POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH Wydział Mechaniczny Technologiczny Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych



mgr inż. Karol Sówka

PRACA DOKTORSKA

Analiza trwałości eksploatacyjnej złączy spawanych z żarowytrzymałej stali P92

> Promotor: dr hab. inż. Marek Sroka, prof. PŚ

Praca doktorska Karol Sówka:

"Analiza trwałości eksploatacyjnej złączy spawanych z żarowytrzymałej stali P92"

1.	Ws	stęp		3		
2.	Prz	zegl	ąd piśmiennictwa	5		
,	2.1.	А	ktualny stan krajowej energetyki oraz założenia polityki energetycznej Pols	ki		
				5		
,	2.2.	S	tale i ich złącza spawane stosowane w energetyce 1	. 1		
,	2.3.	M	letody oceny trwałości eksploatacyjnej materiału i elementów ciśnieniowyc	ch		
]	kotłó	w pa	arowych	27		
3.	Ba	dan	a własne	\$6		
,	3.1.	С	el pracy	36		
	3.2.	P	rogram badań	38		
	3.3.	M	lateriał do badań	39		
	3.4.	M	letodyka badań	15		
	3.5.	W	yniki badań	50		
	3.5	5.1	Badania mikrostrukturalne	50		
	3.5	5.2	Badania twardości	7		
	3.5	5.3	Badania właściwości wytrzymałościowych	31		
	3.5	5.4	Badania udarności 8	33		
	3.5	5.5	Próby pełzania 8	36		
	3.5	5.6	Analiza mikrostrukturalna oraz EDS po próbach pełzania9)0		
	3.6.	0	cena trwałości eksploatacyjnej)6		
4.	Wı	nios	ki 10)4		
5.	Bil	bliog	grafia10)6		
6.	Sp	is ry	zsunków	.7		
7.	Sp	is ta	bel 12	22		
8.	. Streszczenie					
9.	Ab	ostra	ct	24		

Serdecznie dziękuję mojemu Promotorowi, prof. P.Ś. dr hab. inż. Markowi Sroce, za niezliczone godziny poświęcone sprawdzaniu, cenne wskazówki i inspirację na każdym etapie powstawania tej pracy. Jego ogromna wiedza, zaangażowanie oraz cierpliwość były dla mnie nieocenionym wsparciem i motywacją w dążeniu do ukończenia tego projektu.

Składam również serdeczne podziękowania Panu Dyrektorowi, prof. dr hab. inż. Adamowi Zielińskiemu oraz Pani Dyrektor, dr inż. Hannie Purzyńskiej, za zorganizowanie badań oraz udostępnienie kluczowej infrastruktury technicznej Sieci Badawczej Łukasiewicz – Górnośląskiego Instytutu Badawczego w Gliwicach. Ich otwartość na pomoc i zaangażowanie były nieocenione dla realizacji tego projektu.

Na koniec, pragnę wyrazić ogromną wdzięczność mojej Żonie, Jagodzie, za nieustające wsparcie, cierpliwość oraz troskliwą opiekę nad naszymi dziećmi w czasie godzin, które poświęciłem na pisanie tej pracy. To właśnie jej wyrozumiałość i determinacja pozwoliły mi zrealizować ten cel.

1. Wstęp

Modernizacja oraz budowa nowoczesnych jednostek energetycznych jest nie tylko koniecznością, ale także strategicznym wyzwaniem niezbędnym dla zapewnienia zrównoważonego rozwoju. Polska energetyka nadal w dużej mierze jest zależną od paliw kopalnych, musi zmierzyć się z wieloma wyzwaniami związanymi z jej przebudową. Ekonomiczne i środowiskowe aspekty modernizacji energetyki w Polsce są kluczowe dla jej przyszłości. Z ekonomicznego punktu widzenia, modernizacja przyczyni się do zwiększenia efektywności energetycznej oraz obniżenia kosztów produkcji energii w dłuższym okresie. Inwestycje w nowoczesne, innowacyjne technologie mogą także stymulować rozwój gospodarczy poprzez tworzenie nowych miejsc pracy oraz zwiększenie konkurencyjności sektora energetycznego na rynku międzynarodowym [1].

Z kolei z perspektywy środowiskowej, modernizacja ta jest kluczowym elementem zapobiegania globalnemu ociepleniu. Polska, będąca jednym z największych emitentów CO₂ w UE, musi dążyć do zmniejszenia swojego wkładu w zanieczyszczenie atmosfery. Redukcja emisji gazów cieplarnianych poprzez modernizację jednostek energetycznych i stopniowe odchodzenie od węgla na rzecz odnawialnych źródeł energii oraz nowoczesnych technologii atomowych jest konieczna, aby spełnić zobowiązania wynikające z międzynarodowych umów klimatycznych [2]. Zła jakość powietrza ma konsekwencje gospodarcze, obejmujące koszty leczenia ludzi, ograniczoną produktywność pracowników oraz szkody środowiskowe. Działania na rzecz ochrony środowiska przyczynią się nie tylko do poprawy jakości powietrza i zdrowia publicznego, ale również pomogą w zachowaniu bioróżnorodności oraz w ochronie ekosystemów naturalnych [3, 4].

Zrealizowane w ostatnich latach inwestycje w postaci budowy bloków energetycznych o klasie 1000 MW (np. Elektrownia Opole oraz Elektrownia Jaworzno) w pełni wpisują się w aktualną politykę energetyczną kraju. Rozbudowa Elektrowni Opole, obejmująca dodanie dwóch bloków ultranadkrytycznych o mocy 900 MW, jest największą inwestycją w infrastrukturę energetyczną w Polsce od 1989 roku. Projekt ten znacznie zwiększył moc elektrowni, czyniąc ją trzecią co do wielkości w kraju i kluczową na pokrycie zapotrzebowania Polski na energię elektryczną. Drugą bardzo ważną inwestycją był blok J910 w Elektrowni Jaworzno III, co stanowi istotny krok w modernizacji infrastruktury energetycznej w Polsce, równoważąc potrzebę niezawodnej produkcji energii z poprawą ochrony środowiska i efektywnością. Zaawansowana technologia nowej jednostki i wyższa wydajność przyczyniają się do znacznej redukcji emisji, dostosowując się do celów emisyjnych UE [5].

Firma Zakłady Remontowe Energetyki Katowice S.A. uczestniczyła w obu tych przedsięwzięciach kluczowych dla energetyki krajowej. Jedno z nich dotyczyło budowy nowych mocy w technologiach węglowych w TAURON Wytwarzanie S.A. tj.: "*Budowa bloku*

energetycznego o mocy 910 MW na parametry nadkrytyczne w Elektrowni Jaworzno III". W ramach tego zadania podpisano umowę na: "Zaprojektowanie i wykonanie w ramach realizacji Bloku dostawy oraz montażu rurociągów wysokoprężnych (LAB, LBB, LBC, LBA) wraz z armaturą oraz systemami pomocniczymi, a także dobór oraz montaż zamocowań pierwszorzędowych" [6]. W jednym z zakładów Firmy, tj. w Wydziale Prefabrykacji Rurociągów, realizowany był projekt prefabrykacji elementów składowych instalacji pary świeżej LBA, wtórnie przegrzanej LBB, pary do wtórnego przegrzewu LBC, rurociągów woyo zasilającej LAB oraz LBA, LBB, LBC, LAB. Całość prac w zakresie prefabrykacji rurociągów wysokoprężnych dla nowego bloku w Jaworznie obejmowała prefabrykację rurociągów o łącznej masie ponad 2.000 ton. Kluczowe komponenty rurociągów o wysokich parametrach przepływu (PS= 30,9 MPa, TS=610°C) tj. rury proste, kolana gięte oraz kształtki spawane wykonane były ze stali X10CrWMoVNb9-2 (skrótowo oznaczanej jako P92).

Chcąc nadążyć za rozwojem technologii energetycznych i stosowanych konstrukcji kotłowych konieczne jest uruchomienie badań oraz analiz do określenia wytrzymałości elementów ciśnieniowych, które to w tych jednostkach zostały zastosowane. Dlatego niezwykle istotne jest poznanie szeregu właściwości materiałów pracujących w wysokiej temperaturze. Istotnym kryterium oceny niezawodności oraz bezpiecznej eksploatacji urządzeń ciśnieniowych jest znajomość kondycji materiału w perspektywie długoterminowej pracy. Przy założeniu, że materiał eksploatowany będzie zgodnie z opracowanymi instrukcjami, dokumentacją technicznoruchową, niezbędne jest zbadanie właściwości materiału, aby określić czas jego bezpiecznej i bezawaryjnej (z metalurgicznego punktu widzenia) eksploatacji.

Praca doktorska, w której podjęto temat analizy trwałości eksploatacyjnej złączy spawanych wykonanych ze stali P92, jest istotnym elementem w kontekście zapewnienia niezawodności i bezpieczeństwa pracy całego obiektu energetycznego. Próbki złączy spawanych badanych w ramach dysertacji zostały wykonane z zachowaniem analogicznych norm, standardów oraz materiałów hutniczych w postaci rur bez szwu do zastosowań ciśnieniowych jak dla omawianego zadania. Za szczególnie ważne autor uznał badania elementów wysokociśnieniowych, które odpowiadają za przenoszenie znacznych obciążeń, a ich awaria może prowadzić do poważnych konsekwencji. Takimi elementami niewątpliwie są rurociągi pary świeżej, wraz z przynależnymi elementami kształtowymi typu trójnik lub armatura. Charakteryzują się one wysoką temperaturą pracy oraz wysokim ciśnieniem panującym wewnątrz rurociągu, nie są one jednak ogrzewane od strony zewnętrznej (np. spalinami jak w przypadku wężownic rurowych).

Wyznaczone cele pracy w postaci charakterystyk mikrostrukturalnych złącza spawanego ze stali P92 mogą dostarczyć wniosków niezbędnych do przeprowadzania analiz, prognozowania oraz planowania koniecznych przeglądów instalacji rurociągów wysokoprężnych. Będzie to miało szczególne znaczenie w kontekście bezpiecznej eksploatacji ostatnio wybudowanych nowoczesnych jednostek energetycznych na parametry nadkrytyczne.

2. Przegląd piśmiennictwa

2.1. Aktualny stan krajowej energetyki oraz założenia polityki energetycznej Polski

W dzisiejszych czasach energetyka stanowi jeden z kluczowych filarów każdej narodowej gospodarki. Polska nie jest wyjątkiem jako kraj rozwijający się, oparty na przemyśle. Rozwój krajowej energetyki ma fundamentalne znaczenie. Dlatego też należy dokonać analizy stanu krajowej energetyki w Polsce, biorąc pod uwagę zarówno kontekst Unii Europejskiej, jak i wewnętrzną politykę energetyczną kraju. Analiza ta wskaże możliwe do obrania kierunki, które w zależności od Władz Państwowych mogą być realizowane w mniejszym lub większym stopniu [7].

Rozwój konkretnych technologii energetycznych zależy od wielu czynników, a do najważniejszych zaliczają się aspekty techniczno-ekonomiczne, ekologiczne, prawne i materiałowo-technologiczne [8]. Obecnie krajowy system energetyki zawodowej składa się głównie z jednostek opartych na spalaniu paliw w postaci węgla kamiennego i brunatnego. Obejmuje 20 bloków o mocy 120 MW, 54 bloki o mocy 200 MW, 16 bloków o mocy 360 MW, 2 bloki o mocy 500 MW oraz 7 nowoczesnych jednostek o parametrach nadkrytycznych (np. blok firmy Tauron w Jaworznie o mocy 910 MW) [9].

Jak pokazuje struktura produkcji energii elektrycznej w 2022 roku (Rys. 1) udział węgla w produkcji energii elektrycznej wyniósł 70,7% brutto (zmniejszył się tylko o 1,7 p.p. niż w 2021 roku). Po raz pierwszy produkcja z OZE przekroczyła 20% miksu – wyniosła 20,6% dzięki rekordowej produkcji na poziomie 36,8 TWh oraz zmniejszonemu o 1,9% zapotrzebowaniu na energię elektryczną. Ze względu na agresję Rosji na Ukrainę produkcja energii z gazu ziemnego osiągnęła najniższy poziom od 2017 roku. Przełożyło się to na rekordowo wysokie ceny gazu na światowych giełdach. Produkcja energii z fotowoltaiki podwoiła się względem 2021 roku i wyniosła 8,0 TWh. Jednostki gazowe i opierające się na węglu kamiennym zanotowały najniższe w historii współczynniki wykorzystania mocy [10]. Wszystkie zmiany w produkcji energii elektrycznej w 2022 roku względem 2021 roku przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 1. Struktura produkcji energii elektrycznej w 2022 r. [11]



Rysunek 2. Zmiana produkcji energii elektrycznej w 2022 r. względem 2021 r. [11]

Analizując zmiany produkcji energii elektrycznej w ostatniej dekadzie (Rys. 3) można wskazać 4 główne wnioski [10]:

- krajowa produkcja energii elektrycznej wyniosła 178,8 TWh brutto. To o 0,5% mniej niż rok temu,
- na przestrzeni 10 lat generacja energii elektrycznej wzrosła o 8,7% (ze 164,4 TWh w 2013 r.),
- produkcja ze źródeł konwencjonalnych spadła o 4% ze 146,9 TWh w 2013 r. do 140,9 TWh w 2022 r.; spadki produkcji odnotowano z węgla kamiennego (-0,9 TWh, tj. -1%) oraz brunatnego (-9 sWh, tj. -16%), wzrosła natomiast produkcja ze źródeł gazowych (o 7,3 TWh, tj. o 169%),
- generacja z OZE wzrosła o 117%, z 17 TWh w 2013 r. do 36,8 TWh w 2022 r.



Rysunek 3. Zmiany produkcji energii elektrycznej w ostatniej dekadzie [11]

Polska jako członek Unii Europejskiej, jest zobowiązana do przestrzegania i wdrażania ustalonych przez UE standardów, w tym tych dotyczących energetyki. Obecnie podstawę działań stanowi długoterminowa wizja dążenia do neutralności klimatycznej UE do 2050 roku oraz mechanizmy regulacyjne stymulujące osiąganie efektów w najbliższych dziesięcioleciach (cele na 2020 i 2030 rok). W związku z ideą dekarbonizacji UE, w grudniu Rada Europejska zatwierdziła unijny cel zakładający ograniczenie emisji netto gazów cieplarnianych do roku 2030 o co najmniej 55% w porównaniu z poziomem z roku 1990 [12].

W 2009 roku przyjęto pakiet regulacji wyznaczający trzy zasadnicze cele przeciwdziałania zmianom klimatu do 2020 roku (tzw. Pakiet 3 x 20%). Polska w ramach tego pakietu zobowiązała się do [12]:

- zwiększenia efektywności energetycznej, poprzez oszczędność zużycia energii pierwotnej o 13,6 Mtoe w latach 2010-2020 w porównaniu do prognozy zapotrzebowania na paliwa i energię z 2007 r.,
- zwiększenia do 15% udziału energii z OZE w końcowym zużyciu energii brutto do 2020 r.,
- kontrybucji w ogólnounijnej redukcji emisji gazów cieplarnianych o 20% (w porównaniu do 1990 r.) do 2020 roku (w przeliczeniu na poziomy z 2005 r.: -21% w sektorach EU ETS i 0% w non-ETS).

W roku 2014 Rada Europejska utrzymała kierunek przeciwdziałania zmianom klimatu i zaakceptowała cztery nowe cele do 2030 roku dla całej UE, które po modyfikacjach w 2018 i 2020 roku są następujące:

- zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych (GHG, ang. greenhouse gases) o co najmniej 55% w porównaniu z emisją z 1990 roku,
- co najmniej 32% udział źródeł odnawialnych w zużyciu końcowym energii brutto,
- wzrost efektywności energetycznej o 32,5%,
- ukończenie budowy wewnętrznego rynku energii UE.

Polska, ze względu na swój duży udział węgla w mikście energetycznym, stoi przed wyjątkowymi wyzwaniami w dążeniu do osiągnięcia tych celów. Dlatego też został opracowany własny plan transformacji energetycznej pod nazwą Polityka Energetyczna Polski 2040 (PEP2040). Cele szczegółowe PEP2040 obejmują cały łańcuch dostaw energii – od pozyskania surowców, przez wytwarzanie i dostawy energii (przesył i rozdział), po sposób jej wykorzystania i sprzedaży. Kluczowe elementy transformacji energetycznej w Polsce wg PEP2040 to [12]:

- istotny wzrost mocy zainstalowanych w fotowoltaice ok. 5-7 GW w 2030 r. i ok. 10-16 GW w 2040 r.,
- w 2030 r. udział OZE w końcowym zużyciu energii brutto wyniesie co najmniej 23%,
- energetyka wiatrowa na morzu moc zainstalowaną osiągnie ok. 5,9 GW w 2030 r. i ok. 11 GW w 2040 r.,

- 23% zmniejszenia zużycia energii pierwotnej na 2030 r. (w stos. do prognoz PRIMES2007),
- do 2030 r. nastąpi redukcja emisji GHG o ok. 30% w stosunku do 1990 r.,
- uruchomienie w 2033 r. pierwszego bloku elektrowni jądrowej o mocy ok. 1-1,6 GW. Kolejne bloki co 2-3 lata (max 6 bloków),
- w 2030 r. udział węgla w wytwarzaniu energii elektrycznej nie będzie przekraczać 56%.

Aby spełniać założenia planu na najbliższe lata konieczne są działania wymagające dużych nakładów finansowych i inwestycyjnych. Dlatego też w latach 2021-2040 skala kosztów może sięgać 1600 mld PLN. Planuje się inwestycje głównie w zakresie wzrostu ilości wytwarzanej energii z OZE, wdrożenia energetyki jądrowej oraz modernizacji konwencjonalnych źródeł energii [12]. Planuje się, aby w 2030 r. nastąpił spadek udziału węgla w strukturze zużycia energii do poziomu 56% a okresowo nawet do 37,5% (przy zwiększonych cenach uprawnień do emisji CO₂). Wówczas konieczny będzie wzrost udziału OZE we wszystkich sektorach i technologiach do poziomu co najmniej 32% w końcowym zużyciu energii elektrycznej netto w 2030 r. co da możliwość na dalszy rozwój fotowoltaiki oraz morskich farm wiatrowych.

Analizując sektor odnawialnych źródeł energii można zauważyć, że położenie geograficzne Polski warunkuje maksymalną wydolność zastosowanej technologii. Polska leży w obszarze o niskiej efektywności instalacji fotowoltaicznych co potwierdza mapa efektywności instalacji fotowoltaicznych przedstawiona na rysunku 4. Potencjał produkcji energii elektrycznej z paneli fotowoltaicznych jest znacząco niższy aniżeli w krajach Europy południowej. Pomimo to w ostatnich latach można zaobserwować znaczny wzrost zainstalowanej mocy paneli fotowoltaicznych.

Trochę lepiej kształtują się możliwości polskiej energetyki wiatrowej. Jeśli chodzi o rozwój morskich farm wiatrowych, to potencjał energetyczny Morza Bałtyckiego jest szacowany na ok. 93 GW, z czego na polski obszar przypada ponad 28 GW. Oznacza to, że spośród wszystkich państw basenu Morza Bałtyckiego mamy największe możliwości w tej dziedzinie. Dla porównania Elektrownia Bełchatów ma moc 5,1 GW i wytwarza 18% energii elektrycznej w Polsce. Rolę morskich farm wiatrowych w procesie dekarbonizacji zaczęto dostrzegać głównie w ostatnich latach. W grudniu 2020 roku przyjęto ustawę o promowaniu wytwarzania energii elektrycznej w morskich farmach wiatrowych. Sektor morskiej energetyki wiatrowej, tzw. "Offshore Wind" uwzględniono także w dokumencie "Polityka energetyczna Polski do 2040". Wskazano w nim, że w roku 2030 moc generowana przez morskie farmy wiatrowe ma osiągnąć 5,9 GW, a w roku 2040 - 11 GW. Z pewnością będzie to jedna z kluczowych dróg do pozyskania czystej energii w drodze do maksymalnego ograniczania emisji CO₂ [13, 14].



Rysunek 4. Efektywność instalacji fotowoltaicznych w poszczególnych regionach Europy (KWh/KWp) [15]

W całej energetycznej układance nie możemy zapomnieć o energetyce jądrowej, która jest obecnie przedmiotem niezwykle ożywionej publicznej debaty w Polsce. To jeden ze strategicznych kierunków, którego wdrożenie wydaje się niezbędne w drodze do uniknięcia luki podażowej oraz realizacji europejskich celów klimatycznych. Obecne plany rozwoju atomu w Polsce określa przyjęty 2 października 2020 roku: Polski Plan Energetyki Jądrowej (PPEJ), z perspektywą do roku 2040. Plan ten zakłada powstanie dwóch elektrowni EJ1 i EJ2 o łącznej mocy 6-9 GW w których to zostaną zamontowane po trzy ciśnieniowe reaktory lekkowodne (PWR) generacji III i III+. Budowa pierwszego reaktora EJ1 o mocy 1–1,6 GW ma ruszyć w 2026 roku i zakończyć się w 2033 roku a będzie to konstrukcja reaktorów AP1000 firmy Westinghouse [16, 17].

Równolegle do planów budowy w Polsce wielkoskalowych elektrowni jądrowych rośnie zainteresowanie małymi reaktorami (z ang. Small Modular Reactor – SMR). Mają one mniejszą moc w porównaniu do PWR-ów a ich zaletami są modułowy charakter, który ograniczy koszty i czas budowy. SMR-y oprócz energii elektrycznej będą w stanie produkować też ciepło i czysty wodór – co niewątpliwie sprzyja warunkom ekonomicznym takiej inwestycji. Małe reaktory są częścią planu PEP2040 i planuje się, aby w całości energetyka jądrowa produkowała 22,6% energii do 2040 roku. Ich moc ma wynieść wówczas 7,8 GW wobec wcześniej zakładanych

4,4 GW. Pierwszy SMR należący do spółki ORLEN Synthos Green Energy ma zostać uruchomiony w 2030 r. i dostarczać do sieci 1 TWh energii elektrycznej [16].

Polska będzie dążyć do pokrycia zapotrzebowania na moc korzystając z własnych zasobów. Z pewnością krajowe zasoby węgla pozostaną istotnym elementem bezpieczeństwa energetycznego Polski, jedynie wzrost popytu będzie pokrywany przez źródła inne niż konwencjonalne moce węglowe. Co za tym idzie konieczna będzie dalsza modernizacja istniejących jednostek energetyki zawodowej, które jeszcze długo stanowić będą podstawę wytwarzania energii w Polsce.

Dla prawidłowego rozpatrywania modernizacji należy wykorzystać opanowane techniki wytwarzania oraz nowoczesne materiały dopasowane do konkretnego zadania modernizacyjnego. Dla zadań energetyki konwencjonalnej mogą to być stale o osnowie ferrytycznej a w szczególności stale martenzytyczne, których ciągły rozwój pozwala na stosowanie ich w większości jednostek krajowego systemu energetycznego.

2.2. Stale i ich złącza spawane stosowane w energetyce

W celu ograniczenia emisji zanieczyszczeń z sektora energii, stopniowo planowane jest wycofywanie jednostek wytwórczych o niskiej sprawności, które będą zastępowane mocami o wyższej sprawności, również tymi jednostkami po modernizacji [12]. Dlatego bardzo ważnym i realnym krokiem do zastosowania jest modernizacja istniejących bloków energetycznych oraz budowa nowoczesnych bloków na parametry nad- i ultrasupernadkrytyczne (USC i AUSC) o sprawności $\eta \ge 46\%$ i temperaturze pary pierwotnej T ≥ 600 °C oraz ciśnieniu p ≥ 28 MPa. Termin "nadkrytyczny" w tym przypadku określa stan medium, w którym nie ma wyraźnego rozróżnienia między stanem ciekłym a gazowym, czyli występuje jedna faza. Woda osiąga ten stan przy ciśnieniu powyżej 22,06 MPa w temperaturze 374°C. Nadkrytyczne parametry pary uzyskuje się m.in. poprzez wzrost parametrów pary – temperatury i ciśnienia (Rys. 5) [18, 19].

Omawiany poziom sprawności wymaga stosowania materiałów charakteryzujących się:

- wysoką odpornością na pełzanie, odpornością na korozję wysokotemperaturową od strony spalin oraz na utlenianie od strony pary wodnej,
- wysoką granicą plastyczności, nie tylko w temperaturze pokojowej, ale też w temperaturze pracy,
- dobrą odpornością na kruche pękanie,
- wysoką odpornością na korozję naprężeniową,
- dobrą spawalnością, odkształcalnością podczas przeróbki plastycznej (niezwykle ważny aspekt dla rurowych łuków giętych),
- wysoką stabilnością mikrostruktury,
- dobrą dostępnością oraz relatywnie dobrą ceną [18, 20, 21, 22].



Rysunek 5. Wykres równowagi wody – określenie parametrów pary wodnej [23]

Koncepcja kształtowania właściwości żarowytrzymałych do pracy w podwyższonej oraz wysokiej temperaturze opiera się na optymalizacji składu chemicznego oraz procesów obróbki cieplnej. Celem jest zapewnienie jak najdłuższego utrzymania optymalnych właściwości użytkowych w coraz bardziej wymagających warunkach pracy [24].

Aby sprostać podnoszonym parametrom pracy dla materiałów do pracy w podwyższonej temperaturze kluczowa jest żarowytrzymałość mechaniczna określana przez czasową wytrzymałość na pełzanie $R_{z/t/T}$. Zestawienie $R_{z/t/T}$ wraz z temperaturą pary i metalu (Rys. 6) wskazuje możliwości zastosowania poszczególnych grup materiałowych: stali ferrytycznych, austenitycznych oraz stopów niklu [19, 25, 26, 27, 28, 29].



Rysunek 6. Zakresy zastosowania materiałów wyznaczone przez czasową wytrzymałość na pełzanie odniesioną do warunków temperaturowych pracy [19]

Stale ferrytyczne, a w szczególności wysokochromowe stale martenzytyczne, w nowoczesnej energetyce przeznaczone są na elementy pracujące w zakresie 560-630°C. Stanowią niezwykle ważną grupę materiałów pozwalającą podnosić sprawność kotłów energetycznych przy niższych nakładach kosztowych w porównaniu do stali austenitycznych [30]. Kolejnym argumentem przemawiającym za stosowaniem stali o osnowie ferrytycznej jest możliwość stosowania bardziej elastycznej eksploatacji bloku energetycznego w porównaniu do stali austenitycznych. Jest to ściśle powiązane z właściwościami fizycznymi tzn. niższym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, większą przewodnością cieplną oraz większą odpornością na procesy zmęczenia [18].

