

VLIV TECHNOLOGICKÝCH ÚPRAV NA KOROZNÍ CHOVÁNÍ AUSTENITICKÉ OCELI SANICRO 25

EFFECT OF TECHNOLOGICAL MODIFICATIONS ON CORROSION BEHAVIOUR OF AUSTENITIC SANICRO 25 STEEL

Marie Svobodová ^{a)}, Irena Andršová ^{a)} a Jan Hruška ^{b)}

^{a)} UJP PRAHA a.s.

^{b)} SVÚM a.s.

Abstrakt

Příspěvek se zabývá porovnáním výsledků korozních zkoušek přehřívákové austenitické oceli Sanicro 25 ve formě rovné trubky, homogenního svaru a 90° ohybu. Gravimetrické korozní zkoušky byly provedeny na vzduchu při teplotách 600, 650, 700 a 750 °C s dobou expozice až 10 000 h. Rozsah a typ korozního napadení byly stanoveny metalograficky.

Abstract

The paper deals with the comparison of the results of corrosion tests of superheated austenitic Sanicro 25 steel in the form of a straight pipe, similar weld and 90° bending. Gravimetric corrosion tests were performed in air at temperatures of 600, 650, 700 and 750 °C with an exposure time of up to 10,000 hrs. The extent and type of corrosion attack were determined metallographically.

Úvod

Sanicro 25 je austenitická korozivzdorná ocel Cr22Ni25 legována W, Co, Cu, Nb a N s použitím především pro sub – a nad – kritické kotle s pracovní teplotou až 700 °C. Ocel je precipitačně zpevněná karbonitridy Nb, dále částicemi NbCrN (Z fáze) a karbidy M₂₃C₆ [1], [2]. Vyšší obsahy Ni a N se příznivě projevují na potlačení vzniku σ fáze.

Pro experimentální program korozních zkoušek, které měly za cíl stanovit vliv technologických úprav na korozní chování této oceli, byla použita bezešvá kotlová (přehříváková) trubka o rozměrech 31,8 x 3 mm, vyrobená v AB SANDVIK Materials Technology (Švédsko), s chemickým složením uvedeným v tab. 1, a to ve třech technologických úpravách:

- rovná trubka ve stavu po dodání od výrobce – tj. po tepelném zpracování (TZ): rozpouštěcí žíhání a zakalení,
- homogenní svarový spoj této trubky ve stavu po dodání od výrobce – svar byl vyroben v DTZ s.r.o. v Liberci metodou 141 v poloze PH s přídavným materiálem Boehler Thermanit 617 bez TZ po svaření,
- 90° ohyb této trubky ve stavu po dodání od výrobce – ohyb byl opět vyroben v DTZ s.r.o. v Liberci na ohýbacím stroji PERFEKT WE60 bez trnu s poloměrem R/D = 2,5, za studena a bez TZ po ohnutí.

Tab. 1: Výsledky chemického rozboru oceli Sanicro 25 (v hm. %)

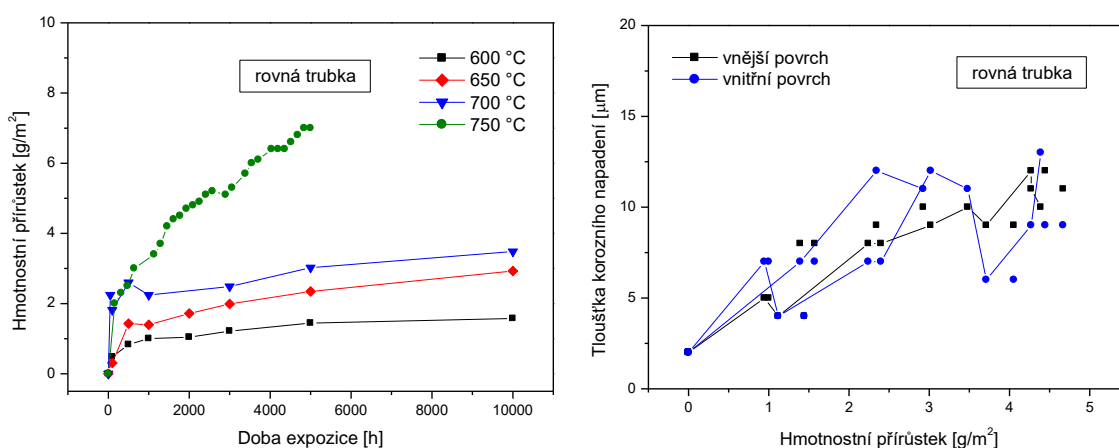
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	W	Co	Cu	Nb	N	B
0,07	0,59	0,23	0,015	0,002	22,5	25,3	3,38	1,39	3,08	0,47	0,18	0,002

