

STOP HR6W DLA BLOKÓW ENERGETYCZNYCH NA PARAMETRY NADKRYTYCZNE I ULTRANADKRYTYCZNE



**DR INŻ. PAWEŁ
URBAŃCZYK**

Kierownik Działu
Urządzeń Ciśnieniowych
Urząd Dozoru Technicznego
Oddział w Katowicach



**PROF. DR HAB. INŻ.
ADAM ZIELIŃSKI**

Dyrektor Górnośląskiego
Instytutu Technologicznego
Sieć Badawcza Łukasiewicz
Gliwice



**PROF. DR HAB. INŻ.
GRZEGORZ GOLAŃSKI**

Katedra Inżynierii Materiałowej
Wydział Inżynierii Produkcji
i Technologii Materiałów
Politechnika Częstochowska

SILNA TENDENCJA DO PODWYŻSZANIA TEMPERATURY I CIŚNIENIA PARY W BLOKACH ENERGETYCZNYCH OPALANYCH WĘGLEM NA CELU WZROST ICH SPRAWNOŚCI. WYMAGA TO ZASTOSOWANIA NA ELEMENTY KRYTYCZNE, PRACUJĄCE W NAJTRUDNIEJSZYCH WARUNKACH TEMPERATUROWO NAPRĘŻENIOWYCH, NOWOCZESNYCH ŻAROWYTRZYMAŁYCH MATERIAŁÓW. MATERIAŁY TE POWINNY CHARAKTERYZOWAĆ SIĘ WYSOKĄ ODPORNOŚCIĄ NA PEŁZANIE PRZY DUŻEJ STABILNOŚCI STRUKTURY ORAZ WYSOKĄ ODPORNOŚCIĄ NA UTLENIANIE W PARZE WODNEJ I ODPORNOŚCIĄ KOROZYJNĄ W ATMOSFERZE SPALIN.

Jednym z nowoczesnych materiałów wdrażanych do energetyki, jako materiał na elementy kotłów o nadkrytycznych parametrach pracy, jest stop na bazie niklu 23Cr-45Ni-6W-Nb-Ti-B (HR6W).

Stop ten został opracowany w Japonii, jako materiał przeznaczony na elementy pracujące w zakresie temperatury 700–800°C. Stop HR6W obecnie jest rekomendowany głównie na grubościennie elementy konstrukcyjne, np. rurociągi pary pierwotnej czy też komory.

Właściwości mechaniczne stopu HR6W, tj. odporność na pełzanie oraz stabilność mikrostruktury w temperaturze powyżej 650°C, są porównywalne z nadstopem niklu Alloy 617 [1, 2].

Skład chemiczny stopu HR6W został tak dobrany, aby jego umocnienie realizowane było poprzez atomy wolframu (umocnienie roztworowe) oraz wydzielenia fazy Lavesa (umocnienie wydzieleniowe).

Zapewnia to względnie wysoką odporność na pełzanie. Ekstrapolowana wytrzymałość na pełzanie w temperaturze 700°C dla czasu 100 000 godzin wynosi około 88 MPa, natomiast dla temperatury 750°C – 64 MPa.

Ze względu na wysoką zawartość chromu na poziomie około 23% stop ten charakteryzuje się wyższą od stali ferrytycznych odpornością na utlenianie w atmosferze pary wodnej oraz odpornością na hot corrosion [2, 3].

Ze względu na swoje właściwości użytkowe stop HR6W jest pośrednim materiałem konstrukcyjnym pomiędzy stalami austenitycznymi a nadstopami niklu. Przydatność stali i stopów żarowytrzymałych do zastosowania w elementach instalacji bloku energetycznego określana jest przez pracochłonne badania minimalnej stabilności mikrostruktury i właściwości mechanicznych w czasie starzenia w temperaturze zbliżonej do temperatury przewidywanej eksploatacji.

Wyniki badań stanowią podstawę budowania charakterystyk materiałowych, które są stosowane w praktyce przemysłowej do oceny stanu materiału elementów kotłów energetycznych.

