Provozní korozní zkoušky ohybů austenitických ocelí pro nadkritické uhelné kotle

Operation corrosion test of austenitic steel bends for supercritical coal boilers

Cizner J., Hruška J., Mlnářik J.

SVÚM, a.s.

E-mail: cizner@svum.cz

V práci byly provedeny korozní zkoušky žíhaných i nežíhaných ohybů ocelí HR3C a S304H v provozních podmínkách kotlů na spalování hnědého a černého uhlí na kotlech v EPRU a EDĚ. Po dlouhodobé expozici byly vzorky hodnoceny gravimetricky a metalograficky. Porovnání žíhaného a nežíhaného stavu ukázalo vyšší korozní rychlosti u žíhaného stavu, korozní napadení povrchu vzorku se u tlakové a tahové části ohybů v podstatě nelišilo. Podrobnější hodnocení obou ocelí je popsáno v tomto příspěvku.

Corrosion tests of both annealed and not annealed bends of HR3C and S304H steels in operation conditions of black and brown coal combustion boilers in EPRU and EDE. After a long-term exposure, the samples were assessed gravimetrically and metallographically. The comparison of annealed and unannealed states showed higher corrosion rates in the annealed state; corrosion of the sample surface did not essentially differ for compression and tensile parts of the beams. Detailed assessment of both steels is described in detail in this study.

ÚVOD

Pro zvyšování účinnosti výroby elektrické energie a zároveň snižování emisí jsou konstruovány kotle s nadkritickými parametry páry–teplota 600–650 °C, tlak 25–30 MPa. Zvýšená pozornost je věnována konstrukčním materiálům pro tyto podmínky – především pro výstupní přehřívačky páry, kdy kromě creepových vlastností je významným degradačním činitelem odolnost proti vysokoteplotní korozi.

Pro přehřívačkové teplosměnné plochy byly vyvinuty nové austenitické oceli s vyššími žárupevnými vlastnostmi i vyšší odolností proti vysokoteplotní korozi. Důležité byly i vlastnosti technologické-svařitelnost i technologie ohybů. Naše práce byla součástí projektu ALFA TA1010181, kde jsme korozní odolnost ocelí HR3C a Super 304H (dále zkráceně S304H) posuzovali v laboratorním i provozním prostředí. Provozní dlouhodobé zkoušky probíhaly na kotlech v elektrárnách EPRU a EDĚ, kde v kotlech bylo spalováno černé a hnědé uhlí.

trubky 38 × 6,3 mm s úhlem ohybu 180° a poloměrem 60 mm (R/D=1,57) – Obr. 1. Část ohybů pro ocel HR3C byly vyrobeny s poloměrem 100 mm a pro ocel S304H s poloměrem 80 mm. Pro výrobu ohybů byl zvolen stroj PerfectWE60.

Obr. 1. Zkoušené ohyby

Fig. 1. Tested bends

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Ohyby u austenitických ocelí

Z řady zkoušených rozměrů ohybů pro obě austenitické oceli byl pro dlouhodobou expozici zvolen ohyb

Pro aplikaci ohybů z obou ocelí v prostředí s chlorem (HCl, chloridy) bez určení koncentrace se musí u ohybů za studena podle německých materiálových listů aplikovat tepelné zpracování, na rozdíl od EN 12952.

Tab. 1. Chemické složení a mechanické hodnoty S304H dle Werkstoffblatt 550 / Chemical composition and mechanical values of S304H according to Werkstoffblatt 550

C (%)	Cr (%)	Cu (%)	Ni (%)	N (%)	B (%)	Nb (%)	Al (%)
0.07-0.13	17.0-19.0	2.50-3.50	7.5-10.5	0.050-0.12	0.001-0.010	0.30-0.60	0.003-0.030
0.08	18.3	3.04	9.0	0.11	0.004	0.49	0.007
Dodané tavby							

R _{p0.2} (MPa)	R _m (MPa)	R _{p0.2*} (MPa)	A (%)	KV (J)
≥ 235	590-850	≥ 140	≥ 35	≥ 85
318	635	210	46	30
Dodané tavby				

$R_{p0.2*} = R_{p0.2}$ při teplotě 600°C

Tab. 2. Chemické složení a mechanické hodnoty HR3C dle Werkstoffblatt 546 / Chemical composition and mechanical values of S304H according to Werkstoffblatt 546

C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Ni (%)	N (%)	Nb (%)
≥ 0.10	≥ 2.00	≥ 1.50	23.0-27.0	17.0-23.0	0.150-0.350	0.20-0.60
0.06	1.17	0.4	24.9	19.9	0.260	0.43
Dodané tavby						

R _p 0.2 (MPa)	R _m (MPa)	R _p 0.2* (MPa)	A (%)	KV (J)
≥ 295	655-900	≥ 160	≥ 30	≥ 85
371	750	199	47	38
Dodané tavby				

$R_{p0.2*} = R_{p0.2}$ při teplotě 600°C

Proto pro provozní zkoušky byly vyrobeny vzorky ohybů v nežíhaném i žíhaném stavu. Pro ocel S304H byla zvolena teplota žíhání 1130 °C, pro ocel HR3C 1230 °C. Chemické složení obou zkoušených ocelí i mechanické vlastnosti podle normy i změřené jsou v Tab. 1 a 2.

