

# PROCESY DEGRADACJI W STALACH AUSTENITYCZNYCH



## **DR INŻ. ROBERT WERSTA**

Kierownik Działu Oceny Zgodności  
Oddział we Wrocławiu  
Urząd Dozoru Technicznego



## **DR INŻ. HANNA PURZYŃSKA**

Dyrektor Centrum Badań Materiałów  
Górnośląski Instytut Technologiczny w Gliwicach  
Sieć Badawcza Łukasiewicz



## **DR INŻ. MAŁGORZATA SUŚ-RYSZKOWSKA**

Główny Specjalista  
Departament Innowacji i Rozwoju  
Urząd Dozoru Technicznego



## **PROF. DR HAB. INŻ. ADAM ZIELIŃSKI**

Dyrektor Górnośląskiego  
Instytutu Technologicznego w Gliwicach  
Sieć Badawcza Łukasiewicz



Poszukiwania nowych źródeł energii, a szczególnie tych związanych z produkcją energii ze źródeł odnawialnych, towarzyszą obecnie dążeniom do ochrony klimatu. Bezpieczne funkcjonowanie w miksie energetycznym wymaga wykorzystania wszystkich źródeł energii, a znaczącą rolę nadal odgrywają konwencjonalne źródła energii, choć badania naukowo-rozwojowe kierowane są na zwiększanie ekologicznego bezpieczeństwa tradycyjnej energetyki. W tym obszarze kładzie się również nacisk na poprawę efektywności energetycznej w celu zwiększenia wydajności i redukcji zużycia energii. Niezmiennie kluczową rolę w takich branżach odgrywa inżynieria materiałowa. Wytrzymałość eksploatacyjna urządzeń technicznych zależy od tworzyw, z jakich są wykonane, sposobu ich łączenia oraz metodyki ich badań. Wysokotemperaturowe stale i stopy nierdzewne są wykorzystywane w sektorze energetycznym, zwłaszcza tam, gdzie działa wysoka temperatura i występuje agresywne środowisko przy długotrwałej eksploatacji pod obciążeniem. Stała współpraca branż przemysłowych oraz jednostek inspekcyjnych ze światem nauki i badań determinuje poprawę bezpiecznej efektywności.

**W ENERGETYCE ORAZ PRZEMYŚLE CHEMICZNYM I PETROCHEMICZNYM WYKORZYSTYWANE SĄ CZĘSTO ŻAROODPORNE I ŻAROWYTRZYMAŁE STALE AUSTENITYCZNE. DUŻE ZAPOTRZEBOWANIE NA TE TWORZYWA METALICZNE WYNIKA Z ICH SZCZEGÓLNYCH WŁAŚCIWOŚCI, TAKICH JAK ODPORNOŚĆ NA KOROZJĘ, DOBRA ODKSZTAŁCALNOŚĆ PLASTYCZNA CZY SPAWALNOŚĆ W SZEROKIM ZAKRESIE TEMPERATUR.**

Stale żarowytrzymałe są stosowane tam, gdzie panuje wysoka temperatura oraz dochodzi do naprężeń i obciążeń mechanicznych. Stal nierdzewna żarowytrzymała powstaje dzięki wprowadzeniu do niej dodatków stopowych, takich jak molibden, kobalt, wanad, wolfram oraz tytan, chrom i krzem. Te materiały konstrukcyjne stosowane są przy budowie nowoczesnych bloków na parametry nadkrytyczne. Obecne są również w modernizacji długo eksploatowanych bloków energetycznych o parametrach podkrytycznych.

Wśród tych materiałów istotne miejsce zajmuje stal S304H, która stosowana jest w budowie elementów ciśnieniowych kotłów o nadkrytycznych parametrach pracy. Stal S304H charakteryzuje się wysoką żaroodpornością oraz wytrzymałością na pełzanie, co jest wynikiem silnego umocnienia roztworowego i wydzieleniowego [2, 3]. Z powodu 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 [4].

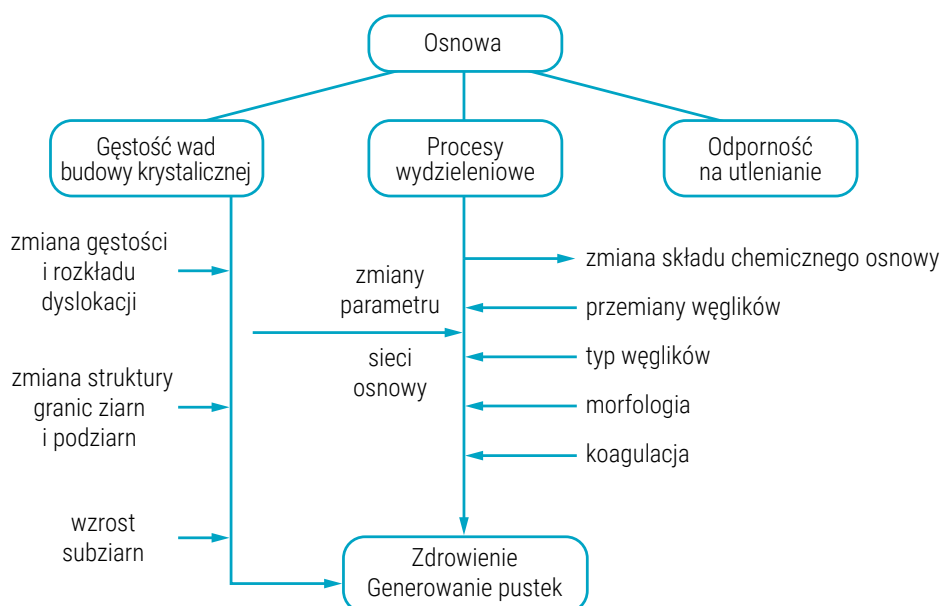
Degradacja materiałów określana jest jako niekorzystna zmiana właściwości eksploatacyjnych materiałów konstrukcyjnych wynikająca z procesów zachodzących w trakcie ich użytkowania. Ocena jakości oraz szybkości zmian strukturalnych zachodzących w wyniku działania czynników zewnętrznych, takich jak środowisko, naprężenia czy temperatura, jest kluczowa w kontroli bezpiecznej eksploatacji.

Mechanizm degradacji, inaczej pisząc, definiowany jest jako proces, który z czasem powoduje zmiany materiału (w skali mikro lub makro), szkodliwe dla stanu materiału lub jego własności mechanicznych [1].

Mechanizmy degradacji mają zazwyczaj charakter narastający, kumulujący się, a w niektórych przypadkach niemożliwy do naprawienia. Typowe mechanizmy degradacji obejmują korozję, atak chemiczny, pełzanie, erozję, zmęczenie, pękanie i starzenie termiczne [5]. Termin „mechanizm degradacji” stosowany jest już powszechnie w wielu obszarach przemysłu.

## DEGRADACJA MATERIAŁU

Podstawowym wymogiem stawianym wszystkim żarowytrzymałym materiałom jest długotrwałe zachowanie określonych cech mechanicznych w podwyższonej temperaturze, tj. w temperaturze eksploatacji. Odporność materiału na działanie naprężeń i temperatury w ujęciu materiałoznawczym rozważana jest często jako zagadnienie stabilności lub niestabilności stanu struktury i właściwości materiału. W analizach materiałoznawczych przyjmowane są określone kryteria i mechanizmy tych zjawisk (rys. 1).

