

# Aspekty strukturalne różnorodnych złączy spawanych ze stali Super 304H i T91

## Structural aspects of heterogeneous welded joints made of Super 304H and T91 steel

### Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań makro- i mikroskopowych różnorodnych złączy spawanych ze stali Super 304H i T91, wykonane metodą 141 (TIG) w pozycji PF. Materiałem dodatkowym był pręt lity Metrode EPRI P87. Badaniom metalograficznym poddano złącze po spawaniu (S1) i po obróbce cieplnej (S2), która została dobrana pod kątem składu chemicznego stali T91 i polegała na wyżarzaniu odprężającym w temperaturze 760 °C w czasie wygrzewania 2 godziny. Proces spawania, jak i obróbka cieplna w obszarze strefy wpływu ciepła (SWC) w przypadku stali Super 304H przyczyniły się do powstania procesów wydzieleniowych głównie na granicach ziaren. W SWC stali T91 zabiegi te spowodowały powstanie gruboziarnistej i zdegradowanej struktury martenzytycznej z licznymi wydzieleniami o zróżnicowanej morfologii.

**Słowa kluczowe:** złącze różnorodne; obróbka cieplna; stal Super 304H

### Abstract

The paper presents the results of macro- and microscopic tests of heterogeneous welded joints made of Super 304H steel and T91 steel. The examined welded joints were made with the 141 (TIG) method in the PF welding position, using a Metrode EPRI P87 wire as the additional material. The tests were performed on the joint after welding and after heat treatment which consisted in the stress relief annealing at the temperature of 760 °C and soaking time of 2 hours. The investigated joints were marked respectively: S1 (the joint without heat treatment) and S2 (the joint after heat treatment). The process of welding, as well as the heat treatment in the area of the heat-affected zone (HAZ) in the case of Super 304H steel contributed to the precipitation processes mostly on the boundaries of grains. In the HAZ of T91 steel these processes caused the development of a degraded martensitic structure with numerous precipitates of diverse morphology.

**Keywords:** heterogeneous joint; heat treatment; Super 304H steel

### Wstęp

W Europie, a szczególnie w krajach Unii Europejskiej od lat obserwuje się silną tendencję do podwyższania temperatury i ciśnienia pary w modernizowanych i nowo projektowanych blokach energetycznych, zwłaszcza tych opalanych węglem. Podwyższenie parametrów pracy ma przede wszystkim na celu zwiększenie wydajności i sprawności kotłów grzewczych oraz redukcję szkodliwych substancji emitowanych do atmosfery (głównie CO<sub>2</sub> oraz tlenków siarki i azotu). Dlatego też od materiałów stosowanych na konstrukcje energetyczne wymaga się zdolności przenoszenia obciążeń eksploatacyjnych w czasie długotrwałej pracy w temperaturze 580÷620 °C i przy ciśnieniu min. 28,5 MPa [1]. Postęp w rozwoju oraz opracowaniu i weryfikacji materiałów stosowanych na konstrukcje energetyczne objął w pierwszej kolejności wysokochromowe stale martenzytyczne oraz żarowytrzymałe stale austenityczne. W ostatnich latach pojawiły

się na rynku nowoczesne stale dla energetyki – w tym stal martenzytyczna X10CrMoVNb9-1 (T/P91) oraz austenityczna X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H). Stal T/P91 została opracowana w wyniku modyfikacji składu chemicznego stali P9, która obejmowała przede wszystkim wprowadzenie dodatków: Nb, V i N. Obecność tych pierwiastków zapewnia wzrost właściwości wytrzymałościowych oraz odporności na pękanie. Z kolei stal Super 304H została wprowadzona na rynek w wyniku modyfikacji składu chemicznego stali 304H, polegająca na wzbogaceniu jej składu poprzez dodatek Cu, Nb oraz N.

Zastosowanie żarowytrzymałych materiałów konstrukcyjnych o różnej osnowie wiąże się z koniecznością użytkowania złączy różnorodnych, które ze względu na stabilność struktury uznawane są za najbardziej krytyczne w konstrukcji kotła. Najczęstszymi problemami spotykanymi w przypadku użytkowania w instalacjach energetycznych tych złączy są

Mgr inż. Klaudia Klimaszewska; dr hab. inż. Jacek Słania, prof. PCz; dr inż. Paweł Wieczorek; dr hab. inż. Grzegorz Golański, prof. PCz – Politechnika Częstochowska; dr inż. Paweł Urbańczyk – Urząd Dozoru Technicznego.

