

Ocena skłonności do pęknięcia gorącego stali 304H

Evaluation of susceptibility to hot cracking of steel 304H

Streszczenie

Określenie skłonności do pęknięcia spoin ze stali 304H jest istotne dla opracowania technologii spawania i napawania stali. Pęknięcia gorące powstają w odlewach, spoinie i strefie wpływu ciepła, w pewnym zakresie temperatury, zwanym zakresem kruchości wysokotemperaturowej (ZKW). W pracy podjęto badania, które obejmowały: ustalenie temperatury likwidus i solidus, wyznaczenie temperatury utraty wytrzymałości NST (*Nil-Strength Temperature*), temperatury utraty plastyczności NDT (*Nil-Ductility Temperature*) i temperatury odzyskania plastyczności DRT (*Ductility Recovery Temperature*). Uzyskane wyniki umożliwiły określenie zakresu kruchości wysokotemperaturowej dla stali 304H. Przeprowadzono również badania metalograficzne i fraktograficzne, które pozwoliły na poznanie mechanizmu powstawania pęknięć gorących w stali. Na tej podstawie opracowano technologię łączenia doczołowego spawanych rur ożebrowanych zapewniającą spełnienie wymagań klasy „B” zgodnie z PN-EN ISO 5817.

Słowa kluczowe: stal 304H, pęknięcie gorące, zakres kruchości wysokotemperaturowej

Abstract

Defining the susceptibility to hot cracking of steel 304H magnesium alloy welds is essential for elaborating welding and pad welding technology. Hot cracks arise in casts, weld and heat affected zone, in certain range of temperatures, called Brittle Temperature Range (BTR).

This paper contains research covering: defining liquidus and solidus temperatures, determining Nil-Strength Temperature (NST), Nil-Ductility Temperature (NDT) and Ductility Recovery Temperature (DRT). Acquired results enabled to define Brittle Temperature Range of steel 304H. There have been also conducted metallographic and fractographic research, which enabled to get to know the mechanism of hot cracks arising in this steel. Based on results, technology of butt welding of finned tubes that meet the requirements of class B specified in PN-EN ISO 5817 was worked out.

Keywords: steel 304H, hot cracking, brittle temperature range

Wstęp

Stal 304H jest stalą o strukturze austenitycznej zawierającą chrom i nikiel, oraz podwyższoną zawartość węgla co zapewnia jej dobre właściwości korozyjne, żaroodporność i żarowytrzymałość. Ze względu na swoje właściwości stal 304H może być stosowana w energetyce np. na rury ożebrowane do pracy w kotłach gazowych o parametrach nadkrytycznych. Rury ożebrowane zwiększają wydajnie powierzchnię wymiany ciepła, umożliwiając pełną optymalizację powierzchni ogrzewalnych kotła, przez co uzyskuje się zmniejszenie gabarytów kotła a tym samym jego masy. Rury ożebrowane są konstrukcjami spawanymi i cechują się dużą długością spoiny na 1mb rury (dla rury o średnicy 31,8 mm długość spoiny na 1mb wynosi ok. 20 m). Głównym problemem przy spawaniu stali austenitycznych są pęknięcia gorące w procesie spawania. Dlatego koniecznym jest określenie skłonności stali 304H do pęknięcia gorącego oraz wyznaczenie kryteriów odporności na pęknięcie w warunkach spawania [1,2].

W procesie spawania krzepnący metal znajduje się pod wpływem naprężeń rozciągających. Powstają one w wyniku

nieswobodnego skurczu spoiny i nierównomiernego odprowadzania ciepła przez nagrany materiał. Pod wpływem tych naprężeń metal spoiny odkształca się, a przy niedostatecznej zdolności do odkształceń pęka. Ze względu na miejsce powstania, pęknięcia gorące można podzielić na pęknięcia krystalizacyjne w spoinie oraz pęknięcia segregacyjne w strefie wpływu ciepła i w spoinie w pobliżu linii wtopienia [3]. Skłonność materiału do pęknięcia na gorąco jest uzależniona od tego jak szybko w zakresie wysokich temperatur wzrasta wytrzymałość i plastyczność materiału oraz jak szybko narastają naprężenia. Proces pęknięcia podczas krzepnięcia przebiega w tzw. zakresie kruchości wysokotemperaturowej (ZKW).