Do prawidłowej oceny stanu materiału wykorzystuje się znajomość długotrwałego wpływu temperatury na zmiany w mikrostrukturze i właściwościach mechanicznych. W żarowytrzymałych stalach o osnowie ferrytycznej i stopach o osnowie austenitycznej na trwałość eksploatacyjną decydujący wpływ mają procesy wydzieleniowe faz wtórnych oraz zmiany w ich morfologii [4–8]. Celem przeprowadzonych badań była analiza procesów wydzieleniowych oraz zmian właściwości mechanicznych w stopie HR6W poddanym izotermicznemu starzeniu w temperaturze 700°C do 10 000 godzin.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Izotermicznemu starzeniu w temperaturze 700°C w czasie do 10 000 godzin poddano żarowytrzymały stop na bazie niklu 23Cr-45Ni-6W-Nb-Ti-B (HR6W). Skład chemiczny badanego materiału przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny stopu HR6W [% masy]

C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Ti	Nb	Ni
0,10	1,00	1,50	0,01	0,01	21,50	7,00	0,20	0,35	45,00

Zakres przeprowadzonych badań obejmował:

- analizę mikrostruktury przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-6610LV, badania strukturalne przeprowadzono na zgładach metalograficznych trawionych chlorkiem żelaza,
- identyfikację wydzieleni za pomocą selektywnej dyfrakcji elektronowej przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego Titan 80-300,
- badania właściwości wytrzymałościowych, które obejmowały: statyczną próbę rozciągania w temperaturze pokojowej za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roel Z100 oraz pomiar twardości przy zastosowaniu twardościomierza Vickersa Future Tech FV-700 przy obciążeniu wgłębnika 10 kG (98,1 N).

MIKROSTRUKTURA BADANEGO STOPU W STANIE WYJŚCIOWYM

Stop na bazie niklu HR6W w stanie wyjściowym dostarczany jest w stanie przesyconym. Przesycanie badanego stopu przeprowadza się w temperaturze 1190–1250°C z następnym chłodzeniem w wodzie [3]. Przesycanie badanego stopu ma zapewnić uzyskanie jednorodnej struktury austenitu niklowego bez wydzieleni.

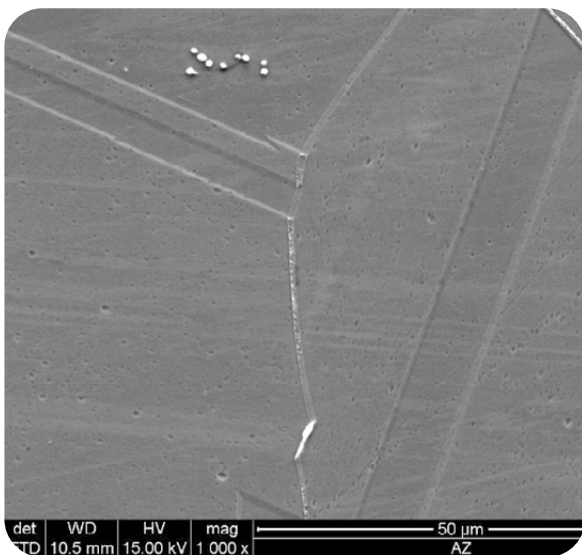
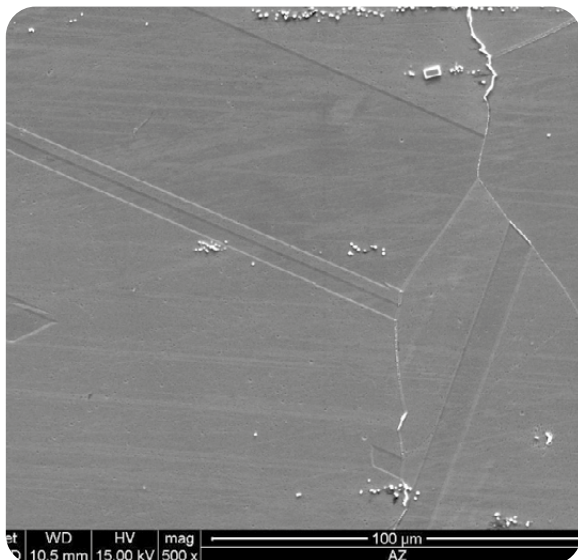
W strukturze stopu HR6W widoczne są liczne bliźniaki wyżarzania (rys. 1). Obecność bliźniaków w stopach o sieci typu A1 jest związane z ich niską energią błędu ułożenia.

