



PRACE INSTYTUTU METALURGII ŻELAZA

TRANSACTIONS OF THE INSTYTUT METALURGII ŻELAZA

MONOGRAFIE

Adam Zieliński

TRWAŁOŚĆ EKSPLOATACYJNA ŻAROWYTRZYMAŁYCH STALI O OSNOWIE FERRYTYCZNEJ W WARUNKACH DŁUGOTRWAŁEGO ODDZIAŁYWANIA TEMPERATURY



ISSN 0137-9941
ISBN 978-83-938130-4-9

Monografia Nr 7, 2016

Monografie

Adam Zieliński

**TRWAŁOŚĆ EKSPLOATACYJNA
ŻAROWYTRZYMAŁYCH STALI O OSNOWIE FERRYTYCZNEJ
W WARUNKACH DŁUGOTRWAŁEGO
ODDZIAŁYWANIA TEMPERATURY**

Gliwice 2016

RECENZENCI

Prof. dr hab. inż. Adam HERNAS

Prof. dr hab. inż. Jan TALER

RADA NAUKOWA SERII MONOGRAFIE

Prof. dr hab. inż. Leszek BLACHA

Prof. dr hab. inż. Włodzimierz DERDA

Prof. dr hab. inż. Henryk DYJA, M.dr h.c.

Prof. dr hab. inż. Mirosław KARBOWNICZEK

Prof. dr hab. Roman KUZIAK

Prof. dr hab. inż. Andrzej ŁĘDZKI

Prof. dr hab. inż. Kazimierz MAMRO

Prof. dr hab. Józef PADUCH

ISSN: 0137-9941

ISBN: 978-83-938130-4-9

Wydawca: Instytut Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica,
ul. K. Miarki 12-14, 44-100 Gliwice

ZESPÓŁ REDAKCYJNY

redaktor naczelny – prof. dr Tadeusz BOŁD

zastępca redaktora naczelnego – prof. dr hab. Józef PADUCH

redaktorzy tematyczni – prof. dr hab. Roman KUZIAK, dr Grażyna STANKIEWICZ,

dr hab. inż. Marian NIESLER, prof. nzw., dr hab. Jerzy WIEDERMANN, prof. nzw.

redaktor językowy – mgr Maja KAMIŃSKA

redaktor techniczny – dr inż. Joanna FURMANEK

Ark. wyd. 12,6

Zdjęcie na okładce: Power Station And Rye Field © IndustryAndTravel – Fotolia.com

Korektę tekstu monografii wykonał autor.

Skład i łamanie: AKAPIT – Gliwice, tel. 32 230 77 19

Druk: D&D Sp. z o.o. – Gliwice, tel. 32 230 84 24

Spis treści

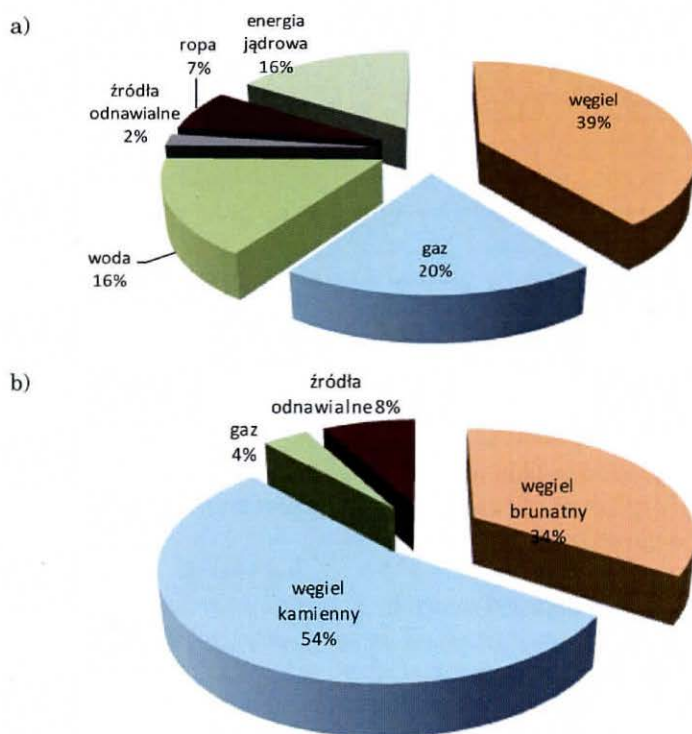
1. WPROWADZENIE	5
2. ROZWÓJ STALI O OSNOWIE FERRYTYCZNEJ DO PRACY W PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE	8
3. DIAGNOSTYKA ELEMENTÓW CIŚNIENIOWYCH KOTŁÓW ENERGETYCZNYCH	17
4. METODY OCENY TRWAŁOŚCI EKSPLOATACYJNEJ	20
5. CEL I ZAKRES PRACY	29
6. MIKROSTRUKTURA STALI T23, T24, P91, P92, VM12-SHC	31
6.1. MIKROSTRUKTURA STANU WYJŚCIOWEGO	34
6.2. ZMIANY MIKROSTRUKTURY PO DŁUGOTRWAŁYM WYŻARZANIU	50
7. WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE	95
7.1. WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE W STANIE WYJŚCIOWYM	96
7.2. ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH PO DŁUGOTRWAŁYM WYŻARZANIU	97
8. WYTRZYMAŁOŚĆ NA PEŁZANIE STALI T23, T24, P91, P92, VM12-SHC	124
9. ANALIZA STATYSTYCZNA ŚREDNICY RÓWNOWAŻNEJ WYDZIELEŃ	138
10. OCENA TRWAŁOŚCI EKSPLOATACYJNEJ	160
11. PODSUMOWANIE	178
LITERATURA	186
STRESZCZENIE	197