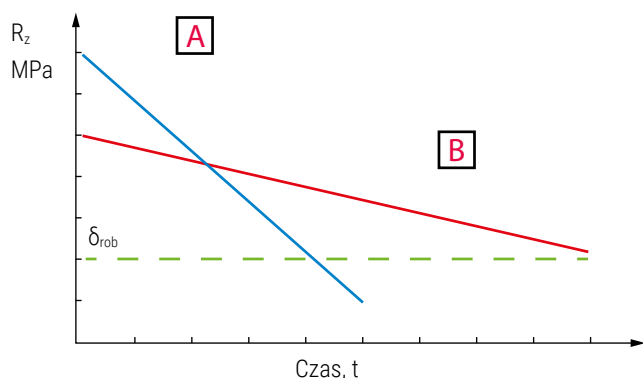


Rys. 1. Czynniki powodujące niestabilność i degradację struktury [7]

Żarowytrzymałość jest to odporność na odkształcenia, tj. zdolność metali i ich stopów do przenoszenia obciążeń. Dotyczy to stałych lub zmiennych obciążeń oraz krótko- lub długotrwałych w wysokiej temperaturze. Ta właściwość połączona jest z odpornością na wielokrotne zmiany temperatury. Występować może razem z żaroodpornością, tj. odpornością na korozję w wysokich temperaturach.



Dość powszechnym terminem określającym stan materiału jest pojęcie degradacji, które wskazuje na negatywne zmiany w mikrostrukturze i właściwościach powodowane wieloma procesami fizykochemicznymi i wydzieleniowymi obniżającymi zdolność materiału do przenoszenia wymaganych obciążeń i tym samym ograniczające trwałość eksploatacyjną (rys. 2).



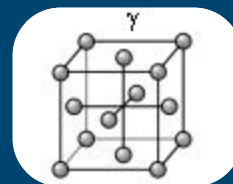
Rys. 2. Schematyczne charakterystyki: A – materiału o dużej niestabilności oraz B – materiału o dużej stabilności własności wytrzymałościowych na pełzanie

Określany jako degradacja stan materiału jest odnoszony do jego mikrostruktury oraz właściwości [19]. W wyniku pełzania zmiany te związane mogą być z różnymi zjawiskami.

MIKROSTRUKTURA	WŁAŚCIWOŚCI
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rozpad głównych faz struktury w stalach o osnowie ferrytycznej (perlit, bainit, martenzyt)</li> <li>• Procesy wydzieleniowe – przemiany faz międzywęzłowych i międzymetalicznych, zmiana morfologii i rozmieszczenia</li> <li>• Rozwój uszkodzeń wewnętrznych</li> <li>• Procesy korozyjne</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zmniejszenie odporności na pełzanie – wzrost szybkości pełzania, zmniejszenie czasowej wytrzymałości na pełzanie</li> <li>• Obniżenie podstawowych właściwości mechanicznych w temperaturze pokojowej i podwyższonej</li> <li>• Podwyższenie temperatury przejścia w stan kruchy (progu kruchości)</li> </ul>

## MIKROSTRUKTURALNE FAZY KRystaliczne

Stopy metali są wytwarzane głównie przez topienie i odlewanie co najmniej dwóch składników i krystalizację ze stanu ciekłego. W wyniku tych procesów z cieczy, będącej zwykle roztworem wszystkich składników, mogą powstać różne fazy. Wpływają one na umocnienie, odkształcenie plastyczne i dekohezję stali w temperaturze pokojowej i podwyższonej.



Podstawową fazą strukturalną stali, charakteryzującą się wysoką odpornością na korozję i wytrzymałością w wysokich temperaturach, jest austenit. Aby otrzymać stabilną strukturę austenitu w całym zakresie temperatury, konieczny jest odpowiedni dobór pierwiastków zwanych austenitotwórczymi.

## FAZY STALI STOPOWYCH

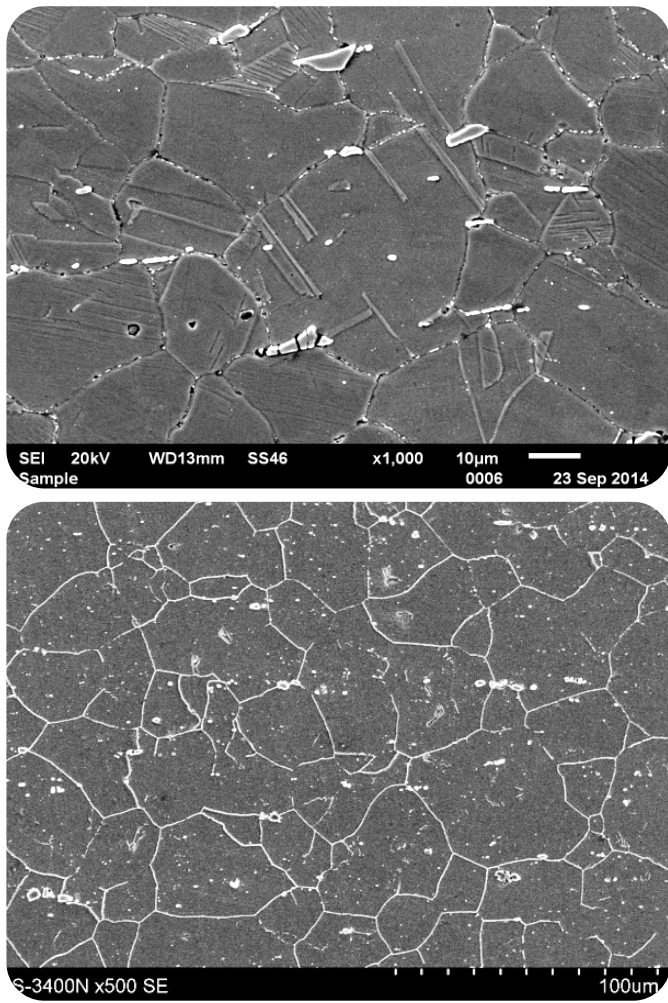
- Roztwory stałe (pierwiastki austenitotwórcze to nikiel, mangan i azot)
- Związki chemiczne (np. Tlenki  $Al_2O_3$ , siarczki MnS)
- Fazy międzywęzłowe i międzymetaliczne (np. węgliki, azotki,  $\sigma$ -FeCr, Z)
- Mieszanie faz (eutektyki – spoiny)
- Metal czysty (np. miedź) w super 304h, Sanicro 25
- Odmiana alotropowa – grafit, który może powstawać w niskostopowej stali ferrytycznej 16M wskutek **długotrwałego przegrzania stali**

**GLÓWNE MECHANIZMY UMOCNIEŃ STALI AUSTENITYCZNYCH**

- Umocnienie roztworu stałego
  - Umocnienie wydzieleniowe
  - Umocnienie granicami ziaren

W stanie dostawy, najczęściej po przesycaniu, wysokostopowe stale Cr-Ni charakteryzują się strukturą austenityczną z licznymi bliźniakami oraz zazwyczaj z wydzieleniami węglików pierwotnych nierozpuszczonych podczas przesycania (rys. 3). Są to zależnie od składu chemicznego węgliki TiC, NbC (MC, N) lub faza Z (NbCrN).

Wydzielenia pierwotnych węglików NbC (TiC) mają za zadanie związać atomy węgla, aby ograniczyć wydzielenie węglików  $M_{23}C_6$ . Wydzielenia pierwotne węglików NbC (TiC, MX) dodatkowo w stalach austenitycznych skutecznie hamują rozrost ziarna. Węgliki pierwotne NbC (TiC) należy jednak w stalach austenitycznych traktować jako wydzielenia niekorzystne, gdyż na ich granicy międzyfazowej węgiel-osnowa może zachodzić zarodkowanie i rozwój pęknięć pełzaniowych.



Rys. 3. Przykłady mikrostruktury stali TP347HFG oraz Super 304H po przesycaniu z wydzieleniami węglików pierwotnych, SEM [20]

Struktura stali austenitycznych w stanie przesyconym jest strukturą metastabilną, która w czasie starzenia lub eksploatacji w podwyższonej temperaturze będzie ulegać stopniowej zmianie, w różny sposób wpływając na ich właściwości mechaniczne i odporność korozyjną.

