

WYTRZYMAŁOŚĆ NA PEŁZANIE STALI SUPER 304H



**DR INŻ.
ROBERT WERSTA**
Kierownik Działu Oceny
Zgodności Urząd Dozoru
Technicznego
Oddział we Wrocławiu



**PROF. DR HAB. INŻ.
ADAM ZIELIŃSKI**
Dyrektor
Instytutu Metalurgii Żelaza
im. St. Staszica
w Gliwicach

AUSTENITYCZNE STALE NIERDZEWNE POSIADAJĄ WIELE CECH SPRAWIAJĄCYCH, ŻE OBSERWUJE SIĘ NA NIE DUŻE ZAPOTRZEBOWANIE NA CAŁYM ŚWIECIE. WŚRÓD WŁAŚCIWOŚCI, KTÓRE CZYNIAJĄ JE POPULARNYMI WARTO WSKAZAĆ DUŻĄ ODPORNOŚĆ NA KOROZJĘ, DOBRĄ ODKSZTAŁCALNOŚĆ PLASTYCZNĄ CZY SPAWALNOŚĆ. STAL AUSTENITYCZNA CZĘSTO WYKORZYSTYWANA JEST M.IN. W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM I PETROCHEMICZNYM ORAZ ENERGETYCE. TYP 304H O WYŻSZEJ ZAWARTOŚCIĄ WĘGLA NIŻ POZOSTAŁE ODMIANY MA ZASTOSOWANIE W ŚRODOWISKACH PRACY PRZY PODWYŻSZONYCH TEMPERATURACH.

Stal S304H stosowana jest na przegrzewacze kotłów o nadkrytycznych parametrach pracy. W artykule zaprezentowano wyniki badań skróconych prób pełzania i badania pełzania z pomiarem wydłużenia. Próby pełzania wykonano na maszynach jednopółkowych produkcji Instytutu Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica w Gliwicach. Wyznaczono charakterystyki skróconych prób pełzania w postaci zależności $\log t_r = f(T_r)$ przy $s_b = \text{const}$ dla stali Super 304H przy stałym poziomie naprężenia $s_b = 150$ i 180 MPa. Badania pełzania z pomiarem wydłużenia prowadzono na materiale w stanie dostawy oraz po starzeniu przy temperaturze 650 i 700°C w czasie 1000 , $10\ 000$ i $30\ 000$ godzin. Próby wykonano na próbkach standardowych o stosunku $l_0/d_0 = 10$. Przyjęto stałą temperaturę próby 700°C , natomiast zastosowane obciążenie mieściło się w zakresie 100 - 150 MPa. Opisano wpływ czasu starzenia na zmiany prędkości pełzania badanej stali.

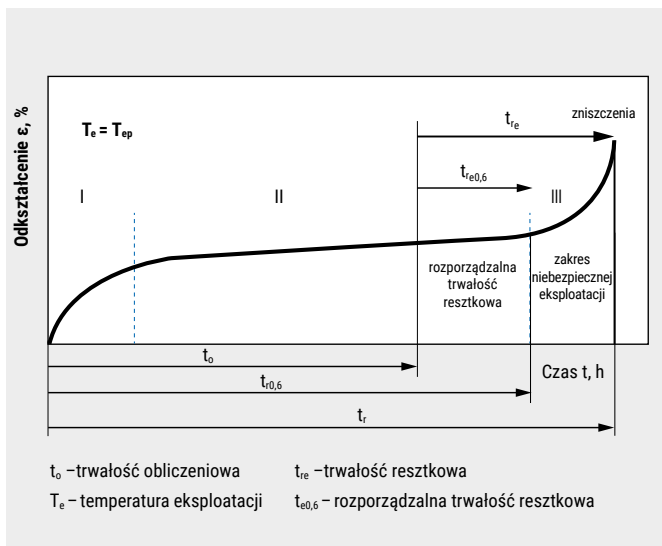
Zaprezentowane wyniki badań stanowią element charakterystyk materiałowych stali nowej generacji, które wykorzystane są w pracach diagnostycznych podczas eksploatacji.