Autor korespondencyjny/Corresponding author: [klaudia.klima93@gmail.com](mailto:klaudia.klima93@gmail.com)

**Tablica I.** Skład chemiczny stali Super 304H, % masy  
**Table I.** The chemical composition of Super 304H steel, % mass

C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Nb	Ni	Mo	Ce
0,08	0,26	0,72	0,018	0,006	17,94	3,07	0,42	9,98	0,22	4,70

**Tablica II.** Skład chemiczny stali T91, % masy  
**Table II.** The chemical composition of T91 steel, % mass

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb	N	Ce
0,10	0,40	0,46	0,016	0,008	8,72	0,96	0,21	0,07	0,14	2,15

m.in. nierównomierny rozkład naprężeń cieplnych spowodowany energią liniową oraz powstanie strefy odwęglonej wzdłuż linii wtopienia [2]. Celem ograniczenia występowania powyższych zjawisk opracowano nowy materiał dodatkowy o nazwie EPRI P87. Spoiwo to charakteryzuje się: współczynnikiem rozszerzalności cieplnej porównywalnym do wartości odpowiadającej współczynnikom stali 10H2M czy P91/P92. Ponadto znacznie ograniczona została tendencja do migracji węgla i powstaniu strefy odwęglonej dzięki obniżeniu zawartości chromu do wartości ok. 9% [2]. Celem badań była analiza mikrostruktury różnorodnych złączy spawanych stali austenitycznej Super 304H i martenzytycznej T91 po spawaniu i po obróbce cieplnej.

## Materiał i metodyka badań

Złącza spawane wykonano na rurze o średnicy  $\varnothing 51$  mm i grubości ścianki 10 mm, które przygotowano do procesu spawania poprzez ukosowanie na V z progiem technologicznym 1 mm. Tak przygotowane materiały połączono metodą 141 (TIG) w pozycji PF. Materiałem dodatkowym był pręt lity Metrode EPRI P87 dobrany pod kątem składu chemicznego stali austenitycznej. W czasie spawania jako gaz osłonowy użytkowano Argon I1 wg [3] (natężenie przepływu od 8 do 12 l/min) i formujący (natężenie przepływu od 4 do 6 l/min). Spawane materiały zostały wstępnie podgrzane w zakresie temperatury  $80 \pm 120$  °C. Natężenie prądu spawania wynosiło od 75 do 95 A. Skład chemiczny spawanych stali, określony za pomocą spektrometru iskrowego SpectroLab K2 przedstawiono w tablicach I i II. Natomiast w tablicy III zestawiono wymagany skład chemiczny zastosowanego pręta spawalniczego – materiału dodatkowego.

Badaniom poddano złącze spawane (oznaczone jako S1) oraz złącze spawane po obróbce cieplnej, tj. wyżarzaniu w temperaturze 760 °C w czasie wygrzewania 2h (oznaczone jako S2). Zakres przeprowadzonych badań obejmował:

1. badania nieniszczące – wizualne (VT), penetracyjne (PT) oraz radiograficzne (RT) zgodnie z [5];
2. obserwacje makroskopowe zgodnie z [6];
3. badania mikroskopowe przeprowadzone zgodnie z [6] przy pomocy mikroskopu świetlnego Axiovert 25 (OM) oraz skaningowego mikroskopu elektronowego Jeol 6610LV (SEM).

Ze względu na zróżnicowany skład chemiczny spawanych stali, w celu ujawnienia struktury zastosowano następujące odczynniki trawiące: chlorek żelaza – dla stali T91 oraz Mi19Fe – dla stali Super 304H i spoiwy.

**Tablica III.** Skład chemiczny materiału dodatkowego – pręt EPRI P87, % masy [4]

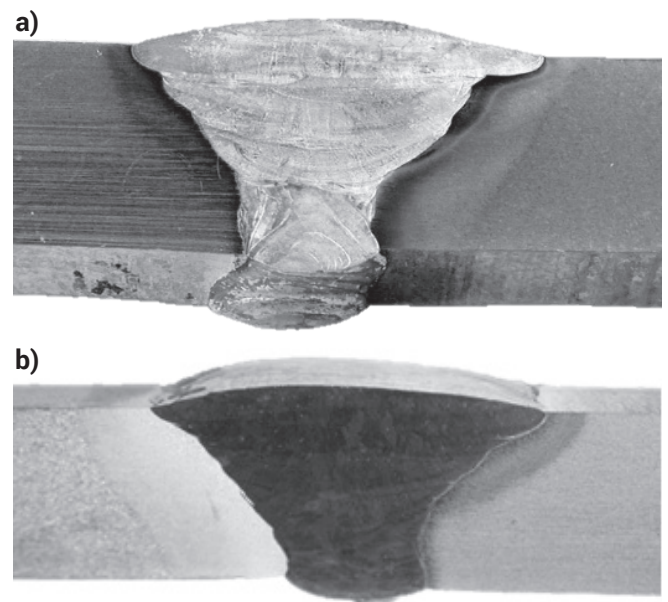
**Table III.** The chemical composition of welding consumables, % mass [4]