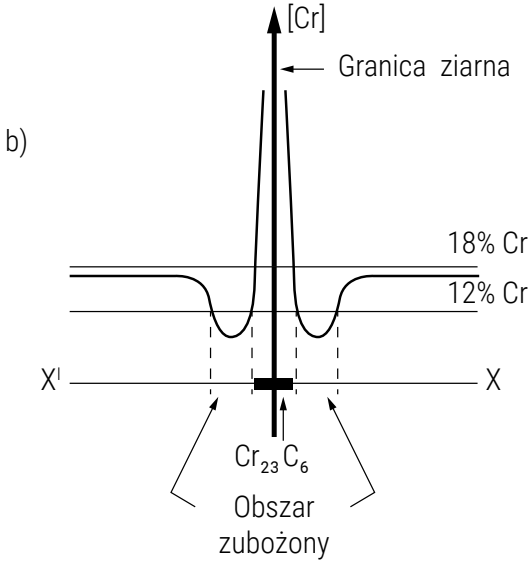
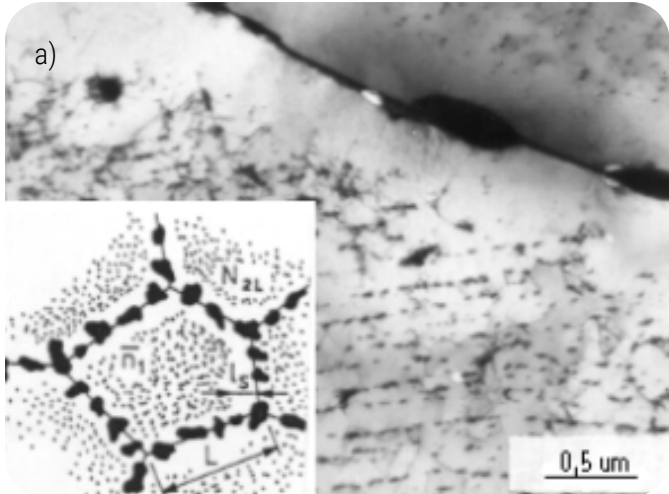
### ZMIANY FAZOWE I PROCESY WYDZIELENIOWE

Procesy izotermicznego starzenia oraz prób pełzania i długotrwałej eksploatacji w podwyższonej temperaturze stwarzają warunki do wystąpienia procesów wydzieleniowych i przemian węglików, węglikoazotków i faz międzymetalicznych [21, 32].

Procesy wydzieleniowe mają złożony, zarówno korzystny, jak i niekorzystny, wpływ na właściwości wytrzymałościowe w temperaturze pokojowej i podwyższonej, a także na plastyczność i podatność do pęknięcia. W dużym stopniu decyduje o tym rodzaj wydzieleni, ich ilość, kształt, wielkość i rozmieszczenie w osnowie.

**Długotrwałe oddziaływanie podwyższonej temperatury wpływa na [23, 25]:**

- procesy wydzielenia faz wtórnych: węgliki/azotki:  $M_{23}C_6$ , MX (MC), faza Z,  $\epsilon$ -Cu, fazy międzymetaliczne: Lavesa, G, sigma  $\sigma$ , x,
- procesy dyfuzyjne i przemiany faz wtórnych, ich koagulację i sferoidyzację oraz uprzywilejowane sytuowanie po granicach ziaren,
- ubożenie osnowy w pierwiastki umacniające, w tym procesy mięknięcia osnowy wskutek tworzenia się obszarów struktury austenitu wolnych od wydzieleni szczególnie w strefie przygranicznej ziaren (rys. 4).



Rys. 4. a) Przykład substruktury austenitu z dyspersyjnymi wydzieleniami MC i strefą wolną od wydzieleni po długotrwałej eksploatacji stali T321H [50], b) schemat zubożenia strefy przygranicznej w chrom [26]

Faza sigma ( $\sigma$ ) ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne i odporność na korozję w stalach żarowytrzymałych super 304H [6]. Jest to krucha faza międzymetaliczna. Powstawać może w stalach austenitycznych i ferrytycznych w wyniku długotrwałego wygrzewania w zakresie temperatur 500-900°C. Gdy jest obecna, może prowadzić do degradacji mikrostruktury stali i obniżenia właściwości mechanicznych, np. wytrzymałości na rozciąganie. Wpływa również negatywnie na odporność na korozję wżerową i naprężeniową. Wzrost twardości wiąże się ze spadkiem udarności.

Uprzywilejowanymi miejscami wydzielenia faz wtórnych w strukturze materiału są granice ziaren, gdyż jako defekty powierzchniowe są miejscami ujścia wakansów. Powoduje to zmniejszenie koncentracji defektów punktowych w obszarach przygranicznych. Wydzielaniu na granicach ziaren i wzrostowi wydzieli sprzyja również ich krystalograficzne zdefektowanie i podwyższona energia, które ułatwiają dyfuzję po granicach ziaren.

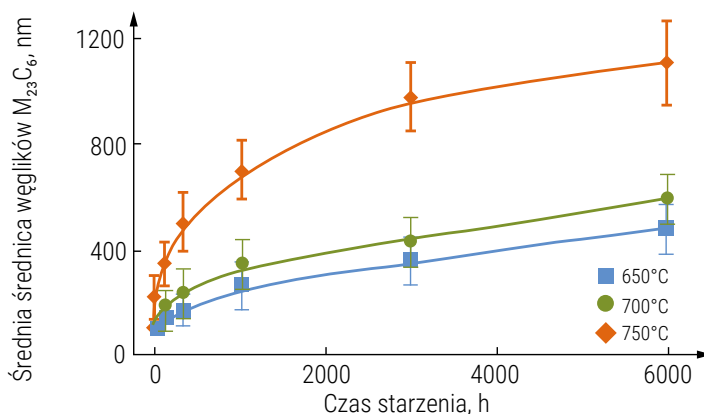
**Powstawanie i wzrost szerokości strefy wolnej od wydzieli (rys. 4) jest zjawiskiem niekorzystnym, wpływającym negatywnie na odporność na pełzanie. W przygranicznych mikroobszarach zubożonych w wydzielenia następuje szybszy w porównaniu do wnętrza ziarna spadek właściwości wytrzymałościowych. Proces pełzania w tych obszarach jest znacznie szybszy w porównaniu do wnętrza, co prowadzi do przedwczesnego powstawania uszkodzeń pełzaniowych.**

Zaawansowanie procesów wydzieleniowych powoduje również spadek stężenia chromu i niklu i innych dodatków stopowych w osnowie, co wpływa negatywnie na stabilność struktury austenitycznej. Przyspiesza też procesy zdrowienia kształtujące strukturę dyslokacyjną oraz substrukturę podziaren i tym samym zmniejsza umocnienie oraz odporność korozyjną.

Rodzaj wydzieli i ich udział objętościowy zależy od składu chemicznego stali, granicznej rozpuszczalności węgla i pierwiastków stopowych w osnowie oraz historii eksploatacji: temperatury, czasu, ciśnienia, a szczególnie od pracy w warunkach obciążeń nieustalonych – zmiennych [23, 25].

**W procesie umocnienia austenitycznych stali żarowytrzymałych główną rolę odgrywają węgliki  $M_{23}C_6$ , gdzie M = Cr, Mn, Mo, Fe, W, które są roztworem wtórnym bogatym, o osnowie chromu.**

Zakres temperatury wydzielenia węglika  $M_{23}C_6$  w stalach austenitycznych to 600-950°C. Uprzywilejowanymi miejscami wydzielenia są dyslokacje wewnątrz ziaren oraz granice ziaren i bliźniaków [12, 14, 16, 36] (rys. 18b i 19b). Węglik  $M_{23}C_6$  charakteryzuje się dość niską stabilnością termiczną, co prowadzi w czasie starzenia/eksploatacji do wzrostu wielkości tych wydzieli oraz tworzenia ciągłej siatki wydzieli po granicach (rys. 5).