Jednym ze sposobów określenia skłonności materiału do pęknięcia na gorąco jest wyznaczenie zakresu kruchości wysokotemperaturowej; im szerszy zakres tym większa skłonność materiału do powstania pęknięć. Za górną granicę ZKW uważa się temperaturę utraty wytrzymałości materiału (NST - *Nil Strength Temperature*). Jest to temperatura wyznaczana podczas nagrzewania, w której wytrzymałość materiału spada do zera. W jej pobliżu oraz powyżej niej materiał nie jest w stanie przetrzymać obciążeń. Dolną granicę

Dr inż. Agata Turowska; dr hab. inż. Janusz Adamiec, prof. PŚI – Politechnika Śląska – Politechnika Śląska.

Autor korespondencyjny/Corresponding author: janusz.adamiec@polsl.pl

ZKW stanowi temperatura odzyskania plastyczności materiału (DRT - *Ductility Recovery Temperature*) [3,4]. Symulator Gleeble umożliwia wyznaczenie tych temperatur [5].

Aby zapobiegać pęknięciom gorącym należy stosować materiały dodatkowe o wysokiej czystości, ograniczyć naprężenia i odkształcenia spawalnicze oraz stosować małą energię liniową spawania, a także spawać wąskimi ściegami aby ograniczyć rozrost ziaren metalu spoiny i strefy wpływu ciepła [6].

W pracy wyznaczono temperatury likwidus i solidus, temperatury NST, NDT i DRT stali 304H, co pozwoliło na określenie zakresu kruchości wysokotemperaturowej i ocenę skłonności do pęknięcia gorącego stali 304H. Badania metalograficzne i faktograficzne umożliwiły ocenę mechanizmu pęknięcia stali. Uzyskane wyniki posłużyły do opracowania technologii spawania doczołowego rur ze stali 304H.

Materiał do badań i metodyka

Do badań wykorzystano stal austenityczną w gatunku 304H (X6CrNi18-10; 1.4948 wg EN 10088) o składzie chemicznym podanym w tabelcy I.

Temperatura charakterystyczna dla procesu krystalizacji i topnienia stali 304H tj. temperatura początku i końca krystalizacji określono za pomocą termicznej analizy różnicowej (DTA) na analizatorze termicznym SETSYS firmy Setaram. Pomiaru entalpii przemiany fazowej związanej z topnieniem i krzepnięciem stopu dokonano przy użyciu głowicy TG-DTA. Do termicznej analizy różnicowej wykorzystano termoparę typu „S” Pt-Rh /Pt-Rh 10%. Materiał nagrzewano z prędkością 10 °C/min, aż do temperatury 1500 °C. Materiał znajdował się w atmosferze obojętnej argonu (Ar 99,999%), którego przepływ wynosił 1,35 l/h. Pomiaru temperatury początku i końca przemiany dokonano metodą przecięcia dwóch stycznych („one set point”). Określone temperatury likwidus i solidus stali 304H zostały wykorzystane do badań na symulatorze Gleeble aby wyznaczyć współczynnik odporności stali na pęknięcie gorące $R_f = (T_1 - NDT)/NDT$ oraz zakres kruchości wysokotemperaturowej ZKW = NST – DRT.

W celu określenia temperatury utraty wytrzymałości stopu podczas nagrzewania (NST) przeprowadzono badania na próbkach w kształcie walca o wymiarach $\phi 6 \times 90$ mm na symulatorze Gleeble 3800. Do próbek przygrzano termopary typu S, a następnie umocowano je za pomocą miedzianych uchwytów w komorze urządzenia. Zachowano stałą odległość uchwytów 52,4 mm. Komora po usunięciu powietrza

została wypełniona argonem (do 0,14 hPa), a następnie zadano minimalne obciążenie $0,6 \pm 0,7$ kN, które utrzymywano do końca trwania eksperymentu. Próbkę nagrzewano z szybkością 20 °C/s do temperatury 1200 °C, a potem z szybkością 1 °C/s do temperatury zerwania. Temperaturę NST wyznaczono jako średnią z sześciu pomiarów.