Taki zespół cech użytkowych można uzyskać poprzez odpowiednio dobrany skład chemiczny stali. Odpowiednio dobrany skład chemiczny stali, w połączeniu z odpowiednio dobraną obróbką cieplną, odpowiednimi metodami przeróbki plastycznej oraz fazami w postaci

wydzieleń determinuje odporność na pełzanie materiału. A więc to składniki stopowe prowadzą do utworzenia określonej mikrostruktury a obróbka cieplna prowadzi do powstania konkretnych wydzieleń. I to właśnie wydzielenia decydują o odporności materiału na wysoką temperaturę [31, 32, 33].

Otrzymanie struktury w pełni martenzytycznej wymaga uzyskania struktury austenitu bez ferrytu δ podczas krzepnięcia i całkowitej przemiany austenitu w martenzyt podczas chłodzenia z temp. 1050°C. Przemiana jest zależna od udziału pierwiastków austenitotwórczych (tj. Ni, Mn, Cu, Co, C i N), pierwiastków ferrytotwórczych (tj. Cr, Si, Mo, W, V, Nb) oraz od szybkości chłodzenia. Dla wysokochromowych stali martenzytycznych zawartość węgla nie powinna wynosić więcej niż 0,14%, wówczas daje najlepsze efekty dla wytrzymałości na pełzanie, właściwości mechanicznych, spawalności oraz plastyczności. Podwyższenie ilości węgla ponad 0,14% powoduje zwiększenie własności wytrzymałościowych, natomiast negatywnie wpływa na ciągliwość, temperaturę przejścia w stan kruchy oraz spawalność. W połączeniu z innymi pierwiastkami węglikotwórczymi tworzy liczne węgliki oraz węglikoazotki. Ilość węgla decyduje o wielkości oraz rozmieszczeniu węglików M₂₃C₆ na granicach ziaren / listew [18].

Wpływ chromu jest szczególnie istotny dla stabilizacji ferrytu i tworzenia węglików. Stężenie chromu na poziomie 8,5-9% daje dobrą kombinację wytrzymałości na pełzanie oraz odporności na utlenianie. Zwiększając zawartość chromu do ok 11-12% zwiększamy ryzyko powstawania niekorzystnej fazy, jaką jest ferryt δ natomiast znacznie zwiększa się odporność korozyjna stopu. Wyższa zawartość chromu sprzyja również rozwojowi fazy Z, co powoduje spadek wytrzymałości na pełzanie [18, 34, 35, 36]. Chrom jest głównym składnikiem węglika M₂₃C₆, stabilizującego listwową strukturę martenzytu odpuszczonego.

Molibden i wolfram przyczyniają się do umocnienia roztworowego stali, w konsekwencji zwiększając wytrzymałość na pełzanie, podnoszą temperaturę rekrystalizacji, zwiększając przy tym stabilność osnowy na oddziaływanie wysokiej temperatury. Są pierwiastkami ferrytotwórczymi oraz węglikotwórczymi o wyższym od żelaza i chromu powinowactwie do węgla. Wolfram zwiększa stabilność węglików M₂₃C₆, spowalnia proces ich koagulacji. W czasie eksploatacji dochodzi do zubożenia osnowy w molibden i wolfram wskutek wzrostu oraz zwiększania się ilości węglików M₂₃C₆ oraz fazy Lavesa Fe₂(W,Mo) [18, 31].

Wanad i niob wpływają na wzrost umocnienia wydzieleniowego, są pierwiastkami silnie węglikotwórczymi, które w połączeniu z węglem i azotem tworzą bardzo stabilne i dyspersyjne węgliki / azotki typu MX, gdzie M: V, Nb oraz X: C, N. Tego typu cząstki przyczyniają się do poprawy odporności na pełzanie oraz do wzrostu twardości [18].

Kobalt jest pierwiastkiem austenitotwórczym, który rozpuszczony w osnowie podwyższa temperaturę początku przemiany martenzytycznej M_s, podnosi możliwości stosowania wyższej temperatury przy austenityzacji stopu co powoduje lepsze rozpuszczenie pierwiastków stopowych w osnowie. Wpływa pozytywnie na wzrost wytrzymałości na pełzanie, udarności oraz

powoduje obniżenie temperatury przejścia w stan kruchy. Powoduje również obniżenie szybkości koagulacji węglików $M_{23}C_6$ oraz wzrost umocnienia roztworowego atomami tego pierwiastka. Do negatywnych skutków można zaliczyć to, że sprzyja rozwojowi fazy Lavesa oraz wydzieleniu się fazy Z [20, 37, 38].

Bor ze względu na swoją średnicą atomową (porównywaną do atomów węgla i azotu) lokuje się w zaburzonych pod względem budowy krystalicznej defektach sieciowych głównie w obszarach granic ziaren, co prowadzi do obniżenia ich energii, utrudnia ich poślizg i obniża szybkość procesów dyfuzyjnych [18, 39, 40, 41, 42]. Atomy boru mogą zastępować atomy węgla w węglikach M₂₃C₆ tworząc M₂₃(C,B)₆. Należy zaznaczyć, że duże stężenia boru mogą prowadzić do tworzenia się niebezpiecznych BN, które mają negatywny wpływ na odporność na pełzanie stopu oraz wytrzymałość [43].

Azot jest pierwiastkiem austenitotwórczym z ograniczoną rozpuszczalnością w ferrycie. Wprowadzenie azotu do stali martenzytycznych pozwoliło na ograniczenie zawartości węgla. Odpowiednia ilość azotu w stalach martenzytycznych wpływa na ich odporność na pełzanie. Na przykład, szybkość pełzania jest zauważalnie mniejsza w przypadku stopu zawierającego 0,0079% azotu w porównaniu do stopu z zawartością 0,0015% azotu. Azot korzystnie oddziałuje na wzrost wytrzymałości i poprawę właściwości użytkowych poprzez tworzenie cząstek dyspersyjnych azotków wanadu VN. Nadmierny wzrost ilości tego pierwiastka może ograniczyć korzystne działanie boru na stabilność węglików M₂₃C₆ poprzez możliwość wydzielania się azotków boru BN.

Podsumowując powyższe omówienie wpływu poszczególnych składników stopowych na wybrane właściwości materiału można zestawić w sposób ujęty w tabeli 1.

Wieloskładnikowe, wysokochromowe stale martenzytyczne zawierające ok. 8 - 9,5 % Cr oraz dodatki i mikrododatki: Mo, W, V, Nb, N i B powstały na drodze modyfikacji składu chemicznego stali T/P9 (X12CrMo91), wcześniej stosowanej głównie w instalacjach chemicznych i rafineriach, jako stal odporna na kruchość wodorową, o wytrzymałości na pełzanie zbliżonej do stali typu 2,25Cr-1Mo. Natomiast stale martenzytyczne zawierające 10 – 13 % Cr oraz dodatki: Mo, W, Co, Cu i mikrododatki: V, Nb, N i B powstały poprzez modyfikacje stali AISI 410 (X12Cr13) [20, 44, 45].

Dwie drogi rozwoju składu chemicznego tej grupy stali przedstawiono na rysunku 7. Zmiany składu chemicznego stali martenzytycznych polegały głównie na ograniczaniu zawartości węgla, wprowadzaniu dodatków stopowych w odpowiednich ilościach – głównie wanadu, wolframu, miedzi kobaltu oraz mikrododatków niobu, boru i azotu. Zmiany te miały na celu stabilizację mikrostruktury w podwyższonej temperaturze oraz zwiększenie odporności na pełzanie [19, 46, 47, 48].

Tabela 1. Wpływ pierwiastków stopowych na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stalimartenzytycznych [20, 37, 38]

Pierwiastek	Wpływ pozytywny	Wpływ negatywny
В	- zwiększenie hartowności stali	- obniżenie udarności
	 zwiększenie wytrzymałości na 	
	pełzanie	
	- stabilizuje węgliki M ₂₃ C ₆ i opóźnia	
	ich rozrost	
С	- konieczny do powstawania	- obniżenie właściwości plastycznych
	węglików M23C6 i NbC	- obniżenie spawalności
Со	- hamuje powstawanie ferrytu δ	- sprzyja rozwojowi fazy Lavesa
	 obniżenie współczynnika dyfuzji 	- sprzyja wydzieleniu fazy Z
	 zwiększenie wytrzymałości na 	
	pełzanie	
	- obniżenie temperatury przejścia w	
	stan kruchy, zwiększenie udarności	
Cr	- poprawa odporności na utlenianie	 podnosi współczynnik dyfuzji
	- obniżenie M _s	- sprzyja wydzielaniu fazy Z
	- podwyższenie A1	
	- główny składnik węglików M ₂₃ C ₆	
Cu	- hamuje powstawanie ferrytu δ	- sprzyja rozwojowi fazy Lavesa
Мо	- obniżenie M _s	 przyspiesza rozrost węglików
	- podwyższenie A ₁	$M_{23}C_{6}$
	- umocnienie roztworu stałego	
Ν	- konieczny do powstawania VN	
Nb	 powstawanie węglików MX, 	- sprzyja wydzielaniu fazy Z
	przyczynia się do umocnienia	
	wydzieleniowego	
V	- powstawanie węglików MX,	
	przyczynia się do umocnienia	
	wydzieleniowego	
W	- obniżenie M _s	 sprzyja wydzielaniu i rozrostowi
	- podwyższenie A ₁	fazy Lavesa
	 opóźnia rozrost węglików M₂₃C₆ 	
	- umocnienie roztworu stałego	



Rysunek 7. Rozwój wysokochromowych stali żarowytrzymałych [20, 21, 46]

Badana stal P92 należy do grupy żarowytrzymałych stali martenzytycznych. Są to stale stosowane na rury bez szwu walcowane na gorąco wg PN-EN 10216-2 lub wg ASTM A213 i A335, przeznaczone na elementy ciśnieniowe, jak np.: rurociągi pary, wężownice, kolektory przegrzewaczy. Według [19] oraz [49] stal ta przeznaczona jest do długotrwałej eksploatacji w temperaturze nie przekraczającej 610°C. Ze względu na zawartość chromu na poziomie ok. 9% stal ta stosowana jest na elementy pracujące poza strefą działania spalin. W tabeli 2 przedstawiono składy chemiczne stali martenzytycznych najczęściej stosowanych na rury do zastosowań ciśnieniowych. Natomiast tabela 3 przedstawia wybrane właściwości mechaniczne materiału w stanie wyjściowym dla poszczególnych gatunków materiału rur omawianej grupy.

Gatunek stali / Pierwiastek	E911	T/P91	T/P92	HCM12A (T/P122)	VM12 - SHC	THOR-115
С	0,09 ÷ 0,13	0,08 ÷ 0,12	0,07 ÷ 0,13	0,07 ÷ 0,14	0,10 ÷ 0,14	0,10
Si	0,10 ÷ 0,50	0,20 ÷ 0,50	≤0,50	≤0,50	0,40 ÷ 0,60	0,40
Mn	0,30 ÷ 0,60	0,30 ÷ 0,60	0,30 ÷ 0,60	0,7	0,15 ÷ 0,45	0,40
P _{max}	≤0,020	≤0,020	≤0,020	≤0,020	≤0,002	0,016
S _{max}	≤0,010	≤0,005	≤0,010	≤0,010	≤0,015	0,002
Cr	8,50 ÷ 9,50	8,00 ÷ 9,50	8,50 ÷ 9,50	10,0 ÷ 11,5	11,0 ÷ 12,0	11,0
Мо	0,90 ÷ 1,10	0,85 ÷ 1,05	0,30 ÷ 0,60	0,25 ÷ 0,60	0,20 ÷ 0,40	0,50
Cu	-	≤0,30	-	0,30 ÷ 1,70	-	≤0,15
W	0,90 ÷ 1,10	-	1,50 ÷ 2,00	1,50 ÷ 2,50	1,30 ÷ 1,70	-
V	0,18 ÷ 0,25	0,18 ÷ 0,25	0,15 ÷ 0,25	0,15 ÷ 0,30	0,20÷0,30	-
Nb	0,06 ÷ 0,10	0,06 ÷ 0,10	0,04 ÷ 0,09	0,04 ÷ 0,10	0,03 ÷ 0,08	0,04
Ni	≤0,40	≤0,40	≤0,40	0,50	0,10 ÷ 0,40	≤0,20
Ti	-	≤0,01	-	-	-	-
Со	-	-	-	-	1,40 ÷ 1,80	-
N	0,04 ÷ 0,09	0,030 ÷ 0,070	0,03 ÷ 0,07	0,04 ÷ 0,10	0,030 ÷ 0,070	0,050
Alcaik	≤0,040	≤0,020	≤0,020	≤0,020	≤0,020	≤0,020
В	0,0003 ÷ 0,006	-	0,001 ÷ 0,006	0,0005 ÷ 0,005	0,003 ÷ 0,006	-

Tabela 2. Skład chemiczny materiałów na rury do zastosowań ciśnieniowych, % wt [50, 51, 52]

	Właściwości mecł	Właściwości udarnościowe							
Gatunek stali	Górna granica plastyczności lub umowna granica	Wytrzymałość na rozciąganie	Wydłużen	ie A _{min} , %	Minimalna śr. praca łamania KV ₂ [J] w temp. 20°C				
	plastyczności R _{eH} lub R _{p0,2}	R _m , [MPa]	w	р	W	р			
E911	440	min. 620	19	17	40	27			
T/P91	450	630÷830	19	17	40	27			
T/P92	440	620÷850	19	17	40	27			
HCM12A (T/P122)	400	min. 620	30*	22*	brak d	anych			
VM12 - SHC	450	620÷850	19	17	40	27			
THOR-115	450	620÷850	19	17	68	41			
*w zależności od grubości ścianki									

Tabela 3. Wybrane właściwości mechaniczne materiałów wg [50, 51, 52]

Stale te dostarczane są w stanie dostawy +NT, czyli znormalizowanym (zazwyczaj w przedziale 1040°C – 1090°C) oraz odpuszczonym (zazwyczaj w przedziale 730°C – 790°C) w odpowiednich do grubości ścianek dobranych czasach wytrzymania. Dla wyrobów rurowych o grubości ścianki powyżej 25 mm lub stosunku grubości do średnicy rury większym od 0,15 może być konieczne zastosowanie hartowania i odpuszczania w celu osiągnięcia właściwej struktury i właściwości materiału. Wówczas stan dostawy określany jest jako +QT (z ang.: quenching and tempering).

Aby uzyskać odpowiednie właściwości mechaniczne należy zastosować przemyślany zabieg obróbki cieplnej stali z wykorzystaniem wykresów CTP. Przykładowy wykres dla stali X10CrWMoVNb9-2 o określonym składzie chemicznym przedstawiono na rysunku 8.



Rysunek 8. Wykres CTP dla stali X10CrWMoVNb9-2 [31]

Omawiane zabiegi obróbki cieplnej zapewniają uzyskanie struktury martenzytu odpuszczonego z prawidłowo rozłożonymi wydzieleniami. W stanie wyjściowym stali X10CrWMoVNb9-2 po ulepszaniu cieplnym można zaobserwować dwa rodzaje cząstek, faz pierwotnych: węgliki M₂₃C₆ (węglikoborki M₂₃(C,B)₆) oraz wydzielenia MX (NbC, VX, V- wings). W trakcie eksploatacji w wysokiej temperaturze następuje wydzielanie się faz wtórnych, które w głównej mierze wpływają negatywnie na właściwości użytkowe materiału. Są to fazy Lavesa oraz fazy Z [18, 42, 53, 54, 55, 56, 57, 58].

Węgliki M₂₃C₆ wydzielają się w trakcie odpuszczania, są głównymi wydzieleniami w stalach typu 9-12%Cr i stanowią około 90% wszystkich cząstek [59]. Krystalizują w sieci regularnej D8. Są wydzieleniami bogatymi głównie w chrom, z możliwością rozpuszczania również molibdenu, wolframu, manganu oraz żelaza. Występują głównie na granicach ziaren byłego austenitu, na granicach listew martenzytu oraz na granicach podziarn [57, 60, 61, 62]. Węgliki M₂₃C₆ rozmieszczone na granicach / podziarnach hamują ich migrację wskutek procesów zdrowienia i rekrystalizacji co pozytywnie oddziałuje na wytrzymałość na pełzanie stali [18, 54, 55, 63, 64]. W stanie dostawy wielkość wydzieleń zależna jest od temperatury odpuszczania stali oraz powinna mieścić się w przedziale 60-200 nm, aby skutecznie oddziaływać na stabilizację listwowej struktury martenzytu [18, 65]. Na rysunku 9 przedstawiono morfologię wydzielenia typu M₂₃C₆ w stanie dostawy stali X10CrWMoVNb9-2. Morfologia ukazuje obrazy TEM w polu jasnym (Rys. 9A), w polu ciemnym (Rys. 9B), rozwiązany dyfraktogram analizowanej fazy (Rys. 9C) oraz analizę EDS dla badanego punktu (Rys. 9D).

Kolejnymi wydzieleniami w stanie dostawy dla stali 9-12%Cr są wydzielenia typu MX tworzone przez silnie węglikotwórcze pierwiastki: niob i wanad. Krystalizują w sieci regularnej płasko centrowej typu NaCl. Istnieją trzy rodzaje tych wydzieleń: pierwotne sferoidalne typu NbC, wtórne płytkowe wydzielenia VN oraz złożone kompleksy wydzieleń, tzw. V-wings składające się z kulistego NbC, na którym zarodkują płytkowe VN. W stanie dostawy wielkość wydzieleń NbC i VX nie jest zależna jest od temperatury odpuszczania stali natomiast ma wpływ na wielkość kompleksów V-wings. Wielkość tych cząstek w stanie dostawy wynosi od 10 do 40 nm [18, 56, 66, 67, 68, 69, 70]. Na rysunku 10 przedstawiono morfologię wydzielenia typu MX (MC) w stanie dostawy stali X10CrWMoVNb9-2. Morfologia ukazuje obrazy TEM w polu jasnym (Rys. 10A), w polu ciemnym (Rys. 10B), rozwiązany dyfraktogram analizowanej fazy (Rys. 10C) oraz analizę EDS dla badanego punktu (Rys. 10D).



Rysunek 9. Morfologia wydzielenia M₂₃C₆ dla stali X10CrWMoVNb9-2 w stanie wyjściowym stali: A- w polu jasnym, B-w polu ciemnym, C- rozwiązany dyfraktogram fazy, D- analiza EDS fazy [71]



Rysunek 10. Morfologia wydzielenia MC dla stali X10CrWMoVNb9-2 w stanie wyjściowym stali: A- w polu jasnym, B-w polu ciemnym, C- rozwiązany dyfraktogram fazy, D- analiza EDS fazy [71]

Aby omawiane materiały mogły spełnić swoją funkcję w bloku energetycznym, należy wyprodukować kilka / kilkanaście / kilkadziesiąt komponentów całego rurociągu a następnie je ze sobą połączyć. Można tutaj mówić zarówno o łączeniu poszczególnych elementów konstrukcji stalowych pełniących funkcje nośne jak i również o elementach ciśnieniowych odpowiedzialnych za transport medium. Przedstawiono przykładową konstrukcję łączoną za pomocą połączeń śrubowych (Rys. 11A) oraz przygotowanych do spawania (Rys. 11B).

Jednym z obszarów technologii wytwarzania jest spawalnictwo, obejmujące procesy łączenia materiałów, w wyniku których łączone tworzywa uzyskują ciągłe fizyczne połączenie. Procesy spawalnicze charakteryzowane są poprzez:

- stan skupienia materiałów podstawowych i stopiwa w miejscu spajania,
- charakter wiązań tworzących połączenie,
- rodzaj doprowadzonej energii [72, 73].

Procesom tym towarzyszą zjawiska chemiczne i fizyczne, m.in.: proces topienia i krystalizacji, reakcje metalurgiczne, przemiany strukturalne oraz naprężenia i odkształcenia. Odpowiednia konfiguracja tych procesów decyduje o właściwościach połączenia spawanego, wyznacza jego charakterystykę i możliwości przenoszenia obciążeń [74].



Rysunek 11. A: Konstrukcja nośna bloku energetycznego, B: element ciśnieniowy przygotowany do spawania złączy doczołowych

W porównaniu z elementami łączonymi za pomocą łączników takich jak nity, śruby itp. poprawnie wykonane i pozytywnie przebadane złącze spawane cechuje się monolitycznością, szczelnością, wysoką wytrzymałością oraz niską masą [72].

Złącza spawane są częstą lokalizacją awarii rurociągów energetycznych w postaci pęknięć ze względu na niejednorodność mikrostrukturalną w strefach wpływu ciepła oraz na liniach wtopienia spoiny. Duże znaczenie mają również właściwości materiału spoiny, który posiada niższą odporność na pękanie aniżeli omawiany materiał rodzimy [75, 76, 77, 78]. Dlatego też

przy wytwarzaniu odpowiedzialnych połączeń spawanych kluczowa jest jakość wykonywanych połączeń spawanych. Wytwórca części ciśnieniowych zobowiązany jest do przestrzegania procesów, które są zakwalifikowane w zależności od przeznaczenia komponentu na zgodność z:

- Dyrektywą Ciśnieniową PED 2014/68/UE,
- Warunkami Urzędu Dozoru Technicznego,
- AD 2000 Merkblatt,
- Specyfikacjami i kwalifikowaniem technologii spawania metali wg ISO 15614.

Tylko wtedy przy odpowiednim nadzorze, kontroli procesu oraz wykwalifikowanym personelu spawalniczym jesteśmy w stanie spełnić wysokie kryteria jakościowe. Aby osiągnąć wysoko jakościowy produkt wytwórca musi wykazać dbałość o zachowanie wszystkich parametrów podczas procesu spawania. Kwalifikacje wytwórcy zawierają szczegółowe dane dotyczące procesu spawania, tj.: grupę materiałową, metodę i pozycję spawania, grubość i średnicę łączonych materiałów, parametry spawania i obróbki cieplnej po spawaniu (jeżeli wymagane) oraz rodzaj materiału dodatkowego, spoiwa. Niejednokrotnie zawarte są również wymagania jakie złącze spawane powinno spełniać, np. twardości w wyznaczonych strefach złącza - materiału rodzimego, strefie wpływu ciepła oraz strefy spoiny.

W konstrukcjach ciśnieniowych urządzeń energetycznych występują głównie elementy w postaci rur, walczaków oraz różnych zbiorników. W największym stopniu do łączenia poszczególnych komponentów stosuje się połączenia spawane doczołowe oraz kątowe [79]. Przykładowe zastosowane połączenia typu doczołowego (np.: rury głównej do dennicy) oraz kątowego (np.: rury głównej do króćca) przedstawiono na rysunku 12.



Rysunek 12. Element ciśnieniowy rurociągu opadowego ukazujący typowe połączenia w komponentach ciśnieniowych, zdjęcie własne, element wyprodukowany w ZRE Katowice

Przy spawaniu stali do pracy w wysokiej temperaturze, zastosowana technologia spawania i obróbka cieplna po spawaniu powinny być dobrane w taki sposób, aby zapewnić minimalną fizyko-chemiczną niejednorodność w połączeniu spawanym oraz osiągnięcie pożądanych właściwości mechanicznych. W związku z potencjalnym zagrożeniem inicjacji i rozwoju procesów dyfuzyjnych podczas długotrwałej eksploatacji połączeń w wysokiej temperaturze, kluczowe jest osiągnięcie składu chemicznego spoiny, który ma być maksymalnie zbliżony do składu chemicznego materiału rodzimego [79]. Procesy dyfuzyjne prowadzą do obniżenia wytrzymałości złącza na pełzanie oraz obniżenia własności plastycznych połączenia spawanego. Zjawiska dyfuzji można zaobserwować już przy niewielkich różnicach w zawartości pierwiastków węglikotwórczych (np. chrom) w spoinie i w materiale rodzimym [80].

Dla połączeń spawanych energetycznych komponentów ciśnieniowych najczęściej stosowane są metody:

- 141 GTAW (z ang.: Gas Tungsten Arc Welding) czyli spawanie nietopliwą elektrodą wolframową w osłonie gazów obojętnych,
- 111 SMAW (z ang.: Shielded Metal Arc Welding) czyli spawanie elektrodami otulonymi,
- 131/135 GMAW (z ang.: Gas Metal Arc Welding) czyli spawanie elektrodą topliwą w osłonie gazów obojętnych (131) oraz gazów aktywnych (135),
- 121/122/123/125 SAW (z ang.: Submerged Arc Welding) czyli spawanie łukiem krytym, przy czym numer metody zależny jest od zastosowanej elektrody.

Powyższe metody mają zastosowanie w zależności od grubości ścianki komponentu oraz jego kształtu. Jednak w przypadku odpowiedzialnych komponentów ciśnieniowych najczęściej stosowaną metodą jest połączenie metod: 141 + 111. Przetop złącza wykonuje się wówczas nietopliwą elektrodą wolframową w osłonie gazów obojętnych z dodatkiem drutu litego a kolejne ściegi wypełniając złącze – elektrodami otulonymi [81, 82]. Schemat spawania wyżej wymienionymi metodami przedstawiono na rysunku 13. Skład chemiczny dla drutów litych oraz skład chemiczny elektrod otulonych do spawania stali X10CrWMoVNb9-2 przedstawiono w tabeli 4.