WPROWADZENIE

Podstawowym wymogiem stawianym materiałom do pracy w podwyższonej temperaturze jest ich żarowytrzymałość mechaniczna, określana przez czasową wytrzymałość na pełzanie $R_{z,t/T}$, którą przyjmuje się do wyznaczania naprężenia dopuszczalnego elementu konstrukcyjnego.

W warunkach eksploatacji ważnym elementem oceny stanu materiału jest obiektywna ocena trwałości resztkowej, którą można wykonać opierając się jedynie na zespole metod i technik badawczych [1, 2, 3, 4] i wiąże się z ustaleniem rzeczywistych parametrów pracy instalacji, takich jak temperatura, naprężenie czy ilość odstawiń i uruchomień.

- Wytrzymałość na pełzanie wyznacza się na podstawie wyników prób pełzania do zerwania bez pomiaru wydłużenia w czasie trwania próby [2, 6].
- Czasową granicę pełzania określa stałe obciążenie, podzielone przez pole powierzchni przekroju poprzecznego próbki, które po upływie określonego czasu działania w danej temperaturze spowoduje trwałe wydłużenie próbki o określoną wielkość. Wyznacza się ją w próbie pełzania z pomiarem wydłużenia.



Rys. 1. Schematyczne ujęcie pełzania i definicji trwałości resztkowej i rozporządzalnej [1]

Obecnie w polskiej energetyce najczęściej na wężownice przegrzewaczy pary (SH, RH) pracujące w temperaturze ok. 600°C stosowana jest stal Super 304H. Dominującym procesem odpowiedzialnym za ich mechaniczne niszczenie jest pełzanie. Charakteryzuje się ono bardzo małą szybkością odkształcenia dla stali w zakresie od 10^{-8} do $10^{-12} s^{-1}$ [5]. Zależność pomiędzy odkształceniem, a czasem przy stałej temperaturze i naprężeniu w procesie pełzania, przedstawia rysunek 1. W formie graficznej definiuje takie pojęcia jak trwałość obliczeniową, resztkową oraz rozporządzalną trwałość resztkową.

Z praktycznego punktu widzenia najistotniejszą częścią charakterystyki pełzania jest stadium II, które w inżynierskich analizach zagadnienia trwałości resztkowej wyznacza tzw. rozporządzalną trwałość resztkową – bezpieczną z punktu widzenia niezawodnej eksploatacji [1, 2, 5].

Problematyka ta nabiera nowego znaczenia i wymaga szczególnej uwagi ze względu na aktualne tendencje prowadzenia eksploatacji krajowego systemu energetycznego w układzie regulacyjnym z OZE,

czyli częstego odstawiania/uruchamiania kotłów w przypadku zmian zapotrzebowania na energię elektryczną, a przedstawione badania mają pomóc w ocenie przegrzewaczy wykonanych ze stali Super 304H.

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
VDTÚV 550:12.2012	0,07	max.	max.	max.	max.	2,50	17,0	7,5	0,30	0,001	0,05	0,003
	0,13	0,30	1,00	0,040	0,010	3,50	19,0	10,5	0,60	0,010	0,12	0,030