Ze všech tří technologických variant byly odebrány malé vzorky. V případě rovné trubky to byly příčné výřezy, v případě ohybu samostatně odebrané jednotlivé části – tj. 2x neutrální, 1x tažená a 1x tlačená část ohybu, a konečně u svarového spoje samostatně odebrané podélné výřezy jednotlivých částí – tj. 2x základní materiál, 2x tepelně ovlivněná oblast a 1x svarový kov. Tyto vzorky pak byly následně vystaveny dlouhodobé laboratorní teplotní expozici na vzduchu v elektrických odporových pecích při teplotách 600, 650, 700 a 750 °C a v průběhu expozice

byl u nich gravimetricky hodnocen hmotnostní přírůstek. Po ukončení expozice, tj. po 1 000, 5 000 a 10 000 hodinách (při teplotě 750 °C byla maximální dosažená doba pouze 5 000 h), byly ze vzorků připraveny metalografické výbrusy, na nichž byly metalograficky hodnoceny oxidické vrstvy na obou povřích (vnitřní a vnější povrch trubky), dále byla měřena tvrdost materiálu a byl pozorován vývoj mikrostruktury oceli.

Výsledky korozních zkoušek

Ukázka výsledků gravimetrických zkoušek rovné trubky je uvedena v grafu na obr. 1 vlevo, kde zobrazené body pro teploty 600, 650 a 700 °C představují průměr ze tří hodnot (vzorků), naopak pro teplotu 750 °C byl zkoušen vždy pouze jeden vzorek, proto bylo gravimetrické měření prováděno častěji. Porovnání s výsledky metalografického hodnocení pak ukazuje graf na obr. 1 vpravo. Zde je jako tloušťka korozního napadení pro oba povrchy trubky brán součet tlouštěk oxidické vrstvy a kyslíkem napadeného pásu pod oxidem.