1. WPROWADZENIE

Funkcjonowanie krajowego systemu energetycznego jest uwarunkowane dwoma głównymi zespołami czynników – technicznymi oraz ekologicznymi. System ten eksploatuje w większości przestarzałe jednostki energetyczne i to nie tylko poprzez poziom rozwiązań technicznych ale również ze względu na poziom ich wyeksploatowania, co stanowi główne uwarunkowania techniczne. Sprawność elektrowni w Polsce jest obecnie na poziomie 33÷36%, podczas gdy średnia europejska wynosi powyżej 40%.

Uwarunkowania ekologiczne to kosztowne i trudne do spełnienia przez większość eksploatowanych jednostek normy emisji szkodliwych substancji do atmosfery w ramach „Pakietu energetyczno- klimatycznego” z systemem handlu emisjami EU ETS (The EU Emissions Trading System).

Światowa energetyka do produkcji energii elektrycznej w różnym stopniu wykorzystuje technologie oparte na spalaniu węgla kamiennego i brunatnego, biopaliw, gazu oraz energię jądrową i źródła odnawialne (rys. 1.1a). Natomiast krajowa energetyka w około 88% oparta jest na spalaniu węgla kamiennego i brunatnego (rys. 1.1b) [1].



Rys. 1.1. Udział źródeł energii w produkcji: a) światowej b) krajowej

Generuje to w odniesieniu do energetyki światowej zwiększoną emisję szkodliwych emisji zanieczyszczeń do atmosfery, głównie CO₂, jak również NO_x i SO₂. Ma to zatem szczególne znaczenie w kontekście polityki Unii Europejskiej, która nastawiona jest na zdecydowane obniżenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery, między innymi poprzez dekarbonizację energetyki.

W tym kontekście krajowa energetyka w swoich planach rozwojowych musi sprostać tym uwarunkowaniom polityczno-ekologicznym oraz techniczno-ekonomicznym stawiając na synergii technologii zapewniających bezpieczeństwo energetyczne i spełnienie kryteriów BAT (Best Available Technology).

Rekonstrukcja, modernizacja i rozbudowa krajowego systemu energetycznego powinna zatem uwzględniać:

- politykę Unii Europejskiej w zakresie ochrony środowiska,
- poprawę wskaźników techniczno-ekonomicznych poprzez zwiększenie dyspozycyjności i sprawności kotłów do poziomu 40÷50%,
- bezpieczeństwo energetyczne kraju,
- rozwój materiałów i nowych technologii.

Przy założeniu, że jeszcze długo w krajowej energetyce węgiel kamienny i brunatny będzie podstawowym paliwem, główne kierunki rozwoju naszej energetyki winny zmierzać w kierunku modernizacji istniejących kotłów i budowy nowej generacji bloków energetycznych o nadkrytycznych parametrach pary (temperatura ~620°C, ciśnienie ~30 MPa), gwarantując znaczne obniżenie emisji szkodliwych zanieczyszczeń do poziomu dopuszczalnego przez odpowiednie dyrektywy UE i normy EN. Inne źródła energii np. odnawialnej (energia słoneczna, wiatrowa, wodna) nie rozwiązują na chwilę obecną problemu, a planowane inwestycje w energetykę jądrową to perspektywa po 2025 roku.

Znacznie wyższe parametry pary w kotłach nadkrytycznych w odniesieniu do „starej energetyki” wymagają zastosowania na najbardziej wytężone elementy ciśnieniowe jak: węzownice ostatnich stopni przegrzewaczy pary świeżej i wtórnie przegrzanej, komory zbiorcze oraz rurociągi pary świeżej, rur bez szwu ze stali o odpowiednich walorach użytkowych, umożliwiających długotrwałą eksploatację w warunkach pełzania. Ze względu na zróżnicowane warunki pracy poszczególnych elementów kotła, tym szczególnie szeroki zakres temperatury pracy a także i cenę, nie jest możliwe zastosowanie jednego uniwersalnego gatunku stali.

Realizowane w ostatnich latach w Polsce inwestycje związane z budową kotłów o parametrach nadkrytycznych, spowodowały uruchomienie szeroko zakrojonych badań nad materiałami przeznaczonymi do pracy w podwyższonej i wysokiej temperaturze, prowadzonych wspólnie przez producentów kotłów jak i jednostki badawczo-naukowe, pozwalające na zdobycie doświadczenia i własnego *know-how*. Efektem podjętej współpracy w zakresie badań poprzedzających zastosowanie nowej generacji stali żarowytrzymałych jest

weryfikacja wymaganego poziomu właściwości wytrzymałościowych i technologicznych.

