Spawalne martenzytyczne stale żarowytrzymałe nowej generacji

Weldablenew generation martensitic creep-resisting steels

Streszczenie

W artykule przedstawiono konieczność obniżenia emisji zanieczyszczeń do atmosfery zgodnie z wymaganiami dyrektywy 2001/80/WE Parlamentu Europejskiego i Rady Europy. Podano podstawowe charakterystyki wybranych stali martenzytycznych nowej generacji, przeznaczonych na odpowiedzialne elementy kotłów energetycznych, tj. stali P92, E911, VM12- SHC i PB2. Ocenę spawalności powyższych stali wykonano na podstawie wykresów przemian austenitu dla warunków spawalniczych CTPc-S, badań wpływu cykli cieplnych spawania na właściwości mechaniczne oraz badań skłonności do tworzenia pęknięć. W oparciu o analizę literatury podano podstawowe warunki spawania omawianych stali, scharakteryzowano stosowane materiały dodatkowe i właściwości złączy spawanych. Ponadto zwrócono uwagę na bezwzględną konieczność stosowania obróbki cieplnej połączeń spawanych tych stali.

Słowa kluczowe: spawalność stali, stale energetyczne, stale martenzytyczne, stale odporne na pełzanie

Abstract

In the paper there are presented general characteristics of high temperature and creep-resisting steelswhich are intended for apply in the power industry i.e. T/P92, E911, VM12- SHC and PB2. Each of the aforesaid steels possess martensitic microstructure. The weldability of the these steels is discussed on the basis of CCT diagrams of austenite transformation in welding conditions, results of mechanical properties tests and investigation of tendency to form various types of cracking. The paper also contains information about technological recommendations on welding and heat treatment of joints.

Keywords: weldability of steels, power industry, martensitic steels, creep-resisting steel

Wstęp

Emisja zanieczyszczeń do atmosfery w postaci: dwutlenku węgla (CO_2), dwutlenku siarki (SO_2), tlenków azotu (NO_x) i różnego rodzaju pyłów narzuca na Polskę ich redukcję do poziomu poniżej 300 000 ton po roku 2012. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2001/80/WE z 23 października 2001 r. w sprawie "Ograniczenia emisji niektórych źródeł zanieczyszczeń do powietrza z dużych źródeł spalania paliw" ustala ścieżkę ograniczania wartości emisji dopuszczalnych źródeł spalania, do których zaliczamy kotły energetyczne o mocy powyżej 50 MW. Oznacza to, że wspomniana dyrektywa dotyczy całej krajowej energetyki zawodowej, a także w dużej części energetyki przemysłowej i komunalnej, gdzie 97% (140,8 TWh) całkowitej energii wytwarzana jest z paliw stałych (węgla kamiennego i brunatnego). Emisję zanieczyszczeń do powietrza można zmniejszyć przez stosowa-

Dr inż. Marian Zeman, mgr inż. Sylwester Błacha – Instytut Spawalnictwa, Gliwice. Autor korespondencyjny/Corresponding author: marian.zeman@is.gliwice.pl

51

nie nad- i ultrakrytycznych parametrów pary. Przez podniesienie temperatury i ciśnienia pary można zwiększyć sprawność bloków energetycznych, a równocześnie osiągnąć lepsze warunki spalania paliw stałych, zmniejszając znacznie emisję zanieczyszczeń do powietrza. Nadkrytyczne parametry pary wymagają stosowania materiałów konstrukcyjnych o wyższej wytrzymałości czasowej na pełzanie i większej żaroodporności (odporności na utlenianie), do których zaliczamy opracowane w ostatnich latach m.in. stale o strukturze bainitycznej i martenzytycznej (tabl. l).

Do grupy nowoczesnych stali żarowytrzymałych martenzytycznych o zawartości chromu w zakresie 9+12% należą stale: X20CrMoV12.1, X10CrMoVNb9-1 (T/P91), X10CrWMoVNb9-2 (T/P92), X11CrMo-WVNb9-1-1 (E911) i najnowsze stale VM12-SHC oraz PB2. Składy chemiczne stali zestawiono w tablicy I. Obecnie z grupy tych stali największe znaczenie mają i najczęściej są stosowane stale oznaczone symbolami: P92, E911 i VM12-SHC wytwarzane przez europejska Hutę Vallourec&Mannesmann. Stal PB2 opracowana została na potrzeby wykonawstwa armatury energetycznej o wysokich właściwościach eksploatacyjnych. Przedstawione wyniki pochodzą z badań przeprowadzonych w Instytucie Spawalnictwa oraz przez czołowych krajowych producentów urządzeń energetycznych, jak również z publikacji, w których podano wyniki prac uzyskanych w innych ośrodkach badawczych. W tablicy I zamieszczono również skład chemiczny martenzytycznej stali HCM12A produkowanej przez japońską Hutę Sumitomo. Właściwości i spawalność stali X20CrMoV12-1 i X10CrMoVNb9-1 były wielokrotnie publikowane w publikacjach krajowych i zagranicznych i nie wchodzą w zakres niniejszego opracowania.

Na rysunku 1 podano zależność wytrzymałości na pełzanie od temperatury dla stali zestawionych w tablicy I. Wytrzymałość na pełzanie stali VM12 jest zbliżona do odpowiednich wartości dla stali P92, przy czym podstawową jej zaletą jest wyższa odporność na utlenianie w wyniku większej zawartości chromu. Stal PB2 nie została ujęta na wykresie z uwagi na krótki czas jej badania pełzaniowego. Zastosowanie stali żarowytrzymałych o wyższej wytrzymałości na pełzanie pozwala na wyraźne zmniejszenie grubości ścianki instalacji energetycznych (nawet o ok. 50% w stosunku do stali X20CrMoV12.1).