Temperaturę utraty plastyczności NDT podczas nagrzewania wyznaczono na urządzeniu Gleeble 3800. Próbkę w kształcie walca o wymiarach $\phi 6 \times 120$ mm umieszczone w komorze wypełnionej argonem, były nagrzewane do zadanej temperatury, poniżej temperatury NST, wygrzewane w niej przez 10 s i rozciągane z prędkością 20 mm/s. Za temperaturę NDT przyjęto temperaturę, dla której przewężenie próbki jest mniejsze od 3%.

Temperaturę odzyskania plastyczności DRT wyznaczono chłodząc próbki z temperatury bliskiej NST do zadanej wartości, i odkształcając próbkę w tej temperaturze ze stałą wartością 20 mm/s. Za temperaturę DRT przyjęto temperaturę, w której przewężenie próbki jest większe od 5%.

Badania metalograficzne i fraktograficzne przeprowadzono w celu ujawnienia pęknięć gorących oraz określenia mechanizmu ich powstawania. Badania mikrostruktury przeprowadzono na mikroskopie świetlnym Olympus GX71 w technice pola jasnego. Obserwacje powierzchni pęknięcia przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM) HITACHI S-3400N, w technice obserwacji elektronów wtórnych (SE) i elektronów wstecznie rozproszonych (BSE).

Wyniki badań i analiza

Dla stali 304H wyznaczono charakterystyczne temperatury w trakcie nagrzewania i chłodzenia (Tabl. II), w szczególności początek pojawiania się kryształów fazy ciekłej stopu (T_1) w trakcie nagrzewania, temperaturę początku topnienia odpowiadający maksimum na piku endotermicznym (T_{peak}) i temperaturę końca topnienia przy nagrzewaniu T_2 . Podobnie wyznaczono temperatury w trakcie chłodzenia w tym początek pojawiania się pierwszych kryształów fazy stałej (T_1) (Temperatura solidus - T_s), temperaturę krystalizacji przy chłodzeniu, (T_{peak}) oraz temperaturę likwidus (T_l) końca krystalizacji przy chłodzeniu T_2 .

W badaniach odporności na pęknięcie gorące złączy spawanych ze stali 304H przyjęto temperaturę solidus i temperaturę likwidus wyznaczoną podczas chłodzenia, ze względu na proces krystalizacji spoiny podczas stygnięcia złącza.

Tablica I. Skład chemiczny stali 304H

Table I. Chemical composition of 304H steel

Skład chemiczny, % mas.								
	C	Cr	Mn	Ni	P	S	Si	Fe
EN 10088	0,04÷0,1	18÷20	max 2,0	8÷10,5	max 0,045	max 0,03	max 0,75	reszta
stal 304H	0,081	17,5	1,65	8,69	0,0281	<0,005	0,545	70,6

Tablica II. Charakterystyczne temperatury przemian stali 304H

Table II. Determination of temperatures characteristic for 304H steel

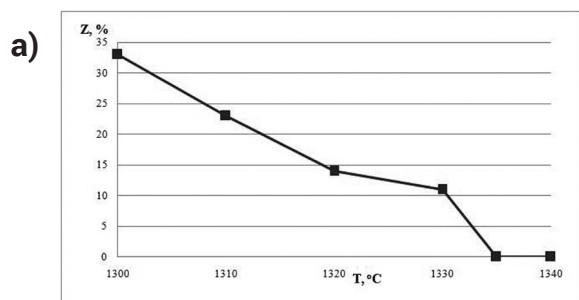
nagrzewanie	Temperatura początku pojawiania się fazy ciekłej, T_1 , °C	Temperatura początku topnienia, T_{peak} , °C	Temperatura końca topnienia, T_2 , °C
		1436	1473
chłodzenie	Temperatura likwidus początku pojawiania się pierwszych kryształów fazy stałej, T_l , °C	Temperatura, krystalizacji, T_{peak} , °C	Temperatura solidus końca krystalizacji, T_s , °C
		1471	1464

Badania plastyczności stali 304H na symulatorze Gleeble 3800, pozwoliły na określenie temperatur charakterystycznych w ZKW. Dla stali 304H temperatura NST wynosi 1365 ± 13 °C. Wartość temperatury NST określa skłonność materiału do tworzenia się pęknięć gorących przy łączeniu metodami spawalniczymi. Oznacza to, że po jej przekroczeniu, materiał, czy złącze spawane nie jest w stanie przenosić obciążenia.