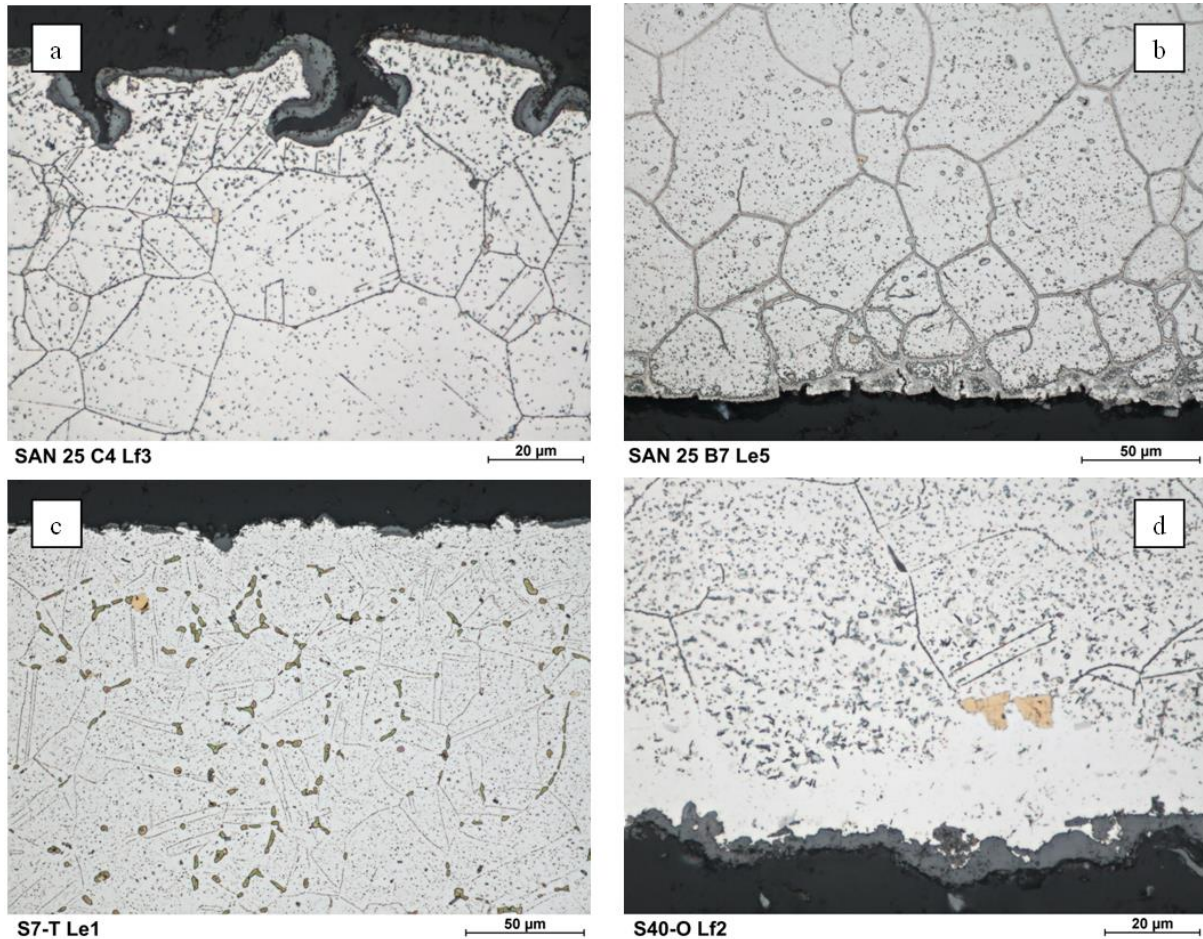
Obr. 1: Výsledky gravimetrických zkoušek rovné trubky (vlevo) a její porovnání s metalografickým hodnocením (vpravo)

Z metalografického hodnocení povrchů vzorků všech tři variant (s expozicemi 600, 650 a 700 °C/1 000, 5 000 a 10 000 h a 750 °C/5 000 h) vyplynulo, že v průběhu oxidační expozice dochází k následujícím projevům korozní degradace – viz ukázka na obr. 2:

- na obou povřích dochází k rovnoměrné korozi tvorbou oxidických vrstev, které lze v některých případech (především na vnitřním povrchu) jednoznačně identifikovat jako epitaktické (Fe_2O_3 či Fe_3O_4 [2]) a topotaktické (Cr_2O_3 [2]) – viz obr. 2a, v jiných případech je tato vrstva pouze jedna, se směsným charakterem;
- pod oxidickou vrstvou se vyskytuje kyslíkem ovlivněný pás bohatý na Ni a zároveň ochuzený o Cr [1], [2], tento pás se s rostoucí dobou expozice a teplotou rozšiřuje – viz obr. 2d;
- převážně při expozicích při vyšších teplotách lze pod rovnoměrnou oxidickou vrstvou nalézt i jazyky bodové koroze či počínající interkrystalickou korozi (napadající především karbidy na hranicích zrn) – viz obr. 2b;
- kromě rovnoměrné koroze dochází především u ohybu a svarového spoje (hlavně na vnějším povrchu) také k odkorodování či podkorodování celého pásu původního kovu – viz obr. 2a.

