

POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH
DZIEDZINA NAUKOWA INŻYNIERIA MATERIAŁOWA



mgr inż. Tomasz Puszczało

ROZPRAWA DOKTORSKA

Trwałość eksploatacyjna złączy spawanych ze stali
Super 304H

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Adam Zieliński

Gliwice 2025

SPIS TREŚCI

1.	WSTĘP	3
2.	PRZEGLĄD LITERATURY	5
2.1.	STAN AKTUALNY POLSKIEJ ENERGETYKI ORAZ JEJ UWARUNKOWANIA FORMALNO-PRAWNE	5
2.2.	STALE STOSOWANE W ENERGETYCE CIEPLNEJ	11
2.3.	DEGRADACJA MIKROSTRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH STALI AUSTENITYCZNYCH	20
2.4.	TRWAŁOŚĆ EKSPLOATACYJNA W KONTEKŚCIE URZĄDZEŃ CIŚNIENIOWYCH STOSOWANYCH W ENERGETYCE CIEPLNEJ	34
3.	BADANIA WŁASNE	39
3.1.	CEL PRACY	39
3.2.	PROGRAM BADAŃ	41
3.3.	MATERIAŁ DO BADAŃ	42
3.4.	METODYKA BADAŃ	48
3.5.	BADANIA MIKROSTRUKTURALNE	52
3.6.	BADANIA TWARDOŚCI	99
3.7.	BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH	103
3.8.	PRÓBY PEŁZANIA	106
4.	PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ TRWAŁOŚCI EKSPLOATACYJNEJ	110
5.	WNIOSKI	120
6.	BIBLIOGRAFIA	121
7.	SPIS TABEL	129
8.	SPIS RYSUNKÓW	130
	STRESZCZENIE	135
	ABSTRACT	136

Rodzicom

1. WSTĘP

Pierwszym paliwem popularnie wykorzystywanym w dziejach ludzkości do produkcji początkowo rozproszonej energii było powszechnie występujące i łatwe do pozyskania drewno. Dzięki niemu człowiek mógł podnieść komfort życia oraz zdecydowanie zwiększyć bezpieczeństwo własnej egzystencji. Z biegiem lat odkryte zostały doskonalsze w sensie energetycznym paliwa węglowodorowe w postaci węgla kamiennego [1] (o niemal dwukrotnie większej średniej wartości opałowej od drewna opałowego, zawierającej się w przedziale od 20 do 30 MJ/kg) oraz ropy naftowej i gazu ziemnego. Rozwój nauk przyrodniczych doprowadził człowieka do umiejętności wymuszania rozszczepienia jąder ciężkich atomów [2], co w efekcie dało między innymi możliwość rozwoju energetyki jądrowej. Położenie geograficzne oraz zasoby naturalne poszczególnych regionów świata sprzyjają pozyskiwaniu energii bez wykorzystywania paliw kopalnych, tj. ze źródeł geotermalnych, energii słonecznej, energii kinetycznej wiatru i wody oraz energii pływów i fal morskich [3]. Wraz z rozwojem cywilizacyjnym, a tym samym i postępem technologicznym rośnie światowe zapotrzebowanie na surowce naturalne oraz różne formy energii w tym szczególnie w ostatnich czasach na energię elektryczną. Jest to związane m.in. z rozwojem elektromobilności, transformacją przemysłową, rozwojem sztucznej inteligencji oraz wzrostem konsumpcji indywidualnej.

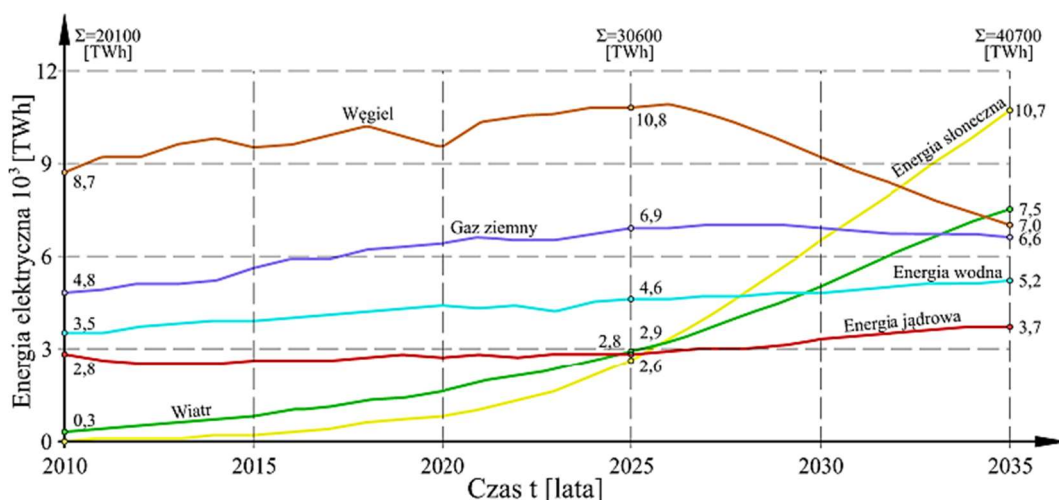
Produkcja energii elektrycznej z wykorzystaniem paliw kopalnych wiąże się jednak z wysokimi kosztami materialnymi oraz generuje wysokie koszty społeczne, takie jak negatywne oddziaływanie na środowisko i na zdrowie ludzi oraz zwierząt poprzez emisję do atmosfery produktów spalania. Mając na uwadze zrównoważony rozwój gospodarki światowej rozumiany jako taki, który zaspokaja potrzeby obecne, nie zagrażając możliwościom zaspokojenia potrzeb przyszłych pokoleń, z poszanowaniem środowiska naturalnego należy stanowić odpowiednie ogólnoświatowe prawo promujące badania naukowe, wdrażanie i rozwój innowacyjnych, efektywnych i bezpiecznych rozwiązań w globalnej polityce energetycznej z uwzględnieniem szerokiego spektrum aspektów ekonomicznych i ekologicznych [4].

Na mocy Traktatu akcesyjnego od 1 maja 2004 Polska stała się członkiem Unii Europejskiej (UE) i w związku z tym zobowiązana jest do wdrażania prawa unijnego również w zakresie wspólnej polityki energetycznej, która jest jednym z filarów traktatu założycielskiego o funkcjonowaniu UE [5]. Polityka energetyczna Polski do roku 2040 (PEP2040) [6] jest w pełni spójna z unijną polityką klimatyczno-energetyczną, której celem jest dążenie do neutralności klimatycznej do 2050 [7] oraz opiera się na strategii na rzecz unii energetycznej w pięciu powiązanych obszarach:

- bezpieczeństwo energetyczne, solidarność i zaufanie;
- w pełni zintegrowany europejski rynek energii;
- efektywność energetyczna przyczyniająca się do ograniczenia popytu;

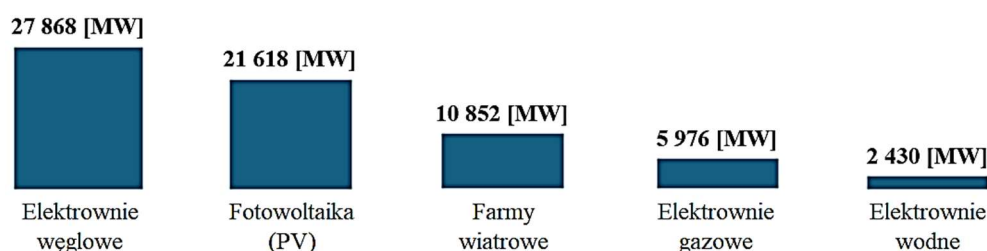
- dekarbonizacja gospodarki;
- badania naukowe, innowacje i konkurencyjność.

Na rysunku 1 przedstawiono deklarowaną produkcję energii elektrycznej latach 2010–2035 [4].



Rys. 1. Światowa produkcja energii elektrycznej w scenariuszu polityki deklarowanej, lata 2010–2035[4]

Zważywszy na strukturę polskich źródeł wytwórczych, czyli tak zwanego miksu energetycznego oraz potrzebę dywersyfikacji dostaw energii, zasadnym jest prowadzenie badań w kierunku utrzymywania wysokiego poziomu bezpieczeństwa oraz ciągłości wytwarzania energii elektrycznej i ciepłej w istniejących elektrowniach konwencjonalnych. Stanowią one obecnie stabilną podstawę krajowego systemu energetycznego (KSE), równoległe do trwającej transformacji energetycznej, w tym stopniowego zmniejszenia udziału energii uzyskiwanej z paliw kopalnych na rzecz energii niskoemisyjnej i zeroemisyjnej oraz rozwoju magazynów zdolnych do akumulowania okresowej nadprodukcji energii lub wykorzystywania jej do produkcji tzw. zielonego wodoru, wytwarzanego dzięki źródłom zależnym od pogody [3, 8].



Rys. 2. Moc zainstalowana w poszczególnych źródłach energii (Polska - I kwartał 2025r.)[8]

Niniejsza rozprawa doktorska, która obejmuje badania trwałości eksploatacyjnej złączy spawanych wykonanych z nowej generacji stali autogenicznej X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H) w perspektywie określania możliwości maksymalnego przedłużania niezawodnej pracy krytycznych elementów ciśnieniowych kotłów energetycznych na parametry nadkrytyczne, w pełni wpisuje się politykę energetyczną UE oraz PEP2024.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. STAN AKTUALNY POLSKIEJ ENERGETYKI ORAZ JEJ UWARUNKOWANIA FORMALNO-PRAWNE

W dniu 25 września 2015 r., podczas zgromadzenia ogólnego ONZ w Nowym Jorku, została przyjęta przez 193 państw członkowskich Agenda 2030 na rzecz zrównoważonego rozwoju (Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development), która odnosi się do trzech wymiarów: gospodarczego, społecznego i środowiskowego, wraz z nakreśleniem 17 celów oraz 169 zadań szczegółowych [9]. Wówczas również i Polska zadeklarowała realizację Agendy 2030 oraz implementację Celów Zrównoważonego Rozwoju, podobnie jak wszystkie kraje sygnatariusze porozumienia. Polską odpowiedź stanowi przyjęta przez Radę Ministrów 14 lutego 2017 r. Strategia na rzecz Odpowiedzialnego Rozwoju (SOR) do roku 2020 (z perspektywą do 2030 r.), która stanowi aktualizacją średniookresowej strategii rozwoju kraju [10]. Jest ona obowiązującym, kluczowym dokumentem Polski w obszarze średnio- i długofalowej polityki gospodarczej. Jednym ze zintegrowanych elementów nadrzędnej strategii SOR na rzecz odpowiedzialnego rozwoju jest PEP2040 [6] wraz ze zdefiniowanymi trzema głównymi filarami (Tabela 1), na których oparto osiem celów szczegółowych wraz z projektami strategicznymi PEP2040 przyczyniającymi się do transformacji energetycznej Polski. Cele te obejmują łańcuchy dostaw energii – od pozyskania surowców, przez jej wytwarzanie oraz przesył i rozdział, po sposób jej wykorzystania i sprzedaż.

Tabela 1. Filary oraz cele strategiczne zawarte w PEP2040 [6]

Filary	
I. Sprawiedliwa transformacja	II. Zeroemisyjny system energetyczny
III. Dobra jakość powietrza	
Cel Strategiczny	Projekt Strategiczny
1. Optymalne wykorzystanie własnych zasobów energetycznych	1. Transformacja regionów węglowych
2. Rozbudowa infrastruktury wytwórczej i sieciowej energii elektrycznej	2A. Wdrożenie inteligentnych sieci elektroenergetycznych
3. Dywersyfikacja dostaw i rozbudowa infrastruktury sieciowej gazu ziemnego, ropy naftowej i paliw ciekłych	3A. Budowa Baltic Pipe 3B. Budowa drugiej nitki Rurociągu Pomorskiego
4. Rozwój rynków energii	4A. Wdrażanie Planu działania (zwiększeniu transgranicznych zdolności przesyłowych energii elektrycznej) 4B. Hub gazowy, 4C. Rozwój elektromobilności
5. Wdrożenie energetyki jądrowej	5. Program polskiej energetyki jądrowej
6. Rozwój odnawialnych źródeł energii	6. Wdrożenie morskiej energetyki wiatrowej
7. Rozwój ciepłownictwa i kogeneracji	2B. Rozwój ciepłownictwa systemowego
8. Poprawa efektywności energetycznej	8. Promowanie poprawy efektywności energetycznej

Kluczowe Elementy PEP 2024 [6]:

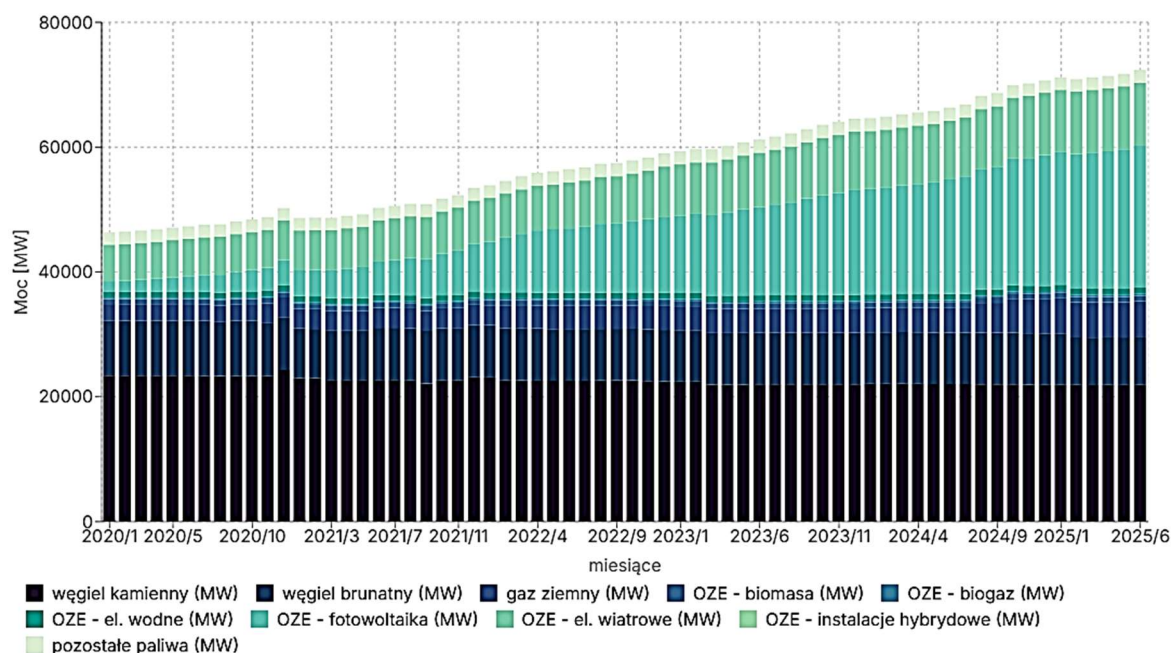
- Wzrost udziału OZE we wszystkich sektorach i technologiach. W 2030 r. udział OZE w końcowym zużyciu energii brutto wyniesie co najmniej 23%, nie mniej niż 32% w elektroenergetyce (głównie en. wiatrowa i PV) 28% w ciepłownictwie (wzrost 1,1 pp. r/r) 14% w transporcie (z dużym wkładem elektromobilności).
- W 2030 r. udział węgla w wytwarzaniu energii elektrycznej nie będzie przekraczać 56%.
- Wzrośnie efektywność energetyczna. Na 2030 r. określono cel 23% zmniejszenia użycia energii pierwotnej wglądem prognoz PRIMES2007 (Model systemu energetycznego mający na celu prognozowanie popytu na energię [11]).
- Do 2030 r. nastąpi redukcja emisji GHG o ok. 30% w stosunku do 1990 r.

W założeniach polityka ta ma na celu zapewnienie prawidłowego funkcjonowania rynku energii oraz zagwarantowanie bezpieczeństwa jej dostaw. Jednocześnie służy promowaniu efektywności energetycznej i racjonalnego gospodarowania zasobami energetycznymi. Istotnym jej zadaniem jest również wspieranie rozwoju odnawialnych źródeł energii oraz budowa połączeń międzysystemowych. Kluczowy element tej polityki stanowią zróżnicowane instrumenty, ukierunkowane na finalizację procesu tworzenia unii energetycznej [3, 7].

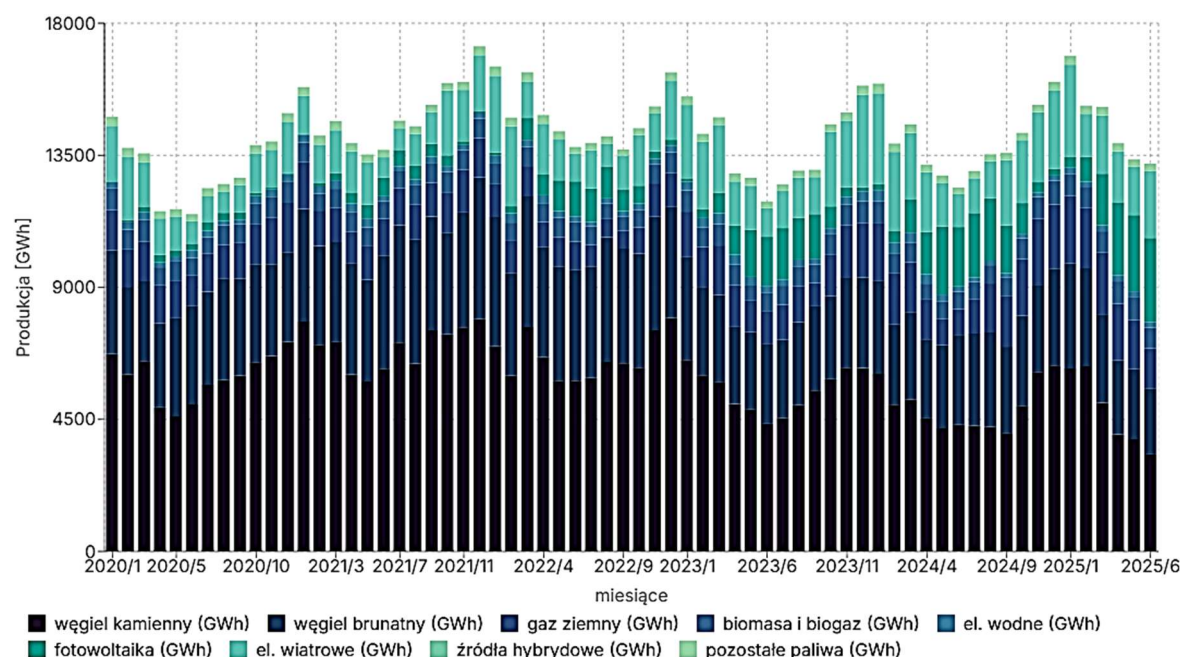
Energia elektryczna pochodząca z odnawialnych źródeł energii (OZE), tak zwana zielona energia, obok niewątpliwych zalet w stosunku do energii konwencjonalnej, charakteryzuje się dość dużą nieprzewidywalnością. Dodatkowym aspektem z nią związanym jest wysoki koszt jej magazynowania lub przetwarzania w przypadku jej nadprodukcji. Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzenia, dysponując jedynie energią uzyskaną z OZE niemożliwym byłoby pokrycie zmiennego zapotrzebowania na moc Krajowego Systemu Energetycznego.

W celu skompensowania dynamiki zmian w wytwarzaniu energii z OZE niezbędne jest tworzenie tak zwanych miksów energetycznych (co też jest obecnie realizowane) zawierających wśród komponentów składowych stabilną oraz regulowalną energię wytwarzaną w elektrowniach konwencjonalnych lub elektrowniach jądrowych [7]. Nie bez znaczenia jest również dywersyfikacja źródeł wytwarzania energii ze względu na zmienną geopolitykę światową. Aktualne dane [12] dotyczące zainstalowanej krajowej mocy elektrycznej dla różnych rodzajów paliw i technologii wytwarzania przedstawiono na rysunku 3, natomiast strukturę produkcji energii elektrycznej, w podziale na różne technologie wykorzystujące paliwa kopalne i źródła odnawialne przedstawiono na rysunku 4.

Konwersja energii chemicznej zawartej w paliwach kopalnianych na energię cieplną w kotłach energetycznych wiąże się z powstawaniem m.in. gazowych produktów spalania w postaci NO_x , SO_x oraz CO_x negatywnie oddziałujących na środowisko. Metodami ograniczania ich emisji są między innymi instalacje wychwytywania i oczyszczania spalin oraz podnoszenie sprawności bloków energetycznych poprzez zwiększanie parametrów termodynamicznych pary świeżej [3, 13].



Rys. 3. Moc elektryczna zainstalowana w Polsce w okresie 01.2020÷06.2025[12]



Rys. 4. Produkcja energii elektrycznej w Polsce w okresie 01.2020÷06.2025[12]

Średni wiek czynnych bloków energetycznych w Polsce to 35 lat. Największą grupę stanowią bloki o mocy 200 MW, są to jednostki, które już przekroczyły czas projektowy 200 000 godzin. Aktualny stan potencjału mocy krajowego systemu energetycznego w odniesieniu do bloków spalających węgiel przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Struktura polskich bloków węglowych

Rodzaj bloku	Ilość [sztuk]	Łączna moc [MW]	Udział [%]
Bloki 120 MW	20	2 400	8,9
Bloki 200 MW	54	10 800	40,0
Bloki 360 MW	16	5 760	21,3
Bloki 500 MW	2	1 000	3,7
Bloki nadkrytyczne	8	7 039	26,1

Nowoczesne, wysokosprawne bloki węglowe na parametry nadkrytyczne wybudowane w ostatnich latach w Polsce zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Bloki na parametry nadkrytyczne w Polsce [14]

Blok energetyczny	Moc [MW]	$\eta_{\text{brutto}}/\eta_{\text{netto}}$ [%]	Rok budowy	Ciśnienie pary świeżej PS [MPa]	Temperatura maksymalna TS [°C] - SH/RH
El. Pątnów II	464	44/41	2008	25,8	544/568
El. Łagisza CFB	460	45/41,7	2009	27,5	560/582
El. Bełchatów II	860	-/41,7	2011	25,2	550/582
El. Kozienice	1075	-/45,6	2017	24,3	600/620
El. Turów	460	45/43,4	2018	28,5	600/610
El. Opole	2x950	-/45,5	2019	26,0	600/610
El. Jaworzno	910	-/45,9	2020	27,5	600/610

Sprawność elektrowni netto definiowana jest poniższym wzorem:

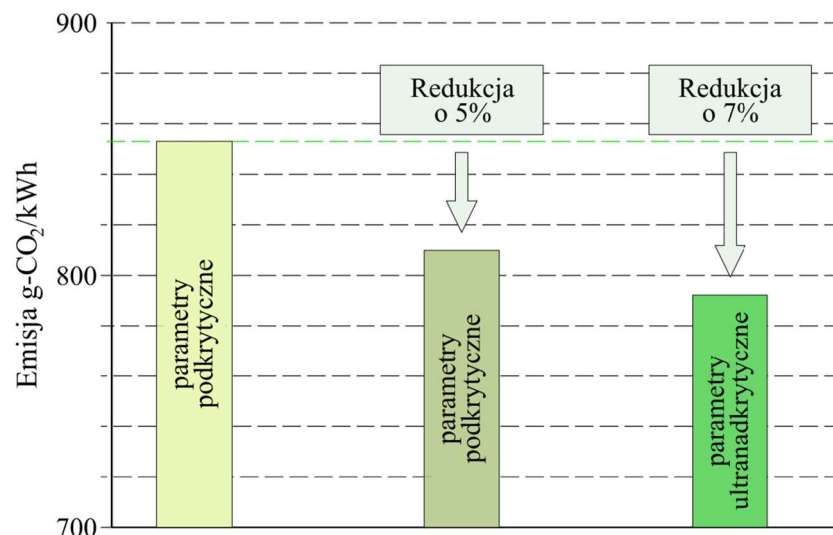
$$\eta_{En} = \frac{N_{el}}{\dot{P}W_d} \times 100\%$$

N_{el} – moc elektryczna na wyjściu z transformatora blokowego

$\dot{P}W_d$ – zużycie energii chemicznej węgla w kotle

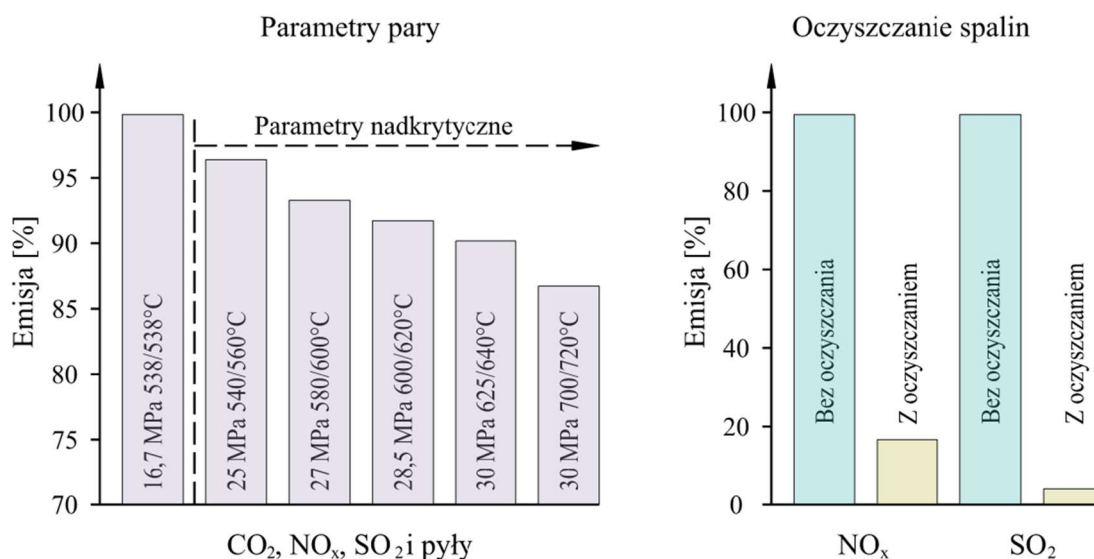
Określając sprawność brutto elektrowni bierzemy pod uwagę moc elektryczną mierzoną na zaciskach generatora (N_{el}) czyli uwzględniamy potrzeby własne bloku energetycznego [15].

Innymi słowy przy wyższej sprawności bloku energetycznego można uzyskać taką samą ilość energii elektrycznej przy mniejszym zużyciu ilości paliwa, co przekłada się na mniejszą ilość emisji do atmosfery lotnych oraz stałych produktów spalania (Rys. 5).



Rys. 5. Wpływ podwyższania parametrów pary na poziom emisji zanieczyszczeń do atmosfery [17]

Wpływ parametrów pary wytwarzanej w kotle i systemów oczyszczania spalin na emisję zanieczyszczeń do atmosfery jest niezwykle istotny, ponieważ oba te czynniki decydują o sprawności energetycznej procesu spalania oraz o skuteczności usuwania szkodliwych składników ze spalin (Rys. 6).



Rys. 6. Wpływ parametrów pary wytwarzanej w kotle i oczyszczania spalin na poziom emisji zanieczyszczeń do atmosfery [18]

Podniesienie temperatury pary świeżej oraz wtórnie przegrzanej o 20°C przyczynia się do wzrostu sprawności bloku energetycznego o 1%, natomiast wzrost ciśnienia pary świeżej o 1 MPa powoduje wzrost sprawności 0,2%. Podniesienie parametrów pary przekłada się na wzrost sprawności bloków energetycznych z poziomu ok. 33 ÷ 35% do ok. 42 ÷ 46% z jednoczesnym dążeniem do ociążnięcia symbolicznej sprawności rzędu 50% [16, 17]. Podział kotłów energetycznych ze względu na parametry wytwarzanej pary wodnej (ciśnienie i temperatura) przedstawiono w Tabeli 4.

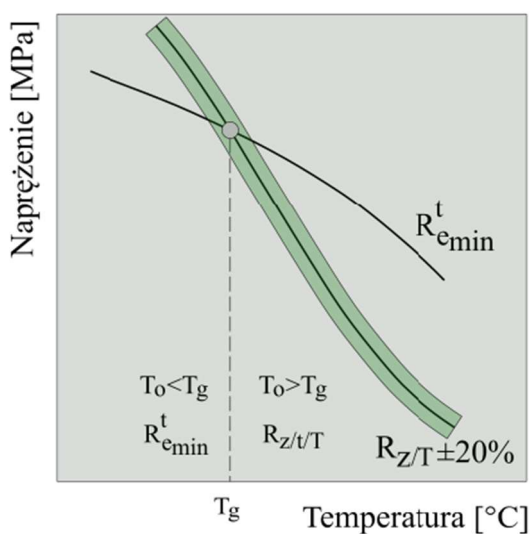
Tabela 4. Parametry pary wytwarzanej w wysokosprawnych kotłach [18, 19]

Nowoczesne elektrownie - kotły o wysokiej sprawności	Skrót angielski	Temperatura pary [°C]		Ciśnienie pary [MPa]
		świeżej	wtórnie przegrzanej	świeżej
kotły na parametry nadkrytyczne	SC	580	600	25 ÷ 27
kotły na parametry ultra – nadkrytyczne	USC	565 ÷ 600	620	> 27
kotły na parametry super – ultra nadkrytyczne	AUSC	670 ÷ 720	760 (docelowo)	> 30

Im wyższe parametry, tym większa sprawność, mniejsze jednostkowe zużycie paliwa i niższe emisje zanieczyszczeń, ale też rosną wymagania materiałowe i koszty technologiczne. Nieodzowne staje się zastosowanie zaawansowanych materiałów przeznaczonych do pracy w podwyższonej temperaturze, charakteryzujących się wysoką żarowytrzymałością i żaroodpornością, których kluczową cechą jest odporność na pękanie [18].

2.2. STAŁE STOSOWANE W ENERGETYCE CIEPLNEJ

Zastosowanie odpowiednich materiałów, związane jest przede wszystkim z temperaturą i ciśnieniem pary w kotle energetycznym. Przyjmując jako kryterium podziału materiałów temperaturę pracy, można podzielić je na pracujące poniżej temperatury granicznej oraz pracujące powyżej tej temperatury czyli w warunkach pełzania. Temperatura graniczna T_g , wyznaczana jest przez punkt przecięcia krzywej minimalnej granicy plastyczności $R_{e\min}^t$ lub minimalnej umownej granicy plastyczności $R_{p0,2\min}^t$ i krzywej średniej wytrzymałości na pełzanie dla 100 000 godzin $R_{Z/100000/T}$ (Rys. 7) [5, 20].

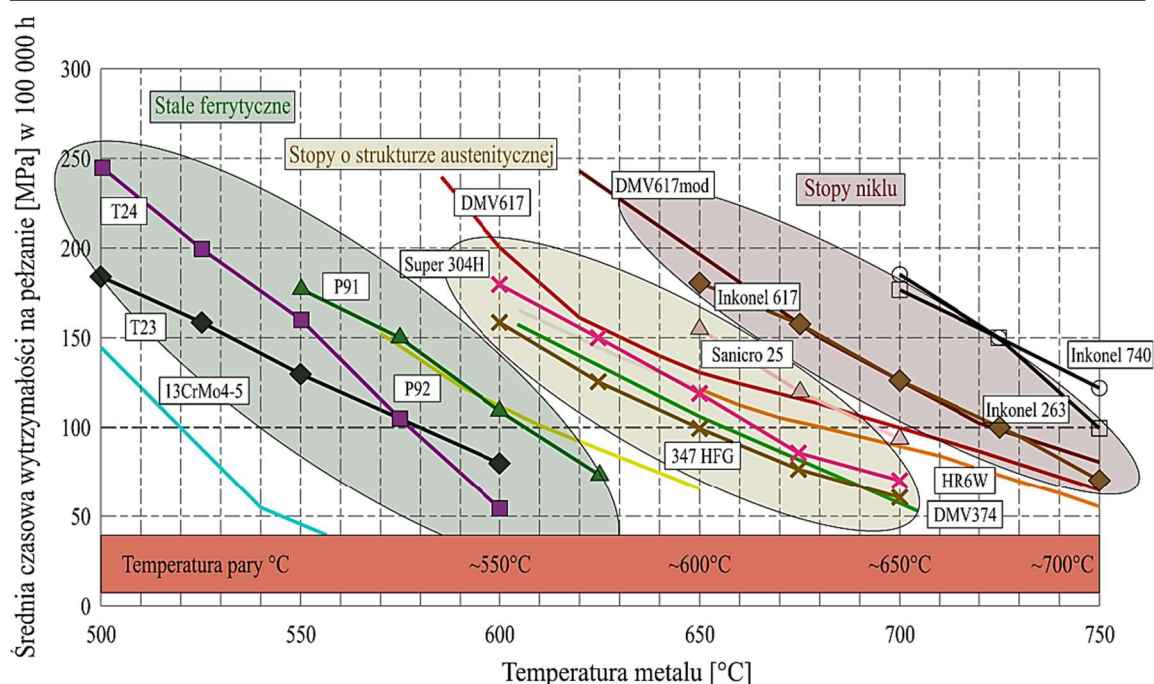


Rys. 7. Sposób wyznaczania temperatury granicznej T_g [20]

W wyniku szeroko prowadzonych badań naukowych i projektów B+R opracowano i wprowadzono do energetyki szereg stali i stopów na elementy kotłów parowych i turbin, które w zależności od temperatury i warunków pracy, można podzielić na trzy grupy [21, 22]:

- stale o osnowie ferrytycznej (niskostopowe oraz wysokostopowe) stosowane do 650°C [23-28],
- stale austenityczne Cr-Ni z dodatkami stopowymi stosowane do 700°C [23, 28-38],
- nadstopu niklu stosowane do 750°C [33, 39].

Temperaturowo-naprężeniowe zakresy zastosowania w budowie kotłów energetycznych tych trzech grup materiałów żarowytrzymałych ilustruje rysunek 8, a porównanie ich wybranych właściwości przedstawiono w Tabeli 5. Podstawowe dane czasowej wytrzymałości na pełzanie materiałów handlowych będące podstawą obliczeń naprężeń dopuszczalnych zawierają odpowiednie normy. Wiedza w tym zakresie powinna być wzbogacana o weryfikujące wyniki własnych badań pełzania, dotyczących szczególnie złączy spawanych [23-29].



Rys. 8. Zakres stosowania materiałów nowej generacji w zależności od czasowej wytrzymałości na pełzanie w funkcji temperatury pary i metalu [18]

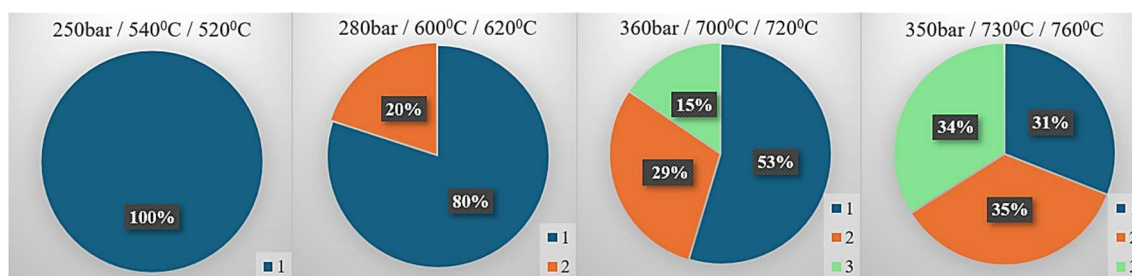
Tabela 5. Porównanie właściwości różnych gatunków materiałów [14,42]

Gatunek materiału	Współczynnik przewodności cieplnej λ [W/m°C]		Współczynnik rozszerzalności cieplnej α [$10^{-6}/^{\circ}\text{K}$]	
Stal ferrytyczna	wysoki	50	niski	11
Stal austenityczna	niski	16	wysoki	18
Stop niklu	umiarkowany	24	umiarkowany	14

Weryfikacja i dobór materiału oraz wykonanie części ciśnieniowej kotłów i głównych rurociągów pary muszą spełniać wymagania Dyrektywy Ciśnieniowej PED 2014/68/UE [40]. Etapy postępowania w tym obszarze obejmują analizę materiałów z punktu widzenia maksymalnej dopuszczalnej temperatury ścianki elementu z rekomendowanych materiałów przeprowadzenie obliczeń wytrzymałościowych (głównie grubości ścianki) dla temperatury obliczeniowej i ciśnienia obliczeniowego zgodnie z obowiązującą normą PN-EN 12952 [41], analizę odporności materiału na korozję wysokotemperaturową oraz utlenianie w parze wodnej.

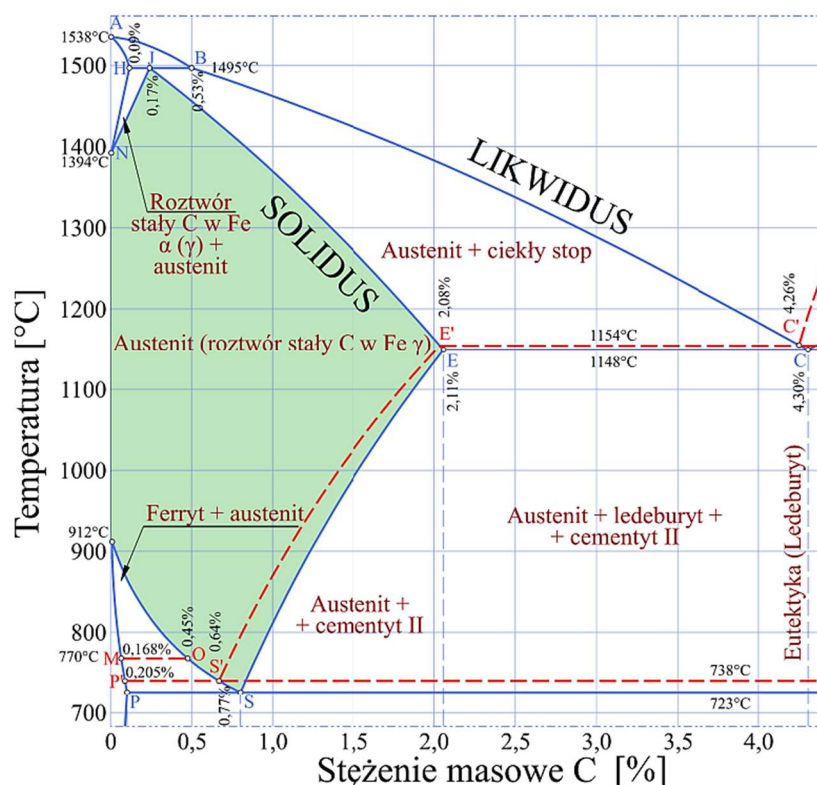
Ograniczanie emisji do atmosfery szkodliwych substancji, powstałych w wyniku spalania paliw kopalnianych, wiąże się m.in. z koniecznością podnoszenia sprawności bloków energetycznych. Najbardziej efektywnym sposobem podnoszenia sprawności jest podnoszenie parametrów pary wytwarzanej w kotłach, co z kolei wpływa na stosowanie materiałów spełniających coraz wyższe wymagania użytkowe szczególnie w zakresie żarowytrzymałości oraz odporności na utlenianie zarówno od strony pary wodnej, jak i wysokotemperaturowych spalin [43-45]. Zbyt niska ilość chromu w stalach martenzytycznych, obniżająca odporność na

utlenianie oraz duża niestabilność mikrostruktury w temperaturze powyżej 600°C powoduje zwiększenie zapotrzebowania na żarowytrzymałe stale austenityczne (Rys. 9).



Rys. 9. Udział procentowy poszczególnych grup materiałów stosowanych w konstrukcji kotła przy danych parametrach pary 1 - stale ferrytyczne, 2 - stale austenityczne, 3 - Stopy niklu [21]

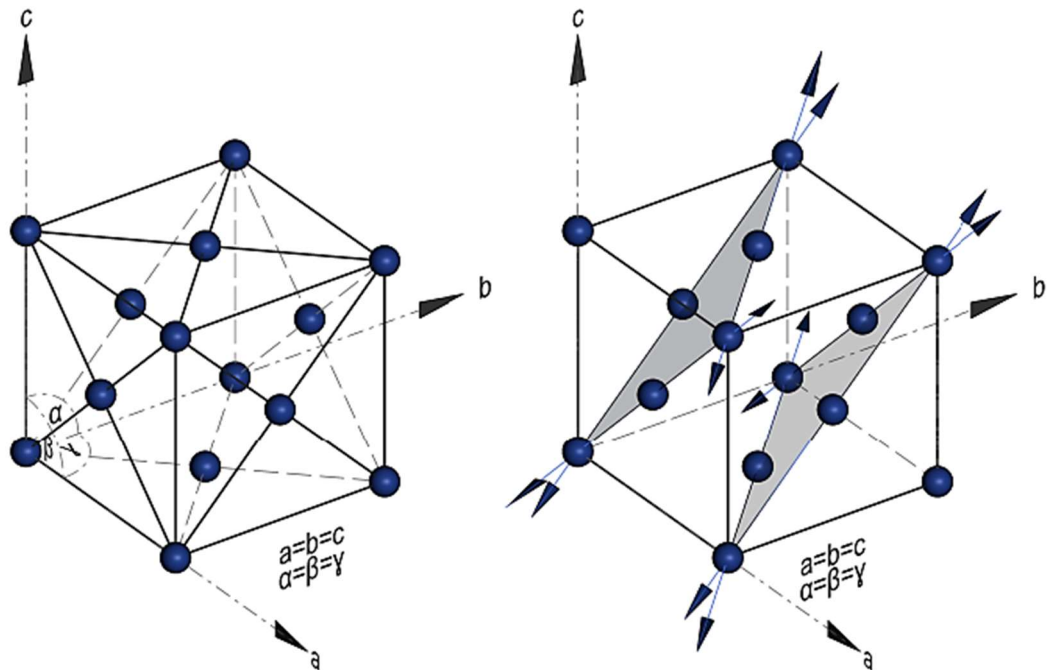
Stale austenityczne to stale stopowe, w których austenit jest stabilną strukturą w całym zakresie temperatur. Austenitem (Rys. 10) nazywamy roztwór stały węgla (lub innego pierwiastka) w żelazie γ . Struktura krystaliczna fazy austenitu A1 jest strukturą regularną o sieci ściennie centrowanej (RSC), dodatkowo oznaczoną jako cF4 wg Pearsona (Rys. 11). Poprzez fazę rozumiemy grupę kryształów o takiej samej strukturze krystalicznej [46].



Rys. 10. Fragment wykresu żelazo-węgiel – obszar występowania austenitu [46]

Struktura RSC charakteryzuje się najgęściej upakowanym układem atomów - 74,04%, które mają jednakową średnicę. Atomy rozmieszczone są w narożach oraz na przecięciu

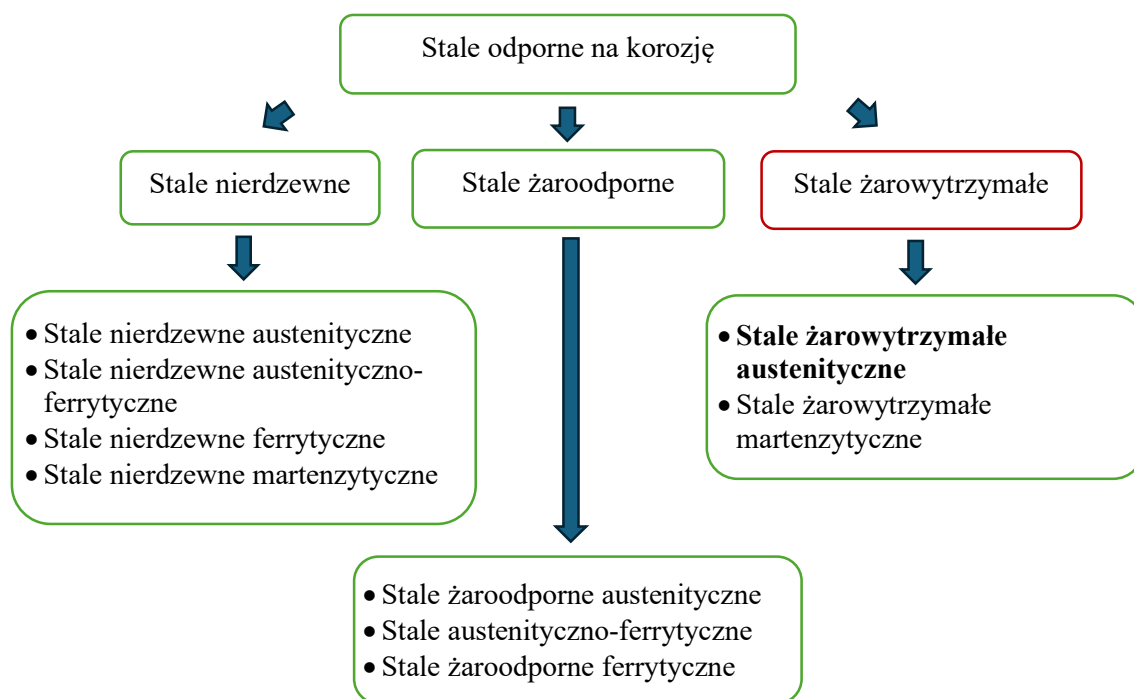
przekątnych ścian (Rys. 11). Na jedną komórkę przypadają 4 atomy, 8 wspólnych atomów w narożach oraz sześć atomów pośrodku ścian, z których każdy jest wspólny dla dwóch komórek ($8 \times 1/8 + 6 \times 1/2$). Przez atomy sieciowe najbardziej obsadzone są płaszczyzny sieciowe $\{111\}$, a w każdej z nich trzy kierunki $\langle 110 \rangle$ [46, 47].



Rys. 11. Struktura krystaliczna Al (cF4) o sieci RSC [47]

Strukturę o sieci RSC można również przedstawić jako pakiet ułożony z równoległych do siebie warstw atomowych, gdzie każda warstwa odpowiada płaszczyźnie sieciowej $\{111\}$. Zwarte ułożenie atomów w jednej warstwie oznacza, że każdy atom styka się z sześcioma atomami sąsiednimi. Zwarty przestrzenny układ atomów powstaje, gdy atomy kolejnej warstwy leżą w zagłębieniach warstwy poprzedniej [47].

Stal austenityczna została opracowana i opatentowana na początku XX wieku w niemieckim koncernie stalowym Friedrich Krupp AG (obecnie ThyssenKrupp AG). Stal austenityczna jest sklasyfikowana jako należąca do grupy stali odpornych na korozję (Rys. 12), czyli zawierających co najmniej 10,5% chromu i maksymalnie 1,2% węgla [48].



Rys. 12. Podział stali odpornych na korozję [49]

Stale żarowytrzymałe, stanowiące szczególne zainteresowanie autora, wykazują zdolność do przenoszenia obciążenia w wysokiej temperaturze, natomiast stale żaroodporne to gatunki stali, odporne na korozję w wysokiej temperaturze i działanie gorących gazów utleniających.

Pierwowzór stali austenicznych przeznaczonych do zastosowań w charakterze materiałów żarowytrzymałych stanowiła klasyczna stal typu 18Cr–8Ni (18/8). Kształtowanie właściwości żarowytrzymałych omawianej grupy materiałów realizowano przede wszystkim poprzez systematyczną modyfikację i optymalizację ich składu chemicznego (Rys. 13). Proces ten polegał na celowym wprowadzaniu do stopu określonych pierwiastków stopowych, pełniących ściśle zdefiniowane funkcje w celu osiągnięcia założonych właściwości [17, 20]

- pierwiastki węglilotwórcze (np. tytan, niob) – wiążące atomy węgla i umożliwiające uzyskanie efektu umocnienia wydzieleniowego za sprawą powstawania węglików oraz węglikoazotków typu MX,
- substytucyjne - rozpuszczone w osnowie i umacniające ją roztworowo, należą do nich pierwiastki: nikiel, chrom, molibden, wolfram, kobalt,
- międzywęzłowe - rozpuszczone w austenicie i tworzące fazy wtórne, należą do nich: węgiel i azot,
- zwiększające dyspersję faz wtórnych oraz modyfikujące procesy wydzieleniowe po granicach ziaren, należą do nich: bor, cyrkon.