C	Si	Mn	Mo	Cr	Fe	Nb	Ni
0,11	0,16	1,55	2,02	8,25	38,8	1,09	reszta

## Badania i ich analiza

### Makroanaliza badanych złączy

Makroskopowy obraz połączeń spawanych przedstawiono na rysunku 1. Wyniki badań nieniszczących oraz obserwacje makroskopowe na przekrojach badanych złączy wykazały prawidłową ich budowę i nie ujawniły żadnych niezgodności spawalniczych przekraczających poziom jakości „B” zgodnie z [7].



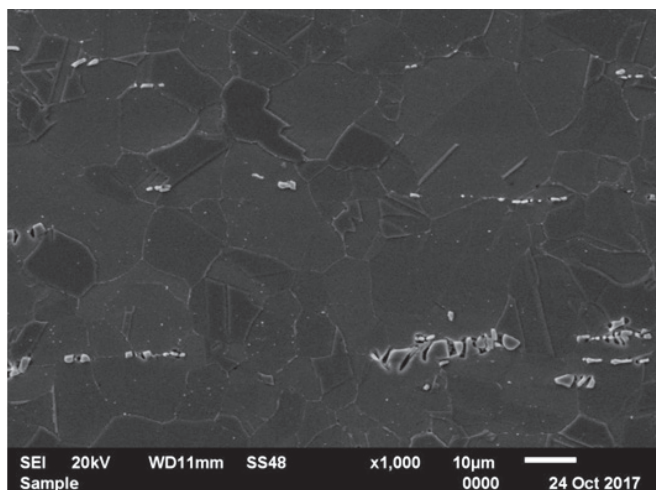
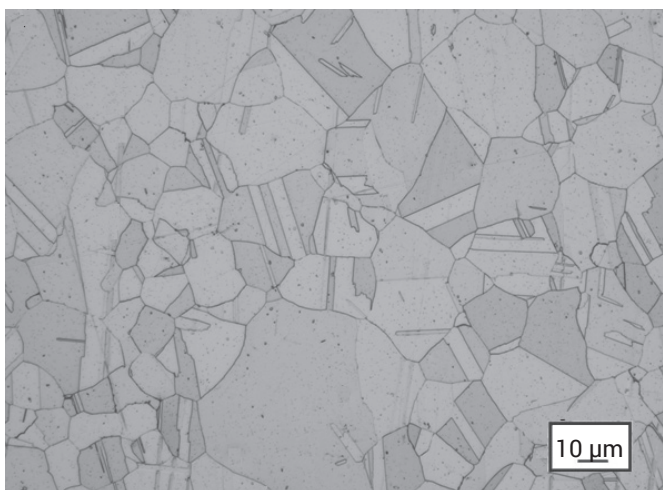
**Rys. 1.** Makroskopowy przekrój złączy: a) S1, b) S2, pow. ~4x  
**Fig. 1.** Microscopic pictures of the welded joints: a) S1, b) S2, mag. ~4x

### Mikrostruktura stali Super 304H po spawaniu i obróbce cieplnej

Materiał rodzimy – stal Super 304H (rys. 2) – charakteryzował się drobnoziarnistą strukturą austenityczną z widocznymi bliźniakami wyżarzania. Wielkość ziarna austenitu w tych stalach określono na 8/9 (złącze S1) oraz 9 (złącze S2) wg skali wzorców ASTM.

W mikrostrukturze badanych stali obserwowano liczne wydzielania, które miejscami ułożone były pasmowo. Dane literaturowe [8÷10] wskazują, że tego typu wydzieleniami są węgliki pierwotne NbC, które głównie odpowiadają za ograniczanie wydzielania się węglików  $M_{23}C_6$  oraz hamują nadmierny rozrost ziarna.

Obserwacje mikrostruktury badanej stali w pobliżu linii wtopienia SWC ujawniły gruboziarnistą strukturę austenitu o wielkości ziarna wg skali wzorców ASTM wynoszącej 2/3 w złączy S1 (rys. 3) i 2/4 w złączy S2 (rys. 4). W obszarze tym zarówno wewnątrz ziaren, jak i na granicach ziaren obserwowano liczne eutektyki węglkowe. Oddziaływanie ciepła w wyniku spawania skutkowało rozpuszczeniem się w osnowie węglików pierwotnych NbC, które w wyniku szybkiej