Wyznaczone wartości temperatury NDT, DRT i wskaźnika R_f oraz wyniki obliczeń szerokości ZKW zestawiono w tabelicy III. Zmiany przewężenia próbek w funkcji temperatury zarówno podczas nagrzewania jak i chłodzenia pokazano na rysunkach 1 i 2.

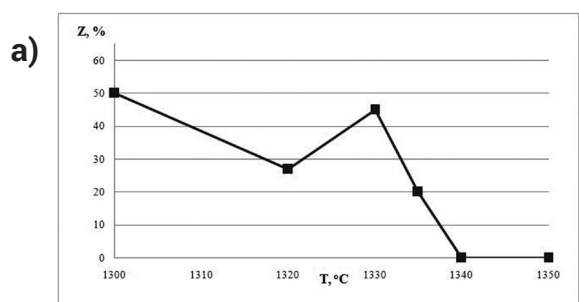
Tablica III. Wyniki prób NDT i DRT dla stali 304H
Table III. Result of NDR and DRT tests for 304H steel

NDT [°C]	DRT [°C]	R_f	Zakres temperatury ZKW	Szerokość ZKW [°C]
1340	1337	0,076	$1365 \pm 13 \div 1337 \pm 2$	$13 \div 43$



Rys. 1. Wyznaczanie temperatury utraty plastyczności podczas nagrzewania stali 304H: a) wydłużenie w funkcji temperatury, b) próbki po teście wyznaczania temperatury NDT

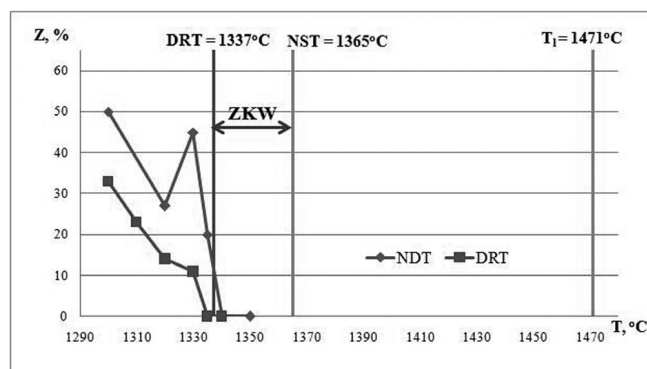
Fig. 1. Determine Nil-Ductility Temperature of steel 304H during heating a) constriction in the function of temperature, b) samples after NDT test



Rys. 2. Wyznaczanie temperatury odzyskania plastyczności podczas chłodzenia stali 304H: a) wydłużenie w funkcji temperatury, b) próbki po teście DRT

Fig. 2. Determine Ductility Recovery Temperature of steel 304H during cooling: a) constriction in the function of temperature, b) samples after DRT test

Temperatura utraty plastyczności podczas nagrzewania stali 304H wynosi NDT = 1340 °C, natomiast materiał odzyskuje plastyczność podczas chłodzenia w temperaturze DRT = 1337 °C. Zakres kruchości wysokotemperaturowej dla tej stali wynosi 28 °C, a obliczony współczynnik odporności na pęknięcie gorące jest na poziomie 0,076, co świadczy o dużej odporności tej stali na pęknięcie gorące (tabl. III). Na rysunku 3 przedstawiono interpretację graficzną zakresu kruchości wysokotemperaturowej stali 304H.