Istotnym kryterium oceny niezawodności oraz bezpiecznej eksploatacji urządzeń ciśnieniowych jest znajomość ich stanu materiału pod kątem długotrwałej pracy. Wiąże się to z pojęciem trwałości eksploatacyjnej, którą definiuje się jako właściwość charakteryzująca zdolność do zachowania wymaganych właściwości użytkowych (głównie żarowytrzymałościowych) do chwili osiągnięcia umownego stanu granicznego, w którym dalsza eksploatacja nie jest wskazana.

Ocena degradacji właściwości użytkowych danego gatunku stali wymaga przeprowadzenia zespołu badań i pomiarów, co z kolei jest podstawą do opracowania metod oszacowania jego stopnia wyczerpania z uwzględnieniem warunków eksploatacyjnych.

Analiza aktualnego stanu wiedzy w obszarze oceny trwałości eksploatacyjnej nowych gatunków stali o strukturze bainitycznej (z grupy Cr do 2,5%) i stali o strukturze martenzytycznej (z grupy Cr 9-12%Cr) wykazała niedostatek opracowań w tym zakresie [21, 31, 36–39]. Skłoniło to autora do zebrania i podsumowania realizowanych przez ponad piętnaście lat wyników badań własnych umożliwiających opracowanie metod oceny trwałości eksploatacyjnej stali niskostopowych 7CrWVMoNb9-6 (T23) i (7CrMoVTiB10-10) T24 oraz stali wysokochromowych X10CrMoVNB9-1 (P91), X10CrWMoVNB9-2 (P92) i X12CrCoWVNB12-2-2 (VM12-SHC) rekomendowanych do zastosowań w nowoczesnej energetyce.

11. PODSUMOWANIE

Podstawowym wymogiem stawianym elementom konstrukcyjnym kotłów energetycznych jest długotrwała praca, określana również jako trwałość eksploatacyjna, zapewniająca niezawodną i bezpieczną pracę przy rzeczywistych parametrach temperaturowo-naprężeniowych układu oraz oddziaływaniu medium korozyjnego – pary wodnej i spalin o zróżnicowanym stopniu agresywności. Stale przeznaczone do budowy urządzeń instalacji energetycznych, ciepłowniczych i petrochemicznych winny zatem charakteryzować się w długim okresie czasu wymaganą odpornością na odkształcenia plastyczne w warunkach współdziałania czynników mechanicznych, korozyjnych i aktywowanych ciepłnie. W praktyce bowiem czas bezpiecznej eksploatacji jest głównym wskaźnikiem ilościowym związanym z trwałością elementów kotła, którego nowoczesność wyznacza wysoka sprawność oraz niska emisja szkodliwych substancji.

Konstruktorzy (projektanci) na elementy konstrukcyjne kotła dobierają materiały na podstawie cech i właściwości wyznaczonych najczęściej na próbkach w warunkach laboratoryjnych, określając tzw. trwałość obliczeniową, która zwykle jest mniejsza od trwałości eksploatacyjnej. Wynika to między innymi z przyjmowania odpowiednich współczynników bezpieczeństwa, doboru cech geometrycznych rur (rzeczywista grubość zwykle większa od obliczeniowej) oraz parametrów roboczych eksploatacji, które są zwykle mniejsze od obliczeniowych.

Podstawową cechą materiałową wykorzystywaną w obliczeniach wytrzymałościowych (trwałości obliczeniowej) elementów pracujących powyżej temperatury granicznej jest czasowa wytrzymałość na pełzanie.

Do innych cech, uwzględnianych przy określaniu zarówno trwałości obliczeniowej jak i eksploatacyjnej, zalicza się stabilność mikrostruktury poddanej długotrwałemu oddziaływaniu temperatury i naprężenia. Jednym z kryteriów oceny tej stabilności jest długotrwałe wyżarzanie izotermiczne, mające główny wpływ na degradację mikrostruktury. Proces ten, w warunkach rzeczywistej eksploatacji, dodatkowo przyspiesza naprężenie wynikające z ciśnienia roboczego układu.

Czas wprowadzania do eksploatacji nowych gatunków stali żarowytrzymałych od momentu ich opracowania jest procesem długoterminowym sięgającym często od kilku do kilkunastu lat. Związane jest to przede wszystkim z długotrwałym badaniem wpływu warunków pełzania na utratę stabilności mikrostruktury, co bezpośrednio przekłada się na właściwości użytkowe. Dlatego też wielomiliardowe inwestycje poczynione w ostatnim okresie czasu w rozwój krajowej energetyki nowej generacji (budowa kotłów o parametrach nadkrytycznych, modernizacja starych jednostek na wyższe parametry pracy oraz plany budowy w Polsce kotłów o ultra nadkrytycznych parametrach pracy) wymagają:

- 1) kompletnego sprawdzenia stosowanych materiałów z punktu widzenia ich przydatności do długotrwałej eksploatacji,
- 2) sprawdzenia na etapie montażu stanu zerowego, rozumianego jako stan wyjściowy przed eksploatacją, gotowych wyrobów w postaci elementów konstrukcyjnych kotła (rurociągi, komory, węzownice przegrzewacza pary itp.).

Dyspozycja danymi wyjściowymi (mikrostruktura, właściwości mechaniczne, w tym wytrzymałość na pełzanie, wytrzymałość na zmęczenie cieplno-mechaniczne) umożliwia późniejszą diagnostykę okresową krytycznych elementów kotła.