Badany stop ma w swoim składzie chemicznym silnie węglotwórcze pierwiastki, tj. tytan i niob, stąd też w jego mikrostrukturze w stanie wyjściowym obserwuje się liczne wydzielenia pierwotne o mikrometrycznej wielkości.

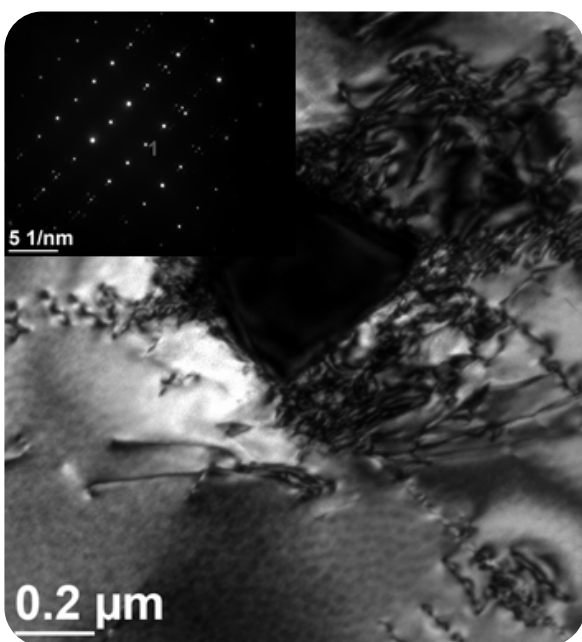
Wydzielenia pierwotne w strukturze badanego stopu występowały głównie wewnątrz ziaren austenitu, część z tych cząstek obserwowano w pobliżu i na granicach ziaren (rys. 1). W badanym stopie ujawniono wydzielenia bogate w niob typu NbC oraz bogate w tytan – TiN (rys. 2). Część cząstek TiN wydzieliła się, zarodkując heterogenicznie na tlenkach Al_2O_3 .

Wydzielenia pierwotne w żarowytrzymałych stopach austenitycznych są wydzieleniami niekorzystnymi, gdyż na ich granicach międzyfazowych wydzielenie/osnowa może zachodzić w czasie pełzania do zarodkowania pęknięcia [9].

W stanie wyjściowym badany materiał miał strukturę o ziarnie mieszanym o wielkości ziarna 2–4 według skali wzorców ASTM.



Rys. 1. Mikrostruktura stopu HR6W w stanie dostawy



Rys. 2. Wydzielenie pierwotne TiN w stopie HR6W w stanie dostawy

Według [5, 10] w stopie HR6W w stanie wyjściowym (tj. po przesycaniu), oprócz wydzielań pierwotnych typu MX (NbC, TiN), mogą również występować na granicach ziaren pojedyncze węgliki pierwotne $M_{23}C_6$.

MIKROSTRUKTURA BADANEGO STOPU PO STARZENIU

Starzenie badanego stopu przyczyniło się głównie do intensywnych procesów wydzieleniowych na granicach ziaren, granicach bliźniaków oraz wewnątrz ziaren (rys. 3). W mikrostrukturze badanego stopu obserwowano liczne wydzielenia o zróżnicowanej morfologii.

Na granicach ziaren i granicach bliźniaków ujawniono węgliki $M_{23}C_6$ oraz wydzielenia fazy Lavesa (rys. 3–4). Granice ziaren w stopach o osnowie austenitycznej są pierwszym uprzywilejowanym miejscem wydzielania się faz wtórnych, gdyż są to obszary o podwyższonej energii i drodze łatwej dyfuzji.

W następnej kolejności procesy wydzielania występują na granicach bliźniaków – graniach niekoherentnych i koherentnych. Wynika to z energii granicy, które wynoszą odpowiednio: 0,7 i 0,2–0,3 energii granicy dużego kąta. Ostatnim miejscem zarodkowania wzrostu wydzielań jest wewnątrz ziaren, błędy ułożenia, dyslokacje oraz pasma poślizgu [6, 11].

