

Trwałość spoin rurociągów wykonanych ze stali martenzytycznych

Durability of martensitic steel pipeline welds

Uszkodzenia połączeń spawanych elementów wykonanych ze stali martenzytycznych

Sprawność elektrowni ciepłych może ulec podwyższeniu jedynie wówczas, gdy elementy urządzeń energetycznych będą mogły pracować przy wyższych temperaturach i ciśnieniach pary przegrzanej. Są już opracowywane nowe gatunki stali, które będą mogły pracować w bardziej niekorzystnych warunkach eksploatacyjnych. Należą do nich stale martenzytyczne wysokochromowe 9 – 12% Cr z dodatkami V, Mo, W, N.

Długotrwała praca tych stali, w warunkach pełzania, stwarza szereg problemów; większość z nich jest powodowana uszkodzeniami spoin. Bardzo często podczas eksploatacji ulegają uszkodzeniom spoiny doczołowe już po przekroczeniu połowy obliczeniowego czasu pracy. Uszkodzenia te stają się więc limitującym czynnikiem niezawodności urządzenia energetycznego.

Mikrostruktura stali martenzytycznych składa się z odpuszczonego martenzytu (rys.1), którego granice ziarna i samo ziarno są inkrustowane drobnymi węglkami np. typu $M_{23}C_6$, co zapewnia dobrą wytrzymałość na pełzanie.

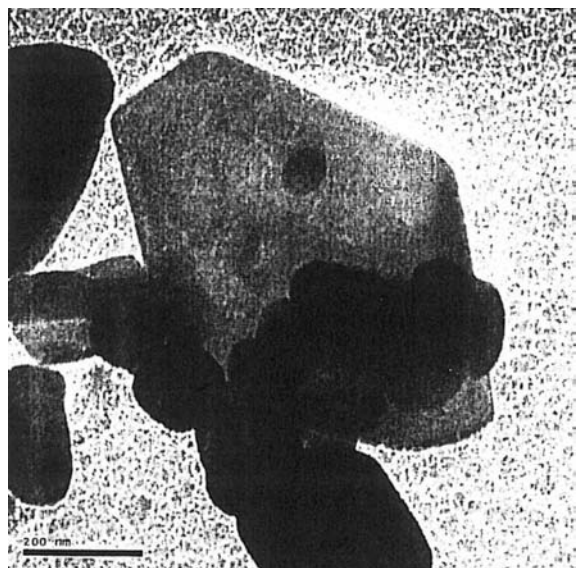


Rys. 1. Struktura martenzytyczna

Dalsze zwiększenie wytrzymałości uzyskuje się przez umocnienie roztworu stałego molibdenem lub wolframem oraz precipitację węglikoazotków na bazie wanadu (M_x), a także wzrostu liczby dyslokacji oraz subziarna w czasie przemiany martenzytycznej.

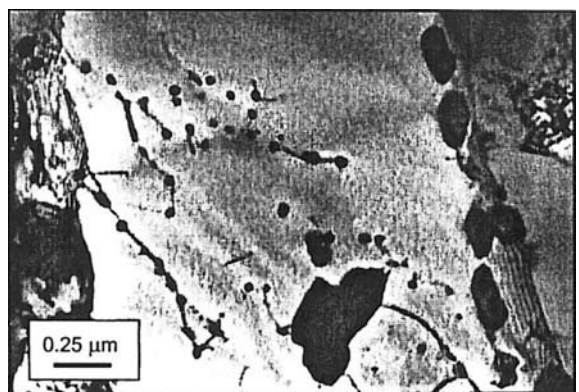
W czasie eksploatacji, w warunkach pełzania, wydzielają się fazy obniżające wytrzymałość na pełzanie; należą do nich:

a) faza Z – $Cr(VXb)X$ kompleks karbidoazotków, który powoduje całkowite rozpuszczenie azotków NX, tworzenie dużych cząstek, obniżając tym samym wytrzymałość czasową (rys.2);