W pierwszym przypadku badania mają na celu nie tylko sprawdzenie zakładanych właściwości użytkowych (wytrzymałość na pełzanie, odporność na korozję, wytrzymałość zmęczeniowa, uderzalność, granica plastyczności itp.) ale przede wszystkim sporządzenia na ich podstawie banku danych materiałowych, będącego źródłem do opracowania metod oceny trwałości eksploatacyjnej elementu podczas i poza obliczeniowym czasem pracy.

W drugim przypadku, tak zwanych badań stanu zerowego, możliwe jest wykrycie między innymi nieprawidłowej mikrostruktury materiału elementu, będącej skutkiem błędnej obróbki cieplnej gotowych wyrobów lub ich złączy spawanych, zarówno tych fabrycznych, jak i montażowych.

Z wieloletniej praktyki i badań autora na rzecz przemysłu energetycznego wynika, że rzeczywista trwałość eksploatacyjna elementów ciśnieniowych kotłów budowanych w latach 70. i 80. ubiegłego wieku, w większości przypadków znacznie przewyższyła trwałość obliczeniową zakładaną na poziomie 100 000 godzin [32–34, 143–149]. Związane było to ze stosowaniem wielu uproszczeń na etapie projektowania, liczby i wielkości przyjmowanych współczynników bezpieczeństwa, rzeczywistej wytrzymałości na pełzanie wyższej od przyjmowanej do obliczeń średniej czasowej wytrzymałości na pełzanie, rzeczywistej grubości ścianki większej od obliczeniowej oraz rzeczywistych parametrów pracy w większości niższych niż te, które przyjmowano do obliczeń projektowych [29, 82, 150, 151].

Obecnie przy znacznym wpływie względów ekonomicznych, szereg wyżej wymienionych „marginesów bezpieczeństwa” został ograniczony do wymaganego minimum. Spowodowało to, że w budowanych blokach energetycznych już na etapie odbioru, niektóre elementy posiadają rzeczywistą grubość ścianki zbliżoną do obliczeniowej, a przyjęty obecnie współczynnik bezpieczeństwa $X = 1,25$ nie pozostawia marginesu błędu dla dolnego pasma rozrzutu 0,8 w wytrzymałości na pełzanie stosowanych stali [21]. Taki sposób podejścia pozwala domniemywać, że eksploatacja nowych bloków energetycznych wymagać będzie dużej kultury eksploatacyjnej oraz wzmożonej diagnostyki elementów krytycznych kotła, której celem będzie zapewnienie bezpiecznej pracy w czasie obliczeniowym oraz uniknięcia awarii wpływających na niezawodność pracy kotła [18, 46, 152]. Dlatego też zdaniem autora oraz innych

badaczy, badania materiałowe w zakresie stali dla energetyki oraz opracowywanie metod umożliwiających bezawaryjną pracę kotłów energetycznych ma w dzisiejszych czasach szczególne znaczenie [153]. Nie trudno bowiem sobie wyobrazić wysokość strat wynikającą z nieplanowanych postojów bloków o mocy 500÷1000 MW.

Złożoność zagadnień związanych z wyznaczaniem trwałości eksploatacyjnej stali nowej generacji w stanie wyjściowym oraz na etapie ich eksploatacji stała u podstaw powyższego opracowania. Założono bowiem, że szczegółowa analiza zmian mikrostruktury, właściwości mechanicznych oraz zastosowanie metod ilościowej analizy obrazu mikrostruktury badanych stali w stanie wyjściowym oraz po długotrwałym oddziaływaniu podwyższonej temperatury, umożliwia zastosowanie badań nieniszczących w szacowaniu czasu bezpiecznej eksploatacji stali nowej generacji.

W monografii przedstawiono badania dwóch grup stali rekomendowanych do pracy w podwyższonej temperaturze. Pierwsza grupa stali charakteryzowana jako stale niskostopowe o strukturze bainitycznej (T23, T24) o zawartości chromu około 2,5% przeznaczona jest do pracy w temperaturze 550÷570°C. Temperatura długotrwałej pracy tej grupy stali w głównej mierze determinowany jest zawartością chromu i niższą odpornością na utlenianie i korozję wysokotemperaturową. Druga grupa stali zawierająca 9-12% Cr o strukturze martenzytycznej (P91, P92, VM12-SHC) może być długotrwale eksploatowana, w zależności od naprężenia obliczeniowego, w przedziale temperatury 580÷620°C [152].

Zakres przeprowadzonych badań i ich analiza obejmowała zarówno badania właściwości mechanicznych, jak i badania mikrostrukturalne.

Właściwości mechaniczne badanych stali, obejmujące: granicę plastyczności, wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze pokojowej i podwyższonej, wydłużenie, pomiar twardości oraz pracę łamania wykonano dla każdej z badanych stali w stanie wyjściowym i po długotrwałym wyżarzaniu przy dwóch wartościach temperatury badania. Dla stali T23 i T24 wyżarzanie prowadzono w temperaturze 550 i 600°C i czasie do 70 000 godzin, natomiast dla stali P91, P92 i VM12-SHC w temperaturze 600 i 650°C i czasie do 30 000 godzin. W przypadku stali P92 czas wyżarzania był dłuższy, sięgający 100 000 godzin, co umożliwiło dodatkowo wykonanie dla tego stanu materiału badań mikrostruktury oraz pomiar twardości i udarności.