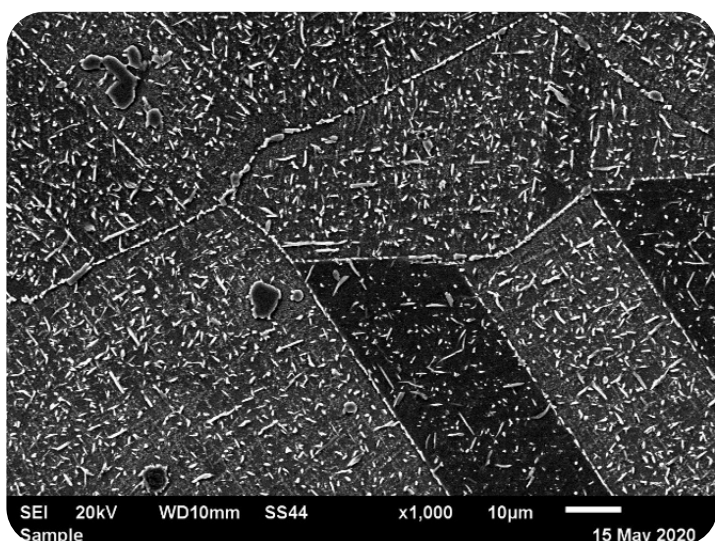
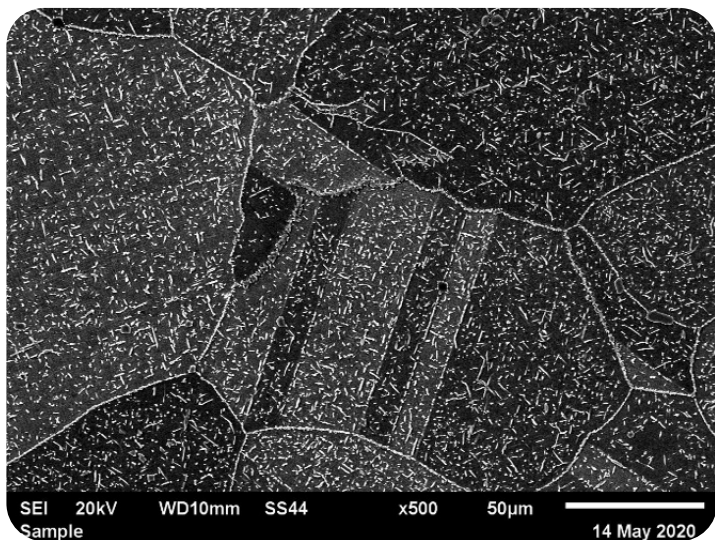
W stalach o osnowie austenitycznej węgliki $M_{23}C_6$ są pierwszymi wydzieleniami wtórnymi pojawiającymi się w strukturze materiałów o osnowie austenitycznej w czasie eksploatacji [5, 6, 12].

W analizowanym stopie cząstki fazy Lavesa (rys. 4b) uważa się za wydzielenia korzystne, pod warunkiem że faza ta jest względnie drobna. Jej rozrost prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości na pełzanie oraz odporności na pękanie [2, 5, 10, 12].

