

Wysokotemperaturowa trwałość stali i złączy spawanych w środowisku spalin

High-temperature life of steel and welded joints in the flue gases environment

Streszczenie

Badano przyczyny zróżnicowanej trwałości eksploatacyjnej dwóch osłon palników generatorów gazów obojętnych. Przeprowadzono badania materiałowe: analizę chemiczną, badania metalograficzne i mikroanalizę warstw wierzchnich. Wykazały one, że osłona, która uległa zniszczeniu po ok. 40 h eksploatacji generatora, była wykonana ze stali niestopowej, a osłona, która przepracowała ponad 6 miesięcy i uległa przepaleniu w obszarze połączenia spawanego, była wyprodukowana ze stali austenitycznej. Stwierdzono, że w miejscu przepalenia stężenie siarki było wyższe niż poza nim, co wskazuje na łatwiejsze wnikanie siarki do spoiny. W celu podwyższenia odporności na korozję wysokotemperaturową z udziałem związków siarki zaleca się zweryfikować dobór gatunku stali np. przez zastosowanie żaroodpornych stali austenitycznych z dodatkiem metali ziem rzadkich wiążących siarkę, tworząc cienkie, dobrze przylegające warstewki na powierzchni stali.

Abstract

Different causes of lifetime of shields of two inert gases burners generators were studied. Investigations of materials, chemical analysis, metallography and microanalysis studies of surface layers were carried out. They showed that the shield destroyed after about 40 h of the generator work was made of steel alloy, and the shield which worked for over 6 months and burned-through in the welded joint was made of austenitic steel. It was found that at the burning sulfur concentration was higher than outside, which points to easier penetration of sulfur into the weld. In order to increase the high temperature corrosion resistance with the sulfur fraction it is advisable to verify the selection of steel, e.g. by using heat-resistant austenitic steel with rare earth metals sulfur binding, creating a thin, well adherent film on the steel surface.

Wstęp

Rozwój materiałów żaroodpornych i żarowytrzymałych podyktowany jest dążeniem do poprawy parametrów operacyjnych procesów, a także polepszania trwałości eksploatacyjnej urządzeń.

W grupie żaroodpornych stali austenitycznych istotne zmiany polegają na modyfikacji składu chemicznego, jak wzrost udziału niklu [1÷3], stosowanie mikro-dodatków pierwiastków ziem rzadkich [2÷7], czy też modyfikacja budowy warstwy wierzchniej, w wyniku np. implantacji jonów [5]. Działania te wynikają z faktu, że żaroodporność tworzywa metalicznego jest funkcją właściwości ochronnych zgorzeli, która zależy

od składu chemicznego, struktury (zwartości, stopnia zdefektowania), przyczepności do podłoża metalu, plastyczności i wytrzymałości na szok termiczny.

Wysokotemperaturowe środowisko korozyjne spalin stawia wysokie wymagania stalom w przypadku jednoczesnego oddziaływania tlenu i siarki [1]. W stalach żaroodpornych poza dodatkiem chromu stosuje się aluminium i krzem, które mając większe powinowactwo do tlenu niż żelazo, przechodzą do zgorzeli, tworząc tam odpowiednio Cr_2O_3 , Al_2O_3 i SiO_2 . Tlenki te mają wyjątkowo małą ilość defektów o małej ruchliwości i z tego wynikają dobre właściwości ochronne tych zgorzeli. Natomiast poprawę przyczepności zgorzeli do podłoża można uzyskać przez wprowadzenie do stali niewielkich dodatków metali ziem rzadkich – głównie ceru. Zwiększa on kilkakrotnie odporność stali na korozję, przy udziale większym od ok. 0,03% [2÷7]. Cer, z uwagi na silne powinowactwo do siarki, dodawany w niewielkiej ilości wpływa na efektywne usuwanie rozpuszczonej siarki przez związanie jej

Dr hab. inż. Jerzy Łabanowski, prof. nadzw. PG,
dr Maria Głowacka – Politechnika Gdańska.

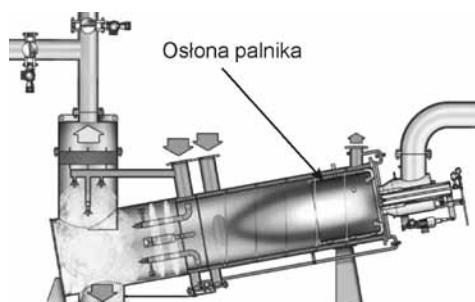
w związek Ce_2O_3S [4]. Wprowadzone gatunki żaroodpornych stali austenitycznych z udziałem ceru mogą w praktyce skutecznie zwiększyć trwałość elementów urządzeń pracujących w warunkach korozji tlenowo-siarkowej [8]. W dostępnej literaturze informacje na ten temat są jednak nieliczne – dominują wyniki badań laboratoryjnych.