Rys. 2. Faza „Z” [9]

b) faza Lavesa – $Fe_2(MoW)$ powstaje po przepracowaniu ~ 20 000 h w warunkach pełzania, najczęściej w obecności powyżej 11% Cr; zubaża roztwór stały w Mo i W i rośnie bardzo szybko; jej obecność w strukturze obniża znacznie plastyczność stali; występuje w postaci pręgi na subziarnie (rys. 3);



Rys. 3. Faza Lavesa [8]

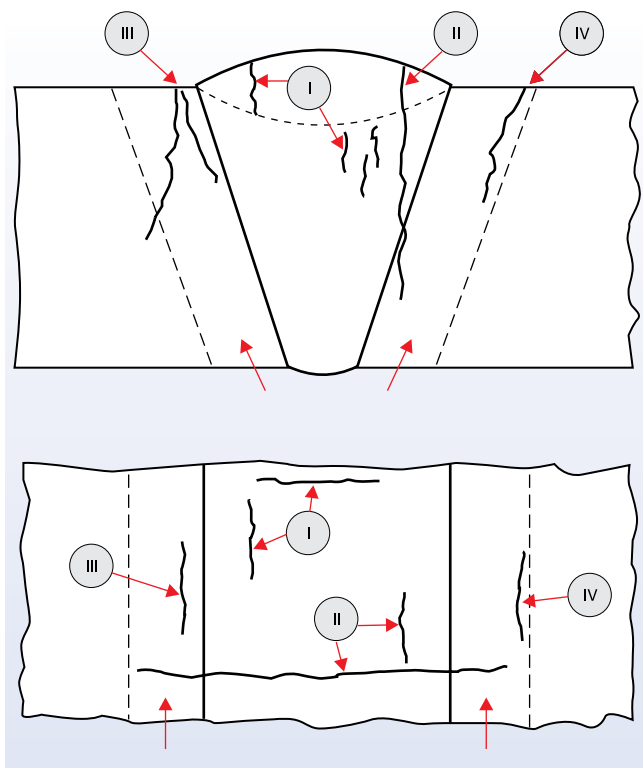
c) wydzielenie się azotków aluminium AlN – zubaża osnowę w azotki obniżając tym samym jej wytrzymałość na pełzanie, a szczególnie plastyczność stali; stosunek ilości azotu w stali do aluminium N/Al powinien być > 2 ;

ponadto wszystkie precipitaty ulegają zgrubieniu, występuje również spadek gęstości dyslokacji i subgranic; pojawiają się pustki pełzaniowe gromadzące się na granicy dużych cząstek.

Rodzaje uszkodzeń występujących w spoinach

Uszkodzenia połączeń spawanych, pracujących w warunkach pełzania, można sklasyfikować wg miejsca położenia i przyczyn ich powstania. Występują cztery rodzaje pęknięć (rys. 4):

- pęknięcia rodzaju I – umiejscowione w spoinie; mogą być podłużne i poprzeczne, według charakteru i przyczyny powstawania pęknięcia w spoinach; pęknięcia krystalizacyjne powstające w procesie krzepnięcia;
- pęknięcia rodzaju II – poprzeczne lub podłużne umiejscowione w spoinie, mogące propagować do strefy wpływu ciepła (SWC), a nawet do materiału rodzimego; powstają przy powtórnych nagrzewaniu, w czasie wyżarzania po spawaniu lub w czasie eksploatacji nieodpowiednio odpuszczonego połączenia;
- pęknięcia rodzaju III – umiejscowione są w gruboziarnistej części SWC w pobliżu linii wtopienia i rozprzestrzeniają się wzdłuż linii wtopienia, czasami przechodząc do materiału rodzimego; są to tzw. pęknięcia relaksacyjne; ich mechanizm powstawania związany jest z węglkowym utwardzeniem ziarna; w tej strefie często występują pęknięcia powstające w czasie wyżarzania spoiny; pęknięcia, które powstają w czasie eksploatacji oznaczają się jako IIIa; można je metalograficznie odróżnić od pęknięć III – powstających w czasie wyżarzania, występujących w grubo-



