

STRUKTURA STALI S304H PO 20 000 GODZIN STARZENIA



**DR INŻ.
ROBERT WERSTA**

Kierownik Działu Oceny
Zgodności
Urząd Dozoru Technicznego
Oddział we Wrocławiu



**PROF. DR HAB. INŻ.
ADAM ZIELIŃSKI**

Dyrektor
Górnosląskiego Instytutu
Technologicznego
Sieć Badawcza Łukasiewicz
Gliwice

NA CAŁYM ŚWIECIE OBSERWUJE SIĘ DUŻE ZAPOTRZEBOWANIE NA TWORZYWA METALICZNE O WŁAŚCIWOŚCIACH TAKICH JAK ODPORNOŚĆ NA KOROZJĘ, DOBRA ODKSZTAŁCALNOŚĆ PLASTYCZNA CZY SPAWALNOŚĆ. NIERDZEWNE STALE AUSTENITYCZNE POSIADAJĄ WYMIENIONE CECHY, CO SPRAWIA ŻE CZĘSTO WYKORZYSTYWANE SĄ M.IN. W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM I PETROCHEMICZNYM ORAZ ENERGETYCE.

Stal S304H stosowana jest w budowie elementów ciśnieniowych kotłów o nadkrytycznych parametrach pracy. W pracy zaprezentowano wyniki badań mikrostruktury po starzeniu przez 20 000 godzin w temperaturze 650 i 700°C. Badania mikrostruktury wykonano, wykorzystując skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową. Identyfikację występujących wydzielań przeprowadzono przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Opisano wpływ czasu starzenia na zmiany mikrostruktury i proces wydzieleniowy badanej stali. Zaprezentowane wyniki badań stanowią element charakterystyk materiałowych stali nowej generacji, które wykorzystane są w pracach projektowych urządzeń ciśnieniowych kotłów parowych oraz w pracach diagnostycznych podczas eksploatacji.

WPROWADZENIE

Podstawowym parametrem określającym nowoczesność bloku energetycznego jest jego sprawność oraz spełnianie wymagań ekologicznych w zakresie minimalnej emisji gazów cieplarnianych oraz szkodliwych zanieczyszczeń.

Zastosowanie nadkrytycznych parametrów pary pozwala na podniesienie sprawności bloków energetycznych do wartości powyżej 45%.

Równocześnie lepsze warunki spalania paliw stałych zmniejszają emisję zanieczyszczeń do powietrza. Stąd do budowy części ciśnieniowej kotłów o nadkrytycznych parametrach pary wymaga się zastosowania nowych materiałów o coraz wyższych właściwościach mechanicznych [1-8].

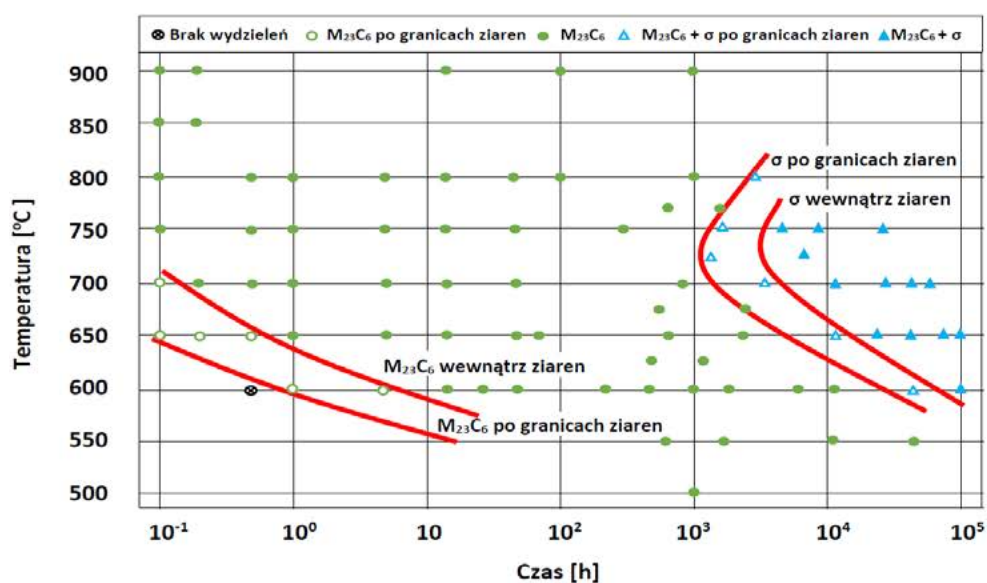
Wśród elementów krytycznych części ciśnieniowej kotła należy wyróżnić między innymi rury cienkościennie przegrzewaczy pary, których materiały w instalacjach o parametrach nadkrytycznych mogą pracować w temperaturze do ok. 650°C i ciśnieniu 25–30 MPa. Na elementy przegrzewacza pary o tak wysokich parametrach coraz szersze zastosowanie znajdują stale odporne na korozję wysokotemperaturową o strukturze austenitycznej, do których zalicza się stal Super 304H, która została opracowana w latach 90. ubiegłego stulecia.