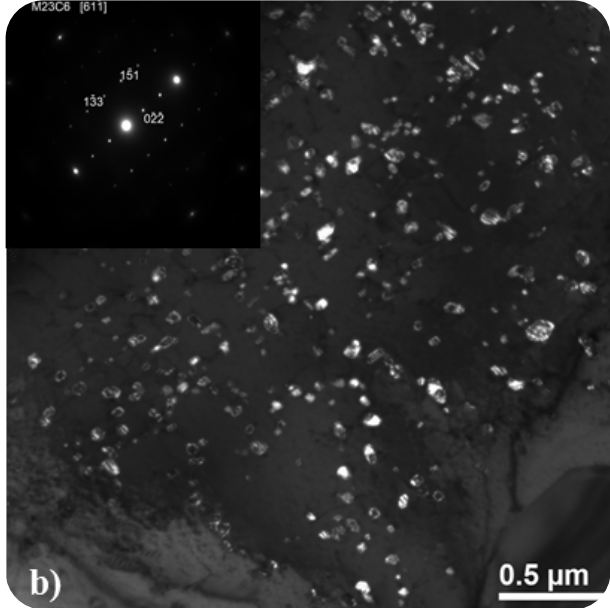
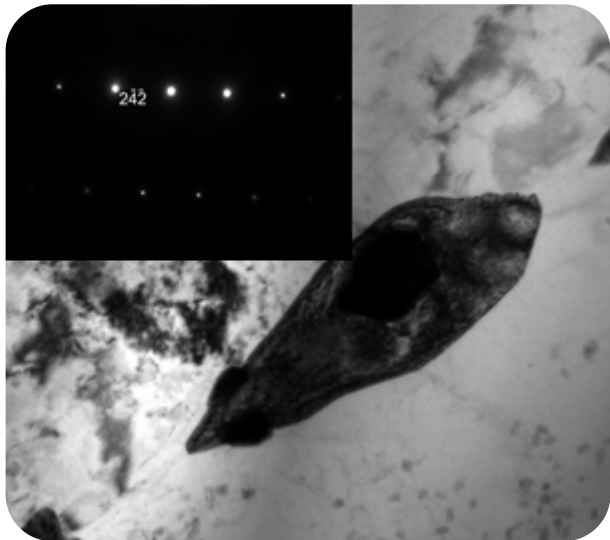
Wewnątrz ziaren, poza wydzieleniami pierwotnymi typu MX (MC), obserwowano liczne względnie drobne cząstki węglików wtórnych $M_{23}C_6$ oraz wydzielań fazy Lavesa. Tytan, niob oraz dodatek boru pozytywnie wpływają na względnie równomierny rozkład dyspersyjnych wydzielań $M_{23}C_6$ wewnątrz ziaren stopu HR6W. Węgliki $M_{23}C_6$ wydzielone wewnątrz ziaren są to wydzielenia koherentne z osnową i stanowią skuteczną przeszkodę dla ruchu dyslokacji [2].

W żarowytrzymałych stopach zawierających w składzie mikrododatek boru istnieje możliwość zastąpienia w węglkach $M_{23}C_6$ części atomów węgla atomami boru. Powoduje to powstanie węglkoborków $M_{23}(C,B)_6$, które w porównaniu do węglika $M_{23}C_6$ są bardziej dyspersyjne i charakteryzują się wyższą od nich stabilnością termodynamiczną [13]. W badanym stopie wewnątrz ziaren oprócz powyższych wydzielań ujawniono występowanie złożonych kompleksów wydzielań TiN – faza Lavesa – węgliki $M_{23}C_6$ (rys. 6), gdzie cząstki $M_{23}C_6$ oraz faza Lavesa zarodkują heterogenicznie na wydzieleniu TiN. Heterogeniczne zarodkowanie na wydzieleniach TiN wynikać może z korzystnych zależności krystalicznych pomiędzy sieciami wydzielań oraz fluktuacji składu chemicznego, a także wyższej energii aktywacji zarodkowania na granicach międzyfazowych w porównaniu do wnętrza ziarna.

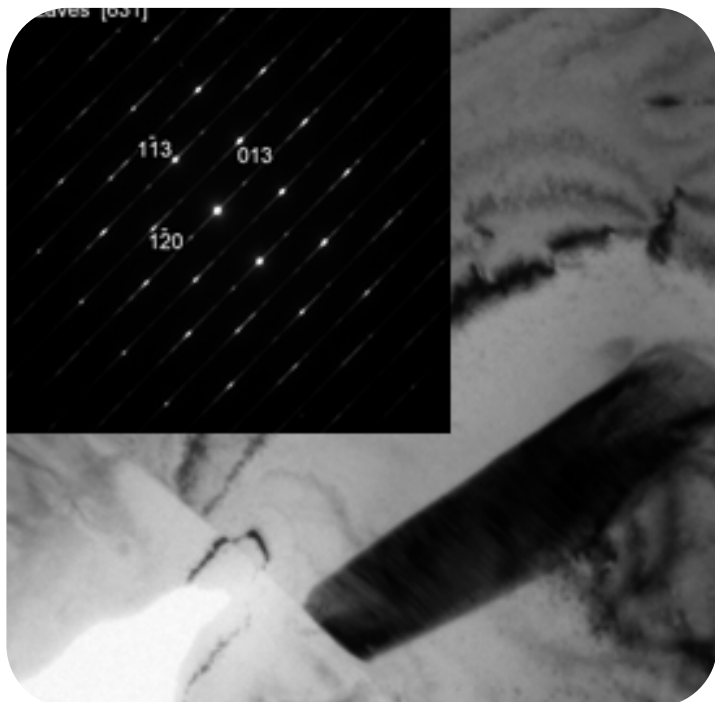
Według [5] starzenie stopu HR6W prowadzi również do wydzielania wewnątrz ziarna dyspersyjnych wtórnych wydzielań typu MX (MC). W badanym stopie tych wydzielań nie zaobserwowano. W stopie HR6W po starzeniu w czasie do 10 000 godzin w temperaturze 700°C nie ujawniono również wydzielań międzymetalicznej fazy sigma, co potwierdza korzystny wpływ dodatku wolframu na hamowanie i opóźnianie wydzielania się w osnowie tej szkodliwej międzymetalicznej fazy [2].