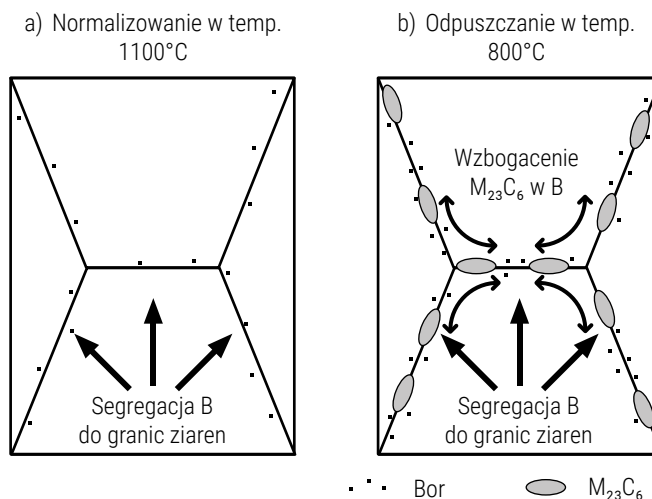


Rys. 5. Wpływ czasu i temperatury na stabilność geometryczną węglika  $M_{23}C_6$  [41]

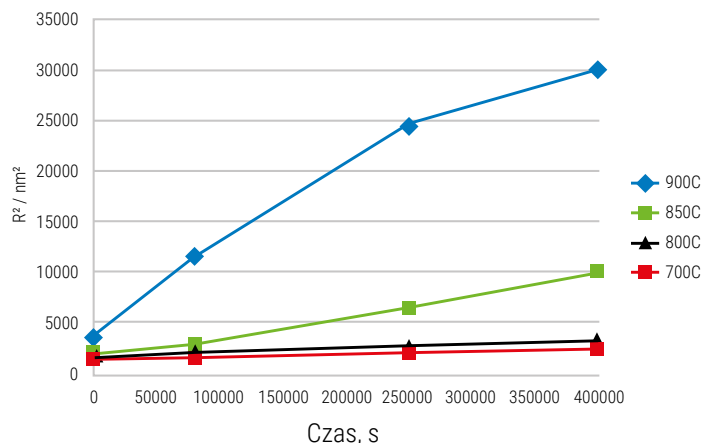
## STAL SUPER 304H

Zastosowany w stali Super 304H mikroaddatku boru zastępuje w węgliku  $M_{23}C_6$  atomy węgla, co zwiększa jego stabilność. Tworzące się węglkoborki  $M_{23}(C,B)_6$ , wydzielające się głównie na granicach ziaren, zwiększają odporność na pełzanie (rys. 6, 13).

Węglkoborek  $M_{23}(C, B)_6$  w porównaniu do węglika  $M_{23}C_6$  charakteryzuje się lepszym dopasowaniem sieci z osnową, większą stabilnością termodynamiczną. Przez dłuższy okres eksploatacji zachowuje dyspersyjną postać oraz przeciwdziała wydzieleniu się fazy sigma [33].



Rys. 6. Schemat oddziaływania mikroaddatku boru na strukturę [26]

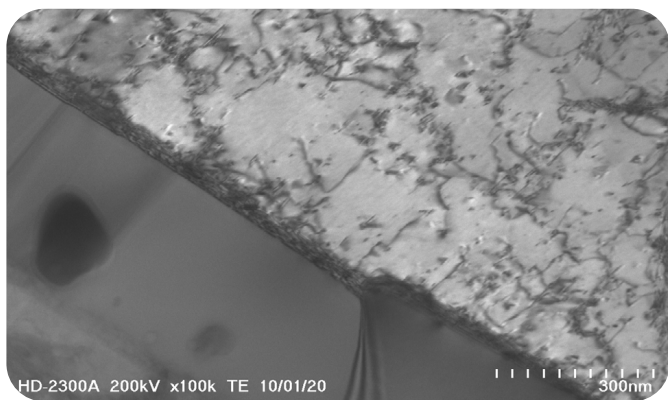


Rys. 7. Zmiany średniej średnicy cząstek MX w stali TP347HFG w zależności od czasu i temperatury starzenia

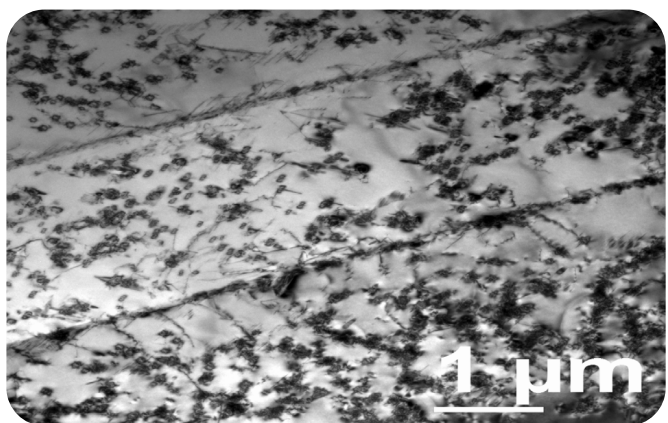
**Węglik typu MC i węglikoazotki M(C,N) są najbardziej stabilne długotrwałe, gdzie M: Ti, Nb, V – o dużym powinowactwie do węgla i azotu. Wydzielają się na ogół równomiernie w osnowie na dyslokacjach i błędach ułożenia, a także na granicach ziaren.**

Drobnodispersyjne wydzielenia MX (MC) stanowią bardzo skuteczne przeszkody dla swobodnego przemieszczania dyslokacji, kotwiczą i hamują możliwość ruchu dyslokacji i pomimo niewielkiego ich udziału objętościowego bardzo silnie umacniają stal. Ich obecność, stabilność geometryczna i termiczna (do około 800°C) oraz morfologia zapewniają długotrwałą stabilność pozytywnego oddziaływania na odporność na pełzanie stali (rys. 8–9).

- Długotrwałe oddziaływanie podwyższonej temperatury i ciśnienia aktywizuje przemiany węglkowe i wydzielanie faz międzymetalicznych typu  $\sigma$  oraz Z (FeCrN), które korzystnie wpływają tylko w początkowych stadiach wydzielania, dopóki zachowują względnie drobnodispersyjną formę i równomierne rozmieszczenie w osnowie. Z przedłużaniem czasu ekspozycji (pełzania) procesy dyfuzyjne i przemiany faz powodują ich koagulację i rozrost z preferencyjnym lokowaniem po granicach ziaren i bliźniaków. Dotyczy to szczególnie fazy  $\sigma$  [22, 35] (rys. 8, 9).

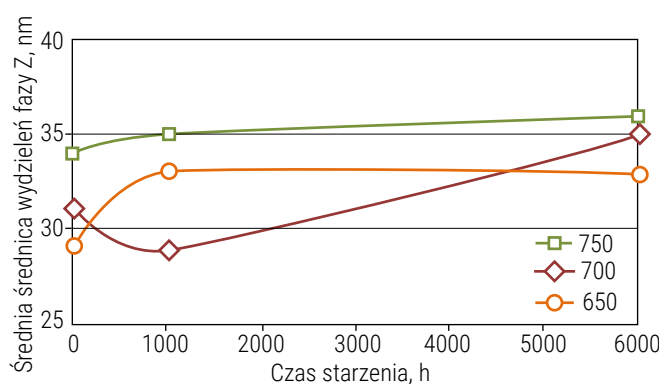


Rys. 8. Duże wydzielenie fazy  $\sigma$  i dyspersyjnej fazy TiC w stali T321H po długotrwałej eksploatacji [21]