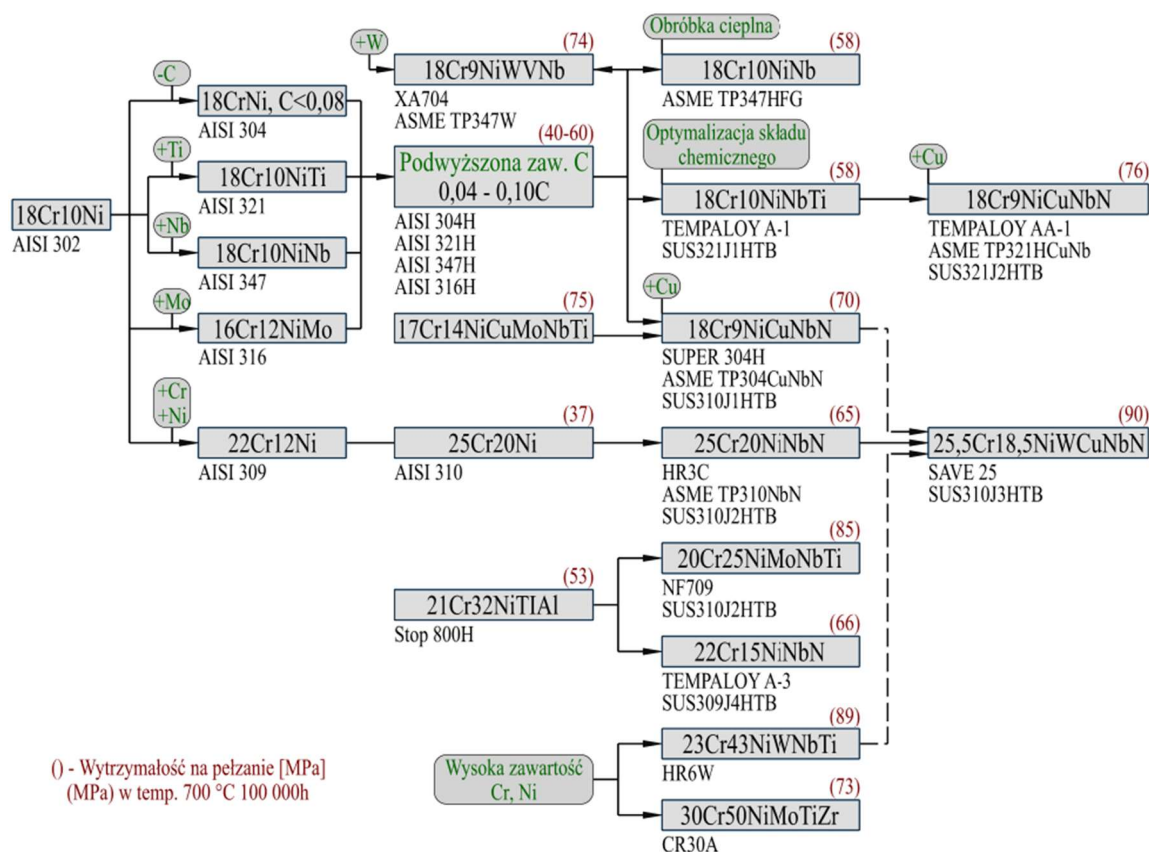
W konsekwencji stale austenityczne o podwyższonej żarowytrzymałości, w porównaniu z klasycznymi stalami odpornymi na korozję typu 18/8, cechują się zwiększoną dopuszczalną zawartością węgla [50], co stanowi istotny czynnik determinujący ich właściwości użytkowe.

W tabeli 6 zestawiono wpływ pierwiastków na mikrostrukturę i właściwości stali austenitycznych

Tabela 6. Wpływ pierwiastków na mikrostrukturę i właściwości stali austenitycznych [14]

Pierwiastek	Wpływ pozytywny	Wpływ negatywny
Ni	- stabilizuje austenit - pozwala uniknąć ferrytu δ	- sprzyja korozji naprężeniowej przy zawartości 8-10%
Cr	- zwiększa odporność na utlenianie - umacnia roztworowo osnowę	- obniża właściwości plastyczne - tworzy węgliki $M_{23}C_6$ po granicach ziaren - pogarsza spawalność
Mo, W	- umacniają roztworowo osnowę - podwyższają wytrzymałość na pełzanie	- tworzą fazy międzymetaliczne – Lavesa
Nb	- tworzy drobnodispersyjne wydzielania MC i MX - zmniejsza skłonność do korozji międzykrystalicznej - zapobiega rozrostowi ziarna - zwiększa odporność na pełzanie	–
Cu	- umacnia wydzieleniowo poprzez tworzenie fazy ϵ_{Cu}	- obniża plastyczność - obniża spawalność
Co	- podwyższa temperaturę rekrytalizacji - zwiększa rozpuszczalność węglików w austenicie w temperaturze przesycania	–
N	- stabilizuje austenit - tworzy wydzielania MX - podwyższa odporność na pełzanie i zmęczenie	–
B	- podwyższa odporność na pełzanie - hamuje wydzielanie $M_{23}C_6$ i fazy σ po granicach ziaren	- obniża udarność

W początkowych etapach opracowywania stali austenitycznych, aby ustabilizować ich strukturę i poprawić odporność na korozję, zaczęto dodawać pierwiastki takie jak tytan i niob. W celu zwiększenia odporności na pełzanie wprowadzono miedź, której drobne wydzielania wzmacniały materiał. Kolejnym krokiem było zastosowanie azotu w ilości ok. 0,2% oraz wolframu, który odpowiadał za dodatkowe umocnienie roztworowe [22]. Dzięki takim modyfikacjom opracowano stale m.in. TP304H, TP316H, Temploy A-1, 17-14CuMo oraz Esshete 1250, cechujące się mniejszą zawartością chromu przy jednocześnie podwyższonej



Rys. 13. Schemat rozwoju żarowytrzymałych stali o osnowie austenitu [50, 51]

Wśród wielu odmian stali austenitycznych stosowanych w energetyce, do budowy kotłów nadkrytycznych szczególnie znaczenie mają gatunki: HR3C, TP347HFG, Sanicro 25 i Super 304H [18, 53]. Składy chemiczne wybranej grupy żarowytrzymałych stali austenitycznych stosowanych w energetyce zestawiono w tabelach 7-10., a wymagane minimalne właściwości mechaniczne tych stali w stanie dostawy w tabeli 11.

Tabela 7. Wymagany skład chemiczny stali HR3C, % masy [54]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb	N
0,04 ÷ 0,10	max. 0,75	max. 2,00	max. 0,03	max. 0,03	24,0 ÷ 26,0	17,0 ÷ 23,0	0,20 ÷ 0,60	0,15 ÷ 0,35

Tabela 8. Wymagany skład chemiczny stali TP347HFG, % masy [55]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ta + Nb
0,06 ÷ 0,10	max. 0,75	max. 2,00	max. 0,04	max. 0,03	17,0 ÷ 20,0	9,0 ÷ 11,0	8 x C, max. 1,00

Tabela 9. Wymagany skład chemiczny stali Sanicro 25, % masy [56]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	W	Co	Cu	Nb	N	B
0,04 ÷ 0,11	max. 0,40	max. 0,60	max. 0,025	max. 0,015	21,5 ÷ 23,5	23,5 ÷ 26,5	2,0 ÷ 4,0	1,0 ÷ 2,0	2,0 ÷ 3,5	0,30 ÷ 0,60	0,15 ÷ 0,30	max. 0,008

Tabela 10. Wymagany skład chemiczny stali Super 304H, % masy [57]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Nb	N	B
0,07 ÷ 0,13	max. 0,30	max. 1,00	max. 0,04	max. 0,01	17,00 ÷ 19,00	7,50 ÷ 11,50	2,50 ÷ 3,50	0,30 ÷ 0,60	0,05 ÷ 0,12	0,001 ÷ 0,010

Stal HR3C (X6CrNiNb25-20) to wysokochromowa stal austenityczna, zawierająca ok. 25% chromu, 20% niklu, wzbogacona o niob i azot. Powstała poprzez modyfikację składu stali typu 310. Cechuje się bardzo dobrą odpornością na korozję w wysokiej temperaturze i na utlenianie w obecności pary wodnej. Jej granica odporności na pełzanie wynosi 66 MPa w temperaturze 700°C przez 100 000 godzin. W praktyce stosowana jest w częściach urządzeń ciśnieniowych pracujących do temperatury 660°C [18, 58, 59].

Stal X8CrNi19-11 (T/P347 HFG) należy do grupy żarowytrzymałych stali chromowo-niklowych stabilizowanych niobem, odznaczających się odpornością na korozję. Powstała w wyniku modyfikacji stali TP347H poprzez zmianę technologii obróbki cieplno-plastycznej. Jej odporność na pełzanie sięga 58 MPa w temperaturze 700°C dla czasu 100 000 godzin. Dzięki

temu wykorzystywana jest w kotłach pracujących w warunkach ultranadkrytycznych i superultranadkrytycznych, głównie w zbiornikach ciśnieniowych oraz rurach bezszwowych, np. w przegrzewaczach pary pracujących do 620°C w środowisku agresywnym korozyjnie [18, 48].

Stal Sanicro 25 (22Cr25NiWCoCu) zawiera około 22% chromu, 24% niklu, 3% wolframu, a także dodatki miedzi i kobaltu. Opracowano ją z myślą o pracy przy parametrach ultranadkrytycznych i supernadkrytycznych, w temperaturze dochodzącej do 700°C. Wytrzymałość na pełzanie stali Sanicro 25 wyznaczona dla czasu 100 000 godzin w temperaturze 700°C wynosi 95 MPa i porównywalna jest do wytrzymałości stopu na bazie niklu HR6W [60]. Wysoką odporność korozyjną i na utlenianie w atmosferze pary wodnej w temperaturze dochodzącej do 700°C zapewnia stali Sanicro 25 zawartość chromu na poziomie 21,5-23,5% masy (tabela 10) [31, 60, 61].

Stal X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H) jest żarowytrzymałym stopem stabilizowanym niobem, o składzie chemicznym zbliżonym do stali Super 304. Charakteryzuje się wytrzymałością na pełzanie wynoszącą 68 MPa w temperaturze 700°C przez 100 000 godzin. Jej właściwości mechaniczne osiągnięto poprzez dodanie 2,5–3,5% miedzi oraz mikrododatków niobu i azotu. Materiał ten stosowany jest w konstrukcjach kotłów ultranadkrytycznych i superultranadkrytycznych, m.in. w elementach ciśnieniowych, węzownikach i przegrzewaczach pary eksploatowanych w temperaturze do 640°C [18, 48, 59].

Tabela 11. Wymagane minimalne właściwości mechaniczne stali austenitycznych w stanie dostawy [14, 54, 57, 62, 63]

	R_{p0,02}, MPa	R_m, MPa	A*, %	KV*, J	R_{z/100 000/650} MPa
HR3C	295	665	30	85	114
TP347HFG	205	510	40	100	74
Sanicro 25	310	680	40	85	155
Super 304H	235	590	35	85	116

* - próbki pobrane wzdłużnie do kierunku walcowania; wartości KV określona w temperaturze pokojowej

2.3. DEGRADACJA MIKROSTRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH STALI AUSTENITYCZNYCH

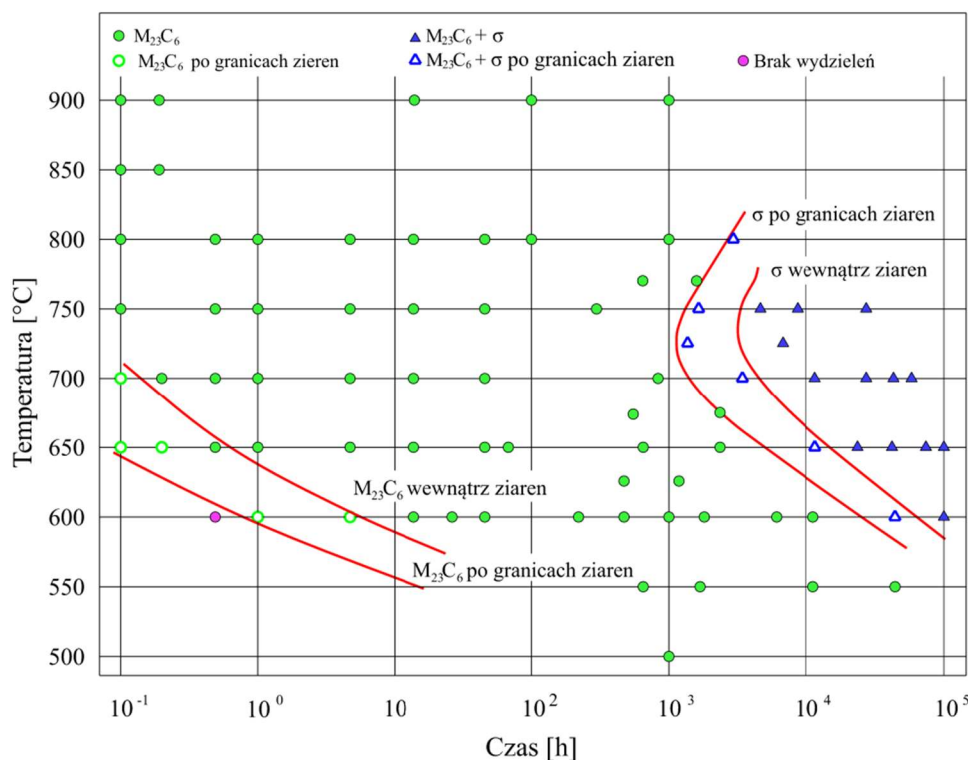
Stale austenityczne, dostarczane zazwyczaj po przesycaniu, charakteryzują się austenityczną strukturą osnowy, oraz licznymi wydzieleniami węglików pierwotnych, najczęściej NbC, lub pierwotne wydzielenia fazy Z, czyli NbCrN. Ten rodzaj struktury stabilny w stanie dostawy, w warunkach eksploatacji w wysokich temperaturach ulega stopniowej degradacji, co powoduje pogorszenie własności mechanicznych oraz odporności na korozję.

Negatywne zmiany w mikrostrukturze w kontekście własności użytkowej stali, zachodzą poprzez wydzielanie faz wtórnych, zmianę ich morfologii, procesy sferoidyzacji i koagulacji tych wydzieleni, ubożenie osnowy w pierwiastki ją umacniające oraz procesy mięknięcia samej osnowy. Procesy te mają zasadniczy wpływ na trwałość eksploatacyjną żarowytrzymałą stali austenitycznych. Długotrwała ekspozycja stali na wysokie temperatury powoduje wydzielanie się w osnowie węglików i azotków, takich jak $M_{23}C_6$, MX, faza Z (NbCrN) oraz faz międzymetalicznych: σ , Lavesa, χ , fazy G, czy fazy bogatej w miedź ϵ -Cu [36, 64-68]. Udział objętościowy wydzieleni oraz ich rodzaj jest uzależniony od składu chemicznego materiału, granicznej rozpuszczalności węgla i pierwiastków stopowych w osnowie. Istotny jest również sposób eksploataowania elementów ciśnieniowych tj. utrzymywanie parametrów roboczych ciśnienia i temperatury na możliwie stałym poziomie, liczba odstawień i szybkość rozruchów itp. Głównym czynnikiem mającym wpływ na powstawanie wydzieleni faz wtórnych jest temperatura. Istotną rolę w przyspieszeniu procesu wydzieleniowego poprzez obniżenie temperatury zarodkowania oraz powodując ich rozrost poprzez dyfuzję odgrywają naprężenia. Powstają one m.in. na skutek ciągłego oddziaływania ciśnienia czynnika na wewnętrzne powierzchnie elementów rurowych kotła, wywołujące postępujące odkształcenia plastyczne rozumiane jako pełzanie.

Aby wydzielające się fazy miały pozytywny wpływ na trwałość eksploatacyjną stali żarowytrzymałych, powinny charakteryzować się zdecydowanie wyższą temperaturę topnienia niż osnowa stali, posiadać zgodność wiązań krystalograficzną z osnową, ograniczoną rozpuszczalność w osnowie w wysokich temperaturach ze względu na możliwość rozrostu w wyniku koagulacji, powinny mieć większy moduł sprężystości postaciowej względem osnowy oraz podatność na odkształcenia plastyczne w przypadku koncentracji naprężeń krytycznych. Węgliki pierwiastków przejściowych grup IV i V układu okresowego pierwiastków w dużym stopniu spełniają powyższe wymagania. W przypadku stali Super 304H jest to niob (Nb).

W celu charakteryzowania procesów wydzieleniowych oraz przemian fazowych zachodzących w mikrostrukturze stali austenitycznej w warunkach eksploatacji wykorzystuje się wykresy CTW uwzględniające czas, temperaturę oraz rodzaj wydzieleni.

Na rysunku 14 pokazano wykres CTW dla stali Super 304H, na którym można zaobserwować położenie wydzieleni faz wtórnych w funkcji temperatury i czasu eksploatacji. Powyższe dane są niezbędne do oceny stopnia wyczerpania materiału podlegającego analizie.



Rys. 14. Wykres czas – temperatura -w wydzielenie (CTW) stali austenitycznej Super 304H [14]

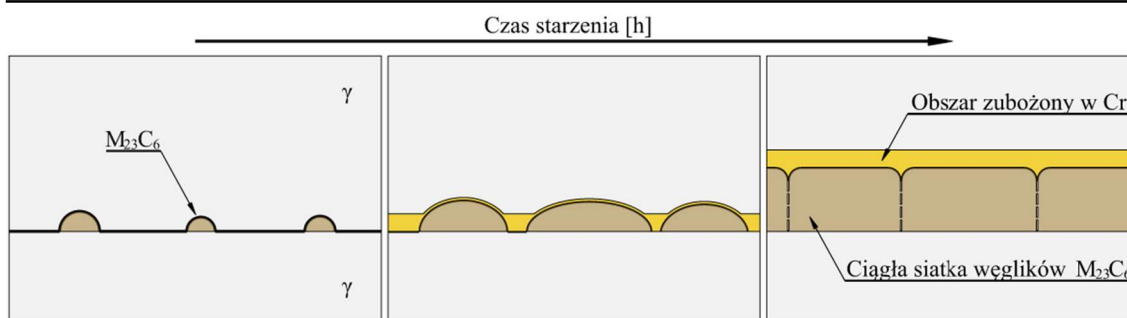
Pierwszym wydzieleniem wtórnym pojawiającym się w mikrostrukturze w większości stali austenitycznych bogaty w chrom jest węgiel $M_{23}C_6$ [34, 69, 70]. Węgiel ten jest fazą międzywęzłową krystalizującą w sieci regularnej złożonej (tabela 12), który zawiera 116 atomów w komórce strukturalnej. Miejscami uprzywilejowanymi, w których w pierwszej kolejności pojawiają się węgliki $M_{23}C_6$, są przede wszystkim granice ziaren. Następnie są to koherentne oraz niekoherentne granice bliźniaków. O kolejność wydzielenia decyduje wartość energii granic. Energia granicy niekoherentnej wynosi ok. 70% energii granicy dużego kąta dużego, natomiast granicy koherentnej $20 \div 30\%$. Wydzielanie się węglików $M_{23}C_6$ po granicach ziaren w stalach o osnowie austenitycznej jest zależne również od charakteru granicy [71]. Uprzywilejowane są granice charakteryzujące się wysokim stopniem koincydencji Σ , bądź też granice o dużym kącie dezorientacji Θ [36, 72]. Pojedyncze węgliki $M_{23}C_6$ można również zaobserwować wewnątrz ziaren. W początkowym okresie eksploatacji drobne węgliki $M_{23}C_6$, które wydzieliły się po granicach ziaren przyczyniają się do wzrostu odporności na pełzanie poprzez utrudnienie poślizgu po granicach ziaren. Węgliki te również mają wpływ na opóźnienie procesów mięknięcia osnowy w hamując migrację granic ziaren. Należy jednak mieć na uwadze niską stabilność termiczną

$M_{23}C_6$ co w wyniku dalszej eksploatacji prowadzi do wzrostu ich wielkości oraz formowania charakterystycznej ciągłej siatki po granicach ziaren [36, 73].

Tabela 12. Zestawienie danych krystalograficznych faz wtórnych wydzielających się w stalach austenitycznych [14]

Faza	Typ sieci	Sieć przestrzenna	Parametr sieci [nm]	Zakres temp. wydzielania [°C]	Skład chemiczny
$M_{23}C_6$	RSC	Fm3m	$a=1,057 \div 1,068$	$550 \div 1000$	(Cr, Fe, Mo) $_{23}C_6$
MX	NaCl	Fm3m	$a = 0,4131 \div 0,4698$	$550 \div 1000$	TiN, NbN, ZrN, VN
Z	tetragonalny	P4/nmm	$a = 0,3037$ $c = 0,7391$	$600 \div 800$	NbCrN
σ	tetragonalny	P4/nmm	$a = 0,87 \div 0,92$ $c = 0,4554 \div 0,48$	$600 \div 1000$	(Fe, Ni) $_x$ (Cr, Mo) $_y$
Lavesa	heksagonalny	P63/mmc	$a = 0,473 \div 0,483$ $c = 0,772 \div 0,786$	$650 \div 815$	Fe $_2$ Mo, Fe $_2$ Nb, Fe $_2$ Ti, Fe $_2$ W
G	RSC	Fd3m	$a = 1,115 \div 1,120$	$300 \div 500$	Ni $_{16}$ Nb $_6$ Si $_7$; Ni $_{16}$ Ti $_6$ Si $_7$
χ	RPC	I43m	$a = 0,881 \div 0,895$	$700 \div 900$	Fe $_{36}$ Cr $_{12}$ Mo $_{10}$
ϵ_{Cu}	RSC	Fm3m	$a = 0,3615$	$400 \div 650$	cu

Powstawanie mikroobszarów z obniżoną zawartością chromu wewnątrz ziaren austenitu w sąsiedztwie granic jest związane z tworzeniem się siatki węglików oraz wzrostem ich wielkości. Schemat tego procesu na rysunku 15. Wpływ węglików $M_{23}C_6$ na właściwości mechaniczne stali austenitycznych zależy od ich kształtu. Stal austenityczna, w której węgliki $M_{23}C_6$ przypominają płytki, wykazuje lepszą odporność na pełzanie niż stal z węglkami o kształcie klinowym [74]. Różnice w morfologii węglików $M_{23}C_6$, wydzielających się po granicach ziaren, wynikają z energii niedopasowania granicy międzyfazowej.



Rys. 15. Proces wydzielania węglików $M_{23}C_6$ i powstawania strefy zubożonej w chrom [74]

Wprowadzenie boru jako mikrododatku do stali austenitycznej skutkuje zastąpieniem w węgliku $M_{23}C_6$ części atomów węgla węglnikami boru. W efekcie obserwujemy powstawanie węglkoborków $M_{23}(C, B)_6$. Te, w odróżnieniu od zwykłych węglików $M_{23}C_6$, charakteryzują się zdecydowanie lepszą stabilnością termiczną. Wynika to z faktu, że ich sieci krystaliczne są lepiej dopasowane do osnowy stali. Dzięki temu, węglkoborki $M_{23}(C, B)_6$ zachowują swoją drobnodispersyjną postać przez dłuższy czas eksploatacyjny. A to z kolei przekłada się na mniejszą tendencję do poślizgu ziaren, co ostatecznie zmniejsza skłonność stali do pęknięcia międzykrystalicznego pod wpływem pełzania. Korzystny wpływ boru na stabilizację węglików $M_{23}C_6$ zaobserwowano również w wysokochromowych stalach martenzytycznych, o zawartością chromu rzędu 9-12%. Zwiększona trwałość węglików $M_{23}C_6$ w stalach martenzytycznych pozytywnie wpływa na stabilność mikrostruktury martenzytycznej, a to w konsekwencji prowadzi do wzrostu wytrzymałości na pełzanie.

W stalach austenitycznych fazy wtórne typu MX powstają poprzez pierwiastki węglkotwórcze takie jak niob, tytan lub hafn. Wydzielania te mają strukturę krystaliczną sieci typu NaCl (tabela 12). Wydzielania wtórne typu MX uznaje się za jedno z najbardziej korzystnych w stalach austenitycznych ze względu na wiązanie atomów węgla, co przeciwdziała tworzeniu po granicach ziaren bogatych w chrom węglików, oraz umacnia te stale wydzieleniowo.

W mikrostrukturze stali o osnowie austenitu stabilizowanych niobem, można zaobserwować dwa typy wydzieleni MX (MC): większe, mikrometryczne węgliki pierwotne oraz drobniejsze, nanometryczne wydzielania wtórne. Większe węgliki pierwotne NbC nie tylko wiążą węgiel, ale także efektywnie powstrzymują rozrost ziaren w trakcie obróbki cieplnej. Z drugiej strony, węgliki pierwotne NbC mogą powodować negatywne zjawisko zarodkowania i rozwoju pęknięć pełzaniowych po granicy węglika z osnową. Charakterystyczną cechą węglików pierwotnych NbC jest ich wysoka stabilność termiczna – ich rozmiar nie zmieniał się zauważalnie nawet po 70 000 godzin wyżarzania w 700°C. Wtórne wydzielania NbX, powstają wewnątrz ziaren, zwłaszcza na dyslokacjach i błędach ułożenia. Działają one jak bariery dla ruchu dyslokacji, utrudniając ich przemieszczanie się i pomimo niewielkiego udziału objętościowego, znacząco umacniają stal [14].

Stabilność termiczna wydzielen wórných MX jest wysoka, nawet do około 700°C, co znacząco spowalnia wzrost ich rozmiarów podczas długotrwałej eksploatacji. Mówiąc o stabilności węglików w kontekście pełzania, należy zwrócić uwagę na teorię wiązań chemicznych. W stalach austenitycznych z dodatkiem azotu często obserwuje się wydzielanie azotku NbN, który wydaje się być trwalszy niż węglik NbC. Z drugiej strony, wydzielanie azotków NbN lub węglikoazotków Nb(C, N) może obniżyć zawartość azotu w osnowie, zwiększając podatność stali austenitycznych na korozję wżerową [18].

Faza Z, czyli złożony azotek NbCrN, krystalizuje w sieci tetragonalnej (tabela 12). Wydzielanie tej fazy zachodzi w stalach austenitycznych o wysokiej zawartości niobu i azotu, zwłaszcza po granicach oraz wewnątrz ziaren [75]. W odróżnieniu od stali martenzytycznych typu 9-12%Cr, faza Z jest uważana za wydzielanie korzystnie wpływające na właściwości mechaniczne stali austenitycznych. W stalach martenzytycznych faza Z tworzy się kosztem wydzielen MX rozpuszczonych w osnowie. Mechanizm wydzielania fazy Z w stalach austenitycznych nie jest do końca poznany. Część badaczy sugerują niezależne zarodkowanie [76], inni zaś mechanizm przemiany in situ wydzielen MX (zbliżony do tego w stalach martenzytycznych) [65, 77]. Zwolennicy tej drugiej teorii uważają, że przemiana MX do fazy Z zwiększa odporność stali austenitycznych na pełzanie, dzięki większej stabilności fazy Z w porównaniu z wydzieleniami MX. Wydzielenia NbCrN charakteryzują się dość wysoką stabilnością termodynamiczną, do temperatury około 700°C, co, jak już wspomniano, skutkuje powolnym wzrostem tych wydzielen. Drobne cząstki azotku NbCrN wydzielone wewnątrz ziaren przyczyniają się do umocnienia wydzieleniowego stopu, co wpływa na jego wytrzymałość na pełzanie.

Faza sigma, charakteryzująca się tetragonalną strukturą krystaliczną (tabela 12). Jest fazą wtórną w stalach austenitycznych. Wydziela się przede wszystkim po granicach ziaren, szczególnie na styku trzech granic ziaren oraz ferrytu delta. Proces wydzielania fazy sigma po granicach ziaren może odbywać się równolegle z rozpuszczaniem w osnowie węglików $M_{23}C_6$. Wzrost stężenia chromu wpływa na wzrost szybkości i temperatury wydzielania fazy sigma w stalach austenitycznych. Oprócz chromu, wydzielaniu fazy sigma sprzyja także obecność innych pierwiastków ferrytotwórczych, zwłaszcza stabilizujących, takich jak tytan i niob [78]. W stalach austenitycznych o wyższej zawartości tytanu i niobu, faza sigma powstaje łatwiej, ponieważ atomy węgla i/lub azotu są związane w wydzieleniach typu MX. Krzem wpływa na przyspieszenie wydzielania fazy sigma równie intensywnie, co pierwiastki węglikotwórcze. Podwyższenie zawartości krzemu (pierwiastka zwiększającego żaroodporność stali austenitycznych) z 0,17% masy do 0,76% masy może nasilać wydzielanie fazy sigma, a jej udział objętościowy wzrasta z 6 do 22%. Węgiel, tworząc węgliki $M_{23}C_6$ i tym samym obniżając zawartość chromu w osnowie, silnie wpływa na opóźnienie procesu wydzielania fazy sigma.

Wydzielanie się po granicach ziaren stali austenitycznych fazy sigma jest zjawiskiem niepożądanym, prowadzącym do wzrostu kruchości, zwiększenia podatności stali na uczulenie i korozję wżerową [62]. Faza sigma negatywnie wpływa również na właściwości plastyczne, takie jak wydłużenie i przewężenie, mierzone podczas statycznej próby rozciągania. Wpływ fazy sigma na wytrzymałość na pełzanie stali austenitycznych jest złożony i niejednoznaczny. Drobne, dyspersyjne wydzielania fazy sigma mogą, w początkowej fazie wydzielania, wpływać korzystnie na wzrost odporności na pełzanie poprzez umocnienie wydzieleniowe [79]. Niemniej jednak, inne badania wskazują na jej negatywną rolę [63, 79, 80].

Międzymetaliczna faza Lavesa, przyjmuje strukturę krystaliczną – regularną lub heksagonalną, w zależności od składu pierwiastkowego (tabela 12). W stalach austenitycznych, faza Lavesa (np. Fe_2Nb , Fe_2Ti , Fe_2Mo) wytrąca się w temperaturach przekraczających 600°C . Preferowanymi miejscami jej wydzielania są granice ziaren, oraz wewnątrz ziaren w drugiej kolejności. W porównaniu do węglików M_{23}C_6 , faza Lavesa charakteryzuje się większą stabilnością i efektywnością oraz wolniej podlega koagulacji powyżej 600°C , a jej wpływ na stal zależy od udziału objętościowego po granicach ziaren [67, 81]. Większa powierzchnia fazy Lavesa po granicach ziaren podnosi w stalach austenitycznych odporność na pełzanie. Wydzielania fazy Lavesa po granicach ziaren utrudniają poślizg dyslokacji, wzmacniając odporność na pełzanie przy obniżając wydłużenie [68]. Z drugiej strony, wydzielania fazy Lavesa mogą negatywnie wpływać na ciągliwość stali austenitycznych, jak i ich wysokotemperaturowe właściwości mechaniczne wyznaczone w statycznych próbach rozciągania. Drobnodyspersyjana faza Lavesa, wydzielona wewnątrz ziaren, wpływa pozytywnie na wytrzymałość zmęczeniową oraz wytrzymałość na pełzanie. Wpływ ten jest zależny od jej wielkości oraz udziału objętościowego. Koagulacja fazy Lavesa podczas eksploatacji niweluje ten korzystny wpływ [66, 82].

Faza G, o ogólnym wzorze $\text{A}_{16}\text{D}_6\text{Si}$ w którym A - nikiel, D - niob lub tytan [37, 60, 62, 64, 83], jest złożonym krzemkiem, który krystalizuje się w sieci regularnej ściennie centrowanej (tabela 12). W stalach austenitycznych stabilizowanych niobem lub tytanem wydziela się ona po długotrwałej eksploatacji. Podobnie jak inne wtórne fazy, które powstają w stalach austenitycznych, faza G wydziela się po granicach ziaren. W stalach austenitycznych faza G powstaje na skutek przemiany in situ węglików pierwotnych NbC, oraz węglików typu M_{23}C_6 [14]. Przemiana in situ, czyli węgiel NbC przeobrażający się w fazę G, zachodzi, gdy węgliki NbC wzbogacają się o atomy niklu oraz krzemu, natomiast węgliki M_{23}C_6 o krzem. Szybkość tego procesu jest silnie związana z zawartością krzemu w stali. Im więcej krzemu, tym krótszy czas potrzebny do powstania fazy G. Oddziaływanie fazy fazy G na właściwości stali austenitycznych nie jest jednoznaczny. Wydzielona po granicach ziaren, może wpływać korzystnie na wydłużenie podczas próby pełzania. Opóźnia również procesy rekrytalizacji

wtórnej, hamując migrację granic ziaren. Drobne wydzielania fazy G po granicach ziaren mogą poprawiać odporność na pełzanie stali austenitycznych eksploatowanych w temperaturze około 750°C. Jednak tak jak każda faza wydzielona po granicy ziarna, ma negatywny wpływ na ciągliwość stali. Skala tego wpływu zależy od ilości i wielkości wydzielen. Powstawaniu fazy G towarzyszy ubożenie osnowy w nikiel, co zwiększa jej niestabilność i pogarsza odporność korozyjną. Ubożenie w nikiel zwiększa również skłonność do wydzielania fazy sigma [84, 85].

Faza χ (tabela 12) wydziela się głównie w wysokoazotowych stalach zawierających molibden. W stali austenitycznej zawierającej wolfram, atomy tego pierwiastka mogą zastępować molibden w fazie χ . Podobnie jak węgliki $M_{23}C_6$, faza χ najchętniej wydziela się po granicach ziaren, a następnie na niekoherentnych i koherentnych granicach bliźniaków oraz na dyslokacjach wewnątrz ziaren [86]. W początkowym etapie wydzielania po granicach ziaren, dyspersyjna faza χ poprawia odporność na pełzanie stali austenitycznych, ponieważ utrudnia poślizg po granicach ziaren. Jednakże, wzrost wielkości fazy χ wydzielonej po granicach ziaren podczas eksploatacji pogarsza ciągliwość stali, co wiąże się ze spadkiem uderności. Faza χ wydzielona po granicach ziaren w stali austenitycznej zwiększa ryzyko pęknięcia międzykrystalicznego. Wydzielenia te mogą również prowadzić do uczulenia stali [14, 86].

W stalach austenitycznych z dodatkiem miedzi, jak np. Super 304H, umocnienie wydzieleniowe, zwłaszcza przez cząstki ϵ -Cu, odgrywa kluczową rolę podczas eksploatacji. Te bogate w miedź cząstki pojawiają się głównie wewnątrz ziaren i proces ten przebiega dość szybko. Już po godzinie starzenia w 650°C w Super 304H można zaobserwować wydzielenia o wielkości około 2 nm, jak wskazują badania [87]. Początkowo zawierają one głównie żelazo, chrom i nikiel, a zawartość miedzi nie przekracza 20%. Z czasem, po około 500 godzinach starzenia w 650°C, wzbogacają się w miedź, osiągając nawet 90%.

Przyrost granicy plastyczności w Super 304H, w wyniku wydzielania ϵ -Cu w zależności od temperatury badania, wynosi od 17 do 23%. Mimo, że te drobnodyspersyjne wydzielenia (o gęstości $0,38 \times 10^4 \text{ m}^{-2}$ i średnicy 35 nm po 10 000 godzinach w 650°C) stanowią około 3% objętości, to efektywnie blokują ruch dyslokacji. Szacowane naprężenie ścinające dla tych koherentnych wydzielen to około 37 MPa. Charakteryzują się one także wysoką stabilnością, wynikającą z niskiej energii międzyfazowej pomiędzy ϵ -Cu i osnową (ok. $0,017 \text{ J/m}^2$) oraz koherencji z osnową [87]. Spowalnia to wzrost cząstek w czasie, co korzystnie wpływa na długotrwałe właściwości stali. Trzeba jednak pamiętać, że cząstki ϵ -Cu mogą destabilizować warstwę pasywną i obniżyć odporność korozyjną stali.

W stalach austenitycznych procesy wydzieleniowe, przemiany fazowe oraz wzrost wydzielen podczas eksploatacji mają duży wpływ na ich właściwości użytkowe. Przebieg tych procesów zależy od składu chemicznego stali, stanu dostawy (przesycony, utwardzany wydzieleniowo, po obróbce cieplno-mechanicznej) oraz warunków eksploatacji. Wpływ faz wtórnych na właściwości żarowytrzymałych stali austenitycznych przedstawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Wpływ faz wtórnych na właściwości stali austenitycznych [14]

Faza	Miejsce występowania	Wpływ pozytywny	Wpływ negatywny
Węglik $M_{23}C_6$	granice ziaren, niekoherentne i koherentne granice bliźniaków, wewnątrz ziarna	- drobnodispersyjne węgliki wydzielone po granicach ziaren podwyższają odporność na pełzanie; - hamowanie rekrytalizacji wtórnej	- wzrost kruchości; - uczulenie stali
Wydzielenia MX	wewnątrz ziaren na dyslokacjach	- umocnienie wydzieleniowe; - wzrost twardości i właściwości wytrzymałościowych - podwyższenie wytrzymałości na pełzanie	- na granicy międzyfazowej wydzielenie pierwotne MX/ osnowa może zachodzić zarodkowanie i rozwój pęknięć pełzaniowych
Faza Z (NbCrN)	wewnątrz ziaren na dyslokacjach	- umocnienie wydzieleniowe; - wzrost twardości i właściwości wytrzymałościowych; - podwyższenie wytrzymałości na pełzanie	- zanik wydzieleni MX
Faza σ	granice ziaren, niekoherentne granice bliźniaków, wewnątrz ziarna	—	- wzrost kruchości; - uczulenie stali; - pogarsza właściwości wytrzymałościowe i plastyczne; - obniża czasową wytrzymałość na pełzanie
Faza G	granice ziaren	- zwiększa wartość wydłużenia przy pełzaniu - opóźnia rekrytalizację wtórną	- obniża czasową wytrzymałość na pełzanie; - powoduje spadek odporności korozyjnej
Faza Lavesa	granice ziaren	- podwyższa odporność na pełzanie - podwyższa wytrzymałość zmęczeniową	- obniża wydłużenie; - pogarsza ciągliwość; - pogarsza wysokotemperaturowe właściwości wytrzymałościowych
Faza χ	granice ziaren, niekoherentne granice bliźniaków, wewnątrz ziarna	- utrudnia poślizg po granicach ziaren – podwyższa wytrzymałość na pełzanie	- uczulenie stali; - wzrost kruchości
ϵ_{Cu}	wewnątrz ziarna	- umocnienie wydzieleniowe - podwyższenie wytrzymałości wytrzymałościowych i odporności na pełzanie	- obniżenie odporności korozyjnej

W stalach austenitycznych procesy wydzieleniowe pełnią podwójną rolę. Z jednej strony stanowią podstawowy mechanizm umacniania, szczególnie w początkowym okresie eksploatacji lub starzenia, co prowadzi do zwiększenia wytrzymałości, odporności na pełzanie oraz twardości. Z drugiej jednak strony są one główną przyczyną degradacji mikrostruktury, skutkując spadkiem uduktności, plastyczności, a także obniżeniem odporności korozyjnej i żaroodporności [88, 89]. We wczesnych etapach eksploatacji wydzielające się z osnowy fazy wtórne powodują umocnienie wydzieleniowe, dzięki czemu obserwuje się poprawę właściwości wytrzymałościowych i odporności na pełzanie. Wraz z upływem czasu zachodzi jednak koagulacja wcześniej powstałych cząstek oraz wydzielanie się faz międzymetalicznych, przede wszystkim po granicach ziaren [90].

Tworzenie się wydzielen po granicach ziaren ogranicza zdolność stali do odkształceń plastycznych i może prowadzić do zwiększenia podatności na kruche pękanie o charakterze międzykrystalicznym. Obecność faz wtórnych w tych obszarach ma również niekorzystny wpływ na odporność na korozję oraz na utlenianie. Proces wydzielania zachodzi głównie po granicach ziaren – miejscach o podwyższonej energii wewnętrznej. Wraz z rozwojem tego zjawiska następuje zwiększanie liczby i rozmiarów wydzielen, co sprzyja powstawaniu stref przygranicznych pozbawionych faz wtórnych [91].

Tworzenie się przygranicznych stref pozbawionych wydzielen jest wynikiem działania dwóch głównych mechanizmów:

- Granice ziaren, będąc defektami powierzchniowymi, stanowią miejsca anihilacji wakansów. Powoduje to obniżenie koncentracji defektów punktowych w strefach przygranicznych, a w konsekwencji ogranicza liczbę zarodków niezbędnych do heterogenicznego tworzenia wydzielen.
- Ze względu na podwyższoną energię oraz szybszą dyfuzję wzdłuż granic w porównaniu z wnętrzem ziaren, obszary te są uprzywilejowanymi miejscami zarodkowania i wzrostu faz wtórnych. Wydzielanie się oraz zwiększanie ilości i rozmiarów cząstek po granicach ziaren prowadzi do migracji pierwiastków stopowych w ich kierunku. Powoduje to zubożenie przygranicznych fragmentów osnowy w składniki stopowe i zmniejszenie jej przesycenia, co ogranicza możliwość powstawania kolejnych wydzielen faz wtórnych w tych rejonach.

Powstawanie oraz poszerzanie się przygranicznych stref zubożonych w wydzielania w stalach stosowanych w energetyce stanowi zjawisko niekorzystne, gdyż osłabia ich właściwości wytrzymałościowe i odporność na pełzanie. W obszarach przygranicznych, uboższych zarówno w wydzielania, jak i w pierwiastki stopowe, obniżeniu ulega efekt umocnienia wydzieleniowego oraz roztworowego. Skutkuje to szybszym niż wewnątrz ziaren spadkiem wytrzymałości, odporności na pełzanie oraz zwiększoną podatnością na odkształcenia, co sprzyja inicjacji mikropęknięć [92].

Proces pełzania w tych lokalnych strefach przebiega znacznie intensywniej niż w rdzeniu ziarna, co może prowadzić do przedwczesnego występowania uszkodzeń pełzaniowych. Wynika to z bardziej swobodnego ruchu dyslokacji w obszarach zubożonych w wydzielania. Szerokość tej strefy zależy przede wszystkim od temperatury, czasu oraz wielkości ziarna, ale wpływają na nią także rodzaj faz wydzielonych oraz przemiany wtórnych faz obecnych po granicach ziaren [93].

Zjawisko tworzenia i rozrostu przygranicznych stref wolnych od wydzielen obserwowano nie tylko w stalach austenitycznych eksploatowanych w warunkach pełzania, lecz również w stalach niskostopowych CrMoV i CrMo, a także w nadstopach niklu, stopach aluminium i tytanu. Wydzielanie oraz wzrost faz wtórnych, zarówno wewnątrz ziaren, jak i na ich granicach, powoduje zmianę składu chemicznego osnowy. W trakcie pracy stali austenitycznych w podwyższonej temperaturze dochodzi do ubożenia roztworu stałego zarówno w pierwiastki międzywęzłowe, takie jak węgiel i azot, jak i w pierwiastki substytucyjne – chrom, molibden czy wolfram – wskutek ich dyfuzji do tworzących się wydzielen.

Utrata pierwiastków stopowych z osnowy prowadzi do stopniowego osłabienia efektu umocnienia roztworowego, co negatywnie oddziałuje na odporność na pełzanie oraz właściwości mechaniczne stali. We wczesnym etapie eksploatacji zjawisko to jest częściowo kompensowane przez umocnienie wydzieleniowe, związane z obecnością dyspersyjnych wydzielen faz wtórnych. Skuteczność tego mechanizmu zależy od rodzaju, morfologii oraz stabilności termicznej wydzielen w warunkach podwyższonej temperatury.

Obniżenie zawartości chromu i niklu w osnowie podczas eksploatacji prowadzi do pogorszenia odporności korozyjnej i na utlenianie, a ponadto destabilizuje strukturę austenityczną. Dodatkowo zubożenie w pierwiastki o wysokiej temperaturze topnienia, takie jak molibden czy wolfram, zwiększa podatność stali pracujących w warunkach pełzania na przyspieszony proces zdrowienia oraz wtórnej rekrytalizacji osnowy. Skutkuje to obniżeniem gęstości dyslokacji i selektywnym wzrostem ziaren [18].

Spadek gęstości dyslokacji wynika z ich porządkowania, anihilacji, wiązania z granicami ziaren oraz tworzenia podziaren. Z kolei selektywny rozrost ziaren nie tylko zwiększa kruchość i ogranicza właściwości plastyczne stali, lecz także osłabia jej odporność na korozję i utlenianie. Ważnym wskaźnikiem postępujących zmian w składzie chemicznym roztworu stałego, związanych z ubożeniem osnowy w pierwiastki stopowe, jest pojawianie się w stalach austenitycznych licznych błędów ułożenia podczas eksploatacji.

Granice ziaren stanowią uprzywilejowane miejsca wydzielania cząstek w trakcie eksploatacji stali austenitycznych. W tych obszarach powstają głównie fazy wtórne bogate w chrom, takie jak węgliki typu $M_{23}C_6$ oraz faza sigma, a ponadto mogą pojawiać się także faza Lavesa i faza G. Wzrost i wydzielanie węglików $M_{23}C_6$ oraz fazy sigma po granicach ziaren prowadzą do lokalnego zubożenia osnowy austenitycznej w chrom. W konsekwencji stężenie

tego pierwiastka w przygranicznych mikroobszarach może spaść poniżej 12%. Taki stan określany jest mianem uczulenia stali austenitycznej [14].

Zjawisko uczulenia występuje w zakresie temperatur 480–815°C podczas długotrwałego wygrzewania lub powolnego chłodzenia. Dokładna temperatura uczulenia zależy zarówno od składu chemicznego stali, jak i od jej wcześniejszej obróbki cieplnej. Natomiast szybkość rozwoju procesu uczulenia warunkowana jest ilością wydzielonych po granicach ziaren węglików oraz innych faz wtórnych.

Stale austenityczne poddane procesowi uczulenia stają się podatne na korozję międzykrystaliczną. Zubożone w chrom mikroobszary przy granicach ziaren pełnią rolę anod, co prowadzi do ich szybkiego utleniania. Ten typ korozji jest szczególnie niebezpieczny, ponieważ niszczenie przebiega w głąb materiału wzdłuż granic ziaren, nie pozostawiając widocznych śladów na powierzchni. Skutkiem uczulenia może być także naruszenie spójności materiału, prowadzące do wypadania pojedynczych ziaren, np. pod wpływem działania odczynników metalograficznych [94].

Eksploatacja stali austenitycznych w podwyższonej temperaturze powoduje procesy wydzieleniowe nie tylko wzdłuż granic ziaren i granic bliźniaczych, ale również wewnątrz ziaren. Proces wydzielania faz wtórnych przebiega w trzech etapach: zarodkowanie, wzrost (wydzielanie) i koagulacja. Wydzielone cząstki, stanowiąc przeszkody dla przemieszczania się dyslokacji, przyczyniają się do umocnienia wydzieleniowego stali. Efektywność tego umocnienia zależy od dyspersji, morfologii oraz rodzaju faz wtórnych. Najbardziej znaczący wpływ na przyrost właściwości wytrzymałościowych mają cząstki wydzielone wewnątrz ziaren, takie jak ϵ -Cu, MX i faza Z, natomiast w mniejszym stopniu faza Lavesa i węgliki $M_{23}C_6$ po granicach ziaren [19, 21].

W początkowym etapie eksploatacji, wydzielanie drobnodispersyjnych cząstek faz wtórnych powoduje znaczący wzrost granicy plastyczności, wytrzymałości na rozciąganie, twardości oraz odporności na pełzanie. Długotrwała eksploatacja w podwyższonej temperaturze prowadzi jednak do koagulacji wydzielen – proces ten polega na rozpuszczaniu mniejszych i wzroście większych cząstek przy zachowaniu stałego udziału objętościowego fazy wtórnej, co wynika z dążenia układu do zmniejszenia swobodnej energii powierzchniowej. Koagulacja wymaga dyfuzji, dlatego jej intensywność zależy głównie od temperatury pracy i w warunkach pełzania także od wielkości naprężeń, które przyspieszają rozrost cząstek.

Wzrost wielkości wydzielen faz wtórnych prowadzi do obniżenia umocnienia wydzieleniowego oraz – w wyniku zubożenia osnowy w pierwiastki stopowe – do spadku umocnienia roztworowego. Efektem nakładających się procesów jest stopniowe obniżanie właściwości mechanicznych stali. Podobne zjawisko obserwuje się również w stalach o osnowie ferrytycznej, niezależnie od generacji materiału.

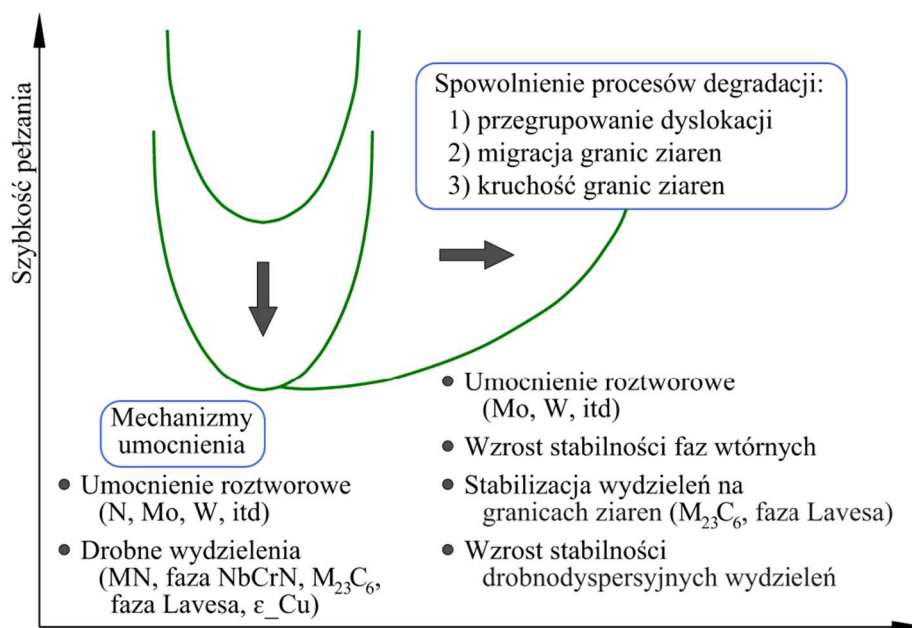
Procesy wydzieleniowe po granicach ziaren, zwłaszcza węgliki $M_{23}C_6$ i faza sigma, oprócz uczulenia stali, prowadzą do gwałtownego spadku ciągliwości w niektórych gatunkach stali. Wzrost wydzieleń przy granicach ziaren oraz tworzenie tzw. ciągłej siatki wydzieleń obniża kohezję granic, sprzyjając pękaniu kruchym mechanizmem międzykrystalicznym. Pękanie międzykrystaliczne zachodzi, gdy energia powierzchniowa granic ziaren jest mniejsza od energii powierzchni w płaszczyznach łupliwości, a zmniejszenie spójności może być wynikiem segregacji domieszek lub powstawania sieci kruchych faz po granicach ziaren.