PN-EN ISO 21952: Druty, pręty i stopiwa dla stali odpornych na pełzanie										
Gatunek	С	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	W	V	Ν	Nb
X10CrWMoVNb9-2 1.4901	0,10	0,30	0,70	8,60	0,55	0,70	1,60	0,20	0,04	0,04
PN-EN ISO 3580: Elektrody otulone dla stali odpornych na pełzanie										
Gatunek	С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Nb	W	Ν
X10CrWMoVNb9-2 1.4901	0,10	0,30	0,50	8,60	0,50	0,40	0,20	0,05	1,50	0,05

Tabela 4. Skład chemiczny materiałów dodatkowych do spawania [83, 84]



Rysunek 13. Schemat spawania metodą GTAW (141) oraz SMAW (111) [85, 86]

Schematyczny wykres temperaturowy procesu spawania stali martenzytycznych przedstawiono na rysunku 14. Dla omawianych stali stosuje się podgrzewanie elementów przed spawaniem, określony przedział temperatury międzyściegowej (T_s), schłodzenie złącza po spawaniu (T_c) poniżej 100°C oraz zabieg obróbki cieplnej z wyznaczoną temperaturą wyżarzania odprężającego (T_w) niezależnie od grubości spawanych elementów. Stosowane czasy, prędkości nagrzewania (V_w) i chłodzenia (V_{ch}) dobierane są w zależności od grubości łączonych komponentów a powyższe parametry potwierdzone są między innymi w publikacji [87].



Rysunek 14. Schematyczny cykl podgrzewania, spawania, obróbki cieplnej po spawaniu oraz studzenia

Rozpoczynając proces spawania stali martenzytycznych należy zastosować zabieg mający na celu zminimalizowanie negatywnych skutków przemiany martenzytycznej - podgrzewanie wstępne do spawania. Elementy przeznaczone do spawania podgrzewa się do określonego poziomu temperatury oraz utrzymuje się ją podczas całego procesu spawania z zachowaniem tzw. temperatury międzyściegowej. Podgrzewanie wstępne ma na celu:

- zapobieganie zimnym oraz gorącym pęknięciom poprzez obniżenie gradientów odkształceń w złączu spawanym,
- obniżenie twardości SWC złącza spawanego,
- obniżenie poziomu pozostających naprężeń spawalniczych,
- zmniejszenie odkształceń spawalniczych,
- zmniejszenie wrażliwości połączenia na działanie karbu [79].

Po podgrzaniu wstępnym można rozpocząć proces spawania, co istotne, zachowując temperaturę międzyściegową poniżej 300°C przez cały proces spawania. Podczas spawania, w wyniku aktywowanych procesów dyfuzyjnych w strefie wpływu ciepła oraz zachodzących przemian fazowych stopiwa, dochodzi do obniżenia właściwości plastycznych. Dlatego należy odpowiednio dobrać szybkość i temperaturę chłodzenia po spawaniu, aby przemiana martenzytyczna nastąpiła w pełni poniżej temperatury M_f [19, 88].

Po zakończeniu spawania należy wystudzić złącze do temperatury poniżej 100°C. Po ostudzeniu wymagana jest obróbka cieplna złącza polegająca na wyżarzaniu odprężającym. Dobierając temperaturę należy pamiętać, aby temperatura wytrzymania nie była wyższa od temperatury odpuszczania dla danego gatunku stali martenzytycznej. W przypadku stali X10CrWMoVNb9-2 będzie to zakres 750-770°C. Studzenie złącza spawanego powinno odbywać się bez dodatkowych strumienia powietrza, w spokojnym powietrzu z zachowaniem określonej prędkości chłodzenia [19, 88].

Omawiany proces wyżarzania powinien zapewnić strukturę odpuszczonego martenzytu, z niewielką ilością ferrytu δ. Aby uzyskać oczekiwane wysokie wartości właściwości plastycznych oraz odporności na pełzanie materiału, należy kontrolować zawartość ferrytu δ, która nie powinna przekraczać 2%. Wyższe wartości udziału ferrytu δ mogą powodować wzrost kruchości oraz spadek właściwości wytrzymałościowych materiału. Dla złączy spawanych zbyt duża ilość ferrytu δ będzie oznaczała spadek udarności w poszczególnych strefach złącza [19, 89]. Dla stali martenzytycznych ilość ferrytu δ wyznaczana jest za pomocą analizy ilościowej na zgładzie metalograficznym, natomiast dla stali austenitycznych (które są niemagnetyczne) można również zastosować metody polegające na pomiarze indukcji magnetycznej. Wówczas zawartość ferrytu wyliczana jest z przenikalności magnetycznej badanego materiału.

Aby sprawdzić poprawność wykonanego procesu spawania po wyżarzaniu złącze należy przebadać na obecność wad spawalniczych przez uprawnionego badacza. W pierwszej kolejności wykonuje się wstępne badania wizualne – z ang.: Visal Testing (VT), które polegają na obserwacji złącza okiem nieuzbrojonym. Jest on w stanie dostrzec widoczne defekty złączy spawanych takie jak np. podtopienia lub odpryski [90].

Następnie wykonywane są badania magnetyczno-proszkowe, z ang.: Magnetic Particle Testing (MT), które służą do wykrycia powierzchniowych i płytkich podpowierzchniowych

nieciągłości. Należy zauważyć, że badanie to jest przeznaczone dla stali ferromagnetycznych [91].

Kolejnym krokiem są badania ultradźwiękowe, z ang.: Ultrasonic Testing (US) które służą do wykrywania wad wewnętrznych. Badanie pozwala na wykrycie, określenie ilość, wielkości i rozmieszczenia nieciągłości zlokalizowanych wewnątrz materiału. Metoda działania badań ultradźwiękowych bazuje na zjawisku rozchodzenia się fal ultradźwiękowych w badanych materiałach, które są w nie wprowadzane (a zarazem odbierane) za pomocą głowicy ultradźwiękowej [92].

Ostatnim z badań potwierdzającym poprawność wykonanego złącza spawanego są badania radiograficzne, z ang.: Radiographic Testing (RT). Promienie rentgenowskie mają zdolność przenikania przez materiał złącza spawanego. Próbkę bada się umieszczając pomiędzy źródłem promieniowania a błoną, która stosowana jest w badaniach radiologicznych jako nośnik zapisu. Efektem zapisu są zaciemnione miejsca na błonie, które świadczą o występowaniu wady w określonym miejscu [93].

Starannie wykonane rurowe złącze spawane stanowi kluczowy element dla późniejszej diagnostyki elementów ciśnieniowych. W przypadku, gdy złącze posiadałoby wady, takie jak niewłaściwie przeprowadzona obróbka cieplna po spawaniu, zbyt niska temperatura czy zbyt krótki czas wyżarzania, mogą one prowadzić do powstania niepełnej struktury odpuszczonego martenzytu, co z kolei może skutkować przyspieszoną degradacją właściwości użytkowych i trwałości eksploatacyjnej złącza.

2.3. Metody oceny trwałości eksploatacyjnej materiału i elementów ciśnieniowych kotłów parowych

Trwałość materiału bazowego określona na próbkach laboratoryjnych nie jest równoznaczna z trwałością elementu konstrukcyjnego. Niemniej jednak, przy ocenie trwałości eksploatacyjnej elementów pracujących w warunkach pełzania, to właśnie na jej podstawie przeprowadza się ocenę stanu elementu. Duże znaczenie dla procesu niszczenia elementu konstrukcyjnego ma jego geometria, stan powierzchni, sposób mocowania oraz warunki eksploatacji [8, 24]. Ze względu na ryzyko jakie niesie za sobą uszkodzenie elementów ciśnieniowych kotła należy opracować i stosować odpowiednio dobrane metody diagnostyczne określając ich stopień zużycia [8, 22].

Biorąc pod uwagę kryterium temperatury pracy o przynależności do grupy elementów decyduje tzw. temperatura graniczna. Wyznacza się ją wykreślnie na podstawie zestawienia dwóch charakterystyk wytrzymałościowych w temperaturze podwyższonej, tj. minimalnej granicy plastyczności w temperaturze podwyższonej Ret_{min} oraz czasowej wytrzymałości na pełzanie R_{Z/T}, która jest podstawą obliczeń naprężeń dopuszczalnych i grubości ścianki rur [8]. Sposób wyznaczania temperatury granicznej materiału przedstawiono na rysunku 15.



Rysunek 15. Sposób wyznaczania temperatury granicznej [8]

Dla elementów pracujących powyżej temperatury granicznej dominującym czynnikiem niszczenia jest zjawisko pełzania [8]. Z definicji jest ono procesem ciągłego trwałego odkształcenia się materiału w podwyższonej temperaturze pod wpływem działania stałego obciążenia/naprężenia w długim czasie o małej szybkości odkształcenia. Mała szybkość odkształcenia wynika z poziomu przyłożonego naprężenia, które zazwyczaj nie przekracza 25% granicy plastyczności materiału w danej temperaturze [94].

Czas eksploatacji w warunkach wysokiej temperatury oraz ciśnienia jest ściśle ograniczony i wyznaczany dla przyjętych parametrów obliczeniowych dla danego bloku energetycznego, który dla obecnie stosowanych materiałów wynosi 200 000 godzin. Z ekonomicznego punktu widzenia czas obliczeniowy jest niewystarczalny dla zamortyzowania urządzenia [22].

Czas eksploatacji poza obliczeniowy jest powiązany z pojęciami trwałości resztkowej i resztkowej trwałości rozporządzalnej. Omawiane pojęcia schematycznie przedstawiono na rysunku 16. Suma czasu obliczeniowego i czasu rozporządzalnej trwałości resztkowej określanej jako trwałość eksploatacyjna, definiuje się jako zdolność do zachowania wymaganych właściwości użytkowych do momentu, w którym dalsza eksploatacja nie jest wskazana [22].



Rysunek 16. Schematyczne ujęcie definicji trwałości resztkowej [8]

Rurociągi parowe należą do tzw. elementów krytycznych kotła, które podlegają okresowym badaniom diagnostycznym. Według zaktualizowanych niedawno wymagań Urzędu Dozoru Technicznego WUDT/UC/2003 okresowym przeglądom podlegają szczególnie: kolana gięte, armatura (trójniki, czwórniki, korpusy zaworów, zasuw) oraz złącza spawane (w tym materiał rodzimy, strefa wpływu ciepła oraz materiał spoiny) [8, 94]. Na podstawie omawianych Wytycznych Urzędu Dozoru Technicznego połączenia spawane należy poddawać badaniom defektoskopowym, ale także badaniom metalograficznym metodami replik matrycowych oraz ekstrakcyjnych. Jak opisano w monografii [94] oraz artykułach [95, 96, 97], złącza spawane pracujące powyżej temperatury granicznej mogą charakteryzować się niższymi aniżeli materiał rodzimy właściwościami wytrzymałościowymi co szczególnie można zaobserwować w przypadku strefy wpływu ciepła złącza. To właśnie tam najszybciej zachodzą procesy degradacji struktury materiału i dlatego należy położyć specjalny nacisk na badania strukturalne tej strefy.

Ocena stanu materiału oraz jego trwałości eksploatacyjnej dają podstawy do określenia przydatności elementu do pracy w podwyższonej temperaturze. Do oceny trwałości eksploatacyjnej należy dobrać zestaw badań, dostosowany do możliwości, kosztu oraz czasu wykonywanych badań. Na podstawie literatury, a w szczególności pozycji [8, 22, 40, 94] do najczęściej stosowanych nieniszczących metod badań struktury materiału elementów części ciśnieniowych kotłów energetycznych należą:

- metoda replik matrycowych,
- metoda replik ekstrakcyjnych,
- rentgenowska analiza fazowa izolatu węglikowego.

Metoda replik matrycowych polega na odpowiednim przygotowaniu powierzchni wytypowanego do badań miejsca bezpośrednio na badanym komponencie. Na odpowiednio wytrawione oraz oczyszczone miejsce przykłada się folię triafolową uprzednio zwilżoną jednostronnie w acetonie. Po wyschnięciu repliki i utracie przylegania do powierzchni, folię napyla się złotem dla efektu powiększenia kontrastu oraz zwiększenia przewodności dla obserwacji w mikroskopie elektronowym. Zasadę odwzorowania obrazu za pomocą repliki matrycowej przedstawiono na rysunku 17 [8, 22, 94, 98].



Rysunek 17. Zasada odwzorowania obrazu za pomocą repliki matrycowej [98]

Metoda replik ekstrakcyjnych również wymaga użycia folii triafolowej jak w przypadku replik matrycowych. Różnica polega na tym, że po nałożeniu folii bezpośrednio na materiale badanego elementu, należy dokonać rozpuszczania osnowy za pomocą elektropolerki z głowicą polerująco-trawiącą. Metoda ta umożliwia identyfikację wydzieleń, obserwację cech morfologicznych takich jak: wielkość, kształt, rozmieszczenie węglików za pomocą mikroskopu skaningowego i/lub mikroskopu transmisyjnego. Zasadę pobierania replik ekstrakcyjnych przedstawiono na rysunku 18 [8, 22, 94, 98].



Rysunek 18. Sposób pobierania replik ekstrakcyjnych [98]

Metoda rentgenowskiej analizy fazowej osadu węglików wyizolowanych elektrolitycznie stosowana jest na badanym elemencie, również z wykorzystaniem elektropolerki, natomiast wyizolowany osad badany jest za pomocą metody dyfrakcji rentgenowskiej w laboratorium. Metoda ta umożliwia nie tylko identyfikację poszczególnych wydzieleń, ale również określenie ich udziału w całości osadu. Zasadę pobierania izolatów / osadów węglikowych przedstawiono na rysunku 19 [8, 22, 94, 98].



Rysunek 19. Sposób pobierania izolatów węglikowych na obiekcie [98]

Powyżej opisane nieniszczące metody badań są najczęściej stosowanymi w diagnostyce stopnia degradacji materiału elementów kotłów energetycznych i rurociągów pary pracujących w warunkach pełzania. Wyniki tych badań stanowią podstawy do opisu zmian mikrostrukturalnych zachodzących w stali X10CrWMoVNb9-2 podczas eksploatacji. Tworzą sekwencję opisaną w [22] na temat wydzielania faz wtórnych. Odwzorowanie omawianych procesów przedstawiono na rysunku 20 w modelu opisowym degradacji dla tego gatunku stali.

Dla oceny stanu materiału konieczna jest również analiza wyników badań niszczących, które wykonuje się w zależności od: rodzaju i dostępności analizowanego elementu, usytuowania w nim reprezentatywnych miejsc do badań oraz kosztów i opłacalności wykonania takich badań. Do najczęściej stosowanych metod zaliczają się badania niszczące, które znalazły zastosowanie w niniejszej dysertacji:

- badania mikrostrukturalne i pomiary twardości na wyciętych z elementów zgładach,
- badania właściwości wytrzymałościowych w temperaturze pokojowej i podwyższonej,
- badania udarności (pracy łamania),
- długotrwałe próby pełzania z pomiarem oraz bez pomiaru wydłużenia,
- przyspieszone próby pełzania [24, 40, 98].



Rysunek 20. Schemat klasyfikacji zmian mikrostruktury stali X10CrWMoVNb9-2 [22]

Przeprowadzone studium literaturowe obejmujące zagadnienia: analizy mikrostrukturalnej, właściwości mechanicznych oraz prób pełzania materiału jednoimiennego złącza ze stali P92 po długotrwałym wyżarzaniu pozwoliło ustalić oraz uściślić zakres pracy dysertacji. W przeglądzie literatury nie znaleziono analizy łączącej szereg omawianych wyników, dlatego badania ukierunkowano na kompleksowe określenie trwałości eksploatacyjnej będącej zespołem omawianych cech.

Przegląd publikacji dotyczących **mikrostruktury** stali P92 po wyżarzaniu wykazał kilka zbliżonych tematycznie artykułów. Dla materiału bazowego w postaci rury prostej efekty długotrwałego wyżarzania w temperaturze 600°C oraz 650°C w czasie do 100 000 godzin opisywane były w publikacji [71]. Autorzy wykazali, że oprócz procesów zdrowienia osnowy i poligonizacji głównym mechanizmem degradacji mikrostruktury był proces wytrącania i wzrostu międzymetalicznej fazy Lavesa. Sprecyzowali wnioski dotyczące składu fazowego oraz właściwości mechanicznych materiału rodzimego po długotrwałym wyżarzaniu.

Z kolei strefa metalu spoiny pod kątem własności mikrostrukturalnych oraz badań pracy łamania opisano w [76]. Wykazano, że metal spoiny po długotrwałej eksploatacji (8000 godzin) wykazuje mikrostrukturę odpuszczonego martenzytu z niehomogenicznym rozkładem wydzieleń w postaci MX, M₂₃C₆ oraz fazy Lavesa. Zauważono również znaczny spadku pracy łamania po 8000 godzin wyżarzania w wysokiej temperaturze.

W ostatnich latach coraz więcej artykułów skupione jest na łączeniu materiałów o osnowie austenitycznej oraz ferrytycznej. W artykule [99] zbadano wpływu warstwy napawanej Inconel 82 (ERNiCr-3) na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne różnoimiennego złącza spawanego Inconel 617 i P92 wypełniając spoinę materiałem Inconel 617 (ERNiCrCoMo-1). Badania mikrostruktury i twardości wykazały, że warstwa napawana Inconel 82 skutecznie złagodziła znaczną część kruchej mikrostruktury martenzytycznej z gruboziarnistej strefy wpływu ciepła wraz ze szczytami twardości po stronie stali P92. Wykazano, że konwencjonalna metoda spawania materiałów P92 oraz Inconel 617 bez użycia warstwy napawanej wykazuje niekorzystne właściwości, niższe właściwości mechaniczne, twardości oraz udarności. Analiza mikrostrukturalna i badanie twardości wykazały, że zastosowanie napawanej warstwy Inconel 82 jako warstwy przejściowej skutecznie redukuje znaczną część kruchej mikrostruktury martenzytycznej w gruboziarnistej strefie wpływu ciepła.

Badania prób pełzania po długotrwałym wyżarzaniu stali P92 badane były w kilku publikacjach na przestrzeni ostatnich lat. W pracy [100] opisano wyniki prób pełzania przeprowadzonych w temperaturze od 575°C do 650°C i przy naprężeniu badania od 70 do 240 MPa. Wyniki prób w temperaturze do 600°C mieściły się w 20% rozrzucie w stosunku do wyników materiału rodzimego, tj rury bezszwowej. Z kolei wyniki w temperaturze 650°C wykazały spadek poniżej omawianego pasma rozrzutu dla próbki obciążonej naprężeniem 70 MPa. Podczas prób pełzania twardość we wszystkich strefach złącza zmniejszyła się już po krótkich czasach prób a różnice pomiędzy strefami zmalały. Stwierdzono, że krytycznym miejscem złącza, w którym to w większości przypadków następuje zerwanie, była strefa wpływu ciepła z rozdrobnionym ziarnem w miejscu przegrzania materiału podstawowego rury. Zaobserwowano tam również uszkodzenia kawitacyjne.

W kolejnej pracy [101] przebadano grubościenne rurowe złącza spawane ze stali P92 w temperaturze 600°C oraz 650°C przy naprężeniu badania w zakresie od 60 do 250 MPa stosując

jednoosiowe próby pełzania przy rozciąganiu. Wykazano, że odporność na pełzanie złącza spawanego jest niższa niż materiału rodzimego. Miejsce pęknięć złącza przesuwa się od metalu spoiny stosując wysokie naprężenie badania, a w stronę strefy wpływu ciepła w trakcie badań przy niższym naprężeniu.

Wyniki prób pełzania materiału rodzimego [102] mieszczą się w dozwolonym - 20 % paśmie rozrzutu wokół średnich znormalizowanych wartości normowych. Przyspieszone próby pełzania połączeń spawanych zwłaszcza przy wyższych temperaturach testowych, wykazują wyniki pomiędzy - 20% pasmem w stosunku do normy a dozwolonym - 40% wynikami rozpatrywanymi dla spoin. Miejscem o minimalnej wytrzymałości na pełzanie, a tym samym krytycznym miejscu spawania w stalach modyfikowanych chromem, jest w większości przypadków niskotemperaturowa część strefy wpływu ciepłem, gdzie pojawiają się tak zwane pęknięcia pełzaniowe typu IV. Wg autorów [102] jest to typowe uszkodzenie dla spoin obwodowych rur kotłowych narażonych na ciśnienie wewnętrzne pary w powiązaniu z naprężeniem osiowym prostopadłym do osi spawania i pochodzącego z obciążenia rozciągającego i/lub zginającego.

Z kolei w artykule [103] przeprowadzono ocenę właściwości mechanicznych i mikrostruktur jednoimiennych oraz różnoimiennych wąskoszczelinowych złączy spawanych orbitalnie dla materiału stali martenzytycznych P91 i P92 po długotrwałym starzeniu w podwyższonej temperaturze (650, 675 i 700°C, od 5000 do 30 000 h). Zmiany w mikrostrukturze podczas starzenia miały niewielki wpływ na pogorszenie właściwości mechanicznych dla materiału rodzimego złącza. Natomiast w przypadku materiału spoiny złącza autorzy zaobserwowali wyraźniejsze zmniejszenie wytrzymałości. Proces degradacji mikrostruktury i obniżenia właściwości mechanicznych jest szybszy w przypadku spoin w porównaniu do degradacji właściwości materiału rodzimego w postaci rury. Zauważono, że w wyniku degradacji mikrostruktury podczas wyżarzania, w obszarze SWC i metalu spoiny powstają obszary gruboziarniste.

Badania właściwości mechanicznych materiałów w stanie wyjściowym oraz po długotrwałym wyżarzaniu są wykonywane przy użyciu statycznej próby rozciągania w temperaturze pokojowej w celu określenia [22]:

- wytrzymałości na rozciąganie (R_m),
- granicy plastyczności (umownej granicy plastyczności) (Re, Rp0,2),
- wydłużenia (A).

Rezultaty badań mechanicznych umożliwiają ocenę, czy badany materiał spełnia wymagania norm na wyrób hutniczy z konkretnego gatunku stali. Co jest ważne, nie stwierdzono korelacji pomiędzy analizowanymi wskaźnikami wytrzymałościowymi a wytrzymałością na pełzanie materiałów po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania, czego również nie zaobserwowano w przypadku materiałów w stanie dostawy [22]. Uzyskane wyniki badań metodami nieniszczącymi oraz niszczącymi odnosi się do posiadanych charakterystyk materiałów po eksploatacji. Taki sposób postępowania umożliwia dobre oszacowanie stanu materiału, stopnia wyczerpania oraz wyznaczenia czasu jego dalszej bezpiecznej eksploatacji do następnego przeglądu [8, 40, 98]. Przykładową charakterystykę materiałową przedstawiono na rysunku 21, która zawiera w sobie dane takie jak:

- charakterystyczna mikrostruktura dla danego stanu materiału,
- analiza stanu wydzieleń,
- właściwości mechaniczne,
- odporność na pełzanie.

Stan dostawy								
8 2								
	Faza		anza stanu wyuzicici	Średnia średnica [nr	n]			
	MX							
	εCu			-				
	M ₂₃ C ₆			-				
	σ			-				
Właściwości mechaniczne								
R_m , [MPa]	R _{p0,2}	[MPa]	A, [%]	A, [%] KV HV10				
635		312	48	48 180 198				
Odporność na pełzanie								
Wytrz	ymałość na	ı pełzanie, [Ml	Pa]	Szybkość pełzania, [% / h • 10 ⁴]				
R _{z/10.000/700°C}		R _z /	100.000/700°C	24,5				
105			74					

Rysunek 21. Zestawienie wyznaczonych charakterystyk materiałowych stali Super 304H w stanie dostawy [24]

Ocena wyników badań zastosowanymi metodami wymaga doświadczenia, znajomości zmian struktury w czasie, rozwoju procesów wydzieleniowych oraz ich następstw, czyli obniżenia właściwości mechanicznych. W szczególności mowa o odporności na pełzanie, decydującej o zdolności do przenoszenia wymaganych obciążeń eksploatacyjnych badanego materiału pracującego powyżej temperatury granicznej w warunkach pełzania.

Ważne jest stałe rozwijanie zasobów charakterystyk materiałowych poprzez poszerzanie spektrum przeprowadzanych badań. Celem dysertacji jest aktualizacja charakterystyk z wykorzystaniem coraz nowszych metod badawczych, wykazujących się większą dokładnością. Przedstawione badania złączy spawanych ze stali X10CrWMoVNb9-2 dostarczą wyników, które mogą wskazywać kierunki dalszej modyfikacji technologii wytwarzania tych złączy oraz zdefiniować ich przydatność do długotrwałej eksploatacji w rurociągach nowoczesnych jednostek energetycznych.
3. Badania własne

3.1. Cel pracy

Zrealizowane w przeciągu ostatnich lat inwestycje w postaci bloków energetycznych na nadkrytyczne parametry pary powodują konieczność przeprowadzenia analiz oraz badań do określenia wytrzymałości poszczególnych elementów ciśnieniowych omawianych jednostek. Zatem nieodzownym staje się poznanie kinetyki zmian właściwości materiałów pracujących w podwyższonej i wysokiej temperaturze w funkcji czasu. Istotnym kryterium oceny niezawodności oraz bezpiecznej eksploatacji urządzeń ciśnieniowych jest wiedza na temat kondycji materiału pod kątem długotrwałej pracy. Przy założeniu, że materiał eksploatowany będzie zgodnie z opracowanymi instrukcjami, dokumentacją techniczno-ruchową, niezbędne jest zbadanie właściwości materiału, aby określić czas jego bezpiecznej i bezawaryjnej (z metalurgicznego punktu widzenia) eksploatacji.

Przeprowadzona analiza pozycji literaturowych [75, 76, 88, 103, 104, 105, 106, 107] dotyczących trwałości eksploatacyjnej oraz degradacji właściwości użytkowych jednoimiennych rurowych złączy spawanych wykonanych ze stali X10CrWMoVNb9-2 wskazała możliwy kierunek badań, zawierający charakterystyki materiałowe pod kątem analizy mikrostrukturalnej, właściwości mechanicznych złączy spawanych po długotrwałym wyżarzaniu w piecu. Pomimo iż omawiana stal jest materiałem stosowanym na świecie od wielu lat, w Polsce zaczęto ją stosować stopniowo dopiero przy budowie nowych bloków nadkrytycznych. Trwałość eksploatacyjna złączy spawanych jest zjawiskiem złożonym, co powoduje konieczność przeprowadzania badań i analiz mikrostrukturalnych o większej dokładności i jakości.