W tabeli nr 1 przedstawiono bloki na parametry nadkrytyczne polskiej energetyki, gdzie znalazła zastosowanie stal Super 304H.

Tabela 1. Eksploatowane i budowane bloki na parametry nadkrytyczne z przegrzewaczami wykonanymi ze stali Super 304H (główne parametry)

Moc [MW]	Max. ciśnienie PS [bar] – SH/RH	Max. temperatura pracy TS [°C] – SH/RH
860	284/72	569/607
1075	266/63	603/621
2 x 950	280/77	603/611
910	285/59	603/611
460	266/63	603/621

Stal S304H (X10CrNiCuNb18-9-3) charakteryzuje się wysoką żaroodpornością oraz wytrzymałością na pełzanie, która wynosi 68MPa w temperaturze 700°C dla 100 000 godzin. Jest to wynik silnego umocnienia roztworowego i wydzieleniowego [9,10]. Dla materiałów, z których wykonuje się elementy kotła, opracowywane są charakterystyki, mające na celu pozyskanie wiedzy na temat ich zachowania się w warunkach eksploatacyjnych [11–13]. Ze względu na specyficzny charakter pracy materiałów stosowanych w energetyce, budowanie charakterystyk ich właściwości użytkowych jest długotrwałe i sięga kilkunastu lat [9, 14]. Rysunek 1 podaje zakres temperatur wydzielenia się faz wtórnych badanej stali, natomiast nie uwzględnia on wartości ilościowych i zależnych od nich właściwości. W poniższym opracowaniu przedstawiono analizę wyników badań materiału gotowego elementu w postaci wężownicy przegrzewacza pary, wykonanej ze stali Super 304H.



Rys. 1. Wykres CTW zakresów wydzielenia faz wtórnych w stali Super 304H [19]

MATERIAŁ DO BADAŃ

Materiał do badań stanowił wycinek rury wężownicy przegrzewacza pary o wymiarach $\varnothing 42,4 \times 8,8$ mm wykonanej ze stali Super304H. Skład chemiczny badanej stali w odniesieniu do wymagań normy przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład chemiczny materiału badanej rury ze stali Super304H

	Skład chemiczny [% masy]											
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Nb	B	N	Al
Analiza kontrolna	0,09	0,20	0,80	0,003	0,001	2,99	18,40	8,80	0,48	0,004	0,11	0,006
VDTÜV 550:12.2012	0,07 0,13	maks. 0,30	maks. 1,00	maks. 0,040	maks. 0,010	2,50 3,50	17,0 19,0	7,5 10,5	0,30 0,60	0,001 0,010	0,05 0,12	0,003 0,030

ZAKRES I METODY BADAŃ

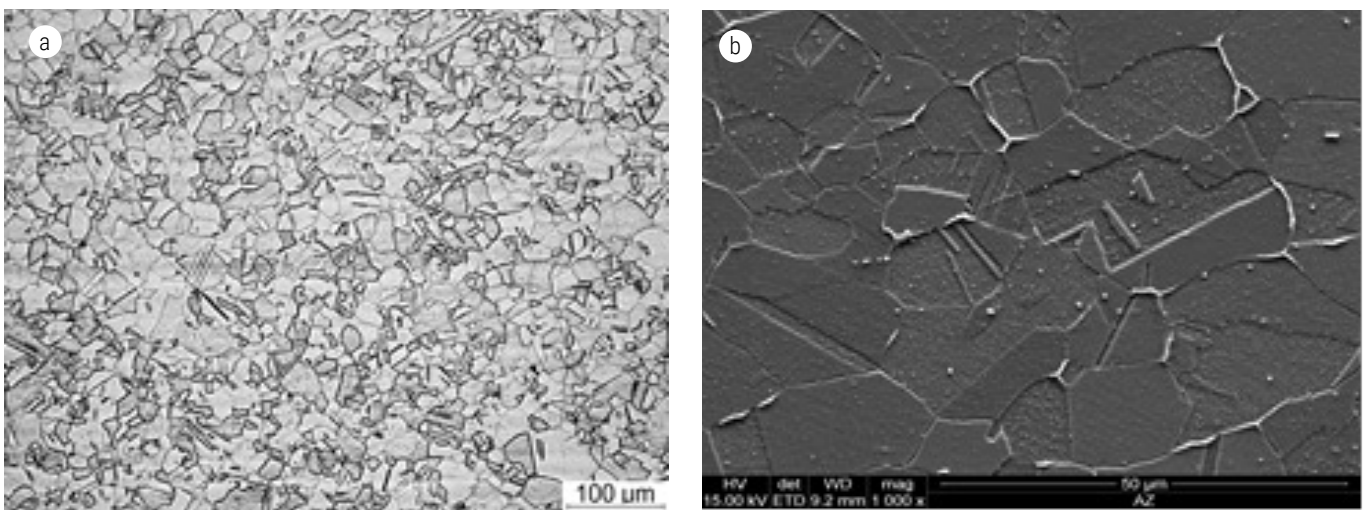
W ramach prowadzonych badań opisano wpływ temperatury i czasu długotrwałego starzenia na zmiany w mikrostrukturze badanego materiału po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 650 i 700°C. Pierwszy etap badań po 10 000 godzin starzenia przedstawiono w [18].