Rys. 1. Wytrzymałość na pełzanie nowej generacji stali żaroodpornych Fig. 1. Creep strength of new generation high-temperature creep restating steel

Tablica I. Skład	chemiczny	martenzytycz	znych stali żaro	wytrzymałych nowe	j generacji

Gatunek stali	Gatunek stali Skład chemiczny stali, %									Temp.	
i Nr Werk.	С	Si	Mn	Cr	Ni	Мо	V	W	Nb	inne	pracy, °C1)
X20CrMoV12-1 1.4922	0,17 ÷0,23	< 0,50	< 1,0	10,0 ÷12,5	0,30 ÷0,80	0,80 ÷1,20	0,25 ÷0,35	_	_	_	≤ 560
X10CrMoVNb9-1 (T/P91) – 1.4903	0,08 ÷0,12	0,20 ÷0,50	0,30 ÷0,60	8,0 ÷9,5	< 0,40	0,85 ÷1,05	0,18 ÷0,25	_	0,06 ÷0,10	N: 0,03÷0,07	≤ 585
X11CrMoWVNb9-1-1 (E911) – 1.4905	0,09 ÷0,13	0,10 ÷0,50	0,30 ÷0,60	8,5 ÷9,5	0,10 ÷0,40	0,90 ÷1,10	0,18 ÷0,25	9,90 ÷1,10	0,06 ÷0,10	N: 0,05÷0,09	≤ 600
X10CrWMoVNb9-2 (T/P92) – 1.4901	0,07 ÷0,13	< 0,50	0,30 ÷0,60	8,5 ÷9,5	< 0,40	0,30 ÷0,60	0,15 ÷0,25	1,5 ÷2,0	0,04 ÷0,09	N:0,03÷0,07 B: 0,001÷0,006	≤ 620
HCM12A	0,07 ÷0,13	≤ 0,50	≤ 0,70	10,0 ÷12,5	≤ 0,50	0,25 ÷0,60	0,15 ÷0,30	1,50 ÷2,50	0,04 ÷0,10	Cu: 0,3÷1,70	≤ 630
VM12-SHC 1.4915	0,10 ÷0,14	0,40 ÷0,60	0,15 ÷0,45	11,0 ÷12,0	0,10 ÷0,40	0,20 ÷0,40	0,20 ÷0,30	1,30 ÷1,70	0,03 ÷0,08	Co: 1,40÷1,80 N: 0,030÷0,070 B:0,0030÷0,060	≤ 620 (650)
PB2	0,13	0,07	0,31	9,28	0,15	1,51	0,19	-	0,05	Co:1,33 B:0,009 N:0,026	≤ 630
Uwaga: dla stali P91, ¹⁾ Konstrukcyjnie uzas	P92 E9 [.] adnione	11 i VM1 granicz	2-SHC : ne temp	suma za peratury	wartośc pracy w	i Mn+Ni elektrov	<1,5% vniach				

52

Stal T/P 92 i jej spawalność

Jednym z ważniejszych materiałów konstrukcyjnych stosowanych w budowie nowoczesnych bloków energetycznych jest stal T/P92, która została opracowana w Japonii w 1990 r. jako stal NF616. Stal ta w porównaniu ze stalą P91 zawiera dodatek wolframu (do 2%), mniej molibdenu (do 0,6%) i mikrododatek boru oraz wykazuje w temperaturze 600°C ok. 30% wyższą wytrzymałość na pełzanie. Główne zastosowanie stali T92 (*tube*) to przegrzewacze wtórne pary w elektrowniach o parametrach nadkrytycznych, natomiast rury grubościenne o dużych średnicach, wykonane ze stali P92 (*pipe*), znajdują zastosowanie na komory i rurociągi pary świeżej i przegrzanej pracujące w ekstremalnych warunkach temperatury i ciśnienia. Stal ta znalazła zastosowanie w budowanych blo-

800 700 p 600 А Temperatura | 500 м 400 300 M 200 м 100 3 4 567810 20 30 40 60 80100 200 Czas stygnięcia t_{as} [s] 500 Twardość HV1 400 300 200 100 з 4 567 810 20 30 40 60 80100 200 2 Czas stygnięcia t_{as} [s]

kach energetycznych, m.in. w duńskich elektrowniach Vestkraft Unit 3, Nordjyllandsværket (580°C/29 MPa) i Avedøre 2 (600°C/30 MPa), niemieckich elektrowniach GK Kiel, Westfalen (650°C/18 MPa), japońskiej elektrowni Tachibanawan 2 (613°C/26,4 MPa) i innych. Podstawową charakterystykę stali T/P 92 podano w publikacji [1].

Wykres przemian austenitu dla warunków spawalniczych (temperatura austenityzacji 1250°C, czasy chłodzenia $t_{8/5}$ w zakresie 2÷200 s) CTPc-S (rys. 2) i wyniki badań strefy wpływu ciepła symulowanej na stali T/P 92 (rys. 3÷5) wskazują, że dla czasów stygnięcia $t_{8/5}$, które charakteryzują szeroki zakres warunków spawania, w przylegającym do granicy wtopienia obszarze SWC będzie występował martenzyt o twardości przekraczającej 400 HV. Obszar ten charakteryzuje się niską udarnością, a tym samym małą odpornością na kruche pękanie.



t_{8/5} = 160 s, martenzyt 375 HV1

Rys. 2 Wykres CTPc-S dla stali T92 wraz z mikrostrukturami dla czasów stygnięcia $t_{8/5}$ = 12 i 160 s **Fig. 2.** CTPc-S sheme for T92 steel and microstructures for cooling time t8/5=12 and 160 s



Rys. 3. Zależność pracy łamania KV i twardości HV10 symulowanej SWC na stali T92 o grubości 5 mm od czasu stygnięcia t_{8/5}. Temperatura maksymalna cyklu cieplnego T_{max} = 1250°C