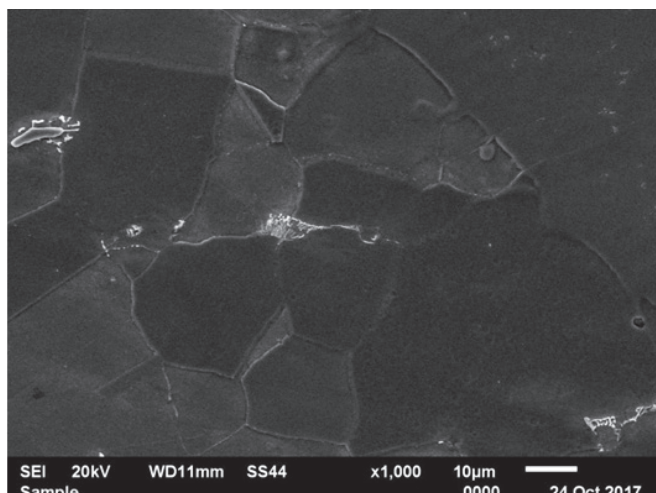
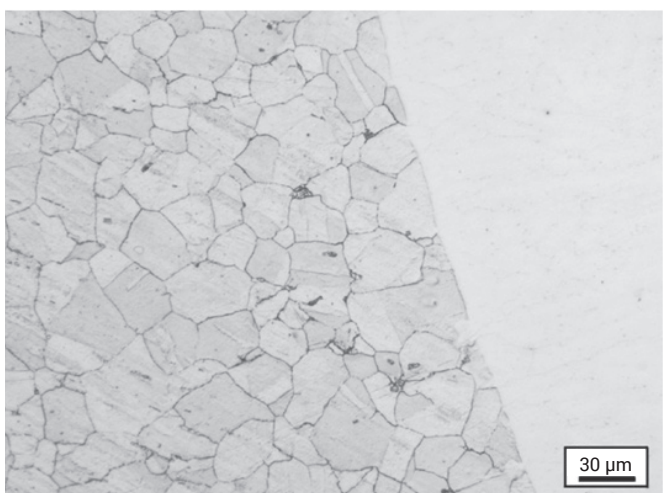
**Rys. 2.** Struktura stali Super 304H (złącza S1 i S2) – materiał rodzimy  
**Fig. 2.** Structure of Super 304H steel (welded joint S1 i S2) – base material

krystalizacji wydzielają się ponownie w postaci eutektyki węglkowej, bądź fazy międzymetalicznej [11]. Powstanie eutektyk węglkowych w stalach austenitycznych powodować może zwiększenie skłonności złączy tych stali do pęknięć gorących. Obróbka cieplna po spawaniu (złącze S2) przyczyniła się do procesów wydzieleniowych, głównie na granicach ziaren. Według [8÷10,12] w żarowytrzymałych stalach austenitycznych pierwszymi wydzieleniami pojawiającymi się w strukturze są węgliki  $M_{23}C_6$ . Wydzielanie się węglików  $M_{23}C_6$  na granicach w stalach austenitycznych mogą być przyczyną

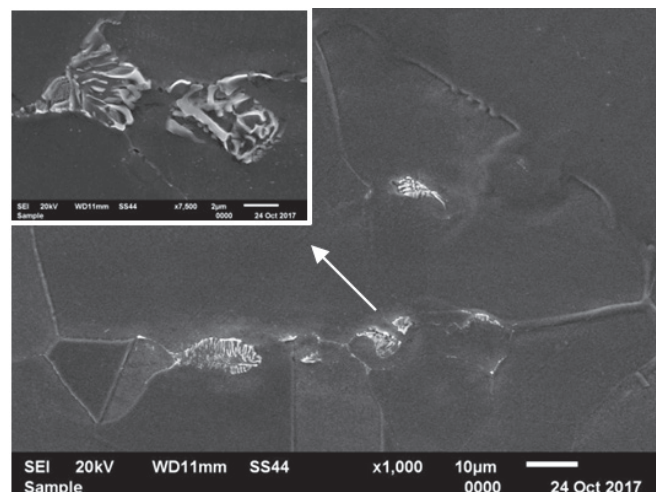
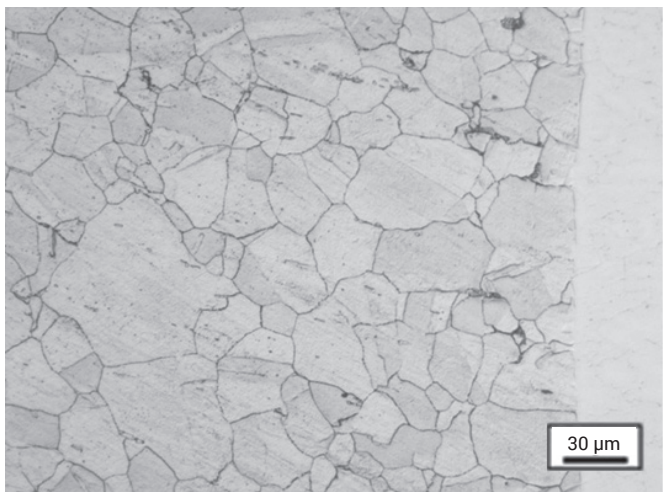
wzrostu skłonności tych stali do uczulenia – korozji międzykryształicznej. Obróbka cieplna po spawaniu oprócz procesów wydzieleniowych na granicach może przyczynić się do wydzielenia faz wtórnych wewnątrz ziaren –  $\epsilon$ -Cu i MX [13].