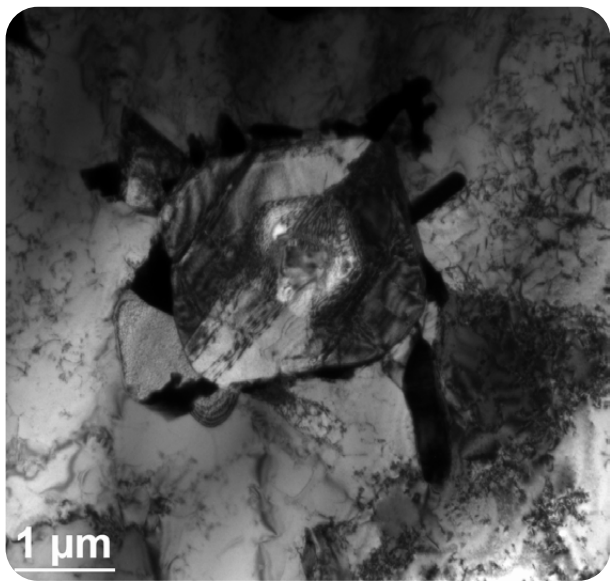
Rys. 3. Mikrostruktura stopu HR6W po starzeniu w 700°C po 10 000 godzin



Rys. 5. Morfologia węglików $M_{23}C_6$ w badanym stopie: a) na granicy ziarna, b) wewnątrz ziarna



Rys. 4. Wydzielenie fazy Lavesa wewnątrz ziarna w stopie HR6W po starzeniu



Rys. 6. Złożony kompleks wydzieleni $TiN-M_{23}C_6$ - faza Lavesa w stopie HR6W po starzeniu

WŁAŚCIWOŚCI STOPU HR6W W STANIE DOSTAWY I PO STARZENIU

Stop HR6W, podobnie jak stale austenityczne, w stanie wyjściowym charakteryzuje się wysokimi właściwościami plastycznymi (wydłużenie) przy względnie niskich właściwościach wytrzymałościowych (granica plastyczności, wytrzymałość na rozciąganie) oraz twardością na poziomie 185 HV10 (rys. 7, 8).

Właściwości badanego stopu w stanie wyjściowym wynikają z jego struktury (austenitu niklowego) i mechanizmu umocnienia. Stop HR6W dostarcza jest w stanie przesyconym, co przekłada się na umocnienie badanego materiału mechanizmem roztworowym, który realizowany jest głównie poprzez atomy wolframu.

Wolfram, jako pierwiastek substytucyjny, najsilniej oddziałuje na przyrost właściwości wytrzymałościowych [14].

W stopach o strukturze austenitycznej wpływ wielkości ziarna na umocnienie nie odgrywa tak istotnej roli jak w przypadku stali o osnowie ferrytycznej. Podobnie jak w przypadku wielkości ziarna, również wpływ dużych, pierwotnych wydzielen na właściwości stopu o osnowie austenitycznej jest względnie niewielki. Jak wykazały obliczenia przeprowadzone dla stali P91, napężenie potrzebne dla ominięcia mechanizmem Orowana wydzielenia przez dyslokację w stopie wynosi dla węgla pierwotnego NbC – 16 MPa, natomiast dla wydzielenia wtórnego VX – 106 MPa [9, 15].

Starzenie stopu HR6W przyczyniło się do wydzielenia licznych cząstek o zróżnicowanej morfologii, co przełożyło się na znaczący wzrost umocnienia mechanizmem wydzieleniowym.

