鍋爐管蒸汽側氧化層易剝落原因及防制對 策研究(參加9-12Cr、P23/P24、低合金 鋼.....在USC 電廠之應用研討會)

> 服務機關:台灣電力公司 姓名職稱:高全盛 機械工程師 派赴國家:美國 出國期間:100年7月26日至8月8日 報告日期:100年9月20日

出國報告審核表

出國人姓名(2人以上·以1人爲 代表)		職稱	服務單位
高全盛		機械工程師	台灣電力公司 綜合研究所
出國類別 □考察 □進		修 □研究 ■實習 (例如國際會議、國際)	土賽、業務接洽等)
出國期	間: 100年7月26	日至 100 年 8 月 8 日 報	告繳交日期:100 年 9 月 20 日
出國計畫主辦機關審核意見	 □2.格式完整(本文必 □3.無抄襲相關出國報告 □4.內容充實完備。 □5.建議具參考價值 □6.送本機關參考或研 □7.送上級機關參考 □8.退回補正,原因: 資料為內容□電音 10.其他處理意見及 	 須具備「目地」、「過程」、「告 辦 一不符原核定出國計畫□ 容空洞簡略未涵蓋規定要可 子檔案未依格式辦理□未) 週報告資訊網外,將採行報告座談會(說明會),與 報提出報告 方式: 	心得」、「建議事項」) 〕以外文撰寫或僅以所蒐集外文 頁 □抄襲相關出國報告之全部 於資訊網登錄提要資料及傳送出國報告電子 之公開發表: 同仁進行知識分享。

說明:

一、各機關可依需要自行增列審核項目內容,出國報告審核完畢本表請自行保存。

二、審核作業應儘速完成,以不影響出國人員上傳出國報告至「政府出版資料回應網公務出國報告 專區」為原則。

報 告 人	御(能)20 (他)20 (前)20 () () () ()) () () ()) () () () ()) ()	審核人	單位 主管 主管 主管 重新時代 主管 調洗 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一	
-------------	---	-----	--	--

行政院及所屬各機關出國報告提要

出國報告名稱:研習鍋爐管蒸汽側氧化層易剝落原因及防制對策研究(參加 9-12Cr,P23/P24,低合金鋼......在 USC 電廠之應用研討會)

頁數 53 含附件:□是■否

出國計畫主辦機關/聯絡人/電話 : 台電 人資處/陳德隆/(02)2366-7685

出國人員姓名/服務機關/單位/職稱/電話

高全盛/台灣電力公司/綜合研究所/機械工程師/(02)8078-2208

出國類別:□1考察□2進修□3研究■4實習□5其他

出國期間:100年7月26日至8月8日 出國地區:美國

報告日期:100年9月20日

分類號/目

關鍵詞:超臨界鍋爐、壽命評估、氧化層成長與剝落、麻田散鐵系

內容摘要:(二百至三百字)

此次出國任務為研習鍋爐管蒸汽側氧化層易剝落原因及防制對策研究與參 加超臨界鍋爐材料研討會,報告內容包括一、參訪 B&W 公司研發中心。二、參 加 ETD 舉辦 9-12Cr、P23/P24、低合金鋼......在 USC 電廠之應用研討會。獲致 心得如下:1.B&W 公司擁有多樣化實驗儀器,研發最新超超臨界電廠技術,其 實驗室研究不同 Cr 含量材料之氧化層成長與剝落反應,與開發出多種超合金或 不銹鋼之異質接合與披覆製程,提供本公司在興建超臨界鍋爐之參考。2.麻田散 鐵系(9~12%Cr)之潛變空孔形成時間較傳統低合金肥粒鐵系晚,且不一定形成 方向性或連結的空孔,故有學者提出新壽命評估準則,供本公司未來評估此系 列管材。3.國外開發壽命評估資料庫,涵蓋電廠材料,公司可參考架構,建置相 關資料庫。

本文電子檔已傳至出國報告資訊網(http://open.nat.gov.tw/reportwork)

出國報告書審核表	1
出國報告提要	2
目錄	3
表目錄	4
圖目錄	5
第一章 前言	7
1.1 任務之起源	7
1.2 任務之目標	7
1.3 行程與內容	8
第二章 心得報告	9
2.1 參訪 Babcock & Wilcox 公司研發中心	11
2.1.1 水/蒸汽實驗室介紹	13
2.1.2 銲接實驗室	15
2.1.3 超超臨界鍋爐的材料之蒸汽側氧化剝落實驗	20
2.1.3.1 實驗內容	24
2.1.3.2 實驗成果	27
2.1.4 避免銲接厚斷面 Inconel Alloy 740 材料液化裂缝產生	
之方法	33
2.1.4.1 熔點範圍量測方法	33
2.1.4.2 實驗方法	35
2.1.4.3 實驗成果	36
2.2 9-12Cr, P23/P24, 低合金鋼 在USC電廠之應用研討會	41
2.2.1 9-12%Cr合金鋼潛變損傷評估	41
2.2.2 壽命評估資料庫軟體	44
2.2.2.1 e-Atlas資料庫介紹	46
2.2.2.2 殘餘壽命計算(A-Parameter)	49
第三章 感想與建議	51
參考文獻	52

表目錄

表 1760℃與 37.9Mpa 的超超臨界電廠建議選用材料	11
表 2 實驗材料之化學成分	26
表 3 表面處理條件	27
表 4 不同 Cr 含量材料之蒸汽氧化層形態	30
表 5 Inconel Alloy 740測試試片之化學成分	35
表 6 Inconel Alloy 740拉伸機械性質	35
表 7 FM1、FM2、BM1~BM8試片之NDR與熔點範圍	36
表 8 室溫與750℃下的5/8in.銲件(BM2與BM5)拉伸試驗	37
表 9 室溫與750℃之BM6拉伸機械性質	38
表10 室溫之BM7拉伸機械性質	40
表11 肥粒鐵系潛變壽命評估準則	42
表12 麻田散鐵鋼之空孔密度潛變損傷評估準則(在600℃)	44
表13 e-Atlas軟體內涵蓋鍋爐材料種類	45
表14 e-Atlas軟體內涵蓋汽機與氣渦輪機材料種類	46

圖目錄

圖	1	超超臨界電廠之材料科技發展項目	10
圖	2	不同合金材料之允許應力	10
圖	3	760℃與 37.9Mpa 的超超臨界電廠管材設計溫度與適用材料	11
圖	4	B&W 經理與職合照	13
圖	5	純水製造與儲存區	14
圖	6	蒸汽側氧化設備	14
圖	7	銲接設備	16
圖	8	披覆設備	17
圖	9	銲接成果展示海報與銲接、折彎U型管成品展示	18
圖	10	Haynes 230 短管與 Inconel 740 集管之異質銲接	19
圖	11	U型管冷彎成型與異質銲接	19
圖	12	以加熱墊方式進行水牆管之熱處理	20
圖	13	材質 T91 爐管氧化層分離外觀	21
圖	14	材質 347H 爐管氧化層剝落外觀	21
圖	15	肥粒鐵系材料之氧化動力學趨勢	22
圖	16	沃斯田鐵系之表面雙層氧化層結構	23
圖	17	氧化層成長與剝落機制	23
圖	18	氧化試片擺置方式	24
圖	19	實驗設備流程	25
圖	20	650℃之 T23 截面的氧化層 SEM 影像與 EDS Maps	28
圖	21	T23 材料氧化層外觀(800℃/1000 小時)	28
圖	22	在 650℃之 SAVE 12 截面的氧化層 SEM 影像與 EDS Maps	29

圖	23	在800℃之CCA 617截面氧化層與氧化鋁穿透晶界的SEM影	
		像與EDS Maps	29
圖	24	在 800℃之 Alloy 214 截面的氧化鋁層 SEM 影像與 EDS	
		Maps	29
圖	25	不同Cr含量材料之氧化速率常數	31
圖	26	不同 Cr 含量材料之相對剝落率	32
圖	27	板材BM8 (Inconel Alloy 740),以Hot Wire GTAW銲接後,在	
		熱影響區所產生的裂縫。	33
圖	28	JMatPro 預 測 的 熔 點 範 圍 (0.1%Si) (材 質 :	
		Ni-24.5Cr-20Co-1.4Al-1.3Ti-1Fe-0.5Mo-0.1Si-0.03C-0.02Zr-0.	
		001B)	34
圖	29	JMatPro 所 預 測 的 熔 點 範 圍 (0.5%Si) (材 質 :	
		Ni-24.5Cr-20Co-1.4Al-1.3Ti-1Fe-0.5Mo-0.5Si-0.03C-0.02Zr-0.	
		001B)	34
圖	30	板厚1.5in.之BM6銲件巨觀金相	38
圖	31	銲後熱處理前與後之 BM6 銲件 Rockwell C 硬度	38
圖	32	板厚 3in.之 BM7 銲件巨觀金相	39
圖	33	銲後熱處理之 BM7 銲件不同截面深度之 Rockwell C 硬度	40
圖	34	9%Cr與低合金肥粒鐵鋼14MoV6-3之潛變金相	42
圖	35	麻 田 散 鐵 鋼 E911 與 低 合 金 肥 粒 鐵 鋼 14MoV6-3	5
		(0.5Cr-0.5Mo-0.25V)的金相比較	43
圖	36	e-Atlas 軟體	44
圖	37	潛變損傷等級	· 47
圖	38	搜	47
	20		17
直	39	不同材料性質比較	48
圖	40	銲件性質比較	48
圖	41	A-Parameter輸入與計算畫面	49
圖	42	A-Parameter 量測	50