#### Mikrostruktura stali T91 po spawaniu i obróbce cieplnej

Materiał rodzimy od strony stali T91 (rys. 5) charakteryzuje się widoczną listwową strukturą martenzytu odpuszczonego z licznymi wydzieleniami o zróżnicowanej morfologii. Liczne wydzielenia obserwowano zarówno na granicach



**Rys. 3.** Struktura stali Super 304H (złącze S1) – SWC – obszar w pobliżu linii wtopienia  
**Fig. 3.** Structure of Super 304H steel (welded joint S1) – HAZ – near the fusion line



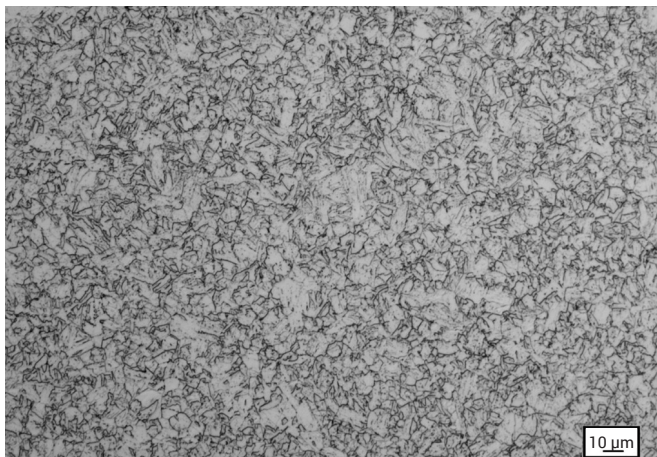
**Rys. 4.** Struktura stali Super 304H (złącze S2) – SWC – obszar w pobliżu linii wtopienia  
**Fig. 4.** Structure of Super 304H steel (welded joint S2) – HAZ – near the fusion line

ziaren byłego austenitu, jak i granicach listew – węgliki  $M_{23}C_6$  oraz wewnątrz listew martenzytu – wydzielenia typu MX (NbC, VX) [8].

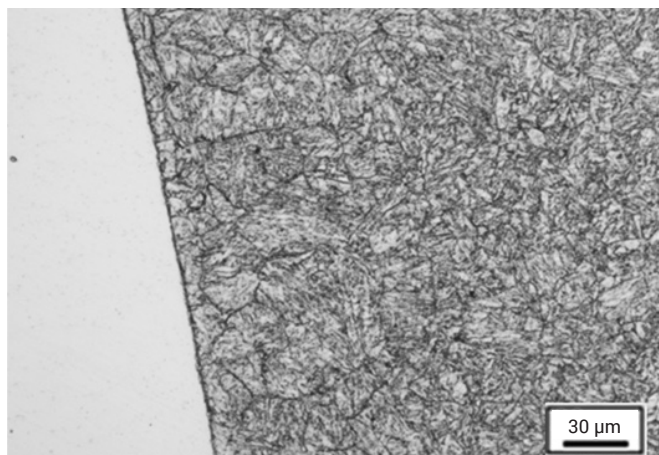
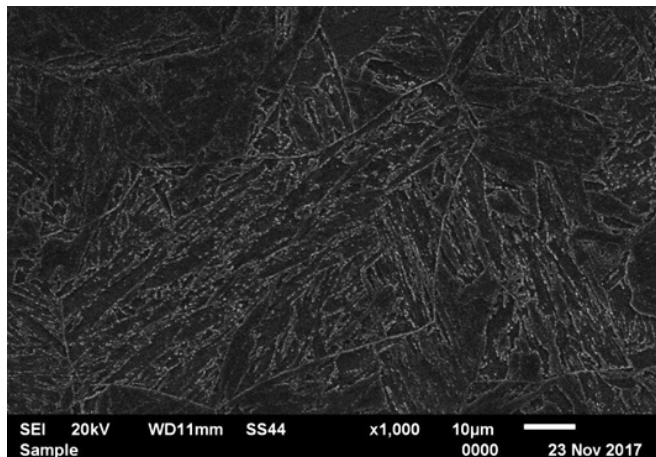
W mikrostrukturze SWC stali T91 od strony linii wtopienia (rys. 6, 7) można zasadniczo wyróżnić dwa obszary. W pobliżu linii wtopienia widoczny był obszar SWC o strukturze gruboziarnistej z pojedynczymi wydzieleniami o zróżnicowanej wielkości (rys. 6). Obróbka cieplna po spawaniu skutkuje procesami wydzieleniowymi, które obserwowano na granicach ziaren byłego austenitu, na granicach listew oraz wewnątrz ziaren. Miejscami ilości wydzieleni na granicach ziaren byłego austenitu była tak duża, że tworzyły tzw. „ciągłą siatkę”. W pobliżu linii wtopienia obserwuje się węgliki wydzielone równoległe do linii wtopienia (rys. 7). Ten układ wydzieleni w pobliżu linii wtopienia