Przeprowadzone badania po długotrwałym wyżarzaniu w temperaturze 550°C stali niskostopowych T23 i T24 wskazują na dużą stabilność podstawowych właściwości mechanicznych (rys. 7.1, 7.8). Natomiast podwyższenie temperatury wyżarzania do temperatury 600°C, tzn. powyżej maksymalnej temperatury pracy tego typu stali, powoduje zwiększenie dynamiki procesów degradacji w utracie tych właściwości (rys. 7.2, 7.9).

Dla stali T23 po czasie wyżarzania 30 000 godzin w temperaturze 550 i 600°C zaobserwowano jedynie nieznaczny spadek wartości granicy plastyczności w temperaturze pokojowej poniżej wymaganego minimum 299 MPa (rys. 7.3). W przypadku stali T24 spadek wartości granicy plastyczności poniżej wymaganej wartości 301 MPa obserwowano dla czasu wyżarzania 30 000 i 70 000 godzin w temperaturze 600°C (rys. 7.10). Praca łamania wyznaczona dla badanych stali niskostopowych po długotrwałym wyżarzaniu, utrzymuje się na wysokim poziomie, przekraczającym około sześciokrotnie wymagane kryterium 27J (rys. 7.4, 7.11).

Badane stale martenzytyczne z grupy 9-12% Cr w stanie wyjściowym posiadają wysokie właściwości mechaniczne, których poziom bezpośrednio wynika z uzyskanej na etapie wytwarzania mikrostruktury. Zmiana parametrów mikrostruktury wskutek oddziaływania podwyższonej temperatury bezpośrednio przekłada się na utratę właściwości mechanicznych. Zatem zmiany w tych właściwościach po długotrwałym oddziaływaniu temperatury, w odniesieniu do stanu wyjściowego, wskazują na stopień degradacji składowych mikrostruktury.

Przeprowadzone badania podstawowych właściwości mechanicznych stali martenzytycznych: P91, P92 i VM12-SHC po wyżarzaniu do 30 000 godzin w temperaturze 600 i 650°C wykazały, że spełniają one minimalne wymagania dla tych stali w stanie wyjściowym, a ich wartości znajdują się znacznie powyżej wymagań normy [10] (tabela 7.2). Wyjątek stanowi nieznaczna różnica w wartości granicy plastyczności w temperaturze 550°C po wyżarzaniu przez 30 000 godzin w temperaturze 650°C stali VM12-SHC, która nie spełnia tych wymagań (rys. 7.31). Na uwagę zasługuje również wartość pracy łamania stali P92 i VM12-SHC, która była tylko nieznacznie wyższa od wymaganego minimum 27J (rys. 4.25, 4.32). Tak duże obniżenie udarność stali P92 i VM12-SHC jest skutkiem uprzywilejowanego wydzielania węglików $M_{23}C_6$ i fazy Lavesa Fe_2Mo, W po granicach ziaren, a także wzrostu szerokości podziarn [76,139,154]. Nieznaczna utrata wartości wymienionych cech mechanicznych badanych stali nie dyskwalifikuje ich z dalszej eksploatacji. Jest natomiast jedną ze składowych informacji o stanie degradacji stali spowodowanej długotrwałym oddziaływaniem podwyższonej temperatury. Wiadomo bowiem, że podstawą do obliczeń w przypadku eksploatacji badanych stali powyżej temperatury granicznej jest czasowa wytrzymałość na pełzanie [29].

Badania mikrostruktury stali po długotrwałym wyżarzaniu w temperaturze zbliżonej oraz wyższej od temperatury długotrwałej pracy, umożliwiły analizę dynamiki zmian mikrostruktury. Badania te przeprowadzono dla tych samych stanów materiału jak w przypadku właściwości mechanicznych. Aby dogłębnie opisać zmiany mikrostruktury w czasie długotrwałego oddziaływania podwyższonej temperatury posłużono się skaningową i transmisyjną mikroskopią elektronową oraz rentgenowską analizą składu fazowego wydzielen. Degradacja podstawowych składników struktury oraz zachodzące

procesy wydzieleniowe węglików i faz międzymetalicznych powodują w konsekwencji utratę trwałości eksploatacyjnej poprzez spadek wartości właściwości mechanicznych, w tym wytrzymałości na pełzanie [49, 74, 155, 156]. Udział poszczególnych procesów i ich intensywność w degradacji mikrostruktury pod wpływem podwyższonej temperatury silnie zależą od stanu wyjściowego badanych stali [18, 76].

W pierwszym okresie wyżarzania, przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej, obserwuje się zmiany związane z procesem wydzieleniowym. Następuje zauważalny, mierzalny wzrost średniej średnicy wydzieleni. Następnie, wraz ze wzrostem dynamiki procesu wydzieleniowego widoczny jest zanik obszarów bainitycznych w przypadku stali T23 i T24 i listwowej budowy martenzytu w stalach P91, P92 i VM12-SHC. Procesy te ze wzrostem temperatury badania ulegają przyspieszeniu powodując szybsze obniżenie zespołu właściwości użytkowych materiału.

W badaniach mikrostruktury scharakteryzowano i opisano morfologię występujących w badanych stalach wydzieleni.