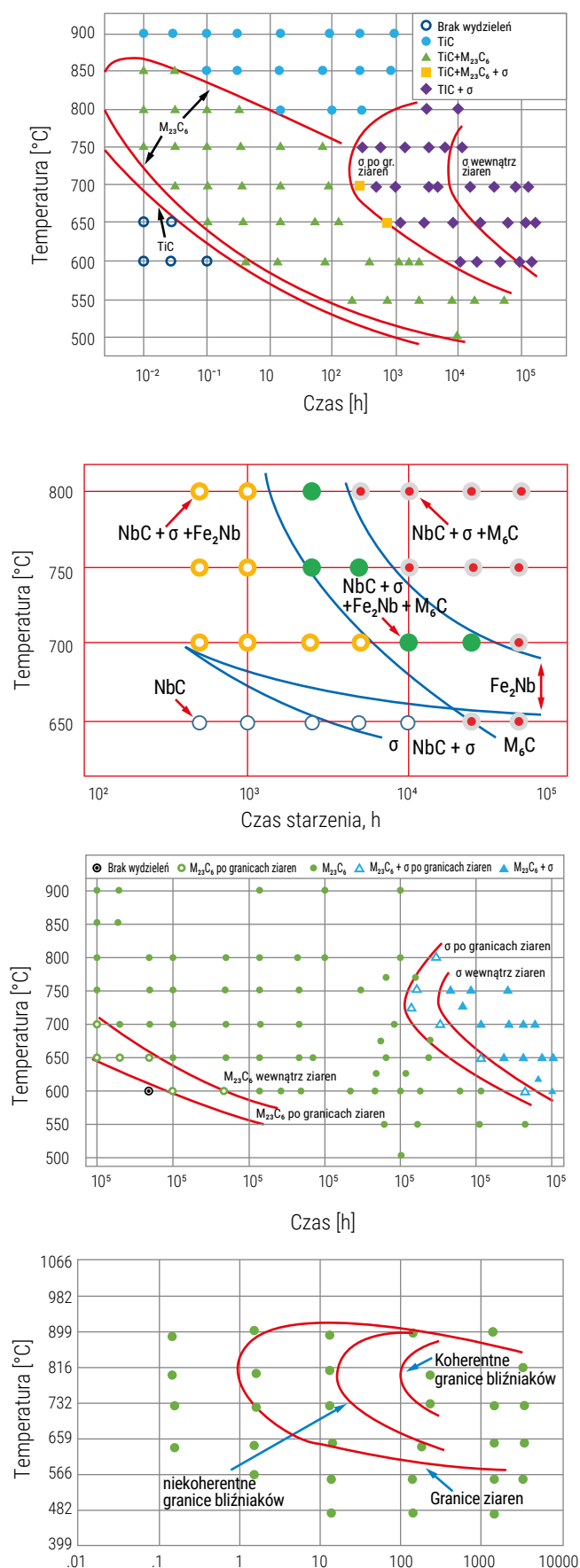
Rys. 9. Równomierne rozmieszczenie fazy Z i MX oraz węglków  $M_{23}C_6$  po starzeniu w 700°C stali Sanicro 25 [8]

- Dużo korzystniej od fazy  $\sigma$  zachowują się cząstki fazy Z, które wykazują stabilność wymiarową (rys. 10). Tego typu morfologia wydzieleni z jednej strony blokuje poślizg dyslokacji, zwiększając odporność na pełzanie, a z drugiej zmniejsza plastyczność i ciągliwość mierzoną pracą łamania. W konsekwencji ułatwia to generowanie uszkodzeń pełzaniowych i zwiększa podatność na pęknięcie.



Rys. 10. Wpływ czasu i temperatury na wielkość cząstek fazy Z (NbCrN) [41]

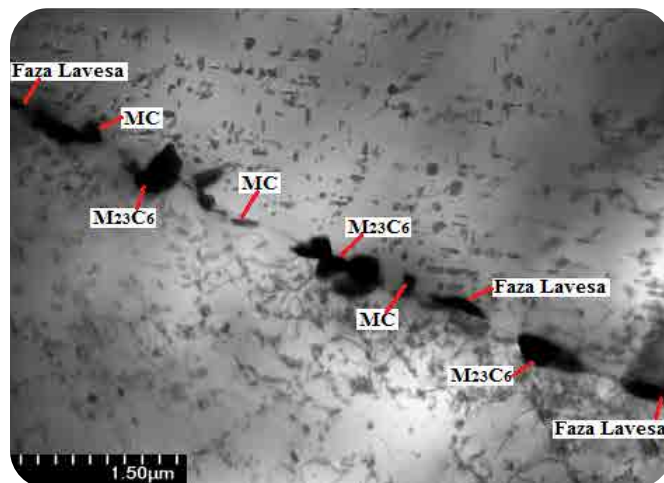
Dotychczasowe badania w zakresie procesów wydzieleniowych zachodzących w austenicznych stalach nowej generacji: T321H, T347HFG, Super 304 H HR3C prowadzone na świecie pozwoliły na opis kinetyki wydzielania zachodzącego w warunkach izotermicznych oraz prób pełzania [11, 43]. Procesy te zwykle przedstawia się na wykresach CTW (czas-temperatura-wydzielanie). Przykładowe wykresy przedstawiono na rys. 11.



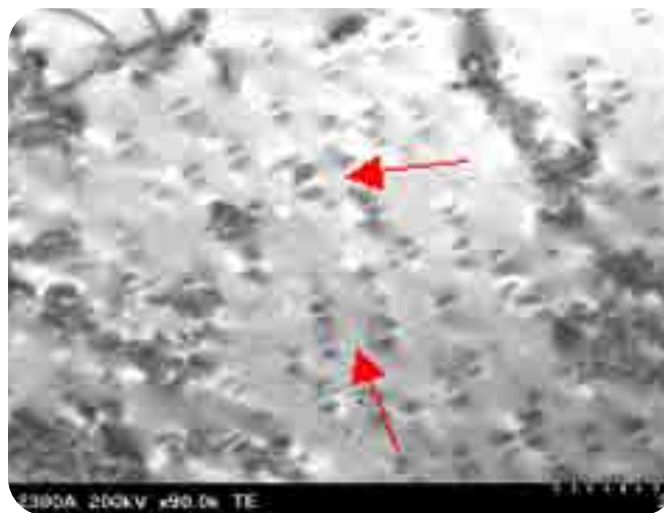
Rys. 11. Wykresy CTW zakresów wydzielenia faz wtórnych w: a) T321H, b) stali T347HFG, c) stali Super 304H, d) sekwencja wydzielenia węglika  $M_{23}C_6$  na granicach ziaren i bliźniaków w stali 316L [11, 9]

W stali Super 304H oraz Sanicro 25 wprowadzono dodatek miedzi w ilości około 3%, który w postaci fazy  $\epsilon$ -Cu bardzo korzystnie wpływa na umocnienie.

Dodatek ten ma drobnodispersyjną postać o wielkości (rzędu 10 nm) zachowującą koherencję z osnową [28, 38]. Cząstki te (rys. 13) stanowią bardzo skuteczne przeszkody dla swobodnego przemieszczania się dyslokacji, kotwiczą i hamują możliwość ich ruchu i poślizgu.