W artykule przedstawiono przyczyny niskiej trwałości osłon palników generatorów gazów obojętnych oraz podano wytyczne doboru materiałów o większej trwałości na ten element generatora.

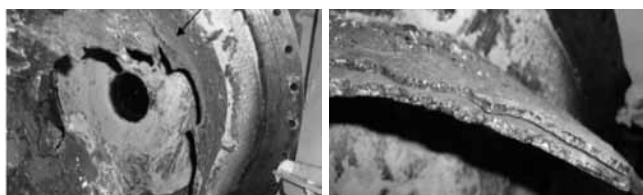
Badania własne

Przeprowadzono badania materiałowe stali zastosowanych do produkcji osłon palników w generatorze gazów obojętnych. Zasadę działania generatora przedstawiono na rysunku 1. Cylindryczna osłona palnika wykonana jako element spawany z blachy nie jest chłodzona w czasie pracy urządzenia i może nagrzewać się do temperatury powyżej $1000^{\circ}C$.

Badania obejmowały: analizę składu chemicznego stali, badania metalograficzne i mikroanalizę warstw wierzchnich osłon. Badano dwie osłony palników: osłonę 1, która uległa przepaleniu po 40 h pracy oraz osłonę 2 eksploatowaną przez ok. 6 miesięcy. Próbkę do badań pobrano ze zniszczonych osłon palników z miejsc, które uległy przepaleniu (rys. 2).



Rys. 1. Zasada działania generatora gazów obojętnych
Fig. 1. Schematic principle of inert gas generator

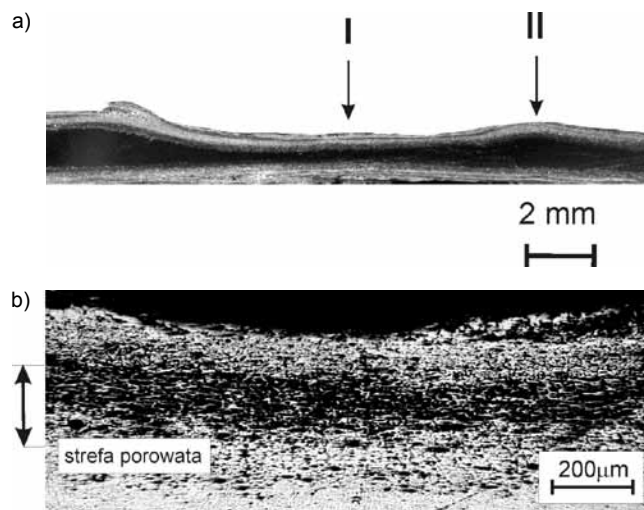


Rys. 2. Widok przepalanej osłony 1 palnika
Fig. 2. Burned-through shield 1 of burner

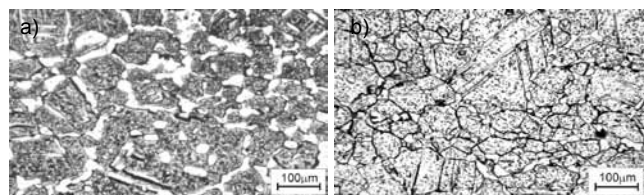
Analizę składu chemicznego materiału osłon przeprowadzono na spektrometrze optycznym. Wyniki badań w postaci wartości średniej z czterech pomiarów przedstawione w tabelicy I wykazały, że osłona 1 była wykonana ze stali niestopowej, a osłona 2 ze stali wysokostopowej chromowo-niklowej, zbliżonej do gatunku X8CrNi25-21 wg PN-EN 10095:2002.

Badanie powierzchni przekroju osłony 1 wykazało prawie całkowite utlenienie ścianki, tylko małe fragmenty miały charakter metaliczny. Obserwacja powierzchni przekroju osłony 2 wykazała, że warstwa wierzchnia z obu stron była oddzielona od wnętrza blachy przez strefę porowatą (rys. 3).