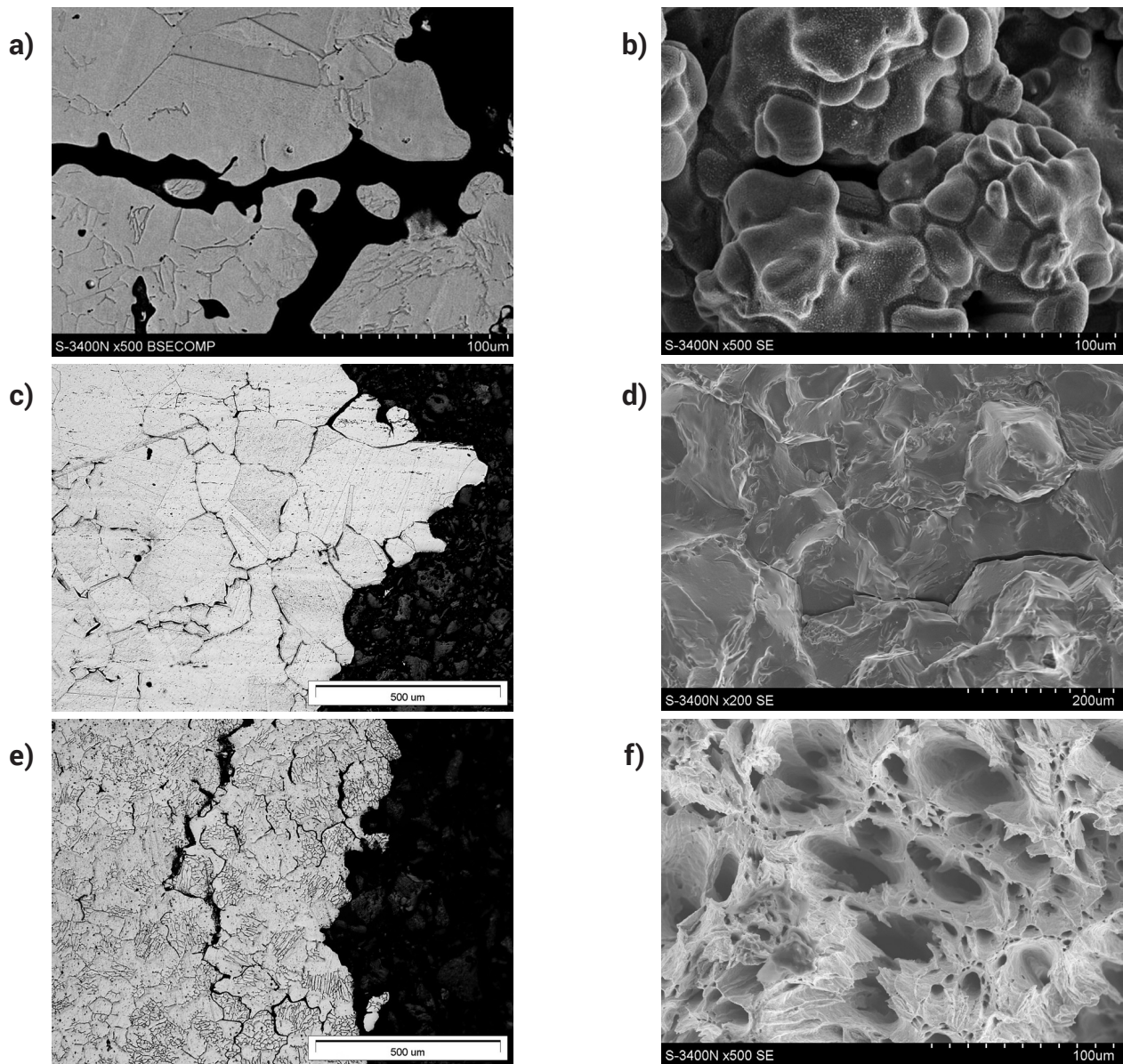
Rys. 3. Zakres kruchości wysokotemperaturowej dla stali 304H
Fig. 3. Brittle Temperature Range of 304H steel

Przykładowe wyniki obserwacji obszarów przełomu oraz mikrostruktury próbek to testach wyznaczania temperatur NST, NDT i DRT pokazano na rysunku 4.