Rys. 4. Rodzaje pęknięć spoin

ziarnistej części SWC i mających charakter międzykrystaliczny; pęknięcia rodzaju IIIa występują, po dłuższym czasie eksploatacji, w drobnoziarnistej części SWC;

- pęknięcia rodzaju IV – umiejscowione są w obszarze SWC wygrzewanej w czasie spawania, w zakresie temperatur między A_{c1} – A_{c3} , szczególnie w pobliżu A_{c1} ; pęknięcia te rozprzestrzeniają się wzdłuż strefy drobnoziarnistej i powstają po czasie nieprzekraczającym 50% obliczeniowego czasu pracy materiału rodzimego, towarzyszą im pustki pełzaniowe obniżające czasową wytrzymałość na pełzanie, co jest powodem przedwczesnego wystąpienia uszkodzenia (w porównaniu z materiałem rodzimym).

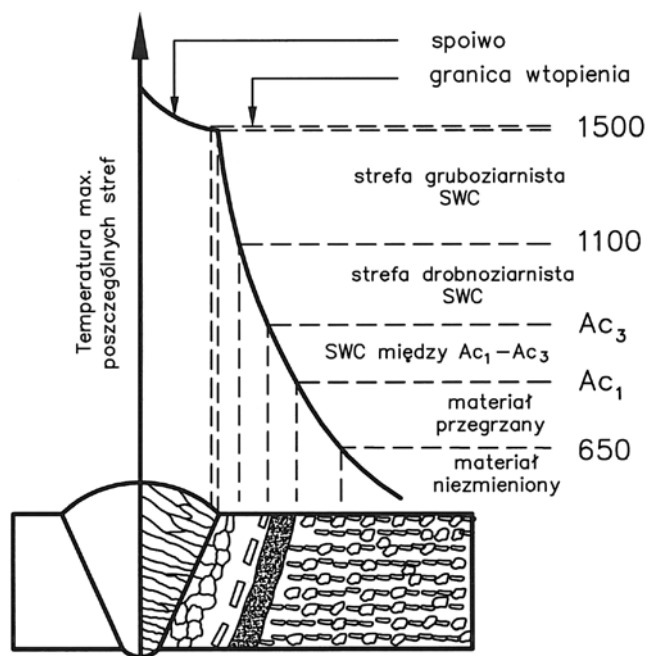
Spawanie

Stale martenzytyczne dostarczane są w stanie po normalizacji i odpuszczeniu, które jako standard stosuje się po spawaniu w celu uzyskania pierwotnej struktury metalu rodzimego oraz obniżenia naprężeń własnych w spoiwie w temperaturze między A_{c1} – A_{c3} . Temperatura międzyoperacyjna waha się w granicach 200 – 300°C. Po spawaniu spoinę ochładza się na wolnym powietrzu aż do temperatury otoczenia, poniżej punktu MF (temperatura końca przemiany martenzytycznej). Przetop grani zazwyczaj wykonuje się metodą TIG.

Dane literaturowe na temat wytrzymałości spoin na pełzanie w czasie eksploatacji są niewiarygodne (brak doświadczenia), a uzyskane na próbkach po 10 000 h pracy wykazały, że ich wyżarzanie, dokładnie poniżej A_{c1} , ma wpływ na negatywną wytrzymałość oraz powoduje spadek twardości.

Strefa wpływu ciepła – SWC

SWC w materiale rodzimym, w zależności od maksymalnej temperatury, która występuje w czasie spawania, może mieć różne wymiary (rys. 5).