Obserwację mikrostruktury przeprowadzono za pomocą mikroskopu świetlnego, skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) na konwencjonalnie przygotowanych zglądach metalograficznych trawionych elektrolitycznie oraz transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM), wykorzystując cienkie folie. Analizę procesów wydzieleniowych przeprowadzono za pomocą cienkich folii przy wykorzystaniu selektywnej dyfrakcji elektronów. Analizę ilościową wydzieleni przeprowadzono przy zastosowaniu systemu analizy obrazu NIKON EPIPHOT200 & LUCIA G v.5.03. Korzystając z markera skali umieszczonego na zdjęciach skalibrowano system analizy obrazu. Współczynnik kalibracji: 1 piksel= 0,040 µm.

Badania wykonano na materiale po długotrwałym starzeniu przez 20 000 godzin w temperaturze 650 i 700°C.

WYNIKI BADAŃ

Mikrostrukturę stali Super 304H w stanie dostawy (po przesyłaniu) przedstawiono na rys. 2. Badany materiał charakteryzuje się austenityczną osnową z widocznymi bliźniakami wyżarzania i pojedynczymi pierwotnymi wydzieleniami o zróżnicowanej wielkości, rozmieszczonymi wewnątrz ziaren. Wielkość ziarna w badanej stali według wzorców ASTM wynosiła 7-9.



Rys. 2. Mikrostruktura stali Super 304H w stanie dostawy: a) mikroskop świetlny LM, b) skaningowy mikroskop elektronowy SEM

Starzenie stali Super 304H w temperaturze 650 i 700°C przez 20 000 godzin istotnie wpływa na rozwój procesów wydzieleniowych, co potwierdziła obserwacja mikrostruktury (rys. 3-5).

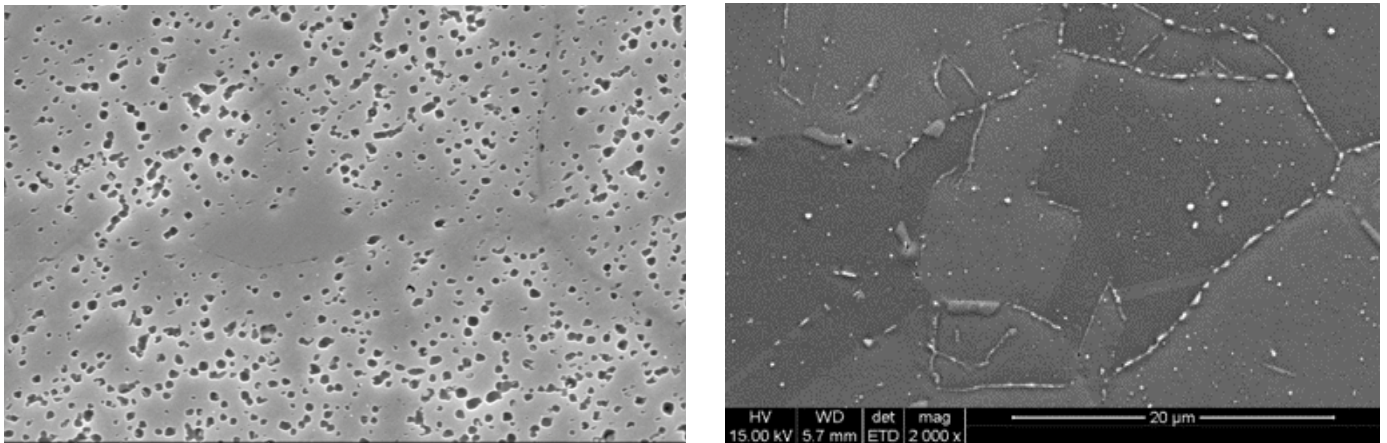
Wraz z dłuższym czasem starzenia obserwowano na obrazach mikrostruktury wzrost ilości i wielkości węglików $Cr_{23}C_6$ po granicach ziaren austenitu i bliźniakach wyżarzania. Wydzielenia typu $M_{23}C_6$ tworzą układy w postaci siatki po granicach ziaren. Badania mikrostruktury po starzeniu przez 20 000 godzin wykazały również występowanie międzymetalicznej fazy σ (rys. 3, 6, 9.), której wielkość i udział procentowy jest znacznie większy w przypadku starzenia w temperaturze 700°C, co przedstawiają rysunki nr 4 i 7, a ich podsumowanie zestawiono w tabeli nr 3.

Niekorzystna faza s bogata w chrom wydziela się w stalach austenitycznych podczas eksploatacji powyżej 600°C (rys. 1.). Miejscami szczególnie uprzywilejowanymi do jej wydzielenia są styki trzech ziaren oraz wydzielenia ferrytu δ . Podczas wydzielenia fazy s na granicach ziaren towarzyszy rozpuszczanie w osnowie wydzieleni $Cr_{23}C_6$.