Podstawowym celem pracy jest ocena trwałości eksploatacyjnej złączy spawanych ze stali X10CrWMoVNb9-2, którą definiuje się jako zdolność materiału do zachowania wymaganych właściwości użytkowych do chwili osiągnięcia umownego stanu granicznego, w którym dalsza eksploatacja nie jest wskazana. Innymi słowy trwałość jest także umownym kompleksowym wskaźnikiem będącym zespołem wielu cech, głównie: mikrostruktury i właściwości materiału oraz czynników obciążeniowych i eksploatacyjnych mających ogromne znaczenie dla trwałości materiału.

Celem praktycznym będzie poznanie mechanizmu zmian strukturalnych w obrębie strefy wpływu ciepła złącza spawanego po długotrwałym wyżarzaniu. Jak wskazano w pozycjach [95, 96, 97, 104, 108, 109], strefa wpływu ciepła jest lokalizacją najszybszej degradacji mikrostrukturalnej, co bezpośrednio prowadzi do obniżenia trwałości całego złącza spawanego. Wiedza ta przyczyni się do wzbogacenia charakterystyk materiału X10CrWMoVNb9-2 przydatnych przy planowaniu ekspertyz, przeglądów i diagnostyki krytycznych elementów kotła.

W kontekście wdrożeniowym praca doktorska pozwoli uzyskać wyniki przydatne do wzbogacenia problematyki oceny trwałości długo eksploatowanych elementów ciśnieniowych

nowoczesnych bloków energetycznych, co bezpośrednio prowadzi do wydłużenia czasu ich bezpiecznej eksploatacji.

Zdobyta wiedza i doświadczenie podczas przeprowadzonych badań mogą posłużyć do opracowania materiałów szkoleniowych dla kadry inżynieryjno-technicznej. Otrzymane wyniki będą stanowiły podstawę do stworzenia procedur jakościowo-technologicznych, które można wdrożyć w praktyce przemysłowej w celu ustandaryzowania postępowania w przypadku awarii lub innych zdarzeń zakłócających proces produkcji energii w elektrowni.

Przygotowane karty charakterystyk materiałów złącza pozwolą na oszacowane utraty trwałości eksploatacyjnej w rzeczywistych warunkach pracy, bez konieczności znajomości historii eksploatacji. Poprzez porównanie kart charakterystyk stanu mikrostruktury materiału pobranego z obiektu oraz wyników badań mechanicznych wycinków możliwe jest odniesienie ich stanu do posiadanych kart charakterystyki materiału po eksploatacji. Wówczas możliwe jest wyznaczenie czasu bezpiecznej eksploatacji badanego komponentu.

3.2. Program badań

Dla potrzeb realizacji celów pracy doktorskiej przyjęto program badań schematycznie przedstawiony na rysunku 22.



Rysunek 22. Program badań pracy doktorskiej

3.3. Materiał do badań

W pierwszym etapie opracowano technologię wytwarzania złączy spawanych i przygotowano materiał do ich wykonania. Wytypowano dwa rurowe złącza spawane, z wysokostopowej stali ferrytycznej w gat. X10CrWMoVNb9-2 (T/P 92), skład chemiczny badanych próbek w porównaniu do wymagań normy przedstawiono w tabeli 5.

Pierwiastek	T/P92 - wymagania EN10216-2	T/P92 - badane próbki
С	0,07÷0,13	0,12
Si	≤0,50	0,20
Mn	0,3÷0,6	0,42
P _{max}	≤0,020	0,012
S _{max}	≤0,010	0,001
Cr	8,5÷9,5	8,70
Мо	0,3÷0,6	0,42
W	1,5÷2,0	1,58
V	0,15÷0,25	0,18
Nb	0,04÷0,09	0,07
Ni	≤0,40	0,19
Ν	0,03÷0,07	0,03
Alcalk	≤0,020	0,01
В	0,001÷0,006	0,003

Tabela 5. Skład chemiczny badanych rur w porównaniu do wymagań normy [50] [% wt]

Badane złącza o wymiarach: Ø88,9x17,5 oraz Ø76,1x20,0 są dobrane w taki sposób, aby proporcjonalnie odpowiadały grubością do złączy wykonanych na rurociągach wysokoprężnych pary świeżej bloku typu 910 MW. Celem takiego przyporządkowania jest odwzorowanie wieloletniej pracy pod obciążeniem, temperaturowym i ciśnieniowym. Dla potrzeb pracy doktorskiej i przygotowania wszystkich niezbędnych próbek do badań konieczne było wykonanie minimum 6 złączy o powyższych wymiarach. Wszystkie złącza spawane danego typoszeregu wykonano z tego samego materiału bazowego (tj. ten sam wytop hutniczy, partia oraz numer rury) aby zminimalizować różnice w składzie chemicznym, właściwościach mechanicznych oraz składzie fazowym materiału.

Opracowano rysunek techniczny geometrii złączy (Rys. 23). Docięte na wymiar rury proste poddano obróbce mechanicznej. Następnie wykonano instrukcję technologiczną spawania dla każdego złącza. Instrukcję dla średnicy Ø88,9x17,5 przedstawiono na rysunku 24. Jest to tzw. WPS z ang: Welding Procedure Specification, który określa szczegółowo parametry i technologię wytwarzania złącza spawanego.



Rysunek 23. Geometria próbek rur przygotowanych do procesu spawania



Rysunek 24. Instrukcja spawania wytwórcy dla wykonanych złączy spawanych

Przed spawaniem brzegi obrobionych mechanicznie końcówek oczyszczono do metalicznego połysku na odległość 10 mm od ścianki rowka, celem zminimalizowania zanieczyszczenia jeziorka spawalniczego.

Dobrano materiały dodatkowe do spawania stali X10CrWMoVNb9-2 w postaci drutu do spawania metodą 141 (GTAW) oraz elektrod otulonych do spawania metodą 111 (SMAW). Skorzystano z produktów firmy Böhler Welding w postaci specjalnie zaprojektowanych dla stali P92 oraz NF616: drutów dla metody GTAW – Böhler P92-IG oraz elektrod otulonych Böhler FOX P92. Materiały te są odpowiednie do zastosowań w elementach pracujących do temperatury 650°C. Jako materiały spawalnicze zapewniały również wysokie właściwości wytrzymałościowe, technologiczne, minimalną wartość pracy łamania materiału dodatkowego w temperaturze 20°C z wymaganym minimum 27 J oraz wymaganą wytrzymałość na pełzanie.

Spawanie rozpoczęto od ustawienia próbki w pozycji PC. Pierwsze trzy ściegi spawalnicze zostały pospawane za pomocą metody 141 – GTAW (z ang.: Gas Tungsten Arc Welding) czyli spawanie nietopliwą elektrodą wolframową z materiałem dodatkowym w postaci litego drutu oraz w gazowej osłonie grani w postaci 100% argonu. Kolejne warstwy (czyli od 4 do n) czyli warstwy wypełniające zostały wykonane metodą 111 – SMAW (z ang.: Shielded Metal Arc Welding) czyli spawanie elektrodą otuloną. Takie połączenie metod spawania zapewnia wysoką jakość złącza spawanego, jest to typowe rozwiązanie stosowane dla odpowiedzialnych komponentów energetyki jakimi niewątpliwie są rurociągi wysokoprężne.

Podczas procesu spawania zachowano wszystkie wymagane parametry tj.:

- szybkość nagrzewania, V_s i szybkość chłodzenia, V_{ch} [°C/h],
- temperatura spawania, T_s [°C],
- temperatura międzyściegowa [°C],
- temperatura wyżarzania, T_w [°C],
- czas wytrzymania, t_w [min].

Cały proces spawania był monitorowany, aby zachować założone parametry. Do brzegów złącza spawanego zgrzane były termopary, które połączone z rejestratorem temperatury i czasu dały wykres jak na rysunku 25. Widoczne zarejestrowane temperatury dały pełen cykl spawania wraz z PWHT.

W celu wykrycia niezgodności spawalniczych dla wykonanych złączy spawanych wykonano badania nieniszczące po spawaniu:

- VT wizualne,
- MT / PT magnetyczno-proszkowe / penetracyjne,
- US ultradźwiękowe,
- HT twardości (HV10).

Wszystkie badania wykazały pozytywne wyniki poparte stosownymi raportami uprawnionego badacza. Próbki złączy spawanych w stanie wyjściowym po przebadaniu metodami nieniszczącymi, zostały pocięte wzdłużnie tak aby można je było zaimplementować do kolejnych kroków badawczych. Pocięto do badań 6 kompletnych złączy spawanych, co dało łącznie 72 próbki. W kolejnym kroku można było rozpocząć badania próbek w stanie wyjściowym a pozostałe próbki rozdysponowano na długotrwałe wyżarzanie w 4 konfiguracjach:

- 3.000 godzin w temperaturze 600°C
- 10.000 godzin w temperaturze 600°C
- 3.000 godzin w temperaturze 650°C
- 10.000 godzin w temperaturze 650°C

Okres wyżarzania został zaplanowany w taki sposób, aby w połączeniu z resztą badań zmieścić się w planowanym terminie realizacji pracy.



Rysunek 25. Wykres spawania rurowego złącza Ø88,9x17,5 ze stali X10CrWMoVNb9-2

3.4. Metodyka badań

Dla zobrazowania przyjętej metodyki badawczej opracowano dwa schematy działania, pierwszy z nich oparty na analizie złącza spawanego w stanie wyjściowym (Rys. 26) a drugi schemat oparty na wyżarzaniu próbek w piecu w różnych konfiguracjach czasowo-temperaturowych (Rys. 27). Ideą dysertacji jest stworzenie charakterystyk materiału po wyżarzaniu, które będą wykazywać zmiany właściwości mikrostrukturalnych oraz wytrzymałościowych.



Rysunek 26. Tok badawczy dla materiału złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 w stanie wyjściowym



Rysunek 27. Tok badawczy dla materiału złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 po długotrwałym wyżarzaniu

Aby poznać właściwości materiału przed oraz po długotrwałym wyżarzaniu w wysokiej temperaturze należało wykonać następujące badania:

- badania metalograficzne (LM, SEM, TEM),
- analizę składu chemicznego materiałów w mikro- i nanoobszarach (EDS),
- badania twardości,
- badania właściwości wytrzymałościowych,
- badania udarności,
- próby pełzania.

Próbki do badań wycięto pozostawiając wszystkie strefy złącza wewnątrz próbki (Rysunek 28). Następnie przygotowany wycinek został zainkludowany w żywicy. Tak przygotowana próbka następnie jest szlifowana mechanicznie papierem SiC o wzrastającej gradacji aż do 4000 μm. W kolejnym etapie nakładana jest pasta diamentowa o gradacji najpierw 3 μm a później 1 μm. Wypolerowane pastą i umyte z reszty pasty próbki w kolejnym etapie przechodzą trawienie powierzchni zgładu odczynnikiem wg ASTM E407: 5g FeCl₃+ 5g HCl + 100ml H₂O.



Rysunek 28. Próbka do badań pobrana z rurowego złącza spawanego

Obserwacje makrostruktury złącza spawanego próbek złącza w stanie wyjściowym oraz po wyżarzaniu wykonano na mikroskopie świetlnym (LM) firmy OLYMPUS DSX500i w zakresie powiększenia od 100x do 500x.

Obserwacje mikrostruktury przy powiększeniach od 500x do 40000x wykonano za pomocą wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) JSM-7200F firmy JEOL, który jest wyposażony w detektory EDS (Octane Elite Super) i EBSD (Hikari Plus) firmy EDAX. Obserwacje prowadzono przy napięciu przyśpieszającym wynoszącym 12 kV lub 15 kV (w zależności od zamierzonych efektów obrazu). Wszystkie obrazy mikrostruktury zarejestrowane zostały w rozdzielczości 1280 x 1024 px.

Identyfikację wydzieleń przeprowadzano z użyciem ultrawysokorozdzielczego skaningowotransmisyjnego (S/TEM) mikroskopu elektronowego TITAN 80-300. Mikroskop jest wyposażony w spektrometr dyspersji energii (EDS), zewnętrzny filtr energii do obrazowania EFTEM i do spektroskopii EELS, układ trzech detektorów BF/ADF/HAADF do skaningowego trybu pracy, niskopolową soczewkę Lorentza oraz uchwyt tomograficzny o szerokim polu widzenia. Zakres energii elektronów wynosił od 80 do 300 keV.

Pomiar twardości sposobem Vickersa HV10 według PN-EN ISO 6507-1 wykonano na tych samych zgładach co dla badań mikrostrukturalnych. Wykonano je na twardościomierzu typu Swiss Max 300, który jest uniwersalnym urządzeniem do badania twardości wg wszystkich znormalizowanych metod badawczych. Wszystkie obciążenia wywierane są za pomocą silnika, sterowanego poprzez czujnik siły (w zamkniętym układzie regulacji).

Próby rozciągania wykonywano na maszynie Zwick / Roell Z250 o zakresie siły do 250kN. Próby prowadzono z użyciem jednocześnie dwóch ekstensometrów do pomiaru zmiany długości i szerokości próbki, co umożliwia rejestrację zmiany naprężenia i wydłużenia rzeczywistego podczas próby. Wykonano próbki zgodne z normą PN-EN ISO 6892-1 [110]. Próbki wytoczono, aby pośrodku długości pomiarowej zawarte były badane złącza spawane. Długość pomiarowa próbek wynosiła $L_0=50$ mm a średnica pomiarowa okrągłej próbki wynosiła $d_0=10$ mm. Schematyczny sposób umiejscowienia i pobrania próbki ze złącza przedstawiono na rysunku 29.



Rysunek 29. Umiejscowienie złącza spawanego w próbce do próby rozciągania

Próby udarnościowe wykonywano przy użyciu młota do badania udarności Zwick/Roell RKP 450 za pomocą metody Charpy'ego wg PN-EN ISO 148-1:2010 [111]. Badania wykonywano w temperaturze pokojowej T=25°C. Wykonano próbki do badań o wymiarach nominalnych 10x10x55 mm z karbem typu V o głębokości 2 mm. Schematyczny sposób umiejscowienia i pobrania próbki ze strefy spoiny oraz ze strefy wpływu ciepła przedstawiono na rysunku 30.



Rysunek 30. Umiejscowienie próbki udarnościowej typu VWT 0/2 oraz VHT 1/2 w przekroju badanego złącza [112]

Pobrano próbki, aby zbadać udarności poszczególnych stref złącza, tj.: materiału rodzimego, strefy wpływu ciepła oraz spoiny. Próba udarności wykonana była na próbkach typu VWT (V- udarność Charpy V; W- karb w metalu spoiny; T- karb nacięty na określonej grubości) pobranych ze środka spoiny (b=1÷2 mm) oraz dla SWC na próbkach typu VHT (V- udarność Charpy V; H- karb w SWC spoiny; T- karb nacięty na określonej grubości) o wymiarach a=1÷2 mm i b=0,5 mm. Próbki do pomiaru pracy łamania dla materiału rodzimego złącza pobrane były z odcinka prostego rury poza strefą wpływu ciepła złącza. Dla każdego określonego usytuowania zestaw składał się z trzech próbek.

Badania czasowej wytrzymałości na pełzanie wykonywano na jednopróbkowych maszynach do prób pełzania produkcji własnej Sieci Badawczej Łukasiewicz - Górnośląskiego Instytutu Technologicznego w Gliwicach (Rysunek 31). Maszyny te wyposażone są w układ pomiaru, regulacji i rejestracji temperatury badania oraz system pomiaru i rejestracji wydłużenia umożliwiający prowadzenie badań pełzania w temperaturze do 1000°C przy obciążeniu do 6 kN. Próby pełzania wykonywane są zgodnie z normą PN-EN ISO 204:2018-11. Stałość obciążenia przy równoczesnym zachowaniu stałości położenia próbki w piecu umożliwia układ dźwigni z zestawem czujników. Stałość temperatury badania na długości pomiarowej próbki i w czasie trwania próby z dokładnością $\leq \pm 0,5^{\circ}$ C w temperaturze badania do 800°C oraz z dokładnością $\leq \pm 1^{\circ}$ C zapewnia układ regulacji z wykorzystaniem sterownika PLC. Regulacja i pomiar temperatury są realizowane z wykorzystaniem trzech termopar płaszczowych typu S klasy 1 umieszczonych na długości pomiarowej próbki. Pomiar wydłużenia jest realizowany przez ekstensometr z indukcyjnymi czujnikami pomiaru drogi z dokładnością $\pm 0,005$ mm na długości pomiarowej próbki. Próby wykonywane były przy stałej temperaturze wynoszącej 600°C oraz przy stałym naprężeniu przyłożonym do próbki wynoszącym 120 MPa. Sposób zamontowania próbki w uchwytach specjalnie przeznaczonych dla maszyn pełzaniowych ukazano na rysunku 32.



Rysunek 31. Maszyny do prób pełzania Sieci Badawczej Łukasiewicz - Górnośląskiego Instytutu Technologicznego w Gliwicach



Rysunek 32. Próbka do badań pełzaniowych zamontowana w uchwytach

3.5. Wyniki badań

3.5.1 Badania mikrostrukturalne

Badania złączy spawanych za pomocą mikroskopu świetlnego wykazały, że złącza te różnią się wyglądem i ułożeniem ściegów spawalniczych. Stwierdzony brak powtarzalności kształtu połączenia na całym obwodzie rury jest jedną z cech spawania metodami manualnymi. Poglądowe makrostruktury złącza przedstawiono na rysunku 33.



Rysunek 33. Zdjęcia makroskopowe złącza, LM

Obserwacje mikrostruktury prowadzono zgodnie ze schematem złącza przedstawionym na rysunku 34, uwzględniając strefy złącza: materiał rodzimy rury, strefa wpływu ciepła oraz strefa spoiny. Aby ograniczyć objętość pracy badania mikrostrukturalne przeprowadzono na jednej stronie złącza spawanego. Materiał rodzimy, strefa wpływu ciepła oraz spoina są rozumiane jako kompletny zestaw obiektów mikrostrukturalnego badania.



Rysunek 34. Schemat obserwacji mikrostruktury badanego złącza spawanego

Na rysunkach 35, 36, 37 przedstawiono obrazy mikrostruktury materiału rodzimego złącza spawanego ze stali X10CrMoWVNb9-2 w stanie wyjściowym. Wykonano zdjęcia z podziałem na strefy w powiększeniach od 1000 do 40000 razy.

Badane rury ze stali X10CrWMoVNb9-2 w stanie dostawy (dostarczane po normalizacji oraz odpuszczaniu, czyli +NT) charakteryzują się strukturą martenzytyczną z dominującym udziałem odpuszczonego martenzytu listwowego. Na podstawie uzyskanych obrazów można potwierdzić, że strefa materiału rodzimego charakteryzuje się listwową strukturą martenzytu odpuszczonego po hartowaniu, typową dla tej stali w stanie dostawy. Zaobserwowano występowanie wydłużonych podziarn, wysokiej gęstości dyslokacji a także poligonizowanej podstruktury ziaren ferrytu. Liczne wydzielenia w stanie wyjściowym stali X10CrWMoVNb9-2 stanowią drobnodyspersyjne węgliki typu MX (MC oraz MN) oraz M₂₃C₆ co potwierdzają publikacje [71, 113, 114]. Wydzielenia MX występują głównie wewnątrz listew martenzytu, na dyslokacjach oraz na granicach podziarn, natomiast węgliki M₂₃C₆ występują głównie po granicach ziaren byłego austenitu oraz granicach listew martenzytu [22, 71].

Strefa wpływu ciepła złącza w stanie wyjściowym charakteryzuje się nieco bardziej rozdrobnioną strukturą w porównaniu do strefy materiału rodzimego. Mikrostruktura strefy wpływu ciepła wykazuje drobny rozmiar ziaren, obszary widocznych ziaren ferrytu oraz listew martenzytycznych. Widoczne są obszary o zróżnicowanym rozkładzie wydzieleń i nierównomiernym rozkładem wielkości ziarna.

Struktura strefy spoiny złącza jest charakterystyczną dla stali w gatunku P92 i składa się z martenzytu odpuszczonego, widocznych granic byłego austenitu, małej ilości ferrytu oraz drobnych wydzieleń. W porównaniu do strefy wpływu ciepła oraz strefy materiału rodzimego złącza wydzielenia są widocznie mniejsze. Zauważalna jest niejednorodność w rozkładzie i wielkości wydzieleń, można znaleźć miejsca z większą oraz mniejszą ilością występujących cząstek.



Rysunek 35. Mikrostruktura stanu wyjściowego stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa materiału rodzimego złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM



Rysunek 36. Mikrostruktura stanu wyjściowego stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa wpływu ciepła złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM



Rysunek 37. Mikrostruktura stanu wyjściowego stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa spoiny, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 2000x i F- 40000x, SEM

Dla potwierdzenia obecności wydzieleń wykonano mapy rozkładu pierwiastków za pomocą mikroskopii skaningowej z wykorzystaniem analizatora EDS, który pozwala na szybkie wyznaczenie składu chemicznego zarówno w punktach jak i na obszarach różnej wielkości. Obrazy powierzchniowej koncentracji chromu wskazują rozmieszczenie węglików M₂₃C₆ (Rys. 38), natomiast obrazy koncentracji niobu i wanadu- rozmieszczenie drobnodyspersyjnych węglików MC wewnątrz ziarna (Rys. 39).



Rysunek 38. Węglik typu M₂₃C₆ w stali X10CrWMoVNb9-2 w stanie wyjściowym (strefa wpływu ciepła złącza)



Rysunek 39. Węgliki typu MC (M: Nb, V) w stali X10CrWMoVNb9-2 w stanie wyjściowym (strefa wpływu ciepła złącza)

Na podstawie znajomości cech morfologicznych materiału w stanie wyjściowym oraz rentgenowskiej analizy składu chemicznego mikroobszarów wykonano identyfikację wydzieleń. Na rysunku 40 przedstawiono przykładowy obszar wraz z analizą składu chemicznego mikroobszaru oznaczonego jako 1 dla wydzielenia M₂₃C₆.



Rysunek 40. Przykładowa identyfikacja wydzielenia na podstawie wyników rentgenowskiej analizy składu chemicznego z mikroobszaru SWC w stanie wyjściowym

Na rysunkach 41, 42, 43 przedstawiono obrazy mikrostruktury po wyżarzaniu w temperaturze 600°C przez 3000 h, natomiast na rysunkach 44, 45, 46 stan mikrostruktury po wyżarzaniu w temperaturze 600°C przez 10000 h. Wykonano zdjęcia z podziałem na strefy w powiększeniach od 1000 do 40000 razy.

Na podstawie uzyskanych obrazów po wyżarzaniu w temperaturze 600°C przez 3000 h można stwierdzić, że mikrostruktura stali ulega nieznacznym zmianom w porównaniu do stanu wyjściowego ukazanego na rysunkach 35, 36, 37. Czas wyżarzania 10000 godzin w temperaturze 600°C prowadzi do widocznego zwiększenia wielkości oraz ilości wydzieleń, szczególnie na granicach ziaren byłego austenitu, prowadząc do częściowego zaniku listwowej mikrostruktury odpuszczonego martenzytu.



Rysunek 41. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 600°C przez 3000 h stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa materiału rodzimego złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C-5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM



Rysunek 42. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 600°C przez 3000 h stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa wpływu ciepła złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM



Rysunek 43. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 600°C przez 3000 h stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa spoiny, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM



Rysunek 44. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 600°C przez 10000 h stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa materiału rodzimego złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM



Rysunek 45. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 600°C przez 10000 h stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa wpływu ciepła złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM



Rysunek 46. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 600°C przez 10000 h stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa spoiny, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM

W celu identyfikacji wydzieleń oraz ich rozmieszczenia w strukturze materiału po wyżarzaniu w temperaturze 600°C przez 3000 i 10000 godzin wykonano analogiczne jak dla stanu wyjściowego mapy rozkładu pierwiastków za pomocą mikroskopii skaningowej z wykorzystaniem analizatora EDS. Analizę wydzieleń w strefie wpływu ciepła złącza po wyżarzaniu w temperaturze 600°C przez 10000 godzin przedstawiono na rysunku 47.



Rysunek 47. Analiza EDS obszary strefy wpływu ciepła złącza spawanego po wyżarzaniu w 600°C przez 10000 godzin, pow. 20000x

W pierwszej kolejności należy zwrócić uwagę na ciągle obecne drobnodyspersyjne wydzielenia w postaci węglików MX. Koncentracja pierwiastków tworzących omawiane wydzielenia, czyli niobu tworzącego sferoidalne, pierwotne wydzielenia NbC oraz wanadu tworzącego płytkowe, wtórne wydzielenia VN mogą wskazywać na ich występowanie w strukturze materiału (Rys. 48).



Rysunek 48. Koncentracja niobu i wanadu w badanym obszarze, pow. 20000x

Obszar z widoczną koncentracją chromu, molibdenu, wolframu, manganu i żelaza (Rys. 49) w większości wskazuje na obecność węglików M₂₃C₆. W niektórych mikroobszarach stwierdzono podwyższoną koncentrację molibdenu i wolframu, co może wskazywać na występowanie w tym

miejscu fazy Lavesa. Jest to faza wtórna, która wydziela się podczas eksploatacji / długotrwałego wyżarzania, a zarodkuje w pobliżu węglików M₂₃C₆, głównie na granicach ziaren byłego austenitu i granicach listew martenzytu. Faza ta zarodkuje na granicy międzyfazowej osnowa / M₂₃C₆, co jest łatwiejsze niż zarodkowanie w osnowie dzięki granicom, które jako defekty powierzchniowe umożliwiają szybszą dyfuzję atomów [18]. Drobne cząstki fazy Lavesa mogą przyczyniać się do umacniania wydzieleniowego i zmniejszać szybkość pełzania w pierwszym stadium pełzania, jednakże późniejszy rozrost fazy Lavesa zmniejsza umocnienie wydzieleniowe [115].



Rysunek 49. Koncentracja chromu, molibdenu, wolframu, manganu i żelaza w badanym obszarze po wyżarzaniu w 600°C, pow. 20000x

Na rysunkach 50, 51 oraz 52 przedstawiono obrazy mikrostruktury po wyżarzaniu w temperaturze 650°C przez 3000 h, natomiast na rysunkach 53, 54 oraz 55 stan mikrostruktury po wyżarzaniu w temperaturze 650°C przez 10000 h. Wykonano zdjęcia z podziałem na strefy w powiększeniach od 1000 do 40000 razy.