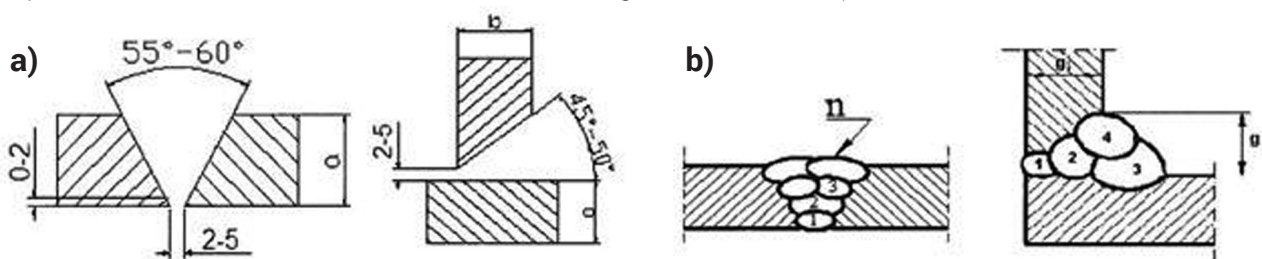
Badanie struktury w obszarze utraty spójności stali 304H po badaniach temperatury NST wskazuje, że w tej temperaturze następuje nadtopienie granic ziaren w obszarze o szerokości ponad 200 µm. (rys. 4a). Powstająca w wyniku łączenia się pustek siatka nieciągłości prowadzi do utraty ciągłości materiału po granicach nadtopionych ziaren (rys. 4b). Podczas nagrzewania do temperatury NDT utrata spójności następuje w wyniku pęknięcia po granicach ziaren austenitu, natomiast podczas chłodzenia pęknięcia powstają w wyniku zerwania spójności odkształconych plastycznie ziaren struktury (rys. 4c i 4d). Na powierzchni przełomu obserwuje się przełom mieszany plastyczno-krucho, co potwierdza mechanizm utraty spójności stali 304H w zakresie temperatury DRT (rys. 4e i 4f).

Technologia spawania doczołowego rur ożebrowanych ze stali austenitycznej 304H

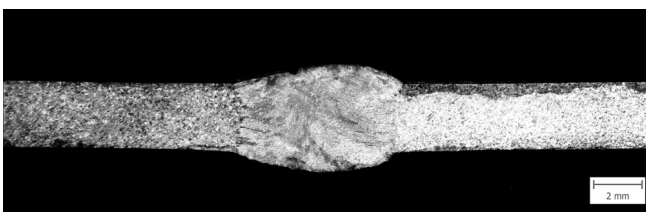
Próby technologiczne spawania doczołowego rur ożebrowanych wykonano w Energoinstal SA. Do spawania wykorzystano rury średnicy 48,3x2,6. Rury ukosowano zgodnie ze schematem pokazanym na rysunku 5a. Łączenie przeprowadzono metodą TIG (141) prądem stałym o natężeniu 90÷100 A, przy napięciu łuku spawalniczego w zakresie 12÷13V, elektrodą wolframową WT20 zgodnie z PN-EN 26848 o średnicy 2,4 mm. Kolejność układania ściegów pokazano na rysunku 5b. Spawanie prowadzono w pozycjach PC i PH. Prędkość spawania warstwy przetopowej wynosiła 60 mm/min, a pozostałych warstw 100 mm/min. Stosowano materiał dodatkowy do spawania W 19 9 H wg EN ISO 14343-A (Thermanit ATS4) o średnicy 2 mm. Jako gaz osłonowy oraz gaz formujący wykorzystano argon o przepływie odpowiednio 8 i 3 l/min. Temperatura międzyściekowa nie przekraczała 100 °C. Przykładową makrostrukturę połączenia pokazano na rysunku 6.