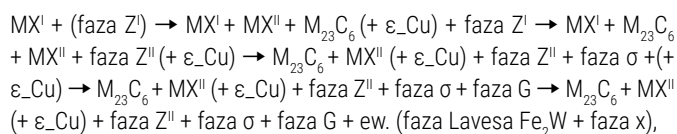
Rys. 12. Przykład dyspersyjnych wydzieleni MX w stali Sanicro 25 po starzeniu w 700°C [13]



Rys. 13. Koherentne wydzielenia fazy  $\epsilon$ -Cu w stali Super 304H po starzeniu w 700°C/5 godz. [8]

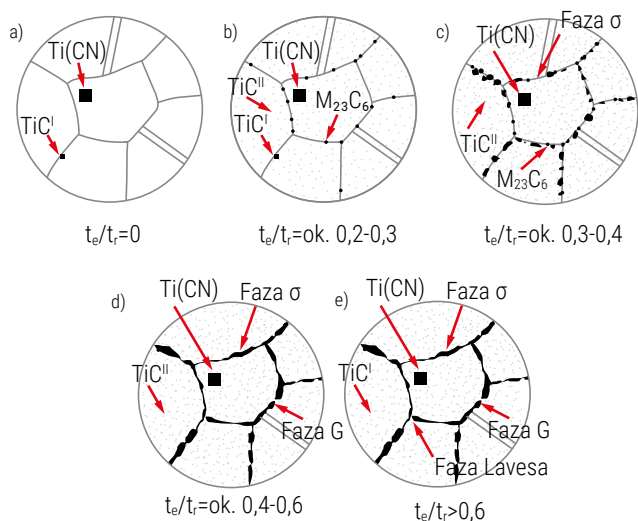
## ZMIANY MIKROSTRUKTURALNE A WYCZERPANIE MATERIAŁU

Liczne badania zmian mikrostruktury [15, 18, 29, 30, 31, 32, 34, 37, 38] zachodzących w referencyjnych stalach austenitycznych z miedzią i mikrodotadkiem niobu i azotu pozwoliły na ustalenie sekwencji przemian w warunkach długotrwałego oddziaływania temperatury [9]:



gdzie:  $MX^I$  – węgliki/węglikoazotki pierwotne,  
 $MX^{II}$  – węgliki/węglikoazotki wtórne.

Kompleksowe badania mikrostruktury stali T321H po długotrwałej eksploatacji przeprowadzone w kraju stworzyły podstawy opisu sekwencji wydzielania faz wtórnych i pozwoliły na opracowanie strukturalnych modeli degradacji struktury, które mogą być podstawą oceny stanu wyczerpania materiału [21, 22].



Rys. 14. Schemat faz ewolucji mikrostruktury stali T321H i przypisany im stopień wyczerpania [22, 23]

Prowadzone w kraju badania w tym zakresie zmierzają do opracowania podobnych modeli i klasyfikacji stanu zdegradowania stali Super 304H. Przydatność takiego narzędzia będzie obiektywna, kiedy równocześnie materiał po długotrwałym starzeniu i o określonym stanie struktury zostanie poddany próbom pełzania. Pozwoli to na ustalenie związku pomiędzy wyczerpaniem materiału a stanem jego zdegradowania, analogicznie jak w przypadku stali o osnowie ferrytycznej [25, 39].

## DEGRADACJA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH STALI AUSTENITYCZNYCH

**Długotrwała eksploatacja, tj. próba pełzania lub długotrwałe izotermiczne starzenie stali austenitycznych, prowadzi do zmian ich mikrostruktury odnoszących się głównie do procesów wydzieleniowych, a w konsekwencji do degradacji struktury.**

Procesy wydzieleniowe nie stanowią jeszcze stanu degradacji rozumianej jako pogorszenie właściwości użytkowych. Opisane elementy mikrostruktury będące skutkiem długotrwałego oddziaływania temperatury i naprężenia mają bezpośredni wpływ na zmiany właściwości użytkowych – mechanicznych oraz fizykochemicznych.

**Do głównych mechanizmów i kryteriów degradacji wpływających destabilizująco na stan stali austenitycznych zalicza się [9, 10, 17, 43]:**

- procesy związane ze zmianą morfologii faz wtórnych – koagulacji, sferoidyzacji i rozmieszczenia,
- wzrost kruchości stali w wyniku wydzielania się po granicach ziaren i bliźniaków węglików głównie  $M_{23}C_6$  oraz fazy  $\sigma$  sigma czy fazy Z (NbCrN),
- ubożenie osnowy w pierwiastki stopowe oraz tworzenie się przygranicznych stref wolnych od wydzielań,
- migrację granic ziaren,
- procesy przegrupowania dyslokacji polegające na ich anihilacji, zmniejszeniu lub zaniku pętli dyslokacyjnych oraz powstawania granic małego kąta.

Można wyróżnić dwa rodzaje zmian w materiale prowadzące do zwiększenia szybkości pełzania [24].

- Pierwszym z nich jest wyczerpanie, gdy zmiany następują w strukturze i nie występuje proces dekohezji.

Wyczerpanie jest utratą zdolności materiału do odkształcenia plastycznego w wyniku przebiegu procesu pełzania.

- Drugim procesem jest uszkodzenie, gdy powstają i rozwijają się uszkodzenia wewnętrzne, a nie towarzyszą im zmiany struktury.

Uszkodzenie w wyniku pełzania to nieodwracalne zmiany struktury, spowodowane przez oddziaływanie temperatury i naprężenia mechanicznego w długotrwałym czasie.

Zwykle oba procesy przebiegają równolegle, a jeden z nich jest dominujący w zależności od stadium pełzania.

Wyczerpanie jest definiowane jako stosunek czasu eksploatacji (przebiegu pełzania w materiale danego elementu) do czasu do zerwania. Miarą stopnia wyczerpania jest stosunek tych wartości. Stopień wyczerpania jest wartością względną i przy zerwaniu jest równy 1 lub 100% [23, 24]. Miarą stopnia wyczerpania może być również stosunek czasu przebiegu pełzania w danym elemencie do czasu zerwania.

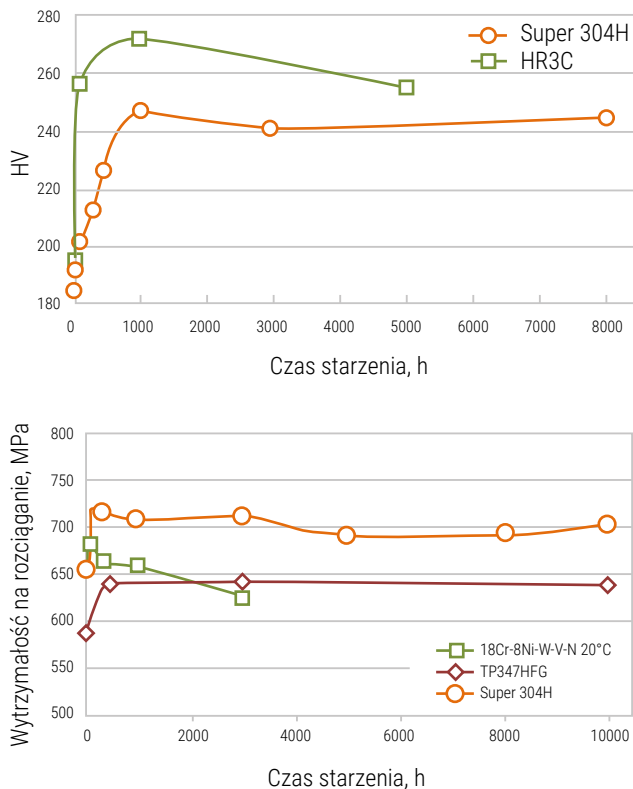
Wydłużenie czasu bezpiecznej eksploatacji elementów i urządzeń wykonanych z żarowytrzymałych stali austenitycznych wiązać należy z dążeniem do spowolnienia wyżej wymienionych zmian w mikrostrukturze. Osiąga się to poprzez:

- zachowanie stabilności dyspersyjnych wydzielań wewnątrz ziaren,
- ograniczanie wydzielania po granicach ziaren,
- opóźnienie w wydzielaniu się faz międzymetalicznych, głównie fazy sigma,
- zachowanie przez długi czas umocnienia roztworowego atomami pierwiastków międzywęzłowych i substytucyjnych [9].

Procesy te determinowane są składem chemicznym danej stali. Na kinetykę i rodzaj zachodzących przemian fazowych (węglików i faz międzymetalicznych) mają wpływ rzeczywiste warunki eksploatacji, a głównie zmienność temperatury i obciążeń.