Na podstawie uzyskanych obrazów po wyżarzaniu w temperaturze 650°C przez 3000 h można stwierdzić, że mikrostruktura stali ulega większym zmianom w porównaniu do stanu wyjściowego ukazanego na rysunkach 35, 36, 37. Zmiany te są bardziej widoczne w porównaniu do zmian po wyżarzaniu przez 3000 h w temperaturze 600°C. W przypadku próbek wyżarzanych przez 10000 godzin w temperaturze 650°C bardziej zauważalny jest wzrost wielkości wydzieleń oraz zanik listwowej mikrostruktury odpuszczonego martenzytu. Ponadto w mikrostrukturze obserwować można liczne, zróżnicowane pod względem wielkości wydzielenia układające się lokalnie w ciągłe siatki po granicach ziaren byłego austenitu oraz listew martenzytu. Omawiane wyniki były również omawiane w ramach autorskich publikacji [116, 117].



Rysunek 50. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 650°C przez 3000 h stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa materiału rodzimego złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM



Rysunek 51. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 650°C przez 3000 h stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa wpływu ciepła złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM



Rysunek 52. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 650°C przez 3000 h stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa spoiny, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM



Rysunek 53. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 650°C przez 10000 h stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa materiału rodzimego złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM



Rysunek 54. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 650°C przez 10000 h stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa wpływu ciepła złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM



Rysunek 55. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 650°C przez 10000 h stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa spoiny, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM

W celu identyfikacji wydzieleń oraz ich rozmieszczenia w strukturze materiału po wyżarzaniu w temperaturze 650°C przez 3000 i 10000 godzin wykonano mapy rozkładu pierwiastków za pomocą mikroskopii skaningowej z wykorzystaniem analizatora EDS, analogiczne jak dla stanu wyjściowego oraz próbek po wyżarzaniu w temperaturze 600°C. Analiza wydzieleń w strefie wpływu ciepła złącza po wyżarzaniu w temperaturze 650°C przez 10000 godzin została przedstawiona na rysunku 56.



Rysunek 56. Analiza EDS obszary strefy wpływu ciepła złącza spawanego po wyżarzaniu w temperaturze 650°C przez 10000 godzin, pow. 20000x

Analizując mapy pierwiastków tworzących wydzielenia MX (Rys. 57), można stwierdzić, że wzrosła ilość wydzieleń wtórnych bogatych w wanad (prawdopodobnie wydzieleń typu VN). Zauważalny jest również rozrost cząstek wtórnych, co świadczy o postępującym procesie degradacji mikrostrukturalnej.



Rysunek 57. Koncentracja niobu i wanadu w badanym obszarze, pow. 20000x

Obszary rozmieszczenia pierwiastków tworzących wydzielenia $M_{23}C_6$, tj.: chromu, molibdenu, wolframu, manganu i żelaza przedstawiono na rysunku 58. Porównując koncentrację chromu do stanu po wyżarzaniu w temperaturze 600°C, można zauważyć wzrost ilości miejsc,
w których to chrom się kumuluje, zauważalny też jest wzrost wielkości tych skupisk. Można również dostrzec zagęszczenie pierwiastków tworzących fazy Lavesa, miejsca w których nadkłada się koncentracja głównie molibdenu i wolframu. Temperatura wyżarzania zwiększona do 650°C przyspieszyła procesy dyfuzyjne i wydzieleniowe, co daje widoczne efekty w postaci bardziej zaawansowanych efektów, np.: ciągłych siatek wydzieleń na granicach byłego austenitu i listew martenzytu. Zauważalna jest również lokalnie silniejsza koncentracja poszczególnych pierwiastków.



Rysunek 58. Koncentracja chromu, molibdenu, wolframu, manganu i żelaza w badanym obszarze po wyżarzaniu w temperaturze 650°C, pow. 20000x

Wykonano również badania mikrostrukturalne na preparacie cienkiej folii pobranej ze strefy wpływu ciepła badanego złącza, aby potwierdzić występowanie konkretnych wydzieleń w strukturze materiału po wyżarzaniu. Na rysunku 59 przedstawiono punktową analizę z mikroskopu TEM, która wykazała spektrum składu chemicznego, obraz transmisyjny oraz rozwiązany dyfraktogram odpowiadający wydzieleniu M₂₃C₆. Pozostałe rozwiązane dyfraktogramy oraz składy chemiczne wydzieleń dla strefy wpływu ciepła ukazują występowanie M₂₃C₆, MX oraz fazy Lavesa co potwierdza skład fazowy stali po wyżarzaniu przedstawiony również w monografiach [18, 22].



Rysunek 59. Analiza TEM wydzielenia M₂₃C₆

Przegląd obrazów mikrostruktury złącza we wszystkich strefach pozwolił na wstępną ocenę degradacji mikrostruktury. Kolejnym krokiem w analizie mikrostrukturalnej było wykorzystanie narzędzia do ilościowej analizy obrazu i omawianych cech morfologicznych.

Do analizy przyjęto obrazy mikrostrukturalne ze strefy wpływu ciepła złącza, każde z nich o powiększeniu 10000x, obserwowane w mikroskopie skaningowym wykorzystując obrazy zarejestrowane w trybie SE (sygnały elektronów wtórnych) oraz BSE (sygnały elektronów wstecznie rozproszonych). Za pomocą programów graficznych obrazy przekonwertowano do rozdzielczości 800x600 pikseli. Przeprowadzono kalibrację obrazu z zachowaniem znanego powiększenia oraz zarejestrowanego na obrazie markera wielkości, w naszym przypadku marker wyznaczał odległość 1 mikrometra. Obraz wsadowy do programu przygotowano w innych programach graficznych, aby uwidocznić wszystkie zarejestrowane na obrazie wydzielenia. Po oznaczeniu wydzieleń, należało je wypełnić w skali szarości, tak aby były widoczne dla programu analizującego (Rys. 60). Kolejnym krokiem była analiza danych w programie (Rys. 61), która dostarczyła danych z obrazu takich jak: wielkość piksela (14,7 nm), rozdzielczość (800x600 px), ilość i pole powierzchni poszczególnych wydzieleń. Dla każdego z nich obliczono średnicę wydzielenia wyrażaną w nm, minimum oraz maksimum wartości, średnią wielkość wydzielenia oraz odchylenie standardowe. Wyniki pomiarów w formie wykresu łącznego dla wszystkich stanów materiału przedstawiono na rysunku 62. Przeprowadzona analiza ilościowa obrazów mikrostruktury strefy wpływu ciepła była podstawą do przeprowadzenia podstawowej analizy statystycznej. Podstawowe dane statystyczne dla powyższych pomiarów przedstawiono w tabeli 6.



Rysunek 60. Składowe analizy obrazu: Obraz A- tryb SE, obraz B- tryb BSE oraz obraz C- przygotowane do analizy metalograficznej



Rysunek 61. Analiza danych w programie





Rysunek 62. Rozkłady empiryczne średnicy wydzieleń w stanie wyjściowym oraz po wyżarzaniu w opisanych parametrach

Oznaczenie próbki	Minimalna średnica	Maksymalna średnica	Średnia	Odchylenie standardowe
·	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]
Stan Wyjściowy	44	419	106	44
Stan po wyżarzaniu w 600°C przez 3000h	17	420	121	56
Stan po wyżarzaniu w 600°C przez 10000h	17	436	142	78
Stan po wyżarzaniu w 650°C przez 3000h	17	589	156	101
Stan po wyżarzaniu w 650°C przez 10000h	17	605	158	95

Tabela 6. Wyniki pomiarów średnic w ujęciu statystycznym

Przeprowadzona analiza wielkości wydzieleń po wyżarzaniu w temperaturze 600°C wskazuje na obniżenie średnicy minimalnej wydzieleń oraz nieznaczny wzrost zaobserwowanej maksymalnej wielkości wydzielenia (do poziomu 436 nm po wyżarzaniu przez 10000 godzin). Wydłużenie czasu wyżarzania powoduje wzrost wielkości wydzieleń, natomiast jest to powolny wzrost, co potwierdza również zakres temperaturowy stosowania tej stali dla długotrwałej pracy określany jako maksymalnie 610°C. Wyżarzanie złącza w temperaturze 600°C doprowadziło do średniego 34% wzrostu wielkości wydzieleń.

Z kolei wyżarzanie złącza w temperaturze 650°C powoduje obniżenie średnicy minimalnej wydzieleń oraz znaczny wzrost zaobserwowanej maksymalnej wielkości wydzielenia (do poziomu 605 nm po wyżarzaniu przez 10000 godzin). Wydłużenie czasu wyżarzania w temperaturze 650°C zwiększa dynamikę wzrostu, zaobserwowano wówczas średnio aż 47% większe wydzielenia. Zauważalny początkowo dynamiczny proces rozrostu wydzieleń stopniowo hamuje wraz z upływem czasu co jest charakterystycznym efektem dla stali P92, podobnie jak to było prezentowane m.in. w publikacji [106].

3.5.2 Badania twardości

Pomiary twardości złącza metodą Vickersa prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1 [118]. Odciski twardości prowadzono jak na schemacie złącza na rysunku 63, wykonując pomiar twardości na wysokości lica, osi spoiny oraz grani spoiny. Zbadano próbki we wszystkich konfiguracjach – w stanie wyjściowym oraz po wyżarzaniu w piecu.



Rysunek 63. Schemat badań twardości HV10 złącz spawanych ze stali X10CrWMoVNb9-2

Zmiany twardości przedstawiono w tabelach 7, 8, 9, 10 oraz 11 i graficznie na rysunkach od 64 do 68. Na wykresach przedstawiono każdy z trzech pomiarów twardości jednej strefy, aby lepiej ukazać rozkład twardości w przekroju złącza, zgodnie z przedstawionym schematem.

Oznaczenie próbki	Strefa	Warstwa złącza	HV10			HV10 _{śr}	Odchylenie Standardowe
	Materiał rodzimy 1	Lico	206	202	204	204	1,6
	SWC 1	Lico	225	222	218	222	2,9
	Spoina	Lico	259	259	253	257	2,8
	SWC 2	Lico	222	221	216	220	2,6
	Materiał rodzimy 2	Lico	210	212	216	213	2,5
	Materiał rodzimy 1	Środek	205	209	202	205	2,9
	SWC 1	Środek	231	225	223	226	3,4
Stan wyjściowy	Spoina	Środek	267	255	262	261	4,9
	SWC 2	Środek	243	242	235	240	3,6
	Materiał rodzimy 2	Środek	212	215	216	214	1,7
	Materiał rodzimy 1	Grań	207	212	208	209	2,2
	SWC 1	Grań	225	229	227	227	1,6
	Spoina	Grań	257	263	261	260	2,5
	SWC 2	Grań	227	237	235	233	4,3
	Materiał rodzimy 2	Grań	220	221	215	219	2,6

Tabela 7. Wyniki	i badań twardości	(próbki w stanie	wyjściowym
------------------	-------------------	------------------	------------

Oznaczenie próbki	Strefa	Warstwa złącza		HV10		HV10śr	Odchylenie Standardowe
	Materiał rodzimy 1	Lico	220	214	217	217	2,4
	SWC 1	Lico	225	235	233	231	4,3
	Spoina	Lico	242	250	249	247	3,6
	SWC 2	Lico	231	236	232	233	2,2
	Materiał rodzimy 2	Lico	210	217	215	214	2,9
a	Materiał rodzimy 1	Środek	225	220	218	221	2,9
Stan po wyzarzaniu	SWC 1	Środek	235	231	230	232	2,2
w 600°C przez	Spoina	Środek	241	251	248	247	4,2
$(The d=22^{\circ}C)$	SWC 2	Środek	236	235	232	234	1,7
(10au - 22 C)	Materiał rodzimy 2	Środek	213	220	223	219	4,2
	Materiał rodzimy 1	Grań	225	221	223	223	1,6
	SWC 1	Grań	244	242	238	241	2,5
	Spoina	Grań	250	253	251	251	1,2
	SWC 2	Grań	232	228	236	232	3,3
	Materiał rodzimy 2	Grań	221	216	219	219	2,1

Tabela 8. Wyniki badań twardości (próbki po wyżarzaniu w 600°C przez 3000h)

Tabela 9. Wyniki badań twardości (próbki po wyżarzaniu w 600°C przez 10000h)

Oznaczenie próbki	Strefa	Warstwa złącza	HV10			HV10 _{śr}	Odchylenie Standardowe
	Materiał rodzimy 1	Lico	211	215	216	214	2,2
	SWC 1	Lico	228	232	231	230	1,7
	Spoina	Lico	249	241	240	243	4,0
	SWC 2	Lico	235	230	231	232	2,2
	Materiał rodzimy 2	Lico	210	214	216	213	2,5
G	Materiał rodzimy 1	Środek	223	217	220	220	2,4
Stan po wyzarzaniu	SWC 1	Środek	233	230	235	233	2,1
w 600°C przez	Spoina	Środek	244	249	243	245	2,6
$(Thad - 22^{\circ}C)$	SWC 2	Środek	235	232	230	232	2,1
(10au-22 C)	Materiał rodzimy 2	Środek	220	215	219	218	2,2
	Materiał rodzimy 1	Grań	225	220	216	220	3,7
	SWC 1	Grań	241	237	242	240	2,2
	Spoina	Grań	252	245	253	250	3,6
	SWC 2	Grań	235	231	230	232	2,2
	Materiał rodzimy 2	Grań	217	220	224	220	2,9

Tabela 10. Wyniki badań twardości (próbki po wyżarzaniu w 650°C przez 3000h)

Oznaczenie próbki	Strefa	Warstwa złącza		HV10		HV10 _{śr}	Odchylenie Standardowe
	Materiał rodzimy 1	Lico	212	210	205	209	2,9
	SWC 1	Lico	232	229	227	229	2,1
	Spoina	Lico	239	235	237	237	1,6
	SWC 2	Lico	232	225	228	228	2,9
	Materiał rodzimy 2	Lico	221	210	215	215	4,5
a	Materiał rodzimy 1	Środek	220	216	220	219	1,9
Stan po wyzarzaniu	SWC 1	Środek	231	232	227	230	2,2
w 650°C przez	Spoina	Środek	240	233	232	235	3,6
$(Thed - 22^{\circ}C)$	SWC 2	Środek	221	228	226	225	2,9
(10au-22 C)	Materiał rodzimy 2	Środek	215	225	221	220	4,1
	Materiał rodzimy 1	Grań	214	222	226	221	5,0
	SWC 1	Grań	228	223	225	225	2,1
	Spoina	Grań	240	234	237	237	2,4
	SWC 2	Grań	225	221	220	222	2,2
	Materiał rodzimy 2	Grań	210	220	225	218	6,2

Oznaczenie próbki	Strefa	Warstwa złącza		HV10		HV10 _{śr}	Odchylenie Standardowe
	Materiał rodzimy 1	Lico	210	201	208	206	3,9
	SWC 1	Lico	230	224	229	228	2,6
	Spoina	Lico	236	232	235	234	1,7
	SWC 2	Lico	231	226	226	228	2,4
	Materiał rodzimy 2	Lico	200	208	202	203	3,4
a	Materiał rodzimy 1	Środek	218	215	219	217	1,7
Stan po wyzarzaniu	SWC 1	Środek	229	225	231	228	2,5
w 650°C przez	Spoina	Środek	230	237	237	235	3,3
(The d=22%C)	SWC 2	Środek	221	225	227	224	2,5
(10ad-22 C)	Materiał rodzimy 2	Środek	210	220	221	217	5,0
	Materiał rodzimy 1	Grań	216	221	213	217	3,3
	SWC 1	Grań	228	229	221	226	3,6
	Spoina	Grań	239	233	235	236	2,5
	SWC 2	Grań	222	225	219	222	2,4
	Materiał rodzimy 2	Grań	215	222	212	216	4,2

Tabela 11. Wyniki badań twardości	i (próbki po wyża	arzaniu w 650°C przez	10000h)
-----------------------------------	-------------------	-----------------------	---------

Na podstawie wykonanych pomiarów twardości w poszczególnych strefach złącza spawanego stwierdzono, że twardość strefy spoiny wykazuje najwyższe wartości, które to i tak zostały obniżone w porównaniu do stanu po spawaniu. Zakres ten został obniżony do wartości w zakresie 250-270 HV10 poprzez wyżarzanie odprężające po spawaniu. Wyżarzanie w temperaturze 600°C próbek złącza przez 10000 godzin prowadzi do większego spadku twardości aniżeli wyżarzanie przez 3000 godzin. Podobnie wyżarzanie w temperaturze 650°C przez 10000 godzin prowadzi do większego spadku twardości aniżeli wyżarzanie przez 3000 godzin. Podobnie wyżarzanie przez 3000 godzin. Porównując efekty wyżarzania w temperaturze 650°C do wyżarzania w niższej temperaturze, czyli 600°C stwierdzono większy spadek twardości w przypadku wyżarzania w temperaturze wyższej.

Wykonane pomiary potwierdzają podatność stali X10CrWMoVNb9-2 do obniżania twardości wraz ze wzrostem czasu wyżarzania. Zjawisko to zostało opisane przez autorów w publikacjach [119, 120, 121, 122] i wynika z procesów wydzielania i koagulacji węglików M₂₃C₆ i fazy Lavesa, co obniża efekt umocnienia wydzieleniowego i roztworowego.

Praca doktorska Karol Sówka: "Analiza trwałości eksploatacyjnej złączy spawanych z żarowytrzymałej stali P92"



Rysunek 64. Wyniki badań twardości HV10 złącza spawanego ze stali X10CrWMoVNb9-2 w stanie wyjściowym



Rysunek 65. Wyniki badań twardości HV10 złącza spawanego ze stali X10CrWMoVNb9-2 (próbki po wyżarzaniu w temperaturze 600°C przez 3000h)



Rysunek 66. Wyniki badań twardości HV10 złącza spawanego ze stali X10CrWMoVNb9-2 (próbki po wyżarzaniu w temperaturze 600°C przez 10000h)



Rysunek 67. Wyniki badań twardości HV10 złącza spawanego ze stali X10CrWMoVNb9-2 (próbki po wyżarzaniu w temperaturze 650°C przez 3000h)



Rysunek 68. Wyniki badań twardości HV10 złącza spawanego ze stali X10CrWMoVNb9-2 (próbki po wyżarzaniu w temperaturze 650°C przez 10000h)

3.5.3 Badania właściwości wytrzymałościowych

W celu uzyskania wysokich właściwości wytrzymałościowych oraz odporności na pełzanie wysokochromowych stali martenzytycznych, w tym badanej stali P92, wykorzystuje się mechanizmy umocnienia, w tym umocnienie wydzieleniowe. W stanie wyjściowym stali P92 obserwuje się dwa rodzaje cząstek, które istotnie wpływają na umocnienie materiału: węgliki M₂₃C₆ oraz wydzielenia MX. W czasie eksploatacji w podwyższonej temperaturze następuje wydzielanie się faz wtórnych, które zazwyczaj wpływają negatywnie na właściwości użytkowe materiału. Celem potwierdzenia spadku właściwości użytkowych szeroko omawianych w [18], wykonano badania właściwości mechanicznych w próbie rozciągania materiału złącza.

Badania właściwości wytrzymałościowych wykonano za pomocą statycznej próby rozciągania zgodnie z normą PN-EN ISO 6892-1 [110]. Zbadano próbki we wszystkich konfiguracjach – w stanie wyjściowym oraz po wyżarzaniu. Wyniki badań właściwości mechanicznych przedstawiono w tabeli 12 oraz w wersji graficznej dla temperatury wyżarzania 600°C na rysunku 69 a dla temperatury wyżarzania 650°C na rysunku 70.

	Granica plastyczności	Wytrzymałość na rozciąganie	Wydłuż przewęż	enie i zenie
Oznaczenie próbki	Rp0,2	Rm	A	Z
	MPa	MPa	%0	%
Stan Wyjściowy	556	734	19,0	66
Stan po wyżarzaniu w 600°C przez 3000h (T _{bad} =22°C)	563	748	19,0	60
Stan po wyżarzaniu w 650°C przez 3000h (T _{bad} =22°C)	557	722	18,0	59
Stan po wyżarzaniu w 600°C przez 10000h (T _{bad} =22°C)	524	731	17,8	63
Stan po wyżarzaniu w 650°C przez 10000h (T _{bad} =22°C)	519	701	17,8	65

Tabela 12. Wyniki badań właściwości mechanicznych ze statycznej próby rozciągania złączspawanych ze stali X10CrWMoVNb9-2

Analizując przedstawione wyniki właściwości wytrzymałościowych, można zauważyć początkowy 2% wzrost wytrzymałości na rozciąganie oraz granicy plastyczności po wyżarzaniu przez 3000 godzin w temperaturze 600°C oraz spadek wszystkich wartości wytrzymałościowych, a w szczególności granicy plastyczności o 6% dla próbek wyżarzanych przez 10000 godzin w temperaturze 600°C.

Dla próbek wyżarzanych w temperaturze 650°C nie zauważono początkowego wzrostu właściwości jak dla próbek wyżarzanych w 600°C. Po 3000 godzin wyżarzania w 650°C odnotowano spadek wytrzymałości na rozciąganie o 1,6 % oraz utrzymanie się wartości granicy plastyczności. Wyniki właściwości mechanicznych dla złącza wyżarzanego przez 10000 godzin

w temperaturze 650°C wskazują na większą dynamikę spadku właściwości, 7% spadek dla granicy plastyczności oraz 4% spadek wytrzymałości na rozciąganie.

Pomimo omawianego spadku wartości $R_{p0,2}$ oraz R_m dla wszystkich stanów materiału, stal po wyżarzaniu, w dalszym ciągu spełnia wymagania materiału bazowego według normy [50].



Rysunek 69. Wpływ wyżarzania złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 w temperaturze 600°C na wytrzymałość na rozciąganie, granicę plastyczności i wydłużenie



Rysunek 70. Wpływ wyżarzania złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 w temperaturze 650°C na wytrzymałość na rozciąganie, granicę plastyczności i wydłużenie

3.5.4 Badania udarności

Wykonano szereg prób udarności na próbkach typu "Charpy V". Próby udarności Charpy'ego V, w temperaturze otoczenia wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 148-1 [111]. Wpływ czasu wyżarzania do 10000 godzin w temperaturze 600°C oraz w temperaturze 650°C na pracę łamania KV przedstawiono w tabeli 13. Natomiast na rysunkach 71, 72, 73 przedstawiono graficznie omawiane wyniki pracy łamania z podziałem na strefy złącza.

Oznaczenie próbki	Strefa	Praca	i łamania k	KVśr [J]	Odchylenie Standardowe	
	Materiał rodzimy	166	159	151	159	6,1
Stan wyjściowy	SWC	145	133	131	136	6,2
	Spoina	93	80,5	78	84	6,6
Stan po wyżarzaniu	Materiał rodzimy	106	95	87	96	7,8
w 600°C przez	SWC	100	91	87	93	5,4
3000h	Spoina	78	59	65	67	7,9
Stan po wyżarzaniu	Materiał rodzimy	44	51	59	51	6,1
w 600°C przez	SWC	96	88	81	88	6,1
10000h	Spoina	67	54,5	52	58	6,6
Stan po wyżarzaniu	Materiał rodzimy	71	62	60	64	4,8
w 650°C przez	SWC	121	108	108	112	6,1
3000h	Spoina	85	72,5	70	76	6,6
Stan po wyżarzaniu	Materiał rodzimy	65	52,5	50	56	6,6
w 650°C przez	SWC	95	82,5	80	86	6,6
10000h	Spoina	58	46	44	49	6,2

 Tabela 13. Wyniki badań udarności złącz spawanych ze stali X10CrWMoVNb9-2



Rysunek 71. Wpływ wyżarzania złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 w temperaturze 600°C i 650°C na pracę łamania strefy materiału rodzimego złącza



Rysunek 72. Wpływ wyżarzania złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 w temperaturze 600°C i 650°C na pracę łamania strefy wpływu ciepła złącza



Rysunek 73. Wpływ wyżarzania złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 w temperaturze 600°C i 650°C na pracę łamania strefy spoiny złącza

Długotrwałe wyżarzanie w temperaturze 600°C i 650°C w czasie do 10000 godzin wpłynęło na obniżenie właściwości mechanicznych co wskazane zostało w rozdziale 3.5.3. W przypadku pracy łamania dla materiału rodzimego spadek wartości wynosił aż 68% w porównaniu do stanu wyjściowego, dla strefy wpływu ciepła spadek był mniejszy i wyniósł 37% a dla strefy spoiny był to spadek o maksymalnie 42%.

Tak duży spadek ciągliwości materiału złącza ma związek z przemianami wydzieleń, ich rozrostem oraz wydzielaniem się fazy Lavesa. Na spadek ciągliwości badanego złącza może mieć wpływ wzrost wielkości wydzieleń M₂₃C₆ po granicach ziaren tworzących miejscami tzw. "siatkę wydzieleń". Według publikacji [119, 123] wzrost wielkości wydzieleń, zarówno M₂₃C₆ jak i fazy Lavesa, negatywnie wpływa na ciągliwość badanej stali. Dodatkowo autorzy w publikacji [124] zauważyli wpływ wydzieleń większych od 130 nm na zmiany mechanizmu pękania żarowytrzymałej stali z mechanizmu ciągliwego na kruchy. Omawiane zmiany są głównym powodem obniżenia wytrzymałości na pełzanie stali grupy 9% Cr.

Jak zauważają autorzy [19, 22] znaczny spadek pracy łamania już po 1000 godzin oraz po 2500 godzin w publikacji [125], można upatrywać w intensywnych początkowych procesach wydzieleniowych związanych m.in. z powstawaniem fazy Lavesa, które prowadzące do zmniejszenia umocnienia roztworu stałego. Wraz z wydłużaniem czasu wyżarzania procesy te spowalniają, jednak w dalszym ciągu obniżają właściwości wytrzymałościowe materiału.