Wzrost właściwości wytrzymałościowych żarowytrzymałych stali austenitycznych stosowanych w energetyce osiąga się poprzez umocnienie roztworowe oraz wydzieleniowe. Umocnienie roztworowe realizowane jest dzięki atomom pierwiastków substytucyjnych (molibden, wolfram) i międzywęzłowych (azot), natomiast umocnienie wydzieleniowe wynika z obecności węglików, węglikoazotków, azotków i faz międzymetalicznych, w tym ϵ -Cu, MX, fazy Z (NbCrN), węglików $M_{23}C_6$ oraz fazy Lavesa.

Długotrwała eksploatacja w wysokiej temperaturze prowadzi do degradacji mikrostruktury, co bezpośrednio wpływa na właściwości mechaniczne. Główne mechanizmy degradacji obejmują [42, 95]:

- koagulację i sferoidyzację faz wtórnych,
- wzrost kruchości wskutek wydzielania węglików $M_{23}C_6$ i fazy sigma po granicach ziaren,
- ubożenie osnowy w pierwiastki stopowe,
- migrację granic ziaren,
- przegrupowanie dyslokacji, obejmujące ich anihilację, redukcję pętli dyslokacyjnych oraz powstawanie granic małego kąta.

Wydłużenie czasu bezpiecznej eksploatacji elementów wykonanych ze stali austenitycznych wymaga spowolnienia opisanych procesów poprzez zwiększenie stabilności wydzieleń po granicach ziaren i dyspersyjnych wydzieleń wewnątrz ziaren, opóźnienie wydzielania faz międzymetalicznych, głównie fazy sigma, oraz utrzymanie umocnienia roztworowego pierwiastkami międzywęzłowymi i substytucyjnymi. Na rysunku 16 przedstawiono zasady kształtowania właściwości i wydłużania czasu bezpiecznej eksploatacji żarowytrzymałych stali austenitycznych



Rys. 16. Zasady kształtowania właściwości i wydłużania czasu bezpiecznej eksploatacji żarowytrzymałych stali austenitycznych

Umocnienie roztworowe realizowane jest atomami pierwiastków substytucyjnych: molibdenu i wolframu oraz atomami pierwiastków międzywęzłowych – azotu, natomiast umocnienia fazami wtórnymi wynika z wydzielania się w czasie eksploatacji węglików, węglikoazotków, azotków i faz międzymetalicznych. Do głównych wydzielen umacniających stale austenityczne należy zaliczyć następujące fazy: ϵ -Cu, MX, faza Z (NbCrN), a także węgliki $M_{23}C_6$ oraz wydzielения fazy Lavesa. Długotrwała eksploatacja stali austenitycznych w podwyższonej temperaturze prowadzi do degradacji ich mikrostruktury, które przekładają się bezpośrednio na zmiany we właściwościach mechanicznych. Do głównych mechanizmów degradacji wpływających destabilizująco na mikrostrukturę stali austenitycznych zaliczamy:

- procesy koagulacji i sferoidyzacji faz wtórnych;
- wzrost kruchości stali w wyniku wydzielania się po granicach ziaren węglików $M_{23}C_6$ oraz fazy sigma;
- ubożenie osnowy w pierwiastki stopowe;
- migrację granic ziaren;
- procesy przegrupowania dyslokacji, polegających na ich anihilacji, zmniejszeniu lub zaniku pętli dyslokacyjnych oraz powstawania granic małego kąta.

Wydłużenie czasu bezpiecznej eksploatacji elementów i urządzeń wykonanych z żarowytrzymałych stali austenitycznych zwiać należy z dążeniem do spowolnienia wyżej wymienionych zmian w mikrostrukturze poprzez: zwiększenie stabilności wydzielen po granicach ziaren oraz dyspersyjnych wydzielen wewnątrz ziaren, opóźnienie w wydzielaniu się

faz międzymetalicznych, głównie fazy sigma, zachowanie przez długi czas umocnienia roztworowego atomami pierwiastków międzywęzłowych i substytucyjnych.

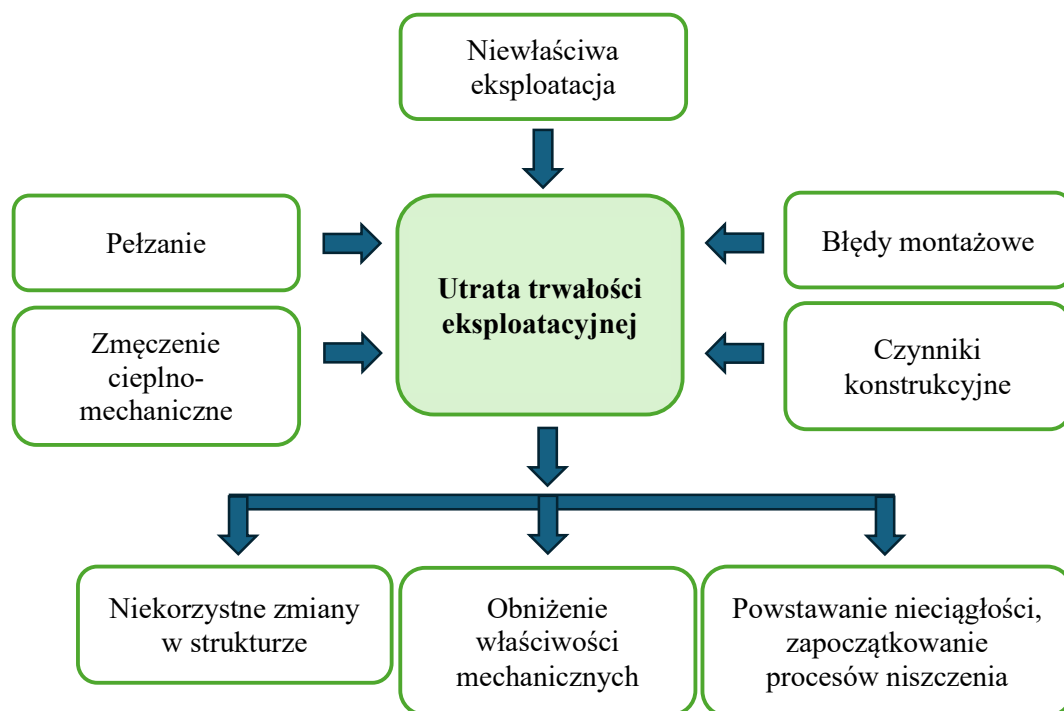
2.4. TRWAŁOŚĆ EKSPLOATACYJNA W KONTEKŚCIE URZĄDZEŃ CIŚNIENIOWYCH STOSOWANYCH W ENERGETYCE CIEPLNEJ

Trwałość to umowny wskaźnik, który łączy w sobie strukturę, właściwości materiału oraz warunki obciążenia i eksploatacyjne elementu, ale nie jest równoznaczna z trwałością elementu konstrukcyjnego. Z pojęciem trwałości związane jest określenie granicznego czasu do zniszczenia t_z , granicznej liczby cykli do zniszczenia oraz liczby operacji technologicznych, po których nastąpi zniszczenie materiału przy założonym kryterium oceny. W wielu gałęziach przemysłu takich jak energetyka, petrochemia lub ciepłownictwo elementy urządzeń narażone są na zmienne obciążenia mechaniczne i cieplne oraz chwilowe przeciążenia. Powoduje to powstawanie w nich lokalnych odkształceń plastycznych i uszkodzeń. Materiały stosowane w tych dziedzinach przemysłu powinny charakteryzować się odpornością na odkształcenie plastyczne w podwyższonej temperaturze, wykazywać niską podatność na pękanie w tym głównie na kruchość wodorową. W zależności od warunków pracy oraz odpowiedzialności elementu przyjmuje się różne kryteria zniszczenia [53, 94, 96]: wartość dopuszczalnego odkształcenia, wartość dopuszczalnych zmian wymiarów i kształtów, wartość dopuszczalnych uszkodzeń wewnętrznych i mikropęknięć, pojawienie się pęknięć, złom lub utratę możliwości spełniania wymaganej funkcji. Żarowytrzymałe stale i stopy stosowane do wytwarzania elementów ciśnieniowych kotłów parowych powinny zagwarantować oczekiwaną trwałość eksploatacyjną rozumianą jako:

- stabilne właściwości mechaniczne
- wysoka czasowa wytrzymałość na pełzanie
- stabilna mikrostruktura w czasie eksploatacji w parametrach roboczych kotła
- żaroodporność związaną z utlenieniem w atmosferze spalin oraz odporność na korozję po stronie pary wodnej [97].

Jednakże materiały pracujące w agresywnym środowisku wewnątrz kotła, poddane od środka działaniu wysokiej temperatury i ciśnienia przegrzanej pary wodnej z czasem ulegają stopniowej degradacji. Na proces przyspieszonej utraty trwałości eksploatacyjnej mają poniższe czynniki (Rys. 17):

- przyspieszone pełzanie wysokotemperaturowe w wyniku częstych przekroczeń temperatury obliczeniowej
- niskocyklowe zmęczenie cieplno-mechaniczne powstające w wyniku lokalnych naprężeń przy dużych gradientach temperatur podczas rozruchów i odstawień kotła
- wady konstrukcyjne oraz montażowe
- niewłaściwy nadzór oraz eksploatacja techniczna.



Rys. 17. Czynniki determinujące utratę trwałości eksploatacyjnej[95]

Do analizy trwałości wykorzystywanych jest wiele metod i technik stosowanych do badań materiałów. Obiektywnej oceny trwałości resztkowej można dokonać jedynie opierając się na zespole metod i technik badawczych.

Metody oceny trwałości resztkowej można podzielić na dwie grupy [20, 94, 96]:

- metody polegające na badaniach i próbach materiału po eksploatacji (bezpośredni dostęp do elementów i dokonanie pomiarów),
- metody polegające na gromadzeniu i kontroli parametrów ruchowych w celu wykonania obliczeń (wykorzystanie standardowych danych materiałowych i reguły ułamków trwałości).

Często stosuje się łącznie metody z obu grup. Najbardziej wiarygodne wyniki przy prognozowaniu trwałości resztkowej uzyskuje się dysponując wynikami prób pełzania materiału po eksploatacji oraz w stanie wyjściowym. Ze względów bezpieczeństwa przyjmuje się najkrótszy czas wynikający z czasowej wytrzymałości na pełzanie materiału po eksploatacji, maksymalnej prędkości pełzania przy parametrach eksploatacji i rezerwy odkształcenia. Najczęściej stosuje się przyspieszone próby pełzania (naprężenie badania odpowiada naprężeniu roboczemu, a temperatura badania jest wyższa od temperatury eksploatacji, natomiast miarą trwałości jest czas do zerwania) [11, 20, 94, 96] oraz próby pełzania do zerwania (naprężenie badania jest większe od roboczego i temperatura badania jest większa od temperatury eksploatacji). Dodatkowo wykonuje się badania właściwości mechanicznych, w tym próby

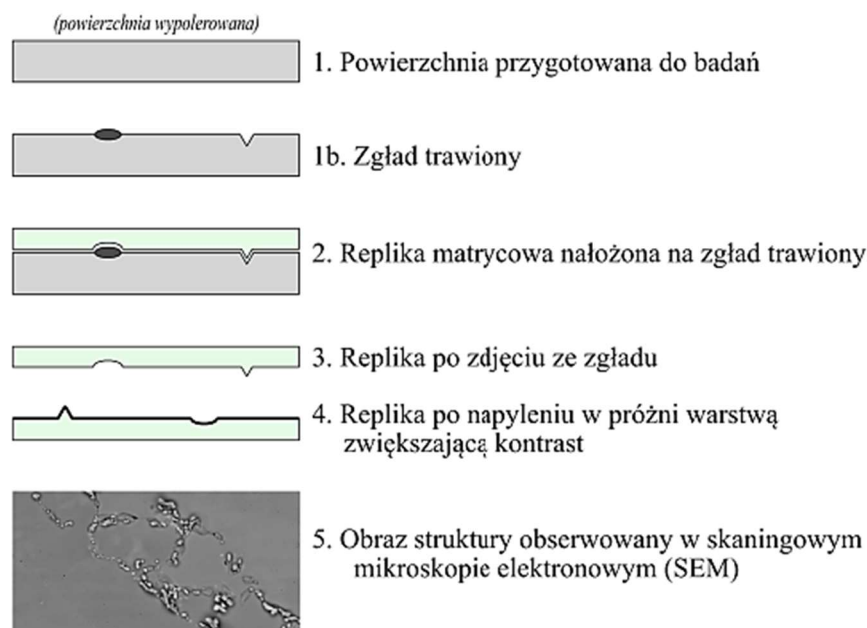
rozciągania w podwyższonej temperaturze, próby uderzeniowe, pomiary twardości oraz badania zmęczenia niskocyklowego lub szybkości rozwoju szczeliny [98].

Do nieniszczących badań zaliczane są badania defektoskopowe, penetracyjne, magnetyczne, ultradźwiękowe, endoskopowe a coraz częściej uwaga skupiana jest na badaniach metalograficznych. Badania te polegają na wykonywaniu replik bezpośrednio w wybranym miejscu analizowanego elementu i obserwacji przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego lub mikroskopu świetlnego. Badania metalograficzne pozwalają na obiektywną ocenę struktury materiału i stanu uszkodzeń wewnętrznych. Bierze się pod uwagę cechy mikrostrukturalne, takie jak wielkość ziarna, powierzchnia właściwa granic ziarn, rodzaj wydzielen, ich udział, wielkość, kształt i rozmieszczenie, odległość między cząstkami, struktura dyslokacyjna ziarn i ich granic [20]. Zakłada się, że szybkość pękania jest funkcją naprężeń, temperatury, mikrostruktury oraz stanu wewnętrznych uszkodzeń związanych z zarodkowaniem i rozwojem pustek. Przy ocenie trwałości metodami metalograficznymi ważne jest poprawne odwzorowanie i interpretacja wyników. Do oceny trwałości eksploatacyjnej należy tak dobrać zestaw badań, aby był dostosowany do możliwości technicznych, budżetu oraz czasu realizacji. Odpowiednie zbilansowanie tych wszystkich czynników jest kluczowe, aby badanie było zarówno rzetelne i przynoszące wartościowe wyniki przy optymalnych zasobach. Do najczęściej stosowanych nieniszczących metod badań struktury materiału elementów części ciśnieniowych kotłów energetycznych należą [20, 94, 96]:

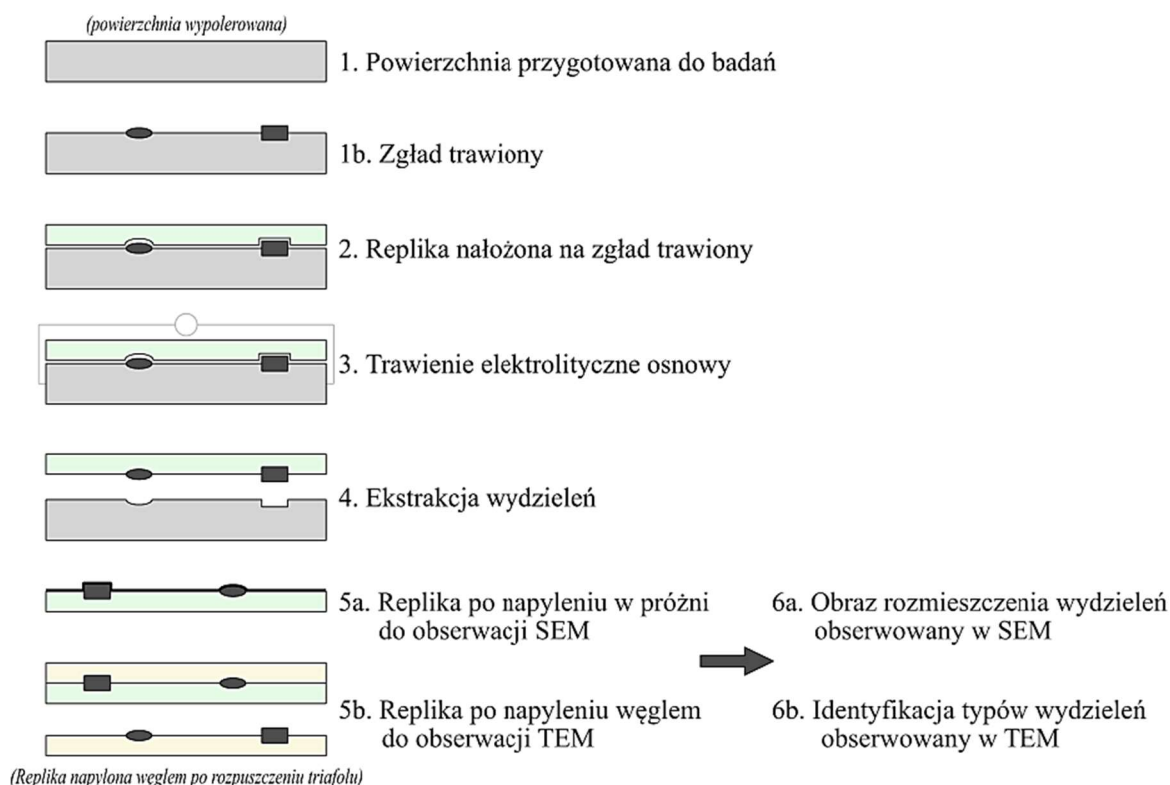
- metoda replik matrycowych,
- metoda replik ekstrakcyjnych,
- rentgenowska analiza fazowa izolatu węglowego.

Metoda replik matrycowych polega na przygotowaniu powierzchni wybranego miejsca bezpośrednio na elemencie poddawany badaniu. Po wytrawieniu i dokładnym oczyszczeniu powierzchni przykładana się do niej folię triafolową, wcześniej jednostronnie zwilżoną acetonem. Po wyschnięciu replika odspaja się od podłoża, a następnie zostaje pokryta cienką warstwą złota. Zwiększa to kontrast obrazu i poprawia przewodnictwo, co jest niezbędne do obserwacji przy użyciu mikroskopu elektronowego [61, 94]. Sposób odwzorowania obrazu z zastosowaniem replik matrycowych pokazano na rysunku 18.

Repliki ekstrakcyjne wykonuje się również z użyciem folii triafolowej, jednak różnią się one sposobem przygotowania. Po nałożeniu folii na powierzchnię badanego materiału, osnowa zostaje częściowo rozpuszczona w procesie elektropolerowania przy użyciu głowicy trawiąco-polerującej. Uzyskane w ten sposób repliki pozwalają na analizę wydzielen, ich rozmiaru, kształtu i rozmieszczenia. Obserwacje prowadzi się za pomocą mikroskopii skaningowej lub transmisyjnej [61]. Sposób pobierania replik ekstrakcyjnych pokazano na rysunku 19.



Rys. 18. Metoda odwzorowania obrazu za pomocą replik matrycowych [61]



Rys. 19. Metoda pobierania próbek ekstrakcyjnych [61]

Analiza fazowa osadu węglkowego metodą rentgenowską stanowi kolejne narzędzie badawcze. Próbkę uzyskuje się, stosując elektropolerkę bezpośrednio na badanym materiale, a następnie wyizolowany osad poddaje się badaniu dyfrakcyjnemu w laboratorium. Metoda ta

pozwala nie tylko określić rodzaj obecnych wydzielen, ale również ocenić ich udział ilościowy w całym osadzie [19, 61, 94].

Wyniki uzyskane za pomocą opisanych nieniszczące metody badań w połączeniu z analizą wyników badań niszczących, które wykonuje się w zależności od: rodzaju i dostępności analizowanego elementu dają podstawy obiektywnej oceny trwałości resztkowej, umożliwiając dobre oszacowanie stanu materiału, stopnia wyczerpania oraz wyznaczenia czasu jego dalszej bezpiecznej eksploatacji do następnego przeglądu.

Trzeba jednak zaznaczyć, że elementy wykonane z tych stali nie pracują samodzielnie, lecz stanowią części składowe rozbudowanych instalacji, w których kluczową rolę konstrukcyjną odgrywają złącza spawane. To właśnie one decydują o integralności całego układu, ponieważ stanowią potencjalne miejsca koncentracji naprężeń, procesów pełzania oraz inicjacji pęknięć. Dlatego ocena trwałości stali austenitycznych musi być nierozdzielnie związana z analizą zachowania ich złączy spawanych. Prowadzone są badania złączy spawanych jednorodnych z stali Super 304H [23, 29, 38, 99] i mieszanych pomiędzy tą stalą a wysokochromowymi stalami martenzytycznymi o osnowie ferrytycznej, szczególnie stalą T/P91 [100] i T/P92 [101-104].

Dane literaturowe [61, 94] wskazują, że złącza spawane pracujące powyżej temperatury granicznej mogą charakteryzować się niższymi niż 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. Bazując na wytycznych Urzędu Dozoru Technicznego połączenia spawane należy poddawać badaniom defektoskopowym, a także badaniom metalograficznym metodami replik matrycowych oraz ekstrakcyjnych.

Ocena wyników uzyskanych w trakcie badań wymaga zarówno doświadczenia, jak i dobrej znajomości procesów zachodzących w strukturze materiału w czasie jego pracy. Kluczowe znaczenie ma tu obserwacja zjawisk wydzieleniowych oraz ich konsekwencji, takich jak pogorszenie właściwości mechanicznych. Szczególnie istotna jest odporność na pełzanie, która przesądza o tym, czy dany materiał jest w stanie przenosić wymagane obciążenia eksploatacyjne w temperaturze powyżej granicznej, gdzie proces pełzania staje się mechanizmem dominującym.

Nieodzownym elementem rozwoju jest systematyczne poszerzanie bazy danych materiałowych poprzez wdrażanie coraz bardziej różnorodnych badań. Głównym założeniem niniejszej dysertacji jest uaktualnienie charakterystyk materiałowych z użyciem nowoczesnych metod badawczych zapewniających wyższą precyzję pomiaru. Analiza złączy spawanych wykonanych ze stali Super 304H pozwoli uzyskać wyniki, które mogą wskazać możliwe kierunki udoskonalania technologii ich wytwarzania oraz określić przydatność tych złączy do długookresowej pracy w nowoczesnych blokach energetycznych.

3. BADANIA WŁASNE

3.1. CEL PRACY

Realizacja inwestycji w sektorze energetycznym, obejmujących budowę oraz uruchamianie bloków wytwórczych pracujących przy nadkrytycznych parametrach pary, generuje konieczność przeprowadzenia kompleksowych analiz wytrzymałościowych oraz badań materiałowych elementów ciśnieniowych stanowiących integralne części tych jednostek. Zasadniczym zagadnieniem w tym obszarze staje się określenie charakteru oraz dynamiki procesów degradacyjnych zachodzących w materiałach konstrukcyjnych w warunkach długotrwałej ekspozycji na oddziaływanie podwyższonych i wysokich temperatur. Szczegółowe rozpoznanie kinetyki zmian właściwości mechanicznych i mikrostrukturalnych umożliwia nie tylko ocenę aktualnego stanu technicznego poszczególnych komponentów, lecz także formułowanie wiarygodnych prognoz dotyczących ich dalszej trwałości eksploatacyjnej. Wiedza ta stanowi kluczowe kryterium oceny niezawodności oraz bezpiecznego funkcjonowania urządzeń ciśnieniowych, których praca opiera się na zachowaniu stabilności właściwości materiałowych w perspektywie długookresowej. Przyjmując założenie prowadzenia eksploatacji w pełnej zgodności z opracowaną dokumentacją techniczno-ruchową oraz obowiązującymi procedurami, niezbędne staje się prowadzenie systematycznych badań diagnostycznych, których celem jest określenie dopuszczalnego czasu użytkowania elementów ciśnieniowych w warunkach zapewniających bezpieczeństwo pracy oraz minimalizujących ryzyko awarii.

Należy jednak podkreślić, że elementy wykonane ze stali funkcjonują w eksploatacji nie jako odrębne komponenty, lecz jako fragmenty złożonych instalacji, w których nieodzownym elementem konstrukcyjnym są złącza spawane. To właśnie złącza decydują o integralności i niezawodności całego układu, stanowiąc jednocześnie obszary najbardziej podatne na procesy degradacyjne wynikające z długotrwałego oddziaływania obciążeń i wysokiej temperatury. W praktyce oznacza to, że rzeczywista trwałość węzownic i innych elementów ze stali Super 304H zależy nie tylko od właściwości samego materiału, ale przede wszystkim od jakości i charakterystyki wykonanych połączeń spawanych. Z tego względu analiza złączy staje się nieodłącznym uzupełnieniem badań materiału podstawowego i warunkiem pełnej oceny przydatności tej stali do długookresowej eksploatacji w nowoczesnych jednostkach energetycznych.

Do kompleksowego określenia trwałości eksploatacyjnej stosuje się zintegrowane metody badawcze, obejmujące m.in.: próby pełzania w warunkach laboratoryjnych, analizy mikrostrukturalne przy użyciu mikroskopii optycznej i skaningowej, ocenę składu chemicznego i twardości, a także modelowanie prognostyczne wykorzystujące zależności czas–temperatura do przewidywania zmian właściwości materiałowych. Wyniki tych badań pozwalają na dokładne określenie dopuszczalnego czasu użytkowania węzownic przy zachowaniu wymaganych

marginesów bezpieczeństwa. Takie podejście pozwala na optymalizację harmonogramów przeglądów technicznych, planowanie wymiany komponentów i minimalizację ryzyka awarii, zapewniając niezawodną oraz bezpieczną eksploatację całego układu energetycznego w warunkach nadkrytycznych i zmiennych obciążeń termomechanicznych

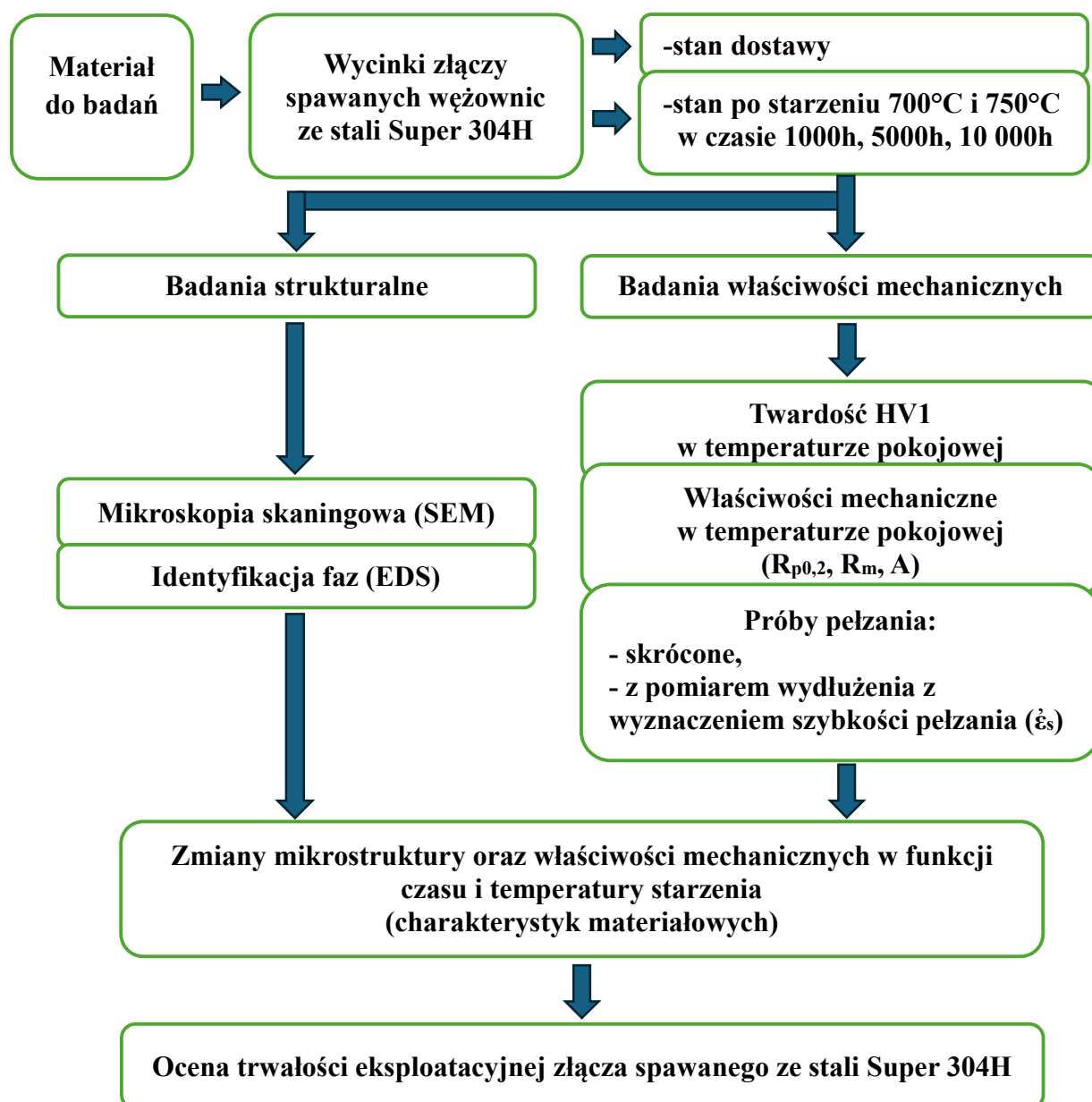
Przegląd literatury specjalistycznej wskazuje, że materiałem stosowanym w konstrukcjach kotłów ultranadkrytycznych i superultranadkrytycznych, m.in. w elementach ciśnieniowych, wężownicach i przegrzewaczach pary, jest stal Super 304H [32, 33, 35, 38, 103, 105]. Jednak obecny poziom wiedzy teoretycznej oraz doświadczenia praktycznego w zakresie trwałości eksploatacyjnej złączy spawanych ze stali Super 304H jest nadal ograniczony. Problem staje się szczególnie istotny w sytuacjach, gdy warunki pracy komponentów odbiegają od założeń projektowych lub je przekraczają, na przykład w układach regulacyjnych związanych z integracją technologii odnawialnych źródeł energii. W takich warunkach mechanizmy degradacji materiału, w tym pełzanie w wysokiej temperaturze, relaksacja naprężeń, zmiany mikrostrukturalne oraz procesy oksydacyjne, mogą postępować szybciej niż przewidywano w założeniach projektowych.

Celem niniejszej pracy jest opracowanie metodyki szacowania trwałości eksploatacyjnej złączy spawanych, wykonanych z austenitycznej stali Super 304H w perspektywie możliwości maksymalnego przedłużania niezawodnej i dyspozycyjnej pracy bloków energetycznych.

Celem wdrożeniowym jest wzbogacenie charakterystyk materiałowych złączy spawanych wężownic przegrzewaczy pary pracujących w stacjonarnych i zmiennych warunkach pracy, które pozwolą na oszacowane utraty trwałości eksploatacyjnej w rzeczywistych warunkach pracy, bez konieczności znajomości historii eksploatacji. Na podstawie uzyskanych wyników opracowane zostaną procedury jakościowo-technologiczne, których implementacja w praktyce przemysłowej pozwoli na standaryzację działań w sytuacjach awaryjnych oraz przy występowaniu innych zakłóceń procesu wytwarzania energii w elektrowni.

3.2. PROGRAM BADAŃ

W celu realizacji założeń pracy doktorskiej opracowano program badań zilustrowany schematycznie na rysunku 20.



Rys. 20. Program badań

3.3. MATERIAŁ DO BADAŃ

Materiałem do badań w niniejszej pracy doktorskiej była drobnoziarnista stal 18Cr8NiCuNbN (Super 304H), której idea została opracowana pod koniec lat 90-tych XX wieku w wyniku modyfikacji składu chemicznego stali 304 (18Cr-8Ni). Austenityczna stal 304 charakteryzuje się odpowiednią odpornością na korozję i utlenianie przy niedostatecznej wytrzymałości na pełzanie. Modyfikacja składu chemicznego stali 304 polegała na wprowadzeniu do jej składu dodatku miedzi w ilości 2,5 – 3,5% oraz mikrododatku azotu i niobu. Wprowadzenie do składu powyższych pierwiastków, poprzez umocnienie roztworowe (atomami azotu) i umocnienie wydzieleniowe (drobnodispersyjne wydzielenia ϵ -Cu i MX) przyczyniło się do wzrostu wytrzymałości na pełzanie o ok. 20% w porównaniu do stali TP347H. Drobnoziarnista struktura stali Super 304H, o wielkości ziarna co najmniej 7 według skali wzorców ASTM [106] (średnia średnica ziarna 31,2 μm), zapewniła z kolei wysoką odporność na utlenianie. Stal należy do grupy 7, tablica 1 AD 2000-Merkblatte HP 0 [107], a także podgrupie 8.1, zgodnie z [108]. W tabeli 14 zestawiono parametry obróbki cieplnej rur w stanie dostawy.

Tabela 14. Obróbka cieplna stali - parametry [18]

Obróbka cieplna	
Stan dostawy	Przesycanie
Temperatura [°C]	1100 ÷ 1180
Ośrodek chłodzący	Woda, powietrze, lub gaz ochronny
Struktura	Austenit

W tabeli 15 zestawiono wymagane własności mechaniczne rur w stanie dostawy, w temperaturze pokojowej. Wartości umownej granicy plastyczności R_p [MPa] oraz wydłużenia przy zerwaniu A [%] obowiązują niezależnie od miejsca poboru oraz położenia próbek.

Tabela 15. Wymagane właściwości mechanicznych rur w stanie dostawy w temperaturze pokojowej stali Super 304H [109]

$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_{p1,0}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]
min. 235	min. 270	590 ÷ 850	min. 35

W tabeli 16 zestawiono wymagane wartości próby udarności z karbem V w temperaturze pokojowej. Należy zwrócić uwagę na fakt, że przy długotrwałym zastosowaniu materiału w górnym zakresie temperaturowej stosowności wartość pracy łamania w temperaturze pokojowej spada i jest to zjawiskiem typowym. Jednak jej wartość nie powinna być niższa od 27J.

Tabela 16. Wymagane wartości próby udarności z karbem V w temperaturze pokojowej wg EN ISO 148-1 [18]

Kierunek próby	Kształt próbki	Praca łamania KV [J]
Wzdłużny	Próbka V	85

W tabeli 17 zestawiono orientacyjne wartości umownej granicy plastyczności R_p [MPa] oraz wytrzymałości na rozciąganie R_m [MPa] w podwyższonej temperaturze.

Tabela 17. Zmiana wartości umownej granicy plastyczności oraz wytrzymałości na rozciąganie w podwyższonej temperaturze stali Super 304H [18]

Temperatura [°C]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_{p1,0}$ [MPa]	R_m [MPa]
100	205	230	530
200	180	205	490
300	170	195	485
400	160	185	480
500	150	175	455
550	145	170	440
600	140	165	405
700	135	160	320
750	125	150	280

Stal Super 304H charakteryzuje się dużą wytrzymałością na pełzanie. Jest to efekt umocnienia wydzieleniowego koherentnymi cząstkami miedzi określanymi jako Cu-rich, dyspersyjną fazą MX (NbCN) i węglnikami $M_{23}C_6$.

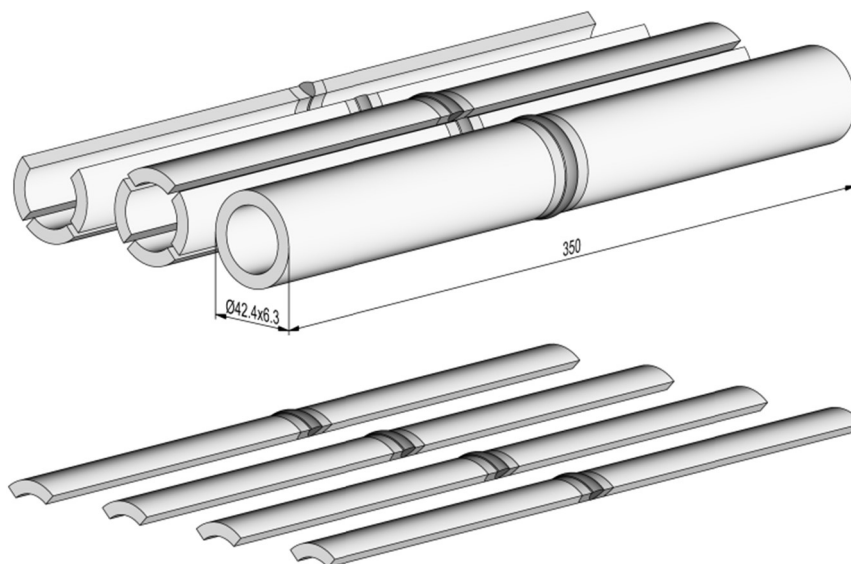
Wartości czasowej wytrzymałości na pełzanie są wartościami średnimi ze zbadanego zakresu rozrzutu. Dolna granica zakresu rozrzutu w danej temperaturze leży poniżej podanej średniej około 20% wartości czasowej wytrzymałości na pełzanie. Wartości te są sprawdzane i aktualizowane na podstawie wyników dalszych badań [18].

W tabeli 18 zestawiono wartości wytrzymałości na pełzanie [MPa] zależnej od temperatury i czasu.

Tabela 18. Wymagane wartości wytrzymałości na pełzanie stali Super 304H [18]

Temperatura [°C]	Wartość wytrzymałości na pełzanie [MPa]	
	10 000[h]	100 000[h]
600	240	182
610	222	265
620	206	152
630	192	139
640	174	126
650	160	116
660	146	105
670	134	96
680	124	86
690	111	78
700	101	68
710	92	61
720	84	54
730	76	48
740	68	42
750	61	37

Próbki do badań (Rys. 21) pobrane zostały z jednoimiennych złączy spawanych wykonanych z odcinków rur wykonanych zgodnie z normą [110] ze stali Super 304H w stanie dostawy po procesie przesycenia o średnicy zewnętrznej $\varphi=42,4$ mm i grubości ścianki $e=6,3$ mm. Rury te wykorzystuje się m.in. do wytwarzania pęczków ostatnich stopni przegrzewaczy pary, które są stosowane w kotłach energetycznych na parametry nadkrytyczne [111].



Rys. 21. Metoda pobierania materiału do badań ze złącza spawanego w stanie wyjściowym materiału

Po wycięciu mechanicznym próbki zostały pogrupowane i odpowiednio oznakowane z podziałem na materiał do badań w stanie dostawy oraz na materiał do badań po starzeniu z uwzględnieniem czasu i temperatury starzenia. Sposób oznakowania materiału przedstawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Sposób oznakowania materiału do badań

Stan materiału		Oznaczenie
Materiał w stanie wyjściowym		S304H.ZS_SW
Materiał do starzenia		
700°C	1 000h	S304H.ZS 700°C 1000h
	5 000h	S304H.ZS 700°C 5000h
	10 000h	S304H.ZS 700°C 10000h
750°C	1 000h	S304H.ZS 750°C 1000h
	5 000h	S304H.ZS 750°C 5000h
	10 000h	S304H.ZS 750°C 10000h

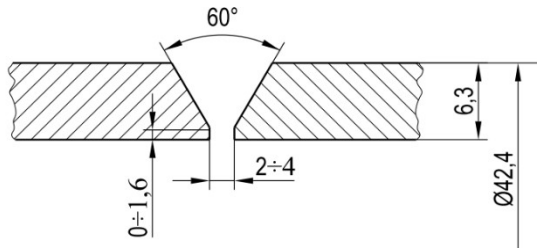
W tabeli 20 zestawiono skład chemiczny stali Super 304H dla wytopu z atestu materiałowego oraz referencyjny skład chemiczny na podstawie normy VDTÜV 550:12.2012 [109].

Tabela 20. Skład chemiczny stali Super 304H (X10CrNiCuNb18-9-3)[109]

	Zawartość pierwiastków wg [%] masy											
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Nb	B	N	Al
Nr wytopu F525019	0,08	0,19	0,8	0,003	0,001	3,02	18,5	8,7	0,48	0,004	0,11	0,009
VDTÜV 550:12. 2012	007	-	-	-	-	2,50	17,0	7,5	0,30	0,001	0,05	0,003
	0,13	0,3	1,0	0,04	0,01	3,50	19,0	10,5	0,60	0,010	0,12	0,030

Proces wykonywania spoin obwodowych metodą TIG (141), czyli z wykorzystaniem nietopliwej elektrody wolframowej w osłonie argonu z użyciem spoiwa w postaci drutu spawalniczego (tabela 22-23) przeprowadzony został zgodnie z instrukcją uznanej technologii spawania. Instrukcja [112] jest wewnętrznym dokumentem Łukasiewicz-GIT Gliwice. Spawaniu podlegały rury ze stali Super 304H w stanie wyjściowym po przesyceniu o składzie chemicznym potwierdzonym atestem materiałowym uzyskanym od producenta rur dla wytopu nr F525019. Udział procentowy pierwiastków stopowych spełnił wymagania normy materiałowej [109]. Podstawowe informacje zaczerpnięte z instrukcji technologicznej spawania zawarte zostały w tabeli 21.

Tabela 21. Instrukcja technologiczna spawania [112]

Ścieg	Metoda / Złącze	Wymiar Spoiwa	Natężenie	Napięcie	Prędkość spawania	Rodzaj prądu / biegunowo ść	Ilość wprov. ciepła
—	—	[mm]	[A]	[V] ±2	[cm/min]	—	[kJ/cm]
Przetop	141/ BW	2÷2,4	57÷100	10÷12	2÷5	DC / —	8÷25
Wypełnianie			90÷130	11÷14	3÷10		
Lico			80÷120	10÷12	3÷10		
Elektroda wolframowa:		- Rodzaj: WTH20WLA20, WCE20 - Średnica: $\varnothing 2,4$[mm]					
Gaz / topnik		- Rodzaj: Ar I1 EN ISO 14175 - Średnica wylotu dyszy: 6,5÷9,5[mm] - Natężenie przepływu gazu osłonowego: 8÷12[l/min] - Natężenie przepływu gazu formującego: 3÷8[l/min]					
Spoiwo		- Rodzaj drut/elektroda otulona - Klasa wg PN EN ISO 18274: drut S - Ni6617 - Oznaczenie wytwórcy: drut Thermanit 617 Bohler, 61-70 Metrode					
Temperatura		- Podgrzanie wstępne: min 10°C, gdy temperatura otoczenia $\leq 5^{\circ}\text{C}$ podgrzać powyżej punktu rosy - Temperatura międzyścięgowa max 150°C					
Informacje dodatkowe		- Końce elementów przed spawaniem należy oczyścić od strony wewnętrznej i zewnętrznej od czoła na długości 10 [mm] - Szerokość ściegu max 6[mm] - Grubość ściegu 2÷3[mm]					
Przygotowanie brzegów spoiny doczołowej jednostronnej.		 Wg PN-EN ISO 9692-1 [113]					

W tabelach 22 i 23 zestawiono skład chemiczny oraz własności mechaniczne drutu spawalniczego Thermanit 617 Bohler wyspecyfikowanego w instrukcji technologicznej spawania doczołowego rur ze stali Super 304H.

Tabela 22. Skład chemiczny drutu spawalniczego Thermanit 617 Bohler [114]

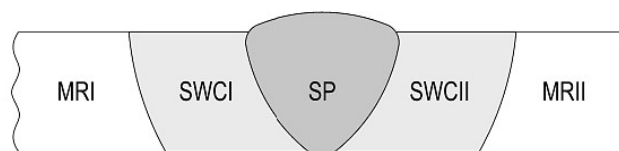
Zawartość pierwiastków wg [%] masy									
C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Co	Al	Ti	Fe
0,05	0,1	0,1	21,5	9,0	wg bilansu	11,0	1,3	0,3	0,5

Tabela 23. Własności mechaniczne drutu spawalniczego Thermanit 617 Bohler w temperaturze pokojowej [114]

Właściwości mechaniczne drutu spawalniczego			
Umowna Granica plastyczności	Wytrzymałość na rozciąganie	Wydłużenie ($L_0=5d_0$)	Praca łamania w +20°C
$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A min. [%]	KV [J]
450	700	30	60

3.4. METODYKA BADAŃ

Badania mikrostruktury przeprowadzono na zglądzie metalograficznym. Zgląd wykonano na przekroju poprzecznym wycinków badanych elementów w miejscu spoiny poprzez szlifowanie i polerowanie mechaniczne oraz trawienie. Obserwacje przeprowadzono w skaningowym mikroskopie elektronowym Inspect F przy powiększeniach od 250 do 2000x. Oznaczenie miejsca wykonania badań mikrostruktury materiału badanych elementów przedstawiono na rysunku 22.



Rys. 22. Strefy złącza spawanego. MR–materiał rodzimy, SWC–strefa wpływu ciepła, SP–spoina

Pomiar twardości metodą Vickersa polega na wciśnięciu diamentowego wgłębnika, w kształcie ostrosłupa prawidłowego o podstawie kwadratowej i określonym kącie na wierzchołku między przeciwległymi powierzchniami bocznymi, w powierzchnię badanej próbki, a następnie po usunięciu siły obciążającej F mierzone są długości przekątnych odcisku powstałego na powierzchni. Twardość Vickersa jest proporcjonalna do ilorazu siły obciążającej i pola pochyłej powierzchni odcisku (EN ISO 6507-1) [115]. Istotnymi parametrami w czasie wykonywania pomiaru są: czas od początku przyłożenia siły aż do osiągnięcia pełnej siły obciążającej, prędkość zetknięcia wgłębnika z próbką oraz temperatura otoczenia.

$$\text{Twardość Vickersa} \approx 0,1891 \times \frac{F}{d^2}$$

dla nominalnego kąta wierzchołkowego $\alpha=136^\circ$

gdzie:

F – siła obciążająca [N],

d – średnia arytmetyczna z dwóch przekątnych d_1 i d_2 [mm]

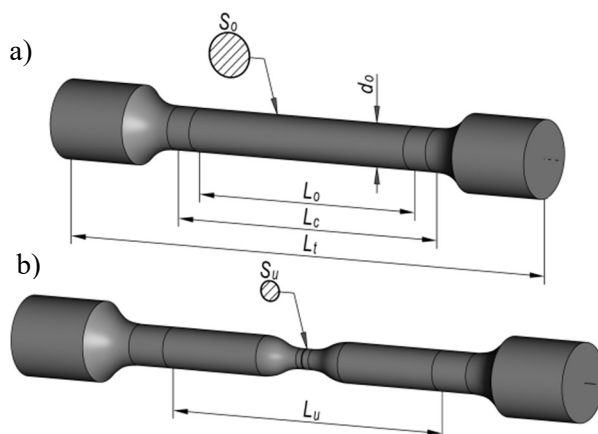
Próba rozciągania jest stosowana do wyznaczania podstawowych właściwości mechanicznych różnych rodzajów materiałów w tym stali. Najczęściej wyznacza się trzy podstawowe wartości:

$R_{p0,2}$ – umowna granica plastyczności (przy 0,2% odkształcenia plastycznego) [MPa]

R_m – wytrzymałość na rozciąganie [MPa]

A_{min} – minimalne wydłużenie po zerwaniu [%]

Należy do najczęściej stosowanych wśród metod oceny plastyczności oraz właściwości wytrzymałościowych. Próba ta polega na jednoosiowym powolnym rozciąganiu odpowiednio ukształtowanej próbki (Rys. 23) najczęściej aż do jej zerwania. Właściwości plastyczne wyznacza się na podstawie zmiany geometrii próbek pod wpływem siły rozciągającej.



Rys. 23. *Próbka do próby rozciągania o przekroju poprzecznym okrągłym obrabiana skrawaniem. a) próbka przed badaniem, b) próbka po zerwaniu*

Wydłużenie procentowe po zerwaniu A oblicza się ze wzoru:

$$A = \frac{L_u - L_0}{L_0} \times 100\%$$

Przewężenie procentowe przekroju Z wyznacza się ze wzoru:

$$Z = \frac{S_0 - S_u}{S_0} \times 100\%$$

Objaśnienia

d_0 – początkowa średnica długości części równoległej okrągłej próbki do badań

L_c – długość części równoległej

L_0 – długość początkowa pomiarowa

L_t – długość całkowita próbki do badań

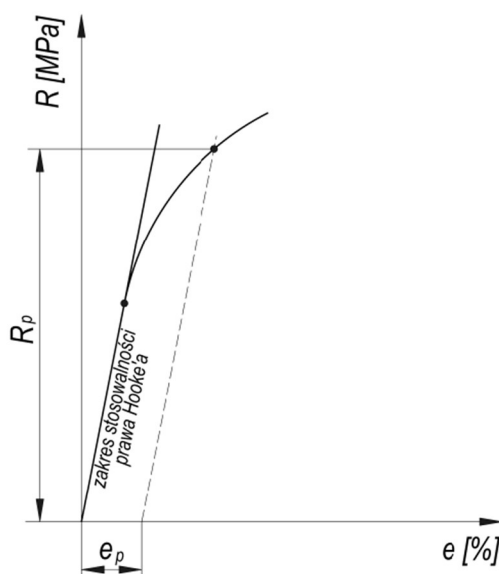
L_u – długość pomiarowa końcowa po rozerwaniu

S_0 – początkowe pole przekroju poprzecznego długości części równoległej próbki

S_u – najmniejsze pole przekroju poprzecznego próbki po zerwaniu

Właściwości wytrzymałościowe odczytywane są z wykresu rozciągania, który uzyskuje się dzięki rejestracji wartości osiowej siły rozciągającej w funkcji wydłużenia. W zakresie liniowo-sprężystym naprężenie jest proporcjonalne do odkształcenia, co jest określone prawem Hooke’a $\sigma = E \times \varepsilon$, gdzie E – moduł Young’a [GPa]. W tym zakresie odkształcenie jest wynikiem zmiany odległości między atomami w sieci krystalicznej badanego materiału i ustępuje po zaprzestaniu działania siły powodującej naprężenie. Po przekroczeniu zakresu proporcjonalnego przy niewielkim trwałym odkształceniu (plastycznym) wyznacza się granicę plastyczności, która w praktyce jest stosowana jako kryterium porównawcze w identyfikacji i ocenie materiałów oraz pozwala na stwierdzenie zasadności zastosowania materiału w danych warunkach eksploatacyjnych poniżej temperatury granicznej. Stale austenityczne charakteryzujące się dobrą

plastycznością i ciągliwością podczas statycznej próby rozciągania nie wykazują wyraźnego przejścia z obszaru sprężystego, w którym obowiązuje prawo Hooke’a, do obszaru plastycznego czyli brakiem wyraźnej granicy plastyczności R_e . W takim przypadku wyznaczana jest umowna granica plastyczności definiowana jako wartość naprężenia przy rozciąganiu, któremu odpowiada trwałe (plastyczne) odkształcenie długości próbki najczęściej na poziomie 0,2% lub 1%. Dalszy wzrost naprężenia i równomiernego odkształcenia plastycznego próbki w całym zakresie pomiarowym aż do osiągnięcia wartości granicznej (R_m – wytrzymałość na rozciąganie, przy której siła rozciągająca uzyskuje maksymalną wartość) nazywamy umocnieniem materiału, zaś wielkość maksymalnego jednorodnego odkształcenia plastycznego związanego z umocnieniem jest określana jako ciągliwość. Przekroczenie wytrzymałości na rozciąganie skutkuje niejednorodnym odkształceniem, czyli tak zwanym tworzeniem się szyjki, w której występuje trójosiowy stan naprężeń. Ostatnim etapem próby rozciągania jest osiągnięcie naprężenia rozrywającego, które występuje w miejscu przewężenia próbki w chwili jej rozerwania i jest naprężeniem rzeczywistym odniesionym do przewężonego przekroju próbki. Na rysunku 24 przedstawiano sposób wyznaczania umownej granicy plastyczności.