nazywany była I rodzajem i dominuje w spoinach wykonanych materiałem dodatkowym na bazie niklu [14]. Drugim wyróżniającym się obszarem SWC stali T91 jest strefa normalizowania, która charakteryzuje się drobnoziarnistą strukturą. Strefa ta jest oddalona o ok. 2÷3 mm od linii wtopienia.

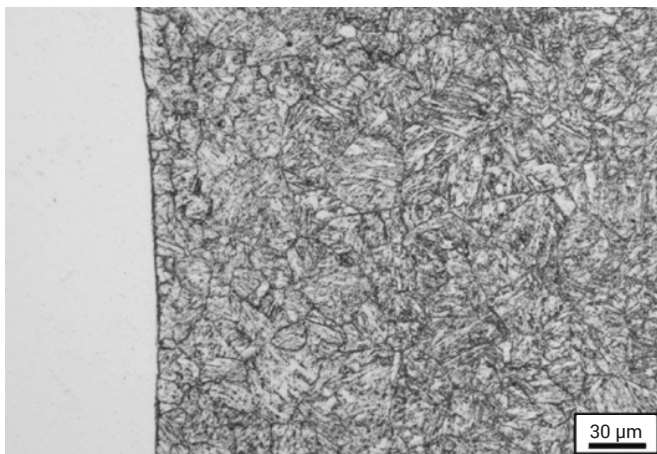
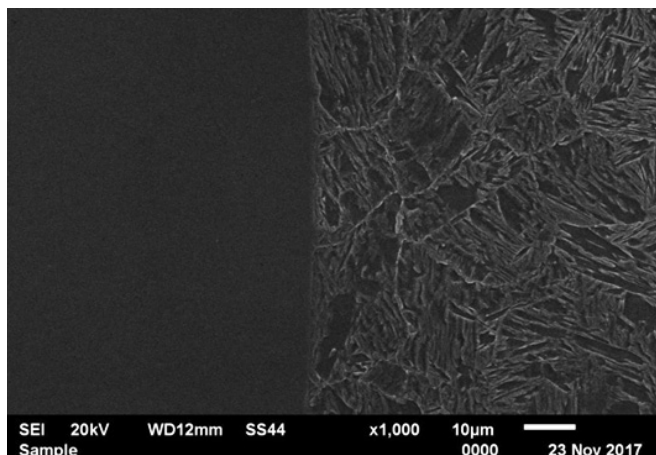
W tym obszarze stwierdzono znaczny stopień degradacji mikrostruktury, gdzie obserwowano praktycznie zanik struktury listwowej martenzytu na rzecz ferrytu z licznymi wydzieleniami. Zaawansowany stopień degradacji mikrostruktury tego obszaru związany jest z jego kilkukrotnym wyżarzaniem. Zdegradowana mikrostruktura stali T91 w tej strefie może przyczynić się do szybszego uszkodzenia tego obszaru złącza spawanego w czasie eksploatacji, co nazywa się uszkodzeniem IV rodzaju [15].