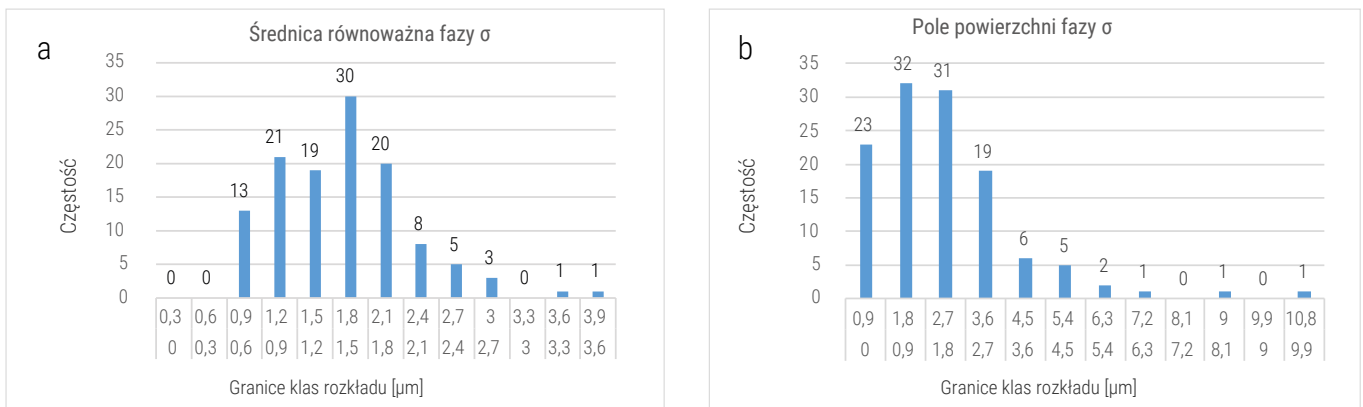
Wydzielanie fazy σ prowadzi do obniżenia właściwości plastycznych, a także odporności na utlenianie w parze wodnej i zgorzelinowanie w atmosferze spalin [3, 16].

Tabela 3. Analiza ilościowa fazy σ w stali Super 304H

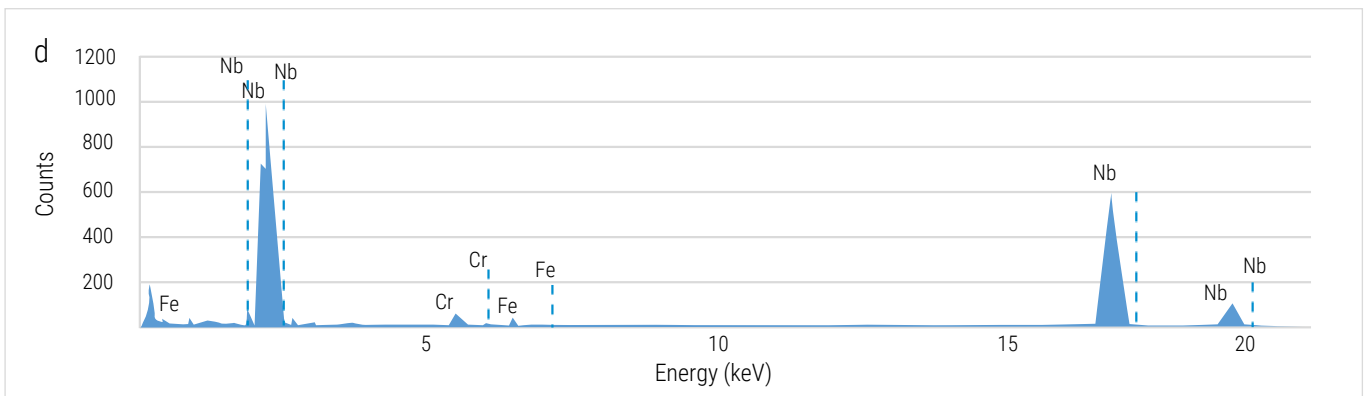
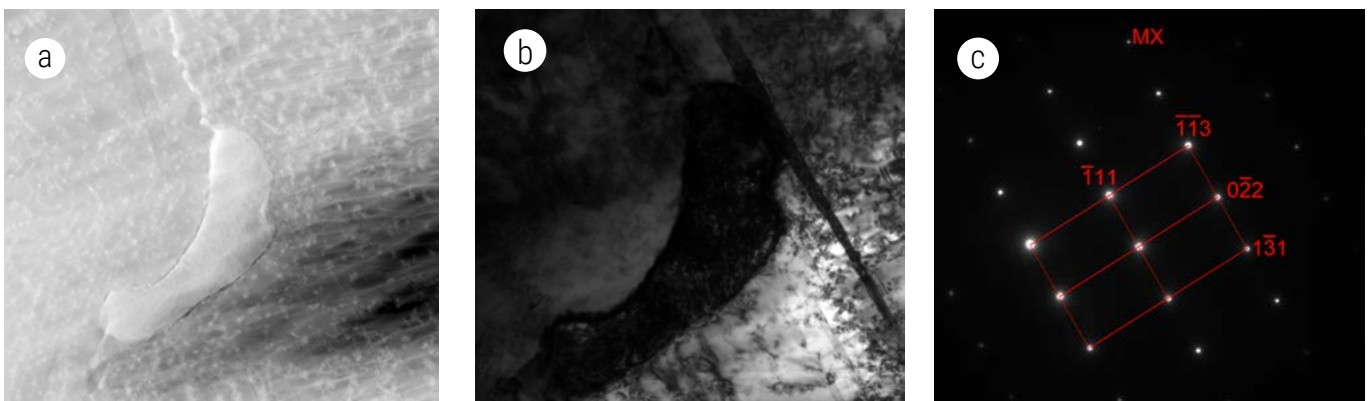
Stan materiału	Min. średnica µm	Max. Średnica µm	Średnia średnica µm	Odchylenie standardowe	Udział powierzchniowy %
Starzenie 20 000h/650°C	0,65	3,70	1,60	0,55	1,25
Starzenie 20 000h/700°C	0,65	6,20	1,74	0,99	2,86