第一章 前言

1.1、任務之起源

超臨界機組為公司未來發電主流,如規劃籌備中之林口、大林、 深澳、彰濱等鍋爐,但超臨界機組設備材料所需承受溫度與壓力比傳 統次臨界機組高,就材料之耐高溫潛變能力、銲接性、抗火側腐蝕能 力以及抗蒸氣側氧化能力之要求,均需謹慎選用。由於超臨界材料具 備前述優異特性,是靠添加如 W、V、Nb、Cd 等稀有元素作為固溶 與析出強化,才能在高溫環境中保持一定強度,然而其顯微組織(析 出物)經長時間使用後,將逐漸改變,其老化歷程(壽命消耗)與傳 統低合金鋼肥粒鐵系材料有所差異。次臨界鍋爐材料 T22 之氧化層剝 落問題在公司之火力電廠有逐漸嚴重之趨勢,而在更高溫度與壓力之 超臨界電廠的爐管內壁(蒸汽側)氧化層生長與剝落,預期將會更嚴 重,可能造成爐管過熱或阻塞而爆管,而且對汽機葉片產生沖蝕等後 果。氧化層剝落原因複雜,推測應與不同 Cr 含量材料、氧化層成長 應力與膨脹係數差異、爐膛燃氣流場、起停或負載變化速率(爐管金 屬溫度變化率)、鍋爐水質......等因素有關,故規劃探討爐管內壁氧 化層剝落之行為,才能降低其影響。本項出國計畫為至 Babcock & Wilcox 公司(後文以 B&W 簡稱)參訪位於 Barberton 城市之研發中 心,順道參加在 Chicago 城市舉行之國際高溫材料研討會。

1.2、任務之目標

本次出國研習鍋爐管蒸汽側氧化層易剝落原因及防制對策研 究(參加9-12Cr、P23/P24、低合金鋼.....在USC 電廠之應用研討會) 之任務目標包括:1.超臨界鍋爐材料之顯微結構2.超臨界鍋爐材 料之設計與選用,及電廠實務經驗3.爐管蒸汽側氧化物生長與剝落機 制4.壽命評估方法與技術建立;相信藉由瞭解國外經驗,對未來超臨 界鍋爐系統運轉之可靠度提升做出更大貢獻。

1.3、行程與內容

日期	地點	內容		
07/26~ 07/27	台北-洛杉磯-	74 19		
0//20~0//27	克利夫蘭-Barberton	哈柱		
07/28~08/02	Barberton	參訪Babcock & Wilcox		
		鍋爐研發中心		
08/03	Barberton-	路程		
08/05	克利夫蘭-芝加哥	ــــر› ۲۲ -		
		參加ETD舉辦之Use of		
		9-12Cr Martensitic,		
$02/04 \sim .02/05$	芝加哥	P23/24, Traditional Low		
08/04/~08/05		Alloys Steels, Stainless		
		Steels and Ni-based Alloys		
		in USC Power Plants		
08/06~08/08	芝加哥-洛杉磯-台北	路程		

第二章 心得報告

過去數十年來,電力工業界努力研究提高燃煤電廠的操作溫度與 壓力,與減低排放污染物(CO2、SO2、NOx.....),而開發出超超臨 界電廠,但當操作溫度提高,現今在燃煤鍋爐使用之肥粒鐵系材料, 無法提供足夠的蒸汽側抗氧化腐蝕阻力,而超超臨界電廠已研究發展 至蒸汽溫度760℃,新肥粒鐵與沃斯田鐵系材料正逐步發展至具有優 異蒸汽側氧化阻力與所需機械性質。

美國能源部(US Department of Energy, DOE)與俄亥俄州煤況 發展部(Ohio Coal Development Office, OCDO)為了達到提高9%效 益與減少22%二氧化碳排化,規劃建立760℃與37.9Mpa的超超臨界 電廠,預計達到效益45%(HHV),若是雙再熱設計,效益會達到47%, 等同於歐洲所定的52%LHV。首先發展重點在能符合鍋爐運轉條件之 材料科技,主要材料評估發展內容為概念設計與經濟分析、材料性質 (應力強度)、蒸汽側氧化、火側腐蝕、銲接、製造加工工藝、材料 鍍層,如圖1所示。

初步根據設定之鍋爐溫度(760℃)與壓力(37.9Mpa)條件,參 考圖 2,可比較與決定不同合金材料之高溫能力差異。如鎳基合金 Inconel 740、Haynes230、Inconel625、Inconel617、HR120 具有優異 的高溫強度,其次較優異的是沃斯田鐵系材料,最差的是肥粒鐵系材 料。在 35Mpa下,肥粒鐵系材料可使用到約 620℃,沃斯田鐵系材料 約可適用到 675℃,超過 675℃則適用鎳基合金。故依據超超臨界電 廠鍋爐不同組件之工作溫度與壓力,建議適合的材料詳如表 1 與圖 3 所示。

9



圖 1 超臨界電廠之材料科技發展項目



圖 2 不同合金材料之允許應力

Alloy	Nominal Composition	Developer	Application
Haynes 230	57Ni-22Cr-14W-2Mo-La	Haynes	P, SH/RH Tubes
INCO 740	50Ni-25Cr-20Co-2Ti-2Nb-V-Al	Special Metals	P, SH/RH Tubes
CCA 617	55Ni-22Cr3W-8Mo-11Co-Al	VDM	P, SH/RH Tubes
HR6W	43Ni-23Cr-6W-Nb-Ti-B	Sumitomo	SH/RH Tubes
Super 304H	18Cr-8Ni-W-Nb-N	Sumitomo	SH/RH Tubes
Save 12	12Cr-W-Co-V-Nb-N		Р
T92	9Cr-2W-Mo-V-Nb-N	Nippon Steel	WW Tubes
T23	2-1/4Cr-1.5W-V	Sumitomo	WW Tubes
HCM12	12Cr-1Mo-1W-V-Nb		WW Tubes
P - pipe			

表 1 /60 C 與 3 / .9 M pa 的超超臨芥電敞建議選用核]材料	1彩	"料
--------------------------------------	-----	----	----



圖 3 760℃與 37.9Mpa 的超超臨界電廠管材設計溫度與適用材料

2.1 参訪Babcock & Wilcox公司研發中心

B&W公司總部在Ohio州的Barberton,其主要研發部門分別位於 Ohio州的Barberton研發中心、Ohio州的Alliance潔淨環境發展部門

(Clean Environment Development Facility)與Virginia州的Lynchburg 核能研發中心。此次職拜訪在Barberton之研發中心,由材料工程部門 經理James M. Tanzosh先生接待我,職與James經理合拍照片如圖4所 示。此研發中心耗費35百萬美元建立,面積達66500平方英尺,主要 研究內容分三部分:

1. 能源轉換 (Emergy Conversion): 化石燃料燃烧、燃烧器研究、NO_x

控制、高溫反應動力學、計算流體動力學.....。

- 環境技術(Environmental technology):燃燒後排放控制系統、液相 反應化學與動力學、化學模式、催化劑......。
- 材料工程(Materials Engineering):冶金分析、火側腐蝕、材料疲勞、銲接、組件機構之有限元素法分析......。

共建置13區實驗室,如下所示:

- 分析化學實驗室(Analytical Chemistry Lab)
- 催化劑實驗室(Catalysis Lab)
- 二氧化碳控制實驗室(CO₂ Control Lab)
- 燃燒實驗室(Combustion Lab)
- 排放控制實驗室(Emissions Control Lab)
- 火側腐蝕實驗室(Fireside Corrosion Lab)
- 冶金實驗室(Metallurgical Lab)
- 試驗型燃燒後二氧化碳捕捉試驗場(Pilot-Scale Post-Combustion CO2Capture Facility)
- 電子顯微鏡實驗室(SEM Lab)
- 小型鍋爐模擬區Ⅱ(Small Boiler Simulator II)
- 水/蒸汽實驗室(Water/Steam Lab)
- 銲接實驗室(Welding Lab)
- 濕式液壓洗滌器試驗區 (FGD) (Wet Scrubber Hydraulic Model)