Fig. 3. Function of impact energy KV and hardness HV10 in the simulated HAZ for T92 steel with 5 mm thickness and cooling time $t_{8/5}$. The highest temperature for thermal cycle $T_{max} = 1250^{\circ}C$



Rys. 4. Zależność pracy łamania KV, twardości HV10 i struktury symulowanej SWC stali P92 o grubości ścianki 20 mm od czasu stygnięcia $t_{8/5}$. Temperatura maksymalna cyklu cieplnego T_{max} = 1250°C

Fig. 4. Function of impact energy KV and hardness HV10 in the simulated HAZ forPT92 steel with 20 mm thickness and cooling time $t_{8/5}$. The highest temperature for thermal cycle $T_{max} = 1250^{\circ}C$



Rys. 5. Mikrostruktury złącza spawanego wykonanego na rurze ze stali T92 (traw. FeCl₃) **Fig. 5.** Microstructure of welded joint made on the pipe made by T92 steel (etch. FeCl₃)

Potwierdzeniem wyników badań symulacyjnych są wyniki pomiaru twardości złącza spawanego ze stali T92 niepoddanego obróbce cieplnej (rys. 7), w którym maksymalna twardość w SWC dochodzi do 435 HV5.

Doczołowe złącza spawane rury ø 51x7 mm ze stali T92 wykonano metodą TIG w pozycji PC i PF, drutem P92-IG o średnicy 2,4 mm, natomiast przetop złącza spawanego rury ø219x20 mm wykonano metodą TIG (drutem P92-IG), a wypełnienie elektrodą otuloną FOX P92 (ø2,5 i 3,2 mm).

Mikrostruktura przyspoinowego obszaru SWC złącza spawanego nieobrobionego cieplnie (rys. 5a) odpowiada martenzytycznej strukturze występującej w symulowanej SWC (rys. 4).

Rurowe złącze spawane ze stali T92, niepoddane obróbce cieplnej, wykazuje niskie właściwości plastyczne w obszarze spoiny i SWC, co widoczne jest w próbie zginania (rys. 6). Z powyższego wynika, że złącza spawane ze stali T/P92, niezależnie od grubości łączonych elementów, muszą zostać obrobione cieplnie w celu odpuszczenia twardego i kruchego martenzytu, obniżenia spawalniczych naprężeń pozostających i zapewnienia wymaganej udarności.



Rys. 6. Próbki pobrane z nieobrobionego cieplnie złącza spawanego rur ze stali T92 po próbie zginania

Fig. 6. Samples from non-heat treated welded joint of T92 steel pipes after bending test

Twardość złączy spawanych wykonanych ze stali T92 i P92 obrobionych cieplnie (760°C/1,5 h i 760°C/3 h) nie przekracza 285 HV10 (rys. 7).



Rys. 7. Rozkład twardości w złączu spawanym rur ze stali T92 bez obróbki cieplnej i w stanie wyżarzonym (760°C/1,5 h)

Fig. 7. Hardness distribution In welded joint of T92 steel without heat treatment and annealed $(760^{\circ}C/1,5 h)$

Właściwości wytrzymałościowe spełniają wymagania jak dla materiału rodzimego (zerwanie próbek poza spoiną), dobre są również właściwości plastyczne złączy, określone próbą zginania.

Wyniki badań udarności świadczą o wystarczająco wysokiej odporności na kruche pękanie próbnych złączy rurowych ze stali T92 i P92, spawanych w różnych pozycjach. Średnie wartości udarności zmierzone w SWC mieszczą się w zakresie 165÷197 J/cm² - dla złącza ze stali T92 i 199÷219 J/cm² - dla złącza ze stali P92. Udarności spoin są nieco niższe i dla złącza ze stali T92 wynoszą 85÷140 J/cm² oraz 67÷101 J/cm² – dla złącza ze stali P92. Udarności te całkowicie spełniają wymagania towarzystw dozoru technicznego UDT i TŰV (min. 51 J/cm² w temperaturze łamania +20°C).

Z wykresu CTPc-S (rys. 2) i wyników badań symulowanej SWC (rys. 3, 4) widoczne jest, że w SWC złączy spawanych, w całym zakresie czasu chłodzenia $t_{8/5}$, niezależnie od warunków spawania, będą występowały struktury martenzytyczne o dużej twardości (do 470 HV). W celu uniknięcia pęknięć zimnych konieczne jest stosowanie podgrzewania przed spawaniem i utrzymanie tej temperatury w czasie spawania, jak również ograniczenie ilości wodoru dyfundującego wprowadzanego do jeziorka spawalniczego.

Według wyników badań przeprowadzonych w Japonii przy zastosowaniu bardzo ostrej próby skłonności do powstawania pęknięć zimnych (próba Tekken), zamieszczonych w publikacji [2], temperatura wstępnego podgrzania stali P92 wynosi ok. 200°C. Na rysunku 8 przedstawiono wspomniane wyniki badań w porównaniu z innymi gatunkami stali żarowytrzymałych.

Minimalna temperatura podgrzania przed spawaniem stali P92, zapobiegająca powstawaniu zimnych pęknięć, jest zbliżona do temperatury podgrzania stali P91 i HCM12A. Podobną temperaturę wstępnego podgrzania podaje producent stali P92 [3, 6].



Rys. 8. Zależność między udziałem pęknięć C w próbie Tekken a temperaturą podgrzania stali P92 oraz innych gatunków stali żarowytrzymałych [2]

Fig. 8. The function of C-cracks number in Tekken test and preheat temperature in P92 steel joint and other high-temperature resistant steels [2]

Wyniki badań symulowanej SWC wskazują, że wysoka udarność materiału rodzimego w stanie wyjściowym (normalizowanie + odpuszczanie) ulegnie znacznemu obniżeniu w strefie wpływu ciepła (rys. 3 i 4), przy czym dla dłuższych czasów t_{8/5} spadek udarności jest mniejszy. Poddanie symulowanej SWC wyżarzeniu odprężającemu przywraca jej wysoką udarność. Obróbka cieplna złączy spawanych jest zatem bezwzględnie konieczna w celu odpuszczenia twardego martenzytu występującego w SWC i w spoinie.