ZAKRES I METODY BADAŃ

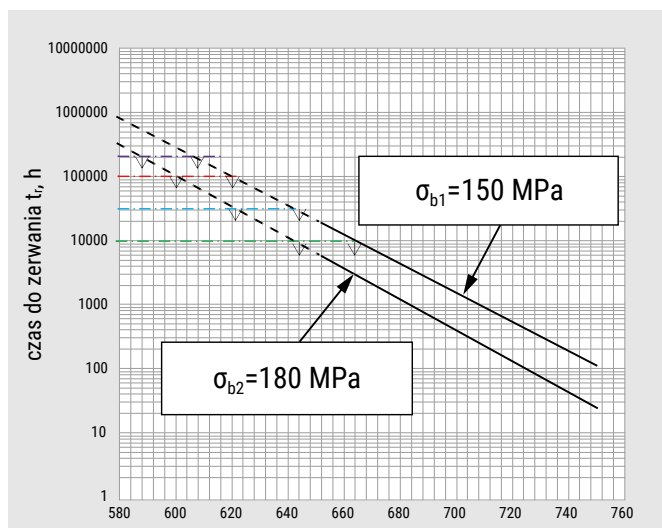
Próby pełzania prezentowane w pracy wykonano na maszynach jednopółkowych produkcji Instytutu Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica w Gliwicach, które umożliwiają prowadzenie badań w temperaturze do 1000°C przy obciążeniu maksymalnym 6 kN wraz z pomiarem i rejestracją temperatury i wydłużenia. Komory grzewcze gwarantują stały poziom temperatury badania na długości pomiarowej próbki o długości 50 mm w czasie trwania próby z dokładnością $\pm 0,4^\circ C$.

- Do pomiaru wydłużenia stosowano ekstensometry z indukcyjnymi czujnikami pomiaru długości z dokładnością $\pm 0,005$ mm.
- System klimatyzacji i wentylacji utrzymuje stałą temperaturę otoczenia $23 \pm 3^\circ C$, zapewniając powtarzalność warunków wykonywanych prób i pomiarów.
- Próby pełzania wykonano z pomiarem wydłużenia w stałej temperaturze i przy stałym obciążeniu na standardowych próbkach o stosunku $l_0/d_0 = 10$.
- Próbki zostały pobrane wzdłuż osi rur o długości pomiarowej próbki $l_0 = 50$ mm i średnicy $d_0 = 5$ mm.
- Próby pełzania przeprowadzono zgodnie z normą PN – EN ISO 204 [7] w zakresie skróconych prób pełzania i badania pełzania z pomiarem wydłużenia.

WYNIKI BADAŃ

Skrócone próby pełzania prowadzono przy stałym poziomie naprężenia odpowiadającym wymaganiu eksploatacyjnemu i w różnych wartościach temperatury badania, z zasady wyższej od temperatury eksploatacyjnej. Stosując metodę ekstrapolacji, można wyznaczyć wytrzymałość na pełzanie dla zakresu temperatury odpowiadającego przewidywanym wartościom eksploatacyjnym.

Wyznaczone charakterystyki skróconych prób pełzania w postaci zależności $\log t_r = f(T_p)$ przy $s_b = \text{const}$ dla stali Super304H przy stałym poziomie naprężenia $s_b = 150$ i 180 MPa pokazano na rys. 2.



Rys. 2. Wyniki skróconych prób pełzania stali Super 304H prowadzonych w temperaturze wyższej niż przewidywana eksploatacyjna przy stałym poziomie naprężenia o różnych wartościach

TRWAŁOŚĆ

Oszacowaną poprzez ekstrapolację trwałość w zakresie temperatury 600–640°C odpowiadającej przewidywanej eksploatacyjnej przy naprężeniu 150 i 180 MPa zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Trwałość w wyniku pełzania stali Super 304H w temperaturze i przy naprężeniu odpowiadającym przewidywanym eksploatacyjnym oszacowana na podstawie skróconych prób pełzania

Temperatura badania $T_b, ^\circ\text{C}$	Naprężenie badania σ_b , MPa	
	150	180
	Oszacowana trwałość t_r , godz.	
600	300 000	100 000
610	150 000	60 000
620	100 000	32 000
630	60 000	20 000
640	34 000	12 000

TEMPERATURY

Wykorzystując sporządzone charakterystyki skróconych prób pełzania, wyznaczono wartości temperatury dla wymaganych czasów do zerwania wynoszących 10 000, 30 000, 100 000 i 200 000 godzin przy naprężeniu 150 i 180 MPa odpowiadającym eksploatacyjnemu. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 2.