圖4 B&W經理與職合照

2.1.1水/蒸汽實驗室介紹:

可容納 500 加侖的 16 個水槽位於 800 平方英尺的夾層空間(如圖 5),生產純水之導電率<0.1µS 標準,透過泵運送純水到各測試設備。主要測試設備如下所述:

- 蒸汽側氧化剝離設備(如圖 6):在長時間高溫蒸汽環境下測試材 料的氧化與氧化層剝落行為,及利用金相技術觀察氧化行為與形 態,後文會介紹其研究成果。
- 流體加速腐蝕(Flow Accelerated Corrosion, FAC)實驗迴路設備: 評估在燃煤或核能電廠碳鋼的 FAC 行為,此實驗迴路運轉溫度為 550°F,壓力到 1500psig,流速可到 20ft/sec。



圖 5 純水製造與儲存區



圖6 蒸汽側氧化設備

2.1.2 銲接實驗室:

佔地約 2500 平方英尺的實驗室,規劃下列設備(如圖7與8):

- ▶ 氣體金屬電弧銲 Gas-Metal Arc Welding (GMAW)
- ▶ 鎢極氣體保護電弧銲 Gas-Tungsten Arc Welding (GTAW)
- Orbital GTAW
- ▶ 潛弧銲 Submerged Arc Welding (SAW)
- Shielded Metal Arc Welding (SMAW)
- Plasma Cladding Process

現階段目標,為發展超臨界鍋爐所需新異質材料銲接技術、銲接 程序、制訂銲接程序書、評估新銲接填料、披覆(Cladding)製程以 及銲後熱處理參數研究。現目前研究成果,James 經理以展示海報說 明,並展示銲接成品,如圖9所示。



(a) GTAW



(b)GMAW 圖7 銲接設備



圖8 披覆設備



圖9 銲接成果展示海報與銲接、折彎U型管成品展示

海報上方說明短管(Haynes 230)外層披覆 Inconel 72,可增加 抗高溫腐蝕的能力,並在短管接近集管時,加工縮小短管直徑,再進 行短管(Haynes 230)與集管(Inconel 740)的異質材料銲接,厚度 3in.集管亦進行厚板開槽對接(如圖 10),在後文中會詳細說明 3in. 厚度集管對接技術的開發。

海報下方說明U型管折彎、披覆與銲接加工能力,如圖 11 所示, 最內層U型管為直徑 2in.與管厚 0.4in.的管材 Haynes 230,冷加工折 彎之成品。第二層U型管,首先是管材 Haynes 230 披覆 Inconel 72, 增加高溫抗腐蝕能力,管材 Haynes 230 與 HR6W 異質銲接,管材 Inconel 740 外表面披覆 Inconel 72。最外層 U 型管,管材 Inconel 617 披覆 Inconel 52,管材 Super304H 與 Inconel 617 異質銲接。

銲接後成品,可置於熱處理試驗爐,進行熱處理,若是大型管件,

亦有加熱墊可進行熱處理,如圖12中為整片水牆管,測試加熱墊熱處 理效果。



圖10 Haynes 230短管與Inconel 740集管之異質銲接



圖11 U型管冷彎成型與異質銲接



圖12 以加熱墊方式進行水牆管之熱處理

2.1.3 超超臨界鍋爐的材料之蒸汽側氧化剝落實驗

在超超臨界電廠中,由於操作溫度與壓力的提高,預期材料蒸汽 側氧化與氧化層剝落將更嚴重,如圖13與14為材質T91與347H的氧化 層剝落外觀。氧化層的成長與剝落行為,將造成下列影響,1.管材的 氧化導致爐管壁厚的減少,影響管材設計強度;2.氧化層是熱傳的絕 緣層,會引起管材局部過熱;3.剝落的氧化層將阻塞管材彎曲處,甚 至引起汽機沖蝕。

肥粒鐵系材料由於低鉻含量,導致其抗蒸汽側氧化能力輸於沃斯 田鐵系材料,含有2-3%Cr的Fe-Cr合金在鍋爐運轉溫度被限制在580~ 600℃(1076~1112°F),而含有10~13%Cr的肥粒鐵系合金則可使用到 620℃(1148°F),300系列不鏽鋼(17~19%Cr)使用溫度約限制在675℃ (1292°F),鎳基合金則可使用在超過700℃環境中。



圖13 材質T91爐管氧化層分離外觀



圖14 材質347H爐管氧化層剝落外觀

大部分蒸汽側氧化物研究研究均指出在700℃以下,氧化動力學 模式為拋物線,形成一多層結構,反之超過700℃氧化成長率則為線 性關係(如圖15)。在許多文獻中,指出高溫中氧化垢層的成長阻力, 與材料中的Cr含量有重大關係,如在650℃下12%Cr鋼的腐蝕率約是 9%Cr鋼的腐蝕率一半值,故最廣泛使用來改善鋼材的氧化阻力是鉻 元素。另在肥粒鐵系材料最常添加矽與硫來增加氧化阻力,如含有 0.3%矽有利於在500℃抗蒸汽側氧化,含有0.005~0.01%硫在高鉻肥粒 鐵鋼中可以改善氧化阻力,而不會減少其機械性質。

在長時間運轉下的鍋爐,氧化層會成長至一極限厚度,會由於冷

卻時爐管與氧化層的熱膨脹係數差異,導致爐管內壁氧化層的剝落。 肥粒鐵與沃斯田鐵系不鏽鋼的蒸汽側氧化層剝落,主要是與氧化垢層 的成長應力與熱膨脹係數的差異有關,各種氧化層與基材金屬的膨脹 係數差異已被許多專家學者研究出。氧化層剝落的位置可能會在金屬 與氧化層介面產生剝落,也可能在內外層氧化層之介面產生剝落,此 與內外氧化層接和程度有關。



圖15 肥粒鐵系材料之氧化動力學趨勢⁽²⁾

當金屬溫度低於580℃,且在充足高氧分壓環境中,肥粒鐵系材 料蒸汽側表面將形成一磁鐵礦(Magnetite, Fe₃O₄)與赤鐵礦

(Hematite, Fe₂O₃)雙層結構。另在沃斯田鐵系不鏽鋼形成的氧化層, 靠近金屬基材表面是Fe-Cr氧化層,而與蒸汽接觸的外層結構是Fe氧 化層,包含Fe₃O₄與Fe₂O₃,故為雙層結構。下圖16是不鏽鋼過熱器管, 因蒸汽氧化所形成典型的雙層氧化層形態。當氧化層成長時,在兩層 氧化層介面中會有孔洞形成,造成這兩層氧化層較弱的連結,於是當 冷卻時產生的應力,將導致外層氧化層剝落。原有外層氧化層剝落 後,若又再暴露在高溫蒸汽環境中,外層氧化層將再次成長,而內層 的Fe-Cr氧化層則保持完整,不會剝落,當這內層氧化層厚度逐漸增 加,會形成保護作用,可減低這內與外氧化層的成長,進而減少外層 氧化層剝落的傾向,如圖17所示。



(a) 過熱器內壁表面雙層氧化層結構



(b) 典型氧化層結構

圖16 沃斯田鐵系之表面雙層氧化層結構



圖17 氧化層成長與剝落機制

氧化層剝落而造成過熱器與再熱器懸吊管阻塞的問題,可透過下 列方式,減低氧化層剝落問題。

1. 管路配置設計:垂直管路改為水平管路,避免局部阻塞大量剝落

氧化物。

- 金屬溫度:氧化成長率是溫度的函數,故降低金屬溫度,可減緩 氧化成長。
- 3. 懸吊管長度: 較短的懸吊管, 會在每次冷卻時產生較少的剝落物。
- 4. 管材直徑:具有較大內徑的管材,提供更多氧化成長的表面。
- 5. 管材彎曲半徑:將管材最小迴彎增大,可減少阻塞機會。
- 合金材料選擇:選擇具有高抗氧化能力的材料,依據B&W經驗, 抗氧化能力依序為304H<347H<Super304<347HFG<310HCbN
 <Super Alloy,但是較高等級的合金材料,需支出更高的金錢成本 與取得材料的時間。

2.1.3.1實驗內容

為了涵蓋超超臨界電廠最大運轉溫度760℃,蒸汽側氧化試驗將 會被測試在650℃、750℃、800℃溫度下。每個試片放置在緩慢流動 蒸汽之接近大氣壓力環境中。

每個材料在每個測試溫度將會放置6個試片(尺寸:1/2x1x 1/4in.),放置方式如圖18所示,在每次中斷實驗(在1000、2000、4000 小時),每種材質將會取2個試片出來觀察。一個試片作為氧化物形態 觀察與成分分析,另一個試片將評估氧化速率與剝落速率。