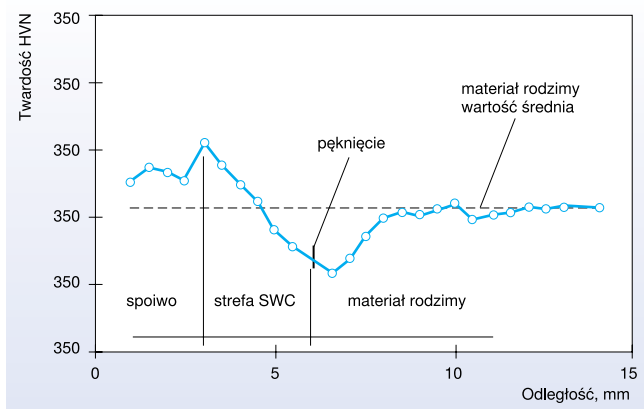


Rys. 5. Warstwy w SWC powstające w czasie spawania

- Warstwa gruboziarnista w pobliżu granicy wtopienia przy temperaturze wyższej od A_{c3} ; wszystkie węgliki są rozpuszczone, co skutkuje wzrostem ziarna pierwotnego austenitu; węgliki wzmacniają mikrostrukturę i ograniczają wzrost ziarna.
- Warstwa drobnoziarnista znajdująca się w oddaleniu od granicy wtopienia, ale jeszcze w zasięgu temperatury wyższej od A_{c3} ; przyrost ziarna austenitycznego jest ograniczony, gdyż nie doszło do całkowitego rozpuszczenia węglików.
- Warstwa międzykrytyczna $A_{c1} - A_{c3}$; w tej strefie zachodzi częściowa austenitacja; nowy austenit pojawia się na granicach pierwotnych ziaren oraz w martenzycie, co właściwie jest strukturą po odpuszczeniu.
- Materiał rodzimy nagrany poniżej A_{c1} nie należy do strefy SWC; w tej części nie ma zmian strukturalnych, które występują w strefie SWC, tj. w odległości od strefy wtopienia 2 – 4 mm.

Spadek wytrzymałości czasowej

Występuje najczęściej w przypadku wyżarzania poniżej A_{c1} , co może być przyczyną przyrostu grubości fazy Lavesa ($M_{23}C_6/M_x$). Najczęściej pęknięcia lokalizują się w strefie drobnoziarnistej, gdzie występuje również spadek twardości (rys. 6).



Rys. 6. Rozkład twardości po przekroju spoiny

Istotną cechą dla czasowej wytrzymałości spoiny jest stabilność węglików MX. Dochodzi również do rozpuszczania i wytrącania węglików, co sprzyja występowaniu fazy Z, która w okolicy pęknięć rodzaju IV destabilizuje precipitaty rodzaju MX.

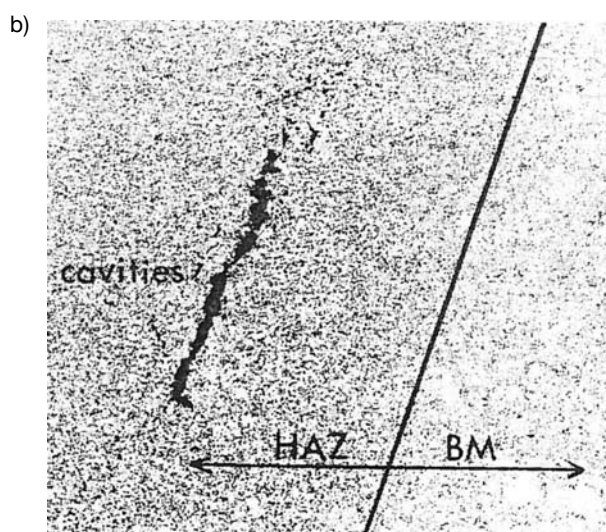
Aluminium tworzy azotki AlN kosztem MX, a zatem zawartość Al nie powinna przekraczać 0,003%. Minimalna twardość HV ~ 200, poniżej której mogą pojawiać się pęknięcia IV rodzaju.

Strefa drobnoziarnista jest najmniej odporna na pęknięcia IV rodzaju, cała strefa ulega austenitacji, ale nie zachodzi całkowite rozpuszczenie cząstek – precipitatów, dlatego ziarno austenityczne jest drobne, a w czasie ochładzania dochodzi do transformacji na martenzyt. Najmniejszą twardość ma strefa $A_{c1} - A_{c3}$, co odpowiada najmniejszej wytrzymałości.