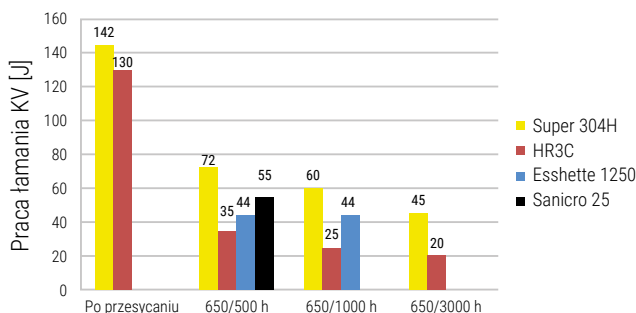
**W prowadzonych analizach ustalania funkcjonalnych związków przyczynowo-skutkowych w relacjach mikrostruktura, właściwości a parametry natury eksploatacyjnej należy pamiętać o podstawowej zasadzie. Każdy obiekt, każdy odmienny gatunek stali należy rozpatrywać indywidualnie, a do szacowania trwałości eksploatacyjnej należy przyjmować wynik najmniej optymistyczny [25].**

Zmiany mikrostruktury związane z procesem wydzieleniowym w niewielkim stopniu wpływają na wartości granicy plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze pokojowej i podwyższonej, a także na twardość [40, 44] (rys. 15).



Rys. 15. Charakterystyki zmian twardości i wytrzymałości na rozciąganie przykładowych stali austenitycznych po starzeniu w 650°C [40]

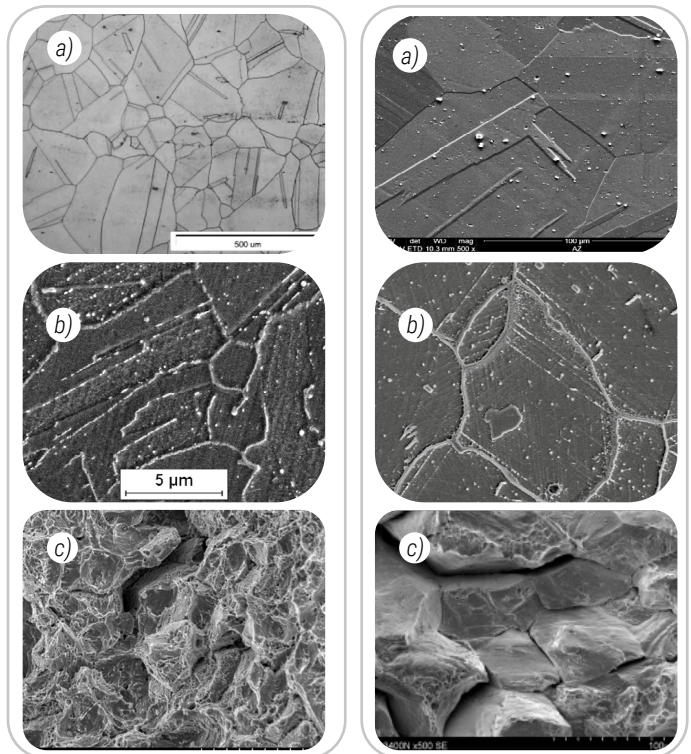
Cechą mechaniczną materiału szczególnie czułą na stan mikrostruktury, w tym wielkość ziarna austenitu i morfologię wydzielań, jest praca łamania wyznaczana w próbie udarności, która zwykle kojarzona jest z odpornością na pękanie w warunkach obciążeń dynamicznych (rys. 16). Wyraźnie przejawia się to zwłaszcza w przypadku stali HR3C [14–17, 30, 34].



Rys. 16. Wpływ czasu starzenia w 650°C na pracę łamania KV wybranych stali austenitycznych [8]

Proces cyklicznego starzenia w temperaturze 650°C odpowiadający temperaturze eksploatacji tej stali skutkuje wyraźnym spadkiem udarności poniżej niespełniającego wymogu kryterium minimalnej wartości 27 J. Przełomy udarnościowe wykazują wyraźnie zróżnicowaną morfologię złomu.

W przypadku stali Super 304H zachodzi pękanie mieszane transkryształiczne łupliwego i ciągliwego przełomu, co dobrze koreluje z drobnym ziarnem tej stali nr 8 wg ASTM (rys. 17). Natomiast w przypadku stali HR3C o wielkości ziarna nr 3–4 zachodzi pękanie kruche, co związane jest z grubym ziarnem austenitu nr 3–4 wg ASTM i uprzywilejowanym rozmieszczeniem węglików  $M_{23}C_6$  po granicach ziaren i bliźniaków (rys. 18).



Rys. 17. Struktura stali Super 304H; a) w stanie dostawy i b) po starzeniu 650°C/1000 godz. oraz c) przełom transkryształiczny mieszany [16]

Rys. 18. Struktura stali HR3C; a) w stanie dostawy i b) siatka węglików po starzeniu 650°C/500 godz. oraz c) przełom z przewagą pęknięć kruchych [16]

## WYKORZYSTANIE WYNIKÓW BADAŃ

Względnie duża niestabilność mikrostruktury w warunkach oddziaływania podwyższonej temperatury i związany z tym znaczny spadek ciągliwości do wartości poniżej 27 J był powodem odstąpienia od zastosowania stali HR3C na elementy przegrzewaczy pary budowanych kotłów na nadkrytyczne parametry pary. Z tego powodu problematyka związana z badaniami związków pomiędzy wpływem temperatury i szeroko rozumianych parametrów eksploatacyjnych na właściwości użytkowe i trwałość eksploatacyjną stali Super 304H jest priorytetową tematyką wielu realizowanych badań.

Rury ze stali Super 304H zainstalowane w krajowych blokach na parametry nadkrytyczne są obiektem zainteresowania badaczy w ramach profilaktycznego podejścia do utrzymania, zanim osiągną czas obliczeniowy 100 tys. godzin. Dotychczasowy stan wiedzy na temat wpływu długotrwałego oddziaływania temperatury i zmian struktury odnosi się głównie do oceny podstawowych cech mechanicznych, tj. granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze pokojowej i podwyższonej, twardości oraz pracy łamania w próbie udarności [27, 29, 32, 42].