Jak wykazały badania przeprowadzone przy wykorzystaniu symulatora cykli cieplno-odkształceniowych, stal P92 nie jest skłonna do pękania wyżarzeniowego (rys. 9), ponieważ przewężenie Z symulowanej SWC znacznie przekracza krytyczną wartość 20% w zakresie stosowanej temperatury obróbki cieplnej.



Rys. 9. Zależność przewężenia Z symulowanej SWC od temperatury badania dla stali P92

Fig. 9. Function of reduction of area (Z) In simulated HAZ and temperature of tested P92 steel

Stal T/P92 spawa się metodą TIG, elektrodami otulonymi i automatycznie łukiem krytym. Skład chemiczny spoiw i stopiwa odpowiada składowi materiału rodzimego. W tablicy II podano właściwości mechaniczne stopiwa materiałów dodatkowych firmy Böhler Welding [7].

Na rysunku 10 przedstawiono typowy cykl cieplny spawania i obróbki cieplnej po spawani wg zaleceń producenta stali P92 [3]. Temperatura podgrzania przed spawaniem wynosi ok. 200°C, a temperatura międzyściegowa nie powinna przekraczać 250°C. Po spawaniu złącze powinno wolno ostygnąć do temperatury poniżej 100°C, aby umożliwić zakończenie przemiany martenzytycznej. Wyżarzanie odprężające złączy spawanych, podczas którego następuje odpuszczenie twardej i kruchej struktury martenzytycznej, prowadzi się w temperaturze 760°C. Przed obróbką cieplną złącze spawane ma niskie właściwości plastyczne i należy obchodzić się z nim w sposób bardzo ostrożny.

Uzyskane wyniki badań potwierdzają zamieszczone w literaturze światowej informacje, że żarowytrzymała stal nowej generacji T/P92, o wysokiej wytrzymałości na pełzanie, charakteryzuje się dobrą spawalnością. Stal ta powinna znaleźć szersze niż dotąd zastosowanie w budowie bloków energetycznych o nad- i ultrakrytycznych parametrach pary, w tym również w krajowej energetyce konwencjonalnej.



Rys. 10. Cykl cieplny spawania stali T/P92 i obróbki cieplnej złączy spawanych wg [6]

Fig. 10. Thermal cycle of T/P92 steel welding and heat treatment of welded joint acc. to [6]

Stal E911 i jej spawalność

Stal E911 należy do grupy żarowytrzymałych stali zawierających 9% chromu i dodatek wolframu, a jej skład chemiczny zbliżony jest do japońskiej stali NF616 (P92). W porównaniu ze stalą P92, której spawanie omówiono w publikacjach [1, 12], stal E911 zawiera nieco większy dodatek molibdenu, a mniej wolframu. Stal ta znajduje zastosowanie na elementy kotłów o parametrach nadkrytycznych (przegrzewacze wtórne, komory przegrzewacza i rurociągi pary świeżej) i dostarczana jest w stanie ulepszonym cieplnie (hartowanie: 1050°C/10 min/powietrze oraz odpuszczanie: 760°C/60 min/powietrze). Skład chemiczny stali i jej wytrzymałość na pełzanie przedstawiono w tablicy I i na rysunku 1.

 Tablica II. Właściwości mechaniczne stopiwa materiałów dodatkowych do spawania stali T/P92

 Table II. Mechanical properties of filler metal for T/P92 steel welding

Metoda spawania / materiał dodatkowy	Obróbka cieplna	R _{0,2} , MPa	R _m , MPa	A ₅ , %	KV, J			
TIG	760°C/2h/z piecem do 300°C/powietrze	710	820	19	77			
P 92-IG	760°C/6h/z piecem do 300°C/powietrze	650 (230)	770 (340)	20 (21)	70			
elektroda otulona	760°C/2h/z piecem do 300°C/powietrze	690	810	19	55			
FOX P 92	760°C/6h/z piecem do 300°C/powietrze	630 (230)	760 (330)	20 (22)	80			
łuk kryty, drut P 92-UP, topnik BB 910	wyżarzanie odprężające	660	780	20	60			
Uwaga: w nawiasie podano wyniki badań wykonanych w temperaturze 650°C.								

56

Wykres rozpadu austenitu w warunkach spawalniczych CTPc-S (rys. 11) wskazuje, że w SWC złączy spawanych będą występowały struktury martenzytyczne o twardości przekraczającej 400 HV (podobnie jak w przypadku stali P92), niezależnie od warunków spawania.

Odporność na kruche pękanie obszarów SWC nagrzanych do wysokiej temperatury będzie niska, o czym świadczą małe wartości pracy łamania symulowanej SWC (rys. 12). Z powyższego wynika konieczność podgrzewania elementów przed spawaniem, utrzymywania w czasie spawania wymaganej temperatury podgrzania i stosowania niskowodorowych procesów spawania w celu uniknięcia zimnych pęknięć, przy czym temperatura podgrzania i międzyściegowa powinny być niższe od temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s.

Materiał rodzimy o strukturze odpuszczonego martenzytu charakteryzuje się wysoką pracą łamania (177 J) i niską twardością (215 HV10) - rys. 12. W celu obniżenia wysokiej twardości SWC i spoiny oraz poprawienia jej właściwości plastycznych i obniżenia stanu naprężeń spawalniczych konieczne jest wyżarzanie odprężające złączy spawanych, podczas którego następuje odpuszczenie twardego i kruchego martenzytu. Niezależnie od grubości, złącza spawane ze stali E911 należy obrobić cieplnie w celu odpuszczenia twardego i kruchego martenzytu, obniżenia spawalniczych naprężeń pozostających i uzyskania wymaganej udarności spoiny i SWC. Po zakończeniu spawania, a przed wyżarzaniem odprężającym, złącze spawane należy ostudzić do temperatury niższej od temperatury końca przemiany martenzytycznej M_f, aby uzyskać w całym obszarze złącza strukturę martenzytu.