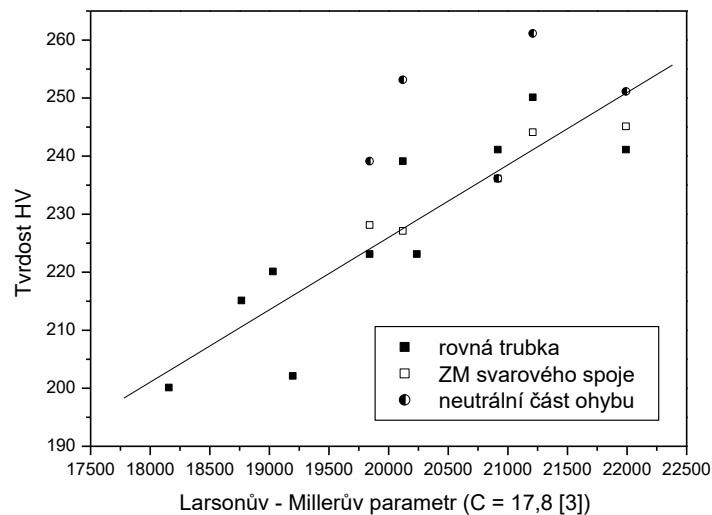
Kromě toho se díky difúzním dějům během tepelné expozice také vylučují z austenitického tuhého roztoku sekundární fáze (viz obr. 2a až obr. 2d), a to jak na hranicích zrn (koagulující částice typu Cr_{23}C_6), tak uvnitř zrn (NbC , N, fáze $\epsilon\text{-Cu}$ či Lavesova fáze [2]) nebo na skluzových pásech. Přes vyšší obsah Ni a N byla během expozice na teplotě 700 °C a 750 °C ve struktuře oceli také pozorována precipitace σ fáze na hranicích zrn, a to vždy s určitým odstupem od povrchových vrstev (20 až 40 μm) – viz obr. 2c (identifikace σ fáze byla provedena

barevným leptáním). S rostoucí dobou a teplotou expozice je její plošný podíl větší (z 0,1 % pro rovnou trubku exponovanou 700 °C/5 000 h na 1,5 % pro rovnou trubku exponovanou 750 °C/5 000 h) a také dochází k výraznému nárůstu velikosti těchto částic – koagulaci (z ekvivalentního průměru 1,7 μm pro rovnou trubku exponovanou 700 °C/5 000 h na 3,8 μm pro rovnou trubku exponovanou 750 °C/5 000 h).



Obr. 2: Ukázky povrchových vrstev a mikrostruktury materiálu

Precipitační jevy jsou pozorovatelné nejen pomocí mikroskopie, ale také se projevují nárůstem tvrdosti materiálu, jak lze vidět z grafu na obr. 3. Zde je pomocí Larsonova-Millerova parametru (s konstantou převzatou z [3]) vyjádřen vývoj tvrdosti základních materiálů rovné trubky, ohybu i svarového spoje v průběhu teplotní expozice. Černá příčka pak znázorňuje lineární proložení hodnot tvrdosti základního materiálu rovné trubky. I přes značný rozptyl naměřených dat lze říci, že v případě ohybu je tvrdost neutrální části vyšší než základních materiálů rovné trubky či svarového spoje, což ukazuje nejen na ne zcela dokonalou lokalizaci neutrální části při odběru vzorků – v daném místě došlo k malé plastické deformaci během ohýbání – ale také i na přednostní precipitaci sekundárních fází v místech s vneseným vnitřním napětím.

