatów, 2015, s. 160-186.



Prof. zw. dr hab. inż. **Adam Hernas** – rocznik 1947, z urodzenia góról spod Żywca, z wychowania Ślązak. Studia wyższe ukończył na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej, specjalność metaloznawstwo i obróbka cieplna metali, w 1972 roku. Od początku pracuje na Politechnice Śląskiej, a ostatnio w Instytucie Nauki o Materiałach Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii w Katowicach. Uzyskał stopień doktora nauk technicznych. Tytuł profesora nadał mu Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej w 1999 roku, a na stanowisku profesora zwyczajnego jest zatrudniony od 2002 roku. Zainteresowania naukowo-badawcze profesora Adama Hernasa są głównie związane z problematyką materiałów dla energetyki, żarowytrzymałością stali i stopów, z metodami badań oraz zagadnieniami trwałości i niszczenia materiałów i elementów konstrukcyjnych.

Wyniki swoich badań i analiz oraz prac prowadzonych przy współpracy z Instytutem Metalurgii Żelaza w Gliwicach i Rafako S.A. przedstawił jako autor i współautor w 6 monografiach, w tym są m.in.: Hernas A., Maciejny A.: Żarowytrzymałe stopy metali, Wyd. PAN-Ossolineum, Hernas A.: Żarowytrzymałość stali i stopów, Wyd. Politechniki Śl., Gliwice 2000 r., Hernas A., Dobrzański J.: Trwałość i niszczenie elementów kotłów i turbin parowych, Wyd. Politechniki Śl. Na dorobek publikacyjny składa się ponadto autorstwo i współautorstwo rozdziałów w 5 innych monografiach, ponad 250 publikacji w periodykach naukowo-technicznych oraz ponad 100 referatów na krajowych i zagranicznych konferencjach. W całym okresie pracy zawodowej ściśle współpracuje z przemysłem, początkowo metalurgicznym (Huta Katowice, Huta Baildon, Technologie Buczek), a od 1980 roku z przemysłem energetycznym (głównie z Rafako S.A. oraz elektrowniami Bełchatów i Opole), czego owocem były liczne wdrożenia o charakterze materiałowo-technologicznym.

Od 1994 roku prowadzi działalność gospodarczą, w ramach której wykonał ponad 300 prac o charakterze: ekspertyzowym, badawczym, diagnostycznym, w głównej mierze związanych z materiałami dla energetyki oraz procesami niszczenia elementów konstrukcyjnych kotłów i turbin. Był kierownikiem oraz głównym wykonawcą licznych projektów badawczych, promotorskich, międzyresortowych, zamawianych celowych i strategicznych oraz 3 projektów europejskich. Poza wymienionym dorobkiem publikacyjnym prof. Adam Hernas aktywnie działa na rzecz środowiska akademickiego. Dwukrotnie był prodziekanem ds. dydaktycznych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, rektorem w Wyższej Szkole Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach. Wielokrotnie był organizatorem konferencji naukowo-technicznych, a w latach 1984-2000 sprawował funkcję opiekuna społecznego zabytku techniki w Maleńcu. Za swoją pracę: naukową, dydaktyczną i organizacyjną został uhonorowany licznymi nagrodami i odznaczeniami.

Jest zapalonym narciarzem i żeglarzem. Jego hobby to kwitnące ogrody oraz kolekcjonowanie staroci.

Słowa kluczowe:

- materiały dla energetyki, stale ferrytyczne, austenityczne i stopy niklu
- złącza spawane, struktura i właściwości

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej

44-100 Gliwice, ul. Akademicka 5

tel. (32) 237-13-81, faks (32) 237-15-02

www.wydawnictwopolitechniki.pl

Dział Sprzedaży i Reklamy

tel. (32) 237-18-48, e-mail: wydawnictwo_mark@polsl.pl

ISBN 978-83-7880-328-7