Badania wykonane za pomocą symulatora cykli cieplnych spawania wykazały, że stal E911 nie jest skłonna do pękania wyżarzeniowego, ponieważ war-

Rys. 11. Wykres CTPc-S dla stali E911 [12] **Fig. 11.** CTPc-S scheme for E911 steel [12]

tość przewężenia Z próbek z symulowaną SWC, rozciąganych w zakresie temperatury od 550°C do 750°C, przekracza znacznie minimalną wartość 20%.

Stal E911 należy spawać w ten sposób, aby każdorazowo metal spoiny i SWC podczas stygnięcia przechodziły przemianę martenzytyczną. Temperatura podgrzania, a następnie temperatura międzyściegowa powinny być niższe od temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s, a po zakończeniu spawania złącze należy ostudzić do temperatury pokojowej lub nie wyższej niż 100°C. W przypadku, gdy temperatura podgrzania i/lub temperatura międzyściegowa będzie wyższa od temperatury M_s, a złącze po zakończeniu spawania przed wyżarzaniem odprężającym nie zostanie ostudzone do temperatury niższej od temperatury końca przemiany martenzytycznej M_f, przemiana





Fig. 12. Function of impact energy KV and hardness HV10 in the simulated HAZ for E911 steel with 5 mm thickness and cooling time $t_{8/5}$. (the highest temperature for thermal cycle T_{max} = 1250°C)



ts/5=164 s, martenzyt 394 HV1

martenzytyczna zajdzie podczas studzenia złącza po obróbce cieplnej. Prawidłowy przebieg cyklu spawania i obróbki cieplnej stali E911, wg publikacji [11, 13], przedstawiono na rysunku 13. Wraz z wprowadzaniem stali E911 do zastosowań przemysłowych opracowano odpowiednie materiały dodatkowe do jej spawania (tabl. III).



Rys. 13. Cykl spawania i obróbki cieplnej stali E911 [11] **Fig. 13.** Cycle of welding and heat treatment for E911 [11]

Dodatek niklu do spoiwa ma na celu zrównoważenie ujemnego wpływu W i Nb na udarność stopiwa. Należy przy tym przestrzegać zasady: Mn + Ni < 1,5%, aby nadmiernie nie obniżyć temperatury przemiany A_{c1} , co jest istotne dla prawidłowego przeprowadzenia obróbki cieplnej złączy po spawaniu [13]. Udarność spoiny zależy również od ilości wprowadzonego ciepła (energii liniowej spawania), metody spawania i obróbki cieplnej złącza. Zalecaną wartością pracy łamania spoiny jest KV_{min} = 50 J w temperaturze +20°C [14]. Wielkość tę można osiągnąć, stosując energię liniową spawania nie przekraczającą 1,2 kJ/mm i czas wyżarzania 2 godziny w temperaturze 750°C. Wymaganą pracę łamania można uzyskać również przy wyższej energii liniowej spawania (np. 2,1 kJ/mm), lecz wówczas należy stosować znacznie dłuższy czas wyżarzania, nawet do 10 godzin. W publikacji [13] jako wymaganą minimalną wartość pracy łamania (KV) podano 41 J.

Próbne złącza doczołowe rur (ø405 x 60 mm) spawane w pozycji przymusowej (PF) i naściennej (PC) metoda TIG (drutem C9 MVW-IG ścieg graniowy) i elektrodami otulonymi FOX C9 MVW firmy Böhler oraz wyżarzone odprężająco (760°C/3 h), charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie nie niższą niż wytrzymałość materiału rodzimego (zerwanie próbek poza spoiną) oraz dobrymi właściwościami plastycznymi stwierdzonymi w próbie zginania. Złącza spawane mają strukturę martenzytu odpuszczonego o twardości nieprzekraczającej 222 HV10 - dla materiału rodzimego, 283 HV10 - dla spoiny i 297 HV10 - dla SWC. Praca łamania (KV) materiału rodzimego i SWC jest wysoka (rys. 15). Niższe wartości KV stwierdzono dla spoiny (49 J dla spoiny wyciętej ze złącza spawanego w pozycji naściennej i 64 J dla spoiny wyciętej ze złącza spawanego w pozycji przymusowej). Spełniają one jednak wymagania UDT i TŰV przyjmowane na poziomie minimalnej wartości pracy łamania dla stali E911 (min. 41 J).

Stal VM12-SHC i jej spawanie

Stal VM12-SHC jest nowo opracowaną stalą przewidzianą na wysokoobciążone elementy kotłów energetycznych, zawierającą 11÷12%Cr, 1,4÷1,8%Co i 1,3÷1,7%W. Dodatek Cr powoduje zwiększenie żaroodporności stali oraz wzrost ilości ferrytu w strukturze. Dodatek Co obniża zawartość ferrytu (ma podobne działanie jak Ni), ale nie obniża temperatury przemiany martenzytycznej. Skład chemiczny stali podano w tablicy 1, natomiast właściwości wytrzymałościowe

 Tablica III.
 Właściwości mechaniczne stopiw niektórych materiałów dodatkowych do spawania stali E911 [11, 13, 14]

 Table III.
 Mechanical properties of selected filler metals for E911 steel welding [11,13,14]