Vzorky ohybů pro instalaci, místa uložení, podmínky testu

Vzorky byly připraveny, zváženy před expozicí (Obr. 2) a spolu se vzorky svarů umístěny na nosné tyče (Obr. 3). Přehled umístění jednotlivých vzorků, spolu s průměrnými teplotami spalin je v Tab. 3. Místa uložení vzorků jsou patrné ze schématu jednotlivých kotlů (Obr. 4) pro kotel EPRU K5 a Obr. 5 pro kotel EDĚ K3.

Histogram teplot během teplotní expozice je dokumentován na Obr. 6. Vzorky ohybů byly zkoušeny ve spalinách hnědého a černého uhlí, což v přiblížení odpovídalo modelovým prostředím laboratorních zkoušek P3 a P4 (Tab. 4).

Obr. 2. Vzorky před expozicí
Fig. 2. Samples before exposure

Obr. 3. Umístění vzorků na nosné tyči

Fig. 3. Location of samples on supporting rod

Tab. 3. Přehled jednotlivých instalací včetně průměrných teplot / Overview of installation and average temperatures

		Průměrné teploty spalín
EPRU	K3 – 1	620-780 °C
	K3 – 2	580-700 °C
	K3 – 3	530-600 °C
	K5 – 5 – 1	560-680 °C
	K5 – 5 – 3	580-720 °C
EDÉ	K3 – 2 – 1	560- 720 °C
	K3 – 5 – 1	670-820 °C

Obr. 4. Uložení vzorků v kotli EPRU K5

Fig. 4. Location of samples in EPRU K5 boiler

Tab. 4. Složení zkušebních atmosfér / Composition of tested atmospheres

Prostředí	% O ₂	ppm SO ₂	ppm NO	pp NO _x	ppm HCl
P2 ¹⁾	3,00	2100	–	–	240
P3 ²⁾	3,00	700	–	–	60
P4 ³⁾	3,00	2100	–	–	60
EPRU	3,98	3206	154	162	–
EDE	5,17	379	157	165	–

¹⁾ P2 – N₂ + 3%O₂ + 2 100 ppm SO₂ + 240 ppm HCl²⁾ P3 – N₂ + 3%O₂ + 700 ppm SO₂ + 60 ppm HCl³⁾ P4 – N₂ + 3%O₂ + 2 100 ppm SO₂ + 60 ppm HCl

Obr. 5. Schéma kotle EDĚ K3 - levá strana

Fig. 5. EDE K3 boiler scheme-left side

Obr. 6. Histogram teplot

Fig. 6. Temperature histogram

VÝSLEDKY

Gravimetrické hodnocení

Po skončení testu byly vzorky ohybů zbaveny oxidické vrstvy a gravimetricky byly vyhodnoceny váhové změny ve formě úbytků hmotnosti.

Výsledky jsou seřazeny v Tab. 5 až 9 pro ohyby exponované na kotlech v EPRU a v Tab. 10 a 11 pro ohyby z kotlů v EDĚ.

V tabulkách jsou jednak označeny zkoušené oceli, jejich stav po tepelném zpracování, čas expozice, úbytek hmotnosti a nakonec výpočet korozní rychlosti v mm/rok. Kromě ohybů se základním poloměrem 60 mm jsou v Tab. 8-11 i výsledky ohybů větších poloměrů. Pro ocel S304H se jedná o poloměr 80 mm, pro HR3C o poloměr 100 mm.

Jelikož prostředí spalin uhelných kotlů není tak výrazně korozně agresivní, jsou i výsledné korozní rychlosti velmi nízké, většinou v tisícinách mm/rok.