3.5.5 Próby pełzania

Badania czasowej wytrzymałości na pełzanie zostały przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN ISO 204:2018-11. W trakcie tych eksperymentów próbka była poddawana stałemu obciążeniu przy niezmiennie utrzymywanej temperaturze. Dla prób pełzania złączy spawanych X10CrWMoVNb9-2 przyjęto naprężenie rozciągające o wartości 120 MPa oraz utrzymywano temperaturę zbliżoną do warunków pracy rurociągu, wynoszącą 600°C. Szczegóły dotyczące prób oraz parametry pełzania próbek przedstawiono w tabeli 14. Obliczona została szybkość pełzania ustalonego, tzn. w drugim stadium pełzania. Wyznaczana jest na podstawie zmiany wydłużenia w stosunku do czasu, w którym zachodziło wydłużenie. Jedną z badanych próbek po zerwaniu przedstawiono na rysunku 74. Wyniki przeprowadzonych prób pełzania dostarczyły danych liczbowych, które zostały następnie przedstawione w formie wykresów na rysunku 75.

Tabela 14. Zestawienie próbek poddanych próbom pełzania z pomiarem wydłużenia w	
temperaturze 600°C i 120 MPa	

Parametry prób pelzania								
Tempera Napręże	Czas trwania							
Temperatura wyżarzania [°C]	Czas wyżarzania [h]	próby t [h]						
Stan dostawy	-	16,3	9116					
60.000	3000	41,9	4250					
000 C	10000	42,9	3185					
650°C	3000	78,3	1927					
050 C	10000	418,8	735					



Rysunek 74. Zerwana próbka złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 po próbie pełzania w temperaturze 600°C i naprężeniu rozciągającym 120 MPa



Rysunek 75. Krzywe pełzania próbek złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 w próbie pełzania w temperaturze 600°C i przy naprężeniu rozciągającym 120 MPa

Analiza opracowanej charakterystyki prób pełzania złączy spawanych w temperaturze 600°C i pod obciążeniem osiowym wynoszącym 120 MPa wykazuje, że proces pełzania w przypadku próbek wyżarzanych zachodzi znacznie szybciej w porównaniu do próbki w stanie wyjściowym. Dla stanu wyjściowego szybkość pełzania wynosiła ε_s =16,3*10⁻⁵. Próbka wyżarzana przez 3000 godzin w temperaturze 600°C wykazała prędkość pełzania na poziomie ε_s =41,9*10⁻⁵ co jest wynikiem 2,57 razy większym aniżeli próbki w stanie dostawy. Z kolei próbka wyżarzana przez 10000 godzin w 600°C wykazała szybkość pełzania bardzo podobną do poprzednie: ε_s =42,9*10⁻⁵ co jest wynikiem 2,63 razy większym aniżeli próbka w stanie dostawy. Próbka wyżarzana przez 3000 godzin w temperaturze 650°C uzyskała szybkość pełzania ε_s =78,3*10⁻⁵ co daje wzrost w stosunku do stanu dostawy o 4,8 razy, natomiast próbka, która wyżarzana była przez 10000 godzin w temperaturze 650°C uzyskała szybkość pełzania ε_s =418,8*10⁻⁵. Wówczas szybkość pełzania wytosła w temperaturze 650°C uzyskała szybkość pełzania z

Wyniki wskazują, że dla próbek wyżarzanych w temperaturze 600°C, wzrost szybkości pełzania jest wolniejszy niż w przypadku próbek wyżarzanych w temperaturze 650°C. Znajduje to również potwierdzenie w pozycjach [19, 49], które dla stali P92 podają 610°C jako maksymalnie stosowaną w długotrwałej eksploatacji. Z przedstawionych na rysunku 75 krzywych pełzania wynika, że wraz ze wzrostem czasu i temperatury wyżarzania prędkość pełzania rośnie i następuje utrata trwałości eksploatacyjnej.

W celu wyznaczenia utraty trwałości eksploatacyjnej wyrażonej poprzez zmianę wytrzymałości na pełzanie badanych złączy spawanych wykonano próby pełzania bez pomiaru

wydłużenia w temperaturze T_b=650°C oraz naprężeniu $80\div140$ MPa. Dobrana temperatura badania jest wyższa od stosowanej temperatury pracy dla materiału X10CrMoVNb9-2. Wyniki tych prób, czyli czasowa wytrzymałość na pełzanie złącza dla różnych stanów wyżarzania próbek w postaci graficznej przedstawiono w postaci zależności log σ = f(log t) na rysunku 76 oraz w formie liczbowej w tabeli 15.



w zależności od różnych konfiguracji czasu wyżarzania

	Próby pelzania bez pomiaru wydłużenia σ _b , [MPa] T _b =650°C					
Stan materiału	80	100	120	140		
	Czas do zerwania, [h]					
Stan wyjściowy złącza	1387	367	76	24		
Złącze po wyżarzaniu w 600°C przez 3000h	652	168	53	13		
Złącze po wyżarzaniu w 600°C przez 10000h	488	128	35	10		
Złącze po wyżarzaniu w 650°C przez 3000h	301	87	21	8		
Złącze po wyżarzaniu w 650°C przez 10000h	121	34	9	3		

Tabela 15. Parametry oraz wyniki skróconych prób pełzania– metoda zmiennego naprężeniabadania

Z wykresu przedstawionego na rysunku 76 odczytano parametry linii trendu, opisane równaniami y=f(x), a następnie obliczono wartości wytrzymałości na pełzanie R_z złącza spawanego po wyżarzaniu przez 10000 godzin oraz 100000 godzin dla wszystkich stanów badanego materiału (tabela 16).

Wyznaczone wartości ekstrapolacji wyników badań umożliwiają szacowanie utraty trwałości eksploatacyjnej w zależności od czasu i temperatury wyżarzania. W porównaniu do stanu wyjściowego złącza spawanego z odczytanych danych wynika, że utrata trwałości złącza zwiększa się wraz ze wzrostem i czasem wyżarzania. Próbka wyżarzana w temperaturze 600°C przez 3000 godzin wykazała utratę trwałości na poziomie 13% a wyżarzanie przez 10000 godzin doprowadziło do 17% utraty trwałości. Zauważalnie większa utrata trwałości ma miejsce dla próbek wyżarzanych w temperaturze 650°C przez 3000 godzin i wynosi 25% oraz wyżarzanych przez 10000 godzin i wynosi 34%.

Wyniki wytrzymałości na pełzanie stanu wyjściowego złącza spawanego ze stali P92 porównano z wartościami stabelaryzowanymi w normie na rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych [50]. W normie wartość wytrzymałości na pełzanie dla temperatury 650°C i czasu 10000 godzin wynosi 88 MPa. Uzyskane w próbach pełzania złącza spawanego 62 MPa daje 70% wartości wytrzymałości na pełzanie rury podstawowej. Z kolei normatywna wartość wytrzymałości na pełzanie dla temperatury 650°C i czasu 100000 godzin wynosi 56 MPa. Uzyskane w próbach pełzania złącza spawanego 46 MPa daje 82% wartości wytrzymałości na pełzanie rury podstawowej.

Stan materiału	Wytrzymałoś [N	Utrata trwałości	
	10 000 h	100 000 h	[%0]
Stan wyjściowy złącza	62	46	-
Złącze po wyżarzaniu w 600°C przez 3000h	55	39	13%
Złącze po wyżarzaniu w 600°C przez 10000h	52	38	17%
Złącze po wyżarzaniu w 650°C przez 3000h	48	34	25%
Złącze po wyżarzaniu w 650°C przez 10000h	42	30	34%

Tabela 16. Wytrzymałość na pełzanie złącza spawanego ze stali X10CrWMoVNb9-2w zależności od czasu i temperatury wyżarzania

3.5.6 Analiza mikrostrukturalna oraz EDS po próbach pełzania

W próbach pełzania opisanych w poprzednim rozdziale wszystkie próbki zerwane zostały w strefie wpływu ciepła. Z tego względu postanowiono sprawdzić koncentracje pierwiastków oraz cechy mikrostrukturalne w miejscu zerwania. Po wykonanych próbach pełzania próbki zostały odpowiednio docięte i przygotowane do badań za pomocą analizy EDS. Z racji obszerności opracowanych wyników badań analizie poddano tylko dwa z pięciu stanów materiału (skrajne wartości):

- próbkę po próbie pełzania w stanie dostawy,
- próbkę po wyżarzaniu przez 10000h w temperaturze 650°C.

Przeprowadzono analizę mikrostruktury zgodnie z porządkiem:

- A. Makrostruktura złącza po próbie pełzania, powiększenia: x25, x100,
- B. Strefa materiału rodzimego złącza, powiększenia: x5000 i x10000,
- C. Strefa wpływu ciepła złącza, powiększenia: x5000 i x10000,
- D. Analiza EDS wybranego obszaru oznaczonego na zdjęciu makrostruktury.

Na rysunku 77A przedstawiono obraz makrostrukturalny ukazujący jedną połowę zerwanej próbki w miejscu przewężenia, natomiast na rysunku 77B strefę przejścia (SWC – materiał rodzimy) w powiększeniu 100 razy. Następnie wykonano zdjęcia mikrostruktury w powiększeniu 5000 razy i 10000 razy strefy materiału rodzimego (Rys. 78) oraz strefy wpływu ciepła (Rys. 79), aby można było porównać je w stosunku do stanu wyjściowego.

Wykonano analizę EDS ze strefy wpływu ciepła złącza spawanego po próbach pełzania. Analiza ta przedstawia sumaryczne spektrum pierwiastków z badanego obszaru (Rys. 80) oraz analizowany obraz z rozdziałem na poszczególne pierwiastki brane pod uwagę przy badaniach (Rys. 81).



Rysunek 77. Zdjęcie A: Makrostruktura próbki złącza spawanego (w stanie wyjściowym) w miejscu zerwania po próbie pełzania, Zdjęcie B: strefa przejścia złącza spawanego



Rysunek 78. Mikrostruktura złącza spawanego w stanie wyjściowym stali X10CrWMoVNb9-2 po próbach pełzania– strefa materiału rodzimego złącza, SEM



Rysunek 79. Mikrostruktura złącza spawanego w stanie wyjściowym stali X10CrWMoVNb9-2 po próbach pełzania – strefa wpływu ciepła złącza, SEM EDAX TEAM



Rysunek 80. Sumaryczne spektrum pierwiastków, analiza badanego obszaru



Rysunek 81. Analiza EDS pierwiastków w badanym obszarze

Na rysunku 82A przedstawiono obraz makrostrukturalny ukazujący jedną połowę zerwanej próbki w miejscu przewężenia, na rysunku 82B natomiast strefę przejścia (SWC – materiał rodzimy) w powiększeniu 100 razy.

Następnie wykonano zdjęcia mikrostruktury w powiększeniu 5000 razy i 10000 razy strefy materiału rodzimego (Rys. 83) oraz strefy wpływu ciepła (Rys. 84), aby można było porównać je w stosunku do stanu wyjściowego.

Wykonano analizę EDS ze strefy wpływu ciepła złącza spawanego po próbach pełzania. Analiza ta przedstawia sumaryczne spektrum pierwiastków z badanego obszaru (Rys. 85) oraz analizowany obraz z rozdziałem na poszczególne pierwiastki brane pod uwagę przy badaniach (Rys. 86).



Rysunek 82. Zdjęcie A: Makrostruktura próbki złącza spawanego w miejscu zerwania po próbie pełzania, Zdjęcie B: Strefa przejścia złącza spawanego



Rysunek 83. Mikrostruktura złącza spawanego wyżarzanego przez 10000h w temp. 650°C stali X10CrWMoVNb9-2 po próbach pełzania– strefa materiału rodzimego złącza, SEM



Rysunek 84. Mikrostruktura złącza spawanego wyżarzanego przez 10000h w temp. 650°C stali EDAX TEAM



Rysunek 85. Sumaryczne spektrum pierwiastków, analiza badanego obszaru



Rysunek 86. Analiza EDS pierwiastków w badanym obszarze

3.6. Ocena trwałości eksploatacyjnej

Trwałość materiału określana w badaniach laboratoryjnych nie jest równoznaczna z trwałością elementu konstrukcyjnego, tym bardziej elementu, którego składowymi są złącza spawane. Niemniej jednak trwałość jest nadal jedną z najważniejszych cech w ocenie stanu materiałów pracujących w warunkach pełzania oraz przy określaniu ich trwałości eksploatacyjnej [22, 24]. Na trwałość eksploatacyjną złącza spawanego składa się wiele czynników zaczynając od technologicznych, jakości wykonania złącza, poprzez właściwości mechaniczne, które bezpośrednio są zależne od składu chemicznego i mikrostruktury materiału w stanie wyjściowym. Ze względu na mnogość czynników wpływających na materiał ocena trwałości powinna być wykonywana w oparciu o zespół możliwie jak najbardziej rozwiniętych technik badawczych, które obejmują badania mikrostrukturalne, badania właściwości mechanicznych i próby pełzania [40, 94, 98].

Wykonane w pracy doktorskiej badania miały na celu określenie trwałości eksploatacyjnej złączy spawanych rurociągów pary wysokoprężnej stosowanych w nowoczesnych jednostkach energetycznych. Aby ją określić przeprowadzono badania pełzania, właściwości mechanicznych, analizę zmian mikrostrukturalnych z uwzględnieniem zmian wielkości wydzieleń w próbkach złączy spawanych w stanie wyjściowym oraz po długotrwałym wyżarzaniu w temperaturze 600°C oraz 650°C. Proces badawczy prowadzono w temperaturze zbliżonej do temperatury pracy dla danego gatunku materiału, w przypadku stali P92 w temperaturze 600°C oraz w temperaturze wyższej od maksymalnej stosowanej dla danego gatunku, wynoszącej 650°C w celu przyspieszenia procesów degradacyjnych właściwości użytkowe materiału. Co należy zaznaczyć, proces wyżarzania wykonywano bez przyłożonego naprężenia do próbek.

Porównując obrazy **mikrostruktury** w stanie wyjściowym oraz po wyżarzaniu można stwierdzić, iż degradacja mikrostrukturalna, szczególnie w obrębie strefy wpływu ciepła jest wyraźnie zauważalna i determinuje trwałość eksploatacyjną omawianego złącza. Wykonane badania mikrostrukturalne oraz wnioski z obserwacji po wyżarzaniu w temperaturze 600°C oraz 650°C przedstawiono w autorskich publikacjach [32, 77, 82, 116, 117, 126, 127, 128]. Zauważono, że po wyżarzaniu przez 3000 godzin mikrostruktura nie ulega znacznym zmianom w porównaniu do stanu wyjściowego złącza. Czas wyżarzania 10000 godzin w temperaturze 600°C prowadzi do widocznego zwiększenia wielkości oraz ilości wydzieleń, szczególnie na granicach ziaren byłego austenitu, prowadząc do częściowego zaniku listwowej mikrostruktury odpuszczonego martenzytu. Z kolei obrazy mikrostruktury po wyżarzaniu w 650°C przez 3000 h wykazują większe zmiany w porównaniu do stanu wyjściowego złącza, dynamika procesów jest zauważalnie większa aniżeli w przypadku wyżarzania w temperaturze 600°C. Próbki wyżarzane przez 10000 godzin w 650°C charakteryzują się największym stadium degradacji spośród badanych próbek. Można dostrzec wzrost ilości oraz wielkości wydzieleń a zanik listwowej

mikrostruktury odpuszczonego martenzytu jest widoczny w znacznym stopniu. Ponadto w mikrostrukturze obserwować można liczne, zróżnicowane pod kątem wielkości wydzielenia układające się lokalnie w ciągłe siatki po granicach ziaren byłego austenitu oraz listew martenzytu.

Biorąc pod uwagę **analizy EDS** dla badanych próbek można stwierdzić, że złącze w stanie wyjściowym posiada charakterystyczne cechy dla ciśnieniowych złączy spawanych gatunku stali P92. Odnotowano miejsca, w których mogą występować wydzielenia pierwotne w postaci wydzieleń M₂₃C₆ oraz MX. Analizy EDS próbek po wyżarzaniu, szczególnie w przypadku wyżarzania w temperaturze 650°C, wskazują na mocno postępujące procesy wydzieleniowe oraz koncentrację poszczególnych pierwiastków i ich segregację. Koncentracja ta wskazuje na lokalizację coraz to większych wydzieleń M₂₃C₆, wzrost ilości wydzieleń wtórnych typu VN oraz możliwe występowanie fazy Lavesa o znacznej wielkości.

Można zauważyć, że wyżarzanie złącza spawanego prowadzi do wyrównania wartości **twardości** w poszczególnych strefach w porównaniu do wykresu w stanie wyjściowym. Ponadto w stanie wyjściowym złącza widoczne było mocne zróżnicowanie w wartościach twardości szczególnie pomiędzy strefą spoiny a strefą materiału rodzimego złącza. Długotrwałe wyżarzanie w piecu doprowadziło do wypłaszczenia wartości twardości, obserwowanych na wykresach w rozdziale 3.5.2.

Wyniki właściwości wytrzymałościowych przedstawiono publikując pozycje [33, 127]. Analizując dane po próbach rozciągania, stwierdzono spadek wartości po długotrwałym wyżarzaniu próbek złącza w temperaturze 600°C oraz 650°C. Spadek ten wyniósł maksymalnie 6% dla granicy plastyczności po wyżarzaniu w temperaturze 600°C przez 10000 godzin oraz analogicznie 7% dla temperatury 650°C i czasu wyżarzania 10000 godzin. Wartość wytrzymałości na rozciąganie spadła o maksymalnie 1% po wyżarzaniu w temperaturze 600°C przez 10000 godzin. Wartość wytrzymałości na rozciąganie spadła o maksymalnie 1% po wyżarzaniu w temperaturze 600°C przez 10000 godzin. Wartość wytrzymałości na rozciąganie spadła o maksymalnie 1% po wyżarzaniu w temperaturze 600°C przez 10000 godzin oraz analogicznie 5% dla temperatury 650°C i czasu wyżarzania 10000 godzin. Pomimo spadku wartości właściwości mechanicznych, złącza spawane spełniają w dalszym ciągu warunki minimalne dla materiału bazowego.

Wartości **pracy lamania** złącza spawanego w stanie dostawy i po wyżarzaniu przedstawione w rozdziale 3.5.4. Wykazały w zależności od czasu wyżarzania, duży lub bardzo duży spadek. Największe obniżenie właściwości miało miejsce dla materiału wyżarzanego przez 10000 godzin w temperaturze 650°C, szczególnie dla materiału rodzimego złącza, gdzie wyniosło aż 68%. Dla strefy wpływu ciepła spadek był mniejszy i wyniósł 37% a dla strefy spoiny zanotowano wyniki o 42% mniejsze. Tak duże spadki właściwości mają związek z przemianami wydzieleń, ich rozrostem oraz tworzeniem się faz wtórnych w postaci fazy Lavesa. Jak wskazują badania [119, 123, 124] jest to jedna z przyczyn obniżenia wytrzymałości na pełzanie stali z grupy 9% Cr.

Próby pełzania z pomiarem wydłużenia pozwoliło określić szybkości pełzania w stanie ustalonym. Złącza wyżarzane wykazały zwiększoną szybkość pełzania w stosunku do stanu bez

wyżarzania: dla temperatury wyżarzania 600°C w czasie 3000 godzin prędkość pełzania była 2,57 razy większa oraz w czasie 10000 godzin - 2,63 razy większa. Dla próbek złącza wyżarzanych w temperaturze 650°C prędkość pełzania była 4,8 razy większa dla czasu 3000 godzin oraz 25,7 razy większa dla czasu wyżarzania 10000 godzin. Wyniki wskazują, że dla próbek wyżarzanych w temperaturze 600°C, wzrost szybkości pełzania jest wolniejszy niż w przypadku próbek wyżarzanych w temperaturze 650°C.

Próby pełzania bez pomiaru wydłużenia były niezbędne do liczbowego określenia spadku trwałości złącza spawanego. Wyznaczone wartości na podstawie ekstrapolacji wyników badań umożliwiają szacowanie utraty trwałości eksploatacyjnej w zależności od czasu i temperatury wyżarzania. W porównaniu do stanu wyjściowego złącza spawanego z odczytanych danych wynika, że utrata trwałości złącza zwiększa się wraz ze wzrostem i czasem wyżarzania złącza. Z badanych stanów materiału największy spadek, bo aż o 34%, wykazały próbki wyżarzane przez 10000 godzin w temperaturze 650°C. Warto zauważyć, że badane próbki uległy zerwaniu w obszarze strefy wpływu ciepła złącza wskazując na szczególną podatność tej strefy do szybkiej degradacji mikrostrukturalnej, przewyższającą inne części złącza.

Na podstawie powyższych badań wyznaczono zespół cech będących charakterystycznymi danymi odnoszącymi się do konkretnych warunków wyżarzania oraz stanu wyjściowego złącza spawanego. Stworzone charakterystyki dla 5 stanów materiału złącza, są odpowiedzią na cel wdrożeniowy, przedstawiono je w tabelach od 17 do 21. Mogą stanowić podstawy do opracowania procedur oraz instrukcji używanych przez diagnostyczne wydziały firmy. Omówione wyniki mogą przyczynić się do poszerzenia wiedzy na temat trwałości eksploatacyjnej rurowych złączy spawanych ze stali P92. Do oceny trwałości eksploatacyjnej konieczna jest znajomość zachowania się materiałów w temperaturze eksploatacji. Bez wieloletnich badań nie jest możliwe poznanie mechanizmów degradacji mikrostruktury, dlatego omawiane charakterystyki są dobrym początkiem dla rozszerzenia projektów badawczych firmy.





Analiza stanu wydzieleń						
Minimalna średnica,	Maksymaln	symalna Rozstęp, [nm] Średnia średnic		Średnia średnica,		Odchylenie
[nm]	średnica, [nn	1]	_	[nm]	sta	andardowe, [nm]
44	419		376	106		44
		W	łaściwości mechaniczr	ie		
R_{m} , [MPa]	R _{p0,2} , [MI	'a]	A, [%]	KV, [J]		HV10 średnia
				MR: 159		MR: 213
734	556		19	SWC: 136		SWC: 209
				SP: 84		SP: 257
Odporność na pelzanie						
Wytrzymałość na pełzanie, [MPa]			Szybkość pełzania, [% / h • 10 ⁴]			
Rz/10.000/650°C		R _{z/100.000/650°C}		16.2		
62 46		16,3				

Tabela 18. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁOWA ZŁĄCZA SPAWANEGO ZE STALI P92 POWYŻARZANIU W TEMPERATURZE 600°C PRZEZ 3000 GODZIN



Analiza stanu wydzieleń						
Minimalna średnica,	Maksym	alna	Rozstęp, [nm]	Rozstęp, [nm] Średnia średnica,		
[nm]	średnica,	[nm]		[nm]	standardowe, [nm]	
17	420		403	121	56	
		W	łaściwości mechaniczi	ne		
R_{m} , [MPa]	R _{p0,2} , [$R_{p0,2}$, [MPa] A, [%]		KV, [J]	HV10 średnia	
				MR: 96	MR: 216	
748	56	3	19	SWC: 93	SWC: 232	
				SP: 67	SP: 247	
Odporność na pełzanie						
Wytrzymałość na pełzanie, [MPa]			Szybkość pełza	nia, [% / h • 10 ⁴]		
Rz/10.000/650°C Rz/100.000/650°C		41,9				
55 39						

UTRATA TRWAŁOŚCI ZŁĄCZA – 13 %

Tabela 19. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁOWA ZŁĄCZA SPAWANEGO ZE STALI P92 POWYŻARZANIU W TEMPERATURZE 600°C PRZEZ 10000 GODZIN



Analiza stanu wydzieleń						
Minimalna średnica,	Maksy	malna	Rozstęp, [nm]	Średnia średnica,	Odchylenie	
[nm]	średnica	a, [nm]	-	[nm]	standardowe, [nm]	
17	43	6	419	142	78	
		W	łaściwości mechaniczi	ne		
R_{m} , [MPa]	R _{p0,2}	,[MPa]	A, [%]	KV	HV10 średnia	
				MR: 51	MR: 213	
731		524	17,8	SWC: 88	SWC: 231	
				SP: 58	SP: 243	
Odporność na pelzanie						
Wytrzymałość na pełzanie, [MPa]			Szybkość pełzar	nia, [% / h • 10 ⁴]		
Rz/10.000/650°C	0.000/650°C Rz/100.000/650°C		42.0			
52 38		42,9				

UTRATA TRWAŁOŚCI ZŁĄCZA – 17 %

Tabela 20. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁOWA ZŁĄCZA SPAWANEGO ZE STALI P92 POWYŻARZANIU W TEMPERATURZE 650°C PRZEZ 3000 GODZIN



Analiza stanu wydzieleń							
Minimalna średnica,	Maksyn	nalna	Rozstęp, [nm]	Średnia średnica,	Odchylenie		
[nm]	średnica.	[nm]		[nm]	standardowe, [nm]		
17	589)	572	156	101		
	Właściwości mechaniczne						
R_{m} , [MPa]	R _{p0,2} ,	$R_{p0,2}$, [MPa] A, [%]		KV, [J]	HV10 średnia		
				MR: 64	MR: 212		
722	557 18		18	SWC: 112	SWC: 228		
			SP: 76	SP: 237			
Odporność na pelzanie							
Wytrzymałość na pełzanie, [MPa]			Szybkość pełzania, [% / h • 10 ⁴]				
R _{z/10.000/650°C}	00/650°C Rz/100.000/650°C		79.2				
48 34		/c	,,,				

UTRATA TRWAŁOŚCI ZŁĄCZA – 25%

Tabela 21. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁOWA ZŁĄCZA SPAWANEGO ZE STALI P92 POWYŻARZANIU W TEMPERATURZE 650°C PRZEZ 10000 GODZIN



Analiza stanu wydzieleń						
Minimalna średnica,	Maksymalna	Rozstęp, [nm]	Średnia średnica,	Odchylenie		
[nm]	średnica, [nm]	_	[nm]	standardowe, [nm]		
17	605	589	158	95		
	V	Vłaściwości mechaniczi	ıe			
R_{m} , [MPa]	$R_{p0,2}$, [MPa]	A, [%]	KV, [J]	HV10 średnia		
			MR: 56	MR: 205		
701	519	17,8	SWC: 86	SWC: 228		
			SP: 49	SP: 234		
Odporność na pelzanie						
Wytrzymałość na pełzanie, [MPa]			Szybkość pełzar	nia, [% / h • 10 ⁴]		
Rz/10.000/650°C		Rz/100.000/650°C	419.9			
42 30		418,8				

UTRATA TRWAŁOŚCI ZŁĄCZA – 34 %

4. Wnioski

W ramach niniejszej dysertacji wykonano badania właściwości mechanicznych i mikrostruktury rurowych złączy spawanych z żaroodpornej stali X10CrWMoVNb9-2 (P92) po wyżarzaniu w temperaturze 600°C oraz 650°C przez okres 3000 oraz 10000 godzin. Pozwoliły one na sformułowanie następujących wniosków:

- 1. Rurowe złącze spawane w stanie wyjściowym nie wykazało obecności wad w postaci mikropęknięć i porów, co świadczy o poprawnie wykonanym procesie spawania.
- 2. Przeprowadzone badania z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej pozwoliły na dokładną ocenę morfologii z uwzględnieniem wszystkich stref złącza spawanego. Ocenę mikrostruktury skierowano głównie na strefę wpływu ciepła ze względu na szybkość procesów degradacji mikrostruktury właśnie w tej strefie.
- 3. Dynamika procesów wydzieleniowych jest zauważalnie większa w przypadku złącza długotrwale wyżarzanego w 650°C, świadczą o tym wykonane badania właściwości mechanicznych oraz badania mikrostruktury analizowane poprzez pomiary średniej średnicy wydzieleń w strefie wpływu ciepła.
- 4. Badania właściwości mechanicznych złącza spawanego wykazały, że pomimo spadku wartości w dalszym ciągu spełniają wymagania stawiane przez normę na materiał rodzimy, tj. rury bezszwowe do zastosowań ciśnieniowych w temperaturze podwyższonej.
- 5. Wyniki pomiarów twardości, korelują z wynikami uzyskanymi w próbach rozciągania złącza spawanego. Wykonane pomiary potwierdzają tendencję stali P92 do obniżania twardości wraz ze wzrostem czasu wyżarzania. Zjawisko to wynika z procesów koagulacji węglików M₂₃C₆ i fazy Lavesa, co obniża efekt umocnienia wydzieleniowego i roztworowego.
- 6. Stwierdzono duży spadek pracy łamania we wszystkich strefach złącza spawanego, którego przyczyny można upatrywać w intensywnych początkowych procesach wydzieleniowych związanych m.in. z powstawaniem fazy Lavesa, prowadzących do zmniejszenia umocnienia roztworu stałego.
- 7. W próbach pełzania wykazano, że wraz z wydłużeniem czasu i wzrostem temperatury wyżarzania, prędkość pełzania rośnie i następuje utrata trwałości eksploatacyjnej. Na podstawie wyznaczonych prędkości pełzania zauważono bardzo duży wzrost prędkości pełzania w temperaturze 650°C, co potwierdza maksymalny zakres temperatur stosowania stali P92 rzędu 600-610°C.
- 8. Próby pełzania bez pomiaru wydłużenia pozwoliły na ekstrapolację metodą wykreślną wytrzymałości na pełzanie dla 10 000 i 100 000 godzin badanych złączy spawanych w stanie wyjściowym oraz po długotrwałym wyżarzaniu. Badane złącze spawane

wykazało 70% wytrzymałości na pełzanie po 10000 godzin w temperaturze 650°C oraz 82% po 100000 godzin w temperaturze 650°C w porównaniu do materiału bazowego, tj. rur bezszwowych wykonanych wg EN 10216-2.