	Skład chemiczny druti				rutu lu	itu lub stopiwa, % ³⁾				Obróbka	Wła	aściwoś	ci stopi	wa	
Materiał dodatkowy	С	Si	Mn	Cr	Мо	Ni	W	V	Nb	N	ciepIna °C/h	R _{0,2} MPa	R _m MPa	A ₅ %	KV J
<u>TIG</u> Thermanit MTS 911 ¹⁾	0,10	0,38	0,45	9,0	1,0	0,7	1,0	0,2	0,06	0,04	750- 760/≥2	560	720	16	41
<u>Elektrodą otuloną</u> Thermanit MTS 911 ¹⁾	0,11	0,2	0,6	8,8	0,5	0,7	1,6	0,2	0,05	0,05	750- 760/≥2	560	720	15	41
<u>Łukiem krytym</u> Drut Thermanit MTS ¹⁾ 911 + topnik Marathon 543	0,11	0,35	0,45	9,0	1,0	0,75	1,0	0,2	0,06		760/4	638	761	19	75
TIG C9 MVW-IG ²⁾	0,11	0,35	0,45	9,0	0,98	0,75	1,05	0,2	0,06	0,07	760/2	660	790	16	50
Elektrodą otuloną FOX C9 MVW ²⁾	0,1	0,25	0,7	8,5	1,0	0,7	1,0	0,2	0,05	0,05	760/2	≥ 630	≥ 700	≥ 15	≥ 27
¹⁾ Thyssen Schweißtechni	k, ²⁾ Bö	hler W	elding [14] ³⁾ C)la elek	trody c	tulonej	podar	no skład	l chemi	czny stopiwa	a			

i plastyczne w tablicy IV. W tablicy podano właściwości i skład chemiczny stopiw wykonanych metodą TIG oraz elektrodą otuloną drutem/elektrodą Thermanit MTS 5 CoT. W materiałach tych zwiększono zawartość C w celu ograniczenia ilości ferrytu i udział Ni w celu podwyższenia udarności spoin, jednak należy się liczyć z obniżeniem ciągliwości spoin. Dlatego złącza muszą być wyżarzane w temp. 770°C/4 h.

Rury ze stali VM12-SHC grubości do 10 mm należy spawać zgodnie z wykresem pokazanym na rysunku 14. Po wykonaniu spawania złącza mogą być bezpiecznie składowane (pomieszczenia do składowania muszą być suche w celu uniknięcia korozji naprężeniowej oraz należy unikać działań dynamicznych na materiał). Zalecane pozycje spawania: PA, PC i PF. Właściwości złączy wykonanych metodą TIG i elektrodami otulonymi, po obróbce cieplnej, przedstawiono w tablicy V.

Stal VM-12 SHC oraz opracowane materiały dodatkowe do jej spawania będą wykorzystywane przy projektowaniu i budowie nowych bloków energetycznych budowanych po roku 2012. Opracowane materiały dodatkowe powinny spełniać wymagania wytrzymałości na pełzanie (będzie to można potwierdzić dopiero po długotrwałej próbie pełzania). Optymalizacja parametrów spawania (uwzględniająca metodę spawania, energię liniową spawania, temperatury podgrzewania wstępnego i międzyściegową, rodzaj i budowę złącza, grubość warstwy/ściegu, ukosowanie) powinna uwzględniać wysokie właściwości mechaniczne oraz obniżoną udarność materiału rodzimego i spoiny. Istotne jest by występowała ścisła współpraca w zakresie rozwiązywania problemów technicznych przy spawaniu stali VM-12 SHC pomiędzy projektantami a podwykonawcami elementów energetycznych wykonanych z tej stali [16].

Tablica IV. Właściwości materiału podstawowego i stopiw [13]**Table IV.** The properties of base metal and filler metals [13]



Rys. 14. Cykl spawania i obróbki cieplnej stali VM-12 SHC [13] **Fig. 14.** Cycle of welding and heat treatment of VM-12 SHC steel [13]

Stal PB2 i jej spawanie

Stal PB2 należy do nowej generacji stali o strukturze martenzytycznej o twardości ok. 230 HV5 i udarności w temperaturze pokojowej ok. 210 J/cm², przeznaczonej na odpowiedzialne elementy armatury w instalacjach energetycznych. Została opracowana w ramach europejskiego programu badawczego COST 536 i wyprodukowana przez Hutę Italy's Tenaris Dalmine. Stal wyprodukowana w postaci odlewów i rur jest w trakcie badań laboratoryjnych oraz prowadzone są równoległe prace w celu optymalizacji technologii spawania tej stali. Skład chemiczny stali PB2 podano w tablicy VI. Na rysunku 15 przedstawiono krzywe przejścia w stan kruchy stali PB2 i wytrzymałość stali w różnych temperaturach wygrzewania. Właściwości wytrzymałościowe stali PB2 w stanie dostawy w porównaniu ze stalą X10CrWMoVNb9-2 zamieszczono w tablicy VII.

Materiał i metoda spawania	Obróbka cieplna	R _e , MPa	R _{m,} MPa	A ₅ , %	KV, J	Twardość, HV10
Materiał podstawowy	750-800°C	> 450	620÷850	≥ 17	27÷40	≤ 260
TIG (141) ø 2,4 mm	770ºC/2 h	684	822	18,5	44	< 297
EO (111) ø 4,0 mm	770ºC/2 h	689	832	17,2	44	< 281

Skład chemiczny stopiw wykonanych metodą:

- 141: 0,17%C-0,20%Si-0,4%Mn-11,6%Cr-0,4%Ni-0,3%Mo-0,22%V-1,44%W-0,06%Nb-1,64%Co-0,003%B

- 111: 0,13%C-0,33%Si-0,7%Mn-11,2%Cr-0,8%Ni-0,3%Mo-0,24%V-1,48%W-0,06%Nb-1,59%Co-0,003%B