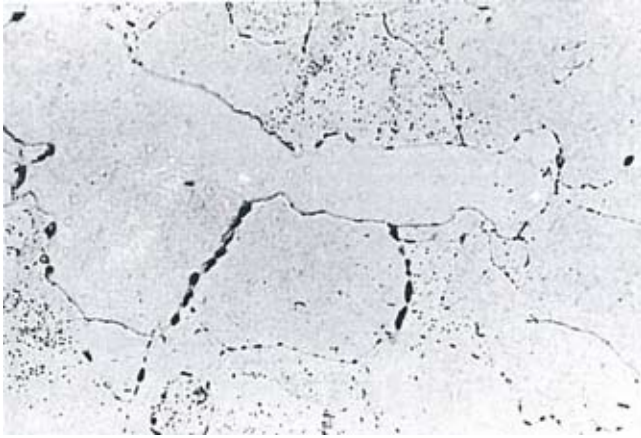
W strefie obniżonej wytrzymałości (strefa międzykrytycznego nagrzewania $A_{c1} - A_{c3}$), gdzie występują pęknięcia, struktura metalu jest zazwyczaj drobnoziarnista ferrytyczno-węglikowa ze znaczną liczbą pustek pelzaniowych, szczególnie w pobliżu krawędzi pęknięcia (rys. 7). Mechanizm rozwoju pęknięcia ma charakter dyskretny i składa się z kilku etapów. Z początku, na

powierzchni spoiny, w strefie obniżonej wytrzymałości występuje nagromadzenie pustek pelzaniowych, następnie pustki łączą się w mikropęknięcia, które w miarę rozwoju przechodzą w makropęknięcia i pod działaniem sił zewnętrznych następuje ich skokowe rozprzestrzenianie (rys. 8). Następnie proces gromadzenia uszkodzeń w metalu ulega powtórzeniu. Na końcu pęknięcia następuje nagromadzenie pustek, które łączą się w łańcuchy, łańcuchy w mikropęknięcia i następuje kolejny przyrost makropęknięć.

Pęknięcia obwodowe powstają pod wpływem naprężeń osiowych, które w elementach rurowych, pracujących pod ciśnieniem, są dwa razy mniejsze od naprężeń obwodowych.



Rys. 7a – Pęknięcia w strefie SWC [2],
7b – uszkodzenia pelzaniowe w strefie drobnoziarnistej [1]



Rys. 8. Pory w strukturze. Replika 400x [1]

Doświadczenie eksploatacyjne wskazują, że pęknięcia obwodowe powstają w przypadkach, gdy naprężenia osiowe stanowią co najmniej 2/3 wartości naprężeń obwodowych. Taki stan może zaistnieć jedynie wtedy, gdy na element działają naprężenia zewnętrzne, np. od kompensacji ciężaru własnego, niesprawnych zawiesznień itp.

Podsumowanie

Dotychczasowe badania procesów wyczerpania i degradacji spoin elementów wykonanych ze stali martenzytycznych wykazują, że podczas długotrwałej eksploatacji zachodzą procesy powodujące rozpad struktur wyjściowych, intensyfikacja wydzielen, zmiany morfologii oraz faz dyspersyjnych (węglików i azotków), a także zmiany chemiczne w składzie osnowy. Powodują one degradację mikrostruktury i obniżenie wytrzymałości czasowej.

Obniżenie Al z 0,03 do 0,003% podnosi wytrzymałość czasową o 35%, albowiem azotki glinu dają precypitaty o dużych wymiarach, często umiejscowione na granicach ziarna. Precypitaty te obniżają plastyczność przy petzaniu i stają się koncentratorami naprężeń.

Wnioski

Do uszkodzeń typu IV przyczyniają się umiejscowione najczęściej w strefie drobnoziarnistej zmiany strukturalne, tj:

- rozrost węglików,
- rozpuszczenie karboazotków,
- zubożenie roztworu w pierwiastki stopowe,
- spadek gęstości dyslokacji,
- wytworzenie się węglików glinu,
- zanik struktury listwowej martenzytu,
- obniżona twardość,
- wystąpienie por petzaniowych (rys. 9).