Tab. 5. Gravimetrické hodnocení vzorků / Gravimetric evaluation of samples

pozice	EPRI-K3-1		Rozmezí teplot: 620-780°C			
materiál	plocha (mm ²)	výchozí hm. (g)	hmot. po exp. (g)	čas exp. (h)	úbytek (g)	kor. rychl. (mm/rok)
Super 304H	5168	56,6885	56,6093	13164	0,0792	0,0013
Super 304H (ž)	5387	64,4148	64,2711	13164	0,1437	0,0022
HR3C	5387	57,2027	57,1980	13164	0,0047	0,0001
HR3C (ž)	5387	59,5928	59,5698	13164	0,0230	0,0004

Tab. 6. Gravimetrické hodnocení vzorků / Gravimetric evaluation of samples

pozice	EPRI-K3-2		Rozmezí teplot: 580-700 °C			
materiál	plocha (mm ²)	výchozí hm. (g)	hmot. po exp. (g)	čas exp. (h)	úbytek (g)	kor. rychl. (mm/rok)
Super 304H	4949	52,0322	51,8787	13603	0,1535	0,0025
Super 304H (ž)	5387	68,3550	68,0351	13603	0,3199	0,0048
HR3C	5387	62,7191	62,7038	13603	0,0153	0,0002
HR3C (ž)	5606	68,0897	67,8738	13603	0,2159	0,0031

Tab. 7. Gravimetrické hodnocení vzorků / Gravimetric evaluation of samples

pozice	EPRI-K3-3		Rozmezí teplot: 530-600 °C			
materiál	plocha (mm ²)	výchozí hm. (g)	hmot. po exp. (g)	čas exp. (h)	úbytek (g)	kor. rychl. (mm/rok)
Super 304H	4073	39,3232	39,0940	15312	0,2292	0,0041
Super 304H (ž)	6044	74,1804	73,5804	15312	0,6000	0,0072
HR3C	5387	60,3144	60,2057	15312	0,1087	0,0015
HR3C (ž)	5387	60,6019	60,2901	15312	0,3118	0,0042

Tab. 8. Gravimetrické hodnocení vzorků / Gravimetric evaluation of samples

pozice	EPRI-K5-5-1		Rozmezí teplot: 560-680°C			
materiál	plocha (mm ²)	výchozí hm. (g)	hmot. po exp. (g)	čas exp. (h)	úbytek (g)	kor. rychl. (mm/rok)
Super 304H (ž) mr	6700	82,9089	82,6393	10159	0,2696	0,0044
Super 304H mr	6481	84,9203	84,6733	10159	0,2470	0,0042
HR3C (ž) mr	6700	76,6661	76,4429	10159	0,2232	0,0036
HR3C mr	6481	78,9225	78,8900	10159	0,0325	0,0005
Super 304H (ž) vr	6481	75,4354	75,2614	10159	0,1740	0,0029
Super 304H vr	6481	77,7494	77,5224	10159	0,2270	0,0038
HR3C (ž) vr	6700	84,1565	83,8716	10159	0,2849	0,0046
HR3C vr	6700	82,6604	82,6064	10159	0,0540	0,0009

Tab. 9. Gravimetrické hodnocení vzorků / Gravimetric evaluation of samples

pozice	EPRI-K5-5-3		Rozmezí teplot: 580-720°C			
materiál	plocha (mm ²)	výchozí hm. (g)	hmot. po exp. (g)	čas exp. (h)	úbytek (g)	kor. rychl. (mm/rok)
HR3C vr	6700	79,8426	79,3799	7409	0,4627	0,0103
HR3C(ž) vr	6700	77,9451	77,7055	7409	0,2396	0,0054
Super 304H mr	6700	77,9933	77,1625	7409	0,8308	0,0186
Super 304H(ž)mr	7138	86,7305	86,7661	7409	-0,0356	-0,0007
HR3C mr	7138	77,2280	76,8348	7409	0,3932	0,0082
HR3C(ž) mr	7357	84,3686	84,2356	7409	0,1330	0,0027
Super 304H vr	7138	78,7553	78,0408	7409	0,7145	0,0150
Super 304H(ž) vr	6919	73,6414	72,6757	7409	0,9657	0,0209

Tab. 10. Gravimetrické hodnocení vzorků / Gravimetric evaluation of samples

pozice	EDE-K2-5-1		Rozmezí teplot: 670-820°C			
materiál	plocha (mm ²)	výchozí hm. (g)	hmot. po exp. (g)	čas exp. (h)	úbytek (g)	kor. rychl. (mm/rok)
Super 304H(ž)mr	6481	78,537	78,1833	4462	0,3537	0,0136
Super 304H mr	6044	80,148	79,8922	4462	0,2558	0,0105
HR3C(ž) mr	6044	67,8961	67,7981	4462	0,0980	0,0040
HR3C mr	6263	82,1323	82,1282	4462	0,0041	0,0002
Super 304H(ž) vr	6263	82,0422	81,8457	4462	0,1965	0,0078
Super 304H vr	6700	80,6715	80,384	4462	0,2875	0,0107
HR3C(ž) vr	6919	91,5331	91,4853	4462	0,0478	0,0017
HR3C vr	6481	74,8389	74,8288	4462	0,0101	0,0004