Rys. 24. Wyznaczanie umownej granicy plastyczności przy trwałym wydłużeniu ekstensometrycznym plastycznym

Objaśnienia:

e – wydłużenie ekstensometryczne [%]

e_p – wymagane wydłużenie ekstensometryczne plastyczne procentowe [%]

R – naprężenie [MPa]

R_p – umowna granica plastyczności

$R_p = \frac{P_p}{S_0}$ [MPa]; gdzie P_p [N] – Siła rozciągająca

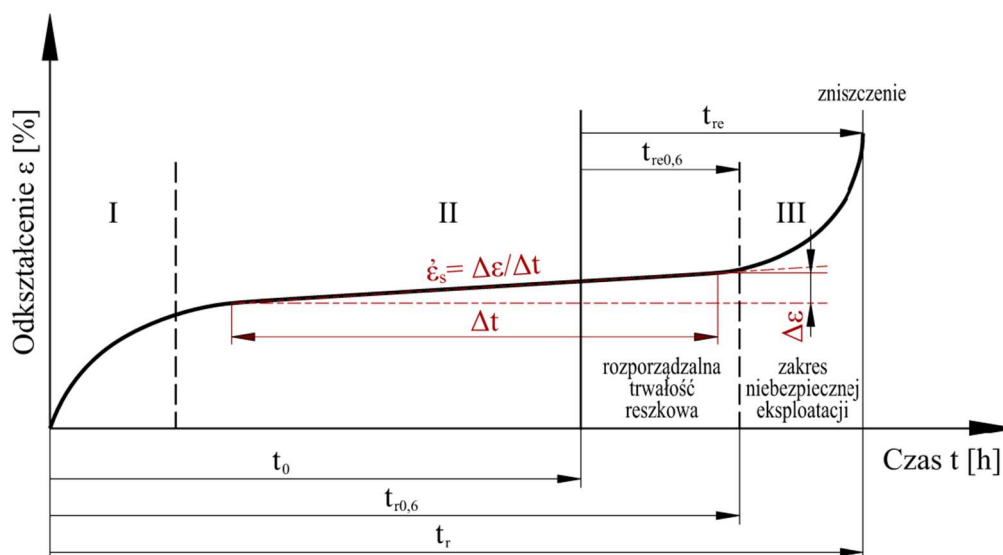
Próby pełzania z pomiarem i rejestracją wydłużenia w czasie trwania próby prowadzone były w jednopróbkowych sześciostanowiskowych maszynach do prób pełzania własnej konstrukcji Łukasiewicz - GIT Gliwice wyposażonych w trójstrefowe piece grzewcze z systemem sterowania i regulacji opartej na wysokiej klasy sterownikach PLC oraz ekstensometry do pomiaru wydłużenia, gdzie pomiar jest wykonywany przez wysokorozdzielcze indukcyjne czujniki drogi.

Badania wykonano zgodnie z procedurą M2-BE pt.: Próba pełzania przy jednoosiowym rozciąganiu - metoda badania sporządzoną na podstawie normy [116]. Próby pełzania prezentowane w pracy wykonano na maszynach jednopróbkowych w Łukasiewicz - GIT. Zostały przeprowadzone w stałej temperaturze i stałej wartości obciążenia z pomiarem odkształcenia przy pomocy ekstensometru z indukcyjnym czujnikiem pomiaru z dokładnością $\pm 0,005$ mm.

Zakres badań obejmował:

- skrócone próby pełzania materiału w stanie dostawy realizowane przy stałym poziomie naprężenia $\sigma_b = 150$ i 180 MPa w przedziale temperatury 760 – 580°C ;
- próby pełzania z pomiarem wydłużenia przy temperaturze 700°C i naprężeniu 100 MPa materiału w stanie dostawy oraz po starzeniu w 700 i 750°C .

Zasadę wyznaczania prędkości pełzania w próbie pełzania z pomiarem wydłużenia przedstawiono na rysunku 25.



Rys. 25. Krzywa pełzania, metoda wyznaczania prędkości pełzania

Próby wykonano na próbkach standardowych o stosunku $l_0/d_0 = 10$, długości pomiarowej $l_0 = 50$ mm i średnicy pomiarowej próbki $d_0 = 5$ mm, pobranych wzdłuż osi rury.

Prowadzone próby pełzania miały na celu określenie odporności na pełzanie wyrażonej szybkością pełzania oraz oszacowanie trwałości eksploatacyjnej badanego materiału.

3.5. BADANIA MIKROSTRUKTURALNE

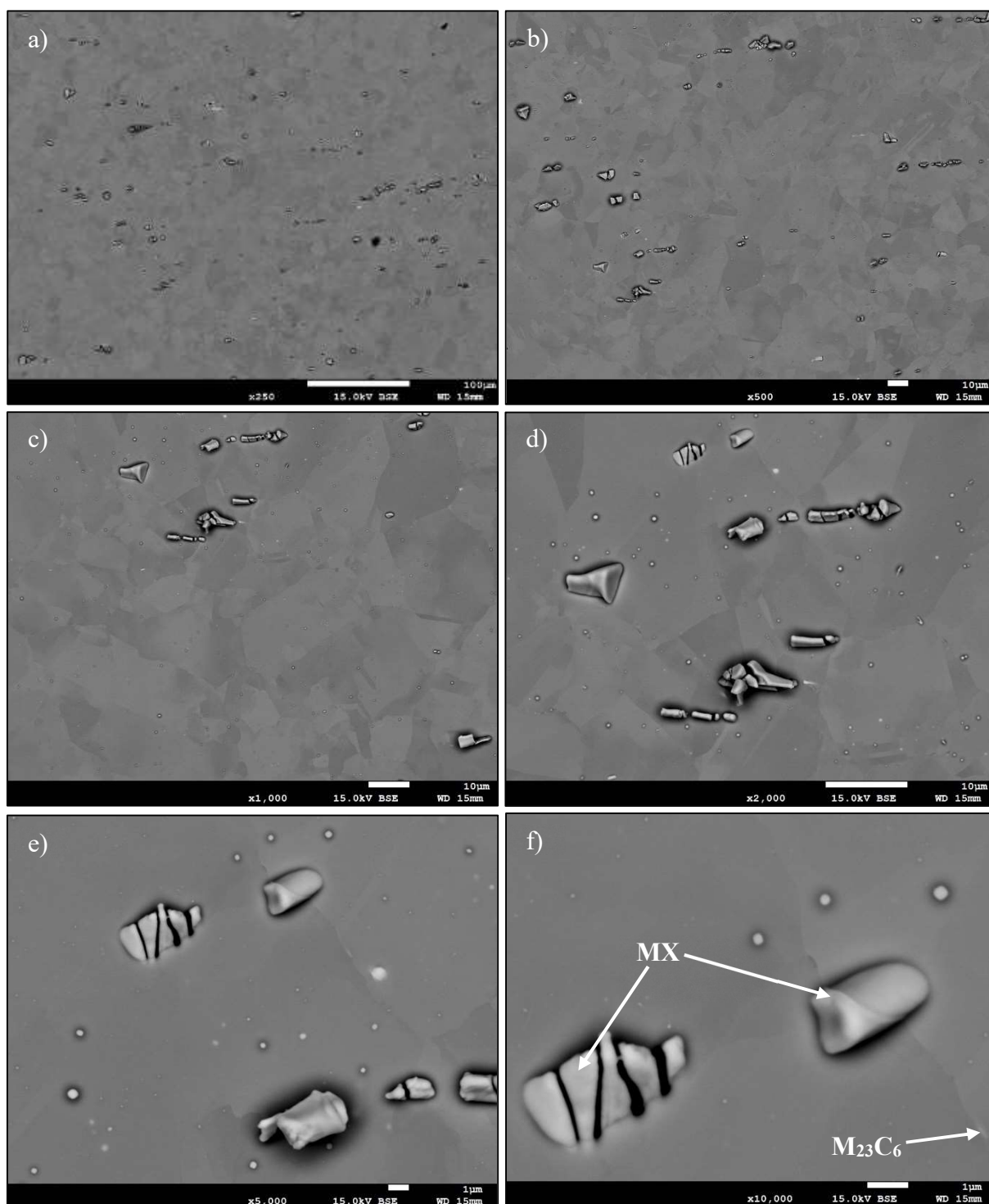
Obrazy struktury obserwowanej na zglądach trawionych z wykorzystaniem wysokorozdzielczej skaningowej mikroskopii elektronowej zestawiono na Rys. 26-70. Analizy wykonano dla trzech stref doczołowego jednoimiennego złącza spawanego: materiału rodzimego, strefy wpływu ciepła oraz spoiny prezentując obrazy kolejno w trybie BSE, analizy punktowej EDX składu chemicznego wydzieleni oraz map rozkładu pierwiastków w osnowie i wydzieleniach. Analizę strukturalną przeprowadzono dla stanu wyjściowego oraz dla każdego wariantu procesu wyżarzania w 700 i 750°C odpowiednio przez 1 000, 5 000 i 10 000h.

Obserwowana struktura stali Super 304H w stanie wyjściowym, w obszarze materiału rodzimego, składa się z ziarn ferrytu gamma z widocznymi bliźniakami wyżarzania oraz wydzieleniami pierwotnymi typu MX (węglikoazotka niobu) o zróżnicowanej wielkości i kształcie, orientujących się przede wszystkim wewnątrz ziarn austenitu (Rys. 26-28). Chrom w przewarżającej ilości rozpuszczony jest w osnowie jednak można zaobserwować nieliczne, drobne wydzielenia fazy $M_{23}C_6$ zlokalizowane po granicach ziarn (Rys. 26, 28). Miedź oraz nikiel występują w całości rozpuszczone w osnowie. W przypadku struktury strefy wpływu ciepła oraz spoiny, główną zauważalną różnicą jest kształt i dystrybucja wydzieleni pierwotnych typu MX. Organizują się one w duże struktury i skupiska (niejednokrotnie przypominające dendryty) głównie w obszarze granic ziarn (Rys. 29-34).

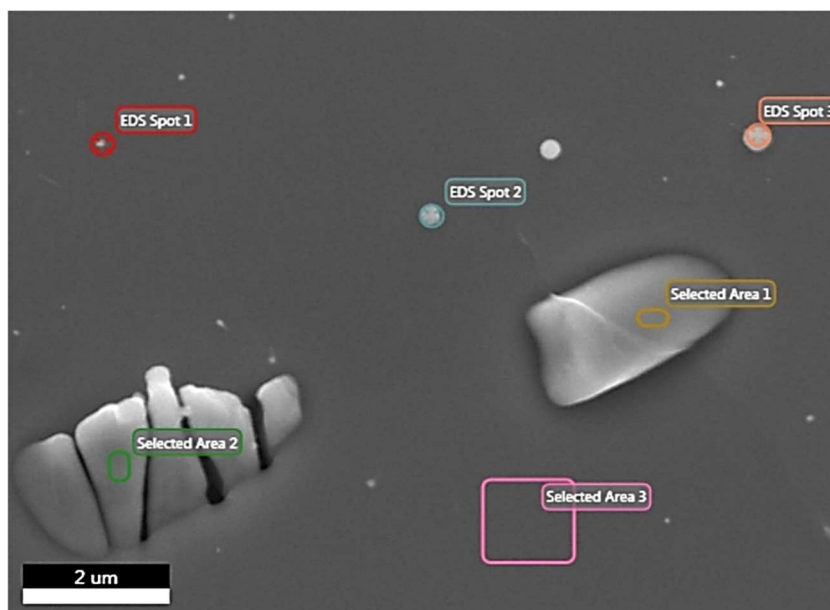
Zastosowanie obróbki cieplnej w postaci wyżarzania w dwóch wariantach temperaturowych (700 i 750°C) jako czynnika wywołującego zmiany strukturalne aktywowane cieplnie, spowodowało intensyfikację procesów wydzieleniowych zachodzących w materiale (Rys. 35-70). W próbkach po wyżarzaniu, w materiale rodzimym zaczęły pojawiać się drobnodyspersyjne wydzielenia wtórne MX składające się głównie z niobu (Rys. 54-55, 63-64). Niektóre z nich były zorientowane w bezpośrednim sąsiedztwie wydzieleni $M_{23}C_6$ (Rys. 54, 64) jednak prawdopodobnie nie stworzyły jeszcze fazy Z (NbCrN). Wydzielenia $M_{23}C_6$ z kolei wraz ze wzrostem czasu jak i temperatury wyżarzania ulegały rozrostowi i łączeniu się w łańcuszki zlokalizowane po granicach ziarn (Rys. 46, 55, 64). Proces ten wpływa negatywnie przede wszystkim na odporność korozyjną stali z uwagi na dyfuzję chromu, a w efekcie zubożenie osnowy w ten pierwiastek w bezpośrednim sąsiedztwie granic ziarn. Miedź będąca wcześniej rozpuszczona równomiernie w osnowie austenitu, zaczęła wydzielać się do drobnodyspersyjnej fazy ϵ_{Cu} głównie wewnątrz ziarn (Rys. 46, 55). W przypadku tej

fazy wyższa temperatura oraz czas wyżarzania również intensyfikowały proces rozrostu wydzielen i zubożenia osnowy. Niektóre z wydzielen fazy ϵ -Cu pojawiały się wtedy również po granicach ziarn (Rys. 67, 70).

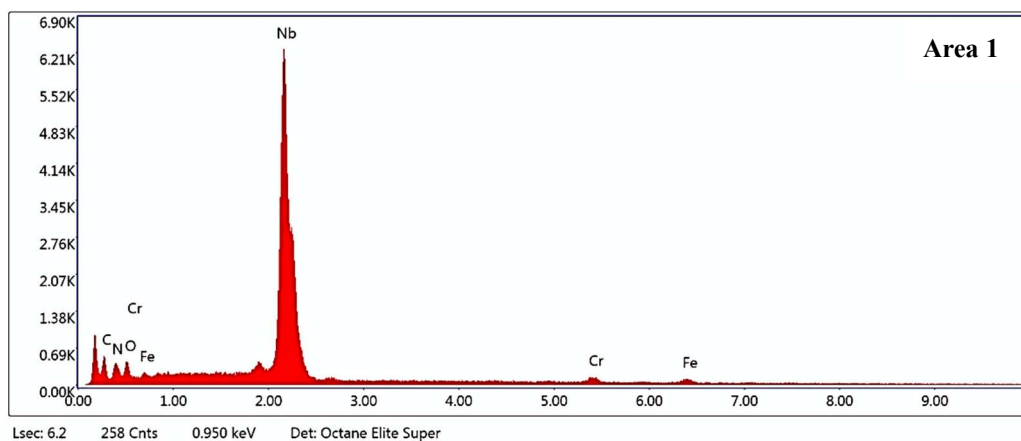
W przypadku strefy wpływu ciepła i spoiny, proces wydzieleniowy chromu przebiegał podobnie jak w przypadku strefy materiału rodzimego (Rys. 49, 52, 58, 61, 67, 70). Niob w związku ze zintensyfikowanym wydzielaniem podczas stygnięcia złącza spawanego wydzielał się do faz wtórnych w zauważalnie mniejszym stopniu. Miedź z kolei miała mniejszą tendencję do wydzielania się z roztworu stałego niż miało to miejsce w materiale rodzimym, jednak wyniku oddziaływania wysokiej temperatury i czasu, nieliczne wydzielena ϵ -Cu również uległy rozrostowi (Rys. 67, 70).



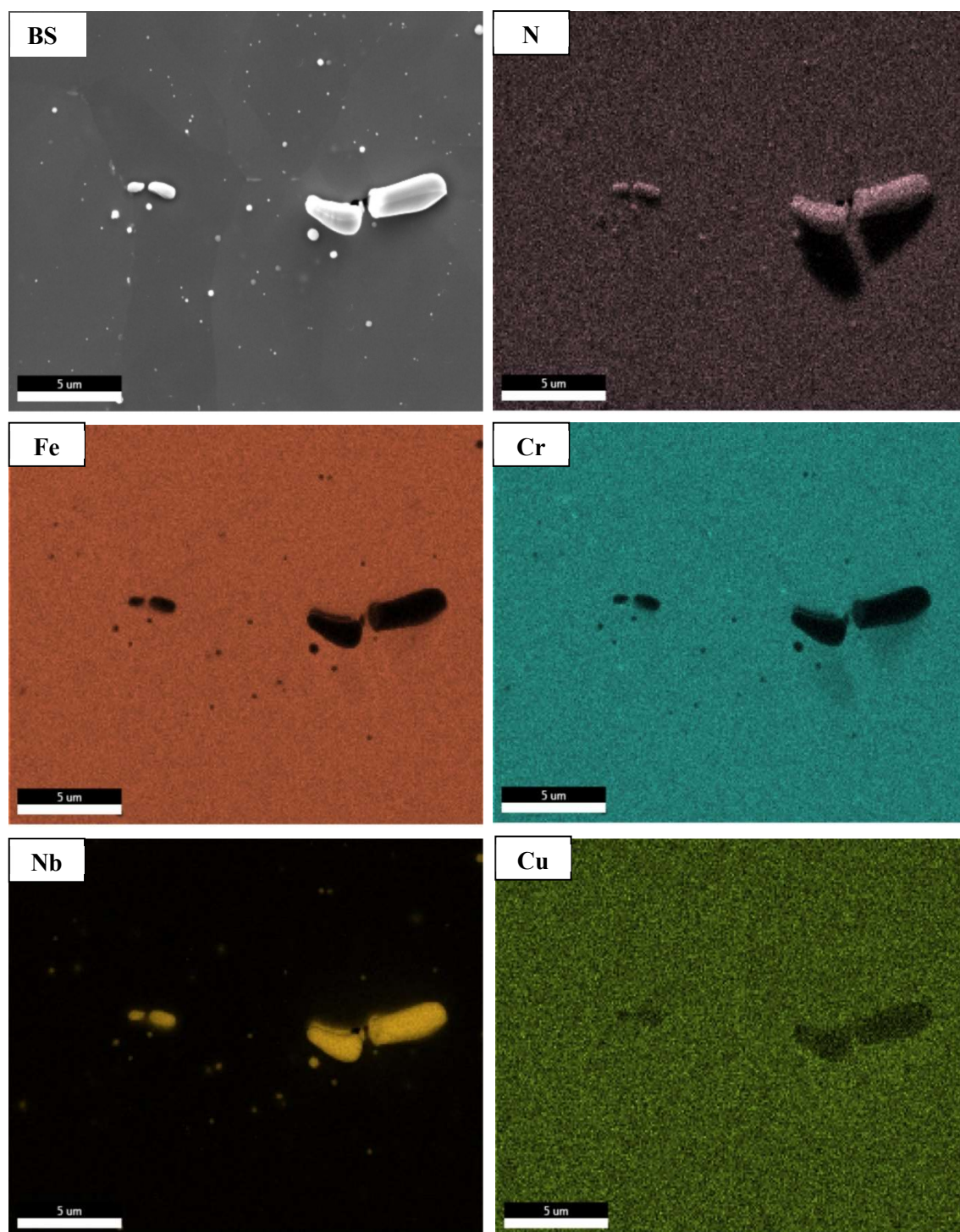
Rys. 26. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym **materiału rodzimego** przy doczołowym złączy spawanym w **stanie wyjściowym**. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgład wzdłużny trawiony.



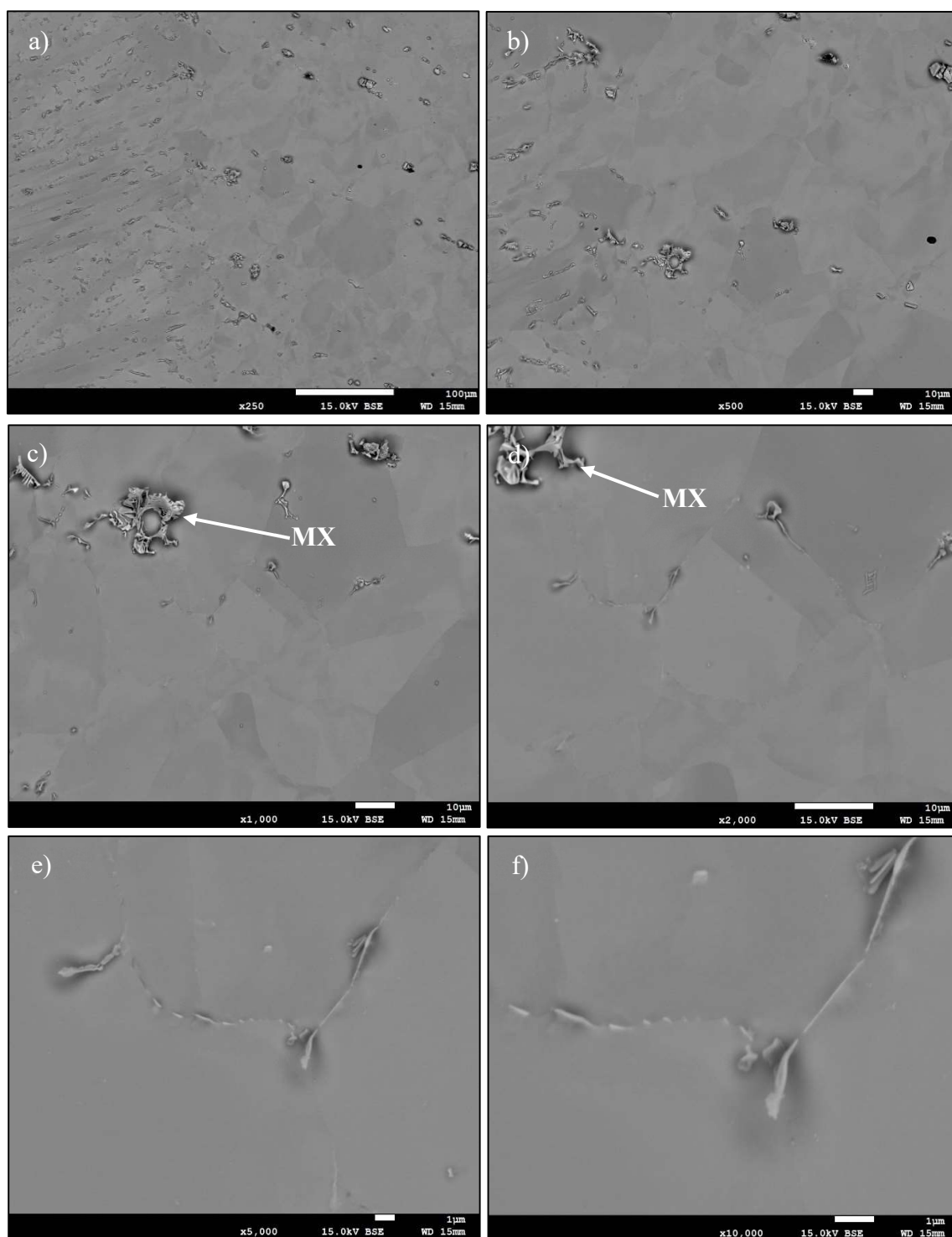
Element	[%] masy					
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Area 1	Area 2	Area 3
C	<8,0	<8,0	8,3	8,0	<8,0	<8,0
N	0,4	2,6	4,4	7,1	3,2	-
Si	0,3	0,2	0,3	-	-	0,3
Nb	5,7	31,0	36,9	75,0	80,3	0,3
Cr	17,6	12,6	10,7	2,7	3,2	18,8
Mn	-	-	-	-	-	1,2
Fe	62,4	38,5	31,0	3,1	5,1	67,4
Ni	7,3	3,8	3,5	-	-	8,8
Cu	2,5	1,3	1,2	-	-	3,3



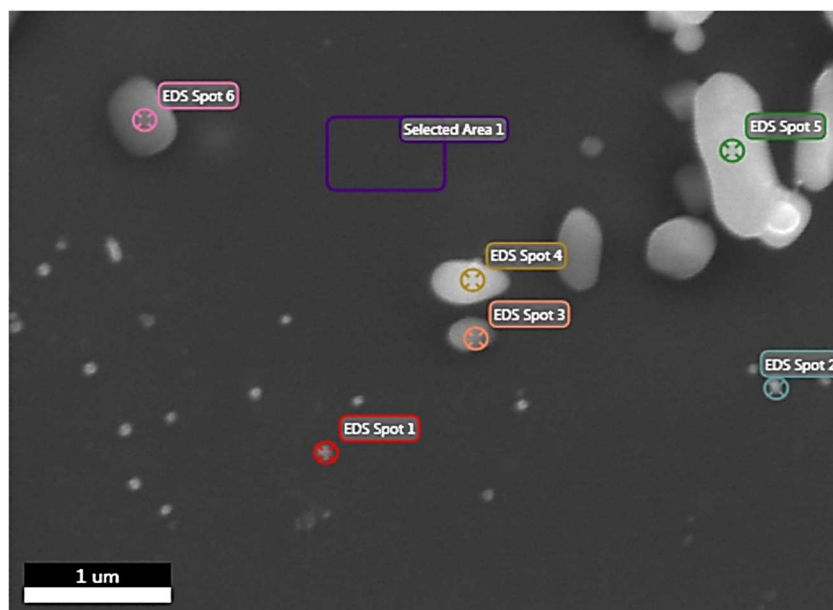
Rys. 27. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze materiału rodzimego w stanie wyjściowym z trawionego zglądu wzdłużnego



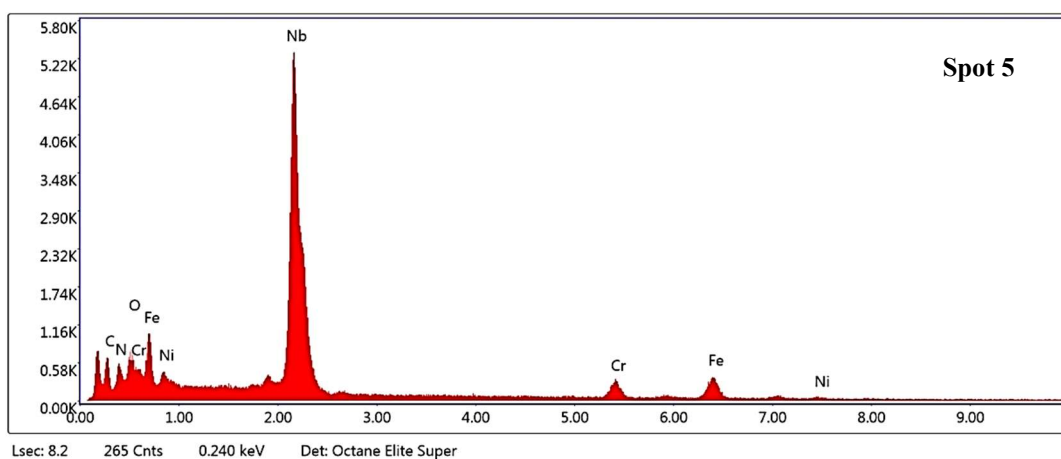
*Rys. 28. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze **materiału rodzimego** w **stanie wyjściowym** z trawionego zglądu wzdłużnego*



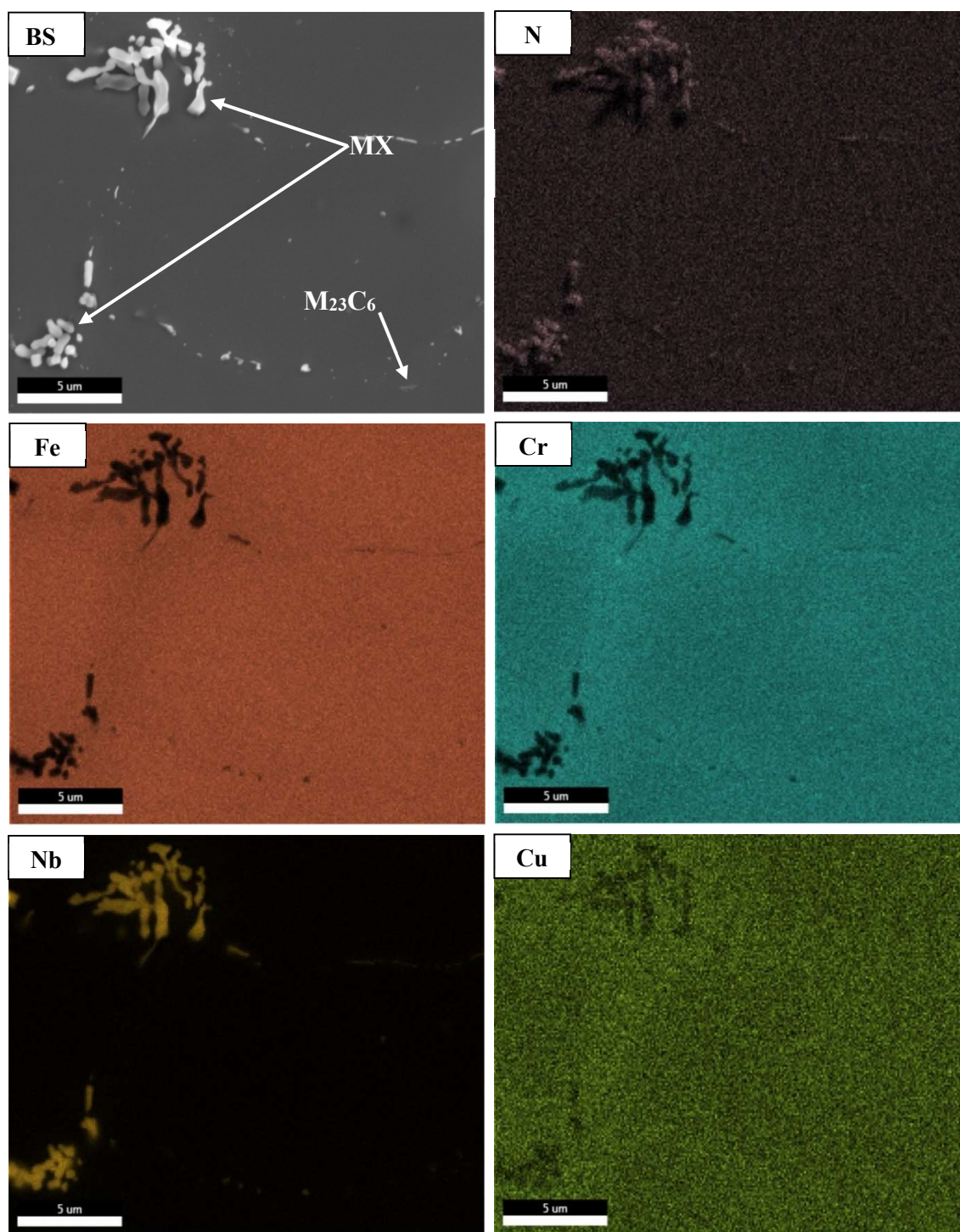
Rys. 29. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym **strefy wpływu ciepła** doczołowego złącza spawanego w **stanie wyjściowym**. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



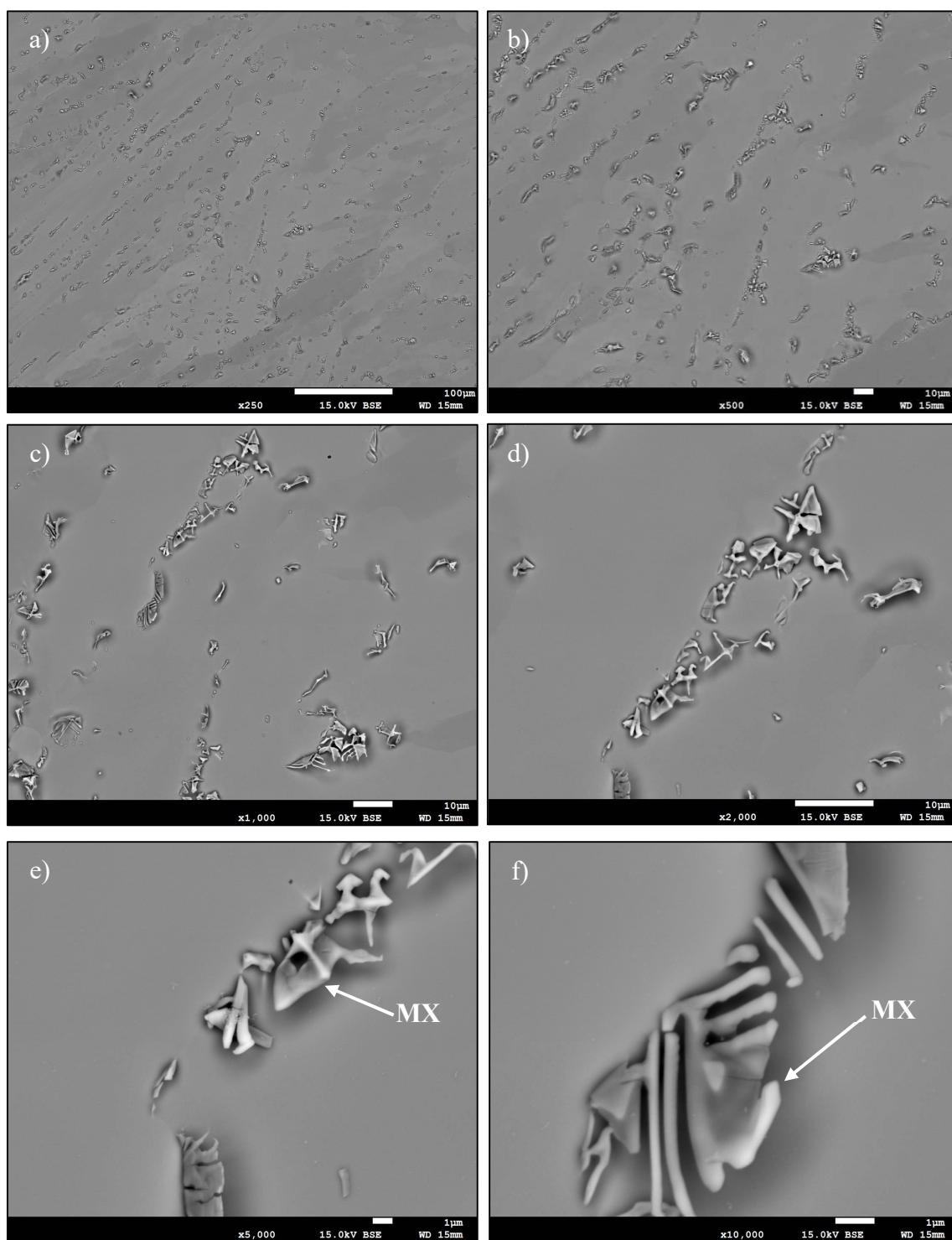
Element	[%] masy						
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Spot 5	Spot 6	Area 1
C	<8,0	<8,0	<8,0	9.4	8.6	8.15	-
N	-	-	1.8	4.6	6.4	4.65	-
Si	0.3	0.3	0.2	0.2	-	-	0.5
Nb	4.9	2.7	30.9	38.2	60.4	57.7	1.8
Cr	18.3	18.7	15.2	10.9	6.0	7.6	21.1
Mn	-	-	-	-	-	-	-
Fe	62.3	63.5	40.9	28.1	11.6	15.3	65.6
Ni	6.9	7.4	4.3	2.7	0.8	1.7	8.2
Cu	1.9	2.3	1.5	1.1	-	-	2.9



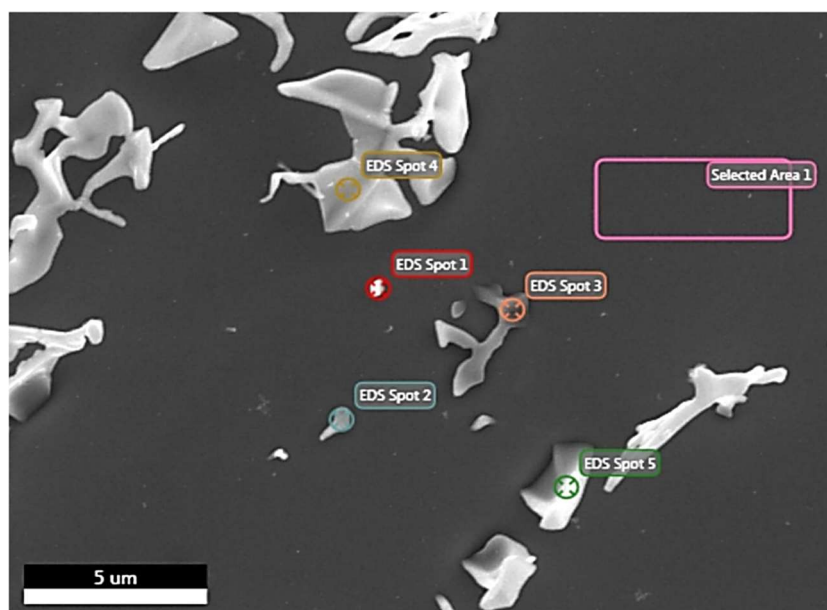
Rys. 30. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego w *stanie wyjściowym* z trawionego zglądu wzdłużnego



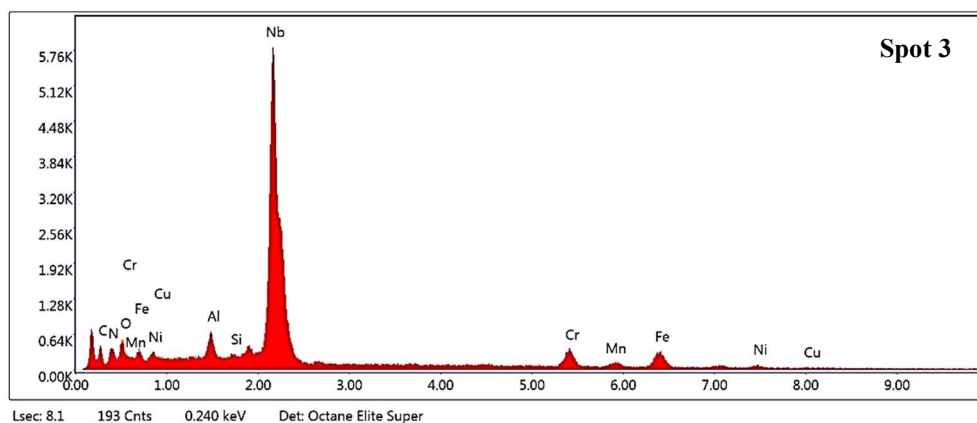
Rys. 31. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego w stanie wyjściowym z trawionego zglądu wzdłużnego



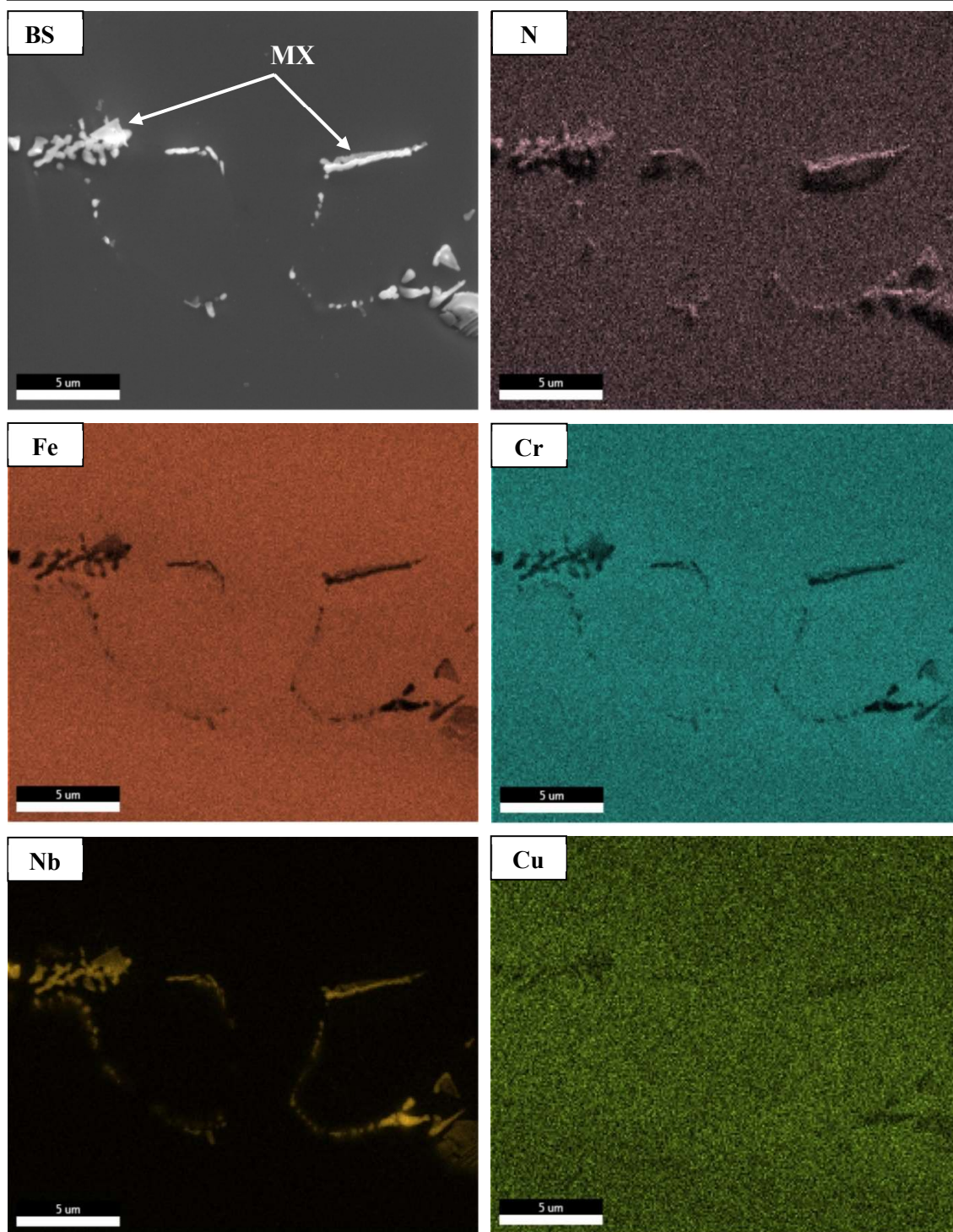
Rys. 32. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym *spoiny* doczołowego złącza spawanego w *stanie wyjściowym*. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgłąd wzdłużny trawiony.