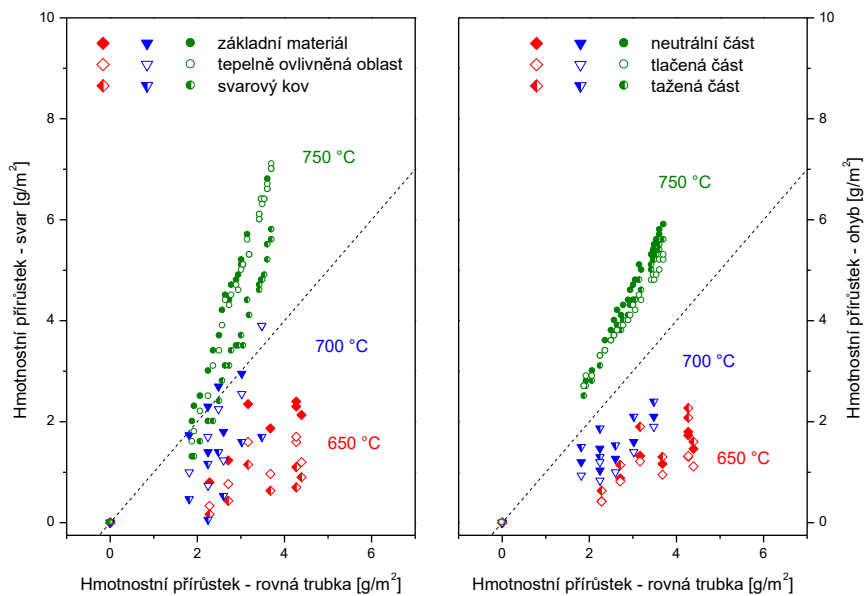


Obr. 3: Změna tvrdosti materiálu během umělého stárnutí

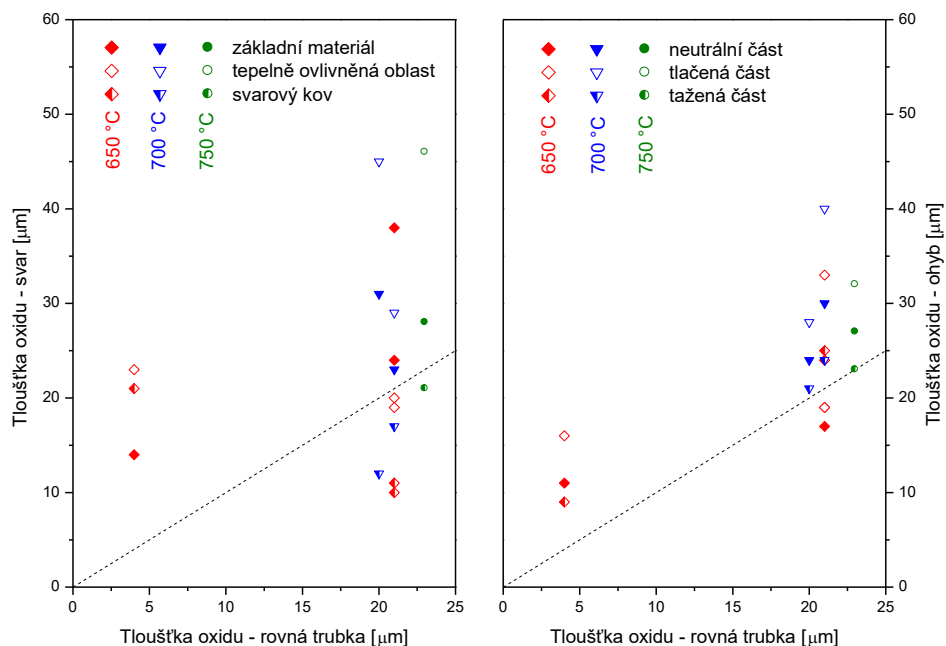
Vliv technologických úprav

Porovnání korozního chování jednotlivých částí ohybu či svarového spoje s chováním rovné trubky ukazují grafy na obr. 4 a obr. 5. V nich jsou vždy na vodorovné ose vyneseny hodnoty pro rovnou trubku (na obr. 4 hmotnostní přírůstky v g/m^2 , na obr. 5 součty tlouštěk oxidací ovlivněných oblastí na vnějším i vnitřním povrchu v μm) a na svislých osách tytéž hodnoty pro jednotlivé části ohybu (neutrální, tlačenu i taženou část) nebo svarového spoje (základní materiál, tepelně ovlivněnou oblast a svarový kov). Přerušovaná čára pak vyznačuje přímku, na které by ležely ty body, které by přesně odpovídaly hodnotám naměřeným pro rovnou trubku.