Dla stali T23 w stanie wyjściowym charakterystyczne jest występowanie wydzieleni MX, $M_{23}C_6$ i M_7C_3 (tabela 6.2). W czasie długotrwałego oddziaływania podwyższonej temperatury (550°C) stwierdzono dodatkowo występowanie węglików typu M_6C bogatych w molibden i wolfram (rys. 6.32). W wyższej temperaturze wyżarzania (600°C) nie obserwowano natomiast węglików M_7C_3 , które uważane są za wydzielenie niestabilne.

W mikrostrukturze niskostopowej stali T24 w stanie wyjściowym, w odróżnieniu do stali T23 nie obserwowano węglików typu M_7C_3 . Natomiast podczas długotrwałego wyżarzania, oprócz wydzieleni typu MX i $M_{23}C_6$, charakterystycznych dla stanu wyjściowego, ujawniono występowanie węglików typu M_6C (rys. 6.46) w temperaturze wyżarzania 600°C i dodatkowo w temperaturze 550°C węglików typu M_2C (rys. 6.45).

W badanych wysokochromowych stalach P91, P92 i VM12-SHC w stanie wyjściowym zidentyfikowano dwa typy wydzieleni: $M_{23}C_6$ i $M(C,N)$, których wielkość zależy od temperatury odpuszczania [76]. Długotrwałe wyżarzanie zarówno w temperaturze 600, jak i 650°C przyczynia się do wzrostu wydzieleni typu $M_{23}C_6$, przy czym dynamika zmiany ich średniej średnicy wzrasta wraz z temperaturą wyżarzania. Proces długotrwałego oddziaływania podwyższonej temperatury powoduje wydzielanie międzymetalicznej fazy Lavesa (stal P91, P92 i VM12-SHC) oraz dodatkowo fazy Z (stal VM12-SHC) (tabela 6.4÷6.6). Wpływ wydzielania się fazy Lavesa na zmiany mikrostruktury, a tym samym właściwości mechaniczne stali z grupy 9-12% Cr, w początkowym okresie wydzielania drobnych cząstek jest nieznaczny, po czym z wydłużeniem czasu i podwyższeniem temperatury jest zdecydowanie negatywny. Szybki wzrost i koagulacja termodynamicznie niestabilnej fazy Lavesa przyczynia się do ubożenia osnowy w pierwiastki substytucyjne (wolfram, molibden) i tym samym zmniejszenia umocnienia roztworu stałego i obniżenia

temperatury rekrytalizacji osnowy. Wydzielenia fazy Lavesa przyczyniają się również do zmiany mechanizmu pękania martenzytycznych stali z ciągliwego na kruchy (transkrystaliczny łupliwy). Podobnie, wydzielanie fazy Z w stalach 9-12% Cr jest zjawiskiem niekorzystnym, gdyż w wyniku zaniku drobnodispersyjnych wydzielen typy MX prowadzi do gwałtownego spadku wytrzymałości na pełzanie. Wpływ fazy Z na właściwości uzależniony jest od zawartości chromu w stali. W stalach zawierających ok. 9% Cr jej wpływ jest niewielki, natomiast w stalach o zawartości ok. 12% Cr jest bardzo istotny.

Zmierzona gęstość dyslokacji w badanych stalach w stanie wyjściowym i po długotrwałym wyżarzaniu jednoznacznie wskazuje, że proces długotrwałego oddziaływania podwyższonej temperatury prowadzi do zmniejszenia gęstości dyslokacji wraz ze wzrostem temperatury i czasu, przyczyniając się do mięknięcia osnowy (rozdział 6). Spadek gęstości dyslokacji w badanych stalach następuje wskutek procesu ich postępującego w czasie przegrupowania, porządkowania oraz ich anihilacji i wplątywania w granicach ziaren [154].

Próby pełzania badanych stali wykonano przy dwóch stałych wartościach temperatury badania i różnych stałych wartościach naprężenia. Uzyskane wyniki badań przedstawiono w postaci wykresów w układzie współrzędnych naprężenie badania – czas do zerwania oraz naprężenie badania – parametr Larson-Millera (L-M) (rozdział 8). Opracowane własne charakterystyki wytrzymałości na pełzanie pokrywają się z charakterystykami wytrzymałości na pełzanie tych stali (tabela 8.1÷8.5) [10]. Wskazuje to na prawidłowy rodzaj przeprowadzonej obróbki cieplnej na etapie wytwarzania z tych stali gotowych wyrobów hutniczych.

Istotnym czynnikiem wpływającym na degradację mikrostruktury, a tym samym utratę właściwości użytkowych jest wartość temperatury, a szczególnie jej zmiany podczas eksploatacji. Głównym mechanizmem degradacji badanych stali żarowytrzymałych, jak wykazały przeprowadzone badania, są zachodzące procesy wydzieleniowe, które negatywnie wpływają na właściwości mechaniczne tych stali. Procesy wydzieleniowe wpływające na utratę stabilności mikrostruktury i właściwości mechanicznych zależą głównie, jako procesy dyfuzyjne, od temperatury. Wpływ wartości temperatury wyżarzania na wzrost średniej średnicy wydzielen: ich rozkład zarówno dla stanu wyjściowego, jak i po długotrwałym wytrzymaniu w podwyższonej temperaturze, przeprowadzono wykorzystując komputerową analizę obrazów mikrostruktury zarejestrowanych za pomocą SEM. Analizie poddano cząstki wydzielone odpowiednio: na granicach ziaren byłego austenitu oraz granicach listew bainitu – stale niskostopowe (T23, T24) oraz na granicach ziaren byłego austenitu i listwach martenzytu – stale wysokochromowe (P91, P92, VM12-SHC).