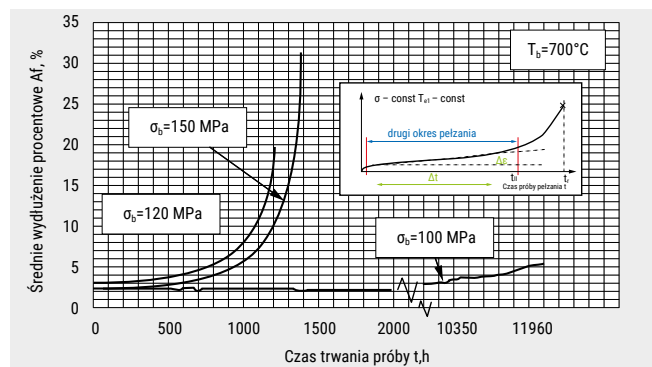
Tabela 2. Prognozowana temperatura dla czasu do zerwania stali Super 304H odpowiadającego 10 000, 30 000, 100 000 i 200 000 godzin przy naprężeniu 150 i 180 MPa

Naprężenie badania σ_b		150 MPa	180 MPa
Prognozowana temperatura dla czasu zerwania	10 000 h	662°C	642°C
	30 000 h	642°C	622°C
	100 000 h	620°C	600°C
	200 000 h	608°C	588°C

PRÓBY PEŁZANIA

Badania pełzania z pomiarem wydłużenia prowadzono na materiale w stanie dostawy oraz po starzeniu przy temperaturze 650 i 700°C w czasie do 30 000 godzin.

Próby wykonano na próbkach standardowych o stosunku $l_0/d_0 = 10$, długości pomiarowej $l_0 = 50$ mm i średnicy pomiarowej próbki $d_0 = 5$ mm, pobranych wzdłuż osi rury. Przyjęto stałą temperaturę próby 700°C, natomiast zastosowane obciążenie mieściło się w zakresie 100–150 MPa. Wyniki badań przedstawiono na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Porównanie wyników prób pełzania z pomiarem wydłużenia w czasie próby w postaci krzywych pełzania $\epsilon = f(t)$ dla różnych wartości naprężenia badania σ_b w stałej temperaturze badania $T_b = 700^\circ\text{C}$ stali Super 304H

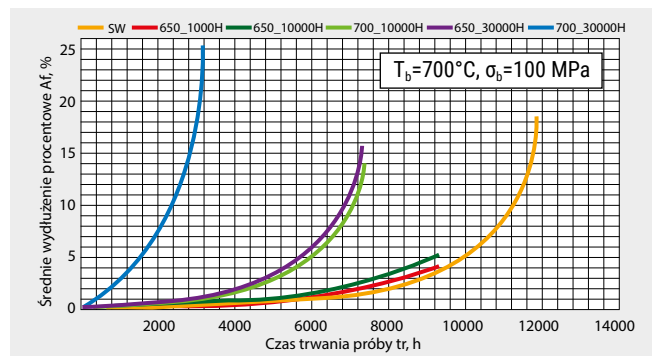
Sporządzone charakterystyki pełzania $\epsilon = f(t)$ przy temperaturze 700°C (rys. 3.) pozwoliły na wyznaczenie liczby godzin trwania drugiego okresu pełzania t_{II} oraz ułamka trwałości określającego udział drugiego okresu pełzania w całkowitym czasie próby do zerwania t_{II}/t_r realizowanej przy naprężeniach 100, 120 i 150 MPa zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Czas do końca drugiego okresu pełzania t_{II} , czas do zerwania t_r oraz udział drugiego okresu pełzania w czasie do zerwania t_{II}/t_r stali Super 304H w zależności od naprężenia badania w stałej temperaturze badania $T_b = 700^\circ\text{C}$

Super 304H	Temperatura badania $T_b = 700^\circ\text{C}$		
Naprężenie badania σ_b , MPa	100	120	150
Czas do zerwania t_r , h	11960	1204	1376
Czas do końca drugiego okresu pełzania t_{II} , h	7200	686	750
Udział t_{II} w t_r , t_{II}/t_r	0,60	0,57	0,54