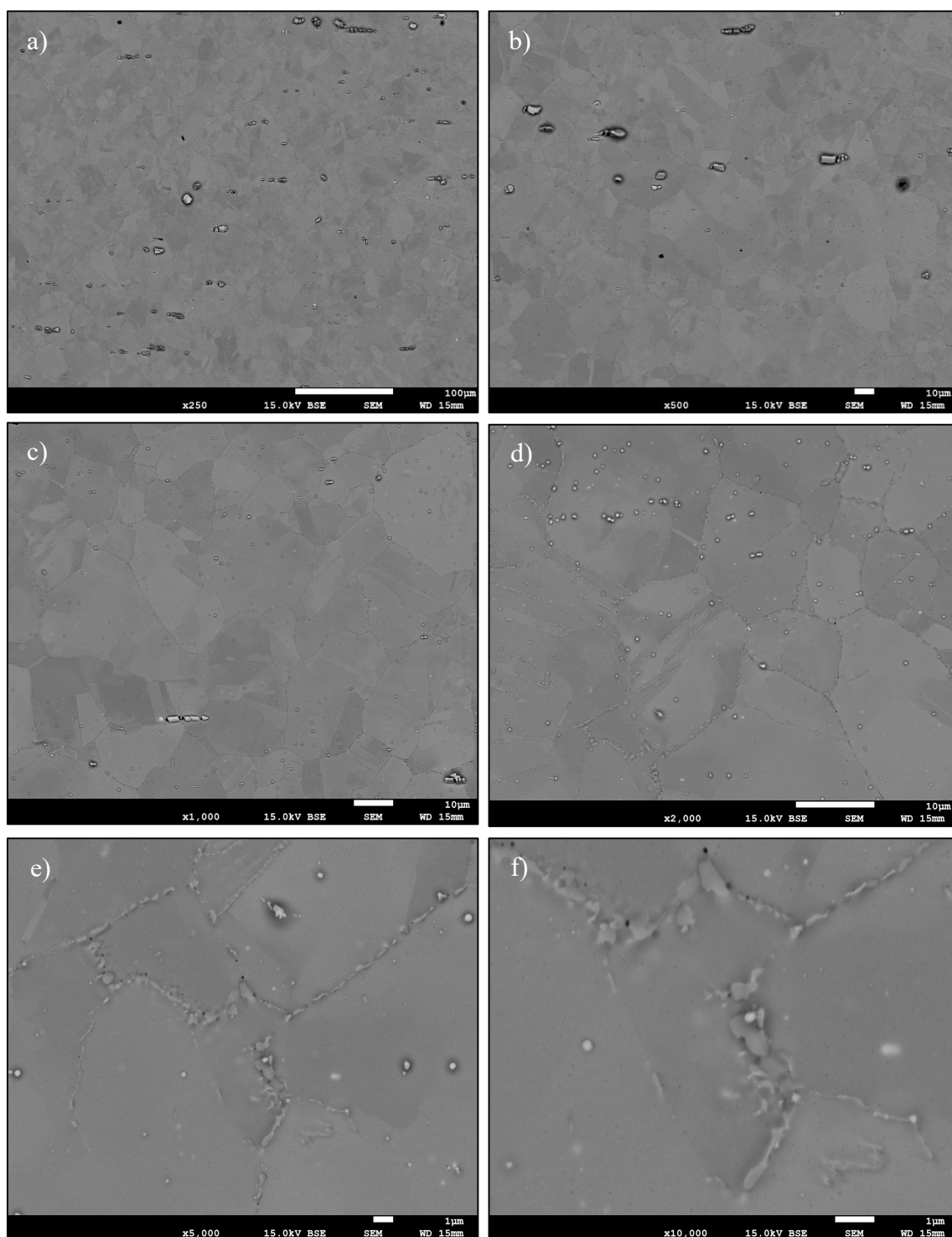
Element	[%] masy					
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Spot 5	Area 1
C	8.6	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0
N	5.1	3.44	4.9	0.3	3.5	-
Si	0.3	0.4	0.2	0.3	0.2	0.4
Nb	39.6	33.9	62.4	9.5	40.2	0.6
Cr	11.0	12.4	7.2	18.3	11.7	18.6
Mn	1.0	1.3	1.5	3.2	1.7	2.4
Fe	22.2	29.3	9.9	51.0	25.2	62.0
Ni	4.9	6.4	2.0	12.6	5.5	13.6
Cu	0.9	1.1	0.8	2.7	1.1	2.4



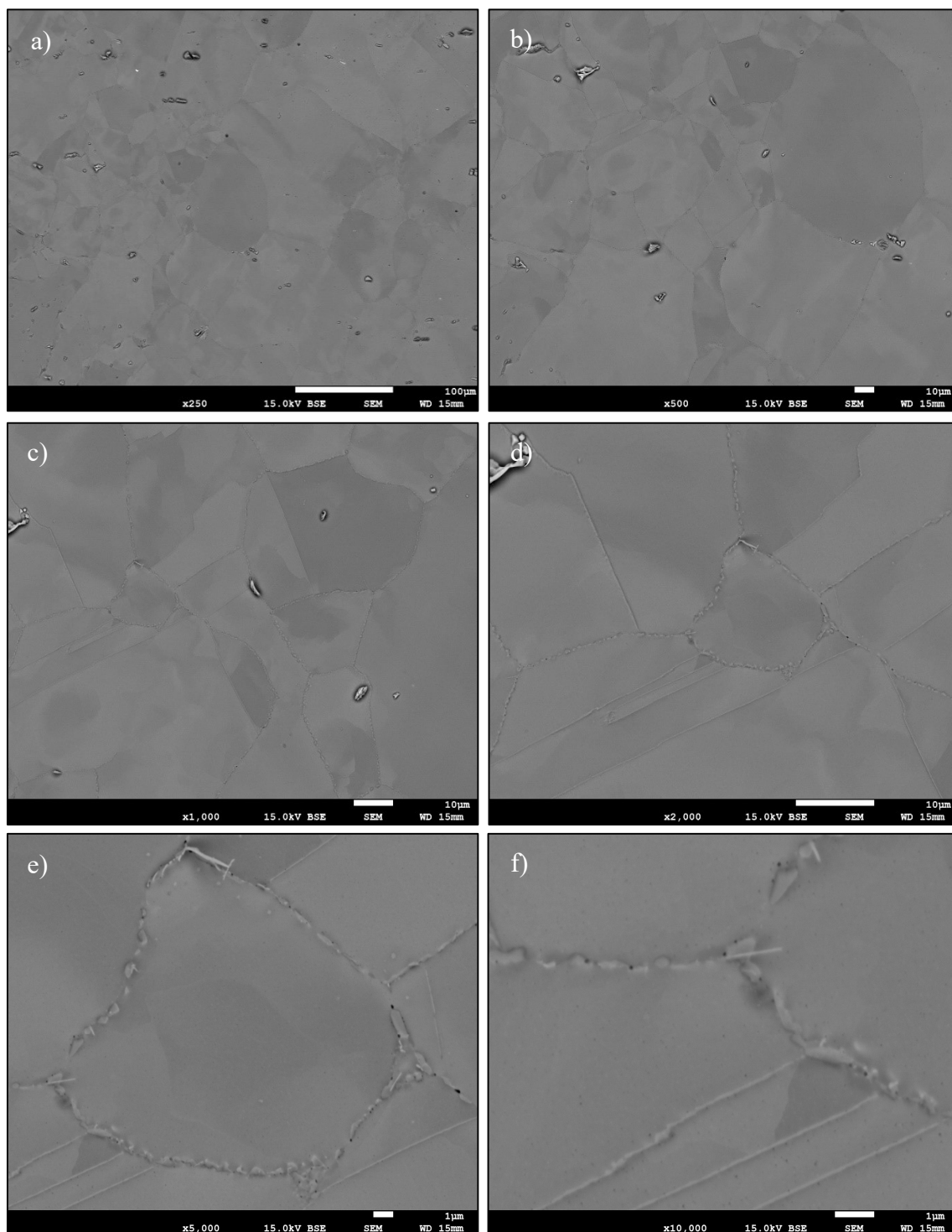
Rys. 33. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze spoiny doczołowego złącza spawanego w *stanie wyjściowym* z trawionego zglądu wzdłużnego



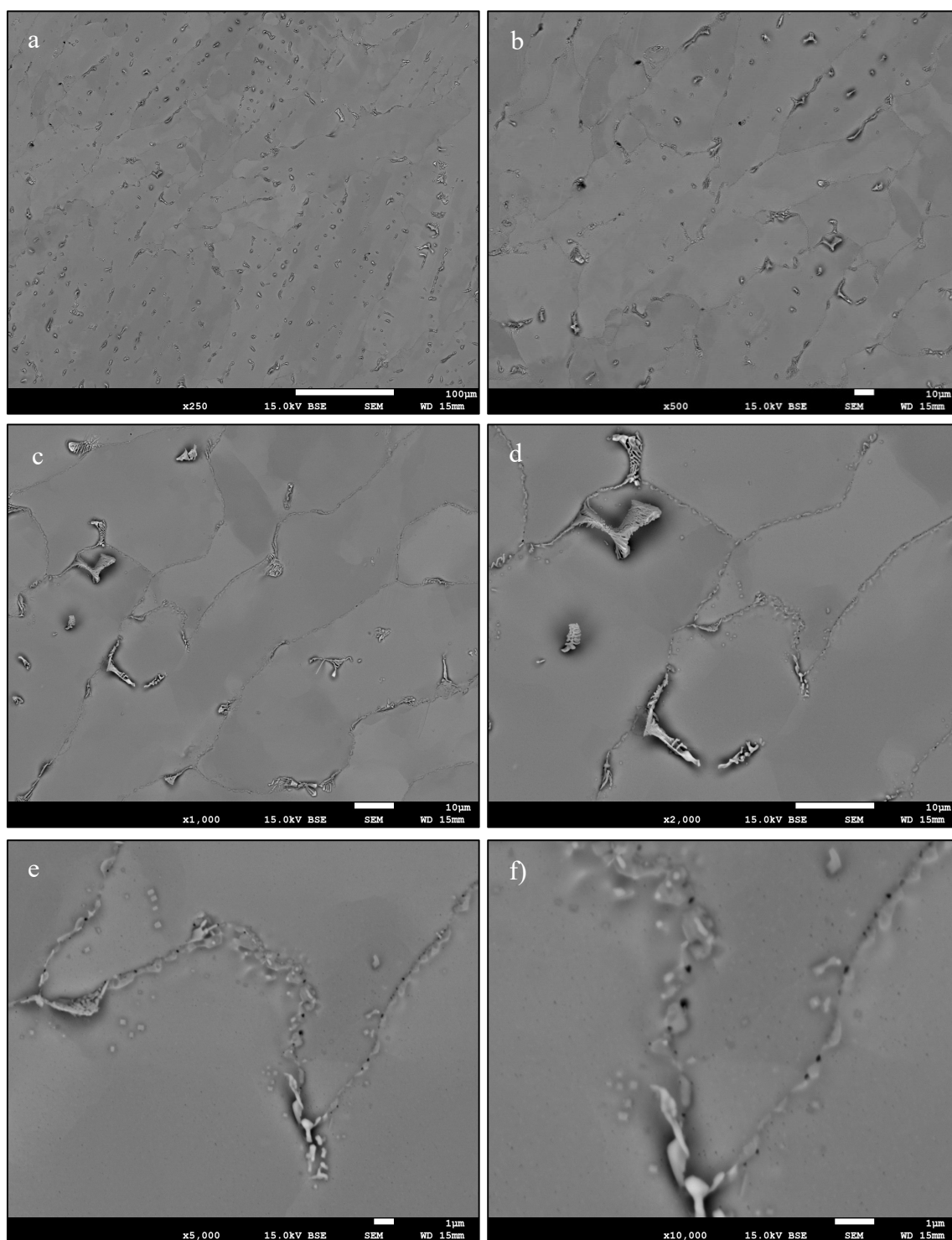
*Rys. 34. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze **spoiny** doczołowego złącza spawanego w **stanie wyjściowym** z trawionego zglądu wzdłużnego*



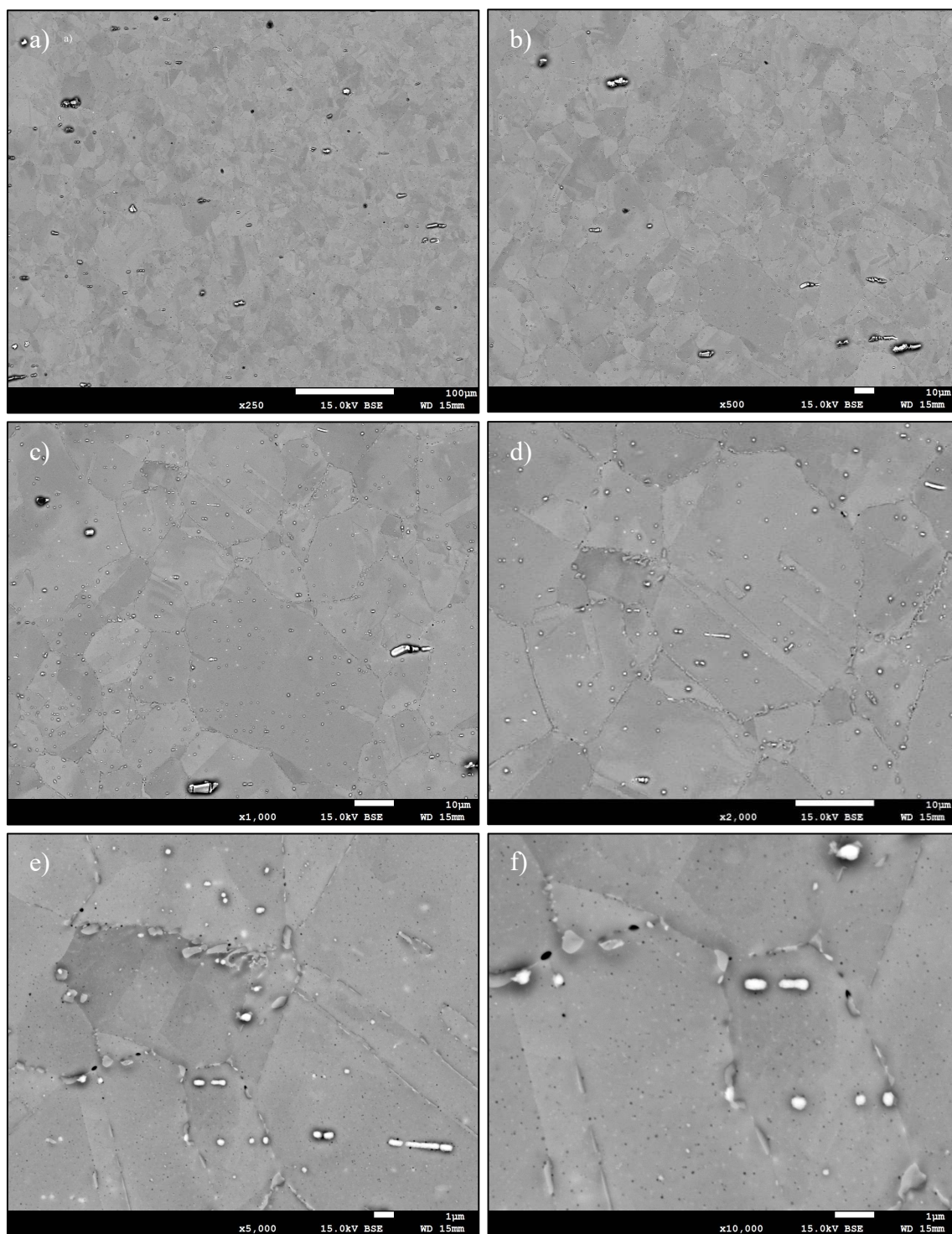
Rys. 35. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym **materialu rodzimego** przy doczołowym złączy spawanym **po starzeniu w 700°C przez 1 000h**.
Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



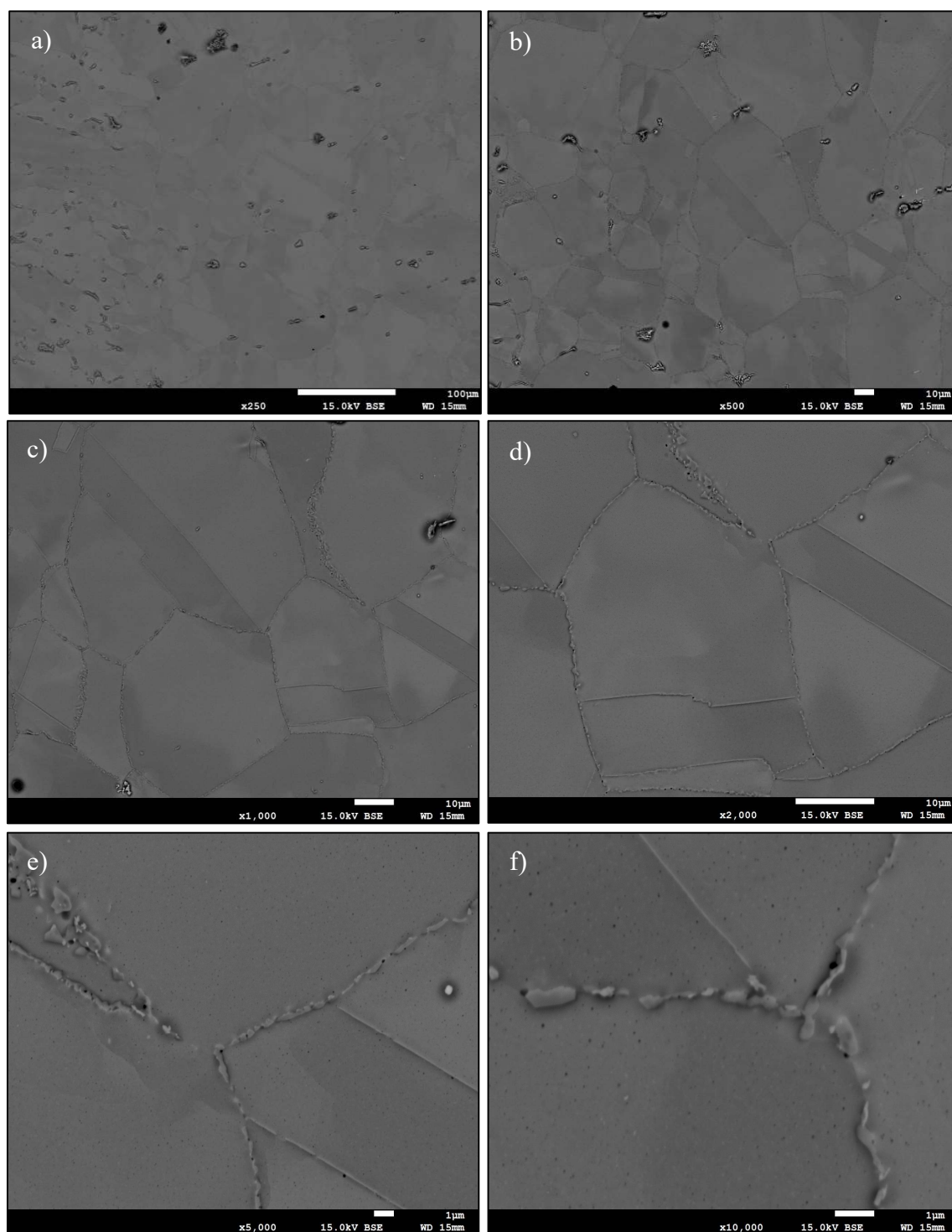
Rys. 36. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym **strefy wpływu ciepła** doczołowego złącza spawanego **po starzeniu w 700°C przez 1 000h**. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



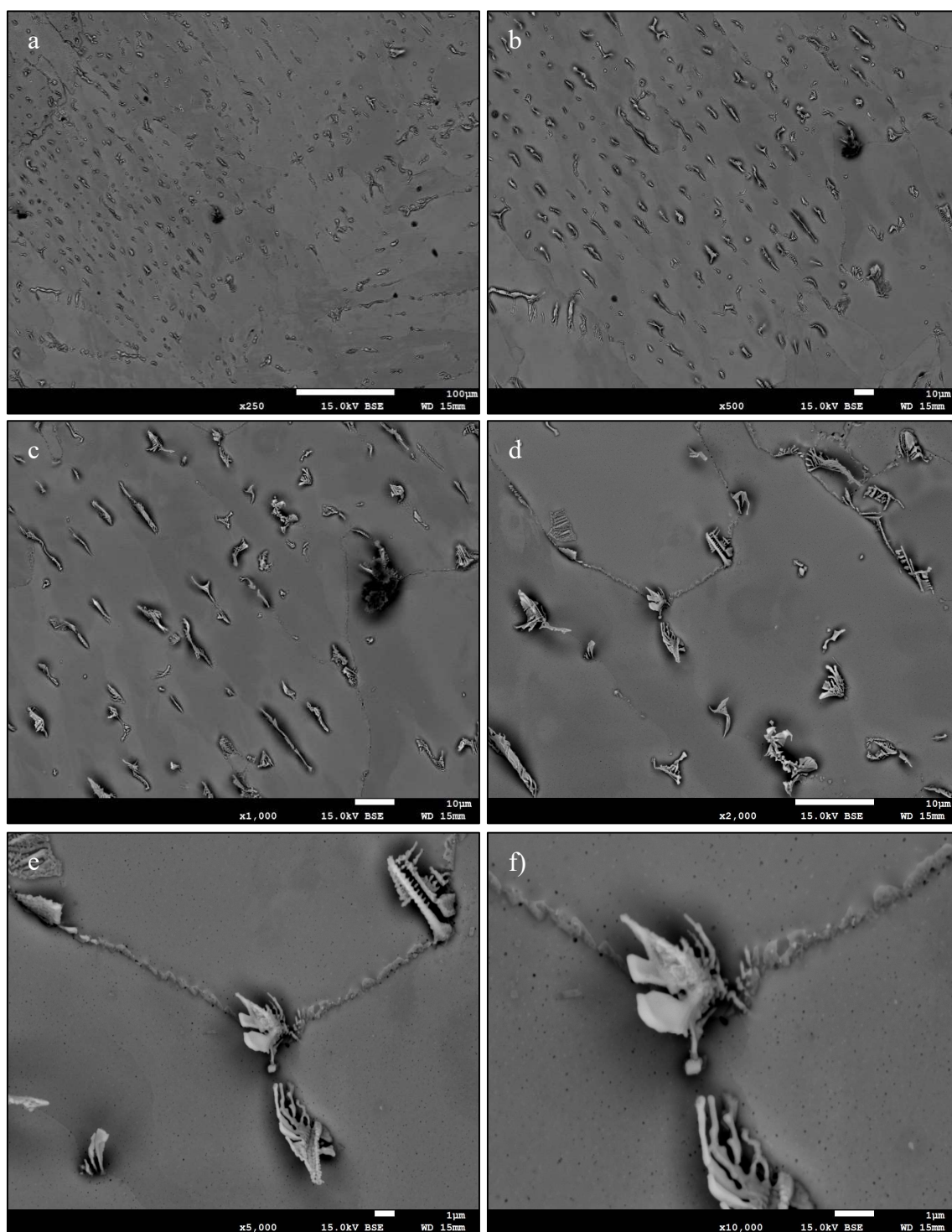
Rys. 37. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym *spoiny* doczołowego złącza spawanego **po starzeniu w 700°C przez 1 000h**. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



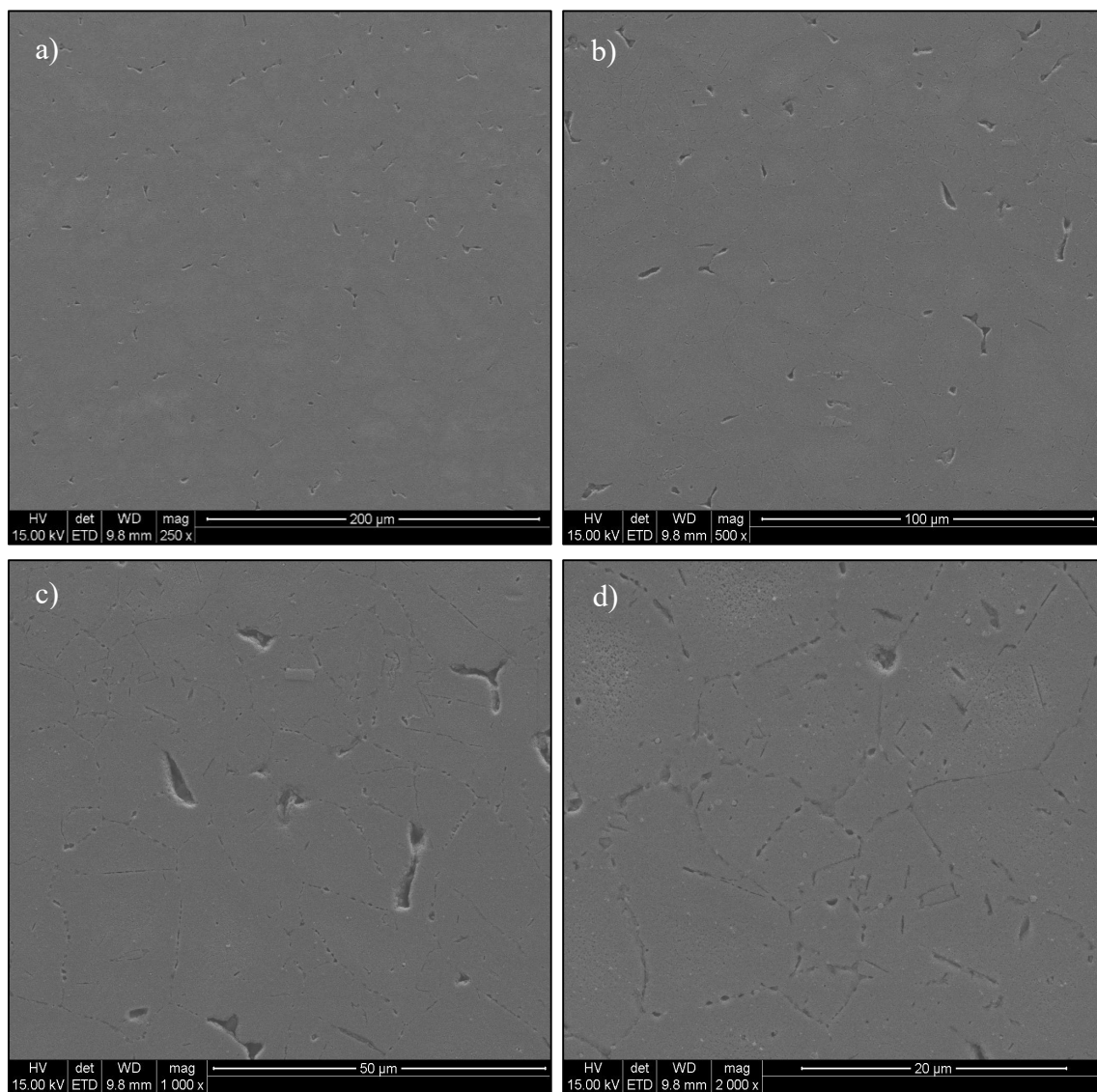
Rys. 38. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym **materialu rodzimego** przy doczołowym złączy spawanym **po starzeniu w 700°C przez 5 000h**.
Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



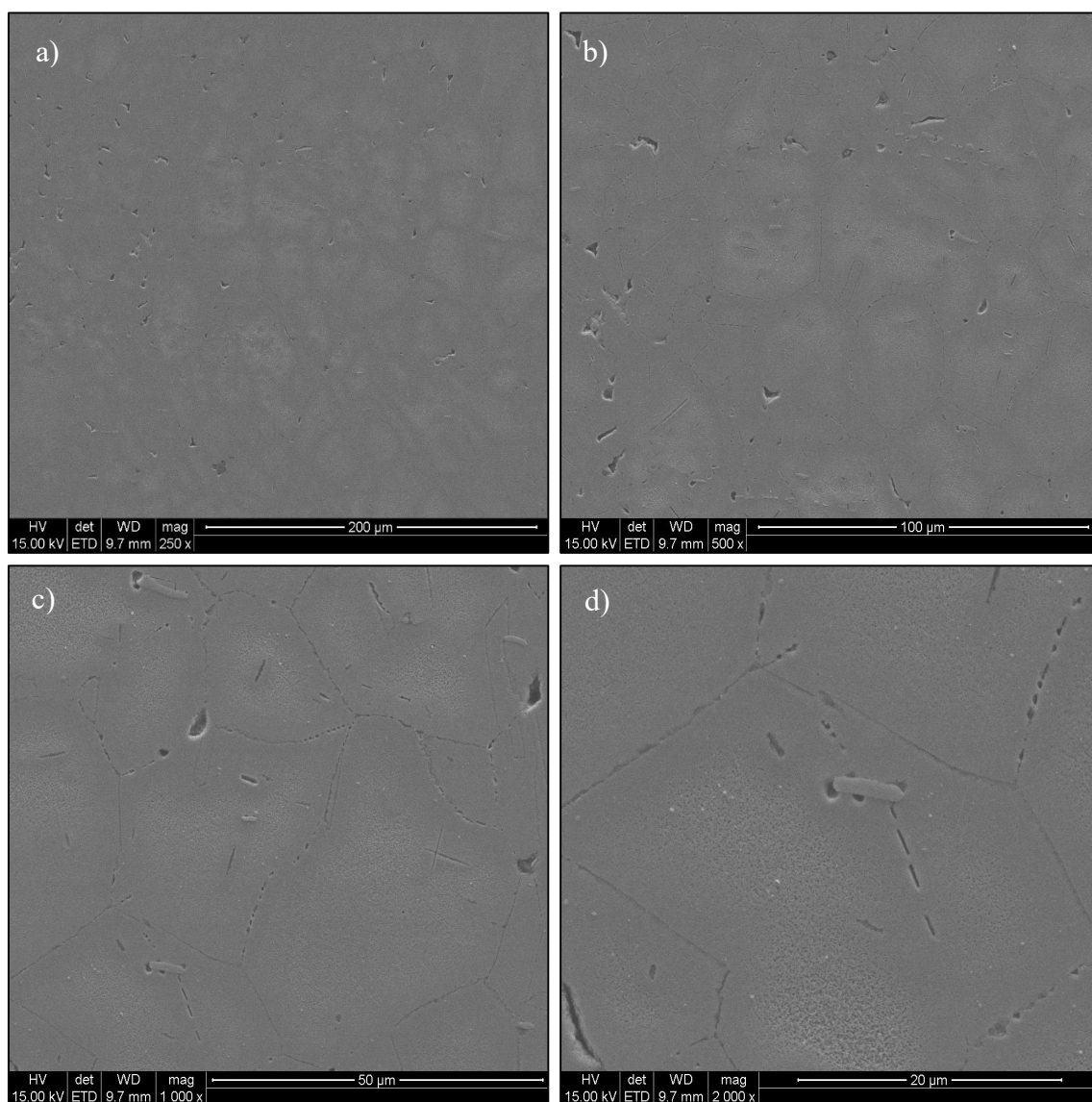
Rys. 39. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym **strefy wpływu ciepła** doczołowego złącza spawanego **po starzeniu w 700°C przez 5 000h**. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



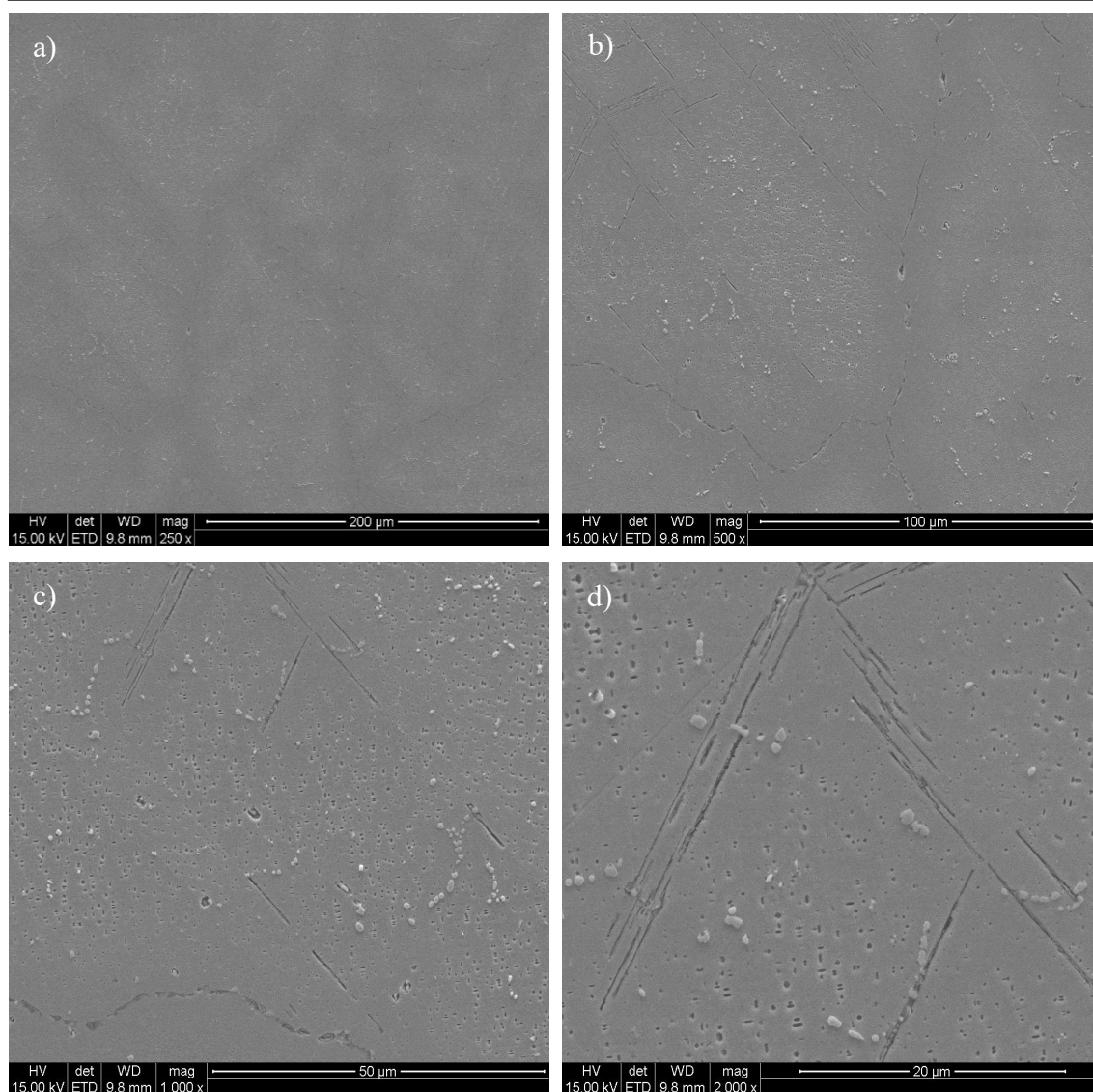
Rys. 40. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym *spoiny* doczołowego złącza spawanego **po starzeniu w 700°C przez 5 000h**. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



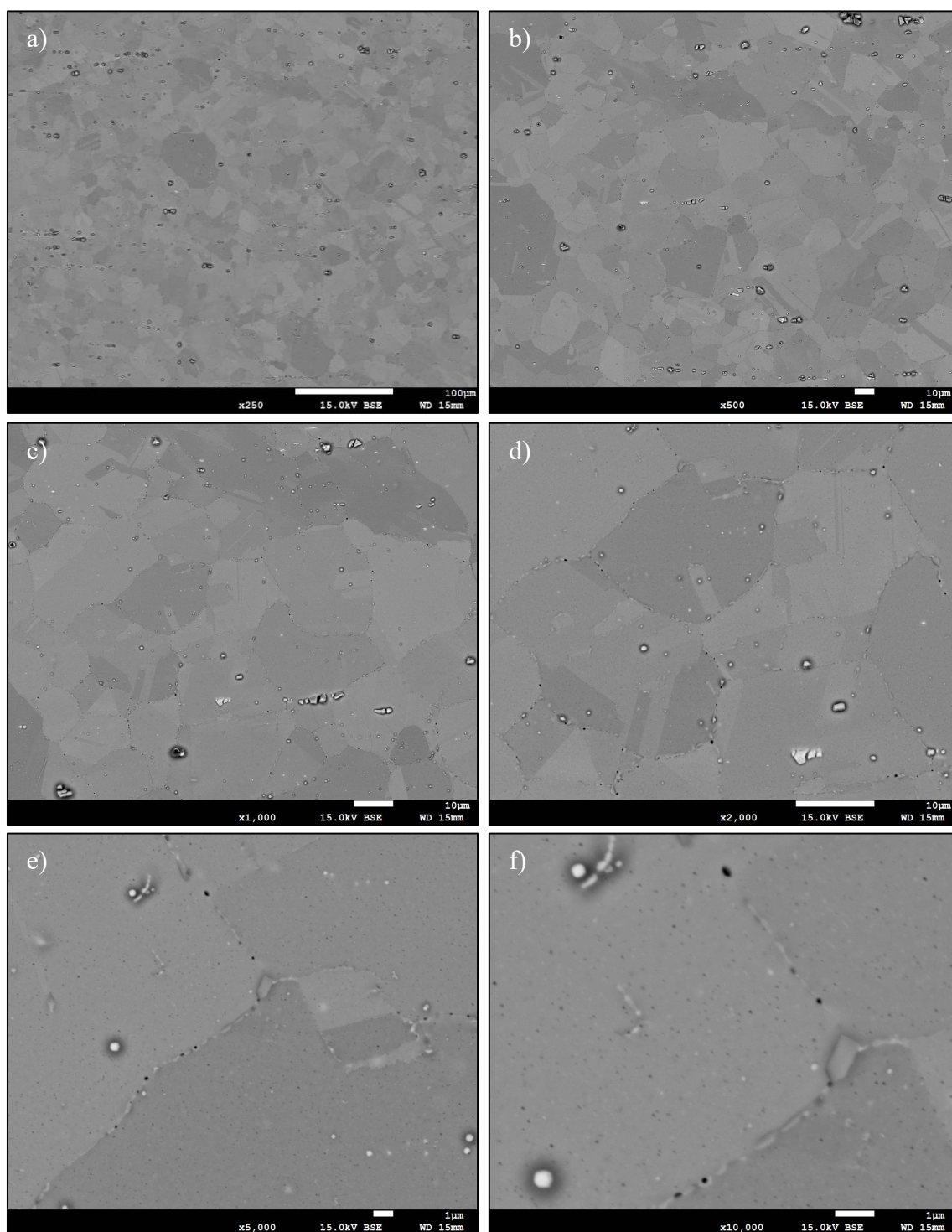
Rys. 41. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym **materiału rodzimego** przy doczołowym złączy spawanym **po starzeniu w 700°C przez 10 000h**. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000. Zgład wzdłużny trawiony.



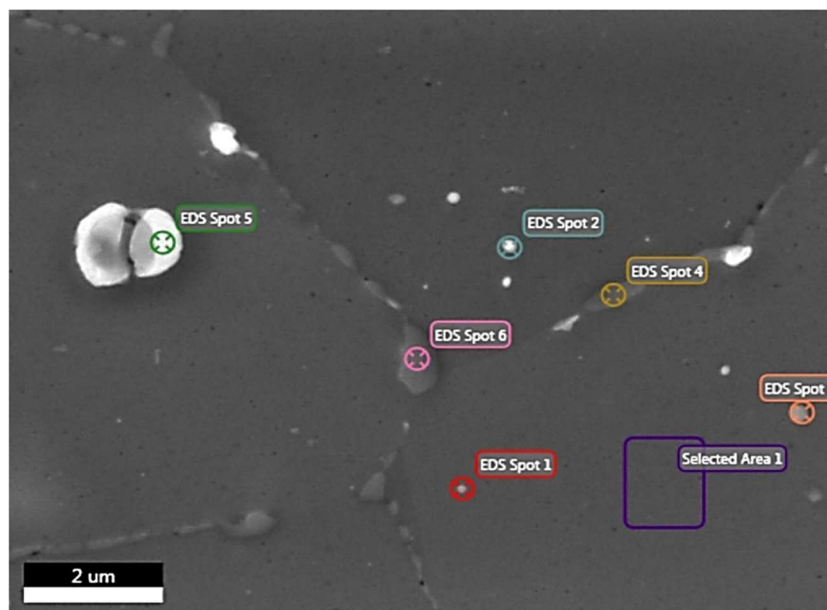
Rys. 42. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym *strefy wpływu ciepła* doczołowego złącza spawanego *po starzeniu w 700°C przez 10 000h*. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x. Zgłąd wzdłużny trawiony.



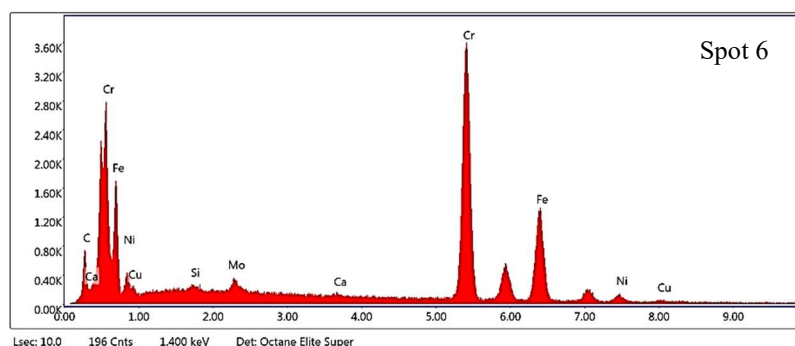
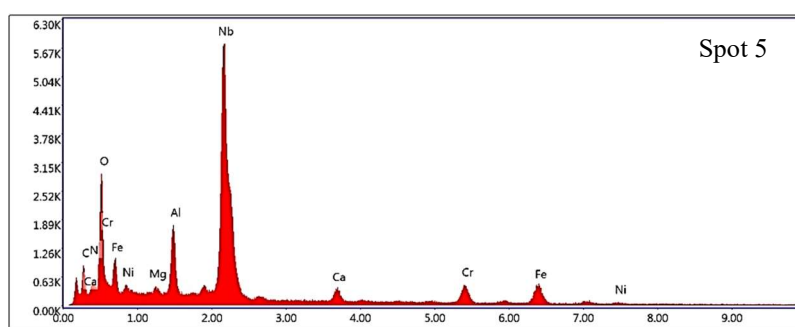
Rys. 43. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym **spoiny** doczołowego złącza spawanego **po starzeniu w 700°C przez 10 000h**. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgład wzdłużny trawiony.



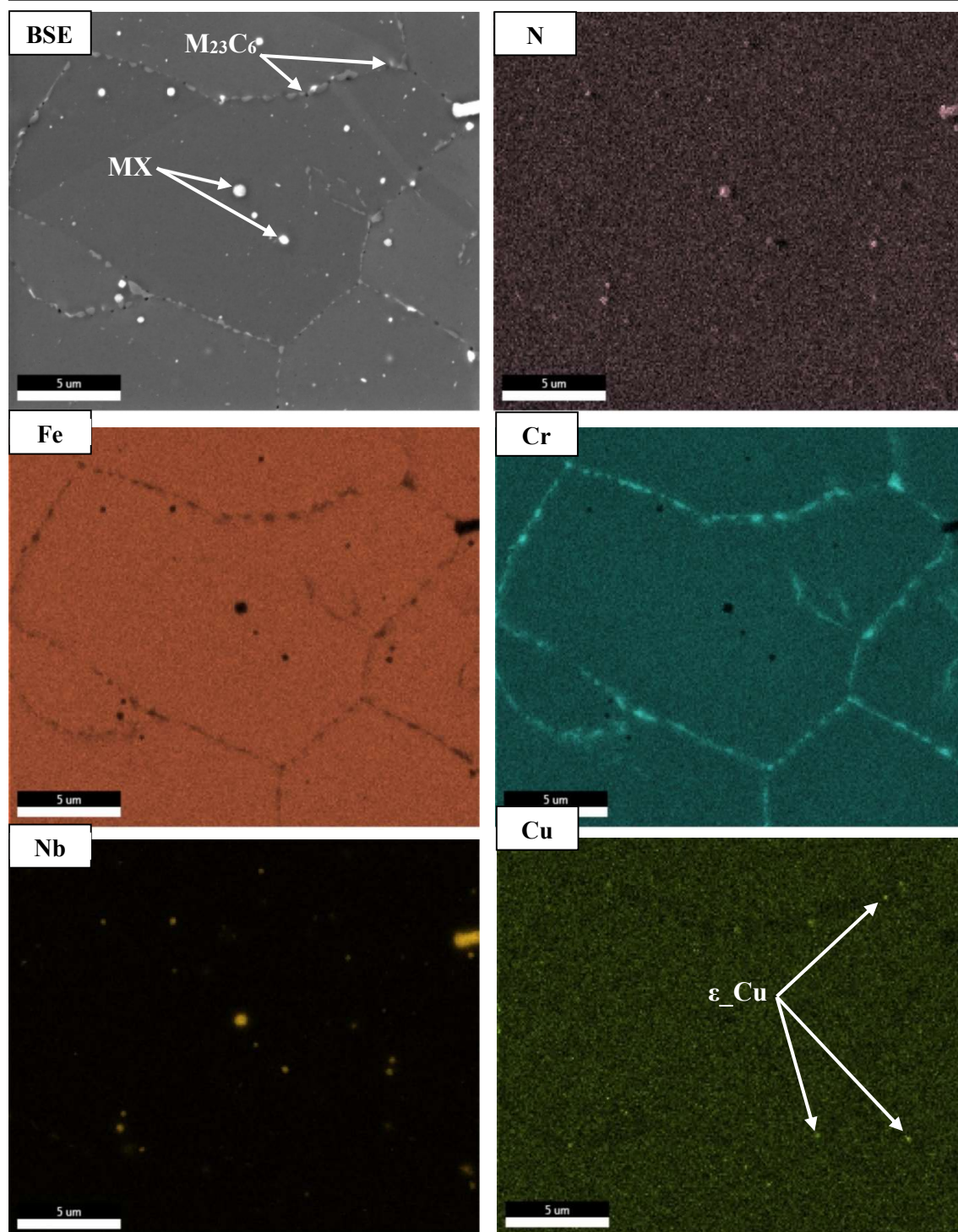
Rys. 44. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym **materialu rodzimego** przy doczołowym złączy spawanym **po starzeniu w 750°C przez 1 000h**.
Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



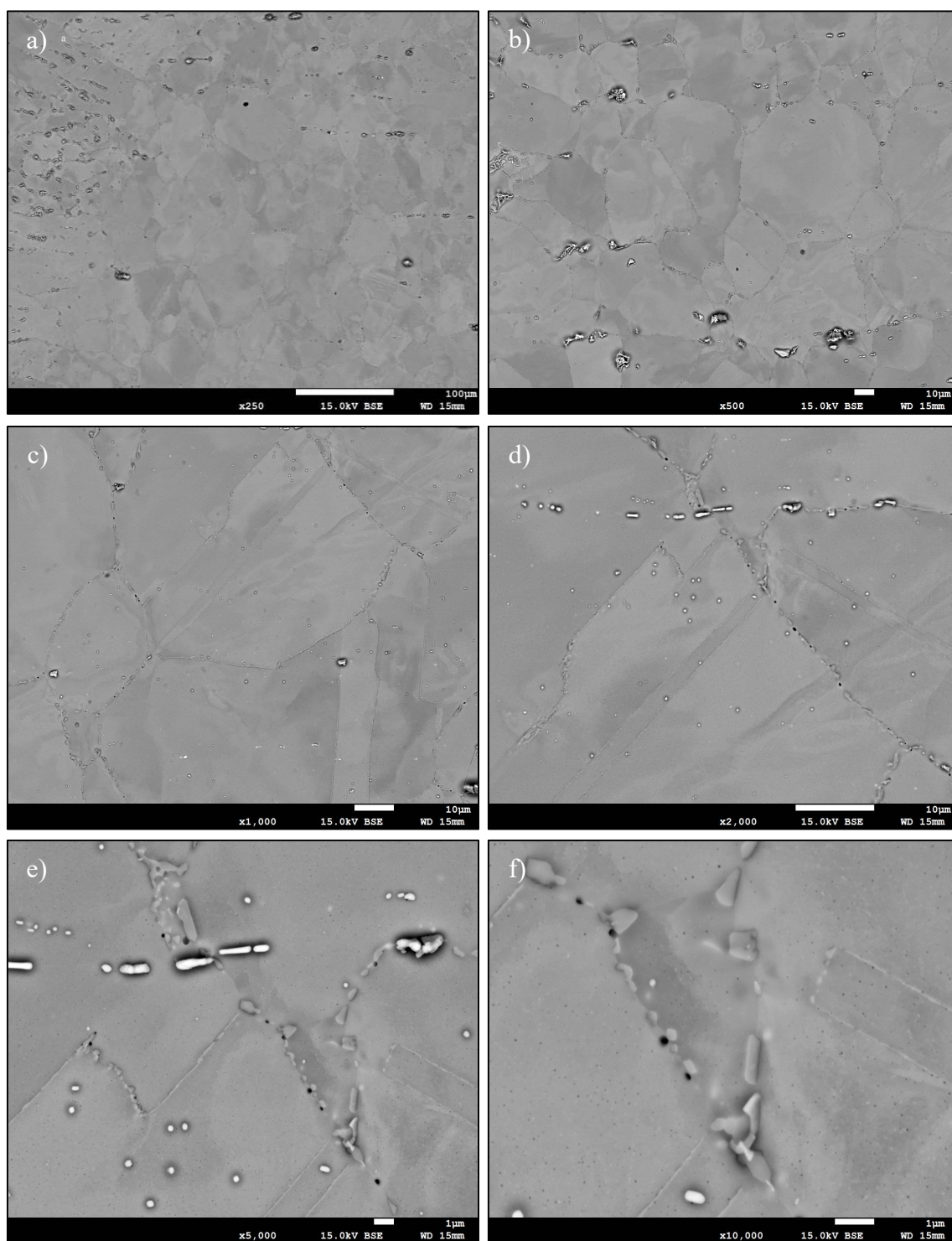
Element	[%] masy						
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Spot 5	Spot 6	Spot 1
C	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	-
N	0.7	1.2	1.1	-	2.2	-	-
Si	0.31	0.2	0.5	0.3	-	0.2	0.3
Nb	9.1	15.7	11.9	-	47.3	-	-
Cr	16.7	15.4	13.5	51.5	6.5	56.8	18.9
Mn	-	-	-	-	-	-	0.5
Fe	61.8	54.8	40.6	36.6	11.1	32.7	70.2
Ni	6.4	5.5	3.9	3.8	0.9	3.2	7.8
Cu	1.4	1.5	1.5	1.8	-	1.0	2.2



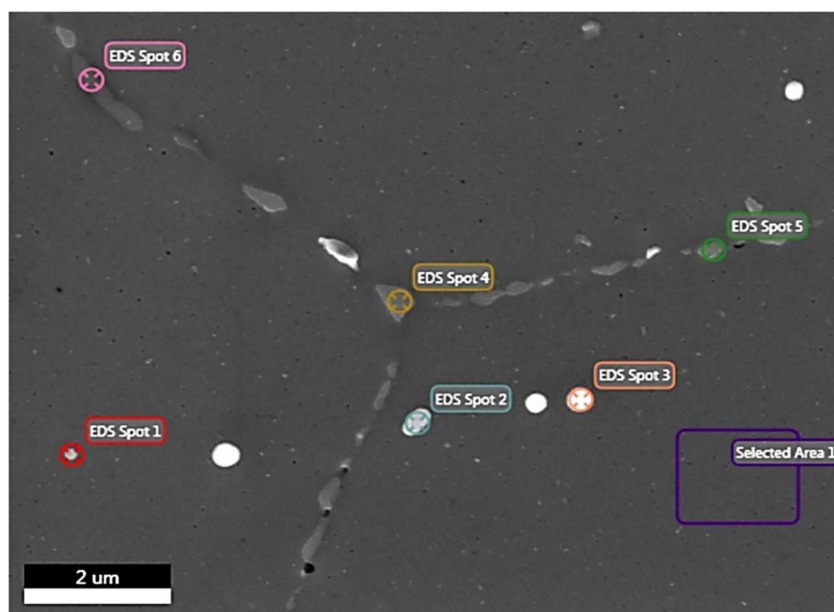
Rys. 45. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze materialu rodzimego po starzeniu w 750°C przez 1 000h z trawionego zglądu wzdłużnego



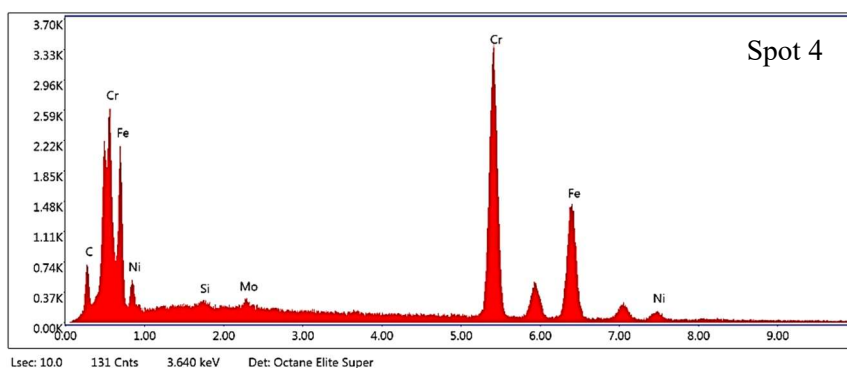
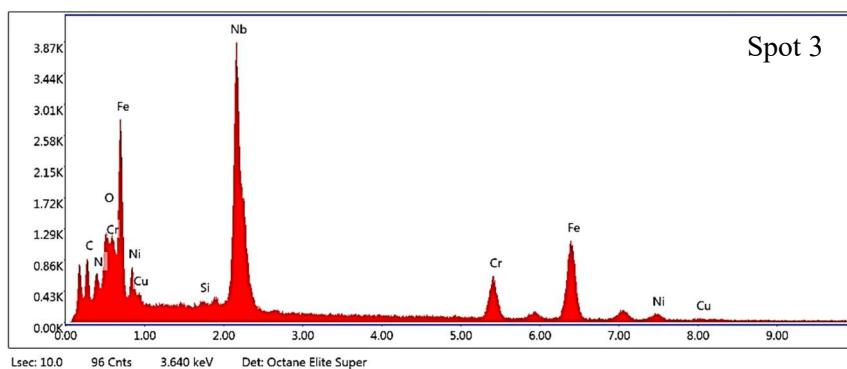
Rys. 46. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze *materiału rodzimego* po starzeniu w 750°C przez 1 000h z trawionego zglądu wzdłużnego