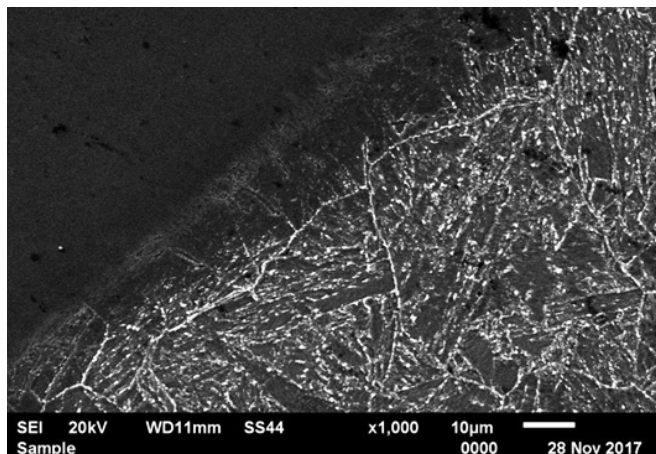
Rys. 5. Struktura stali T91 (złącza S1 i S2) – materiał rodzimy  
Fig. 5. Structure of T91 steel (welded joint S1 i S2) – base material



Rys. 6. Struktura stali T91 (złącze S1) – SWC – obszar w pobliżu linii wtopienia  
Fig. 6. Structure of T91 steel (welded joint S1) – HAZ – near the fusion line



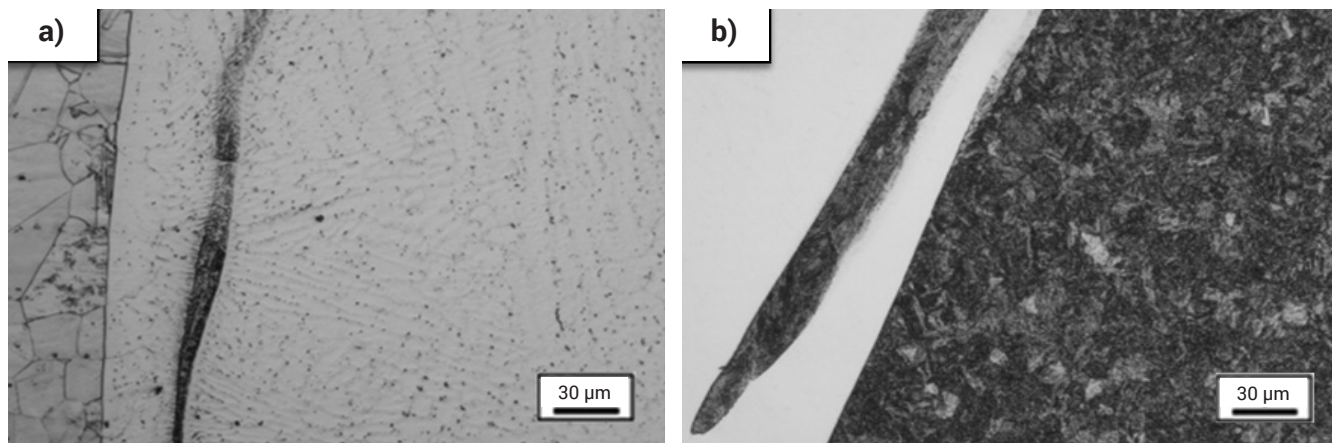
Rys. 7. Struktura stali T91 (złącze S2) – SWC – obszar w pobliżu linii wtopienia  
Fig. 7. Structure of T91 steel (welded joint S2) – HAZ – near the fusion line



Obróbka cieplna zastosowana w przypadku złącza S2 jest nieodzowna dla stali martenzytycznych typu 9÷12% Cr stosowanych w energetyce. Znaczna ilość wydzielonego ciepła podczas spawania stali T91 powoduje powstanie w SWC tzw. „świeżego martenzytu”. Struktura ta charakteryzuje się niską ciągliwością oraz twardością powyżej granicznej wartości tj. 350 HV. W związku z tym niezbędna jest obróbka cieplna po spawaniu w temp. 740÷780 °C i czasie wygrzewania 2 godziny [16]. Zastosowanie obróbki cieplnej po spawaniu – wyżarzania odprężającego skutkuje w stali T91 względnie intensywnym procesem wydzieleniowym oraz koagulacją cząstek, w obszarze normalizacji i niepełnej normalizacji. Obróbka cieplna po spawaniu powoduje również obniżenie poziomu naprężeń w obszarze złącza spawanego oraz podwyższa jego stabilność cieplną.

### Obszar spoiny

Analizie mikrostrukturalnej poddano także obszar spoiny (rys. 8), gdzie zaobserwowano dendrytyczny charakter spoiny powstały jako efekt krystalizacji ciekłego jeziorzka. Obserwacje w badanym przekroju spoiny ujawniły miejsca częściowo wymieszane i niewymieszane, czego efektem było powstanie charakterystycznych wysepek zwanych „języczkami Nernsta”. Ich występowanie spowodowane jest obecnością podczas spawania w jeziorzku nieruchomej warstwy cieczy (tzw. warstwy Nernsta), przyległej do linii wtopienia [11]. Efekty te obserwowano zarówno od strony stali T91, jak i od strony stali Super 304H.