 Tablica V. Właściwości złączy rurowych (Ø140x10mm) wykonanych ze stali VM-12 SHC

 Table V. The properties of pipe joints (Ø140x10mm) made by VM-12 SHC steel

 Materiał i metoda spawania
 Obróbka cieplna
 R_m MPa
 Miejsce zerwania
 KV, J
 Twardość, HV10

Material i metoda spawania	Obrobka ciepina	r _{m,} ivira	wilejsce zerwarna	κv, j	
Materiał podstawowy	750÷800°C	620÷850	-	27÷40	≤ 260
TIG (141)	770ºC/0,5h	745	Materiał podstawowy	37÷73	≤ 351
EO (111)	770ºC/2h	728	Materiał podstawowy	31÷51	≤ 322

Tablica VI. Skład chemiczny stali PB2 dostarczonej przez producenta, % wag. [17] **Table VI.** Chemical composition of PB2 steel acc. to manufacturer data, wt.% [17]

С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	Cu	AI	Ti
0,135	0,31	0,076	0,0058	0,001	9,28	0,15	0,031	0,07	0,001
В	Nb	Мо	V	Со	As	Sb	Sn	N	_
0,0091	0,053	1,51	0,19	1,33	0,002	0,005	0,004	0,026	_

Tablica VII. Właściwości mechaniczne wg danych producenta [17	[]
Table VII. Mechanical properties acc. to manufacturer data [17]	

Właściwość	1011211/1 1070+780°C	1011211/2 1100+780°C	Wymaganie wg prEN 10216-2 dla stali X10CrWMoVNb9-2
R _e (R _{0,2}), MPa	601	610	>450
R _{m,} MPa	754	763	620÷850
A ₅ , %	19	21,5	>19
HV10	253	258	Brak danych



Rys. 15. a – krzywe przejścia w stan kruchy po nagrzaniu stali PB2 do różnych temperatur austenityzacji, b – zmiana granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie w funkcji temperatury wygrzania (1070 i 1100°C) stali PB2 [17]

Fig. 15. Curves of ductile to brittle transition after various austenitizung temperature heating of PB2 steel (a), the yeald and tensile strength change in hold on temperature function (1070 i 1100° C) PB2 steel

Wykres rozpadu austenitu w warunkach spawalniczych wskazuje, że w zakresie czasów stygnięcia charakterystycznych dla powszechnie stosowanych metod spawania, opisanych czasem stygnięcia $t_{8/5} \le 60$ s, w strefie wpływu ciepła stali PB2 występuje struktura martenzytyczna.

Badania symulacyjne, przeprowadzone przy wykorzystaniu symulatora cykli cieplno-odkształceniowych, wykazały znaczną kruchość i wysoką twardość symulowanego obszaru SWC (rys. 16). Próbki symulowane cyklami cieplnymi o parametrach $T_{max} = 1250^{\circ}$ C, $t_{8/5} < 120$ s, bez obróbki cieplnej, charakteryzowały się przełomem kruchym transkrystalicznym (udarność w zakresie 13,3÷28,8 J/cm²), natomiast dla czasu stygnięcia $t_{8/5} \ge 120$ s przełomem łupliwym ze śladami odkształcenia plastycznego (udarność 29÷38 J/cm²).

Badania skłonności do pękania gorącego, przeprowadzone wg metodyki opracowanej przez Belgijski Instytut Spawalnictwa, polegającej na rozciąganiu próbek w określonych punktach cyklu chłodzenia wykazały, że w temperaturze 1200°C przewężenie Z = 0% i naprężenie niszczące wynosi 4 MPa, a przełom ma typowy charakter pękania gorącego. Dla tem-peratury 1180°C i poniżej przełom próbki jest typowo plastyczny, a przewężenie Z rośnie z 39% w temperaturze niszczenia 1180°C do 92% w temperaturze 1000°C. Badania wykazały wysoką odporność na pękanie gorące.

Badania mechaniczne (próby rozciągania, badania: na zginanie, udarności i twardości) przeprowadzone na złączu próbnym wykazały, że złącze spawane w sposób konwencjonalny (kombinacja metod spawania 141/111) spełnia kryteria przywoływane w normach PN-EN ISO 15614-1:2008/A2:2012E oraz normach zharmonizowanych z Dyrektywą Ciśnieniową 97/23/ WE. Badania metalograficzne złącza próbnego ujawniły typową strukturę martenzytyczną złącza, która po zastosowaniu wyżarzania odprężającego ulega odpuszczeniu. Więcej informacji na temat właściwości stali PB2 można znaleźć w publikacjach [18,19].





Rys. 16. Udarność i twardość symulowanej strefy wpływu ciepła stali PB2 przed i po obróbce cieplnej: KV śr i HV5 śr – udarność i twardość próbek symulowanych, KV śr+oc i HV śr+oc – udarność i twardość próbek symulowanych i po obróbce cieplnej w 750°C/2 h **Fig. 16.** Impact strength and hardness in simulated HAZ of PB2 steel beafore and after heat treatment KV śr i HV5 śr - impact strength and hardness in simulated samples and after heat treatment, KV śr+oc and HV śr+oc - impact strength and hardness in simulated samples and after heat treatment in 750°C/2h

60

Podsumowanie

Ostre zalecenia Unii Europejskiej dotyczące ochrony środowiska naturalnego narzucają konieczność odbudowy infrastruktury energetycznej o coraz wyższej sprawności. Jednym z rozwiązań, obok projektowania nowych konstrukcji kotłów, jest stosowanie materiałów o bardzo wysokich własciwościach wytrzymałości czasowej na pełzanie, jakimi są stale o strukturze martenzytycznej. Dzięki zastosowaniu tych materiałów można uzyskać temperaturę pary świeżej w konstrukcjach nadkrytycznych na poziomie 620÷630°C. Stale te zawierają znaczny udział pierwiastków węglikotwórczych (W, Co), co znacząco wpływa na kruchość materiału.