Opis zachodzących zmian w rozkładzie i wielkości wydzielen zrealizowano stosując metody statystyczne, które umożliwiły wyznaczenie teoretycznego rozkładu analizowanych zmiennych. Pozwoliło to na opis postępu degradacji mikrostruktury poprzez prognozę rozkładu wielkości wydzielen dla wybrane-

go czasu ekspozycji w podwyższonej temperaturze (rys. 9.31÷9.35) [134, 135, 137, 157, 158].

Przeprowadzona analiza statystyczna wzrostu wielkości wydzielen w temperaturze zbliżonej do temperatury długotrwałej eksploatacji tj. 550°C dla stali T23 i T24 oraz 600°C dla stali P91, P92 i VM12-SHC w długim okresie czasu wskazuje na ciągły, jednakże powolny proces wzrostu analizowanych wydzielen. Wzrost temperatury wyżarzania badanych stali o 50°C przyczynia się do znacznego zwiększenia dynamiki procesu ich wzrostu.

Wyznaczone parametry funkcji gęstości prawdopodobieństwa, średnia logarytmów analizowanych zmiennych (μ) i odchylenie standardowe logarytmów zmiennych (σ), wskazują z dużym prawdopodobieństwem na możliwość porównania zmian procesu wydzieleniowego w badanych stalach w zależności od temperatury i czasu wyżarzania (Tab. 9.7÷9.11). Podobieństwo takie daje możliwość zastosowania, w ocenie stopnia degradacji eksploatowanych materiałów, metod prognozowania przez analogię. Wyniki przeprowadzonych analiz potwierdzają przydatność metod statystyki matematycznej i prognozowania wzrostu wydzielen w ocenie stopnia wyczerpania badanych stali.

Przedstawiona metodyka może stanowić weryfikację modeli z teorii termodynamiki, które umożliwiają ilościowy opis zmian w wielkości wydzielen w czasie przy jednoczesnym opisie ich parametrów geometrycznych [134].

W przedstawionej metodzie oceny stanu materiału i jego stopnia wyczerpania przyjęto, że wpływ wartości temperatury pracy badanych stali jest czynnikiem dominującym w procesie degradacji poszczególnych składników fazowych struktury, a występujące ciśnienie rzeczywiste podczas eksploatacji ten proces jedynie przyspiesza [68, 69, 73, 74, 76, 80, 141, 154]. **Opracowany w pracy sposób oceny oparty na klasyfikacji rozpadu bainitu/martensytu oraz o analizę ilościową pomiaru występujących wydzielen umożliwia oszacowanie stopnia wyczerpania materiałów pracujących w podwyższonej temperaturze (rys. 10.1, 10.3, 10.5, 10.7, 10.9).**

Przedstawiona ocena badanych stali ujmuje materiały sklasyfikowane do stopnia wyczerpania wyznaczonego na poziomie ~ 0,6, co stanowi umowny próg bezpiecznej eksploatacji.

Omówiony sposób oceny stanu materiału i jego trwałości eksploatacyjnej w przydatności do dalszej eksploatacji z prognozą czasu bezpiecznej pracy został wykorzystany i zweryfikowany w praktyce w badaniach wykonywanych dla największych producentów energii elektrycznej: Enea Wytwarzanie S.A. – El. Kozienice, PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S.A. – El. Bełchatów, Opole Turów, TAURON Wytwarzanie S.A. – El. Jaworzno, El. Siersza, Veolia Energia Łódź, EDF Polska – Zespół Elektrociepłowni Wrocławskich Kogeneracja S.A. Dotyczyły to głównie oceny stanu wyjściowego gotowych elementów kotłów budowanych w kraju na nadkrytyczne parametry pracy oraz elementów modernizowanych bloków, w których zastosowano stale nowej generacji [159–162].

Zakres problematyki oceny stanu materiałów pracujących w warunkach pełzania jest znacznie szerszy niż zdołano przedstawić w niniejszej pracy. W ramach zainteresowań i badań autora są zagadnienia związane z trwałością eksploatacyjną złączy spawanych przedstawionych w pracy stali (T23, T24, P91, P92, VM12-SHC) oraz materiałów o osnowie austenitycznej (TP347HFG, Super304H, HR3C, HR6W, Inconel 617), jak również ich jednoimiennych i różnoimiennych złączy spawanych [45, 163–167].

Ilościowa statystyczna analiza wydzieleni metodycznie może być bardzo przydatna w analizach zmian mikrostruktury i degradacji właściwości mechanicznych po eksploatacji wdrażanych stali o osnowie austenitycznej, na temat których w literaturze jest niewiele publikacji.