Obserwacja mikrostruktury osłony 2 na mikroskopie świetlnym wykazała, że przepalenie osłony nastąpiło w spoinie. Stwierdzono zróżnicowaną strukturę w obszarze spoiny; duże, jasne węgliki na granicach austenitu (rys. 4a), poza tym obszarem austenit z drobnodyspersyjnymi wydzieleniami (rys. 4b).



Rys. 3. Przekrój przez przepaloną osłonę 2 palnika. Zgląd nietrawiony. Zaznaczono miejsca analizy EDS; I – spoina, II – materiał rodzimy
Fig. 3. Cross-section of the burned-through no. 2 shield. Non-etched metallographic specimen. The places of EDS analysis indicated: I – weld, II – base material



Rys. 4. Mikrostruktura: a) w miejscu przepalenia osłony, b) poza obszarem przepalenia
Fig. 4. The microstructure of shield: a) in the burned-through area, b) out of burned-through area

Tablica I. Analiza chemiczna osłon 1 i 2 oraz wymagania dotyczące składu chemicznego dla stali X8CrNi25-21

Table I. Results of the chemical composition analysis of 1 and 2 shields and the chemical composition requirements for X8CrNi25-21 steel

| Oznaczenia | Skład chemiczny, % mas. | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|--------|--------|---------|---------|-------------|-------------|---|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Inne |
| Osłona 1 | 0,10 | 0,22 | 0,73 | 0,021 | 0,039 | 0,022 | 0,008 | Al – 0,036 |
| Osłona 2 | 0,069 | 1,73 | 1,07 | 0,002 | 0,039 | 22,7 | 18,8 | Mo – 0,16; Ti – 0,050; Cu – 0,16; Nb – 0,01 |
| Stal X8CrNi25-21 | ≤ 0,10 | ≤ 1,50 | ≤ 2,00 | ≤ 0,045 | ≤ 0,015 | 24,0 - 26,0 | 19,0 - 22,0 | N ≤ 0,11 |

Tablica II. Mikroanaliza składu chemicznego osłony 1**Table II.** The results of chemical composition microanalysis of 1 shield

| Miejsce pomiaru | Skład chemiczny, % mas. | | | | |
|--------------------|-------------------------|------|------|------|--------|
| | O | Si | S | Mn | Fe |
| Warstwa wierzchnia | 7,93 | 1,08 | 1,39 | 0,84 | reszta |
| Środek osłony | – | 0,30 | 0,03 | 0,94 | reszta |

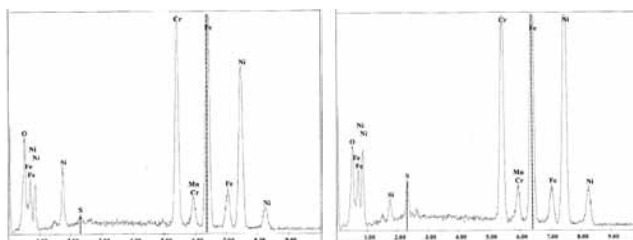
Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej EDS warstw wierzchnich i środka dwóch osłon przedstawiono w tablicach II i III. Badanie potwierdziło, że osłona 1 wykonana była ze stali niestopowej, a w jej warstwie wierzchniej zwiększył się udział krzemu i siarki w stosunku do środka osłony, podobnie jak w osłonie 2, wykonanej ze stali stopowej Cr-Ni.

Dodatkowo w osłonie 2 wykonano mikroanalizę składu chemicznego warstwy wierzchniej w miejscu przepalenia i w jej najbliższym otoczeniu, badając powierzchnię na przekroju osłony o wymiarach 50 x 300 µm wskazanych na rysunku 3a.

Z uzyskanych widm dla stali w miejscu przepalenia i dla materiału przyległego odczytano maksymalną liczbę zliczeń dla siarki w stosunku do żelaza, w zaznaczonych pikach, co daje możliwość porównania ilościowego stężenia siarki w tych miejscach próbek (rys. 5). Uzyskano odpowiednio w miejscu przepalenia (rys. 5a): $Fe/S = 1578/272 = 5,8$, a dla materiału przyległego (rys. 5b): $Fe/S = 1491/113 = 13,2$.