Rys. 4. Struktura obszaru pęknięcia stali 304H po testach na symulatorze Gleeble: a) mikrostruktura obszaru prostopadłego do przełomu, widoczne lokalne nadtopienia ziaren austenitu, test NST, LM; b) powierzchnia przełomu z nadtopionymi pęknięciami i pustkami pomiędzy ziarnami, test NST, SE; c) mikrostruktura obszaru prostopadłego do przełomu, widoczne lokalne nadtopienia ziaren austenitu, test NDT, LM; d) powierzchnia przełomu, widoczne nadtopienia ziaren austenitu oraz pęknięcie odłomowe po granicach ziaren, test DRT, SE; e) mikrostruktura obszaru prostopadłego do przełomu, widoczne lokalne nadtopienia ziaren austenitu, test DRT, LM; f) powierzchnia przełomu po próbie DRT
Fig. 4. Structure of the crack area of 304H steel after tests on simulator Gleeble: a) microstructure of the area perpendicular to the steel fracture, visible local melted austenite grains, NST tests, BSE; b) fracture surface with visible partially melted austenite grains and voids, NST test, SE; c) microstructure of the area perpendicular to the steel fracture, visible local melted austenite grains, NDT tests, LM; d) fracture surface, partially melted austenite grains and scrap-made cracks along the crystal boundaries, DRT test, SE; e) microstructure of the area perpendicular to the steel fracture, visible local melted austenite grains, DRT tests, LM; f) fracture surface after DRT tests, SE



Rys. 5. Spawanie rur ożebrowanych: a) schemat przygotowania, b) kolejność układania spoin
Fig. 5. Finned pipes welding: a) scheme of preparation, b) sequence of the bead arrangement



Rys. 6. Makrostruktura złącza spawanego
Fig. 6. Macrostructure of welded joint

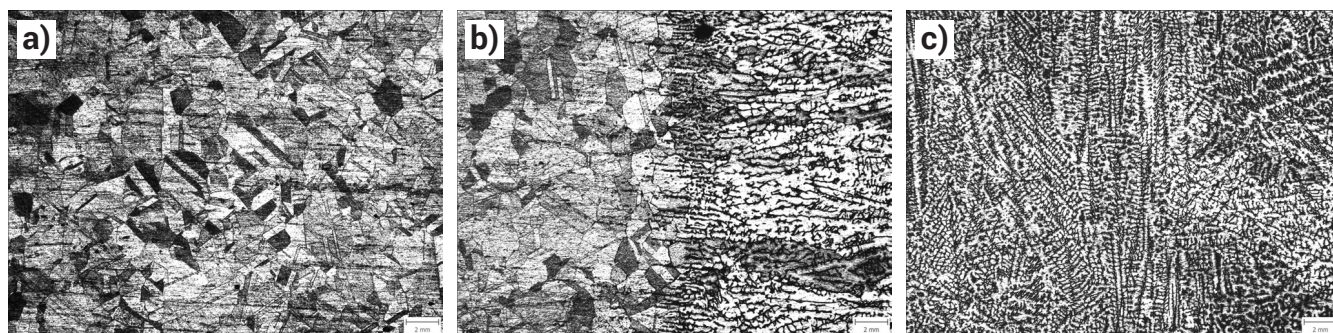
Przeprowadzone badania wizualne zgodnie z wymaganiami PN-EN ISO 17637 nie ujawniły niezgodności spawalniczych. złącze charakteryzowało się prawidłowym licem o szerokości nie przekraczającej 4 mm (rys. 6). Również badania penetracyjne wykonane zgodnie z PN-EN ISO 3452-1 nie dały wskazań świadczących o niezgodnościach powierzchniowych w złączu. Wykonano również prześwietlenia RTG, przyjmując jako kryterium jakości klasę B (PN-EN ISO 17636-1: Kl.B:2013). Jako źródło promieniowania stosowano lampę ERESCO42 o wymiarach źródła 3, mm. Badanie przeprowadzono przy napięciu 130 V i natężeniu prądu 4,5 mA. Czas ekspozycji wynosił 45 s, odległość źródła promieniowania od filmu wynosiła 700 mm. Stosowano wskaźniki jakości 13FEEN F a warunki geometryczne były zgodne z PN-EN ISO 17636-1:2013. Na podstawie oceny wykonanych radiogramów stwierdzono, że złącze spełnia założone kryterium.