圖18 氧化試片擺置方式

實驗設備流程與設備外觀如圖6與19所示,泵浦會從其中兩個之一的測試溶液水槽,輸送液體上來經過Alloy 600管材,到達試驗爐。

此液體會快速在試驗爐內的管內從液體氣化成蒸汽,在試驗爐內管子 是連接到310SS的曲頸瓶 (Retort,直徑5.75X長度21in.),而曲頸瓶是 連接到試片處,此時蒸汽進入曲頸瓶,亦達到所需溫度。試驗爐曲頸 瓶出口處為連接到Alloy 600管材,此管材被冷卻線圈纏繞,將蒸汽冷 卻回液體,最後將這冷凝後蒸汽排掉。此冷卻線圈纏繞處,會有一線 上氧氣探頭將連續監測蒸汽的氧含量。



圖19 實驗設備流程

測試環境是高純度水,包含添加20-70ppb的氨去維持PH8.0~8.5 環境,並保持略微過壓的氫氣與0.64%氧氣,使內部的水可以保持在 100-150ppb的溶解氧,是為了符合鍋爐內部的水質要求。水槽內是連 續性循環,流率為210ml/min。

計畫測試的材料種類與其化學成分如表2所示,材料涵蓋2%Cr的 肥粒鐵系、先進肥粒鐵系、鐵基沃斯田鐵系材料、鎳基超合金與經表 面處理的特定材料。表面處理方法分為三類,1.屏障鍍層(Barrier Coatings)、2.表層合金化(Surface Alloying)、3.機械力表面調質

(Mechanical Surface Alteration)。應用不同表面處理方式在不同基材 與測試溫度之條件,詳如表3所示。

表2 實驗材料之化學成分

Material	С	Si	Fe	Cr	Ni	Mo	W	Nb	Other
T23 (Benteler)	0.070	0.24	Bal	2.09	0.13	0.17	1.7	0.031	0.002 B
P91	0.11	0.37	Bal	8.29	0.14	1.03	0.024	0.068	0.18 Cu
P92 (V&M Tubes)	0.11	0.21	Bal	8.93	0.12	0.49	1.65	0.05	0.005 B
MARB2 (NIMS)	0.082	0.73	Bal	9.16		<0.01	2.47	0.048	3.3 Co 0.019 B
SAVE 12 (SMI)	0.12	0.28	Bal	9.25			2.92	0.05	2.68Co
VM12 (V&M Tubes)	0.12	0.48	Bal	11.37	0.29	0.28	1.44	0.047	1.49 Co
Alloy 214 (Haynes)	0.040	0.10	3.52	16.34	Bal	<0.1	<0.1	<0.1	4.43 Al 0.008 Y 0.03 Zr
347HFG (SMI)	0.091	0.48	Bal	18.61	12.40	0.07		0.87	
304H (Century Tubes)	0.050	0.45	Bal	18.83	11.0				
SUPER304H (SMI)	0.080	0.25	Bal	19.10	9.57	0.15		0.50	2.73 Cu 0.11 Co
Alloy 800HT (Inco)	0.070	0.27	Bal	19.49	32.32				0.56Ti 0.53Al
Alloy 282 (Haynes)	0.068	<0.05	0.35	19.63	Bal	8.56	<0.01		10.35 Co 2.21 Ti 1.41 Al
Nimonic 263 (Inco)	0.050	0.07	0.34	20.02	51.17	5.91			19.51 Co 2.16 Ti 0.44 Al
20-25+Nb (ATI)	0.080	0.36	Bal	20.42	25.83	1.54		0.36	
CCA617 (VDM)	0.059	0.17	0.87	21.73	55.0	8.71	0.26	0.03	11.57Co 1.23A1 0.41Ti
SAVE 25 (SMI)	0.074	0.24	51.25	21.85	19.25	0.12	1.35		4.1Cu
Alloy 230 (Haynes)	0.110	0.39	1.25	22.42	Bal	1.31	14.27	0.05	0.22 Co 0.33 Al
HR6W (SMI)	0.07	0.26	Bal	23.44	44.70		6.0	0.25	0.12Ti
Alloy 740 (Special Metals)	0.034	0.450	1.020	24.31	49.45	0.520		1.830	0.75 Al 19.63 Co 1.58Ti
RA602CA (RA)	0.17	0.1	9.4	25.2	62.5				2.3 Al 0.08 Y 0.08 Zr
HR-120 (Haynes)	0.06	0.59	Bal	25.94	36.49	0.38	<0.1	0.66	0.05A1 0.14 Co
310HCbN (SMI)	0.067	0.34	50.45	25.98	19.97	0.11	< 0.001	0.470	

表3 表面處理條件

Surface		Test Temperature	
Treatment	Base Metal	(C)	Result
Barrier			
Ceramic/Glass	P92	650	Coating exfoliated during first 1,000 hour exposure
Electroless Ni	P92	650	Coating was non-protective and exfoliated
Surface Alloying			
Chromizod	P92	650	Cr oxide forms, oxidation rate < P92,
Chiomized	S304H	750, 800	\approx S304H, no exfoliation
	P92	650	Mixed Cr, Fe, Al, Ni oxide forms
Aluminum-	172	050	above thin Al oxide, oxidation rate
Chromized			<p92, but="">S304H and other</p92,>
	S304H	750, 800	materials
Silicon-	P92	650	Cr oxide forms, oxidation rate < P92,
Chromized	S304H	750, 800	\approx S304H, no exfoliation
Mechanical			
Chot Diasting	SUPER304H	750, 800	kp of shot blasted materials ~10X less
Shot Blasting	347HFG	750, 800	than for non-blasted materials
Doop Bolling	247HEG	750	kp of deep rolled materials 10-100X
Deep Konnig	34/110	750	less than for non-blasted materials

2.1.3.2實驗成果

圖20為在650℃之T23截面觀察氧化層的SEM與EDS Maps影像, 可明顯觀察到多層氧化結構,最外層氧化層是富鐵(Iron-Rich)氧化 層,最內層則是富鉻(Cr-Rich)氧化層,此兩層氧化層是以原始T23 材料表面為分界線。從EDS Maps影像得知,Fe與O元素有擴散情形。 在800℃,試驗1000小時整個T23材料表面已長滿超厚氧化層(如圖 21)。

在9~12%Cr合金材料的氧化速率常數減少主因,是由於內層氧化 鉻層成長的較緻密,使其具有一定程度的保護。觀察9%Cr之SAVE 12 材料在650℃下氧化層成長情形(如圖22),材料表面成長一層氧化鉻 層,但混雜著氧化鐵層,而減少其保護能力,更外層則是明顯含有富 鐵的氧化層,若材料在更長時間或更高溫度下測試,氧化鉻層的保護 作用將逐步降低。

觀察Cr含量大於12%的CCA 617材料,材料表面形成緻密的的氧 化鉻保護層(800℃),但在圖23中顯示出表面有氧化鋁層與氧化鈦層 的存在,因在熱力學(Thermodynamic)中,各元素與氧的反應順序為:

Al>Ti>Cr>Fe>Ni

故在表面形成氧化鋁、氧化鈦與氧化鉻的結構。圖23中也顯示出氧化 鋁有穿透晶界的現象,在650℃下的4000小時實驗中無觀察到此行 為,但在750℃與800℃的1000小時試驗均有觀察到。這是因為1.氧離 子沿著晶界擴散進去比穿過基材快,2.以及位於晶界的氧離子分壓相 當低,所以只有Al被氧化,3.Al會先擴散到靠近表面之晶界處,故會 優先被氧化。

在此次測試的材料中,含鋁最多的是Alloy 214,達4.43%,因Al 與氧最易結合成氧化物,故可在圖24中觀察到在表面形成緻密氧化鋁 層,此氧化鋁層具有很好的保護效果,使其氧化速率常數值較低,

在不同時間與溫度下,在各種材料表面形成之氧化層形態,整理 如表4所示。



圖20 在650℃之T23截面的氧化層SEM影像與EDS Maps



圖21 T23材料氧化層外觀(800℃/1000小時)