STRESZCZENIE

Przedmiotem badań były stale niskostopowe o strukturze bainitycznej w gatunkach: 7CrWVMoNb9-6 (T23) i (7CrMoVTiB10-10) T24 oraz stale wysokochromowe o strukturze martenzytycznej w gatunkach: X10CrMoVNb9-1 (P91), X10CrWMoVNb9-2 (P92) i X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12-SHC) przeznaczone do budowy kotłów nadkrytycznych i ultranadkrytycznych oraz w modernizacji pracujących kotłów o parametrach podkrytycznych.

Monografia składa się z dwóch zasadniczych części – przeglądu literaturowego zagadnienia przedstawionego w trzech rozdziałach oraz z części badań własnych zakończonych podsumowaniem.

W części literaturowej dokonano analizy aktualnego stanu wiedzy w zakresie rozwoju materiałów dla energetyki, ich podstawowych właściwości użytkowych oraz metod diagnostyki i oceny trwałości eksploatacyjnej.

Zakres badań własnych obejmował kompleksowy opis właściwości mechanicznych, w tym wytrzymałości na pełzanie oraz mikrostruktury badanych stali w stanie wyjściowym i po długotrwałym (30 000÷100 000 godz.) oddziaływaniu podwyższonej temperatury w zakresie 550÷650°C. Uzyskane wyniki badań stanowiły materiał odniesienia do interpretacji zachodzących zmian wpływających bezpośrednio na trwałość eksploatacyjną badanych stali.

Analiza ilościowa obrazów mikrostruktury badanych stali w stanie wyjściowym i po długotrwałym oddziaływaniu temperatury, była podstawą do opracowania bazy danych obejmującej statystyczną analizę procesów wydzieleniowych w badanych materiałach. Uzyskane wyniki badań umożliwiły przeprowadzenie analizy statystycznej struktury zbioru. Analiza ta wykazała, że struktura ta zmienia się w czasie. Opisano to zmianami parametrów funkcji gęstości prawdopodobieństwa. Parametry funkcji, czyli średnia logarytmów analizowanych zmiennych (μ) i odchylenie standardowe logarytmów zmiennych (σ) wskazują na możliwość porównywania średnic równoważnych wydzieleni oraz ich parametrów w zależności od temperatury wyżarzania. Porównanie parametrów funkcji dla różnego stanu materiału, daje możliwość zastosowania metod prognozowania przez analogię w ocenie stopnia degradacji eksploatowanych materiałów.

W przedstawionej w pracy metodzie oceny stanu materiału i jego trwałości eksploatacyjnej przyjęto, że wpływ wartości temperatury pracy badanych stali jest czynnikiem dominującym w procesie degradacji struktury, a występujące ciśnienie rzeczywiste podczas eksploatacji ten proces jedynie przyspiesza.

Przedstawiony w opracowaniu sposób oceny, oparty na klasyfikacji głównych składowych mikrostruktury oraz o analizę pomiaru średniej średnicy wydzielonych cząstek, pozwala na oszacowanie stopnia wyczerpania materiałów pracujących w podwyższonej temperaturze. Jest to podstawą w ocenie stanu materiału po długotrwałej pracy i podejmowaniu decyzji o przedłużaniu czasu bezpiecznej eksploatacji elementów konstrukcyjnych bloków energetycznych.

ABSTRACT

The subject of the research covered low-alloy steels of bainitic structure in the following grades: 7CrWVMoNb9-6 (T23) and (7CrMoVTiB10-10) T24 as well as high-chromium steels of martensitic structure in grades: X10CrMoVNb9-1 (P91), X10CrWMoVNb9-2 (P92) and X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12-SHC) to be used in construction of supercritical and ultra-supercritical boilers as well as in modernization of operating boilers of subcritical parameters.

The monograph is composed of two major sections – literature review of the issue presented in three chapters and section on author's own research with summary.

The literature section contains analysis of the current knowledge in scope of development of materials for power engineering, their fundamental functional properties and methods of diagnostics and assessment of the service life.

The scope of author's research covered comprehensive description of mechanical properties, in that creep resistance and microstructure of the examined steels in the initial state and following long term (30 000÷100 000 hours) impact of elevated temperature in the range from 550÷650°C. The obtained results of research constituted a reference material for interpretation of changes directly impacting the service life of the examined steels.

Quantitative analysis of the images of microstructure of the examined steels in the initial state and following long term temperature impact constituted foundation for development of database encompassing statistical analysis of precipitation processes in the examined materials. The obtained results of research facilitated execution of statistical analysis of set structure

The said analysis showed that the structure changes over time. This was described by changes of the parameters of probability density function. Parameters of function, i.e. mean of logarithms of the analyzed variables (μ) and standard deviation of logarithms of variables (σ) indicate the possibility of comparing the equivalent diameters of precipitates and their parameters depending on the temperature of annealing. Comparison of parameters of function for various conditions of material provides a possibility of use forecasting by analogy in assessment of the degree of wear of the exploited materials

In the method of assessment of the condition and its service life presented in the study, it was adopted that the impact of the temperature of the examined steels' operations is a dominant factor in structure degradation and the actual pressure during exploitation only accelerates the said process.

The manner of assessment presented in the study, based on classification of the main components of microstructure and analysis of measurement of average diameter of the dispersed particles facilitates estimation of the degree of wear of materials operating at elevated temperature. This is a basis for assessment of the condition of material following long term operations and in decisionmaking concerning extension of the time of safe exploitation of structural components of power units.