Tablica III. Mikroanaliza składu chemicznego osłony 2**Table III.** The results of chemical composition microanalysis of 2 shield

| Miejsce pomiaru | Skład chemiczny, % mas. | | | | | | |
|--------------------|-------------------------|------|------|------|-------|-------|--------|
| | O | Si | S | Mn | Cr | Ni | Fe |
| Warstwa wierzchnia | 6,72 | 6,37 | 4,02 | 0,09 | 18,61 | 30,56 | reszta |
| Środek osłony | – | 2,24 | 0,03 | 1,60 | 25,63 | 19,60 | reszta |



Rys. 5. Wynik mikroanalizy blachy w strefie przypowierzchniowej, w miejscu: a) przepalenia, b) przyległym do miejsca przepalenia. Wysokość zaznaczonych pików siarki i żelaza odpowiada odczytanej liczbie zliczeń dla tych pierwiastków

Fig. 5. The microanalysis results of close to surface area, in the place of: a) burning-through, b) close to burning-through. The high of sulfur and iron picks meet the count number of them.

Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że zniszczona po ok. 40 h eksploatacji osłona palnika generatora gazów obojętnych wykonana została ze stali niestopowej, czego dowiodły wyniki analizy chemicznej przeprowadzonej na spektrometrze optycznym i wyniki mikroanalizy przedstawione w tablicach I i II. Stal ta nie nadaje się do pracy w warunkach korozji chemicznej w wysokiej temperaturze i została prawdopodobnie użyta omyłkowo. Przykład ten wskazuje, jak szybko może ulec degradacji stal niestopowa w warunkach intensywnego utleniania i ataku korozji siarkowej.

Trwałość osłony 2 wykonanej ze stali austenitycznej chromowo-niklowej zbliżonej do gatunku X8CrNi25-21(1.4845) wg PN-EN 10095:2002 była znacznie wyższa, i umożliwiła pracę urządzenia przez 6 miesięcy.

Badanie warstw wierzchnich osłon za pomocą mikroanalizy EDS wykazało znacznie podwyższoną zawartość siarki i krzemu w stosunku do środka osłony. W osłonie 2 udział siarki osiągnął 4,0%, a krzemu 6,3% (tabl. III). Wysoka zawartość siarki jest wynikiem oddziaływania środowiska pracy – gazów spalinowych i dowodzi, że stal uległa korozji siarkowej w wysokiej temperaturze. Krzem

natomiast wskutek zdolności tworzenia warstewek ochronnych spełnił rolę przeciwdziałającą utlenianiu stali. Także wynik mikroanalizy warstw wierzchnich stali niestopowej potwierdza, że środowisko pracy osłony palnika zawierało związki siarki, bo po stosunkowo krótkim okresie eksploatacji (40 h) stężenie siarki przy powierzchni stali wyniosło ok. 1,4% (tabl. II).

Korozja siarkowa jest z reguły bardziej niebezpieczna niż korozja tlenowa i powoduje szybkie zniszczenie stali. Dodatkowo połączenie spawane może być miejscem podatnym na niszczenie, jak w przypadku badanej osłony 2 palnika. Mikroanaliza warstw wierzchnich wykazała bowiem w obszarze spoiny większy udział siarki niż w przyległym materiale rodzimym, co może być spowodowane łatwiejszym wnikaniem siarki do warstwy wierzchniej spoiny o charakterystycznej budowie dendrytycznej i o większej rozciągłości granic ziarn niż materiale rodzimym.

Stal austenityczna typu 25-20, szeroko stosowana w praktyce, często nie mogą spełnić wymagań trwałości podczas eksploatacji w temperaturze powyżej 800°C. Do pracy w tych warunkach preferowane są obecnie stale zawierające dodatki

stopowe pierwiastków ziem rzadkich, a zwłaszcza ceru [2÷7]. Cer podwyższa odporność korozyjną stali przez blokowanie migracji siarki na granicy tlenek-osnowa, zwiększając działanie ochronne warstewek tlenkowych. Efektywne stężenie ceru w stali żaroodpornej wynosi 0,03%. Z tego względu w normie PN-EN 10088-1: 2007 „Stale odporne na korozję” wprowadzono cztery gatunki stali austenitycznych z udziałem tego pierwiastka: X9CrNiSiN-Ce21-11-2 (1.4835), X6NiCrNbCe32-27 (1.4877), X6CrNiSiN-Ce19-10 (1.4818), X6NiCrSiN-Ce35-25 (1.4854). Od tych stali należy oczekiwać znacznego wzrostu trwałości eksploatacyjnej części

urządzeń pracujących w warunkach korozji tleno-wo-siarkowej.