W przypadku spawania tych stali, a jest to technologia standardowa, połączenia spawane z tych stali należy bezwzględnie obrabiać cieplnie w zalecanych temperaturach wyżarzania odprężającego (w celu obniżenia twardości kruchego martenzytu), jak również zachować właściwe temperatury podgrzewania wstępnego i międzyściegową. Montaż elementów wykonanych z tych stali należy prowadzić zgodnie ze sztuką inżynierską i dobrą praktyką spawalniczą w temperaturach bezpiecznych dla materiałów i całej konstrukcji spawanej (powyżej temperatury przejścia w stan kruchy dla najsłabszego obszaru złącza spawanego). Niezmiernie ważnym aspektem w trakcie wykonawstwa konstrukcji energetycznej jest współdziałanie pomiędzy projektantami i wykonawcami konstrukcji spawanej i eliminowanie na najniższym poziomie kompetencji wszelkich zagrożeń wynikających z wprowadzenia do praktyki przemysłowej nowych materiałów. Znaczącą pomoc i wsparcie mogą uzyskać wykonawcy konstrukcji ze strony jednostek naukowo-badawczych.

Literatura

- [1] Brózda J.: Stale żarowytrzymałe nowej generacji, ich spawalność i własności złączy spawanych. Część I. Cel stosowania stali żarowytrzymałych nowej generacji, ich charakterystyka i wynikające stąd korzyści. Biuletyn Instytutu Spawalnictwa, 2004 r., nr 1.
- [2] Marshall A.W., Zhang Z., Holloway G.B.: Welding consumables for P92 and T23 creep resisting steels. http://www.metrode.com/docs/news/t23.pdf.
- [3] Richardot D., Vaillant J.C., Arbab A., Bendick W.: The T92/ P92 book. Materiały informacyjne firmy Vallourec & Mannesmann Tubes, 2000.
- [4] Brózda J., Czaja G.: Żarowytrzymała stal T92/P92, jej spawanie i własności złączy spawanych. Materiały na XI Seminarium Naukowo-Techniczne pt. "Badania materiałowe na potrzeby elektrowni i przemysłu energetycznego", zorganizowane przez Laboratorium Badań Materiałowych Zakładu Doświadczalnego Instytutu Energii Atomowej w Otwocku – Świerku. Zakopane, czerwiec 2002.
- [5] Brózda J., Zeman M., Pasternak J.: The first supercritical power unit in Poland. Weldability evaluation of new martensitic chromium steels with tungsten additions and properties of welded joints. Materiały na konferencję jak w [4], s. 1711÷1720 (Part III).
- [6] T92 P92 Vallourec Experience. Materiały informacyjne firmy Vallourec Industries, Power Generation Division, 1997.
- [7] Wissenswertes f
 ür den Schwei
 ßer. Katalog firmy B
 öhler Welding, wyd. styczeń 2001.
- [8] Wiswanathan R., Bakker W.T.: Materials for boilers in ultra supercritical power plants. Proceedings of 2000 International Joint Power Generation Conference. Miami Beach, Florida, July 23+26, 2000.
- [9] http://www.dti.gov.uk/energy/coal/cfft/cct/pub/tsr018.pdf Review of status of advanced materials for power generation. Cleaner Coal Technology Programme. Technology status report 018.

- [10] Zabelt K., Böhme A., Helmrich A., Wachter O.: Erste Sammler aus P92 im Gemein-schaftskraftwerk Kiel (GKK) eingebaut. Opracowanie firmy EVT Energie- und Verfah-renstechnik GmbH, Stuttgart.
- [11] Hand B., Heuser H.: Schweisstechnische Verarbeitung der neuen Kraftwerksstahle P92 und VM12-SHC. Konferencja "Powerwelding", Ustroń 2010.
- [12] Brózda J.: Stale żarowytrzymałe nowej generacji, ich spawalność i własności złączy spawanych. Część IV. Stal E911. Biuletyn Instytutu Spawalnictwa, 2004 r., nr 4.
- [13] Heuser H., Jochum C.: Schweißen neuartiger warmfester CrMo-legierter Stähle für konventionelle Kraftwerke. Materiały informacyjne firmy Thyssen Welding, 2000.
- [14] E911 Vallourec Experience. Materiały informacyjne firmy Vallourec Industries, Power Generation Division, 1997.
- [15] Orr J., Buchman L., Everson K.: The commercial development and evaluation of E911, a strong 9%CrMoNbVWN steel for boiler tubes and heaters. Materiały na konferencję "Advanced heat resistant steels for power generation", April 1998, San Sebastian, Hiszpania.
- [16] Brózda J.: Problemy spawania ścian szczelnych kotłów ze stali 7CrMoVTiB 10-10 (T-24) oraz innych stali nowej generacji na urządzenia energetyki. Biuletyn Instytutu Spawalnictwa nr 2, 2011.
- [17] Caminada S., Roselli M.: Production of PB2 pipes in Tenaris Dalmine. European Science Foundation COST Office, 2011.
- [18] Zeman M., Błacha S.: Wpływ cykli cieplnych spawania na strukturę i właściwości SWC nowoczesnej stali PB2 (X13Cr-MoCoVNbNB). III Międzynarodowa Konferencja Spawalnicza "Powerwelding 2013" "Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów o parametrach nadkrytycznych o temperaturze pary do 700°C. Ostaniec X/2013.
- [19] Błacha S., Zeman M.: Wstępna ocena spawalności nowoczesnej stali energetycznej PB2. Biuletyn Instytutu Spawalnictwa nr 1/2014.

Podziękowania

Artykuł dedykowany jest śp. doc. dr. inż. Jerzemu Bróździe, niestrudzonemu badaczowi problemów metalograficznych i związanych ze spawalnością stali konstrukcyjnych oraz energetycznych, nauczycielowi wielu pokoleń inżynierów, technologów, inspektorów i mistrzów spawalników.