W czasie eksploatacji spoin należy prowadzić następujące badania:

- pomiar twardości HV ≥ 200 (jeżeli twardość jest mniejsza należy spoinę wymienić),
- badania ultradźwiękowe w strefie wtopienia oraz SWC,

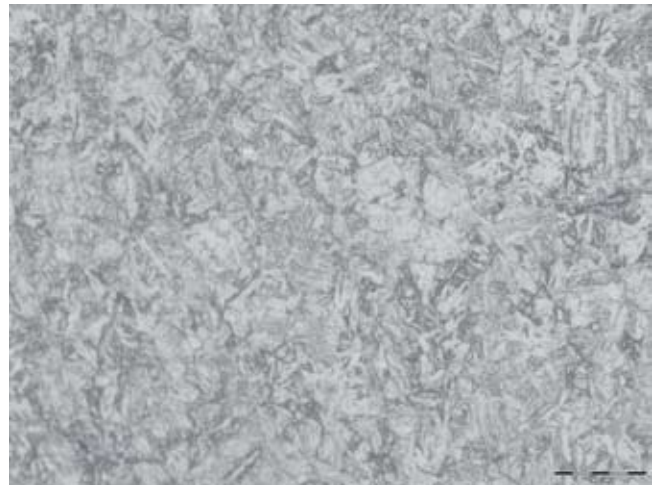
- repliki w strefie występowania pęknięć typ IV,
- kontrolę obróbki cieplnej struktury przy pomocy replik (rys.9),
- analizę chemiczną stali na obecność Al,
- badanie (replika) struktury strefy wpływu ciepła (rys.10).

Uwaga:

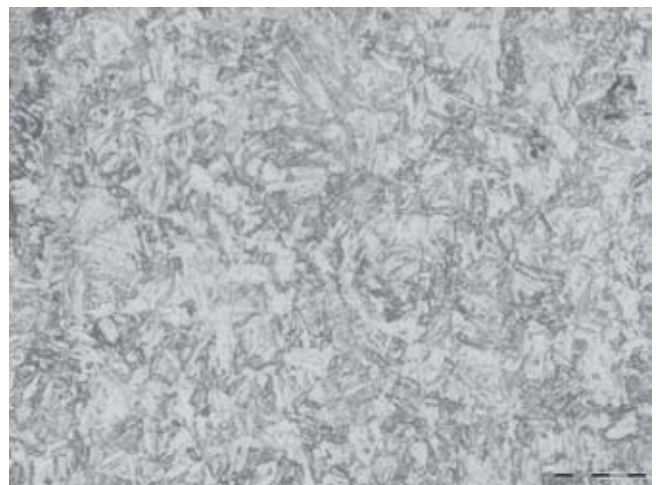
Dotychczasowe doświadczenia eksploatacyjne wskazują, że dostawcy podają raczej zawyżone dane charakteryzujące przydatność stali martenzytycznych do pracy w podwyższonych temperaturach, dotyczy to żaroodporności, a nawet żarowytrzymałości szczególnie spoin.

Wytrzymałość spoin jest ok. 50% mniejsza od materiału rodzimego, ten spadek jest powodowany drobnoziarnistą częścią SWC, co jest typowe dla stali ferrytycznych i martenzytycznych – pęknięcia IV.

Strata wytrzymałości w spoinach jest spowodowana przez przebudowanie listwowej struktury martenzytycznej do równoosiowej struktury powstałej w czasie spawania. Dane odnośnie do żaroodporności są podawane dla utlenialności w powietrzu, a nie w parze.