Do spawania stali żaroodpornych z udziałem ceru zaleca się stosowanie metody MMA oraz TIG/MIG w osłonie czystego argonu. Skład chemiczny materiału dodatkowego do spawania powinien odpowiadać składowi spawanych stali. Przykłady drutów litych (Avesta Welding) do spawania stali austenitycznych z cerem podano w tablicy IV. Są to: dla stali X6CrNiSiN-Ce19-10 – drut 153 MATM, dla X9CrNiSiN-Ce21-11-2 – drut 253MA[®], a dla X6NiCrSiN-Ce35-25 (1.4854) – 353MA[®].

Tablica IV. Druty lite do spawania stali austenitycznych z dodatkiem metali ziem rzadkich [8]
Table 4. Solid wires for welding of austenitic steel with rare earth metals [8]

| Oznaczenie | Skład chemiczny, % mas. | | | | | | | Właściwości mechaniczne stopiwa w temp. pokojowej | | | Temp.* °C |
|---------------------|-------------------------|------|-----|------|------|------|------|---|--------------------|---------|--------------|
| | C _{max} | Si | Mn | Cr | Ni | N | Inne | R _{p0,2} , R _m , MPa | A ₅ , % | HB, max | |
| 153MA TM | 0,05 | 1,30 | 0,6 | 18,5 | 9,5 | 0,15 | Ce | 290 700 | 40 | 210 | 1150 |
| 253MA [®] | 0,09 | 1,60 | 0,6 | 21,0 | 10,0 | 0,17 | Ce | 440 680 | 38 | 210 | 1150 |
| 353MA [®] | 0,05 | 0,85 | 1,6 | 27,5 | 35,0 | 0,15 | Ce | 320 590 | 43 | 210 | 1175 |

* maksymalna temperatura pracy w powietrzu

Literatura

- [1] Mrowiec S., Werber T.: Nowoczesne materiały żaroodporne. Wyd. 2. WNT, Warszawa 1982.
- [2] Blicharski M.: Inżynieria materiałowa. Stal. WNT, Warszawa 2004.
- [3] Hernas A.: Żarowytrzymałość stali i stopów. Wyd. Politechniki Śląskiej, 1999.
- [4] Watanabe Y., Kain V., Tonozuka T., Shoji T., Koonodo, Masuyama F.: Effect of Ce addition on the Sensitization Properties of Stainless Steels, Scripta Materialia 42/2000, s. 307-312.
- [5] Becker P., Panasko M., Young D.J.: Cyclic Oxidation of Heat Resisting Steels, Oxidation of Metals, Vol. 64, Nos. 516, 12/2005, s. 281-301.
- [6] Perez F.J., Otero E., Sierro M.P., Gomez C., Podraza F., de Segovia J.L., Roman E.: High temperature protection of austenitic AISI 304 stainless steel by Si, Mo and Ce ion implantation, Surface and Coating Technology, 108-109 (1998), pp. 127-131.
- [7] Laha K., Kyono J., Sasaki T., Kishimoto S., Shinya N.: Improved Creep Strength and Creep Ductility of Type 347 Austenitic Stainless Steel through the Self-Healing Effect of Boron for Creep Cavitation, Metallurgical and Materials Trans. A, Vol. 36A. 2/2005, s. 399-409.
- [8] www.outokumpu.com/stainless

Zapowiedź wydawnicza

Krajewski Sławomir, Nowacki Jerzy

Mikrostruktura i właściwości stali o wysokiej wytrzymałości AHSS

Streszczenie

Dokonano charakterystyki nowych stali o wysokiej wytrzymałości AHSS na podstawie analizy danych źródłowych. Zaprezentowano składy chemiczne i właściwości mechaniczne grup tych stali. Stale o wysokiej wytrzymałości coraz częściej używane są w przemyśle motoryzacyjnym oraz w budowie ciężkich maszyn. Właściwości mechaniczne i ciągliwość tych stali pozwalają na projektowanie coraz to lżejszych i bardziej wytrzymałych konstrukcji o dotąd nieosiągalnych możliwościach. Spawalność stali AHSS jest dobra. Dzięki prostemu składowi chemicznemu i małej liczbie dodatków stopowych możliwość doboru metody i parametrów spawania jest szeroka i dotyczy zarówno zgrzewania, jak i spawania metodami MMA, GTA i GMA.

Referat wygłoszony na X Szczecińskim Seminarium Spawalniczym 2 czerwca 2011 r. i opublikowany zostanie w numerze 7/2011.