9. Na podstawie wyników wytrzymałości na pełzanie wyznaczono utratę trwałości eksploatacyjnej badanych złączy w zależności od czasu i temperatury wyżarzania. Obliczone wartości wytrzymałości na pełzanie wykazały 17% spadek w przypadku wyżarzania w temperaturze 600°C przez 10000 godzin oraz 34% spadek w przypadku wyżarzania w temperaturze 650°C przez 10000 godzin.

5. Bibliografia

- "Polskie Sieci Energetyczne Rozwój systemu przesyłowego Raport 2020," PSE, 2020.
- [2] Ł. Bartela, P. Gładysz i D. Homa, "Kierunek transformacji energetyki zgodnie ze ścieżką Coal-to-Nuclear - Założenia i cele proejktu DEsire," *Nowa Energia*, tom 5, nr 86, pp. 38-43, 2022.
- [3] Bruyninckx, Hans;, "Cleaner air benefits human health and climate change," European Environment Agency, 2017.
- [4] B. Jasic, "Ocena wyzwań stojących przed polskim rynkiem energii z punktu widzenia współczesnych wymiarów bezpieczeństwa energetycznego," *Rocznik Instytutu Europy* Środkowo-Wschodniej, tom 19, nr 1, pp. 141-157, 2021.
- [5] NS Energy, "Opole Power Plant Expansion," 14 02 2020. [Online]. Available: https://www.nsenergybusiness.com/projects/opole-power-plant-expansion/. [Data uzyskania dostępu: 18 06 2024].
- [6] Zakłady Remontowe Energetyki Katowice S.A., "Jaworzno III –Budowa nowego bloku energetycznego 910 MW," ZRE Katowice, [Online]. Available: https://www.zre.com.pl/pl/jaworzno-iii-budowa-nowego-bloku-energetycznego-910mw/. [Data uzyskania dostępu: 13 04 2024].
- [7] B. Czerniejewski i K. Heller, "Analiza SWOT i TOWS wybranych aspektów rozwoju energetyki rozproszonej w Polsce," *Energetyka Rozproszona*, tom 7, p. 2022, 2022.
- [8] A. Hernas i J. Dobrzański, Trwałość i niszczenie elementów kotłów i turbin parowych, Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2003.
- [9] "Dane: ENTSO-e na podstawie PSE," Opracowanie własne energy.instrat.pl , [Online]. Available: https://energy.instrat.pl/system-elektroenergetyczny-zainstalowana-mocentsoe/. [Data uzyskania dostępu: 12 10 2023].
- [10] Rynekelektryczny.pl, 2023. [Online]. Available: https://www.rynekelektryczny.pl/produkcja-energii-elektrycznej-w-polsce/. [Data uzyskania dostępu: 09 10 2023].
- [11] Forum Energii, "Transformacja energetyczna w Polsce. Edycja 2023," 2023. [Online]. Available: https://www.forum-energii.eu/rocznik-dane-o-energetyce. [Data uzyskania dostępu: 11 2023].

- [12] "PEP2040," Ministerstwo Klimatu i Środowiska, 2022. [Online]. Available: https://www.gov.pl/web/klimat/polityka-energetyczna-polski. [Data uzyskania dostępu: 11 10 2023].
- [13] P. Bednarz, "ObserwatorFinansowy.pl," 2023. [Online]. Available: https://www.obserwatorfinansowy.pl/tematyka/makroekonomia/trendygospodarcze/farmy-wiatrowe-na-baltyku-nadzieja-polskiej-energetyki/. [Data uzyskania dostępu: 1 11 2023].
- [14] M. Broniszewski i S. Werle, "CO2 reduction methods and evaluation of proposed energy efficiency improvements in Poland's large industrial plant," *Energy*, tom 202, pp. 1-12, 2020.
- [15] Solargis, "Solar resource maps of Europe," 2020. [Online]. Available: https://solargis.com/maps-and-gis-data/download/europe. [Data uzyskania dostępu: 08 03 2024].
- [16] Brodacki, Dominik, "Jak zaszczepić atom w Polsce? Scenariusz rozwoju energetyki jądrowej," Polityka Insight, Warszawa, 2023.
- [17] A. Strupczewski, "Energetyka Jądrowa koniecznym elementem elektroenergetyki polskiej," *Magazyn Polskiej Akademii Nauk*, tom 65, nr 1, pp. 88-97, 2021.
- [18] G. Golański, Żarowytrzymałość wysokochromowych stali martenzytycznych, Gliwice: Łukasiewicz - IMŻ, 2022.
- [19] A. Hernas, J. Dobrzański, J. Pasternak i S. Fudali, Charakterystyki nowej generacji materiałów dla energetyki, Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2015.
- [20] J. Dobrzański, A. Zieliński i A. Hernas, w Materiały i technologie stosowane w budownictwie kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów, Katowice, SITPH, 2009, pp. 47-101.
- [21] J. Dobrzański, "Nowej generacji martenzytyczne stale 9-12%Cr do pracy w warunkach pełzania na elementy krytyczne części ciśnieniowej kotłów energetycznych," *Prace IMŻ*, tom 4, pp. 1-13, 2011.
- [22] A. Zieliński, Trwałość eksploatacyjna żarowytrzymałych stali o osnowie ferrytycznej w warunkach długotrwałego oddziaływania temperatury, Gliwice: Łukasiewicz - IMŻ, 2016.
- [23] A. Di Gianfranceso, "The fossil fuel power plants technology," w Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-supercritical Power Plants, Woodhead Publ., 2017.
- [24] A. Zieliński, Trwałość eksploatacyjna żarowytrzymałych stali o osnowie austenicztycznej, Gliwice: Łukasiewicz - IMŻ, 2021.
- [25] A. Zieliński, G. Golański, M. Kierat, M. Sroka, A. Merda i K. Sówka, "Microstructure of HR6W alloy at elevated temperature after prolonged ageing in air atmosphere," *Acta Physica Polonica A*, tom 138, pp. 253-256, 2020.
- [26] R. Wersta, A. Zieliński, M. Sroka, T. Puszczało i K. Sówka, "Structure of the S304H steel after 20,000 hours of ageing," *Archives of Metallurgy and Materials*, tom 67, pp. 487-493, 2022.
- [27] M. Sroka, A. Zieliński, T. Puszczało, K. Sówka i B. Hadzima, "Structure of 22Cr25NiWCoCu austenitic stainless steel after ageing," *Archives of Metallurgy and Materials*, tom 67, pp. 175-180, 2022.
- [28] T. Puszczało, H. Purzyńska, M. Sroka, K. Sówka i A. Zieliński, "The microstructural evolution of the welded joint of Super 304H stainless steel after 1000 hours of aging at 700 and 750°C," *Archives of Metallurgy and Materials*, tom 69, nr 3, pp. 1241-1244, 2024.
- [29] T. Puszczało, H. Purzyńska, K. Sówka, M. Sroka i A. Zieliński, "Międzynarodowa konferencja naukowa Material Technologies in Silesia'2022," w Zmiany w mikrostrukturze w jednoimiennym złączu spawanym stali Super 304H po 1000 godzin starzenia w temperaturze 700 i 750°C, Wisła, 2022.
- [30] G. Golański, J. Słania, M. Sroka, P. Wieczorek, M. Urzynicok i R. Krawczyk, Microstructure and Mechanical Properties of Modern 11%Cr Heat-Resistant Steel Weld Joints, Materials 2021, 14, 3430. Licensee MDPI, Basel, Switzerland., 2021.
- [31] L. Cipolla, "Conversion of MX Nitrides to Modified Z-Phase in 9-12%Cr Ferritic Steels_PhD Thesis," *PhD Thesis*, 2010.
- [32] K. Sówka i M. Sroka, "Analiza mikrostruktury złącza spawanego ze stali P92 po 3000 godzin wyżarzania w temperaturze 600°C oraz 650°C," *Talent Detector Winter*, pp. 686-696, 28 01 2022.
- [33] K. Sówka, H. Purzyńska, M. Sroka, T. Puszczało i A. Zieliński, "Właściwości mechaniczne złącza spawanego ze stali P92 po 3000 godzin wyżarzania w temperaturze 600°C i 650°C," w *Material Technologies in Silesia*, Wisła, 2022.
- [34] F. Abe i S. Nakazawa, "Microstructural evolution and creep behaviour of bainitic, martensitic, and martensite–ferrite dual phase Cr–2W steels," *Materials Science and Technology*, tom 8, nr 12, pp. 1063-1069, 1992.

- [35] H. Danielsen i J. Hald, "Behaviour of Z phase in 9–12%Cr steels," *Energy Materials*, pp. 49-57, 2006.
- [36] H. Danielsen i J. Hald, "Influence of Z-phase on long-term creep stability of martensitic
 9-12%Cr steels," w 9th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering, Liege, 2010.
- [37] G. Golański i J. Kępa, Nowoczesne stale dla energetyki charakterystyka, Częstochowa: Politechnika Częstochowska, 2011.
- [38] S. Ryu, M. Kim, Y. Lee, J. Kim, J. Yu i B. Lee, "The effects of carbon and austenite stabilizing elements (Co, Cu, Ni and Mn) on the microstructural changes and the creep rupture strength in 9-12% Cr ferritic heat resistant steels," w 4th International Conference "Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants", 2004.
- [39] M. Blicharski, Inżynieria Materiałowa Stal, Warszawa: PWN, 2016.
- [40] A. Hernas, Żarowytrzymałość stali i stopów, Gliwice: Politechnika Śląska, 2000.
- [41] X. Liu i T. Fujita, "Effect of chromium on creep rupture properties of a high chromium ferritic heat-resistant steel," *ISLJ*, pp. 680-686, 1989.
- [42] A. Zielińska-Lipiec, "Analiza stabilności mikrostruktury modyfikowanych stali martenzytycznych 9%Cr w procesie wyżarzania i pełzania," 2005.
- [43] K. Sakuraya, H. Okada i F. Abe, "BN Type inclusions formed in High Cr ferritic heat resistan steel," *Energy Materials*, tom 1, nr 3, 2006.
- [44] J. Dobrzański i A. Zieliński, "Properties and structure of the new martensitic 12% Cr steel with tungsten and cobalt for use in ultra-supercritical coal fired power plants," *Advanced Materials and Technologies, AMT 2007*, tom Vol. 28, nr 3-4, pp. 134-137, 2007.
- [45] F. Masuyama, Steam Plant Material Developments in Japan, tom ISBN 389336, Liege: 6th Int. Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, 1998.
- [46] F. Masuyama, "History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steels," tom Volume 41, nr Issue 6, pp. 612-625, 2001.
- [47] A. Hernas, Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów energetycznych na temperaturę pary do 700stC, Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2015.
- [48] M. Łomozik, "Creep resisting structural steel for the power industry past and present," *Institute of Welding Bulletin*, tom 5, pp. 32-38, 2013.

- [49] G. Golański i P. Urbańczyk, Nowoczesne stale ferrytyczne i austenityczne dla energetyki
 charakterystyka, Warszawa: Przegląd Spawalnictwa, 2018.
- [50] PKN, "PN-EN 10216-2+A1:2020-05 Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych -- Warunki techniczne dostawy -- Część 2: Rury ze stali niestopowych i stopowych z określonymi własnościami w temperaturze podwyższonej," 2020, p. 53.
- [51] Tenaris, "Thor 115 Tenaris High Oxidation Resistance Steel," 2019.
- [52] Vallourec, "VM12-SHC Technical Datasheet," V&M France and Deutschland.
- [53] F. Abe i A. Di Gianfrancesco, "10 New martensitic steels," w Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants, Woodhead Publishing, 2017, pp. 323-374.
- [54] F. Abe, "Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants," *Science and Technology of Advanced Materials*, tom 9, pp. 1-15, 2008.
- [55] F. Abe, "Strengthening mechanisms in steel for creep and creep rupture," w Creepresistant steels, Cambridge, The Institute of Materials, Minerals & Mining, Woodhead Publishing Limited, 2008.
- [56] G. Golański, C. Kolan i J. Jasak, "Degradation of microstructure and mechanical properties of high-chromium steels used in the power-industry," *Creep (edited by T. Tanski, M. Sroka, A. Zielinski)*, pp. 834-950, 2018.
- [57] D. G. Augusto, S. Tiberi Vipraio i D. Venditti, "Long term microstructural evolution of 9-12%Cr steel grades for steam power generation planst," *Proc.Eng.*, tom 55, pp. 27-35, 2013.
- [58] J. Hald, "High alloyed martenitic grades for boilers in ultra-supercritical power plants.
 W: Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants (Edited by A. Di Gianfrancesco)," *Woodhead Publ.*, pp. 77-97, 2017.
- [59] J. Zhang, F. Noble i B. Eyre, "Comparison of effects of aging on fracture of 9Cr-1Mo and 2.25Cr-1Mo steel. Part 1 Quenched and tempered material," *Mater. Sc. Techn.*, tom 7, pp. 218-223, 1991.
- [60] P. Ennis i A. Czyrska-Filemonowicz, "Recent advances in creep-resistant steels for power plant applications," *Sadhana*, tom 28, pp. 709-730, 2003.
- [61] L. Y. L. C. L. C. L. H. Jia Ch., "Precipitates evolution during tempering of 9CrMoCoB (CB2) ferritic heat-resiatnt steel," *Mater. Charact.*, tom 152, pp. 12-20, 2019.

- [62] X. Zhou, Y. Liu, C. Liu, L. Yu i H. Li, "Formation and evolution of precipitates in high Cr ferritic heat-resistant steels," *Mater. Resear. Innov.*, tom 19, pp. 193-198, 2015.
- [63] Y. Xu, "Study on the nucleation and growth of M23C6 carbides in a 10%Cr martensite ferritic steel after long-term aging," *Mater. Charact.*, tom 111, pp. 122-127, 2016.
- [64] N. Dudova, A. Plotnikova, D. Molodov, A. Belyakov i R. Kaibyshev, "Structural changes of tempered martensitic 9%Cr-2%W-3%Co steel during creep at 650°C," *Mater. Sc. Eng.*, tom 534A, pp. 632-639, 2012.
- [65] X. Yuantao, Z. Xiying, T. Yubo, N. Yujing, H. Huan i W. Mingjia, "Study of softening mechanism of P91 steel," *Mater. Sc. Eng.*, tom 728A, pp. 63-71, 2018.
- [66] L. Y. L. C. Y. L. L. H. Zhou X.S., "Formation and evolution of precipitates in high Cr ferritic heat-resistant steels," *Mater. Resear. Innov.*, tom 19, pp. 193-198, 2015.
- [67] T. Lizhen, B. Thak Sang, K. Yutai i L. Snead, "Stability of MX-type strengthening nanoprecipitates in territic steels under thermal aging, stress and ion irradiation," *Acta. Mater.*, tom 71, pp. 11-19, 2014.
- [68] K. Suzuki, S. Kumai, Y. Toda, H. Kushima i K. Kimura, "Two phase separation of primary MX carbonitride during tempering in creep resistant 9Cr1MoVNb steel," *ISIJ Inter.*, tom 43, pp. 1089-1094, 2003.
- [69] X. Jin, B. Zhu, X. Xia, Y. Li, X. Liu, Y. Zhang, C. Xu, J. Yin i W. Jia, "Study on the microstructure evolution and effect on mechanical properties of P92 steel during long term service," *Materialia*, tom 102124, 2024.
- [70] J. Hald, "Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels," Pressure Vessels and Piping, tom 85, pp. 30-37, 2008.
- [71] A. Zieliński, G. Golański i M. Sroka, "Assessment of microstructure stability and mechanical properties of X10CrWMoVNb9-2 (P92) steel after long term thermal ageing for high temperature applications," *Kovove Mater*, tom 54, pp. 1-10, 2016.
- [72] K. Ferenc, Spawalnictwo, Warszawa: WNT, 2013.
- [73] M. Mazur, Podstawy spawalnictwa, Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 1999.
- [74] J. Pilarczyk, Poradnik Inżyniera Spawalnictwo Tom 1, Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2003.
- [75] K. Bumjoon, J. Chanseo i L. Byeongsoo, "Creep behavior and microstructural damage of martensitic P92 weldment," *Material Science and Engineering: A*, tom 484, pp. 544-546, 2008.

- [76] J.Zhang, D. B.SH., L. X.M., Q. G.L. i Z. Y., Microstructure evolution of P92 steel weld metal after service for 8000h, 2017.
- [77] K. Sówka i M. Sroka, "Mikrostruktura rurowego złącza spawanego stali P91 po wyżarzaniu przez 3000 h," w *Talent Detector Winter*, Gliwice, 2023.
- [78] S. Sirohi, C. Pandey i A. Goyal, "A comparative study of two nuclear steel grades welded joints," *Arch. Metall. Mater.*, tom 65, nr 2, pp. 583-593, 2020.
- [79] M. Łomozik, J. Pilarczyk, E. Tasak i A. Klimpel, Rozprawa doktorska: Wpływ wielokrotnego cyklu cieplnego spawania na własności złączy spawanych ze stali do pracy w podwyższonych temperaturach, Gliwice: Wydział Mechaniczny Technologiczny. Politechnika Śląska, 1999.
- [80] H. Oehmigen i W. Uhlig, "Gefüge und Eigenschaften geschweißter Mischverbindungen aus niedriglegierten Chrom - Molybdän - (Vanadium -) Stählen und austenitischen Chrom - Nickel - Stählen," w Schweissen & Schneiden, 1997.
- [81] K. Sówka, M. Sroka, A. Zieliński i T. Puszczało, "Microstructure of the P91 pipe weld after 3000 hours of annealing," w *PhD Seminar SEMDOK*, Zuberec, 2023.
- [82] M. Sroka, K. Sówka, H. Purzyńska, T. Puszczało i A. Zieliński, "Microstructure of the P92 weld joint after 5000 h of annealing," *Acta Metallurgica Slovaca*, tom 30, nr 1, pp. 19-23, 2024.
- [83] PKN, "PN-EN ISO 3580:2017-07 Materiały dodatkowe do spawania Elektrody otulone do ręcznego spawania łukowego elektrodą metalową stali odpornych na pełzanie," 03-07-2017, p. 38.
- [84] PKN, "PN-EN ISO 21952:2012 Materiały dodatkowe do spawania Druty elektrodowe, druty, pręty i stopiwa do spawania łukowego w osłonie gazu stali odpornych na pełzanie," 01-08-2012, p. 17.
- [85] "ICD.pl," [Online]. Available: https://icd.pl/poradnik/post/spawanie-metoda-tig. [Data uzyskania dostępu: 22 02 2024].
- [86] "Zakład Wyrobów Metalowych RAPMET," [Online]. Available: https://www.rapmet.pl/files/spawanie_elekrodami_otulonymi.gif. [Data uzyskania dostępu: 22 02 2024].
- [87] Y.-Q. Peng, T.-C. Chen, T.-J. Chung, S.-L. Jeng, R.-T. Huang i L.-W. Tsay, "Creep Rupture of the Simulated HAZ of T92 Steel Compared to that of a T91 Steel," *MDPI Materials*, tom 139, nr 10, pp. 1-13, 2017.

- [88] S. Sirohi, A. Kumar, S. Soni, G. Dak, S. Kumar, A. Świerczyńska, G. Rogalski, D. Fydrych i C. Pandey, "Influence of PWHT Parameters on the Mechanical Properties and Microstructural Behavior of Multi-Pass GTAW Joints of P92 Steel," *Materials 15*, tom 12: 4045, p. https://doi.org/10.3390/ma15124045, 2022.
- [89] N. Saini, R. S. Mulik, M. M. Mahapatra, K. Rangasayee, N. K. Sharma i L. Leijun, "Dissolution of δ-ferrite and its effect on mechanical properties of P92 steel welds," *Materials Science & Engineering A*, tom 796, pp. 1-11, 2020.
- [90] J. Deepak, V. Bupesh Raja, D. Srikanth, H. Surendran i M. Nickolas, "Non-destructive testing (NDT) techniques for low carbon steel welded joints: A review and experimental study," *Materials Today: Proceedings*, tom 44, pp. 3732-3737, 2021.
- [91] W. Qiang, D. Kang, Q. Xunpeng, H. Zeqi i X. Xiaochen, "Magnetic particle inspection: Status, advances, and challenges — Demands for automatic non-destructive testing," NDT&E International, tom 143, pp. 1-16, 2024.
- [92] A. Pereira, F. Fernandes i A. Otsuki, "Chapter 11 Non-destructive material testing in welding: ultrasonic scanning," w *Non-Destructive Material Characterization Methods Book*, Elsevier Inc., 2024, pp. 281-293.
- [93] Y. Lakshminarayana, R. V. Acharya, B. Lingade, A. Borgohain, N. Maheshwari, K. Umesh, S. T. Palani i D. Ashutosh, "Radiographic evaluation of gas tungsten arc welded joints used in nuclear applications by X- and gamma-rays," *NDT and E International*, tom 102, pp. 144-152, 2019.
- [94] J. Dobrzański, Trwałość elementów ciśnieniowych bloków energetycznych, Gliwice: Insytut Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica w Gliwicach, 2019.
- [95] Y. Wang, K. Rangasayee i L. Li, "Insight into Type IV cracking in Grade 91 steel weldments," *Materials and Design*, tom 190, nr 108570, pp. 1-13, 2020.
- [96] Y. Liu, S. Tsukamoto, K. Sawada i F. Abe, "Role of Boundary Strengthening on Prevention of Type IV Failure in High Cr Ferritic Heat-Resistant Steels," *Metallurgical* and Materials Transactions A, tom 45A, nr 3, 2014.
- [97] Y. Wang, K. Rangasayee i L. Leijun, "Correlation Between Intercritical Heat-Affected Zone and Type IV Creep Damage Zone in Grade 91 Steel," *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, tom 49A, nr 1264, 2018.
- [98] J. Dobrzański, Materiałoznawcza interpretacjia trwałości stali dla energetyki, tom Volume 3, Gliwice: Open Access Library, 2011, pp. 1-228.