圖22 在650℃之SAVE 12截面的氧化層SEM影像與EDS Maps



圖23 在800℃之CCA 617截面氧化層與 氧化鋁穿透晶界的SEM影像與EDS Maps



圖24 在800℃之Alloy 214截面的氧化鋁層SEM影像與EDS Maps

M	0/ 0	Marchala and
Material	%0Cr	Morphology
123	2.09	At 650C very thick multiple layered Fe oxide above a Fe/Cr oxide
P91	8.29	At 6000 Fe oxide over Cr-rich oxide nodules at shorter times evolving to very thick
		Fe oxide over Cr-rich oxide at longer times
P92	8.93	At 650C - 800C nodules and thick Fe oxide over Cr oxide
MARB2	916	At 650C a thin Fe oxide over a thin, dense Cr oxide; oxides thicken at 750C;
		nodules form at 800C
SAVE12	9.25	At 650C – 800C multiple layered Fe oxide over mixed Cr/Fe oxide + nodules
VM12	11.37	At 650C dense Cr oxide, oxide thickens with time and temperature; at 750C-800C Fe oxide layer covers Cr oxide
214	16.34	At 750C and 800C thin dense Al oxide
347HFG	18.61	At 750C Fe oxide above thick Cr oxide: nodules form at 800C
		At 650C Cr oxide: at 750 Fe oxide over Cr/Ni oxide: at 800C nodules (Fe oxide
304H	18.83	over Cr/Ni oxide)
		At 650C thin Cr oxide w/ Cr depleted zone beneath: at 750 Cr/Fe oxide and
S304H	19.1	beginning of nodules: at 800C nodules
	19.63	At 750C Ti oxide above Cr oxide mixed with some Ti oxide: Al oxide along grain
282		boundaries
	20.47	At 750 dense Cr oxide above Cr depleted zone: at 800C dense Cr oxide above very
20-25+Nb		thin Si layer minor Al oxide grain boundary penetrations
800HT	19.49	At 650C thin Cr oxide above thin Ti oxide above very thin Al laver
		At 650C Ti oxide above Cr oxide: at 750C Ti oxide above Cr oxide with A1 oxide
N263	20.02	grain houndary penetrations
		At 650C thin Cr oxide above very thin A1 oxide: at 750C-800C dense Cr oxide
CCA617	21 73	mixed with some Ti oxide that thickens with temperature: Al oxide penetrations
0011017	21.72	along grain boundaries
	21.85	At 650C thin Cr oxide above Cr depleted zone: at 750 thicker Cr oxide above larger
SAVE25		Cr depleted zone: at 800C Cr ovide above a very thin Si laver
		At 650C Cr oxide above At layer: at 750C Cr oxide above shallow At oxide grain
230	22 42	houndary penetrations: at 800C Cr oxide above Al oxide grain boundary
250	22.72	nenetrations
HR6W	23.44	At 650C thin Cr oxide: at 750C and 800C Cr oxide
1100	20.44	At 650C thin Cr oxide mixed with Ti oxide: at 750C 800C dense Cr oxide mixed
740	24 31	with some Ti ovide shows a Ti ovide layer. Al ovide penetrations slong grain
/40	24.31	houndaries
RA602CA	25.2	At 750C Cr ovide shove Al ovide
HR120	25.04	At 650C Cr oxide: at 750C and 800C Cr oxide above thin Si laver
11(120	23.94	At 750C and 200C dance Cr avide that this land with temperature of the second this
310HCbN	25.98	At 7500 and 6000 dense of oxide that thickens with temperature above a very thin
		51 layer

表4 不同Cr含量材料之蒸汽氧化層形態

圖25為各種材料在650℃、750℃、800℃溫度下之氧化速率常數 (K_p)圖,顯示出Cr含量是一個最重要抗蒸汽氧化能力之合金元素, 從圖中橫座標9-12%Cr以左是相當高的氧化速率常數值,橫座標 9-12%Cr以右則氧化速率常數值急速減少,指出橫座標9-12%Cr是一 明顯分界點,是由於表面氧化鉻層的生長,形成充足的保護作用。



圖25 不同Cr含量材料之氧化速率常數

圖26為此次評估各種材料的相對剝落率,在含量 <~9%Cr之材 料,除MARB2合金外,在各測試溫度下,均呈現剝落的情形。在650℃ 下,沃斯田鐵系材料均無氧化剝落產生;但在750℃與800℃,較低Cr 含量(<~19%,304H、347HFG、Super304H)材料明顯有氧化剝落 行為。至於含有高Ni與Cr含量之沃斯田鐵系材料則在800℃,仍不會 有剝落行為產生。

在750℃與800℃下,304H、347HFG、Super304H材料會有剝落 現象產生,可從表4中,所描述其氧化層形態,得到答案。在650℃試 驗4000小時,304H與Super304H表面只形成保護性的氧化鉻層

(347HFG無在650℃下測試)。在750℃與800℃材料表面除氧化鉻層 外,亦形成氧化鐵層,減低氧化鉻層的保護作用,也就是說在 650~750℃之間,氧化鐵層逐漸成長,在實驗進行中或冷卻過程,雙 氧化層結構會因成長應力或熱膨脹係數的差異,導致外層氧化層(氧 化鐵層)剝落。



圖26 不同Cr含量材料之相對剝落率

避免材料蒸汽側氧化與剝落,除選擇高抗氧化能力的材料外,亦 可透過表面處理技術提升材料抗氧化能力,表3為試驗結果,屏障鍍 層(Barrier Coatings)方式,明顯對改善材料蒸汽側氧化效果是失敗 的。應用鉻化(Chromizing)與矽-鉻化(Silicon-Chromizing)技術, 在P92材料,形成保護性的氧化鉻層,有效減少氧化率。若應用到304H 材料,氧化率無明顯改變,但無觀察到明顯剝落物。應用鋁-鉻化 (Aluminum-Chromizing)技術,在SEM與EDS影像中觀察到微量的

氧化鋁層,且無形成緻密氧化鉻層,故減少氧化速率有限。

在4000小時氧化試驗中,機械力表面調質(Mechanical Surface Alteration)是有效改善材料蒸汽側氧化的方式,如表。珠擊(Shot Blasting)與深度滾軋(Deep Rolling)可在材料表面產生壓應力,會較快形成保護性氧化鉻層,進而減少氧化速率與剝落行為產生,但這需要更長時間驗證,確認材料表面壓應力與氧化鉻層是否有壽命極限。

2.1.4避免銲接厚斷面Inconel Alloy 740材料液化裂缝產生之方法

Inconel Alloy 740是析出硬化型Ni-Cr-Co合金,且添加少許的Nb, 此合金是從Nimonic Alloy 263發展出來,在760℃與34.5Mpa下具有高 破斷強度(如圖2)與優異抗灰腐蝕(Coal Ash Corrosion Resistivity) 能力的高溫合金材料,相當適合應用到超臨界電廠之過、再熱器等管 件,但在應用到厚度大於1in.之厚斷面材料,在熱影響區易產生液化 裂縫(Liquation Cracking)。此現象是因當銲道開始凝固收縮時,在 銲道或熱影響區的低融點元素仍維持液態,而產生的裂縫。圖27為3in. 厚的平板Inconel Alloy 740,以自動化熱絲氣體鎢弧銲(Hot Wire GTAW)銲接後所產生的熱影響區裂縫,即圖中箭頭所指處。此類型 裂縫與殘留應力(當板材厚度增加時,殘留應力越大)、材料化學成 分、板材加工程序與銲接製程參數(如熱輸入量)等因素有關。



圖27 板材BM8 (Inconel Alloy 740),以Hot Wire GTAW銲接後, 在熱影響區所產生的裂縫。

2.1.4.1熔點範圍量測方法

學者Dr. Jose Ramirez指出在熱影響區的裂縫產生與銲接後銲道 冷卻時的無延性溫度範圍(Nil Ductility Temperature Range, NDR) 有關連,減少NDR可以有效減少液化裂縫的產生。而NDR數值可透過 Glebble熱機模擬器(Glebble Thermal Mechanical Simulator)試驗,試 驗方法是將試片在承受拉伸負載下,模擬接受不同熱循環,量測出 NDR。

Sete軟體公司發展JMatPro軟體,根據Gamma相含量與以Nb與B 之wt%為變數,計算出熔點範圍,圖28與29為0.1%Si與0.5%Si的融點 範圍等高線圖,橫座標與縱座標為B與Nb之元素含量,當B元素低於 0.0017%與Nb元素低於1.3%時,其熔點範圍將小於130°F,是有利於 減少液化裂縫。

另可透過熱差式掃瞄卡計儀(Differential Scanning Calorimeter, DSC)試驗分析得到熔點範圍。



圖28 JMatPro預測的熔點範圍(0.1%Si)(材質: Ni-24.5Cr-20Co-1.4Al-1.3Ti-1Fe- 0.5Mo-0.1Si-0.03C-0.02Zr-0.001B)



圖29 JMatPro所預測的熔點範圍(0.5%Si)(材質: Ni-24.5Cr-20Co-1.4Al-1.3Ti-1Fe-0.5Mo-0.5Si-0.03C-0.02Zr-0.001B)