PRÓBY PEŁZANIA PO STARZENIU

Trzeci rodzaj eksperymentów zmierzających do opracowania charakterystyk pełzaniowych, związanych z szacowaniem trwałości eksploatacyjnej stali Super 304H, obejmował próby pełzania badanej stali przy temperaturze 700°C i naprężeniu 100 MPa poddanych uprzednio starzeniu w temperaturze 650 i 700°C w czasie do 30 000 godzin. Czas trwania prób dochodził do 12 000 godzin. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Wyniki prób pełzania z pomiarem wydłużenia przy stałym poziomie naprężenia badania i temperatury dla stali Super 304H w stanie dostawy i po długotrwałym starzeniu w temperaturze 650 i 700°C

PODSUMOWANIE

Jak podaje [2] proces pełzania oszczędnościowych stali austenitycznych w zakresie temperatur 600–650°C przy naprężeniu nie przekraczającym 150 MPa wywołuje w początkowym stadium zmiany strukturalne, polegające na tworzeniu się licznych bliźniaków i błędów ułożenia, na których w dalszym ciągu trwania procesu pełzania wydzielają się węgliki $M_{23}C_6$. Dodatek drogiego molibdenu i boru powoduje wzrost rozdrobnienia faz wtórnych. Takie równomierne rozmieszczenie wydzieliń powoduje wzrost umocnienia stali. Ze wzrostem temperatury badania do 650 i 700°C z równoczesnym wzrostem naprężeń, powoduje wzrost procesów zdrowienia osnowy oraz wydzielenia po granicach ziarn węglików $M_{23}C_6$ i faz międzymetalicznych: σ , Lavesa. Badana stal w swym składzie nie zawiera drogiego molibdenu, a efekt umocnienia jest spowodowany obecnością koherentnych wydzieliń ϵ -Cu i NbCrN. Zaobserwowano podobieństwo, jeśli chodzi o proces wydzielenia się węglika $M_{23}C_6$ i fazy σ [8, 9].

Z przedstawionych na rysunku 4 krzywych pełzania wynika, że wraz ze wzrostem temperatury i czasu starzenia następuje utrata trwałości eksploatacyjnej. Objawia się to wzrostem szybkości pełzania w drugim jego okresie. W tabeli 4 zestawiono uzyskane wyniki szybkości pełzania.

- Wyniki szybkości pełzania starzonej stali w temperaturze 650°C pokazują po starzeniu przez 1000 godzin wzrost prędkości pełzania o jedną jednostkę w porównaniu do szybkości pełzania materiału w stanie wejściowym dostawy.
- Wyniki szybkości pełzania badanego materiału po starzeniu przez 10 000 godzin po porównaniu do wyników uzyskanych dla materiału w stanie dostawy pokazują wzrost szybkości pełzania o 16,1 jednostek i 15,1 jednostek w odniesieniu stanu po 1000 godzin starzenia.

Porównując uzyskane wyniki szybkości pełzania dla materiału starzonego przez 30 000 godzin w temperaturze 650°C, zaobserwowano wzrost o około 100 jednostek w porównaniu do uzyskanych wyników dla stanu wyjściowego i o 84,2 jednostki dla stali starzonej przez 10 000 godzin.

Tabela 4. Wyniki szybkości pełzania dla stali Super 304H

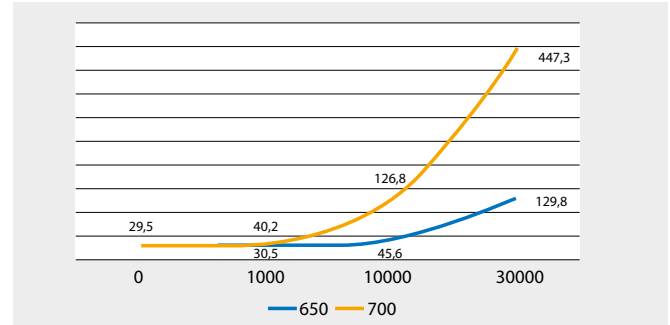
Parametry prób pełzania			Czas trwania próby t, h
Temperatura badania $T_b = 700^\circ\text{C}$; Naprężenie badania $\sigma_b = 100 \text{ MPa}$			
Materiał		Szybkość pełzania $\epsilon \text{ s\%/h} \cdot 10^4$	
Temperatura starzenia, $^\circ\text{C}$	Czas starzenia, h		
Stan dostawy	-	29,5	11818
650°C	1000	30,5	(9500)
	10 000	45,6	(9500)
	30 000	129,8	7149
700°C	1000	-	-
	10 000	126,8	7261
	30 000	447,3	3190