Uzupełnieniem badań nieniszczących były badania metalograficzne oraz ocena właściwości mechanicznych złącza. Badania metalograficzne wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 17639. Jako kryterium przyjęto poziom jakości „B” wg PN-EN ISO 5817. Wyniki obserwacji mikrostruktury złącza spawanego pokazano na rysunku 6

Na podstawie badań mikrostruktury nie stwierdzono niezgodności spawalniczych (rys. 6). Analiza wyników obserwacji mikrostruktury potwierdziła typowy układ połączenia. Materiał rodzimy charakteryzował się poligonalnymi ziarnami austenitu (rys. 7a). W obszarze linii wtopienia ujawniono narastanie kryształów spoiny prostopadle do linii wtopienia (rys. 7b), a spoina charakteryzuje się dendrytycznym układem kryształów z widoczną linią ich styków w osi spoiny (rys. 7c).

Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej LCX-300 zgodnie z wymaganiami PN-EN ISO 4136 oraz PN-EN ISO 6892-1. Wytrzymałość złącza jest na poziomie 680 MPa, co spełnia wymagania przepisów technicznych.

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na uzyskanie kwalifikowania technologii spawania złączy doczołowych rur ożebrowanych ze stali 304H zgodnie z PN-EN ISO 15614-1 oraz wymaganiami przepisów AD2000 HP2/1, EN 12952 i dyrektywy ciśnieniowej 97/23/EG.



Rys. 7. Mikrostruktura złącza spawanego ze stali 304H: a) materiał rodzimy, b) linia wtopienia, c) spoina
Fig. 7. Microstructure of welded joint of 304H steel: a) base material, b) fusion line, c) weld

Wnioski

Na podstawie wykonanych badań i analizy wyników sformułowano następujące wnioski:

- wyznaczone dla stali 304H temperatury solidus $TS = 1442\text{ }^{\circ}\text{C}$ i likwidus $TL = 1471\text{ }^{\circ}\text{C}$, oraz temperatury charakterystyczne w zakresie kruchości wysokotemperaturowej: temperatura utraty wytrzymałości $NST = 1365\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura utraty plastyczności $NDT = 1340\text{ }^{\circ}\text{C}$ oraz odzyskania plastyczności $DRT = 1337\text{ }^{\circ}\text{C}$ umożliwiają opisanie zjawisk zachodzących podczas krystalizacji spoiny;
- wysokotemperaturowy zakres kruchości otrzymany na podstawie temperatur charakterystycznych NST , NDT i DRT , na symulatorze Gleeble 3800 wynosi $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ i mieści się w zakresie temperatur $1365\pm 1337\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- utrata ciągłości materiału dla stali 304H jest związana z pęknięciami po granicach ziaren austenitu, które łączą się w siatkę powodując powstanie pęknięcia głównego oraz w wyniku łączenia się pustek, które powstawały na nadtopionych granicach ziaren austenitu;
- opracowano kwalifikowaną technologię łączenia rur ożebrowanych ze stali 304H zgodnie z PN-EN ISO 15614-1.

Podziękowania

Praca sfinansowana w ramach Programu Badań Stosowanych finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, projekt pt.: „Technologia spawania laserem rur ożebrowanych ze stali austenitycznych i stopów niklu przeznaczonych do pracy w kotłach o parametrach nadkrytycznych i ultranadkrytycznych.”, nr umowy PBS1/A5/13/2012.

Literatura

- [1] Kocurek R., Adamiec J.: Manufacturing technologies of finned tubes, *Advances In Materials Science*, Vol. 13, No. 3 (37)/2013.
- [2] Adamiec J., Więcek M., Kokot G.: Technologia spawania laserowego rur ożebrowanych, *Przegląd Spawalnictwa* 5/2014.
- [3] Tasak E.: *Metalurgia spawania*, Wydawnictwo JAK, Kraków 2008.
- [4] Adamiec P., Dziubiński J., Gruszczak A. i in.: *Metalurgia spawania*, Wyd. Pol.Śl., Gliwice, 1992.
- [5] *Gleeble 3800 Applications, Welding Process Simulation 2000*.
- [6] Butnicki S.: *Spawalność i kruchość stali*, WNT, Warszawa, 1979.