Rys. 9. Struktura – repliki



Rys. 10. Struktura SWC 200x – replika

LITERATURA

- [1] P/T91 – Damage Mechanisms and Inequity/Life Assessment. European Technology Development Ltd. UK London, September 2006
- [2] Dobosiewicz J, Prohaska A.: Niezawodność połączeń spawanych rurociągów parowych. *Energetyka* 1979, nr 3
- [3] Brziak P., Holy A., Bernasowski P.: The Type IV cracks in welding points of ferritic heat – resisting steels. *Power* 2007, nr 2
- [4] Albert S.K Matsui, m. Houga, H. Watanabe, Int. J. Press Vess Pip 2004 81.221-234
- [5] Tanaka T., Sakurai H.: Development of welding consumables 9Cr1.8W steel designed for advanced. *Power Engineering*, Kluwer Academic Pub1-Liege, Part I, 1994, 309-317
- [6] Conssement C., de Witte M.: Behavior of 12%Cr and improved 996Cr weldments impacted on the occurrence of type IV cracking in Service. *Joining/Welding 2000 IIW Conference 1991*, 189 – 205
- [7] Anochow A.E, Gryn E.A, Pierwiezencewa T.B.: Charakterystyka i przyczyny rozruszczenia połączeń paroprowadów gorączkowo promierzeniowa energobloków mocy 800 MW. *Tęplotę energetyka* 2009, nr 2
- [8] Hald I.: Creep resistant 9-12% steels-long-term testing mikrostrukturalnej stabilności i rozwoju patologicznego. *Elsam Energy E2/PL – MPT Denmark*
- [9] Ennis P.J., Czyrska-Filemonowicz A.: Recent Advances in Creep Resistant steel for Power Plant Applications. *Research Centre Julich. Gernay IWW2.D52425*
- [10] Allen D.J., EOH UKple: Optimising the creep performance of weld metals for advanced low alloy steels
- [11] Arav F., Lentfenzink J.M., Stork Boilers Netherlands: Effect Fabrication Processes on the Creep Behavior of 9-12% Chromium Steel
- [12] Dobosiewicz J., Zbroińska-Szczęcha E.: Uszkodzenia spoin elementów wykonanych ze stali t i P92. Jubileuszowa Konferencja Kottowa, Szczyrk, październik 2009

Paweł Gawron

Normy i wytyczne dotyczące jakości czynnika obiegowego w układach wodno-parowych elektrowni i elektrociepłowni

Stan obecny

Standards and guiding rules concerning quality of circulating agent in water/steam systems of electric power and CHP plants. Present legal status

W polskich elektrowniach i elektrociepłowniach, tak zawodowych jak i przemysłowych, zdecydowana większość zaleceń dotyczących parametrów fizykochemicznych czynników w obiegach wodno-parowych, zawartych we właściwych dla danego zakładu kartach reżimu chemicznego, opracowywana była głównie na podstawie:

- wytycznych jakości wody zasilającej, wody kottowej i pary w obiegach wodno-parowych elektrowni i elektrociepłowni oraz kontroli chemicznej czynnika w tych obiegach (*ZPBE „EnergoPomiary”* Gliwice, 1990);
- wytycznych VGB Power Tech VGB-R 450 – Guideline for boiler feedwater, boiler water and steam of steam generators with a permissible operating pressure > 68 bar, 1995;
- wytycznych EPRI:
 - Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Phosphate Treatment for Drum units (EPT/PT), 1994,
 - Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: All Volatile Treatment (AVT), 1996,
 - Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Oxygenated Treatment (OT), 1994,
 - Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Caustic treatment (CT), 1994.

W energetyce polskiej największą popularnością cieszyły się dwie pierwsze pozycje. Wymienione wytyczne były z założenia opracowywane w odniesieniu do warunków prowadzenia korekcji chemicznej czynników obiegowych, bez wykorzystania związków organicznych i w sposób bezpośredni nie uwzględniają sytuacji ich wykorzystania.

Na przestrzeni ostatnich 10 – 15 lat w energetyce krajowej pojawiły się liczne rozwiązania systemów korekcji oparte na wykorzystaniu różnego typu związków organicznych, stosowanych w zależności od obiektu w różnych konfiguracjach:

- rodzaju korygenta,
- funkcji korygenta w układzie,
- punktów dozowania,
- wielkości dawek,
- powiązania lub nie z korekcją związkami nieorganicznymi.

Wytyczne dotyczące kontroli obiegów oraz zakresu utrzymywanych parametrów czynników w układzie wodno-parowym stanowiły zwykle kompilację wspomnianych wytycznych oraz zaleceń dostawców preparatów do korekcji.

Na najnowszych jednostkach wytwarzających pierwotne sposoby korekcji czynników określane są zwykle przez dostawców urządzeń na podstawie własnych doświadczeń.