2.1.4.2實驗方法

根據圖28與29選擇此次7種母材(BM1~BM7)與2種填料(FM1 與FM2)的合金元素成分,詳如表5所示,其中代號BM8為Inconel Alloy 740標準成分,其標準機械性質如表6。代號BM1~BM5為5/8in.(16mm) 厚的平板,其Si元素含量從0.5%~0.2%(Inconel Alloy 740的Si元素標 準含量值為0.5%),NB元素含量從標準值2%降到1%~1.6%,B元素含 量低於0.001%(Inconel Alloy 740標準值為0.0037%),將進行可銲性 評估,並以Glebble熱機模擬器、JMatPro軟體與DSC儀器比較其Si、 Nb與B合金元素多寡對NDR與熔點範圍的影響。BM6與BM7板厚分別 為1.5與3in.厚,銲接填料為FM1與FM2兩種,成分如表5所示。

	Table 1 Chemical Composition for Evaluated Heats of INCONEL Alloy 740									
Heat	FM1	FM2	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BM6	BM7	BM8
с	0.031	0.046	0.033	0.042	0.039	0.046	0.039	0.060	0.035	0.030
Mn	0.370	0.302	0.295	0.293	0.300	0.300	0.298	0.305	0.358	0.260
Fe	0.550	1.054	1.051	1.056	1.037	1.073	1.050	1.107	1.198	0.460
Si	0.190	0.220	0.219	0.497	0.243	0.223	0.503	0.269	0.201	0.510
Cu	0.0610	0.0050	0.0039	0.0039	0.0049	0.0059	0.0060	0.0270	0.0356	0.0200
Ni	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.
Cr	24.13	24.34	24.25	24.48	24.46	24.60	24.27	25.38	24.27	24.34
AI	1.260	1.300	1.440	1.460	1.460	1.280	1.380	1.080	1.230	0.970
Ti	1.310	1.497	1.420	1.417	1.430	1.148	1.696	1.483	1.373	1.780
Co	19.76	19.87	20.75	20.04	20.00	20.05	19.84	20.23	19.51	19.80
Mo	0.5800	0.5280	0.5347	0.5301	0.5420	0.5443	0.5369	0	0.5515	0.5000
Nb	0.930	1.585	1.050	1.048	1.308	1.557	1.569	1.617	1.516	1.990
Та	<0.001	0	0	0	0	0	0.002	0.002	0.001	0
P	0.0040	0.0032	0.0032	0.0030	0.0033	0.0033	0.0035	0	0	< 0.005
В	0.0010	0.0008	0.0009	0.0007	0.0008	0.0009	0.0008	0.0003	0.0004	0.0037
V	0.0050	0.0075	0.0069	0.0074	0.0069	0.0079	0.0090	0.0024	0.0049	0
W	0.0020	0.0030	0.0024	0.0019	0.0029	0.0019	0.0040	0.0409	0.0426	0
Zr	0.0030	0.0244	0.0141	0.0128	0.0112	0.0123	0.0130	0.0246	0.0220	0.0250
N	<0.001	0.0030	0.0059	0.0075	0.0061	0.0047	0.0135	0	0.0119	0

表5 Inconel Alloy 740测试試片之化學成分

表6 Inconel Alloy 740拉伸機械性質

測試溫度	試片	UTS , ksi	0.2%YS • ksi	Elong. • %	HRC
室溫	板材*1	169.5	104.5	51.34	35.6
760°C	板材*1	111.1	88.2	32.5	-
室溫	銲件 ^{*2}	152.6	111.0	14.4	-

*1:板厚6mm板材,經退火+時效處理

*2:板厚0.625in.的板材,使用Nimonic 263填料,以GTAW方式銲接後,經時效處理。

5/8in.板件以Pulsed GMAW方式進行銲接,1.5in.板件以GTAW方 式銲接,3in.板件以自動化絲熱絲氣體鎢弧銲(Hot-Wire GTAW)方 式銲接,銲接後銲件均需退火(1150℃/30分鐘/水淬)與時效處理 (800℃/4小時/空冷)

銲接試片尺寸為8x4.5in.x板厚,在8英吋的長邊加工出30°斜槽, 使兩片試片可併成一V型槽,並使用後側環 (Backing Bar),預防銲接 失敗 (blow through)。當進行GTAW時,要注意銲珠 (weld bead) 是 凸的,因為鎳基超合金的銲珠若是凹陷或平的形貌,很容易導致延中 心線的產生裂縫。

2.1.4.3實驗成果

表7為三種試驗方法(JMatPro、DSC、Glebble熱機模擬器)所得 之NDR與熔點範圍試驗結果,原始成分之Inconel Alloy 740(BM8) 之熔點範圍值是此次測試材料中最高的。BM2、BM5、BM8其Si含量 相對偏高,從表7之DSC分析結果其熔點範圍為74、87、88℃,及NDR 值為113、103、229℃,均大於其他試片熔點範圍與NDR。BM1、BM3 因其Nb元素含量相對較低,致使NDR值(58、63℃)低於其他試片。 故低Si、B與Nb元素含量可有效減少Inconel Alloy 740熔點範圍與 NDR •

表7	FM1、FM2、BM1~BM8試片之NDR與熔點範圍

Prediction Gamma Prim Ra	e Content	t and Calc	ulated Me y Range (I	Iting Rang	ge (Perfori d via Glee	ned using ble Hot Te	JMatPro), nsile Test	DSC-Dete	rmined M	elting
Heat	FM1	FM2	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BM6	BM7	BM8
Wt. % Gamma Prime at 760* C	14.5	17.7	16.9	17.4	18.2	17.7	20.5	15.8	15.9	19.1
Calculated Solidus, *C	1313	1293	1307	1301	1301	1295	1284	1296	1297	1255
Calculated Liquidus, "C	1377	1367	1374	1366	1371	1367	1359	1366	1371	1357
Melting Range, *C	64	74	67	65	70	72	75	70	74	102
DSC Solidus, *C		N/A		1293	1301	1304	1269	N	/A	1269
DSC Liquidus, *C	N/A		1367	1367	1369	1356	N	/Α	1357	
DSC Melting Range, "C		N/A		74	66	65	87	N	/Α	88
NDR, from Gleeble, *C	N	A	58	113	63	127	103	N	/A	229

A.5/8in.板材的Pulsed-GMAW銲接:

取BM2與BM5材料進行銲接,填料為FM1,銲接結果顯示試片無 裂縫產生。在室溫與750℃時的拉伸測試,試驗結果如表8,與表6中 之Inconel Alloy 740標準拉伸強度相近。同樣程序取板厚5/8in.之BM8 材料銲接,卻在熱影響區發現有許多微裂縫存在。

表8 室溫與750℃下的5/8in.銲件(BM2與BM5)拉伸試驗結果

Table 3 Tensile Properties at Room Temperature and 1382°F (750°C) for Manual p- GMAW Welds Fabricated Using 0.625 in. (16 mm) Thick Plate, Heats BM2 and BM5 and Filler Metal Heat FM1							
Temperature	Heat	UTS, ksi	0.2% YS, ksi	Elong., %	R of A, %		
RT	BM2	147.5	109.9	16.6	19.4		
RT		145.7	110.7	13.9	19.4		
RT		149.2	111.0	17.5	35.0		
RT	BM5	137.4	114.0	8.9	18.2		
1382°F (750°C)	D.VO	107.5	92.9	5.0	12.5		
1382°F (750°C)	BMZ	109.5	92.1	8.5	12.5		
1382°F (750°C)	DME	115.3	97.6	10.4	21.8		
1382°F (750°C)	DIVIS	112.8	95.9	7.0	10.0		

B.1.5in.板材的手動GTAW銲接:

圖30為以GTAW銲接的BM6工件,採用直徑0.093in.的FM2材質填 料,經研磨拋光腐蝕的銲件巨觀金相圖,觀察不同截面位置均無發現 任何裂縫存在。圖31為銲後熱處理前與後在銲件板厚中間處,量測 Rockwell C硬度之曲線圖,顯示銲件經銲後熱處理,母材、銲道與熱 影響區硬度均有所提升,證明其時效熱處理效果佳。表9為室溫與 750℃之BM6拉伸試驗結果,與表6比較,說明板厚增加,其機械性質 仍無改變。



圖30 板厚1.5in.之BM6銲件巨觀金相



圖31 銲後熱處理前與後之BM6銲件Rockwell C硬度

Table 4 Tensile Properties at Room Temperature and 1382°F (750°C) for Manual GTAW Weld Fabricated Using 1.5 in. (38 mm) Thick Plate, Heat BM6 and Filler Metal Heat FM2						
Temperature	UTS, ksi	0.2% YS, ksi	Elong., %	R of A, %		
RT	164.2	111.6	25.4	24.2		
1382°F (750°C)	121.3	104.2	17.6	16.2		