Rys. 8. Obszar w pobliżu linii wtopienia od strony stali: a) Super 304H, b) T91  
 Fig. 8. Structure near the fusion area: a) Super 304H, b) T91

## Podsumowanie

Badaniom poddano różnorodne złącze spawane stali T91 i Super 304H po spawaniu (S1) i po obróbce cieplnej (S2). Zastosowanie materiału dodatkowego w postaci pręta litego w gatunku Metrode EPRI P87 oraz odpowiednich parametrów spawania zapewnia uzyskanie jakości „B” złączy spawanych stali T91/Super 304H zgodnie z wymaganiami normatywnymi. Obserwacje mikrostruktury materiału rodzimego zarówno w złączu S1, jak i S2 wykazały występowanie typowej mikrostruktury charakterystycznej dla analizowanych stali. Proces spawania i obróbka cieplna po spawaniu w stali Super 304H przyczyniły się do: rozrostu ziarna, powstania eutektyk węglkowych oraz wydzielenia licznych faz na granicach ziaren – prawdopodobnie węglków  $M_{23}C_6$  i zapewne wewnątrz wydzieleni wtórnych typu MX i  $\epsilon$ -Cu. W przypadku stali T91 obróbka spowodowała powstanie w obszarze normalizowania SWC zdegradowanej mikrostruktury martenzytycznej z licznymi wydzieleniami o zróżnicowanej wielkości. W badanym złączu nie zaobserwowano zarówno strefy odwęglonej jak i wzbogaczonej w węgiel, co zdaje się potwierdzać korzystne właściwości zastosowanego materiału dodatkowego.

## Literatura

- [1] Zalecki W., Wrożyna A., Zieliński A.: Analiza zmian mikrostruktury stali dla energetyki poddanych cyklicznym zmianom temperatury i/lub obciążenia przy wykorzystaniu możliwości nowoczesnego dylatometu odkształceniowego, *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, 69, 2017, s. 45-54.
- [2] Pańcikiewicz K., Ślęzak B., Tasak E.: Właściwości mechaniczne i mikrostruktura spoiwa EPRI P87, *Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów o parametrach nadkrytycznych o temperaturze pary do 700 °C: pod red. Hernas A., Pasternak J., Ostaniec 2013*, s. 337-348.
- [3] PN-EN ISO 14175:2009 – Materiały dodatkowe do spawania – Gazy i mieszaniny gazów do spawania i procesów pokrewnych.
- [4] Świadectwo jakości producenta prętów Metrode EPRI P87.
- [5] PN-EN ISO 15614-1 – Specyfikacja i kwalifikowanie technologii spawania metali – Badania technologii spawania – Część 1: Spawanie łukowe i gazowe stali oraz spawanie niklu i stopów niklu.
- [6] PN-EN 1321:2000 Spawalnictwo. Badania niszczące metalowych złączy spawanych. Badania makroskopowe i mikroskopowe złączy spawanych.
- [7] PN-EN ISO 5817:2014-05 Spawanie – Złącza spawane ze stali, niklu, tytanu i ich stopów (z wyjątkiem spawanych wiązek) – Poziomy jakości według niezgodności spawalniczych.
- [8] Hernas A.: Żarowytrzymałość stali i stopów, Część I, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
- [9] Chengyu C., Hongyao Y., Xishan X.: Advanced austenitic heat-resistant steels for ultra-super-critical fossil power plants, *Alloy steel – properties and use InTech 2011*, s. 171-200.
- [10] Golański G., Kolan C., Jasak J., Słania J., Urbańczyk P., Zieliński A.: Mikrostruktura i właściwości mechaniczne stali TP347HFG po długotrwałej eksploatacji, *Energetyka*, 11, s. 655-657.
- [11] Tasak E.: *Metalurgia spawania*, Wydawnictwo JAK, Kraków 2008.
- [12] Sourmail T.: Precipitation in creep resistant austenitic stainless steel, *Mater. S. Techn.* 17, 2001, s. 1-14.
- [13] Golański G., Kolan C., Zieliński A., Urbańczyk P.: Degradacja struktury żarowytrzymałych stali austenicznych, *Energetyka*, 11, 2017, s. 727-730.
- [14] Clark J.W.G.: Investigating chemical and microstructural evolution at dissimilar metal welds, *EngD thesis from University of Nottingham, UK, 2015*.
- [15] Sorrentino S.: *Welding technologies for ultra-supercritical power plant materials, Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Critical Power Plants, 2017*, s. 247-319.
- [16] Słania J., Urbańczyk P.: Technologia wytwarzania oraz plan kontroli jakości przegrzewacza pary kotła parowego wg PN-EN 12952-5, *Przegląd Spawalnictwa 5/2012*, s. 29-41.