Z uvedených závislostí vyplývá, že v případě gravimetrických zkoušek při teplotách 650 a 700 °C byly jak pro ohyb, tak pro svarový spoj změřeny menší hmotnostní přírůstky než pro rovnou trubku, a to nezávisle na konkrétní části technologické varianty. Pro teplotu 750 °C je tomu však přesně obráceně, ohyb i svarový spoj oxidují rychleji, tj. mají vyšší hmotnostní přírůstky a směrnice jejich nárůstu je vyšší než u rovné trubky (strmější sklon než u přerušované čáry).

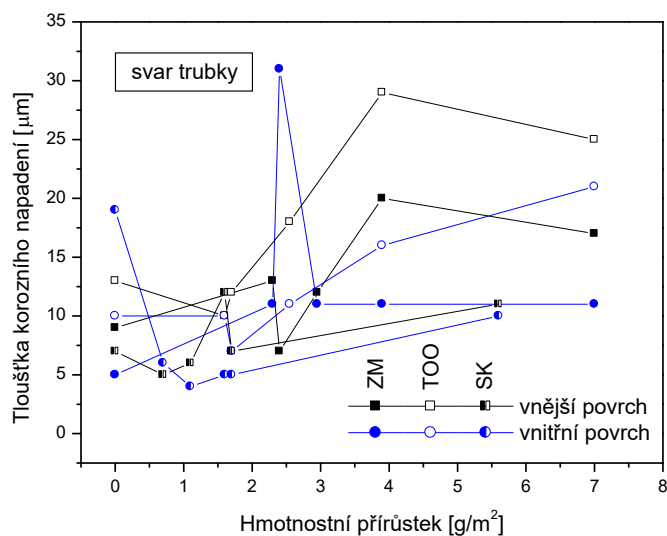


Obr. 4: Vliv technologických úprav – výsledky gravimetrie



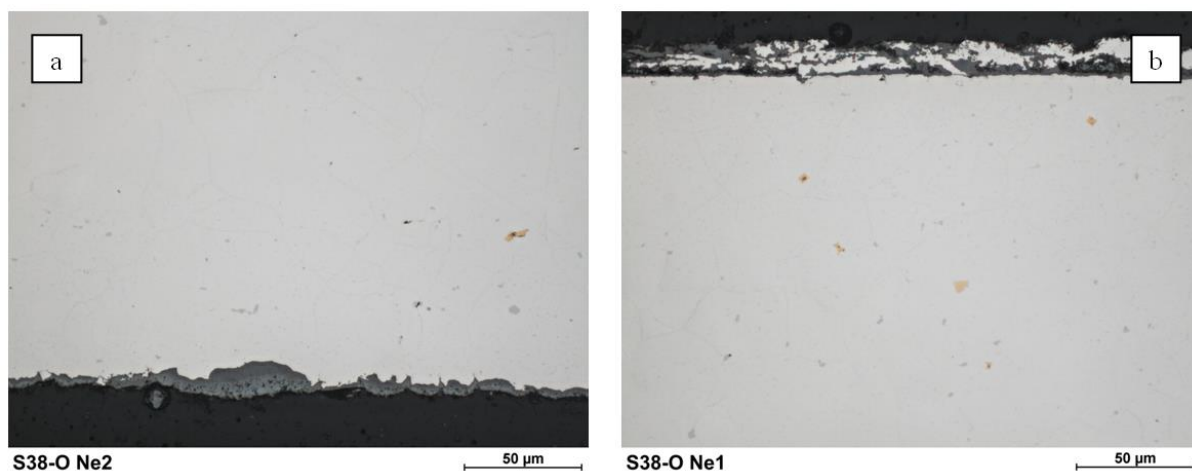
Obr. 5: Vliv technologických úprav – výsledky metalografického hodnocení