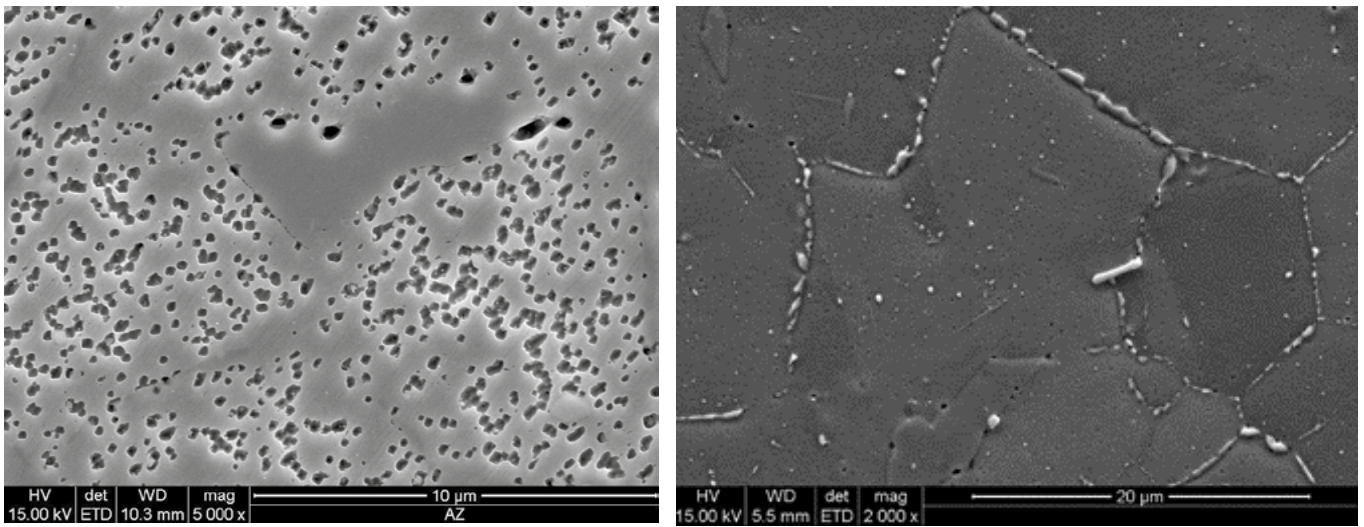
Rys. 3. Mikrostruktura stali Super 304H po starzeniu w temperaturze 650°C/20 000 godzin z wydzieleniami fazy ϵ -Cu w osnowie oraz węglików $M_{23}C_6$ i fazy σ po granicach ziaren, obserwacja SEM