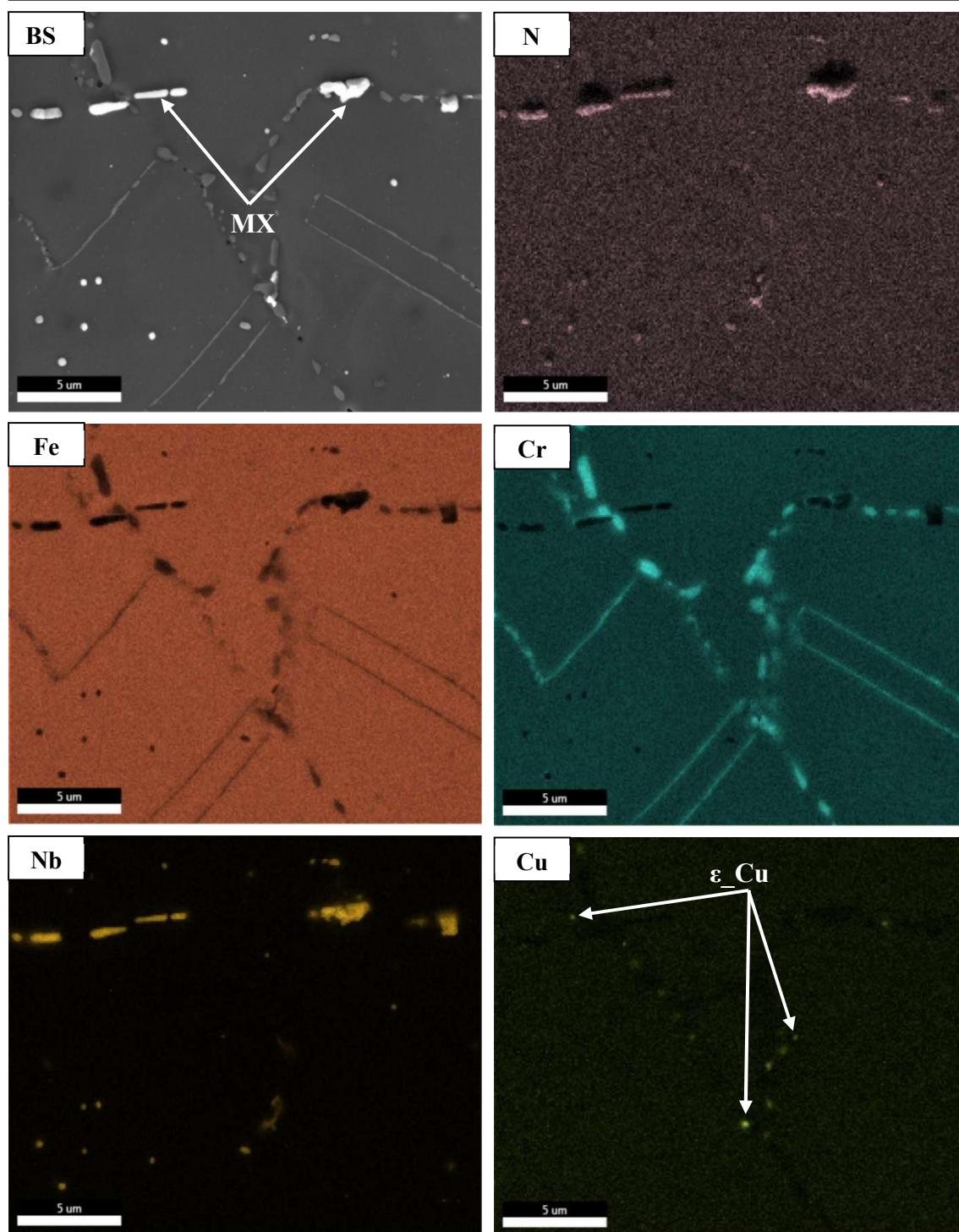
Rys. 47. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym *strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 1 000h.* Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



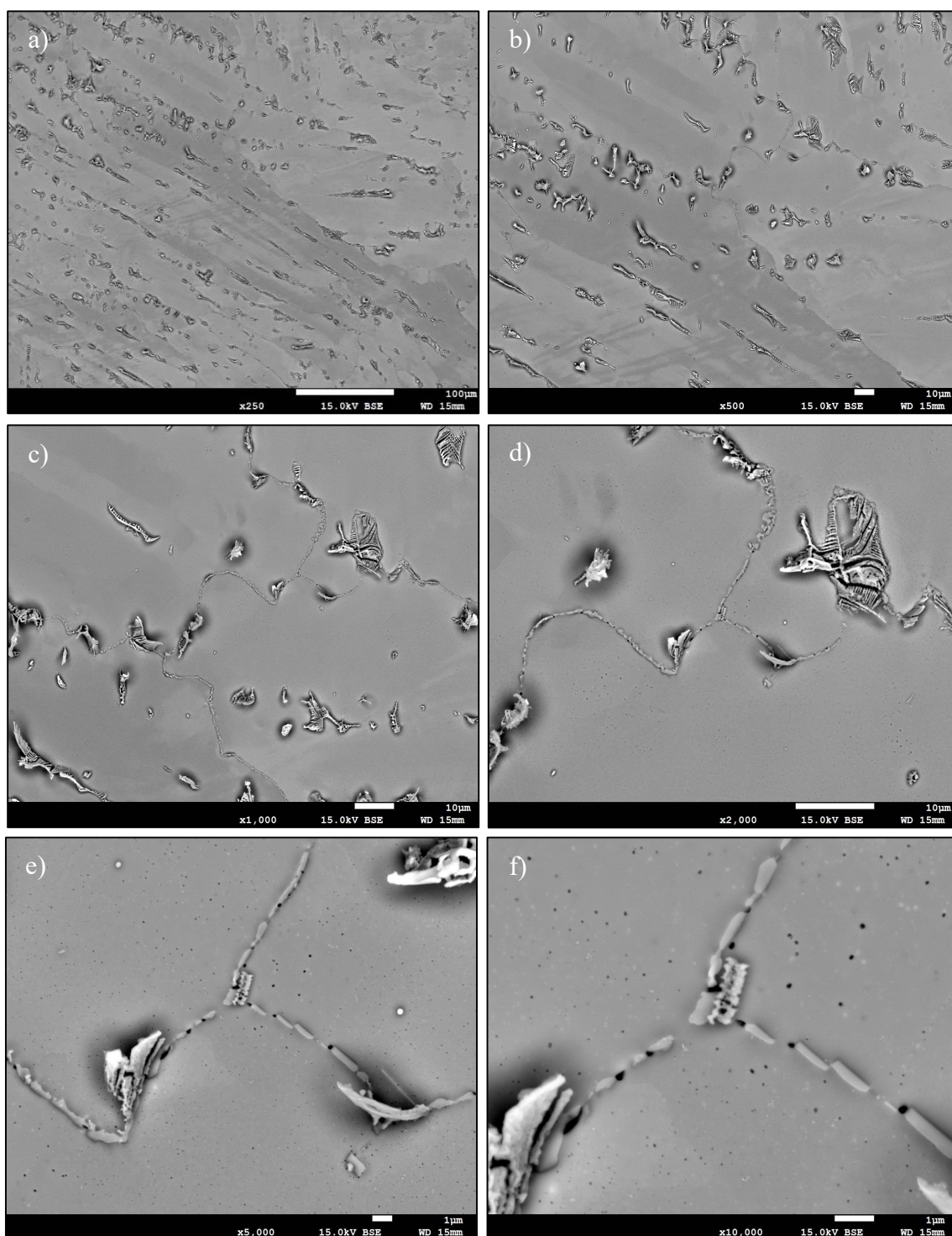
Element	[%] masy						
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Spot 5	Spot 6	Area 1
C	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	-
N	1.0	2.2	3.6	-	-	-	-
Si	0.4	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.31
Nb	13.6	27.6	36.2	-	0.6	-	-
Cr	15.7	12.8	10.5	52.0	37.1	50.8	18.8
Mn	0.6	43.6	32.8	-	50.5	-	1.0
Fe	56.2	4.4	3.4	38.2	5.9	38.6	69.4
Ni	6.3	1.1	0.8	4.0	0.9	3.6	8.1
Cu	1.9	0.2	0.3	-	0.3	-	2.4



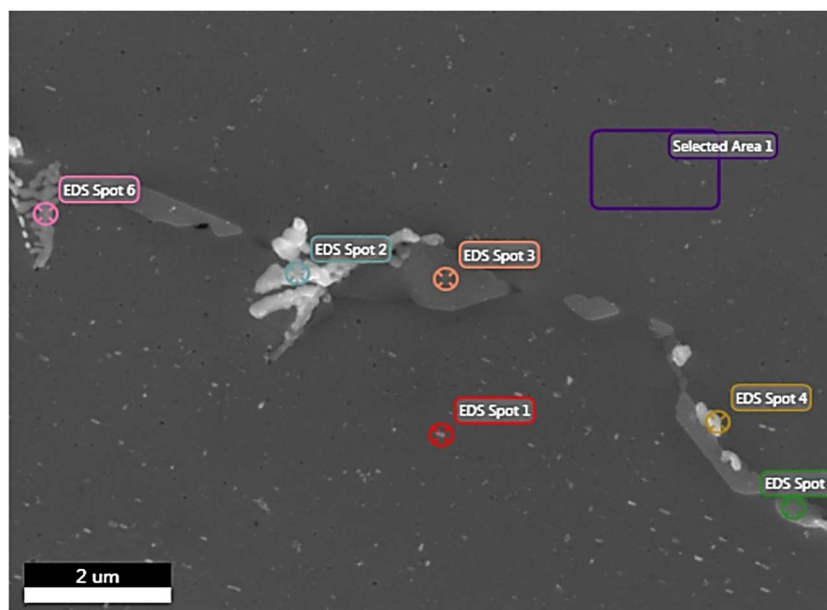
Rys. 48. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 1 000h z trawionego zglądu wzdłużnego



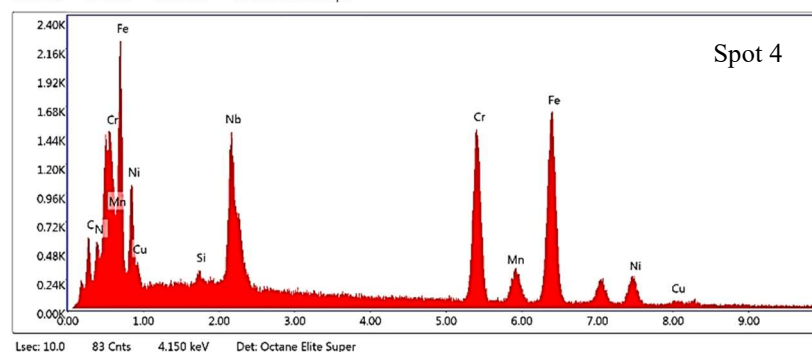
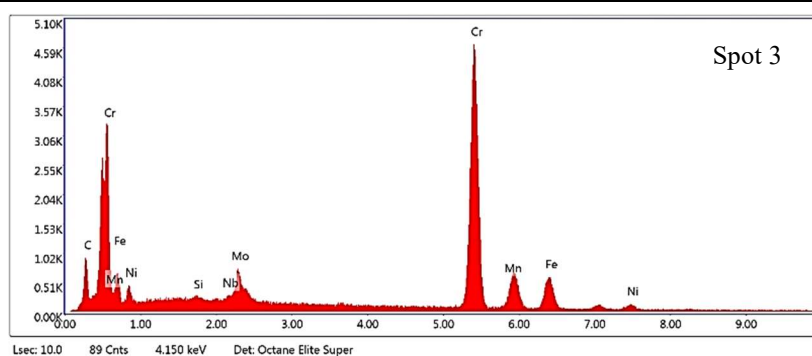
Rys. 49. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze *strefy wpływu ciepła* doczołowego złącza spawanego *po starzeniu w 750°C przez 1 000h* z trawionego zglądu *wzdłużnego*



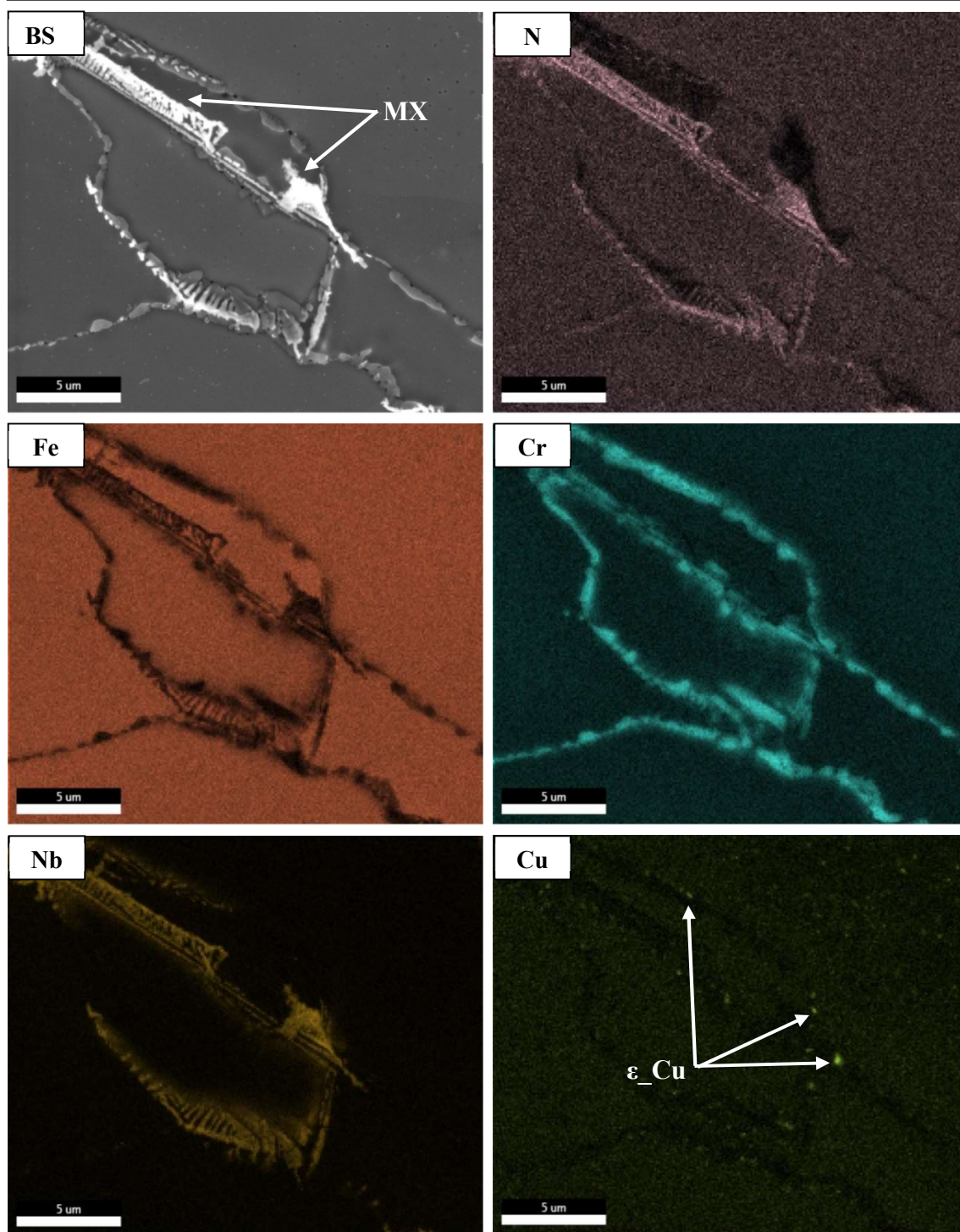
Rys. 50. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym *spoiny* doczołowego złącza spawanego **po starzeniu w 750°C przez 1 000h**. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgład wzdłużny trawiony.



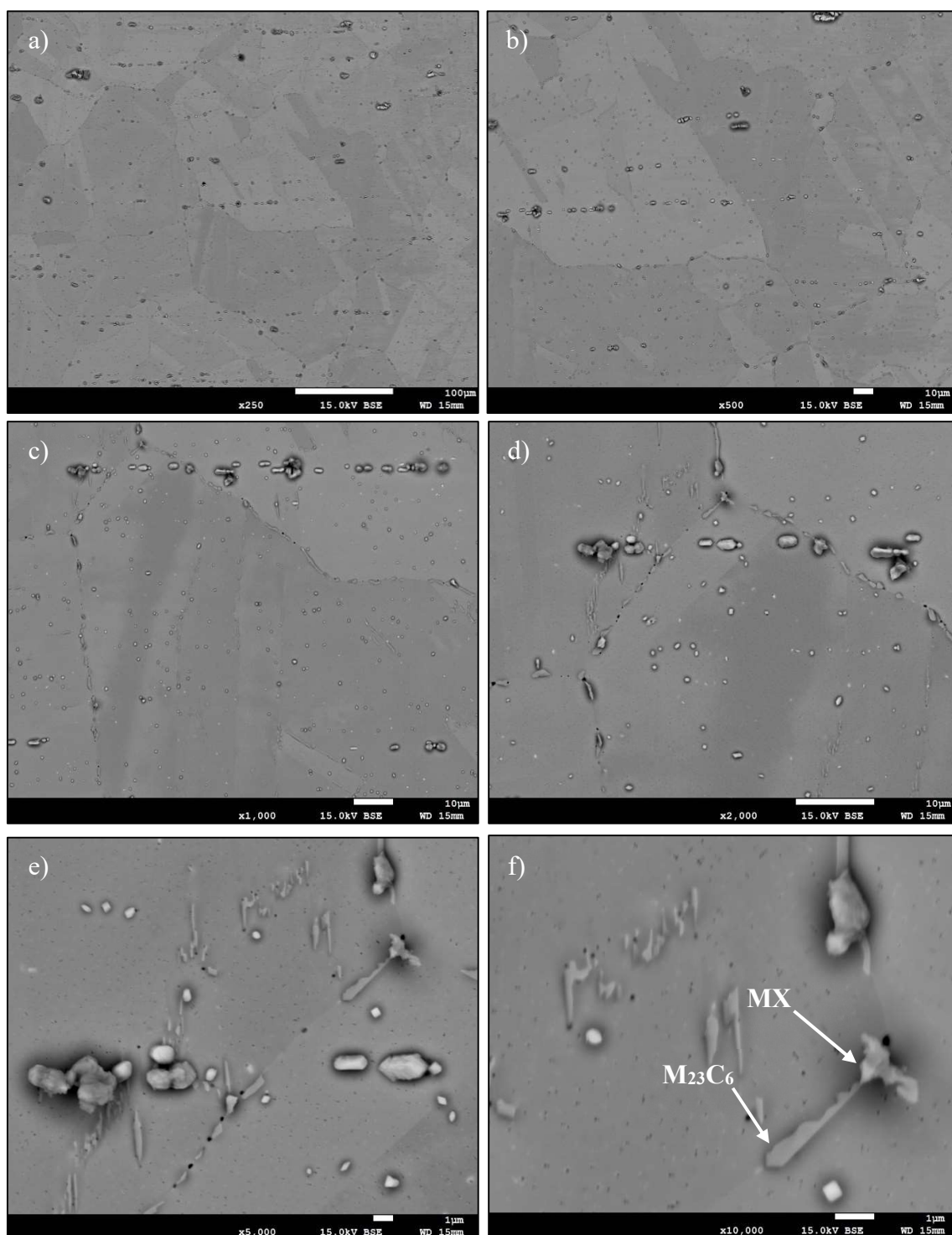
Element	[%] masy						
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Spot 5	Spot 6	Area 1
C	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	-
N	0.6	0.8	-	1.7	-	1.0	-
Si	0.5	0.3	0.1	0.4	0.3	0.5	0.4
Nb	2.9	7.5	0.5	12.2	0.7	9.9	-
Cr	18.8	22.8	70.6	24.1	53.2	17.8	17.7
Mn	2.5	1.8	1.5	1.8	1.1	2.0	2.3
Fe	56.9	46.7	14.3	44.4	30.7	52.6	63.4
Ni	12.7	10.8	3.1	9.7	6.1	11.6	13.0
Cu	2.6	2.7	-	1.6	0.8	1.6	2.3



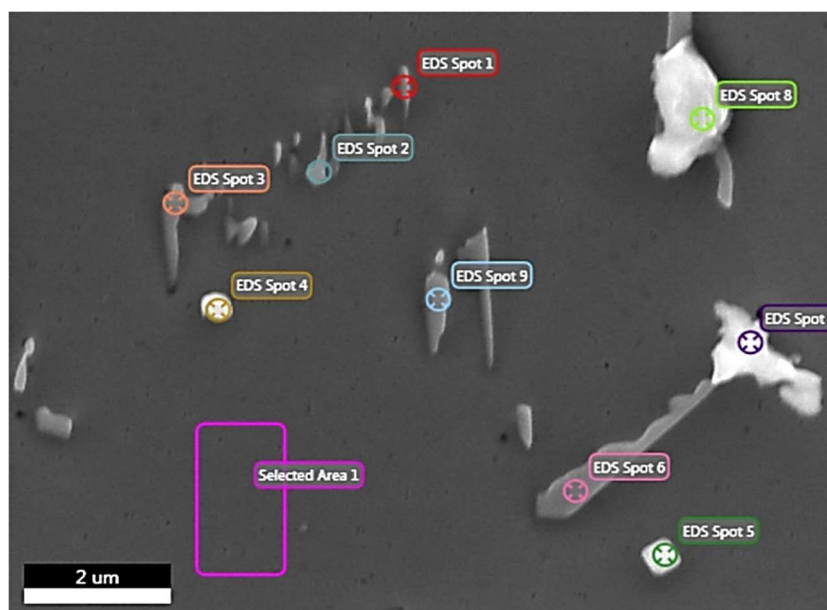
Rys. 51. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze spoiny doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 1 000h z trawionego zglądu wzdłużnego



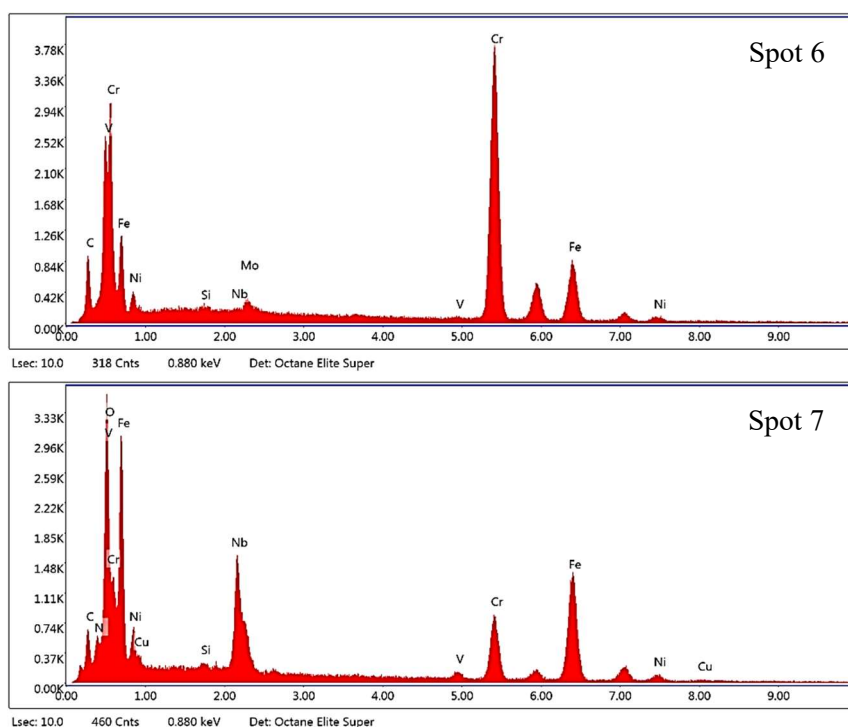
*Rys. 52. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze **spoiny** doczołowego złącza spawanego **po starzeniu w 750°C przez 1 000h** z trawionego zglądu wzdłużnego*



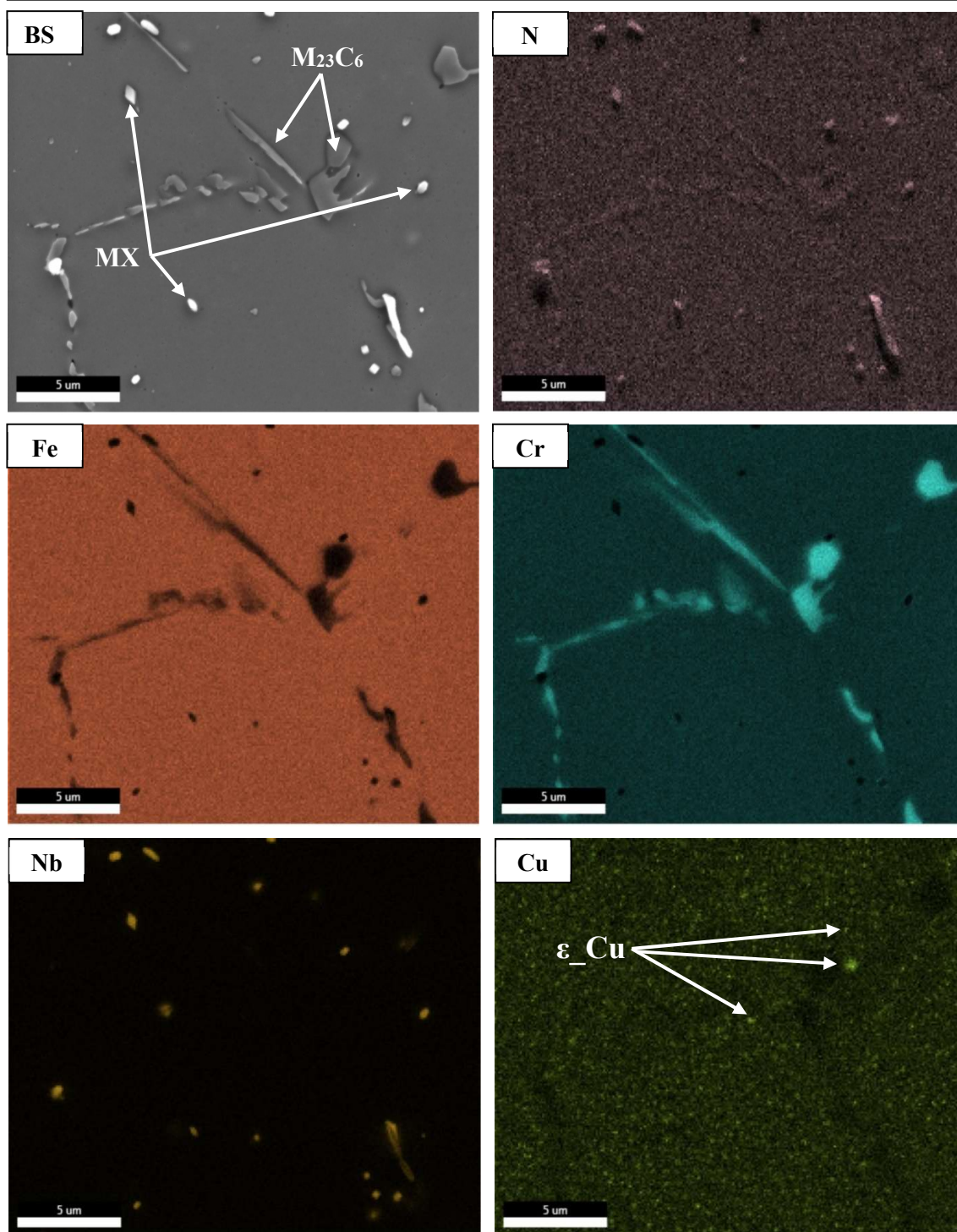
Rys. 53. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym **materiału rodzimego** przy doczołowym złączy spawanym **po starzeniu w 750°C przez 5 000h**. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



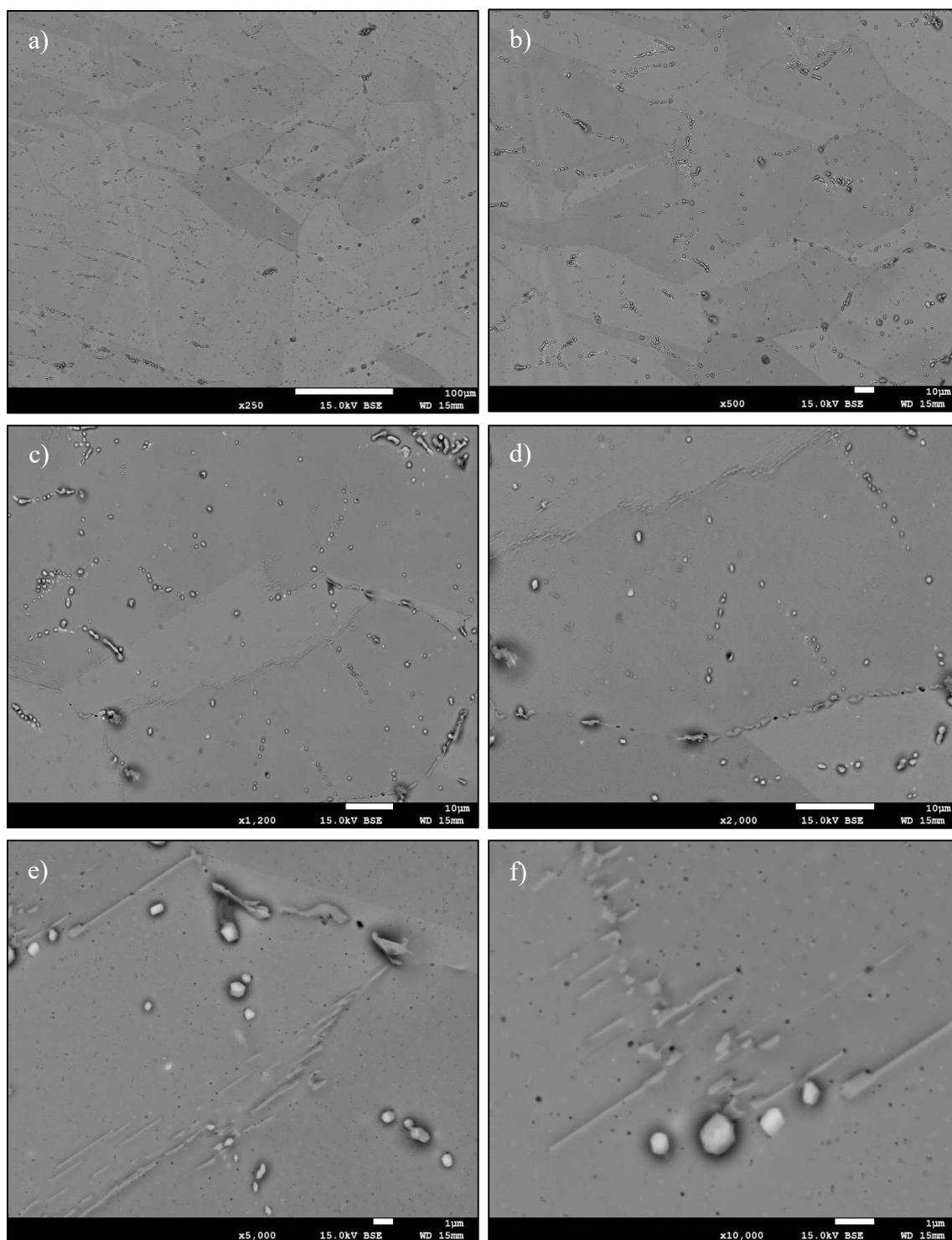
Element	[%] masy									
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Spot 5	Spot 6	Spot 7	Spot 8	Spot 9	Area 1
C	<8,0	<8,0	<8,0	9.5	9.4	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	-
N	-	-	-	4.1	3.4	-	1.3	1.9	-	-
Si	0.2	0.2	0.2	-	-	0.1	0.2	0.2	0.2	0.4
Nb	0.5	0.4	4.8	42.9	40.7	0.2	14.7	43.9	0.5	0.2
Cr	37.5	47.2	44.0	9.4	9.3	66.1	15.1	15.6	39.9	17.4
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	49.6	38.7	38.8	24.5	27.1	22.8	44.1	18.1	46.2	71.6
Ni	5.2	4.3	4.3	2.5	2.6	2.4	3.7	1.2	5.3	7.4
Cu	1.6	0.9	1.3	1.4	1.1	-	1.1	0.5	1.6	2.2



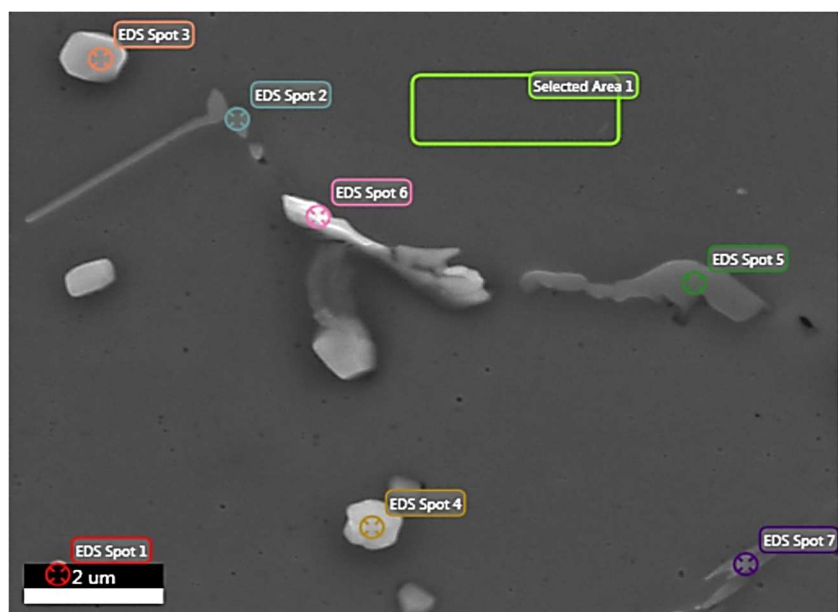
Rys. 54. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze materiału rodzimego po starzeniu w 750°C przez 5 000h z trawionego zglądu wzdłużnego



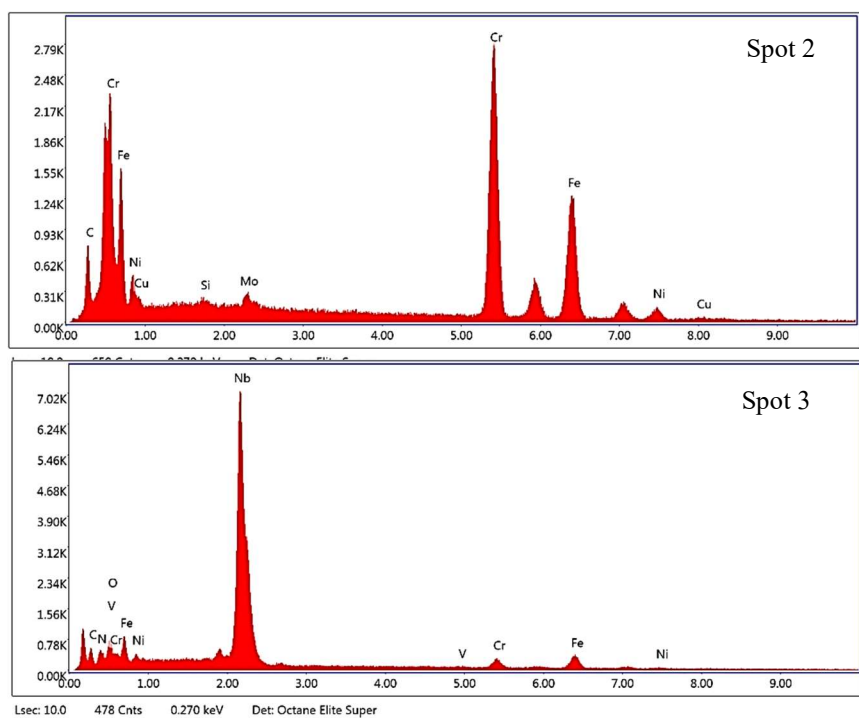
Rys. 55. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze **materiału rodzimego** po starzeniu w 750°C przez 5 000h z trawionego zglądu wzdluznego



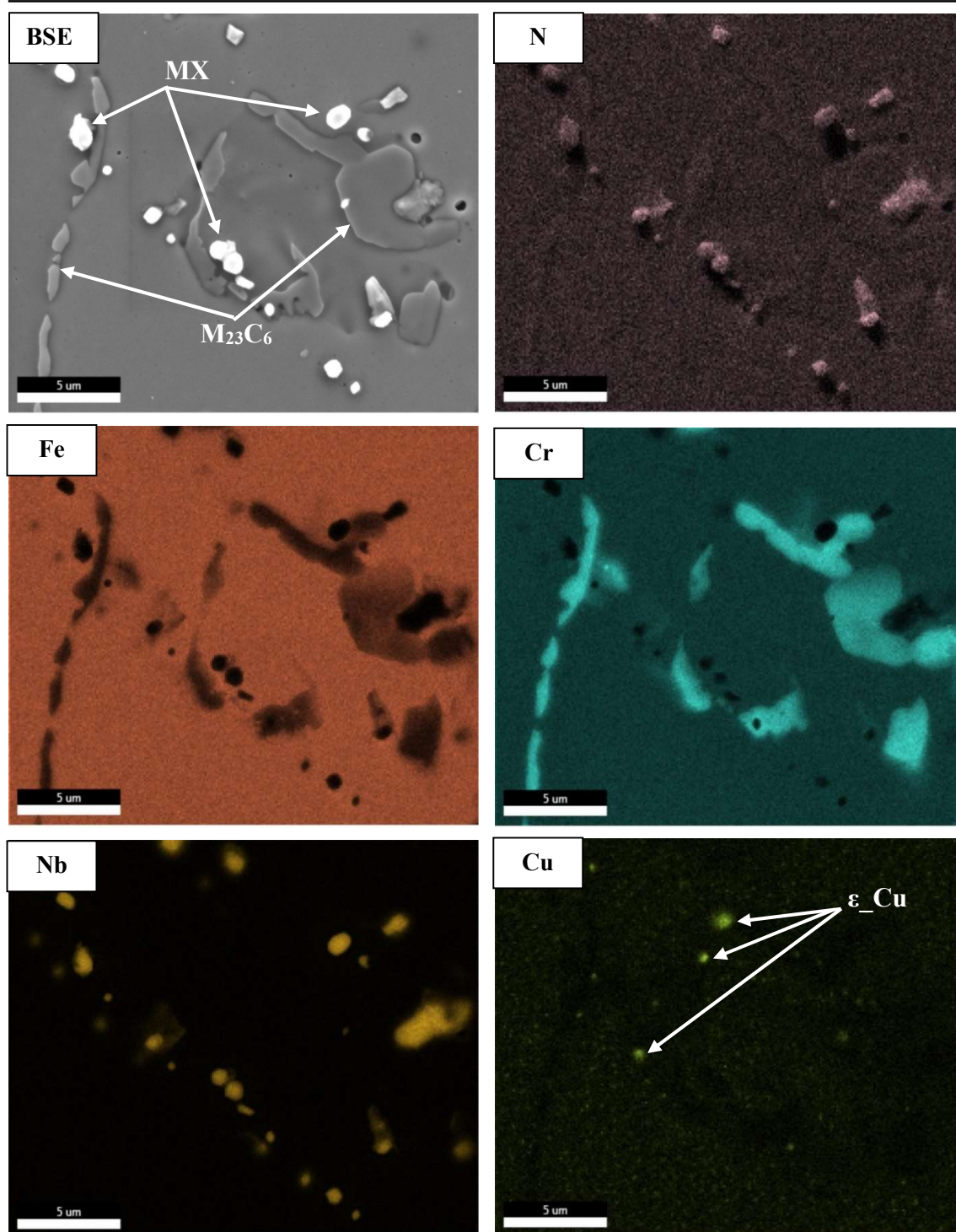
Rys. 56. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym *strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 5 000h.* Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



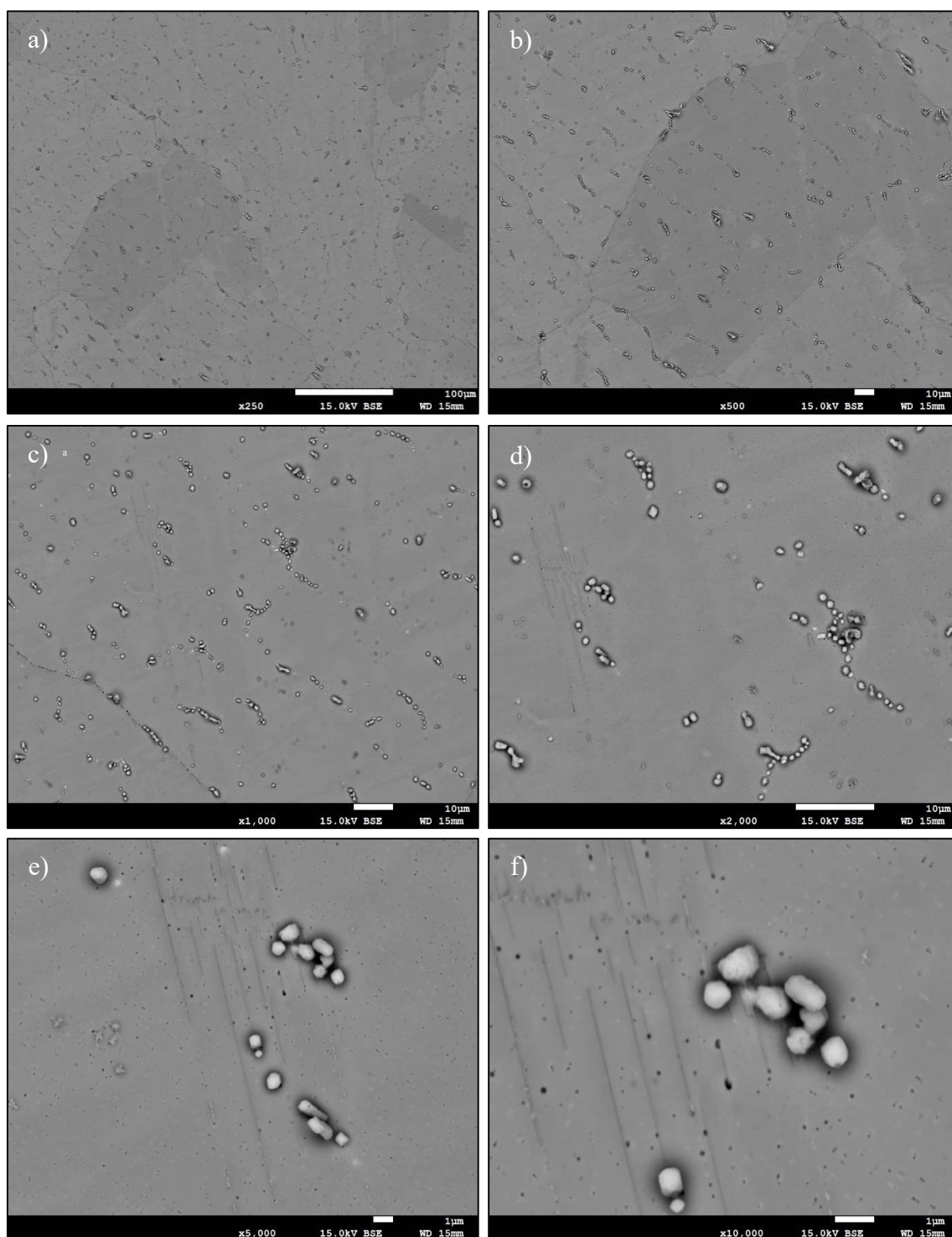
Element	[%] masy							
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Spot 5	Spot 6	Spot 7	Area 1
C	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	-
N	4.6	-	4.4	3.9	-	3.7	-	-
Si	0.2	0.2	-	-	0.1	0.2	0.2	0.3
Nb	41.6	-	68.2	60.6	0.1	17.7	0.3	0.1
Cr	9.8	49.4	4.6	11.9	71.6	20.0	33.1	18.1
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	27.5	37.3	10.2	10.2	17.8	40.0	51.3	69.2
Ni	2.7	4.6	1.0	0.8	2.3	4.0	6.6	8.5
Cu	0.6	1.2	-	-	-	1.0	1.7	2.3



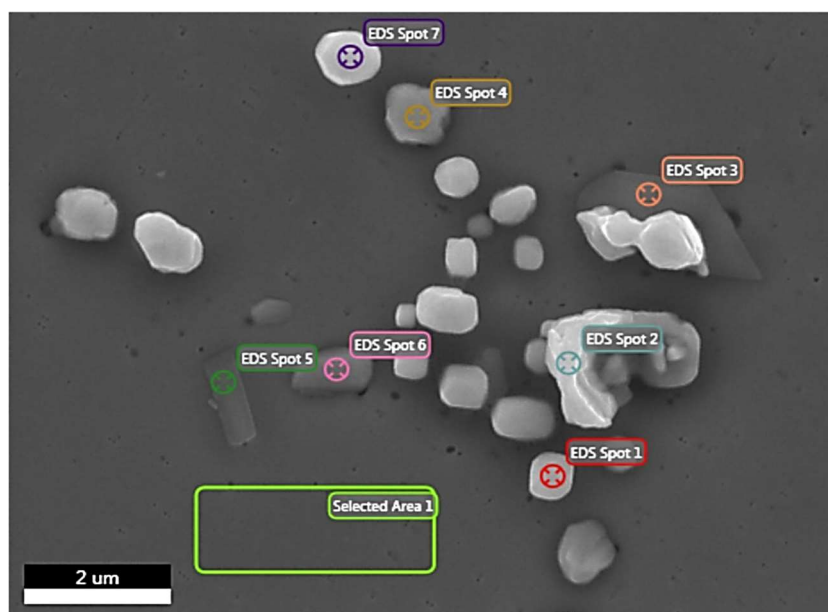
Rys. 57. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 5 000h z trawionego zglądu wzdłużnego



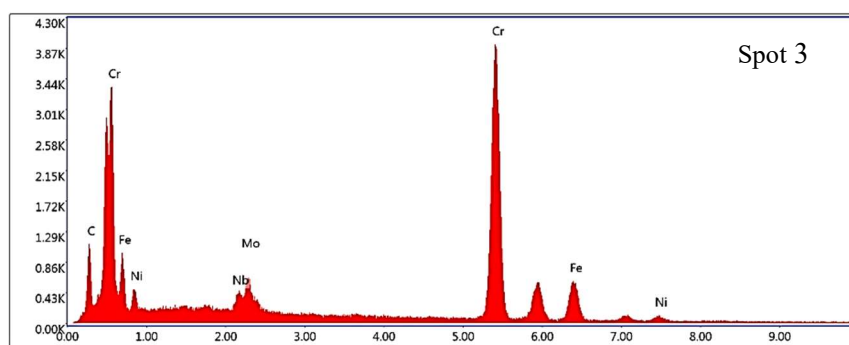
Rys. 58. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze *strefy wpływu ciepła* doczołowego złącza spawanego *po starzeniu w 750°C przez 5 000h* z trawionego zglądu *wzdłużnego*



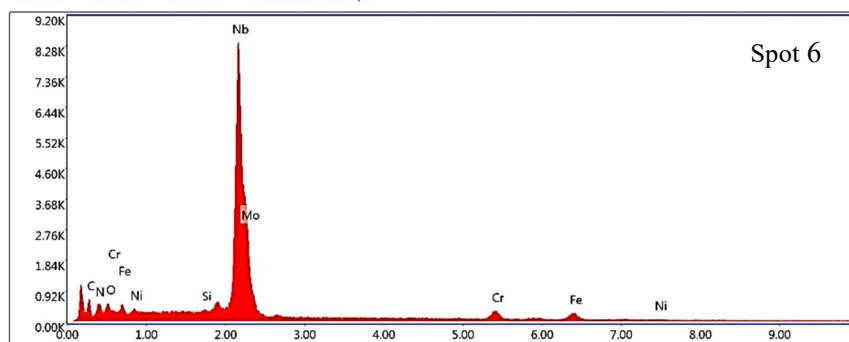
Rys. 59. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym *spoiny* doczołowego złącza spawanego **po starzeniu w 750°C przez 5 000h**. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



Element	[%] masy							
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Spot 5	Spot 6	Spot 7	Area 1
C	8.6	<8,0	8.0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	-
N	7.7	6.3	2.1	7.4	-	5.8	5.6	-
Si	-	0.2	-	-	0.1	0.2	0.1	0.4
Nb	64.6	0.4	-	68.7	0.3	72.8	71.8	0.3
Cr	4.1	47.2	68.2	8.5	66.3	4.9	3.9	18.9
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	7.8	38.7	15.7	5.8	19.6	5.8	6.6	63.8
Ni	1.6	4.3	2.6	-	3.8	0.5	0.9	12.1
Cu	0.6	0.9	-	-	-	-	-	2.1