表9 室溫與750℃之BM6拉伸機械性質

C.3in.板材的自動化Hot-Wire GTAW銲接

圖32是以自動化熱絲(Hot-Wire GTAW) 銲接後的BM7成品,以 0.035in(0.9mm) 直徑的FM1填料,經研磨拋光腐蝕的巨觀金相圖, 觀察不同截面均無發現任何裂縫。圖33為銲件經銲後熱處理後在銲件 截面頂部、中心處與底部,量測Rockwell C硬度之曲線圖,母材、銲 道與熱影響區硬度均大於HRC30。表10為BM7銲件在室溫時的拉伸測 試結果,與表6比較,顯示強度與延性與Inconel Alloy 740標準值相近。



圖32 板厚3in.之BM7銲件巨觀金相



圖33 銲後熱處理之BM7銲件不同截面深度之Rockwell C硬度 表10 室溫之BM7拉伸機械性質

Table 5 Tensile Properties at Room Temperature for Automatic Hot-Wire GTAW Weld Fabricated Using 3 in. (76 mm) Thick Plate, Heat BM7 and Filler Metal Heat FM1						
Location	UTS, ksi	0.2% YS, ksi	Elong., %	R of A, %		
A-Top	155.8	114.4	22.6	29.2		
A-Middle	159.3	111.5	24.2	27.0		
A-Bottom	158.5	111.7	27.0	31.2		
B-Top	156.4	114.8	24.5	27.2		
B-Middle	161.2	110.8	28.5	31.5		
B-Bottom	157.7	112.9	27.8	28.0		

2.2 9-12Cr,P23/P24,低合金鋼......在USC電廠之應用研討會

此次至美國參訪B&W公司後,至芝加哥參加ETD (European Technology Development) 在8月4日與5日舉辦之New High Temp. Materials Int. Conference,針對議題Use of 9-12 Cr Martensitic、P23/24、 Traditional Low Alloys Steels、Stainless Steels and Ni-based Alloys in USC Power Plants進行發表研究成果與交流討論,共分七個領域: 微觀組織(Microstructural)、設計製造與材料(Design, Manufacturing & Materials)、在核能電廠之新材料(New Materials for Nuclear Energy Plant)、電廠實務與9-12Cr合金鋼的壽命評估與檢測(Plant Experience, Remaining Life Assessment and Inspection of 9-12 Cr Alloy Steels)、不 鏽鋼與鎳基合金(Stainless Steels and Ni-Based Alloys)、2.25Cr

(P23/P24)之低合金鋼(Low Alloy Modified 2.25 Cr Steels P23 and
 P24)、銲接與銲件性能(Welding and Welded Component Performance)。
 讓職對超臨界材料有進一步認識。

2.2.1 9~12%Cr合金鋼潛變損傷評估

廣泛使用在29Mpa/620℃超臨界電廠之集管、蒸汽管線、轉子材 料,大多使用9~12%Cr合金鋼,但對此材料在長時間之潛變損傷行 為,累積的經驗卻不夠充足。圖34為9%Cr與低合金肥粒鐵鋼 14MoV6-3 (0.5Cr-0.5Mo-0.25V)之潛變現象金相,一般來說空孔均 出現在晶界處,如在低合金肥粒鐵鋼金相中,可觀察到圓形空孔在晶 界處;然而在9Cr%鋼,卻不是很圓形的空孔,這是因為9%Cr鋼的麻 田散鐵組織,金相為沃斯田鐵(Prior Austenite)晶界與羽狀麻田散鐵, 提供比低合金肥粒鐵鋼更多形成空孔的位置。

41



圖34 9%Cr與低合金肥粒鐵鋼14MoV6-3之潛變金相

潛變空孔的形成與負載情形及時間有很大關係,可透過析出物的 改變來觀察,如M₂₃C₆析出相的成長、Laves相與Z相的出現、MX相的 數量減少,但目前與殘餘壽命之間還無法建立定量化的關連性。目前 在低合金肥粒鐵鋼之壽命評估,潛變空孔的出現,常被用來評估組件 之潛變損傷,如表11。如果評估材料金相的潛變損傷情形為3b級,將 可考慮更換此材料。然而低合金肥粒鐵鋼與麻田散鐵鋼兩者間之潛變 空孔成核敏感度不同,在評估麻田散鐵鋼的潛變空孔需更謹慎,不能 使用表11來評比麻田散鐵鋼,如圖35,這是因為:

●麻田散鐵的潛變空孔數量是比低合金肥粒鐵鋼少。

●麻田散鐵在初次發現潛變空孔之時間點約是在60~70%的壽命,而 低合金肥粒鐵鋼約在50%的壽命。

●觀察到巨觀裂縫時,不一定可先觀察到空孔方向性的排列或連結成 串的空孔。

●需考慮多軸性的影響。

Limit criteria Rating class Structural or damage condition 1 Subject to creep loading without creep cavities Up to 150 voids per mm2 2a Individual creep cavities More than 150 voids per mm2 2bNumerous creep cavities, randomly oriented 3a Numerous creep cavities, specific orientation Chains of creep cavities; individual grain 3b At least 2 successive grain boundary separations boundaries with at least 3 voids 4 Microcracks More than one grain boundary length 5 Macrocracks

表11 肥粒鐵系潛變壽命評估準則



 $140C/mm^2$













學者研究指出9~11%Cr鋼在600℃的空孔數是少於低合金肥粒鐵 鋼,且9~11%Cr鋼的空孔成核,會發生在殘餘壽命的後期與高應變等 級,在晶界上的空孔很少會連結成裂縫,而且集中在壽命後期發生, 但如果有少量與最大主應力方向無關的空孔被發現,這可能是瀕臨危 險情形,故歸納針對9~11%Cr鋼的潛變損傷評估,提出下表12,可供 本公司作為後續麻田散鐵鋼之壽命評估參考。

Rating class	Damage condition	Limit criteria
1	Subject to creep loading	Up to 50 cavities per mm ²
2	Subject to advanced creep loading - limited number of cavities	Up to 100 cavities per mm ²
3	Creep damage, increased number of creep	More than 100 cavities per
	cavities, randomly oriented	mm ²
4	Creep damage, numerous number of creep	More than 200 cavities per
	cavities, randomly oriented	mm ²

表12 麻田散鐵鋼之空孔密度潛變損傷評估準則(在600℃)

2.2.2壽命評估資料庫軟體

ETD組織發展e-Atlas軟體(如圖36),此軟體包含超過運轉30年 以上的電廠或石化廠組件之複製膜資料庫,這複製膜資料庫涵蓋老化 的微觀組織、評估材料剩餘壽命、及組件運轉溫度/壓力/時間,包含 接近10000個在各種材料與組件上之複製膜金相,涵蓋鍋爐材料、汽 機與氣渦輪機種類,如表13與14所示。此軟體也包含壽命評估工具-A 參數(A-Parameter)方法,透過量測有空孔的晶界數與總晶界數之比 率,估算其材料剩餘壽命。



圖36 e-Atlas軟體

	Boiler Materials	W2V78 81/2 61
Material Name (as given in source documents)	Standard & Material Name	T ype of steel
A335 P22	ASTM A335 P22	2¼Cr-1Mo
A213 T22	ASTM A213 T22	24/4Cr-1Mo
A182F22	ASTM A182 F22	2¼Cr-1Mo
A336 F22	ASTM A336 F22	24/4Cr-1Mo
A234 WP22	ASTM A234 WP22	24/4Cr-1Mo
A335 P11	ASTM A335 P11	11/4Cr-1/2Mo
A213 T11	ASTM A213 T11	11/4Cr-1/2Mo
A234 WP11	ASTM A234 WP11	11/4Cr-1/2Mo
C18	C18	Carbon steel
Aq45	Aq45	Carbon steel
14MoV6-3	EN 10216-2 14MoV6-3	1/2Cr-1/2Mo-1/4V
10CrtMo9-10	EN 10216-2 10CrtMo9-10	2¼Cr-1Mo
14CrlMo3	14CrMo3	1Cr-1/2Mo
12CrlMo9-10	12CrMo9-10	2¼Cr-1Mo
AISI 304H	ASTM A213 TP304H	Type 304H(Austenitic)
MANAURITE 900	MANAURITE 900	MANAURITE 900
A335 P91	ASTM A335 P91	9Cr1MoVNbN
A213 T91	ASTM A213 T91	9Cr1MoVNbN
SA387 Gr-D	ASTM A387 Gr 22-1	2¼Cr-1Mo
15cd3	ASTM A335 P11	14/Cr-1/2M0
A335 P12	ASTM A335 P12	1Cr-1/2Mo
A234 WP12	ASTM A234 WP12	1Cr-1/2Mo
A233 WP12	ASTM A233 WP12	1Cr-1/2Mo
A387 F12	ASTM A387 F12	1Cr-1/2Mo
A336 F12	ASTM A336 F12	1Cr-1/2Mo
A106 Gr-B	A106 Gr-B	Carbon steel
A335 P21	ASTM A335 P21	3Cr-1Mo
A516	ASTM A516	Carbon steel
A234 WPB	ASTM A234 WPB	Carbon steel
A335 P9	ASTM A335 P9	9Cr-1Mo
A234 WP9	ASTM A234 WP9	9Cr-1Mo
A335 P5	ASTM A335 P5	5Cr-1/2Mo
A234 WP5	ASTM A234 WP5	5Cr-1/2Mo
10CrMo11	DIN0CrMo11	3Cr-MoV
12CrMoV	12CrMoV	12CrMoV
A213 TP347	ASTM A213 TP347	Type 347 (Austenitic)
A210 A1	ASTM A210 Gr-1	Medium carbon steel