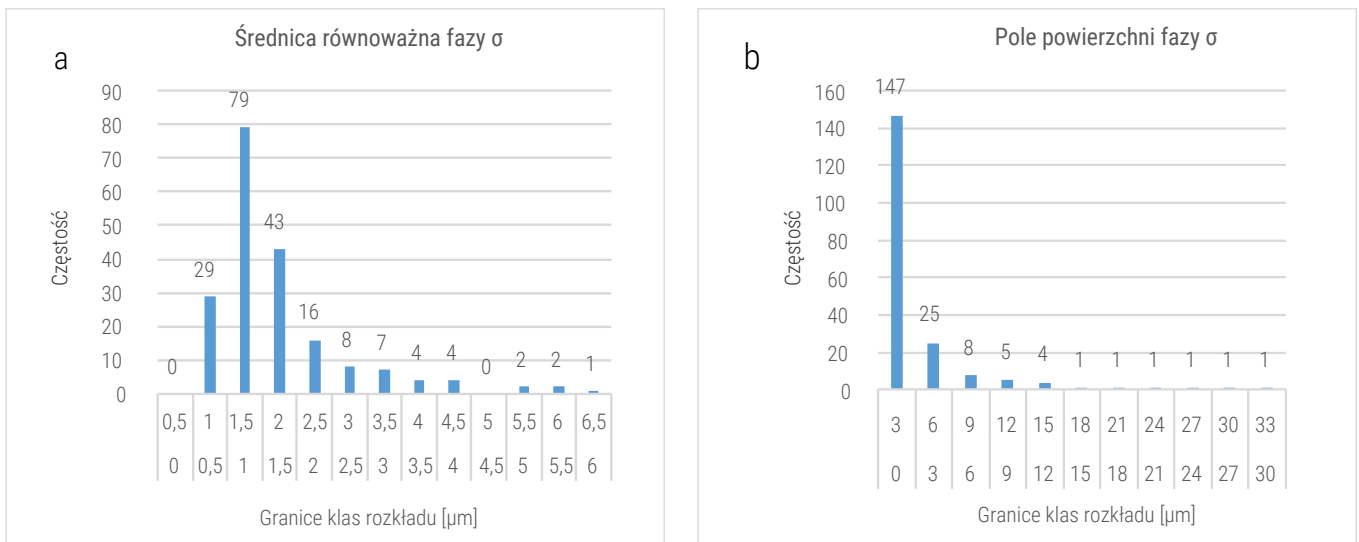
Rys. 4. a) Wyniki analizy ilościowej średnicy równoważnej wydzieleni fazy σ po 20 000 godzin starzenia w temperaturze 650°C (min – 0,65 max – 3,7), b) Wyniki analizy ilościowej wydzieleni pola fazy σ po 20 000 godzin starzenia w temperaturze 650°C (min. – 0,33 max. – 10,74)



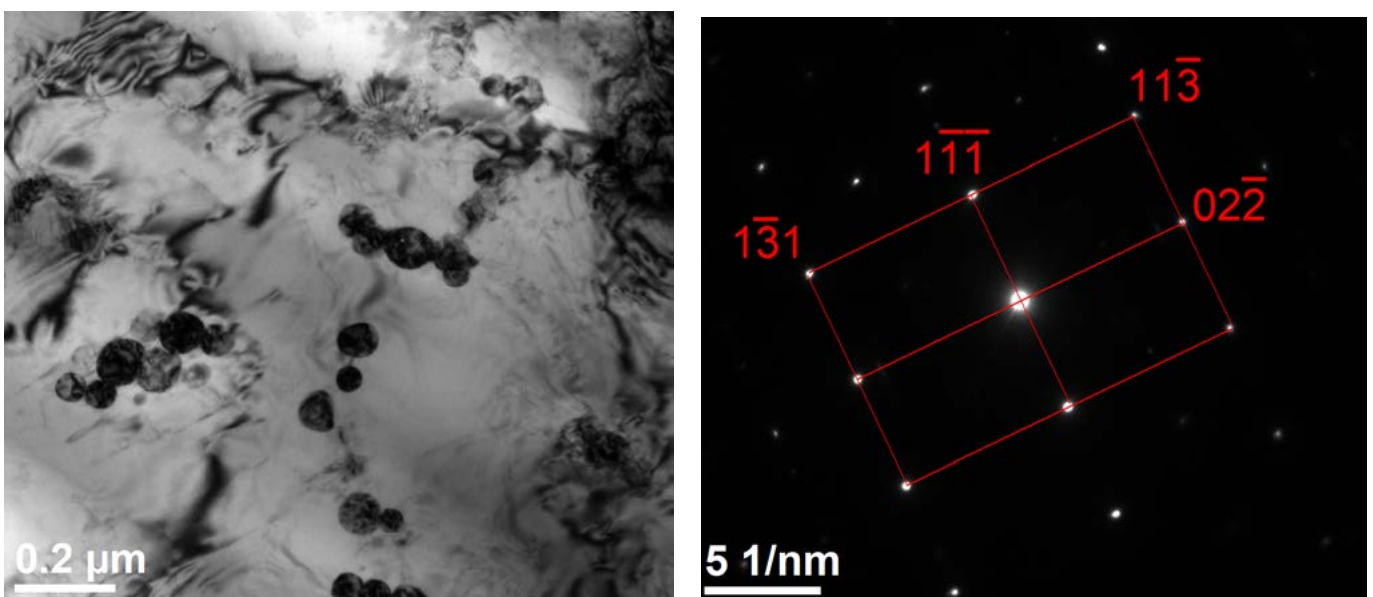
Rys. 5. Wydzielenia w stali S304H po starzeniu w temperaturze 650°C przez 20 000 godzin a), b) wydzielenie MX, c) dyfraktogram MX, d) analiza EDS. Obserwacja TEM