Tab. 11. Gravimetrické hodnocení vzorků / Gravimetric evaluation of samples

pozice	EDE-K3-2-1		Rozmezí teplot: 560-720°C			
materiál	plocha (mm ²)	výchozí hm. (g)	hmot. po exp. (g)	čas exp. (h)	úbytek (g)	kor. rychl. (mm/rok)
Super 304H(ž)mr	6263	80,4422	80,0024	6126	0,4398	0,0127
Super 304H mr	6700	75,8973	75,6747	6126	0,2226	0,0060
HR3C(ž) mr	6700	74,7912	74,7082	6126	0,083	0,0022
HR3C mr	6919	84,4481	84,4179	6126	0,0302	0,0008
Super 304H(ž)vr	6263	78,8549	78,5299	6126	0,325	0,0094
Super 304H vr	6263	75,4025	75,1941	6126	0,2084	0,0060
HR3C(ž) vr	6700	91,4229	91,3718	6126	0,0511	0,0014
HR3C vr	6481	84,5173	84,4917	6126	0,0256	0,0007

U většiny hodnocených ohybů jsou hodnoty korozních rychlostí v nežíhaném stavu nižší než po žíhání.

Metalografické hodnocení

Metalografické hodnocení bylo provedeno u všech zkoušených ohybů pro posouzení korozního napadení povrchu. Hodnoceno bylo zejména napadení v místech tahové a tlakové deformace. Jedná se o značný počet snímků, proto do tohoto příspěvku byly zařazeny pouze metalografické snímky z EPRU, kotel K3 a místo 3.

Na Obr. 7 a 8 je dokumentována penetrace do základního materiálu u oceli S304H, nežíhaný stav a tlaková a tahová část ohybu.

Na Obr. 9 a 10 je totéž pro stav po žíhání s penetrací do hloubky cca 164 mm.

Na Obr. 11 a 12 je dokumentováno pouze minimální napadení povrchu u oceli HR3C v nežíhaném stavu, stav po žíhání s částečnou penetrací je na Obr. 13 a 14.

Celkově je možno pro všechny zkoušené stavy a místa ohybů konstatovat, že zvýšená penetrace do základního materiálu byla zjištěna u oceli S304H, u oceli HR3C bylo napadení povrchu minimální.

Obr. 7. Penetrace do oceli S304H, nežíhaný stav, část tahová
Fig. 7. Penetration to basic material S304H, unannealed, tensile part

Obr. 8. Penetrace do oceli S304H, nežíhaný stav, část tlaková
Fig. 8. Penetration to basic material S304H, unannealed, pressure part

Obr. 9. Napadení povrchu u oceli S304H, žíhaný stav
Fig. 9. Surface, S304H steel, annealed

Obr. 10. Napadení povrchu u oceli S304H, žíhaný stav
Fig. 10. Surface, S304H steel, annealed

Obr. 11. Minimální napadení povrchu u oceli HR3C, nežíhaný stav
Fig. 11. Minimalcorrosion (attack) of surface, HR3C steel, unannealed

Obr. 12. Minimální napadení povrchu u oceli HR3C, nežíhaný stav
Fig. 12. Minimalcorrosion (attack) of surface, HR3C steel, unannealed

Obr. 13. Napadení povrchu oceli HR3C, žíhaný stav
Fig. 13. Surface attack, steel HR3C, annealed

Obr. 14. Napadení povrchu oceli HR3C, žíhaný stav
Fig. 14. Surface attack, steel HR3C, annealed

Obr. 15. Laboratorní zkoušky ocelí HR3C a S304H v prostředí 2 (Tab. 4)

Fig. 15. Laboratory tests of HR3C and S304H steels in atmosphere 2 (Tab. 4)

ZÁVĚR

Z gravimetrického hodnocení ohybů po dlouhodobé provozní expozici vyplynulo, že u oceli S304H došlo k vyššímu koroznímu napadení u stavu po žíhání. U oceli HR3C byly nežíhaný a žíhaný stav na stejné úrovni, napadení bylo většinou ve formě reliéfu na povrchu.

Při provozních zkouškách nebylo možno posoudit vliv chloru ve spalínách (HCl, chloridy) na stav ohybů nežíhaných a žíhaných. Lze tedy pouze vycházet z laboratorního experimentu v prostředí 2 (Tab. 4), kde se vliv tepelného zpracování v podstatě neprojevil na ocel HR3C v korozním prostředí, u oceli S304H naopak korozní změny byly po žíhání výrazně vyšší (Obr. 15).