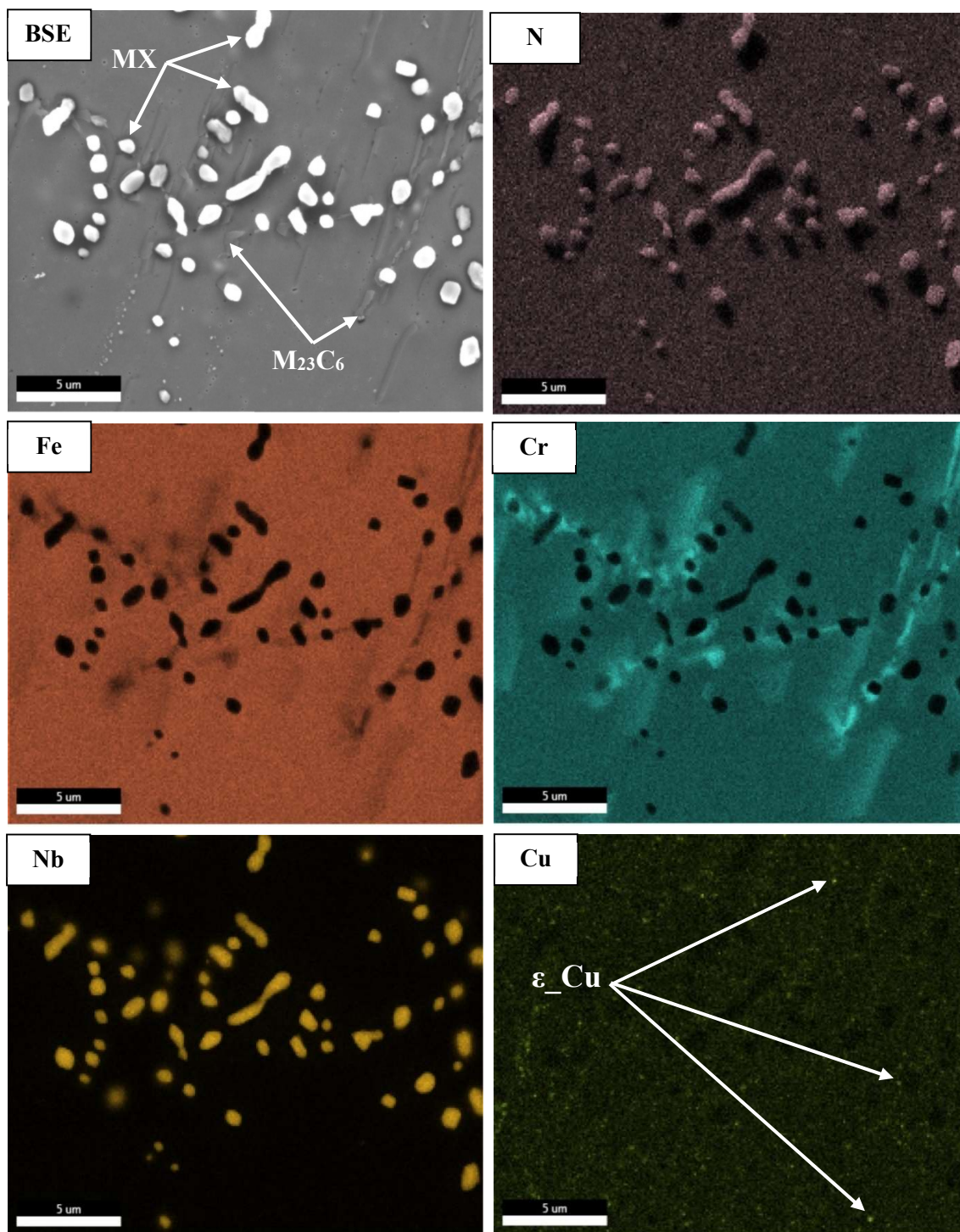


Lsec: 10.0 588 Cnts 0.670 keV Det: Octane Elite Super

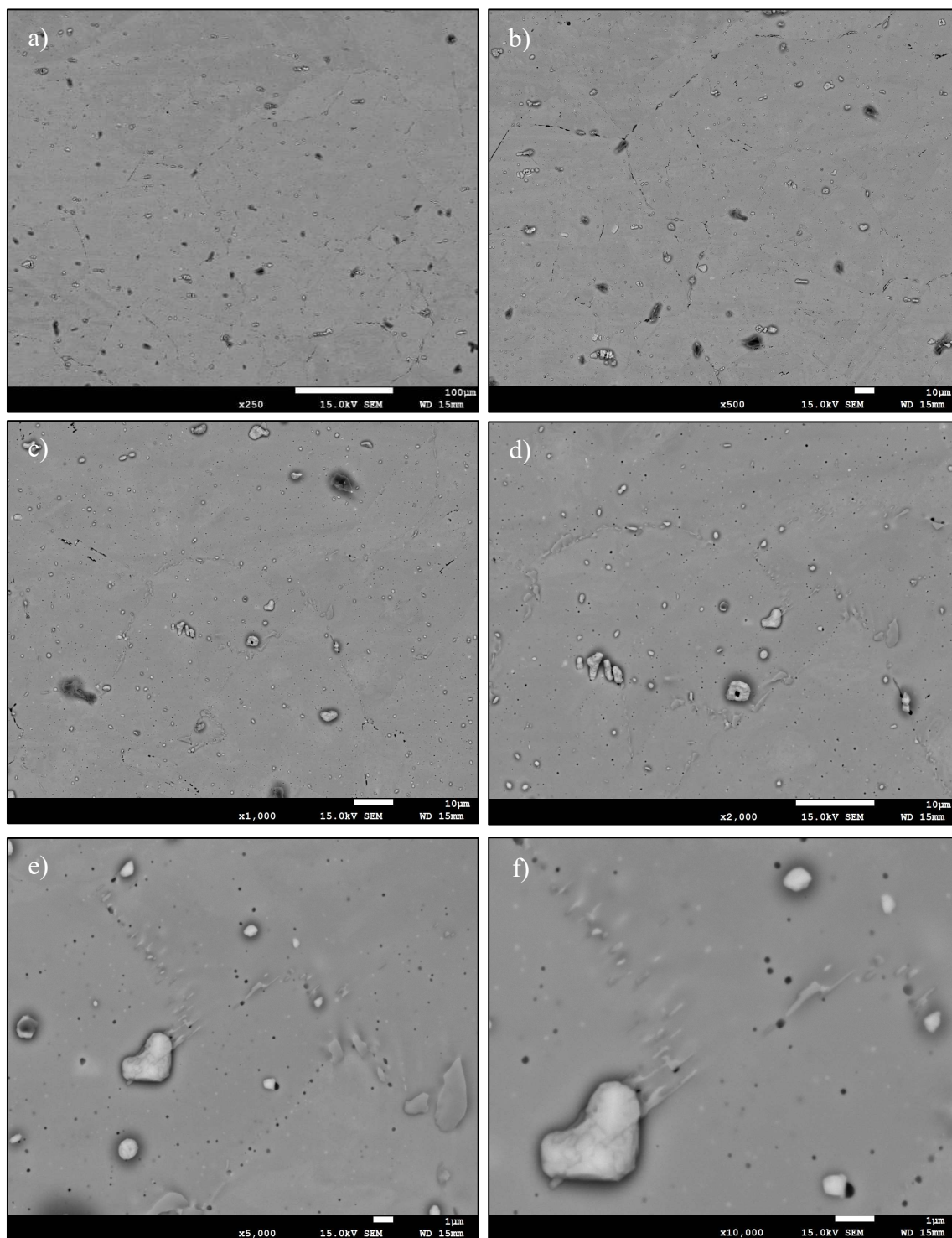


Lsec: 10.0 345 Cnts 0.670 keV Det: Octane Elite Super

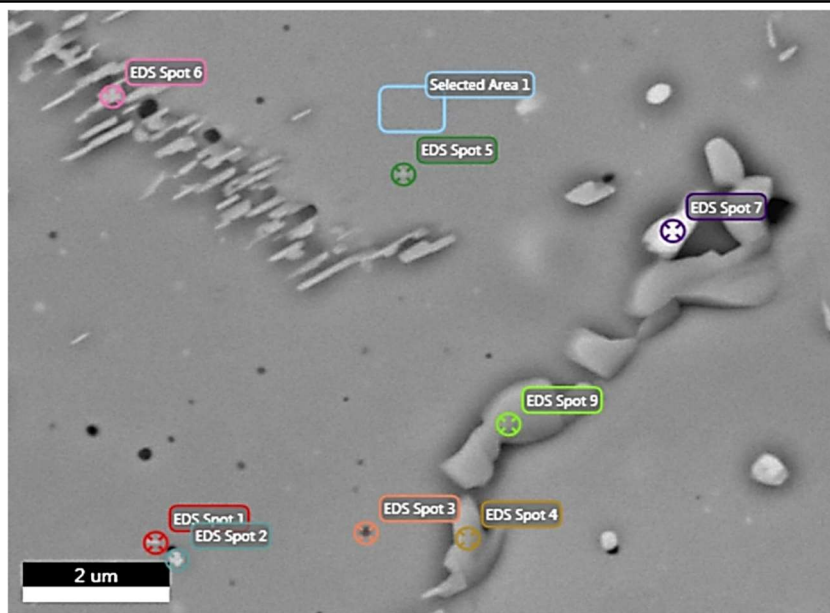
Rys. 60. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze spoiny doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 5 000h z trawionego zglądu wzdłużnego



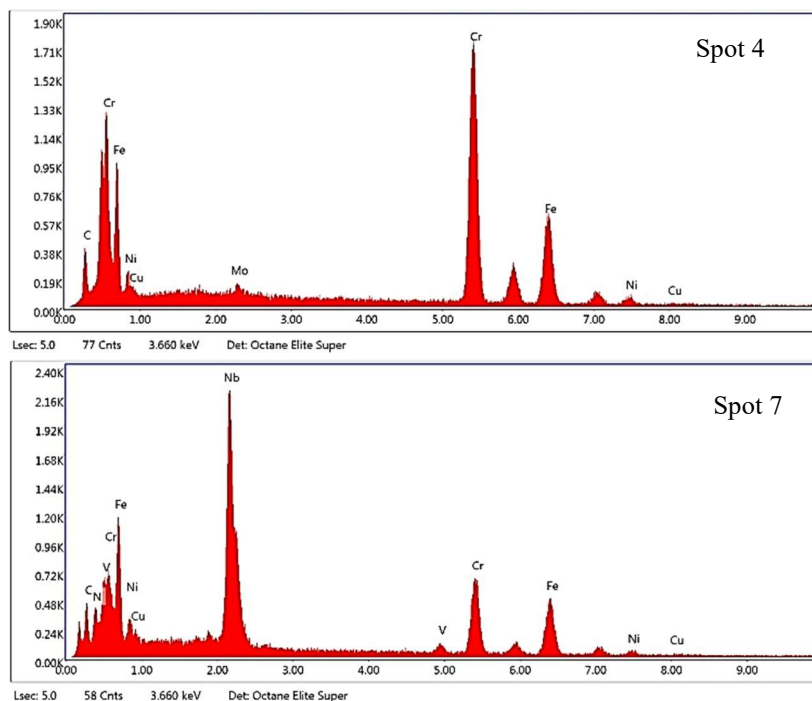
Rys. 61. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze *spoiny* doczołowego złącza spawanego *po starzeniu w 750°C przez 5 000h* z trawionego zglądu wzdlużnego



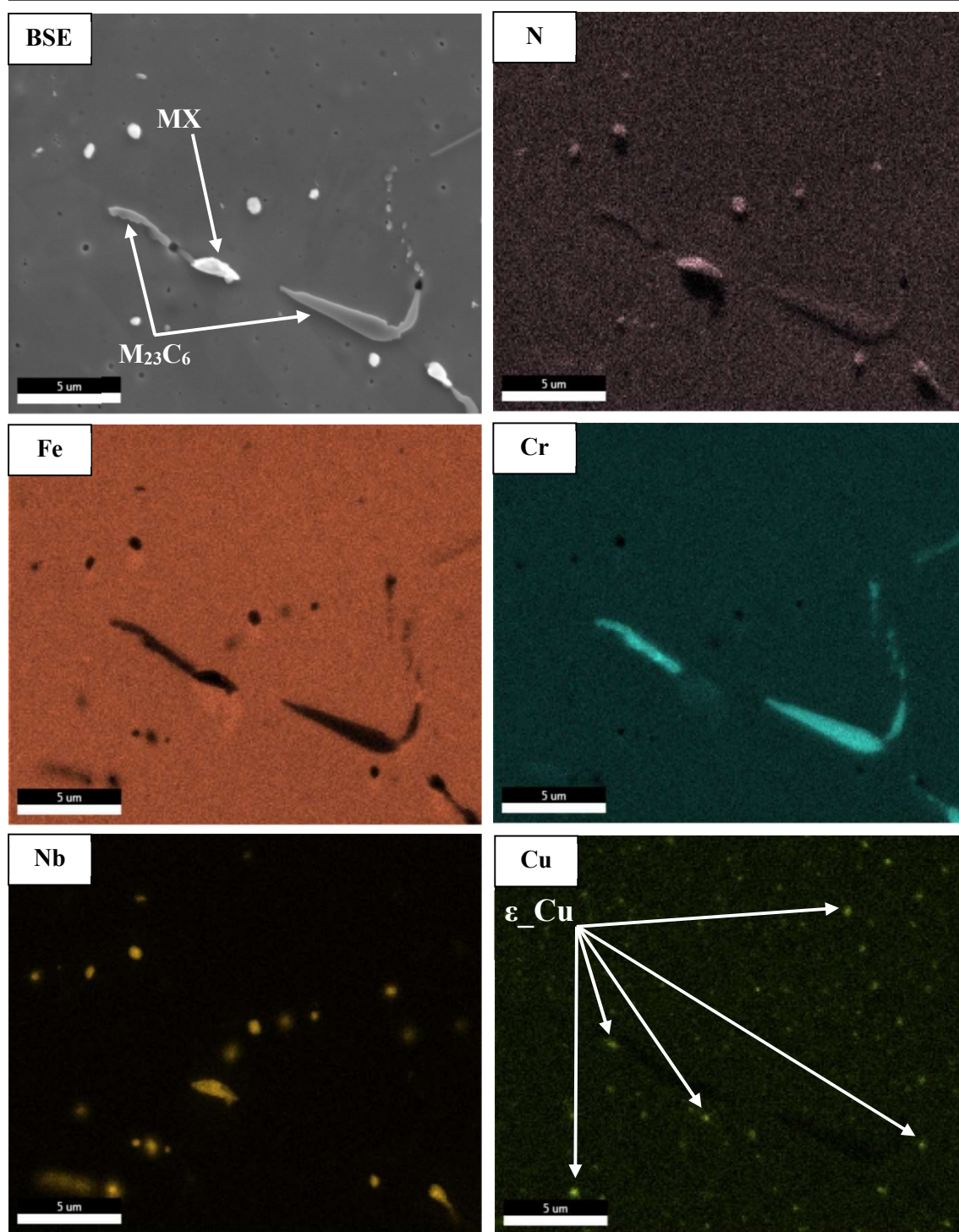
Rys. 62. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym **materialu rodzimego** przy doczołowym złączy spawanym **po starzeniu w 750°C przez 10 000h**.
Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



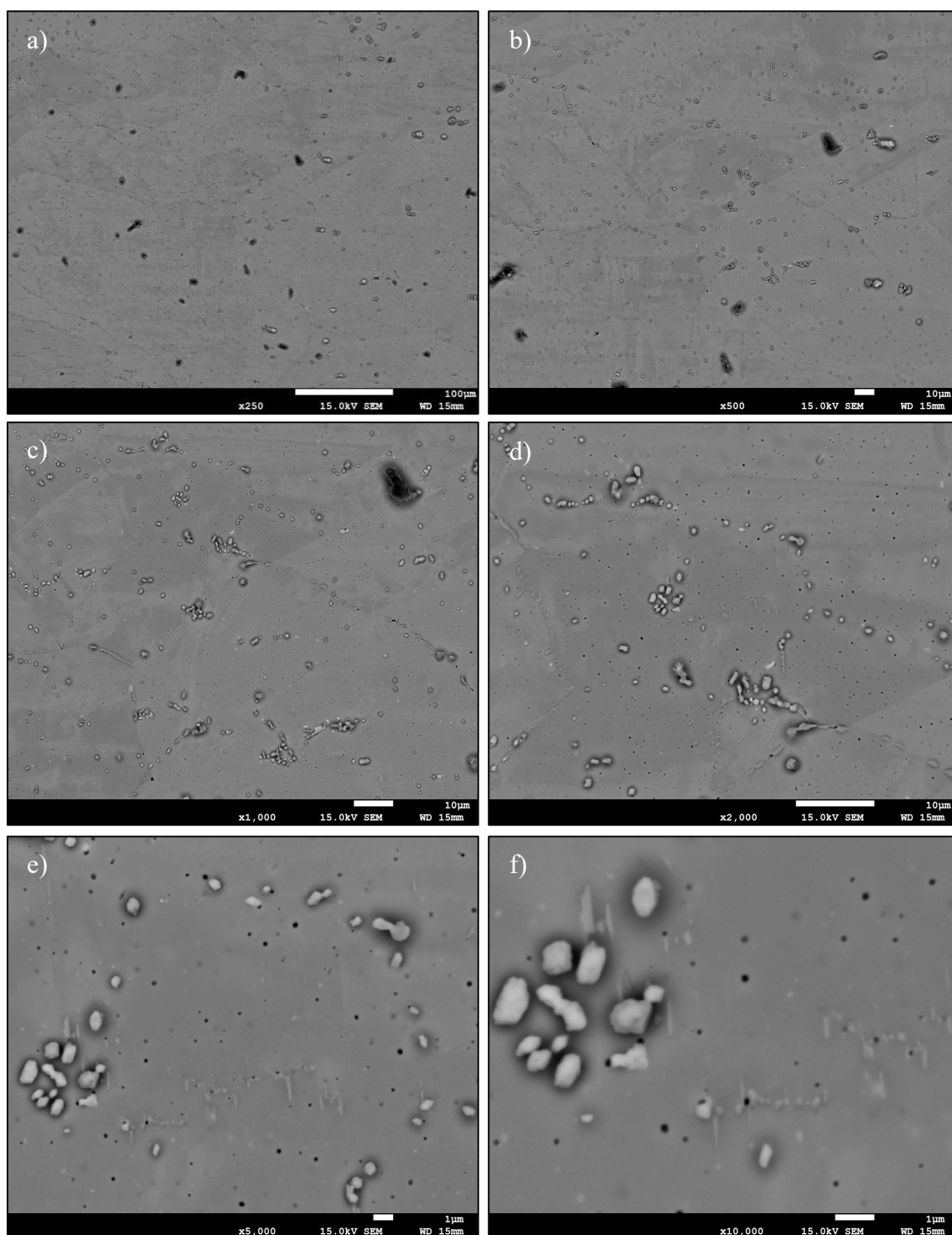
Element	[%] masy							
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Spot 5	Spot 6	Spot 7	Area 1
C	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	-
N	2.3	2.1	-	-	-	0.2	3.9	-
Si	0.3	-	0.3	-	0.3	0.4	-	0.4
Nb	7.2	26.3	-	-	-	-	37.1	-
Cr	22.8	13.9	19.2	57.1	16.9	42.8	22.7	49.1
Mn	-	0.5	-	-	-	-	-	-
Fe	55.9	44.3	70.3	32.2	57.3	42.7	25.0	39.8
Ni	6.1	4.8	7.7	3.7	6.7	4.5	1.8	4.6
Cu	1.2	2.4	1.9	0.7	17.3	1.1	0.7	1.1



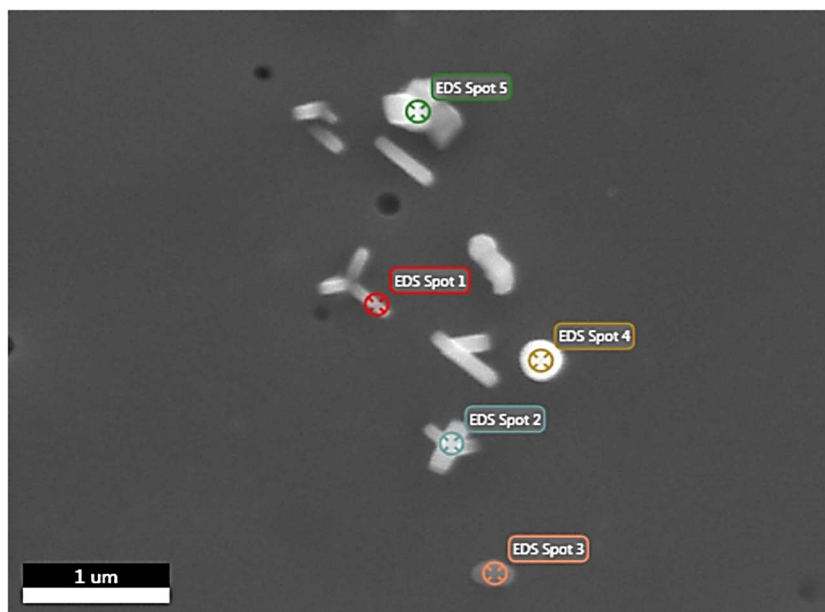
Rys. 63. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze materiału rodzimego po starzeniu w 750°C przez 10 000h z trawionego zglądu wzdłużnego



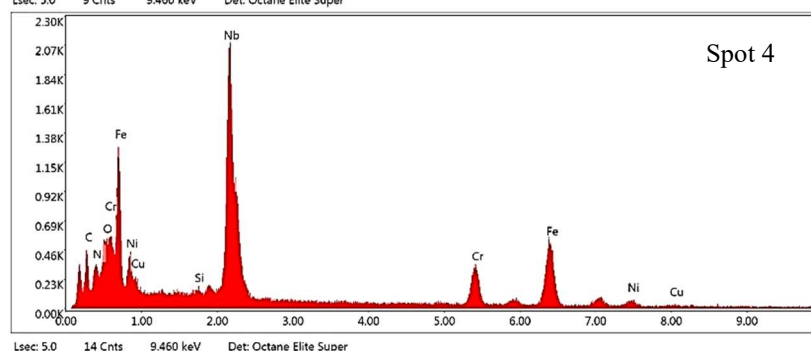
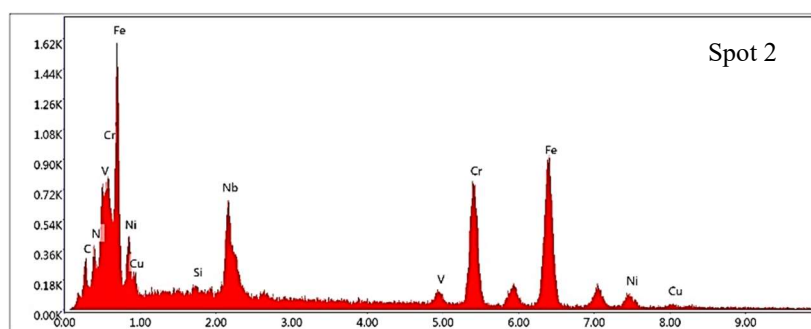
Rys. 64. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze *materiału rodzimego po starzeniu w 750°C przez 10 000h z trawionego zglądu wzdłużnego*



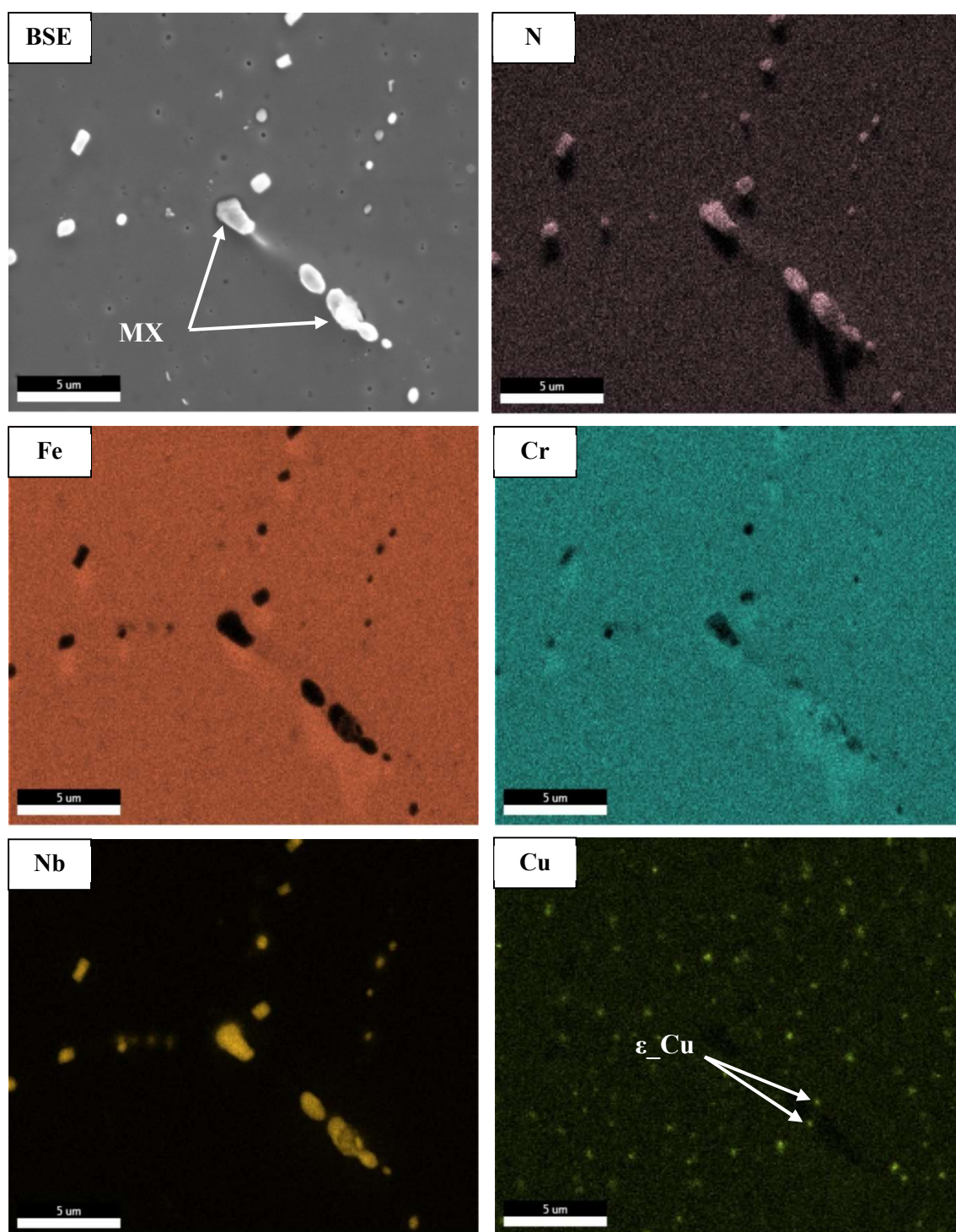
Rys. 65. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym *strefy wpływu ciepła* doczołowego złącza spawanego *po starzeniu w 750°C przez 10 000h*. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



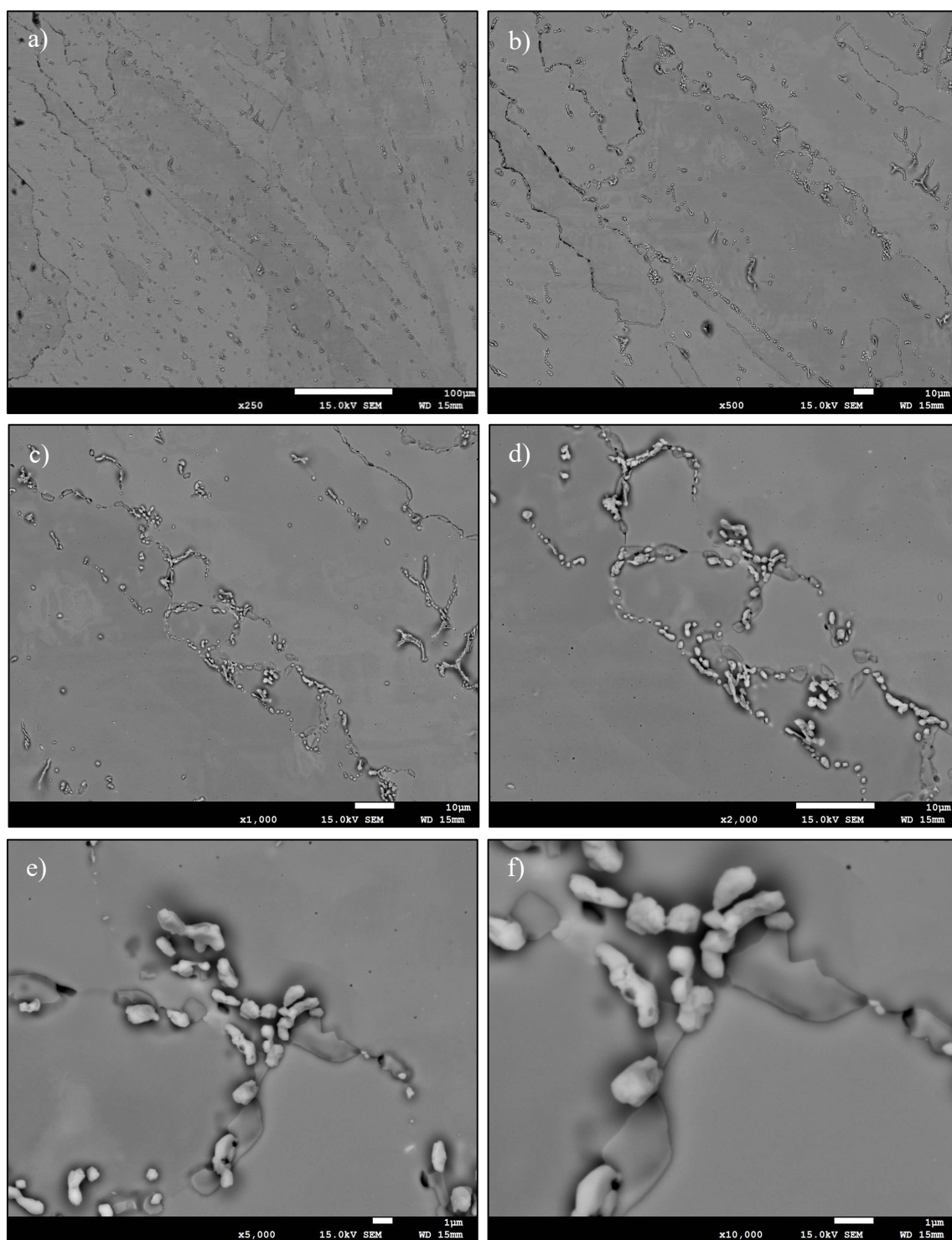
Element	[%] masy				
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Spot 5
C	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0
N	1.3	2.1	1.8	4.0	6.5
Si	0.3	0.2	0.2	0.1	-
Nb	4.4	9.9	7.4	38.7	35.5
Cr	21.4	24.4	22.1	11.2	20.6
Mn	-	-	0.5	-	0.6
Fe	59.6	49.5	54.8	30.2	24.6
Ni	7.9	6.3	6.5	3.6	2.8
Cu	1.7	1.6	1.2	1.2	1.2



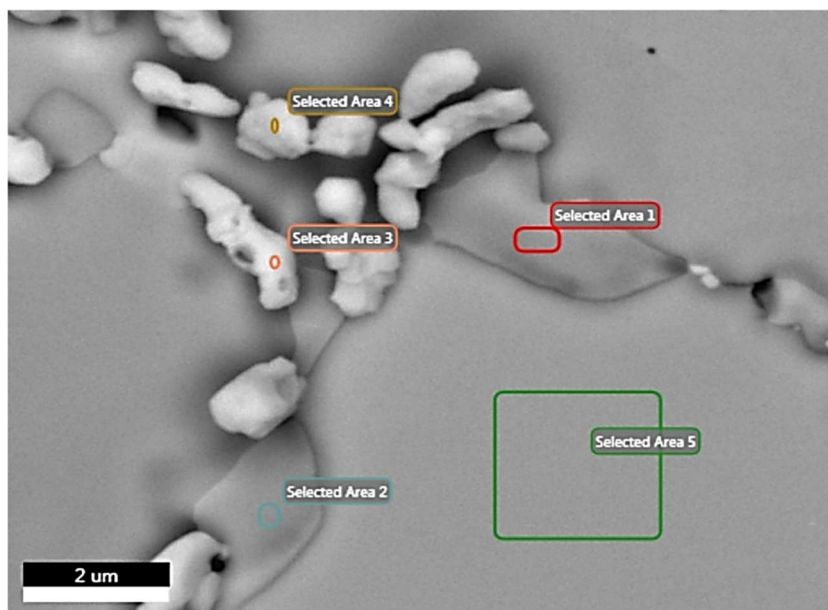
Rys. 66. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego **po starzeniu w 750°C przez 10 000h** z trawionego zglądu wzdłużnego



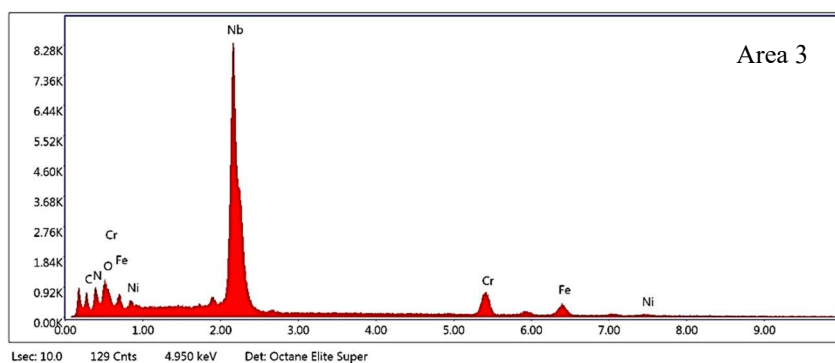
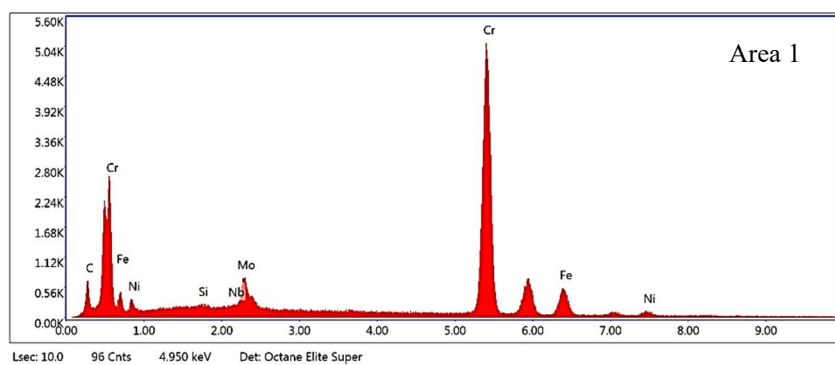
Rys. 67. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 10 000h z trawionego zglądu wzdłużnego



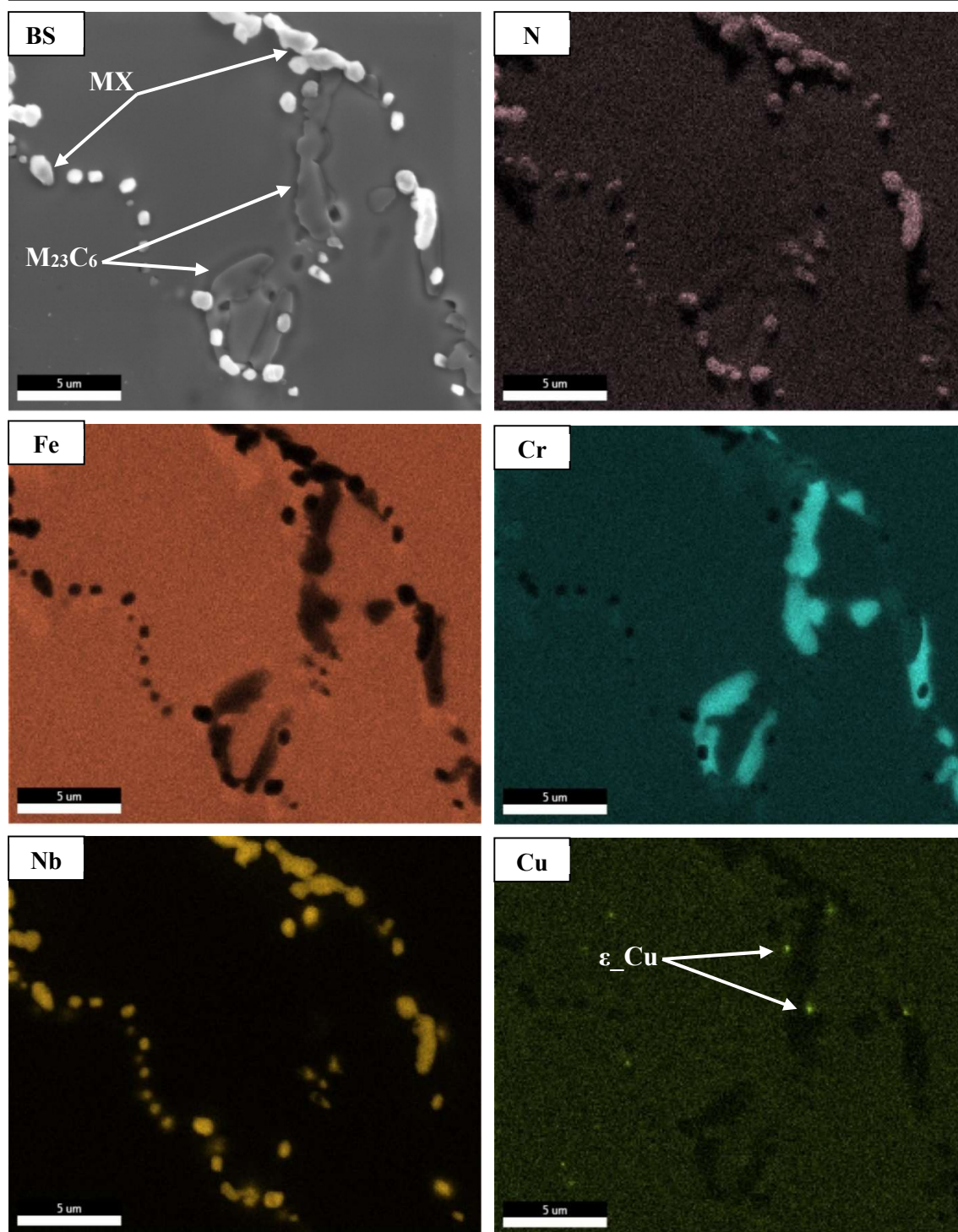
Rys. 68. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym *spoiny* doczołowego złącza spawanego **po starzeniu w 750°C przez 10 000h**. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.



Element	[%] masy				
	Area 1	Area 2	Area 3	Area 4	Area 5
C	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0
N	-	-	7.3	5.5	-
Si	0.2	0.46	-	0.1	0.5
Nb	0.5	1.37	60.6	44.0	0.1
Cr	75.7	74.4	11.6	32.4	18.3
Mn	-	2.5	-	-	2.5
Fe	12.3	13.8	8.0	7.5	62.0
Ni	2.9	3.2	1.6	0.5	13.8
Cu	-	-	-	-	2.1



Rys. 69. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze spoiny doczołowego złącza spawanego *po starzeniu w 750°C przez 10 000h* z trawionego zglądu wzdłużnego

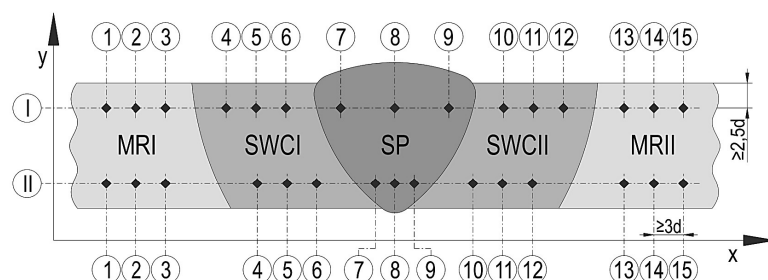


*Rys. 70. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze **spoiny** doczołowego złącza spawanego **po starzeniu w 750°C przez 10 000h** z trawionego zglądu wzdłużnego*

3.6. BADANIA TWARDOŚCI

Stosowane w energetyce stale austenityczne najczęściej dostarczane są po obróbce cieplnej przesyleniu. Dzięki umocnieniu roztworowemu stale te charakteryzują się wysoką plastycznością oraz dobrą ciągliwością, przy relatywnie niskiej granicy plastyczności oraz twardości. Zachodzące procesy wydzielania faz wtórnych podczas starzenia badanego złącza spawanego prowadzą do jej dodatkowego umocnienia. Wraz z czasem starzenia następuje wzrost wielkości cząstek faz wtórnych kosztem ubożenia osnowy w pierwiastki wchodzące w skład wydzieleni, co widocznie obniża zdolność blokowania ruchu dyslokacji przez rozpuszczone w osnowie, celowo wprowadzone do składu badanej stali pierwiastki. Dodatkowo umocnienie wydzieleniowe jest uzależnione od ilości i wielkości wydzieleni wtórnych określanej jako dyspersja.

Badanie twardości HV1 rozumiane jako pomiary przy małej sile tj. $1 \text{ [kG]} \approx 9,807 \text{ [N]}$ zostały wykonane na zglądach poprzecznych uzyskanych z jednoimiennych złączy spawanych ze stali Super 304H w stanie dostawy oraz po starzeniu w temperaturze 700°C i 750°C w czasach 1 000h, 5 000h oraz 10 000h. Przebadano każdą ze stref złącza spawanego w dwóch liniach; przy licu spoiny (linia I) oraz przy grani spoiny (linia II) zgodnie siatką badawczą przedstawioną na rysunku 71. Pomiar twardości wykonano z zachowaniem wytycznych normy [115].

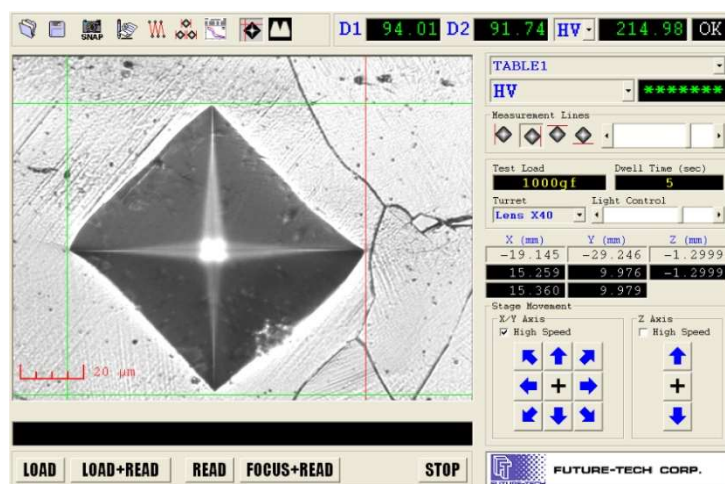


Rys. 71. Siatka pomiarowa na potrzeby pomiarów twardości Vickersa w poszczególnych strefach złącza spawanego. (MR-materiał rodzimy, SWC-strefa wpływu ciepła, SP-spoina, d-średnia długość przekątnej odcisku)

Na rysunku 72 przedstawiono obraz odcisku wglębnika wykorzystywanego w badaniu twardości oraz pomiar przekątnych wykonywany w celem określenia twardości materiału badanego materiału.

Uśrednione wyniki badania twardości HV1 złączy spawanych ze stali Super 304H zestawiono w tabeli 24 z podziałem na strefę wykonanego pomiaru w złączu spawanym oraz czas i temperaturę starzenia materiału.

Na podstawie uśrednionych wyników pomiarów twardości sporządzone zostały charakterystyki (Rys. 73-74) zależności twardości HV1 od czasu i temperatury starzenia z podziałem na kolejne strefy złącza spawanego. Wykonane charakterystyki twardości posłużyły do lepszego zobrazowania uzyskanych wyników oraz do ich analizy.

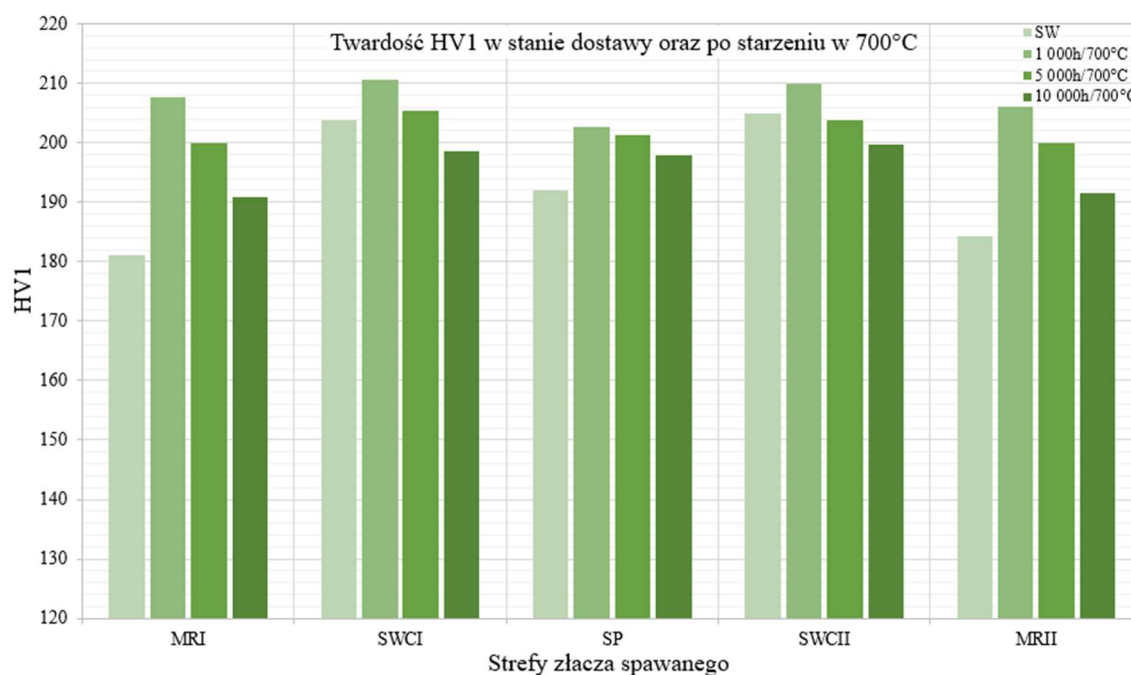


Rys. 72.

Obraz odcisku
wglębienia w powiększeniu - Pomiar przekątnych odcisku ostrosłupa prawidłowego;
 $d_1=94.01\mu\text{m}$, $d_2=91.74\mu\text{m}$ oraz odczyt twardości Vickersa $HV1=214.98$ w SWCI

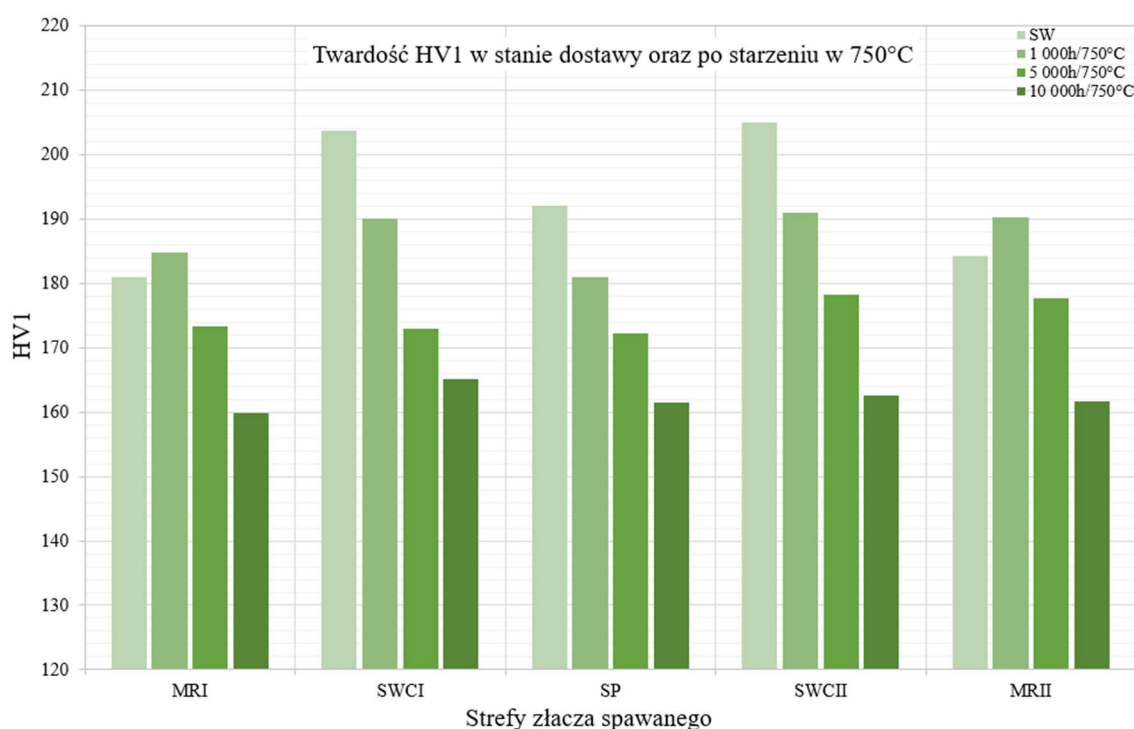
Średnie arytmetyczne wartości twardości HV1							
Strefy złącza spawanego	SW	1 000h	5 000h	10 000h	1 000h	5 000h	10 000h
		700°C			750°C		
MRI	181,0	207,7	200,0	190,8	184,7	173,3	159,8
SWCI	203,7	210,7	205,5	198,5	190,0	173,0	165,2
SP	192,0	202,7	201,2	197,8	181,0	172,3	161,5
SWCII	205,0	210,0	203,8	199,7	191,0	178,2	162,7
MRII	184,3	206,0	200,0	191,5	190,3	177,7	161,7

Tabela 24. Wyniki badania twardości HV1



Rys. 73. Zestawienie wyników pomiarów twardości HV1 jednoimiennego złącza spawanego ze stali Super 304H w stanie dostawy oraz po starzeniu w temperaturze 700°C

Dla badanego materiału w stanie dostawy (Rys. 73, 74) zaobserwowano wyraźnie większą twardość w strefach wpływu ciepła odpowiednio o ok 12,5% i 13,3% względem twardości materiału rodzimego MRI oraz nieznaczny wzrost twardości w spoinie o ok 6% względem materiału rodzimego MRI. Występuje również wzrost twardości po starzeniu w czasie 1 000h w temperaturze 700°C względem materiału w stanie wyjściowym. Jest to związane z powstawaniem wydzielin MX, $M_{23}C_6$ oraz bogatej w miedź, drobnodispersyjnej fazy ϵ_{Cu} i jest efektem długotrwałego oddziaływania podwyższonej temperatury. Szczególnie jest to widoczne w materiale rodzimym MRI; wzrost twardości o ok 15%, i MRII; wzrost twardości o około 10,5%. Wraz z wydłużeniem czasu starzenia zaobserwowano stopniowy spadek twardości w każdej ze stref starzonego złącza spawanego w temperaturze 700°C. W złączu spawanym starzonym w czasie 10 000h w materiale rodzimym MRI i MRII oraz w spoinie twardość jest wyższa odpowiednio o ok 5,5%, 4% i 3% od twardości złącza spawanego w stanie dostawy.