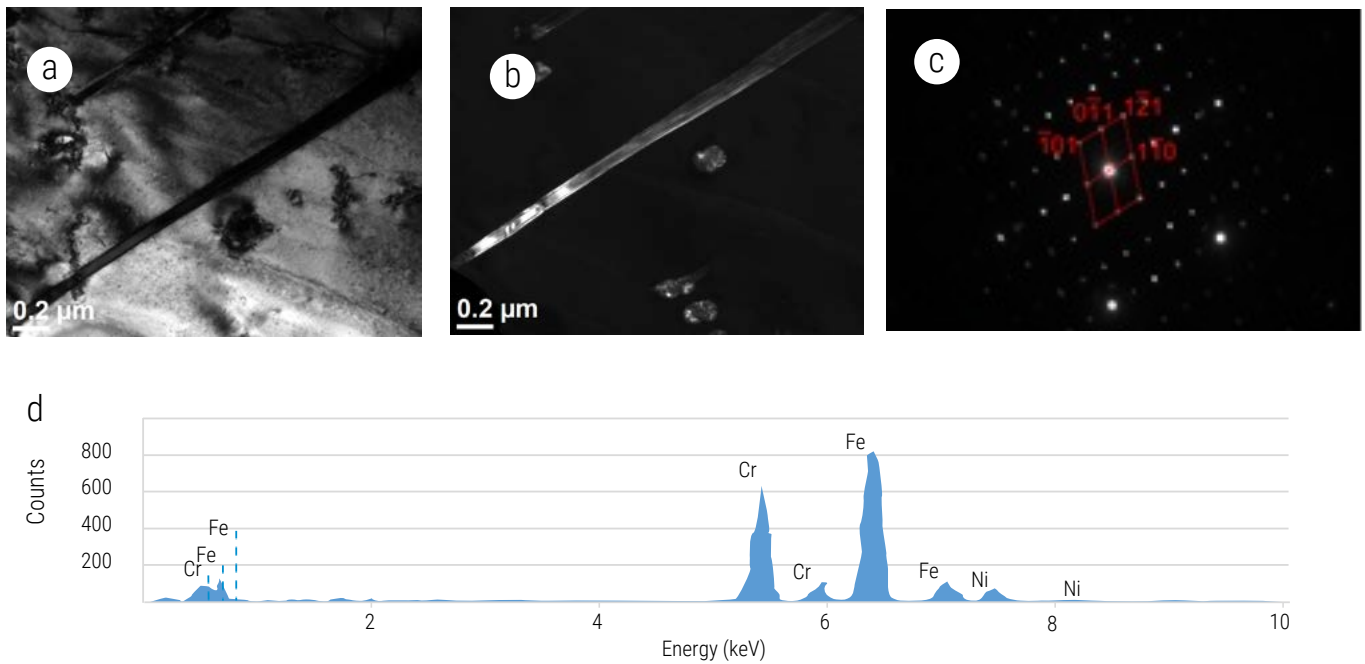
Rys. 6. Mikrostruktura stali Super 304H po starzeniu w temperaturze 700°C/20 000 godzin z wydzieleniami fazy ϵ -Cu w osnowie oraz węglików M23C6 i fazy σ po granicach ziaren, obserwacja SEM



Rys. 7. a) Wyniki analizy ilościowej średnicy równoważnej wydzieleni fazy σ po 20 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C (min. – 0,65, max. – 6,2), b) Wyniki analizy ilościowej wydzieleni pola fazy σ po 20 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C (min. – 0,33, max. – 30,2)



Rys. 8. Faza bogata w miedź obserwowana za pomocą TEM w stali S304H po starzeniu 700°C/20 000 godzin



Rys. 9. Wydzielenia w stali S304H po starzeniu w temperaturze 700°C przez 20 000 godzin: a) fazy σ , b) fazy σ , c) dyfraktogram fazy σ , d) analiza EDS. Obserwacja TEM

Obserwacja mikrostruktury w transmisyjnym mikroskopie elektronowym ujawniła występowanie w badanej stali bardzo drobnych wydzieleni typu MX (rys. 5.) oraz fazy bogatej w miedź (rys. 8.).

Fazy te najintensywniej wpływają na umocnienie wydzieleniowe i wzrost wytrzymałości na pełzanie.

W stali S304H po starzeniu przez 20 000 godzin w temperaturze 650°C, średnia średnica cząstek bogatych w miedź wynosiła 39,5 nm. Pomimo niewielkiego udziału objętościowego fazy bogatej w miedź wynoszącej około 3% jest ona bardzo skuteczną przeszkodą dla swobodnego przemieszczania się dyslokacji [9].

PODSUMOWANIE

Stal S304H z tytułu wysokiej wytrzymałości na pełzanie w podwyższonej temperaturze oraz dobrej odporności na korozję wysokotemperaturową i utlenianie w parze wodnej, rekomendowana jest do długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania do temperatury 650-660°C.

Trwałość eksploatacyjną materiałów żarowytrzymałych, określająca ich przydatność do zastosowania w określonej temperaturze, ujmując między innymi wyniki badań stabilności mikrostruktury w warunkach laboratoryjnego starzenia w temperaturze zbliżonej do temperatury potencjalnego zastosowania. Przeprowadzone starzenie w temperaturze 650–700°C w czasie do 20 000 godzin ujawniło istotne zmiany mikrostruktury, obserwowane w skaningowym mikroskopie elektronowym, polegające głównie na tendencji do tworzenia niekorzystnej morfologii, głównie węglików Cr₂₃C₆, tworzących przerywane i ciągłe układy węglików po granicach ziaren i bliźniakach wyżarzania oraz wydzieleni fazy σ po granicach ziaren austenitu. Badania w transmisyjnym mikroskopie elektronowym pozwoliły ujawnić występowanie bardzo drobnych, licznych wydzieleni typu MX oraz fazy bogatej w miedź. Wydzielenia tego rodzaju mają decydujący wpływ na właściwości użytkowe badanej stali podczas eksploatacji w wysokiej temperaturze.