表13 e-Atlas軟體內涵蓋鍋爐材料種類

	Steam Tu	rbine Materials	0.00000 00 0.00000	
Material Name (as given in source documents)	given Standard & Material Name		Type of steel	
X20CrMoV12-1	DIN X20CrMoV12-1		12Cr-MoV	
X20Cr13	En/DIN X	20Cr13	13Cr	
28CDV4	French Gr	ade	French Grade	
21CrMoV5-11	DIN 21Cr	MoV5-11	1CrMoV	
18CDV5	French Gr	ade	French Grade	
28CrMaNiV49	SEW 555 28CrMoNiV49 (German standard)		1CrMoNiV	
	Gas Turt	oine Materials		
Material Name (as given in documents)	a source	Turbine Technology		
In 738		Siemens V94.2		
GTD111 DS		GE Frame 6B		
GTD111 EA		GE Frame 9FA		
Udimet 500		GE Frame 6B		
CMSX-4		A1stom GT26		
Hastelloy X		GE 9FA		

表14 e-Atlas軟體內涵蓋汽機與氣渦輪機材料種類

2.2.2.1 e-Atlas 資料庫介紹

材料老化之主要特徵是觀察顯微組織上的空孔形成,隨著運轉時間的增加,空孔逐漸成長連結至可目視到之巨觀裂縫,各階段成長特徵如圖37所示。ETD組織進行各電廠或石化廠之組件複製膜資料庫建立,根據圖37的潛變損傷等級,建立複製膜金相、潛變空孔形式、 組件運轉細節,便於協助預測與比較材料的失效。

資料庫內可進行調閱或比較單一材料、不同材料與不同銲件之特 性,透過選擇搜尋條件(圖38):材料種類、溫度、壓力、願轉時間、 微結構(母材/熱影響區/銲道),搜尋出符合條件之材料,並顯示出其 微結構與相關資訊。如圖39為2.25Cr-1Mo鋼A335 P22與碳鋼Aq45之相 關資訊,如A335 p22為第二集管之母材位置,為肥粒鐵與波來鐵組 織,呈現輕微球化情形,碳化物在晶界析出,損傷等級為1;同樣地 Aq45材料資訊亦在圖39中說明。圖40為不同銲件比較之結果,列出母 材、熱影響區與銲道之取樣管件位置、顯微組織特徵、損傷等級、硬 度值,使操作人員一目了然瞭解A335 P22與Aq45兩者材料之差異。

Classification	Structural assessment by metallography	Pictorial Representation
0	Normal microstructure for a new component	RAS
1	Normal microstructure for service conditions, incipient or advanced structural transformation or precipitation	RAP
2 (a) (b)	Early stages of creep damage Isolated cavities on the grain boundaries, oriented perpendicularly to the direction of maximum stress Few cavities on the grain boundaries, irregularly distributed	RAS
3 (a) (b)	Intermediate creep damage Cavities on the grain boundaries, oriented perpendicularly to the direction of maximum stress Grain boundary separation, approx. the length of one grain boundary	R.J.A
4	Advanced creep damage, micro-cracking the length of several grain boundaries	
5	Structural disintegration, visible cracking 2mm plus in length	RAAS

圖37 潛變損傷等級

Material Compar	ison Search		
	<u>Select Your Se</u>	earch Options	Search Tips
	Material Name1	8	
	Material Name2		
	Temperature (°C)		•
	Pressure (MPa)		•
	Service Time (hr)		•
	Microstructure (PM/ HAZ/ WM)		•
Rack to Menu	Search	Cancel	Help
Back to Menu			Help

圖38 搜尋條件







圖40 銲件性質比較

2.2.2.2殘餘壽命計算(A-Parameter)

A參數(A-Parameter)的量測原理是觀察經由複製膜上有空孔的 晶界數與總晶界數之比率,估算其材料剩餘壽命。如圖41為A參數計 算與輸入畫面,首先選擇金相圖片,如圖42,在金相圖上畫上一垂直 線,計算此垂直線穿過之晶界數(N_b)與有空孔的晶界數(N_c),而 A參數值即為 N_c/N_b ,再重複上述流程,可得多個不同位置垂直線之A 參數,取多個A參數之平均值,透過下面公式計算:

$$t_{rem} = t \left[\frac{1}{\left(1 - \left(1 - A \right)^{n \lambda' (\lambda' - 1)} \right)} - 1 \right]$$

trem=殘餘壽命

t:運轉時間

A:A参數

n : Norton's Law Exponent $, 3 \sim 5$

λ':破斷應變/二次潛變應變,1.5~10

此公式中n與 λ '常數,以保守評估上,可取n=3, λ '=1.5,即可計 算出此金相圖之殘餘壽命 (t_{rem}) 。

Total number grain boundary (Nb) =			Average A-Parameter	
otal numt	per of cavitated g	rain boundary (Nc) =	Number of traverse dra	* n =
	A Parameter f	for each traverse = 0	Average A-Paramete	= 0
	Sum of A	-Parameter 0		
		Clear		Clear
hoose oint	Decimal	Remaining Life Service time	t = [hours
O 2 Decimal point		Remaining Life t-rem	= 0	hours
O 3 Decimal point		P.] = 0	vears
O 4 Deci	mal point	$\odot \mathbf{t}_{ees} = \mathbf{t} \left[\frac{1}{\left(1 - \left(1 - \mathbf{A} \right)^{o_{1}^{e} / (x-z)} \right)^{-1}} \right]^{-1}$	1	Clear

圖41 A-Parameter輸入與計算畫面





第三章 感想與建議

- 1.此次至B&W公司參訪位於Barberton之研發中心,此中心研究領域 涵蓋能源轉換、環境技術與材料工程等領域,研發最新超超臨界電 廠技術,其多樣化實驗儀器與可提供實際現場測試設備(大型熱處 理裝置、小型鍋爐),可從實驗室開發,逐步延伸至現場測試,B&W 公司建置與推動研發之規模,值得本公司借鏡。
- 2.不同Cr含量之材料,在不同溫度之氧化層成長與剝落反應,均有所 差異,在未來超超臨界鍋爐管材材質選擇上,注意其管材設計溫度, 避免剝落氧化層產生,而阻塞管材彎曲處與引起汽機沖蝕。
- 3.B&W公司改變Inconel Alloy 740的Nb、Si與B元素含量,搭配 Hot-Wire GTAW銲接,完成無裂縫與兼顏強度與韌性的3in.材料銲 接,可應用在超臨界電廠(760℃/34MPa)之厚斷面組件(集管)。
 4.麻田散鐵系(9~12%Cr)其潛變空孔形成時間較傳統低合金肥粒鐵 系晚,且不一定形成方向性或連結的空孔,故此文獻提出之新壽命 評估準則,可供本公司未來9~12%Cr麻田散鐵系管材之壽命評估參 考。
- 5.國外開發出複製膜壽命評估資料庫軟體,涵蓋鍋爐、氣渦輪機與汽機材料,供維護人員快速維護比對,可供本公司參考其概念,建置公司相關資料庫。

參考文獻

 R. Viswanathan, R. Purgert, S. Goodstine, J. Tanzosh, G. Stanko, J.P. Shingledecker, B. Vitalis, "U.S. Program on Materials Technology for Ultrasupercritical Coal-Fired Boilers", Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings of the 5th International Conference, 2008.

 J.M. Sarver, and J. M. Tanzosh, "Steam Oxidation Testing of Candidate Ultrasupercritical Boiler Materials", 28th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, 2003.
 J.M. Sanders, J.A. Siefert, B.A. Baker, R.D. Gollihue. "Elimination of Fissures in Thick Section INCONEL Alloy 740 Welds", 34th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems, 2009.
 J. M. Sarver and J. M. Tanzosh, "The Steamside Oxidation Behavior of Candidate Use Materials at Temperatures Between 650°C and 800°C".
 http://www.babcock.com/

6. ETD, Int. Conference on 'New High Temp Materials', 4-5 August 2011, Chicago, USA.