Závěry z gravimetrie potvrzují také naměřené hodnoty tlouštěk oxidických vrstev a kyslíkem ovlivněných pásů z metalografického hodnocení při teplotě 750 °C, kdy body pro ohyb i svarový spoj opět leží nad přerušovanou čarou, nicméně body pro ostatní teploty (vyjma svarového kovu) tam leží také. Tento protichůdný trend oproti gravimetrickým zkouškám lze přisoudit velmi rozdílným velikostem jednotlivých vzorků. Celé příčné řezy rovnou trubkou mají totiž výrazně menší podíl aktivních povrchů (řezných ploch) než malé vzorky odebrané z jednotlivých částí ohybu či svarového spoje. Hmotnostní přírůstky u technologických úprav tak korelují s naměřenými tloušťkami oxidu výrazně méně, než je tomu u rovné trubky (srovnej obr. 1 vpravo a obr. 6). Dalším aspektem protichůdného trendu pak může být i silná závislost naměřených tlouštěk korozního napadení na lokalitě měření (korozní napadení není po délce vnějšího či vnitřního povrchu stejné, především v místech s bodovou či počínající interkrystalickou korozi), tzn. naměřené tloušťky vykazují velký rozptyl hodnot. Každopádně lze konstatovat, že svarový kov odolává oxidačnímu prostředí nejlépe.



Obr. 6: Porovnání gravimetrického a metalografického hodnocení svarového spoje

Kdybychom porovnávali nejen rovnou trubku s ohybem a svarovým spojem, ale obě technologické úpravy (ohyb a svarový spoj) mezi sebou, zjistili bychom, že z hlediska korozní odolnosti se obě varianty chovají prakticky velmi podobně. Jediný výrazný rozdíl je ve výskytu σ fáze, kterou lze identifikovat v tažených a tlačných oblastech ohybu dokonce již po expozici 650 °C / 10 000 h (v neutrální části se sice vyskytuje též, ale pouze sporadicky). Dále platí, že z hlediska rovnoměrné koroze je vnitřní povrch pokryt zachovalejší a tlustší oxidickou vrstvou (identifikace epitaktické a topotaktické vrstvy je zde prakticky vždy umožněna) – viz obr. 7a, vnější povrch však snadněji odkorodovává / podkorodovává (viz obr. 7b) a obsahuje větší množství σ fáze (pokud je přítomna) – to souvisí s úpravou povrchu při výrobě trubky či jejích technologických úprav.



Obr. 7: Ukázka korozního napadení vnitřního (a) a vnějšího (b) povrchu tepelně ovlivněné oblasti svarového spoje

Jako poslední lze vzájemně porovnat i jednotlivé části technologických úprav. U svarového spoje se základní materiál a tepelně ovlivněná oblast oceli sice chovají obdobně, přesto lze říci, že nejrychleji koroduje tepelně ovlivněná oblast (nejpomaleji pak svarový kov, a to výrazně). Naopak u ohybu jsou všechny části korozně srovnatelné bez jakékoli průkazné preference.

Obecně však lze konstatovat, že technologickými úpravami dochází k zaktivování povrchů (jak vnesením plastické deformace při ohýbání, tak vnesením tepla při svařování), které mají za následek buď snížení korozní odolnosti materiálu, nebo zcitlivění pro precipitaci sekundárních fází (především křehké σ fáze).

Poděkování

Příspěvek vznikl během řešení projektu TH02020295 za finanční podpory TA ČR.

Literatura

- [1] Sroka, M., Zieliński, A., Golański, G. (2019): *Analysis of Phase Precipitation in Sanicro 25 Austenitic Steel after Ageing*. Acta Physica Polonica A, Vol. 135, pp. 207-211. ISSN 1898-794X
- [2] Rutkowski, B., Gil, A., Agüero, A., Czyska-Filemonowicz, A., Gonzáles, V. (2018): *Microstructure, Chemical- and Phase Composition of Sanicro 25 Austenitic Steel After Oxidation in Steam at 700 °C*. Oxidation of Metals, Vol. 89, pp. 183-195. e-ISSN 1573-4889
- [3] Cedro, V., Garcia, Ch., Render, M. (2018): *Use of the Wilshire Equations to Correlate and Extrapolate Creep Data of HR6W and Sanicro 25*. Materials, Vol. 11, paper 1585. e-ISSN 1996-1944