- **Dużo większy wzrost szybkości pełzania zaobserwowano dla stali Super 304H starzonej w temperaturze 700°C przekraczającej o 50°C do zakładanej temperatury długotrwałej pracy dla tej stali w warunkach rzeczywistych.**

Szybkość pełzania materiału starzonego przez 10 000 godzin wzrosła o 97,3 jednostki w odniesieniu do badań wykonanych na materiale w stanie wyjściowym.

- Największy wzrost szybkości pełzania, a tym samym utratę trwałości, odnotowano dla materiału w odniesieniu do starzenia przez 30 000 godzin w temperaturze 700°C.

W tym przypadku wzrost szybkości pełzania jest ponad 15-krotny w porównaniu do stanu dostawy i ponad 3,5-krotny w odniesieniu do starzenia po 10 000 godzin. Porównanie uzyskanych szybkości pełzania w wykonanych badaniach dla obydwu poziomów temperatury starzenia przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Zależność szybkości pełzania od czasu i temperatury starzenia dla stali Super 304H

Na podstawie uzyskanych wyników badań zaobserwowano około 4-krotny wzrost szybkości pełzania przy wzroście temperatury starzenia o 50°C. Wzrost szybkości pełzania, a tym samym spadek wytrzymałości na pełzanie, jest nierozzerwalnie związany ze stanem zaawansowania procesu wydzieleniowego zachodzącym w mikrostrukturze badanej stali, co potwierdzają badania [8-14].

Literatura:

1. Bai J.W. and others, *Coherent precipitation of copper in Super304H austenite steel*, Mater. Sci. Eng. A, 2013, 584, 57–62.
2. Dobrzański J., Golański G., Purzyńska H., Zieliński A., *Properties, structure and creep resistance of austenitic steel Super 304H*, Materials Testing, 2015, Vol. 57, 859–865.
3. Dobrzański J., Golański G., Purzyńska H., Zieliński A., Wersta R. *Struktura stali Super 304H po 20 000 godzin starzenia*.
4. Dobrzański J., Hernas A., *Trwałość i niszczenie elementów kotłów i turbin parowych*, Monografia, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003.
5. Dobrzański J., *Materiałoznawcza interpretacja trwałości stali dla energetyki*, Wyd. Open Access Library, Volume 3, 2011.
6. Dobrzański J., *Trwałość elementów ciśnieniowych bloków energetycznych*, Wyd. IMŻ, Gliwice 2019.
7. Hernas A., *Żarowytrzymałość stali i stopów*. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2000.
8. Horvath J., Janovec J., Junek M.: *The changes in mechanical properties of austenitic creep resistant steels SUPER 304H and HR3C caused by medium-term isothermal ageing*, Solid State Phenom, 2017, 258, 639–642.
9. Lin D., Quadackers W. J., Yang S., Żurek J., *Precipitation behavior of the Sanicro 25 steel after long-term steam exposure in the temperature range 600-700°C*, J. Mater. Res., 30, 2015.
10. Polski Komitet Normalizacyjny, PN-EN ISO 204:2018, *Metale. Próba pełzania przy jednoosiowym rozciąganiu*, Warszawa 2018.
11. 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.
12. Zieliński A., *Trwałość eksploatacyjna żarowytrzymałych stali o osnowie ferrytycznej w warunkach długotrwałego oddziaływania temperatury*, Wyd. IMŻ, Gliwice 2016.
13. Wersta R., Zieliński A., *Struktura stali Super 304H po 10 000 godzin starzenia*, Energetyka 11/2018.