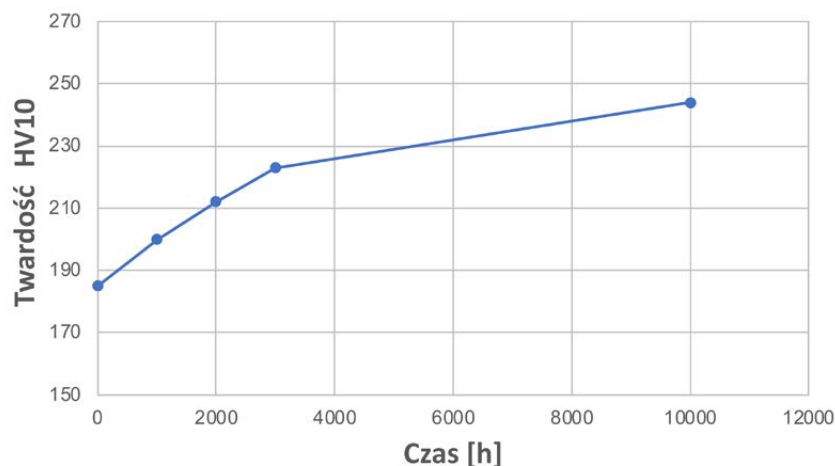
Umocnienie wydzieleniowe badanego materiału dokonuje się poprzez liczne, wtórne cząstki wydzielone wewnątrz ziaren, tj. węgliki $M_{23}C_6$, wydzielienia typu MX oraz fazę Lavesa. Dyspersyjne wydzielienia wewnątrz ziarna stanowią przeszkody, które hamują, kotwiczą i ograniczają możliwość swobodnego przemieszczania się dyslokacji.

Procesy wydzieleniowe przyczyniły się do widocznego wzrostu właściwości wytrzymałościowych w porównaniu do stanu wyjściowego (R_e i R_m odpowiednio o 65 i 32%) i twardości (wzrost o 32%). Jednocześnie zaobserwowano obniżenie właściwości plastycznych o 38%.

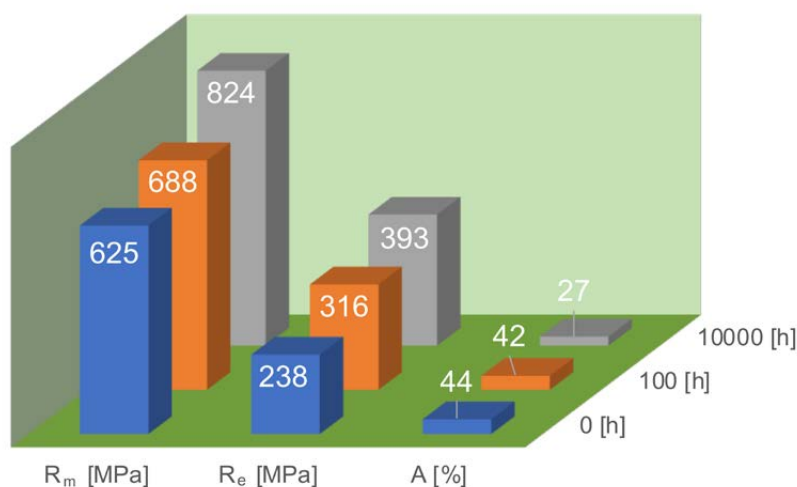
Na granicach ziaren w badanym stopie ujawniono występowanie węglików $M_{23}C_6$ i wydzielen fazy

Lavesa (rys. 3, 5). Cząstki wydzielone na granicy ziaren utrudniają ich poślizg, przez co wpływają na podwyższenie odporności na pełzanie [5, 6, 12]. Pozytywny wpływ wydzielen na granicach zanika w przypadku utworzenia tzw. ciągłej siatki wydzielen. Liczne cząstki na granicach ziaren w badanym stopie (rys. 5) mogą również prowadzić do znaczącego obniżenia ciągliwości i zmiany mechanizmu pęknięcia z ciągliwego na kruchy.

Negatywny wpływ licznych wydzielen na właściwości użytkowe stopów żarowytrzymałych o osnowie austenitycznej szczególnie widoczny jest na przykładzie stali HR3C [4, 16].