Zaprezentowane wyniki badań stanowią element charakterystyk materiałowych stali i stopów, umożliwiającymi między innymi opracowanie procedur diagnostycznych w obliczeniowym i poza obliczeniowym czasem pracy elementów kotłów parowych, pracujących w warunkach pełzania.

Literatura:

- Backert L., Bruzda G., Chruściel K., Deodshumukh V., Dudziak T., Ratuszek W., Sobczak J., Sobczak N., Witkowska M., Zieliński A., *Phase Investigations Under Steam Oxidation Process at 800 °C for 1000 h of Advanced Steels and Ni-Based Alloys*, Oxidation of Metals, 2017, 87, 1–2, 139–158.
- Bai J.W. and others, *Coherent precipitation of copper in Super304H austenite steel*, Mater. Sci. Eng. A, 2013, 584, 57–62.
- Barnard P., *Austenitic steel grades for boilers in ultra-supercritical power plants*, Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants (ed. Di Gianfrancesco A.), Woodhead Publishing, 2017, 99–149.
- Dobrzański J., Dziuba-Kaluza M., Sroka M., Urbańczyk P., Zieliński A., Dobrzański J., Sroka M., Urbańczyk P., *Residual life of boiler pressure parts made of the 13CrMo4-5 steel after long-term operation in a creep conditions*, Archives of Metallurgy and Materials, 2018, 63, (2), 889–897.
- Zieliński A., Dobrzański J., Purzyńska H., Golański G., Purzyńska H., Zieliński A., *Properties, structure and creep resistance of austenitic steel Super 304H*, Materials Testing, 2015, Vol. 57, 859–865.
- Dobrzański J., Golański G., Sroka M., Zieliński A., Golański G., Sroka M., Dobrzański J., *Estimation of long-term creep*.
- Dudziak T., Deodshumukh V., Backert L., Sobczak N., Ratuszek W., Chruściel K., Zieliński A., Sobczak J., Bruzda G., *Phase Investigations Under Steam Oxidation Process at 800 °C for 1000 h of Advanced Steels and Ni-Based Alloys*, Oxidation of Metals, 2017, 87, 1–2, 139–158.
- Gao Y., Wang R., Zheng Z., Zhou Q., Wang R., Zheng Z., Gao Y., *Interpretation for the fast sigma phase precipitation in the high intensity shot peened nanocrystalline Super304H stainless steel*, Applied Surface Science, 2018, 462, 804–814.
- Golański G. i inni, *Microstructure and mechanical properties of HR3C austenitic steel after service*, Archives of Materials Science and Engineering, 2016, 81, 62–67.
- Golański G., Sroka M., Zielińska-Lipiec A., Zieliński A., Sroka M., *Effect of long-term service on microstructure and mechanical properties of martensitic 9% Cr Steel*, Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, Vol. 26, 3, 1101–1107.
- Golański G., *Żarowytrzymałe stale austenityczne*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2017.
- Golański G., *Żarowytrzymałe stale austenityczne*, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej, 2017.
- Hernas A., Kania Z., Rozmus R., Sroka M., Śliwa A., Tański T., Zieliński A., Hernas A., Kania Z., Rozmus R., Tański T., Śliwa A., *The effect of long-term impact of elevated temperature on changes in the microstructure of inconel 740H alloy*, Metalurgija, 2017, Vol. 56, 3–4, 333–336.
- Horvath J., Janovec J., Junek M., *The changes in mechanical properties of austenitic*.
- Zhang S., Jiang Z., Zhang S., *Precipitation behavior and phase transformation mechanism of super austenitic stainless steel S32654 during isothermal aging*, Mater. Charact., 2018, 137, 244–255.
- San X.Y., Zhang B., *Investigating the effect of Cu-rich phase on the corrosion behavior of Super 304H austenitic stainless steel by TEM*, Corros. Sci., 2017, 130, 1609–1616.
- Zieliński A., *Trwałość eksploatacyjna żarowytrzymałych stali o osnowie ferrytycznej w warunkach długotrwałego oddziaływania temperatury*, Instytut Metalurgii Żelaza im. St. Staszica, Gliwice 2016.
- Zieliński A., Wersta R., *Struktura stali Super 304H po 10 000 godzin starzenia*, Energetyka 11/2018.
- Zieliński A., *Austenitic steels for boiler elements in USC power plants*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2013, 68–75.
- Zieliński A., *Structure and properties of Super 304H steel for pressure elements of boilers with ultra-supercritical parameters*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2012, 5(2), 403–409.