- [99] A. Kumar, S. Sirohi, M. Singh, D. Fydrych i C. Pandey, "Microstructure and mechanical properties of a dissimilar metal welded joint of Inconel 617 and P92 steel with Inconel 82 buttering layer for AUSC boiler application," *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, tom 209, nr 105196, 2024.
- [100] J. Kasl, D. Jandova, E. Chvostova i E. Folkova, "Creep properties and microstructure evaluation of weld joint of the pipe made of P92 steel," w *Materials for Advanced Power Engineering*, Liege, 2010.
- [101] V. Sklenicka, K. Kucharova, M. Svobodova, M. Kvapilova, P. Kral i L. Horvath, "Creep properties in similar weld joint of a thick-walled P92 steel pipe," *Materials Charakterization*, tom 119, pp. 1-12, 2016.
- [102] P. Mohyla, Z. Kubon, R. Cep i I. Samardzic, "Evaluation of creep properties of steel P92 and its welded joint," *METALURGIJA BK*, tom 53, nr 2, pp. 175-178, 2014.
- [103] M. Junek, M. Svobodova, J. Janovec, J. Horvath i P. Duchacek, "Long-term thermal degradation of narrow gap orbital welded P91 and P92 steels," *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, tom 185, nr 104133, pp. 1-11, 2020.
- [104] C. Pandey, M. M. Mahapatra, P. Kumar, N. Saini, J. G. Thakre, R. Vidyarthy i H. Narang, "A brief study on d-ferrite evolution in dissimilar P91 and P92 steel weld joint and their effect on mechanical properties," *Archives of civil and mechanical engineering*, tom 18, pp. 713-722, 2018.
- [105] C. Pandey, N. Kumar, S. Sirohi, S. Kumar i P. Kumar, "Study on the Effect of the Grain Refinement on Mechanical Properties of the P92 Welded Joint," *Journal of Materials Engineering and Performance*, tom 31, nr 6, pp. 4385-4404, 2021.
- [106] X. Xianxi, Z. Baoyin, J. Xiao, T. Minjin, Y. Lukuan, X. Fei, S. Jinhua i Z. Guodong, "Analysis on microstructure and properties evolution and life prediction of P92 steel in high temperature service," *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, tom 194, nr 104482, pp. 1-9, 2021.
- [107] X. Jin, B. Zhu, Y. Li, Y. Zhao, F. Xue i G. Zhang, "Effect of the microstructure evolution on the high-temperature strength of P92 heat-resistant steel for different service times," *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, tom 186, nr 104131, 2020.
- [108] V. Bhanu, D. Frydrych, S. M. Pandey, A. Gupta i C. Pandey, "Activated Tungsten Inert Gas Weld Characteristics of P91 Joint for Advanced Ultra Supercritical Power Plant Applications," *Journal of Materials Engineering and Performance*, tom 33, 2023.

- [109] X. Wang, Z. Shi, Q.-g. Pan i H.-l. Wu, "High-temperature creep properties of fine grained heat-affected zone in P92 weldment," *Transactions of Nonferrous Metals Society* of China, tom 19, pp. 772-775, 2009.
- [110] PKN, "PN-EN ISO 6892-1:2020-05 Metale Próba rozciągania Część 1: Metoda badania w temperaturze pokojowej," 30-08-2022, p. 84.
- [111] PKN, "PN-EN ISO 148-1:2017-02 Metale -- Próba udarności sposobem Charpy'ego -Część 1: Metoda badania," 04-11-2019, p. 34.
- [112] G. Golański, A. Merda, P. Wieczorek i K. Klimaszewska, Metody badania wybranych właściwości mechanicznych materiałów metalowych i ich złączy spawanych, Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2021.
- [113] A. Zieliński, M. Sroka, M. Miczka i A. Śliwa, "Forecasting the particle diameter size distribution in P92 (X10CrWMoVNb9-2) steel after long term ageing at 600 and 650°C," *Arch. Metall. Mater.*, tom 61, nr 2, pp. 753-760, 2016.
- [114] A. Zieliński, J. Dobrzański, G. Golański i M. Sroka, "Computer-assisted analysis of changes in the microstructure of P92 steel after exposure at elevated temperature," *Archives of Materials Science and Engineering*, tom 65, nr 02, pp. 77-86, 2014.
- [115] X. Wang, S. Yu, Y. Ren, H. Liu, H. Liu i L. Hu, "Laves phase evolution in P92 steel during ageing," Acta Metallurgica Sinica, tom 50, nr 10, pp. 1195-1202, 2014.
- [116] K. Sówka i M. Sroka, "Ewolucja mikrostruktury złącza spawanego ze stali X10CrWMoVNb9-2 po wyżarzaniu przez 10000h," w *Talent Detector Winter*, Gliwice, 2024.
- [117] K. Sówka, M. Sroka, T. Puszczało i F. Taticek, "Microstructure of X10CrWMoVNb9-2 pipe weld after annealing for 10.000h," w 27th International Seminar of Ph.D. Students SEMDOK, Zuberec, 2024.
- [118] PKN, "PN-EN ISO 6507-1:2018-05 Metale Pomiar twardości sposobem Vickersa -Część 1: Metoda badania," 11-07-2019, p. 34.
- [119] G. Golański i J. Kępa, "The effect of ageing temperature on microstruture and mechanical properties of GX12CrMoVNbN9-1," *Arch. Metall. Mater*, tom 57, nr 2, pp. 575-582, 2012.
- [120] J. H. Baek, S. H. Kim, C. B. Lee i D. H. Hahn, "Mechanical properties and microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel after long-term aging for 50,000 h," *Metals and Materials International,* tom 15, nr 4, pp. 565-573, 2009.

- [121] C. Huiran, S. Feng, C. Ke, Z. Lanting, W. Rongchun, S. Aidang i W. Jiansheng, "Precipitation behavior of Laves phase in 10%Cr steel X12CrMoWVNbN10-1-1 during short-term creep exposure," *Materials Science and Engineering: A*, tom 527, nr 29-30, pp. 7505-7509, 2010.
- [122] J. Dobrzański, A. Zieliński i M. Sroka, "The influence of simultaneous impact of temperature and time on the properties and structure of X10CrWMoVNb9-2 steel," *Journal of Achievements of Materials and Manufacturing Engineering*, tom 34, pp. 7-14, 2009.
- [123] K. Sawada, M. Taneike, K. Kimura i F. Abe, "Effect of Nitrogen Content on Microstructural Aspects and Creep Behavior in Extremely Low Carbon 9Cr Heatresistant Steel," *ISLJ International*, tom 44, nr 7, pp. 1243-1249, 2004.
- [124] J. S. Lee, H. G. Armaki, K. Maruyama, T. Muraki i H. Asahi, "Causes of breakdown of creep strength in 9Cr–1.8W–0.5Mo–VNb steel," *Materials Science and Engineering: A*, tom 428, nr 1-2, pp. 270-275, 2006.
- [125] M. Ďurčová, L. Falat, L. Čiripová i R. Džunda, "27th International Seminar of Ph.D. Students SEMDOK," w Evolution of microstructures and mechanical properties of X10CrWMoVNb9-2 heat-resistant steel during long-term ageing, Zuberec, Slovac Republic, 2024.
- [126] K. Sówka i M. Sroka, "Analysis of the microstructure of a welded joint of X10CrWMoVNb9-2 steel after 10,000 hours of annealing (Poster)," w AMME bio, Wisła, 2024.
- [127] K. Sówka, H. Purzyńska, M. Sroka, T. Puszczało i A. Zieliński, "Mechanical properties of P92 welded joint after 3000 hours of annealing at 600°C at 650°C," *Archives of Metallurgy and Materials*, tom 69, nr 2, pp. 705-709, 2024.
- [128] M. Sroka, K. Sówka, H. Purzyńska, A. Zieliński i T. Puszczało, "Microstructure of the P92 weld joint after 5000 h of annealing (poster)," w *International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials*, Turyn, Włochy, 2023.

6. Spis rysunków

Rysunek 1. Struktura produkcji energii elektrycznej w 2022 r. [11]5
Rysunek 2. Zmiana produkcji energii elektrycznej w 2022 r. względem 2021 r. [11]6
Rysunek 3. Zmiany produkcji energii elektrycznej w ostatniej dekadzie [11]6
Rysunek 4. Efektywność instalacji fotowoltaicznych w poszczególnych regionach Europy
(KWh/KWp) [15]
Rysunek 5. Wykres równowagi wody – określenie parametrów pary wodnej [23]11
Rysunek 6. Zakresy zastosowania materiałów wyznaczone przez czasową wytrzymałość na
pełzanie odniesioną do warunków temperaturowych pracy [19]12
Rysunek 7. Rozwój wysokochromowych stali żarowytrzymałych [20, 21, 46]16
Rysunek 8. Wykres CTP dla stali X10CrWMoVNb9-2 [31]18
Rysunek 9. Morfologia wydzielenia M23C6 dla stali X10CrWMoVNb9-2 w stanie wyjściowym
stali: A- w polu jasnym, B-w polu ciemnym, C- rozwiązany dyfraktogram fazy, D- analiza EDS
fazy [71]20
Rysunek 10. Morfologia wydzielenia MC dla stali X10CrWMoVNb9-2 w stanie wyjściowym
stali: A- w polu jasnym, B-w polu ciemnym, C- rozwiązany dyfraktogram fazy, D- analiza EDS
fazy [71]20
Rysunek 11. A: Konstrukcja nośna bloku energetycznego, B: element ciśnieniowy przygotowany
do spawania złączy doczołowych
Rysunek 12. Element ciśnieniowy rurociągu opadowego ukazujący typowe połączenia w
komponentach ciśnieniowych, zdjęcie własne, element wyprodukowany w ZRE Katowice 22
Rysunek 13. Schemat spawania metodą GTAW (141) oraz SMAW (111) [85, 86]24
Rysunek 14. Schematyczny cykl podgrzewania, spawania, obróbki cieplnej po spawaniu oraz
studzenia
Rysunek 15. Sposób wyznaczania temperatury granicznej [8]27
Rysunek 16. Schematyczne ujęcie definicji trwałości resztkowej [8]28
Rysunek 17. Zasada odwzorowania obrazu za pomocą repliki matrycowej [98]
Rysunek 18. Sposób pobierania replik ekstrakcyjnych [98]
Rysunek 19. Sposób pobierania izolatów węglikowych na obiekcie [98]
Rysunek 20. Schemat klasyfikacji zmian mikrostruktury stali X10CrWMoVNb9-2 [22] 31
Rysunek 21. Zestawienie wyznaczonych charakterystyk materiałowych stali Super 304H
w stanie dostawy [24]
Rysunek 22. Program badań pracy doktorskiej
Rysunek 23. Geometria próbek rur przygotowanych do procesu spawania
Rysunek 24. Instrukcja spawania wytwórcy dla wykonanych złączy spawanych41
Rysunek 25. Wykres spawania rurowego złącza Ø88,9x17,5 ze stali X10CrWMoVNb9-2 44

Rysunek 26. Tok badawczy dla materiału złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 w stanie
wyjściowym45
Rysunek 27. Tok badawczy dla materiału złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 po długotrwałym
wyżarzaniu
Rysunek 28. Próbka do badań pobrana z rurowego złącza spawanego
Rysunek 29. Umiejscowienie złącza spawanego w próbce do próby rozciągania
Rysunek 30. Umiejscowienie próbki udarnościowej typu VWT 0/2 oraz VHT 1/2 w przekroju
badanego złącza [112]48
Rysunek 31. Maszyny do prób pełzania Sieci Badawczej Łukasiewicz - Górnośląskiego Instytutu
Technologicznego w Gliwicach
Rysunek 32. Próbka do badań pełzaniowych zamontowana w uchwytach
Rysunek 33. Zdjęcia makroskopowe złącza, LM
Rysunek 34. Schemat obserwacji mikrostruktury badanego złącza spawanego
Rysunek 35. Mikrostruktura stanu wyjściowego stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa materiału
rodzimego złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x
i F- 40000x, SEM
Rysunek 36. Mikrostruktura stanu wyjściowego stali X10CrWMoVNb9-2 – strefa wpływu ciepła
złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM
Rysunek 37. Mikrostruktura stanu wyjściowego stali X10CrWMoVNb9-2 - strefa spoiny,
powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM 54
Rysunek 38. Węglik typu M23C6 w stali X10CrWMoVNb9-2 w stanie wyjściowym (strefa
wpływu ciepła złącza)
Rysunek 39. Węgliki typu MC (M: Nb, V) w stali X10CrWMoVNb9-2 w stanie wyjściowym
(strefa wpływu ciepła złącza)
Rysunek 40. Przykładowa identyfikacja wydzielenia na podstawie wyników rentgenowskiej
analizy składu chemicznego z mikroobszaru SWC w stanie wyjściowym
Rysunek 41. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 600°C przez 3000 h stali X10CrWMoVNb9-
2 - strefa materiału rodzimego złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x,
E- 20000x i F- 40000x, SEM
Rysunek 42. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 600°C przez 3000 h stali X10CrWMoVNb9-
2 - strefa wpływu ciepła złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E-
20000x i F- 40000x, SEM
Rysunek 43. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 600°C przez 3000 h stali X10CrWMoVNb9-
2 - strefa spoiny, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i
F- 40000x, SEM

Rysunek 44. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 600°C przez 10000 h stali
X10CrWMoVNb9-2 – strefa materiału rodzimego złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C-
5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM60
Rysunek 45. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 600°C przez 10000 h stali
X10CrWMoVNb9-2 - strefa wpływu ciepła złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C-
5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM
Rysunek 46. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 600°C przez 10000 h stali
X10CrWMoVNb9-2 - strefa spoiny, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x,
E- 20000x i F- 40000x, SEM
Rysunek 47. Analiza EDS obszary strefy wpływu ciepła złącza spawanego po wyżarzaniu
w 600°C przez 10000 godzin, pow. 20000x
Rysunek 48. Koncentracja niobu i wanadu w badanym obszarze, pow. 20000x63
Rysunek 49. Koncentracja chromu, molibdenu, wolframu, manganu i żelaza w badanym
obszarze po wyżarzaniu w 600°C, pow. 20000x64
Rysunek 50. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 650°C przez 3000 h stali X10CrWMoVNb9-
2 - strefa materiału rodzimego złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x,
E- 20000x i F- 40000x, SEM
Rysunek 51. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 650°C przez 3000 h stali X10CrWMoVNb9-
2 - strefa wpływu ciepła złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E-
20000x i F- 40000x, SEM
Rysunek 52. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 650°C przez 3000 h stali X10CrWMoVNb9-
2 - strefa spoiny, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F-
40000x, SEM
Rysunek 53. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 650°C przez 10000 h stali
X10CrWMoVNb9-2 - strefa materiału rodzimego złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x,
C- 5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM
Rysunek 54. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 650°C przez 10000 h stali
X10CrWMoVNb9-2 - strefa wpływu ciepła złącza, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C-
5000x, D- 10000x, E- 20000x i F- 40000x, SEM
Rysunek 55. Mikrostruktura po wyżarzaniu w temp 650°C przez 10000 h stali
X10CrWMoVNb9-2 - strefa spoiny, powiększenia: A- 1000x, B- 2000x, C- 5000x, D- 10000x,
E- 20000x i F- 40000x, SEM70
Rysunek 56. Analiza EDS obszary strefy wpływu ciepła złącza spawanego po wyżarzaniu w
temperaturze 650°C przez 10000 godzin, pow. 20000x71
Rysunek 57. Koncentracja niobu i wanadu w badanym obszarze, pow. 20000x71
Rysunek 58. Koncentracja chromu, molibdenu, wolframu, manganu i żelaza w badanym
obszarze po wyżarzaniu w temperaturze 650°C, pow. 20000x72

Rysunek 59. Analiza TEM wydzielenia M ₂₃ C ₆ 73
Rysunek 60. Składowe analizy obrazu: Obraz A- tryb SE, obraz B- tryb BSE oraz obraz
C- przygotowane do analizy metalograficznej74
Rysunek 61. Analiza danych w programie
Rysunek 62. Rozkłady empiryczne średnicy wydzieleń w stanie wyjściowym oraz po wyżarzaniu
w opisanych parametrach
Rysunek 63. Schemat badań twardości HV10 złącz spawanych ze stali X10CrWMoVNb9-2.77
Rysunek 64. Wyniki badań twardości HV10 złącza spawanego ze stali X10CrWMoVNb9-2 w
stanie wyjściowym
Rysunek 65. Wyniki badań twardości HV10 złącza spawanego ze stali X10CrWMoVNb9-2
(próbki po wyżarzaniu w temperaturze 600°C przez 3000h)
Rysunek 66. Wyniki badań twardości HV10 złącza spawanego ze stali X10CrWMoVNb9-2
(próbki po wyżarzaniu w temperaturze 600°C przez 10000h)
Rysunek 67. Wyniki badań twardości HV10 złącza spawanego ze stali X10CrWMoVNb9-2
(próbki po wyżarzaniu w temperaturze 650°C przez 3000h)
Rysunek 68. Wyniki badań twardości HV10 złącza spawanego ze stali X10CrWMoVNb9-2
(próbki po wyżarzaniu w temperaturze 650°C przez 10000h)
Rysunek 69. Wpływ wyżarzania złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 w temperaturze 600°C na
wytrzymałość na rozciąganie, granicę plastyczności i wydłużenie %
Rysunek 70. Wpływ wyżarzania złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 w temperaturze 650°C na
wytrzymałość na rozciąganie, granicę plastyczności i wydłużenie % 82
Rysunek 71. Wpływ wyżarzania złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 w temperaturze 600°C
i 650°C na pracę łamania strefy materiału rodzimego złącza
Rysunek 72. Wpływ wyżarzania złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 w temperaturze 600°C
i 650°C na pracę łamania strefy wpływu ciepła złącza
Rysunek 73. Wpływ wyżarzania złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 w temperaturze 600°C
i 650°C na pracę łamania strefy spoiny złącza
Rysunek 74. Zerwana próbka złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 po próbie pełzania
w temperaturze 600°C i naprężeniu rozciągającym 120 MPa
Rysunek 75. Krzywe pełzania próbek złącza ze stali X10CrWMoVNb9-2 w próbie pełzania w
temperaturze 600°C i przy naprężeniu rozciągającym 120 MPa
Rysunek 76. Wytrzymałość na pełzanie R _z złącza spawanego stali X10CrWMoVNb9-2
w zależności od różnych konfiguracji czasu wyżarzania
Rysunek 77. Zdjęcie A: Makrostruktura próbki złącza spawanego (w stanie wyjściowym)
w miejscu zerwania po próbie pełzania, Zdjęcie B: strefa przejścia złącza spawanego90
Rysunek 78. Mikrostruktura złącza spawanego w stanie wyjściowym stali X10CrWMoVNb9-2
po próbach pełzania– strefa materiału rodzimego złącza, SEM91

Rysunek 79. Mikrostruktura złącza spawanego w stanie wyjściowym stali X10CrWMoVNb9-2
po próbach pełzania – strefa wpływu ciepła złącza, SEM91
Rysunek 80. Sumaryczne spektrum pierwiastków, analiza badanego obszaru
Rysunek 81. Analiza EDS pierwiastków w badanym obszarze
Rysunek 82. Zdjęcie A: Makrostruktura próbki złącza spawanego w miejscu zerwania po próbie
pełzania, Zdjęcie B: Strefa przejścia złącza spawanego93
Rysunek 83. Mikrostruktura złącza spawanego wyżarzanego przez 10000h w temp. 650°C stali
X10CrWMoVNb9-2 po próbach pełzania– strefa materiału rodzimego złącza, SEM93
Rysunek 84. Mikrostruktura złącza spawanego wyżarzanego przez 10000h w temp. 650°C stali
X10CrWMoVNb9-2 po próbach pełzania– strefa wpływu ciepła złącza, SEM94
Rysunek 85. Sumaryczne spektrum pierwiastków, analiza badanego obszaru
Rysunek 86. Analiza EDS pierwiastków w badanym obszarze

7. Spis tabel

Tabela 1. Wpływ pierwiastków stopowych na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stali martenzytycznych [20, 37, 38]
Tabela 2. Skład chemiczny materiałów na rury do zastosowań ciśnieniowych, % wt [50, 51, 52]
Tabela 3. Wybrane właściwości mechaniczne materiałów wg [50, 51, 52]
Tabela 4. Skład chemiczny materiałów dodatkowych do spawania [83, 84]
Tabela 5. Skład chemiczny badanych rur w porównaniu do wymagań normy [50] [% wt] 39
Tabela 6. Wyniki pomiarów średnic w ujęciu statystycznym
Tabela 7. Wyniki badań twardości (próbki w stanie wyjściowym)
Tabela 8. Wyniki badań twardości (próbki po wyżarzaniu w 600°C przez 3000h)
Tabela 9. Wyniki badań twardości (próbki po wyżarzaniu w 600°C przez 10000h)78
Tabela 10. Wyniki badań twardości (próbki po wyżarzaniu w 650°C przez 3000h)
Tabela 11. Wyniki badań twardości (próbki po wyżarzaniu w 650°C przez 10000h)
Tabela 12. Wyniki badań właściwości mechanicznych ze statycznej próby rozciągania złącz
spawanych ze stali X10CrWMoVNb9-2
Tabela 13. Wyniki badań udarności złącz spawanych ze stali X10CrWMoVNb9-283
Tabela 14. Zestawienie próbek poddanych próbom pełzania z pomiarem wydłużenia w
temperaturze 600°C i 120 MPa
Tabela 15. Parametry oraz wyniki skróconych prób pełzania- metoda zmiennego naprężenia
badania
Tabela 16. Wytrzymałość na pełzanie złącza spawanego ze stali X10CrWMoVNb9-2 w zależności od czasu i temperatury wyżarzania 89
Tabela 17 CHARAKTERVSTVKA MATERIAŁOWA 7ŁACZA SPAWANEGO ZE STALI
PO2 W STANIF WVIŚCIOWVM
Tabela 18 CHARAKTERVSTVKA MATERIAŁOWA ZŁACZA SPAWANEGO ZE STALL
P92 PO WYZARZANIU W TEMPERATURZE 600°C PRZEZ 3000 GODZIN 100
Tabela 19 CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁOWA ZŁACZA SPAWANEGO ZE STALI
P92 PO WYŻARZANIU W TEMPERATURZE 600°C PRZEZ 10000 GODZIN 101
Tabela 20. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁOWA ZŁACZA SPAWANEGO ZE STALI
P92 PO WYŻARZANIU W TEMPERATURZE 650°C PRZEZ 3000 GODZIN 102
Tabela 21. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁOWA ZŁACZA SPAWANEGO ZE STALI
P92 PO WYŻARZANIU W TEMPERATURZE 650°C PRZEZ 10000 GODZIN

8. Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy analizy trwałości eksploatacyjnej rurowych złączy spawanych ze stali P92 (X10CrWMoVNb9-2) stosowanej w nowoczesnych konstrukcjach bloków energetycznych na parametry nadkrytyczne. Trwałość eksploatacyjna złącza jest składową wielu czynników, a jej ocena powinna być oparta na możliwie największej ilości technik badawczych, które obejmują badania mikrostrukturalne, badania właściwości mechanicznych i próby pełzania. Stal P92 stosuje się głównie na elementy rurociągów parowych, np. rurociągów pary świeżej, do pracy w temperaturze osiągającej nawet 610°C.

W części teoretycznej pracy opisano główne kierunki rozwoju polskiej energetyki oraz jej stan aktualny. Omówiono główne grupy materiałów stosowane w nowoczesnej energetyce, w tym stale martenzytyczne, a w szczególności badaną stal P92. Przedstawiono technologiczne aspekty wykonania oraz badań nieniszczących rurowych złączy spawanych. Opisano metody oceny trwałości eksploatacyjnej materiału części ciśnieniowych ze szczególnym uwzględnieniem diagnostyki stopnia degradacji elementów pracujących powyżej temperatury granicznej.

W części badawczej przedstawiono uzyskane wyniki badań rurowych złączy spawanych w +stanie wyjściowym oraz po długotrwałym wyżarzaniu w temperaturze 600 oraz 650°C przez 3000 oraz 10000 godzin. Zaprezentowano charakterystyki materiałowe zawierające stan mikrostruktury, właściwości mechaniczne, odporność na pełzanie oraz analizę wydzieleń dla każdego z badanych stanów materiału. Na podstawie znajomości cech morfologicznych materiału w stanie wyjściowym oraz rentgenowskiej analizy składu chemicznego mikroobszarów wykonano identyfikację wydzieleń. Analiza ilościowa obrazów mikrostruktury we wszystkich strefach złącza była podstawą do przeprowadzenia podstawowej analizy statystycznej. Na podstawie wyników wytrzymałości na pełzanie wyznaczono utratę trwałości eksploatacyjnej badanych złączy w zależności od czasu i temperatury wyżarzania.

Uzyskane charakterystyki materiałowe stanowią podstawę do opracowania procedur jakościowo-technologicznych, wdrażających do praktyki przemysłowej standardy postępowania w przypadkach awarii lub innych zdarzeń zakłócających proces produkcji energii w elektrowni. Karty charakterystyk w opracowanej formie mogą być pomocne w oszacowaniu utraty trwałości eksploatacyjnej bez szczegółowych informacji na temat rzeczywistych parametrów pracy na obiekcie. Porównanie stanu mikrostruktury materiału na obiekcie może pomóc w prognozowaniu czasu dalszej bezpiecznej eksploatacji rurociągowych złączy spawanych.

9. Abstract

This doctoral dissertation analyses the operational durability of pipe welded joints made of P92 steel (X10CrWMoVNb9-2) used in modern power plants operating in supercritical parameters. The joint's operational durability is influenced by many factors, and its assessment should be based on the largest possible number of research techniques, including microstructural studies, mechanical properties tests, and creep tests. P92 steel is mainly used for components of steam pipelines, such as main steam pipelines, operating at temperatures reaching up to 610°C.

The theoretical part of the dissertation describes the main directions of development of the Polish energy sector and its current state. The main groups of materials used in modern energy, including martensitic steels, particularly the examined P92 steel, are discussed. The technological aspects of welded tubular joints' fabrication and non-destructive testing are presented. Methods for assessing the operational durability of the material of pressure parts are described, with particular emphasis on the diagnostics of the degradation degree of components operating above the threshold temperature.

In the research part, a comprehensive process was followed to obtain the results of welded tubular joints in their initial state and after long-term annealing at 600°C and 650°C for 3000 and 10000 hours. Material characteristics including microstructural state, mechanical properties, creep resistance, and precipitation analysis for each examined material state were provided. This process involved a thorough understanding of the morphological features of the material in its initial state and X-ray analysis of the chemical composition of micro-areas, leading to precise precipitation identification. Quantitative analysis of microstructure images in all zones of the joint was the basis for conducting a basic statistical analysis. The results of the creep strength tests allowed us to determine the loss of operational durability of the examined joints depending on the annealing time and temperature, ensuring the validity and reliability of our findings.

The obtained material characteristics form a reasonable basis for developing qualitytechnological procedures and implementing standards of conduct into industrial practice in cases of failures or other events disrupting the energy production process in power plants. The characteristic cards in the developed form can help estimate the loss of operational durability without detailed information about the actual operating parameters of the object. Comparing the microstructural state of the material on the object can help predict the time of further safe operation of welded pipe joints.