Rys. 7. Zmiana twardości stopu HR6W po starzeniu w temperaturze 700°C



Rys. 8. Zmiana właściwości mechanicznych stopu HR6W po starzeniu w temperaturze 700°C

PODSUMOWANIE

Badaniu poddano stop na bazie niklu HR6W, który jest materiałem konstrukcyjnym wdrażanym na elementy instalacji w blokach na tzw. parametry nadkrytyczne. Przeprowadzone badania stopu HR6W po starzeniu symulującym warunki pracy wykazały, że proces ten prowadzi do znaczącego wzrostu umocnienia badanego stopu mechanizmem wydzieleniowym poprzez cząstki faz wtórnych: węglików $M_{23}C_6$ oraz fazy Lavesa. Przyrost umocnienia w stopie HR6W znalazł swoje bezpośrednie odzwierciedlenie we wzroście jego właściwości wytrzymałościowych (R_e , R_m) przy akceptowalnym obniżeniu właściwości plastycznych (wydłużenie A). Podobny wzrost w badanym stopie obserwowano dla twardości.

Zachowanie uzyskanych w początkowym etapie pracy i starzenia wysokich właściwości wytrzymałościowych stopu HR6W (korzystnych z punktu widzenia użytkownika) podczas dalszej długotrwałej eksploatacji zależy głównie od stabilności drobnodispersyjnych wtórnych cząstek wydzielonych wewnątrz ziaren, ale również od umocnienia roztworu stałego.

Literatura

1. Di Gianfrancesco A., *New Japanese materials for A-USC power, materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants*, Eds. A. Di Gianfrancesco, 2016, 423–466.
2. Semba H., Okada H., Igarashi M., *Creep properties and strengthening mechanisms in 23Cr-45Ni-7W (HR6W) alloy and Ni-base superalloys for 700°C A-USC boilers*, *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*, Eds. R. Viswanthan, D. Gandy, K. Coleman, Florida 2008, 168–184.
3. Hernas A., Dobrzański J., Pasternak J., Fudali S., *Charakterystyki nowej generacji materiałów dla energetyki*, Gliwice 2015.
4. Zieliński A., Sroka M., Hernas A., Kremzer M., *The effect of long-term impact of elevated temperature on changes in microstructure and mechanical properties of HR3C steel*, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2, 61, 2016, 761–766.
5. Yan J., Gu Y. i Lu J., *On precipitates in Fe-Ni base alloys used for USC boilers*, *Materials Science and Technology*, 4, 31, 2015, 389–399.
6. Sourmail T., *Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels*, *Materials Science and Technology*, 1, 17, 2001, 1–14.
7. Sroka M., 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*, 333, 56, 2017, 333–336.
8. Zieliński A., Dobrzański J., Purzyńska H., Golański G., *Properties, structure and creep resistance of austenitic steel Super 304H*, *Materials Testing*, 859, 57, 2015, 859–865.
9. Erneman J., Schwind M., Andren H.O., Nilsson J.O., *The evolution of primary and secondary niobium carbonitrides in AISI 347 stainless steel during manufacturing and long-term ageing*, *Acta Materialia*, 54, 2006, 67–76.
10. Tokairin T., Dahl K.V., Danielsen H.K., Grumsen F.B., Sato T., Hald J., *Investigation on long-term creep rupture properties and microstructure stability of Fe-Ni based alloy Ni-23Cr-7W at 700°C*, *Materials Science and Engineering A*, 565, 2013, 285–291.
11. Weiss B., Stickler R., *Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel*, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3, 1972, 851–866.
12. Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L., *Recent developments in stainless steels*, *Materials Science and Engineering R*, 4-6, 65, 2009, 39–104.
13. Abe F., *New martensitic steels*, *Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants*, 2016, 323–374.
14. Karjalainen L.P., Taulavuori T., Sellman M., Kyröläinen A., *Some strengthening methods for austenitic stainless steels*, *Materials Technology*, 2016, 404–412.
15. Magnusson H., Sandstrom R., *Influence of aluminium on creep strength of 9–12% Cr steels*, *Materials Science and Engineering*, 527, 2009, 118–125.
16. Golański G., Kolan C., Zieliński A., Klimaszewska K., Merda A., Sroka M., Kłosowicz J., *Microstructure and mechanical properties of HR3C austenitic steel after service*, *Archives of Materials Science and Engineering*, 2, 81, 2016, 62–67.