## Literatura:

1. Klinkosz T., Analiza mechanizmów degradacji, Magazyn Urzędu Dozoru Technicznego „Inspektor” wydanie specjalne: Chemia Petrochemia Rafineria, 2024, [https://www.udt.gov.pl/images/INSPEKTOR\\_CHEMIA\\_WCAG.pdf](https://www.udt.gov.pl/images/INSPEKTOR_CHEMIA_WCAG.pdf) [dostęp: 11.2024].
2. Golański G. i in., Microstructure and mechanical properties of HR3C austenitic steel after service, Archives of Materials Science and Engineering, 2016, 81, 62–67.
3. 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.
4. Wersta R., Zieliński A., Struktura stali S304H po 20 000 godzin starzenia, Magazyn Urzędu Dozoru Technicznego „Inspektor” wydanie specjalne: Energetyka Konwencjonalna Ciepłownictwo, 2023, [https://www.udt.gov.pl/images/INSPEKTOR\\_ENERGETYKA\\_WCAG.pdf](https://www.udt.gov.pl/images/INSPEKTOR_ENERGETYKA_WCAG.pdf) [dostęp: 11.2024].
5. API RP 581 Risk-Based Inspection Methodology, THIRD EDITION, APRIL 2016, ADDENDUM 2, OCTOBER 2020.
6. Golański G., Zieliński A., Purzyńska H., Precipitation processes in creep-resistant austenitic steels, Austenitic Stainless Steels. New Aspects, (ed. by T. Tański), In-Tech publication, 2018.
7. Hernas A., Żarowytrzymałość stali i stopów. Gliwice: Wyd. Politechniki Śl., 1999.
8. Hernas A., Dobrzański J., Pasternak J., Fudali S., Charakterystyki nowej generacji materiałów dla energetyki, Gliwice: Wyd. Politechniki Śl., 2015.
9. Golański G., Żarowytrzymałe stale austenityczne. Monografia 73. Częstochowa: Wyd. Politechniki Częstochowskiej, 2017.
10. Golański G., Lis A.K., Słania J., Zieliński A., Microstructural aspect of long term service of the austenitic TP347 HFG stainless steel. Arch. Metall. Mater. 2015, 60 (4), s. 2901-2904.
11. Iseda A., Okada H., Semba H., Long term creep properties and microstructure of S304H, TP347 HFG, and HR3C for A-USC boilers. Energy Mater. 2007, 2 (4), s. 199-206.
12. Zurek J., Yang S.-M., Lin D.-Y., Huttel T., Singheiser L., Quadackers W.J., Microstructural stability and oxidation behavior of Sanicro25 during long-term steam exposure in the temperature range 600–750°C. Mater. Corr. 2015, 66 (4), s. 315-327.
13. Hernas A., Fudali S., Pasternak J., Evaluation of welded joints properties and microstructure of new austenitic steels Sanicro 25 and HR6W. W: Proc. of 10th Liege Conf. 2014.
14. Zhifang P., Wen R. i in., The effects of equivalent width of grain boundary carbide plates on impact toughness of HR3C super heater tubes in service. W: IV Int. Conf. „Powerwelding”, Bełchatów, 2015.
15. Golański G., Kolan C., Zieliński A. i in., Microstructure and mechanical properties of HR3C steel after service. Arch. Mater. Sc. Eng. 2016, 81 (2), s. 62-67.
16. Hernas A., Bednarczyk I., Fudali S., Hajda J., Mikrostruktura i ciągliwość stali HR3C po starzeniu cyklicznym w 650°C. Energetyka. 2016, 11, s. 664-666.
17. 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. Arch. Metall. Mater. 2016, 61 (2), s. 761-766.
18. Ziewiec A., Tasak E., Metalurgiczne problemy przy spawaniu stali S304H. W: Mater. Konf. POWERWELDING, Ostaniec, 2011.
19. Viswanathan R., Sarver J., Tanzosh J.M., Boiler materials for ultra-supercritical coal power plants-steamside oxidation. J. Mater. Eng. Perform. 2006, 15, s. 255-274.
20. Kościelniak B., Hernas A., Staszewski M., Analiza odporności na utlenianie w parze wodnej i korozję wysokotemperaturową nowych stali austenitycznych. W: Mater. XII Konf. N-T RAFAKO SA, Bełchatów 2015.
21. Hernas A., Augustyniak B., Degradation of superheater tubes made of austenitic T321H steel after long term service. W: 9th Conf. on Materials for Advanced Power Eng., Liege, 2010.
22. Paszkowska H., Hernas A., Zieliński A., Dobrzański J., Microstructural and mechanical properties changes of T321H steel after long time creep service. J. Arch. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 2013, 58 (1), s. 16-23.
23. Purzyńska H., Dobrzański J., Ewolucja mikrostruktury i właściwości użytkowych austenitycznej stali X8CrNiTi18-10 (T321H) podczas długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania. Instytut Metalurgii Żelaza im. St. Staszica, Prace Instytutu Metalurgii Żelaza 69 (3) (2017), s. 11–38.
24. Dobrzański J., Materiałoznawcza interpretacja trwałości stali dla energetyki, Scientific International Journal of the World Academy of Materials and Manufacturing Engineering, Volume 3, 2011.
25. Dobrzański J., Trwałość elementów ciśnieniowych bloków energetycznych. Monografia nr 12. Gliwice: Wyd. Instytutu Metalurgii Żelaza, 2019.
26. Golański G., Procesy degradacji mikrostruktury stali austenitycznych. Seminarium Szkol. UDT O. Łódź „Problemy eksploatacyjne stali nowej generacji w instalacjach przemysłowych”, Łódź 2017.
27. Zieliński A., Dobrzański J., Purzyńska H., Golański G., Properties, structure and creep resistance of austenitic steel Super304H. Mater. Testing. 2015, 57 (10), s. 859-865.
28. Yu H., Chi Ch., Precipitation behavior of Cu-rich phase in 18Cr9Ni3CuNbN austenitic heatresistant steel at early aging stage. Chinese Journal of Materials Research. 2015, 29 (3), s. 195-200.
29. Zieliński A., Structure and properties of Super 304H steel for pressure elements of boilers with ultra-supercritical parameters. J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 2012, 55 (2), s. 403-409.
30. Wang B., Liu Z.-D., Cheng S.-Ch., Liu Ch.-M., Wang J.-Z., Microstructure evolution and mechanical properties of HR3C steel during long-term aging at high temperature. Journal of Iron and Steel Research International. 2014, 21 (8), s. 765-773.
31. Sourmail T., Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. Mater. Sc. Techn. 2001, 17 (1), s. 1-14.
32. Ou P., Xing H., Wang X.L., Sun J., Tensile yield behavior and precipitation strengthening mechanism in Super304H steel. Mater. Sc. Eng.: A. 2014, 600, s. 171-175.
33. Kurban M., Erb U., Aust K.T., A grain boundary characterization study of boron segregation and carbide precipitation in alloy 304 austenitic stainless steel. Sc. Mater. 2006, 54 (6), s. 1053-1058.
34. Golański G., Kolan C., Zieliński A., Klimaszewska K., Merda A., Sroka M., Kłosowicz J., Microstructure and mechanical properties of HR3C steel after service. Arch. Mater. Sc. Eng. 2016, 81 (2), s. 62-67.
35. Hsieh Ch.-Ch., Wu W., Overview of intermetallic sigma (σ) phase precipitation in stainless steels. International Scholar Research Network, 2012, Article ID 732471.
36. Faulkner R.G., Grain boundaries in creep-resistant steels. W: Creep resistant steels, (ed. Abe F., Kern T.-U., Viswanathan R.). Cambridge: Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. 2008, s. 329-349.
37. Chen S.W., Zhang C., Xia Z.X., Ishikawa H., Yang Z.G., Precipitation behavior of Fe2Nb Laves phase on grain boundaries in austenitic heat resistant steels. Mater. Sc. Eng.: A. 2014, 615, s. 183-188.
38. Bai J. W., Liu P.P., Zhu Y.M., Chi C.Y., Yu X.Y., Xie X.S., Zhan Q., Coherent precipitation of copper in Super304H austenitic steel. Mater. Sc. Eng.: A. 2013, 584, s. 57-62.
39. Wytyczne UDT nr 1/2015. Zasady diagnostyki i oceny trwałości eksploatacyjnej elementów pracujących w warunkach pełzania. Warszawa 2015.
40. Chi Ch., Yu H., Xie X., Advanced Austenitic Heat Resistant Steels for Ultra-Super-Critical (USC) Fossil Power Plants. Alloy Steel-Properties and Use. InTech Publ. 2011, s. 171-200.
41. Wang J.Z., Liu Z.D. i in. Effect of ageing at 700°C on microstructure of heat resistant steels. J. of Iron and and Steel Res. International. 2013, 20 (4).
42. Wang J.Z., Liu Z.D. i in. Effect of ageing at 700°C on microstructure of heat resistant steels. J. of Iron and and Steel Res. International. 2013, 20 (4).
43. Dobrzański J., Zieliński A., Austenityczne stale S304H i HR3C na elementy ciśnieniowe kotła nadkrytycznego. W: POWERWELDING 2013 „Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów o temperaturze pary do 700°C, Gliwice 2013.
44. Vach M., Kunikowa T., Domankova M. i in., Evolution of secondary phases in austenitic stainless steels during long-term exposures at 600, 650 and 800°C. Mater. Character. 2008, 59 (12), s. 1792- 1798.
45. Zieliński A., Structure and properties of S304H steel for pressure elements of USC boiler. J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 2012, 55 (2), s. 403-409.