**Rys. 74.** Zestawienie wyników pomiarów twardości HV1 jednoimiennego złącza spawanego ze stali Super 304H w stanie dostawy oraz po starzeniu w temperaturze 750°C

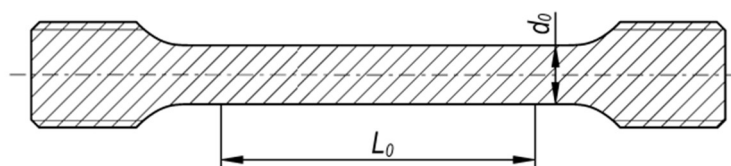
Nieznaczny wzrost twardości dla materiału starzonego w temperaturze 750°C względem materiału w stanie dostawy zaobserwowano jedynie w materiale rodzimym MRI i MRII starzonym w czasie 1 000h. Różnice te wynoszą odpowiednio dla MRI 2% oraz dla MRII 3,3%.

W pozostałych strefach złącza spawanego, tj. w strefach wpływu ciepła oraz w spoinie zaobserwowano spadek twardości wraz ze wzrostem czasu starzenia. Najwyższe spadki twardości względem materiału w stanie dostawy widoczne są w strefach wpływu ciepła SWCI i SWCII i wynoszą odpowiednio po starzeniu w czasie 1 000h -6,7% i -6,8%, po starzeniu czasie 5 000h -15,1% i -13,7% oraz po starzeniu w czasie 10 000h odpowiednio -19% i -20,6%. Spadek twardości związany jest ze stopniowym mięknięciem osnowy i koagulacją wydzielen.

3.7. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH

Właściwości mechaniczne są jednym z zespołów cech charakteryzujących przydatność materiału do wymagań eksploatacyjnych. W przypadku złączy spawanych pracujących pod obciążeniem w warunkach wysokiej temperatury oczekuje się utrzymania wymaganych właściwości mechanicznych w całym założonym, obliczeniach okresie roboczym.

Przygotowanie próbek do badań własności mechanicznych (Rys. 49) oraz przebieg statycznej próby rozciągania przeprowadzono zgodnie z wytycznymi normy EN ISO 6892 -1 [117].

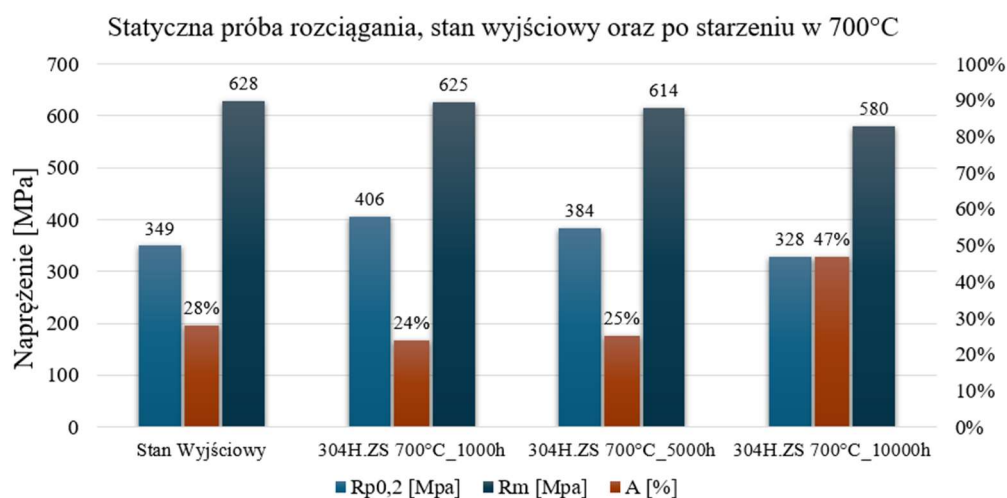


Rys. 75. Kształt próbek do statycznej próby rozciągania.

Wyniki uzyskane w statycznej próbie rozciągania zestawiono w tabeli 26 oraz przedstawiono na Rys. 76,77, odpowiednio dla materiału starzonego w temperaturze 700°C oraz 750°C.

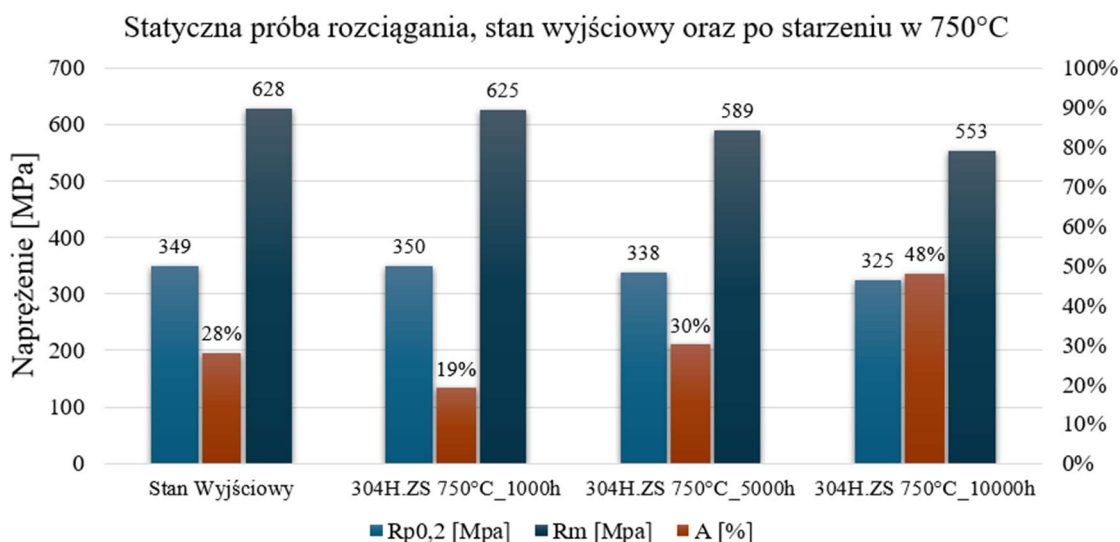
Tabela 25. Właściwości mechaniczne wyznaczone podczas statycznej próby rozciągania.

Średnie wartości właściwości mechanicznych							
	SW	1 000h	5 000h	10 000h	1 000h	5 000h	10 000h
		700°C			750°C		
R _{p0,2} [MPa]	393	406	384	328	350	338	325
R _m [MPa]	628	625	614	580	625	589	553
A [%]	28	24	25	47	19	30	48



Rys. 76. Właściwości wytrzymałościowe złącza spawanego ze stali Super 304H w stanie dostawy oraz po starzeniu w temperaturze 700°C

Na rysunku 77 pokazano wpływ czasu starzenia w temperaturze 700°C na wytrzymałość na rozciąganie R_m , umowną granicę plastyczności $R_{p0,2}$ i wydłużenie A wyznaczone w temperaturze pokojowej złącza spawanego ze stali Super 304H. Zaobserwowano wzrost umownej granicy plastyczności po starzeniu w czasie 1 000h oraz w czasie 5 000h o odpowiednio 16% i 10%. Po starzeniu w czasie 10 000h nastąpił spadek wytrzymałości w stosunku do materiału w stanie dostawy o 6%. W przypadku wytrzymałości na rozciąganie R_m nie stwierdzono wzrostu wytrzymałości na początkowym etapie starzenia, jak w przypadku umownej granicy plastyczności. We wszystkich czasach starzenia utrzymuje się tendencja spadkowa i wynosi odpowiednio dla 1 000h 0,5%, dla 5 000h 2% oraz dla 10 000h 7,6%. Zmiany wydłużenia wraz z czasem starzenia przedstawiają się następująco: dla 1 000h spadek o 14%, dla 5 000h spadek o 10%, natomiast dla 10 000h odnotowano znaczny wzrost wynoszący 68%.



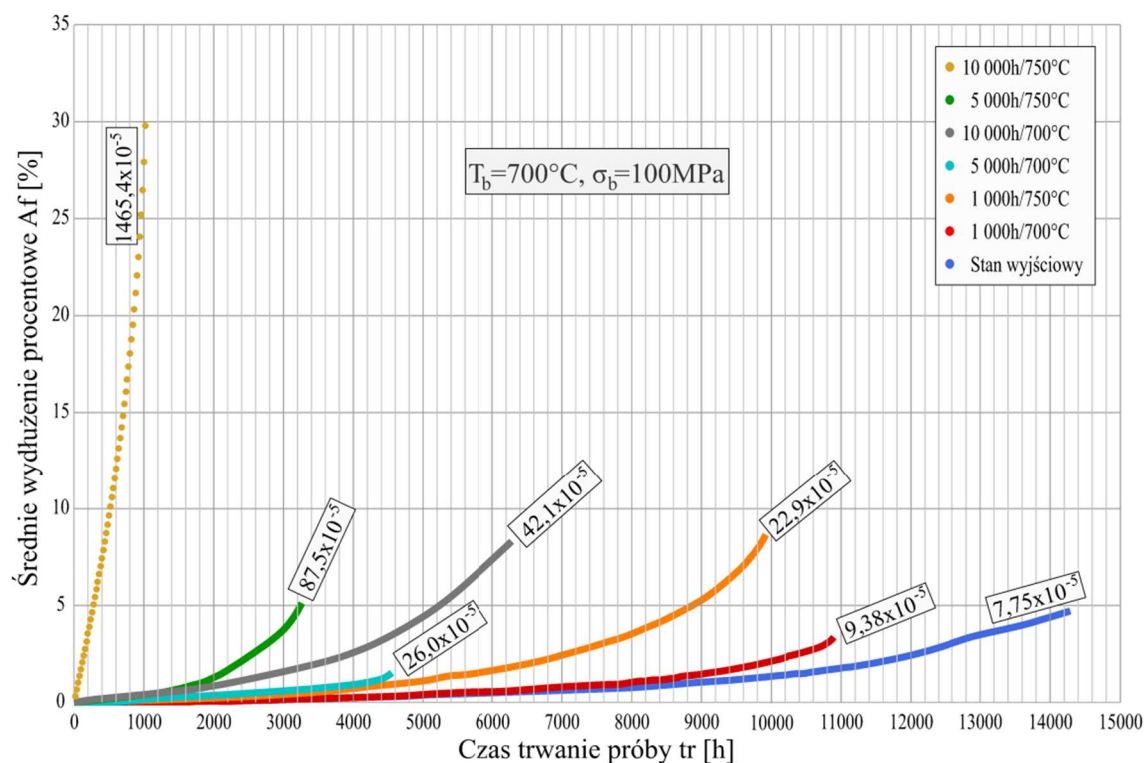
Rys. 77. Właściwości wytrzymałościowe złącza spawanego ze stali Super 304H w stanie dostawy oraz po starzeniu w temperaturze 750°C

Zbliżoną tendencję obserwujemy w przypadku starzenia stali w temperaturze 750°C. Zaobserwowano niewielki wzrost umownej granicy plastyczności po czasie starzenia 1 000h wynoszący 0,3%, a w wyższych czasach starzenia występuje spadek wytrzymałości odpowiednio po czasie 5 000h o 3,3% oraz wyraźny spadek dla 10 000h o 12%. Wytrzymałość na rozciąganie wykazuje tendencje spadkowe w każdym z czasów starzenia i wynosi odpowiednio 0,5% dla czasu 1 000h, 6% dla czasu 5 000h oraz 12% dla czasu 10 000h. Pomiary wydłużenia próbki podczas próby rozciągania wykazują, że starzenie powoduje jego duży spadek w stosunku do materiału w stanie wyjściowym: po czasie 1 000h wynosi 32%, dla czasu 5 000h 7% oraz 71% dla próbki starzonej w czasie 10 000h.

Zmiana własności mechanicznych jest spowodowana długotrwałym oddziaływaniem wysokiej temperatury w wyniku którego postępują procesy wydzieleniowe faz wtórnych, których skład chemiczny ulega stopniowej zmianie wraz z czasem starzenia kosztem ubożenia osnowy na wskutek dyfuzji pierwiastków stopowych do wydzielen. Ma to negatywny wpływ na blokowanie ruchów dyslokacji przez zmniejszającą się ilość rozpuszczonych w osnowie pierwiastków stopowych mających za zadanie stabilizację struktury. Spadek własności mechanicznych następuje również z wyniku procesów sferoidyzacji oraz koagulacji wydzielonych faz wtórnych [18, 19].

3.8. PRÓBY PEŁZANIA

Badania pełzania z pomiarem wydłużenia przeprowadzone zostały na próbkach wykonanych z jednoimiennego złącza spawanego z materiału Super 304H dla siedmiu stanów materiału tj. w stanie dostawy oraz po starzeniu w czasach 1 000h, 5 000h oraz 10 000h, w temperaturze 700°C i 750°C. Badanie wykonano w stałej temperaturze T_b oraz przy stałym naprężeniu $\sigma_b=100$ MPa. Na rysunku 78 przedstawiono wyniki badania pełzania.



Rys. 78. Krzywa pełzania, z pomiarem wydłużania materiału w stanie dostawy oraz po starzeniu w temperaturze 700°C i 750°C

Wyniki uzyskane w trakcie badania oraz analizy krzywych pełzania zestawiono w tabeli 28. Podstawowym celem wykonywania prób pełzania z pomiarem wydłużenia jest wyznaczenie szybkości pełzania ustalonego i stanowi zależność wydłużenia do czasu jego powstawania na odcinku linii prostej wykresu w drugim stadium pełzania materiału. Szeroki zakres tego stadium świadczy o wysokiej wytrzymałości na pełzanie.

Badania pełzania wykazały, że szybkość pełzania jest najniższa w przypadku materiału rodzimego i wynosi $\epsilon_s=7,75 \times 10^{-5}$. Próbką po wyżarzaniu przez 1 000h w temperaturze 700°C ma 1,25 większą szybkość w stosunku materiału rodzimego. Najwyższy wzrost szybkości pełzania zaobserwowano dla próbki starzonej w czasie 10 000h w temperaturze 750°C, która jest ok 189 razy większa w stosunku do szybkości pełzania materiału w stanie wyjściowym. Z przedstawionych wyników można wnioskować, że wraz ze wzrostem temperatury i czasu starzenia następuje szybsza utrata trwałości eksploatacyjnej złącza spawanego ze stali Super 304H.

Tabela 26. Wyniki próby pełzania z pomiarem wydłużenia w czasie trwania próby

Próby pełzania z pomiarem wydłużenia złącza spawanego Super 304H			
Stan materiału		Czas trwania próby t , [h]	Szybkość pełzania $\dot{\epsilon}_s = \Delta\epsilon/\Delta t$ 10^{-5} [%/h]
Temperatura starzenia T [°C]	Czas starzenia t_s , [h]		
Stan dostawy		(14280)	7,75
700	1 000	10913	9,38
700	5 000	4540	26,0
700	10 000	5518	42,1
750	1 000	10020	22,9
750	5 000	3260	87,5
750	10 000	1043	1465,4

Przyspieszenie procesu pełzania oraz ograniczenie okresu oczekiwania na wyniki badań można uzyskać dzięki zastosowaniu skróconych prób pełzania. Próby te bez pomiaru wydłużenia przy jednoosiowym rozciąganiu przeprowadzone zostały na próbkach wykonanych z jednoimiennego złącza spawanego wykonanego z rur ze stali Super 304H w stanie dostawy, przeznaczonych na przegrzewacze pary w kotłach węglowych.

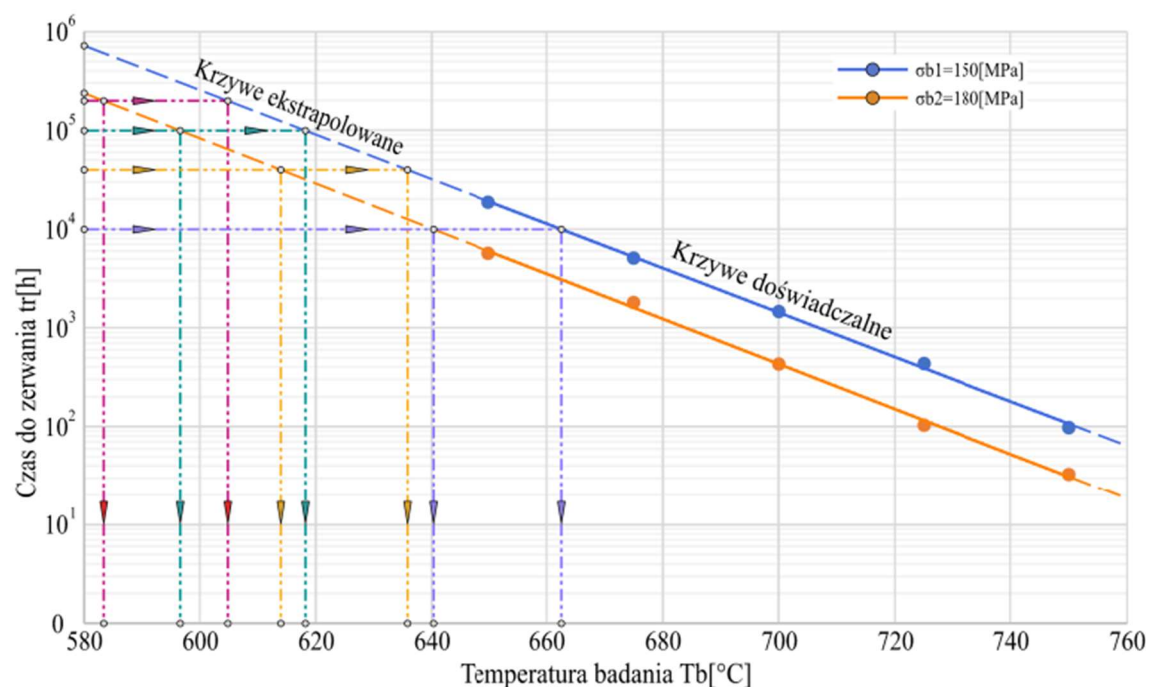
Tabela 27. Wyniki skróconych próby pełzania przy $\sigma_b=150$ oraz 180 [MPa]

Temperatura badania T_b [°C]	Napężenie badania σ_b	
	$\sigma_{b1}=150$ [MPa]	$\sigma_{b2}=180$ [MPa]
	Czas do zerwania [h]	
750	98	33
725	437	103
700	1466	430
675	5100	1805
650	18763	5679

Zastosowano metodę badania przy stałym napężeniu badania $\sigma_b=150$ oraz 180 MPa, które jest zbliżone do poziomu napężeń występujących w materiale podczas eksploatacji w warunkach rzeczywistych przy temperaturze przewyższającej warunki eksploatacyjne. Wyniki badania przedstawiono w (tabeli 28), gdzie można zaobserwować wyraźny spadek trwałości wraz ze wzrostem temperatury badania T_b .

Na podstawie wyników uzyskanych w skróconej próbie pełzania sporządzono dwie charakterystyki (Rys. 79) zależności czasu do zerwania próbki od temperatury, które zostały ekstrapolowane celem wyznaczenia temperatur odpowiadających czasom do zerwania: 10 000, 40 000, 100 000 oraz 200 000h, które zestawiono w tabeli 28.

Z wykresów można również odczytać pozostałą ilość godzin do zerwania dla danej temperatury eksploatacyjnej, co wydaje się być bardziej praktyczną informacją z punktu widzenia eksploatacji. Duża zbieżność wyników uzyskanych w próbach długotrwałych i skróconych pozwala na stosowanie w warunkach diagnostycznych jedynie prób skróconych, zwracając uwagę na ograniczenia wynikające w stosowaniu indywidualnych temperatur badania dla różnych materiałów ze względu na zachodzące w procesy wydzieleniowe [94].

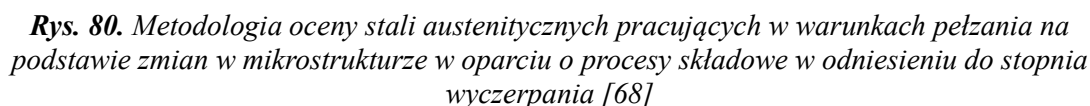


Rys. 79. Wykres skróconej próby pełzania dla próbki ze złącza spawanego ze stali Super 304H w stanie dostawy przy naprężeniu $\sigma_{b1}=150$ oraz $\sigma_{b1}=180$ [MPa] z wyznaczeniem temperatur dla czasów do zerwania 10 000h, 40 000h, 100 000h oraz 200 000h

Tabela 28. Zestawienie wyników odczytanych z ekstrapolowanych charakterystyk skróconych prób pełzania

	$\sigma_{b1}=150$ [MPa]	$\sigma_{b2}=180$ [MPa]
Czas do zerwania[h]	temperatura [°C] odpowiadająca czasowi do zerwania	
200 000	605	584
100 000	618	597
40 000	636	614
10 000	663	640

Na trwałość eksploatacyjną złączy spawanych wpływa wiele czynników, począwszy od technologii wykonania i jakości samego złącza, aż po jego właściwości mechaniczne, które są ściśle związane ze składem chemicznym oraz mikrostrukturą materiału w stanie dostawy. Na rysunku 80 przedstawiono metodologię oceny trwałości stali austenitycznych pracujących w warunkach pełzania.



Z uwagi na złożoność tych uwarunkowań, ocena trwałości powinna opierać się na możliwie najszerszym zakresie metod badawczych, obejmujących zarówno analizy mikrostrukturalne, testy mechaniczne, jak i badania pełzania [19, 20, 49, 59, 61, 94, 95].

W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono badania mające na celu ocenę trwałości eksploatacyjnej spawanych złączy węzownic przegrzewacza pary ze stali Super 304H stosowanych w nowoczesnych elektrowniach. W tym celu wykonano próby pełzania, analizę właściwości mechanicznych oraz ocenę zmian mikrostruktury zarówno w stanie wyjściowym, jak i po długotrwałym starzeniu w temperaturze 700°C i 750°C przez 1 000, 5 000 i 10 000 godzin. W celu przyspieszenia procesów degradacji materiału badania wykonano w temperaturze wyższej o 100°C i 150°C od rzeczywistej temperatury pracy, nie zmieniając przy tym charakteru samego zjawiska. Próbki były starzone bez przyłożonego naprężenia.

Porównując mikrostrukturę złączy przed i po starzeniu, zauważono wyraźne zmiany, szczególnie w strefie wpływu ciepła, co istotnie może wpływać na trwałość złącza. Szczegółowe obserwacje oraz analizy mikrostruktury po wyżarzaniu w temperaturze 700°C i 750°C zostały przedstawione w publikacjach [23, 29, 32, 35, 59]. Po 5000 godzin starzenia mikrostruktura wykazywała zauważalne różnice względem stanu dostawy. Jednak po 10 000 godzin w 700°C zauważono znaczące powiększenie i zagęszczenie wydzieli, głównie po granicach i wewnątrz ziaren austenitu. Jeszcze większe zmiany zaobserwowano po starzeniu w 750°C, gdzie degradacja była bardziej zaawansowana — zauważalna już po 1000 godzin. Widoczny był wzrost liczby i rozmiarów wydzieli. Dodatkowo, zauważono obecność rozbudowanych sieci wydzieli zlokalizowanych po i przy granicach ziaren austenitu.

Analiza EDS potwierdziła obecność charakterystycznych dla stali Super 304H wydzieli pierwotnych MX w stanie dostawy. Po długotrwałym starzeniu, zarówno w 700 i 750°C, zaobserwowano intensyfikację procesów wydzieleniowych, wzrost stężenia poszczególnych pierwiastków oraz ich segregację. Szczególnie istotne było występowanie dużych wydzieli $M_{23}C_6$, MX oraz ϵ_{Cu} .

Twardość w poszczególnych strefach złącza po wyżarzaniu uległa wyrównaniu, w przeciwieństwie do stanu wyjściowego, gdzie występowały znaczne różnice — zwłaszcza między spoiną a materiałem rodzimym. Wyżarzanie doprowadziło do spłaszczenia krzywej twardości, co zostało szczegółowo opisane w rozdziale 3.6.

Wyniki statycznej próby rozciągania (Rys. 76, 77) wykazały spadek właściwości mechanicznych po długotrwałym wyżarzaniu. Granica plastyczności obniżyła się maksymalnie o 6% po 10 000 godzinach w 700°C oraz o 7% w przypadku 750°C. Wytrzymałość na rozciąganie spadła odpowiednio o 1% i 5%. Mimo tego spadku, złącza nadal spełniają minimalne wymagania materiałowe.

Przeprowadzone próby pełzania z pomiarem wydłużenia umożliwiły ocenę szybkości pełzania w stanie ustalonym. Złącza poddane starzeniu wykazywały wyraźnie większe szybkości

pełzania, niż w stanie początkowym: dla 700°C po 5 000 godzinach — 2,87 razy większą, a po 10 000 godzinach — 6 razy większą. W przypadku 750°C wzrost ten był jeszcze bardziej wyraźny — odpowiednio 11 i 190 razy. Oznacza to, że degradacja postępuje zdecydowanie szybciej w wyższej temperaturze (o około 100°C aniżeli przewidywana temperatura długotrwałej pracy). Próby pełzania bez pomiaru wydłużenia pozwoliły na określenie liczbowego spadku trwałości złączy w stanie wyjściowym. Ekstrapolacja danych umożliwiła ocenę wpływu czasu i temperatury na trwałość eksploatacyjną (Tabela 31). Próbkę najczęściej ulegały zniszczeniu w materiale rodzimym, co potwierdza poprawność wykonanych połączeń spawanych. Na podstawie uzyskanych wyników opracowano charakterystyki materiałowe dla siedmiu złączy, uwzględniające różne warunki starzenia i stan wyjściowy. Przedstawione w tabelach 31-37 zestawienia mogą posłużyć jako baza do opracowania procedur i instrukcji dla działań diagnostycznych w firmie. Wyniki te wnoszą istotny wkład w wiedzę o trwałości złączy spawanych wykonanych ze stali Super 304H. Ocena ich trwałości eksploatacyjnej wymaga szczegółowej znajomości zachowania materiałów w warunkach pracy. Bez długofalowych badań nie jest możliwe pełne zrozumienie procesów degradacyjnych, dlatego opracowane charakterystyki mogą stanowić podstawę dla dalszych projektów badawczych.

Tabela 29. Utrata trwałości eksploatacyjnej

Utrata trwałości %	Czas starzenia	Utrata trwałości %	Czas starzenia
700°C		750°C	
18%	1 000	65%	1 000
70%	5 000	91%	5 000
81%	10 000	99%	10 000

Tabela 30. Charakterystyka materiałowa złącza spawanego - Super 304H - Stan Wyjściowy

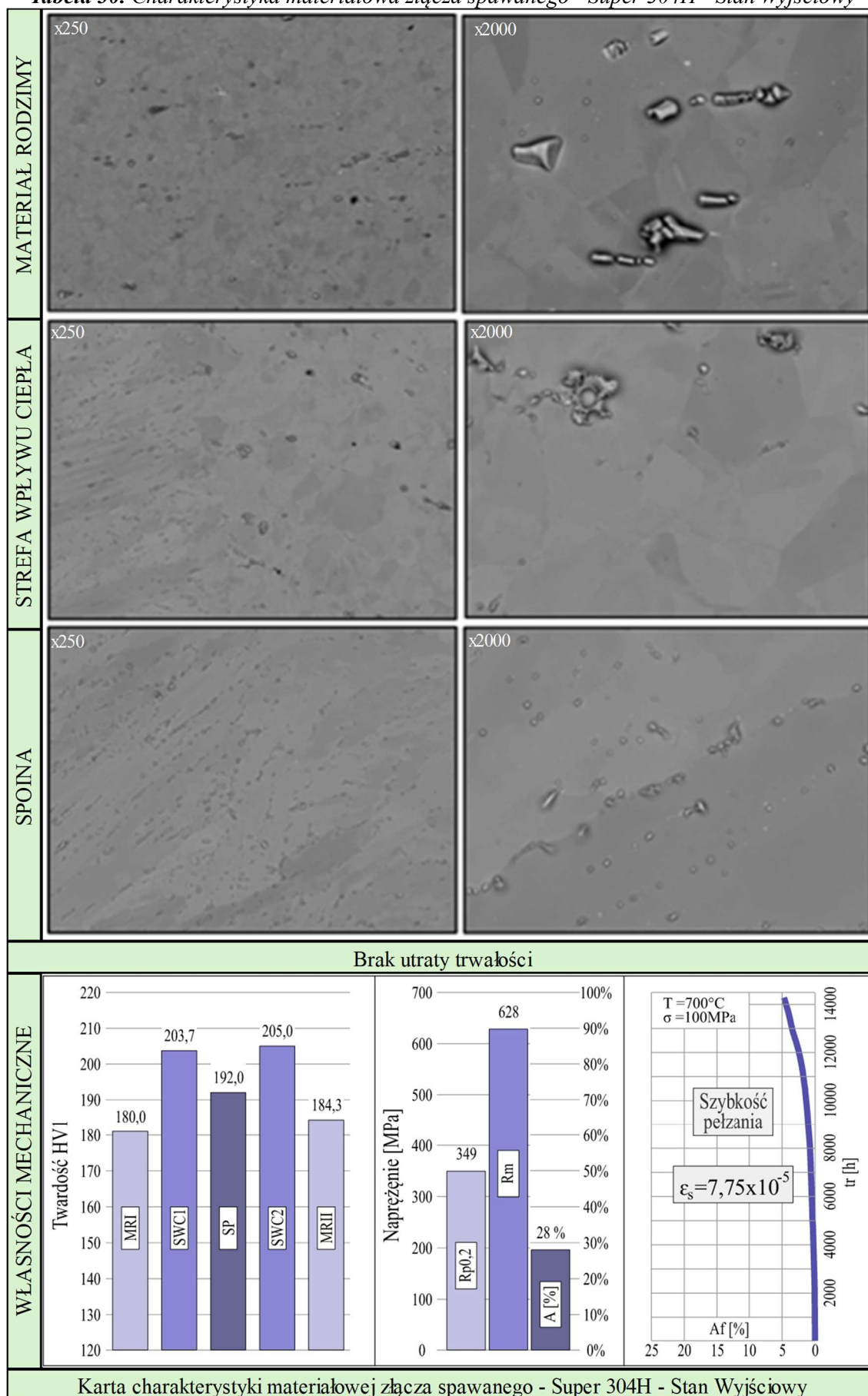


Tabela 31. Charakterystyka materiałowa złącza spawanego - Super 304H – 1 000h/700°C

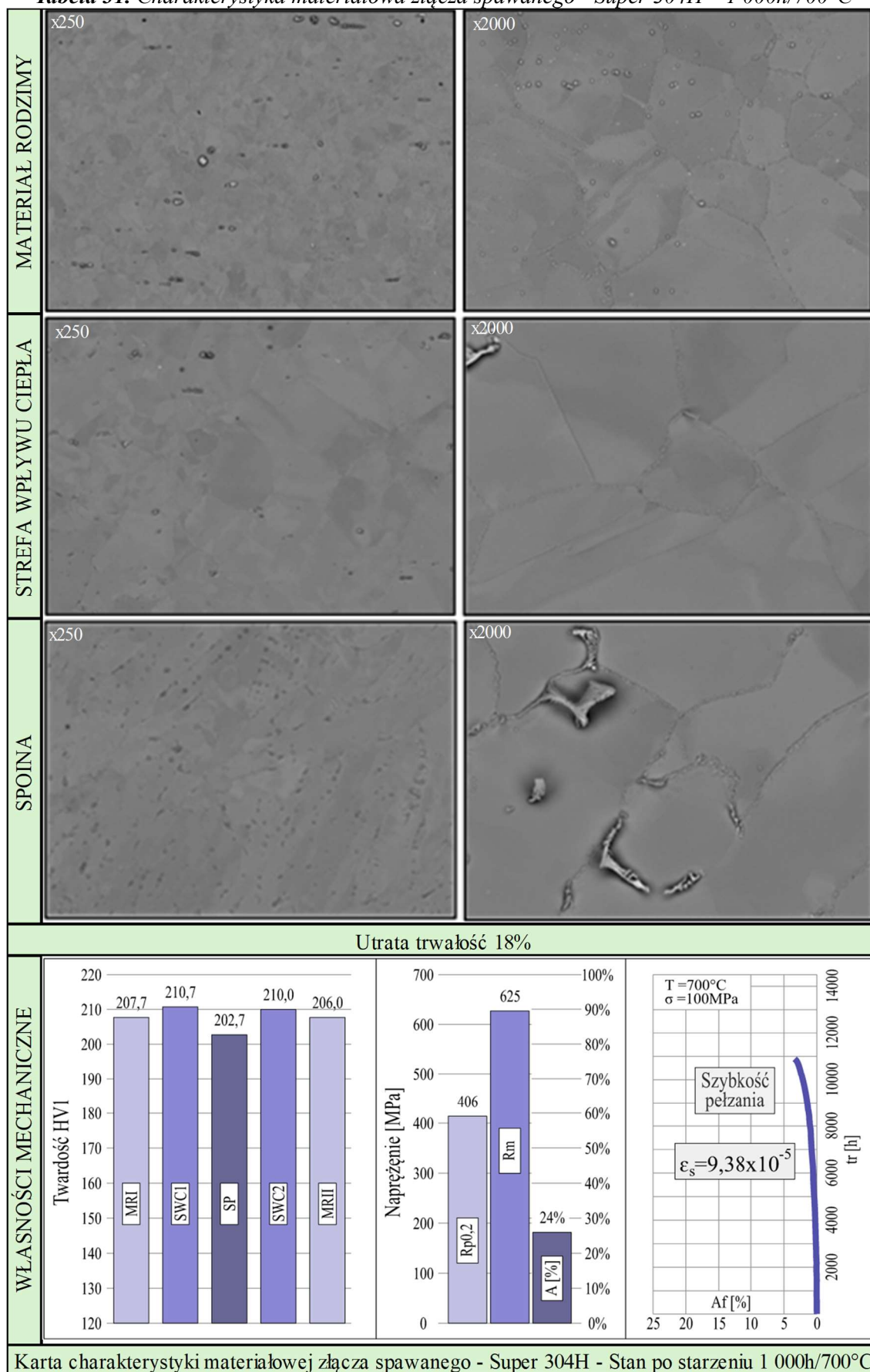


Tabela 32. Charakterystyka materiałowa złącza spawanego - Super 304H – 5 000h/700°C

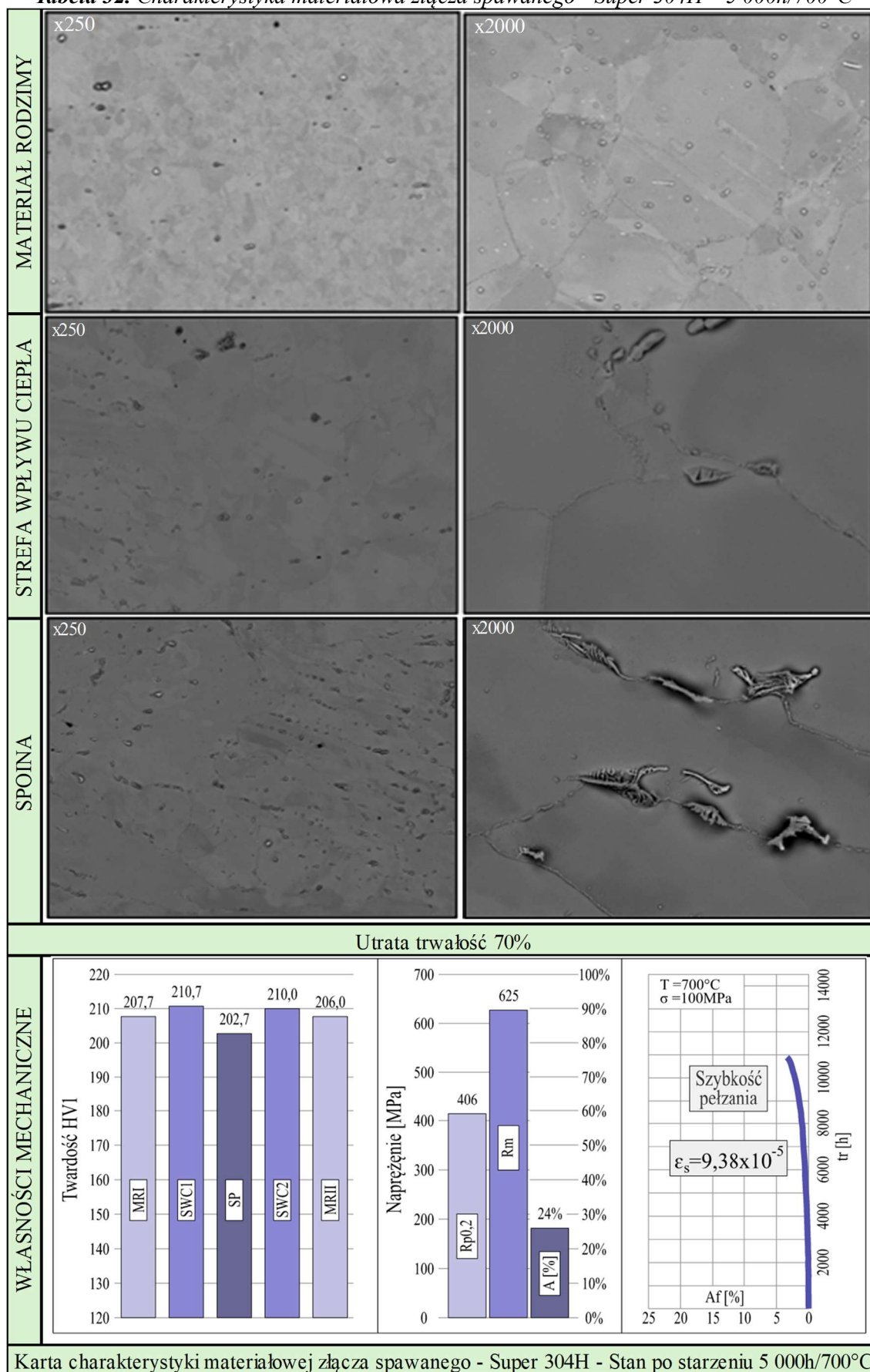


Tabela 33. Charakterystyka materiałowa złącza spawanego - Super 304H – 10 000h/700°C

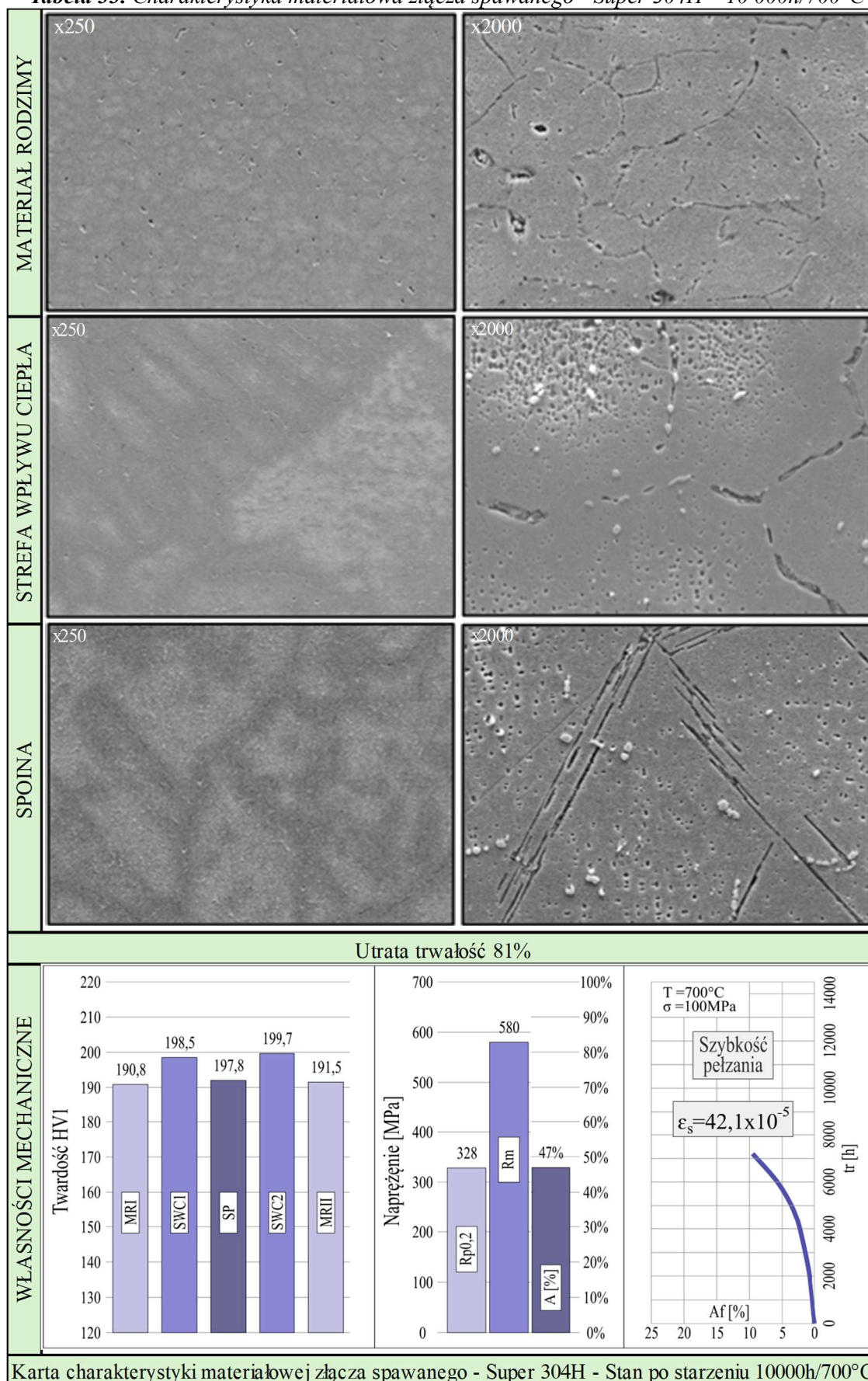


Tabela 34. Charakterystyka materiałowa złącza spawanego - Super 304H – 1 000h /750°C

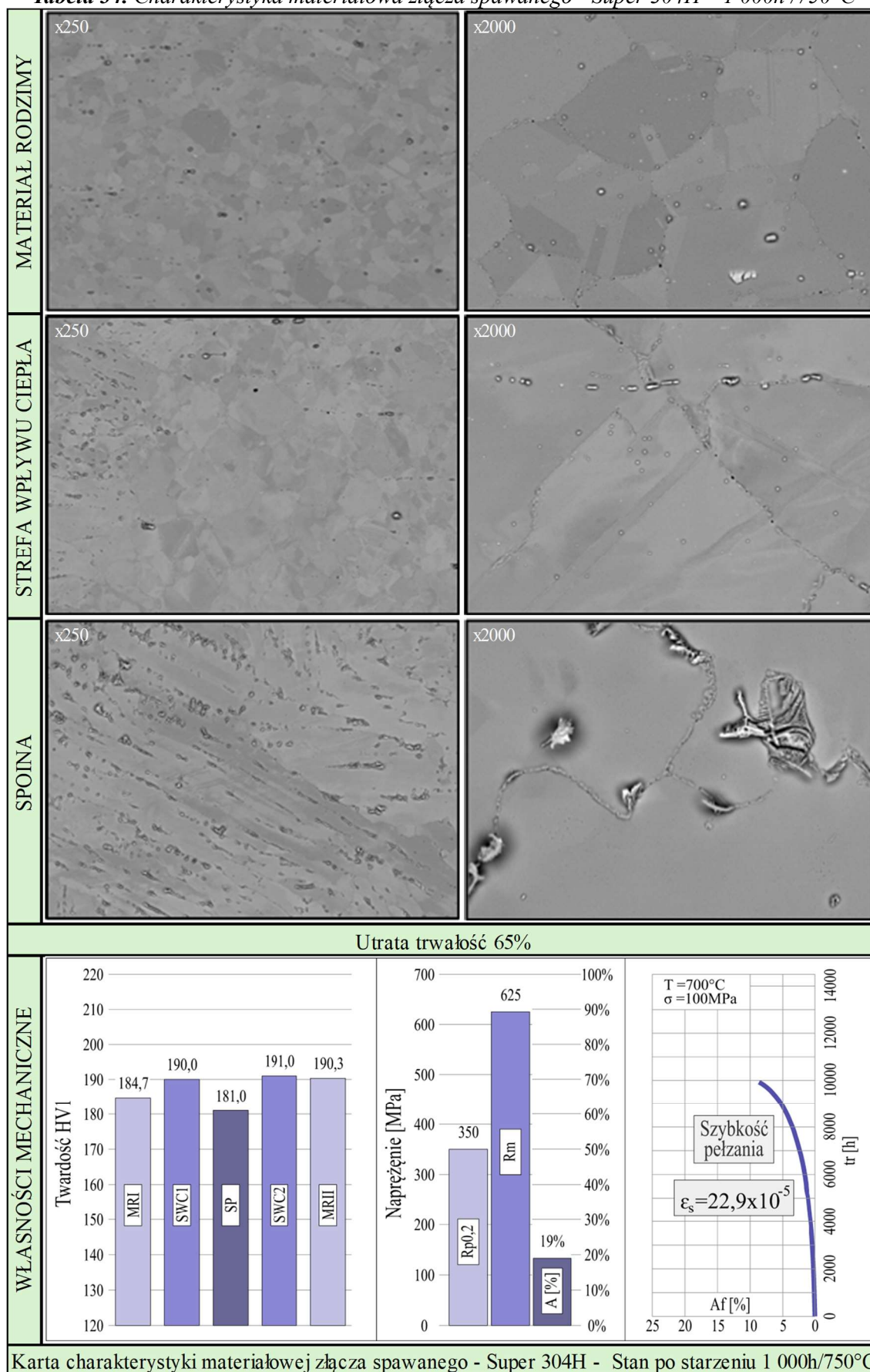


Tabela 35. Charakterystyka materiałowa złącza spawanego - Super 304H - 5 000h /750°C

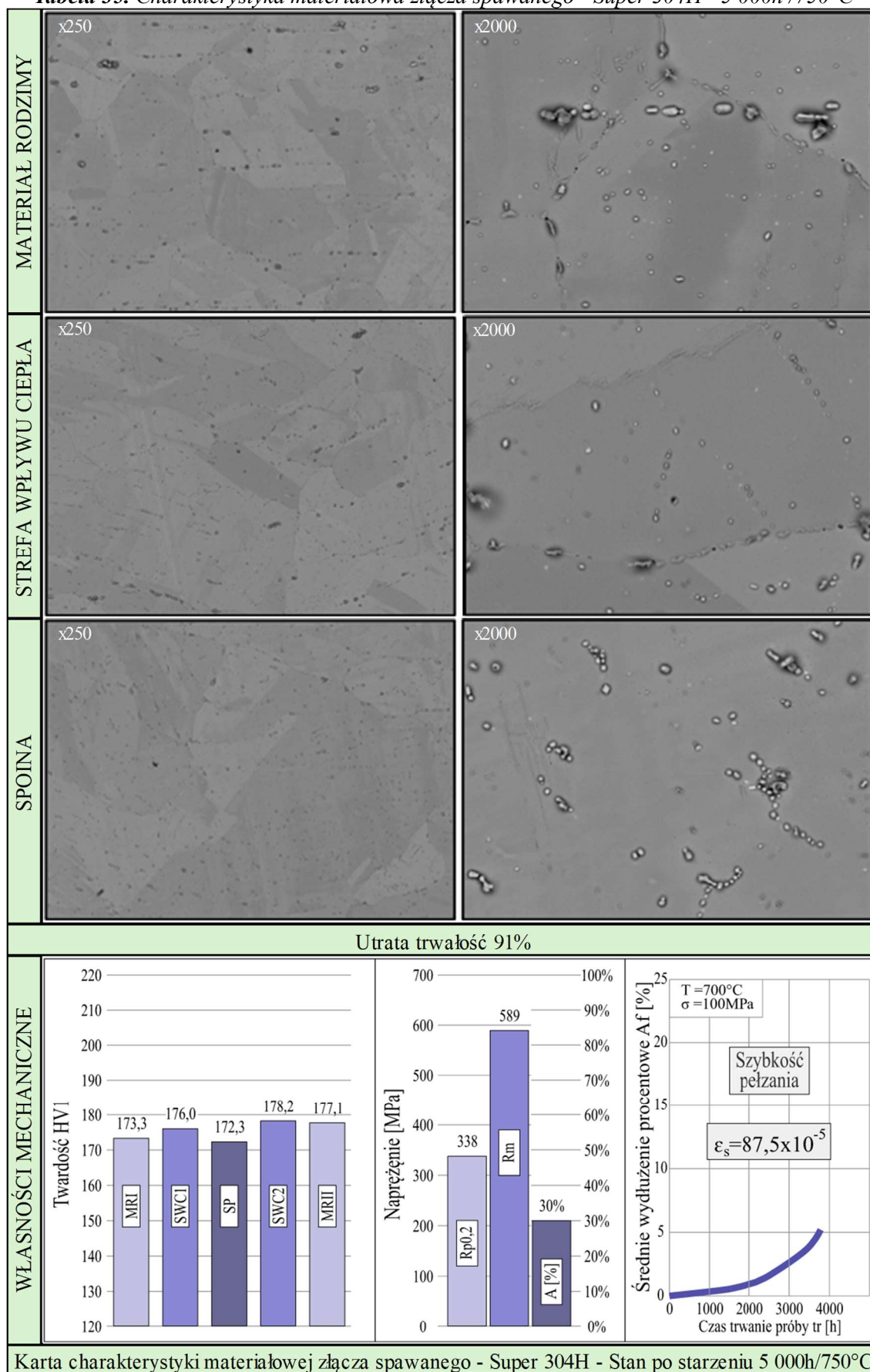
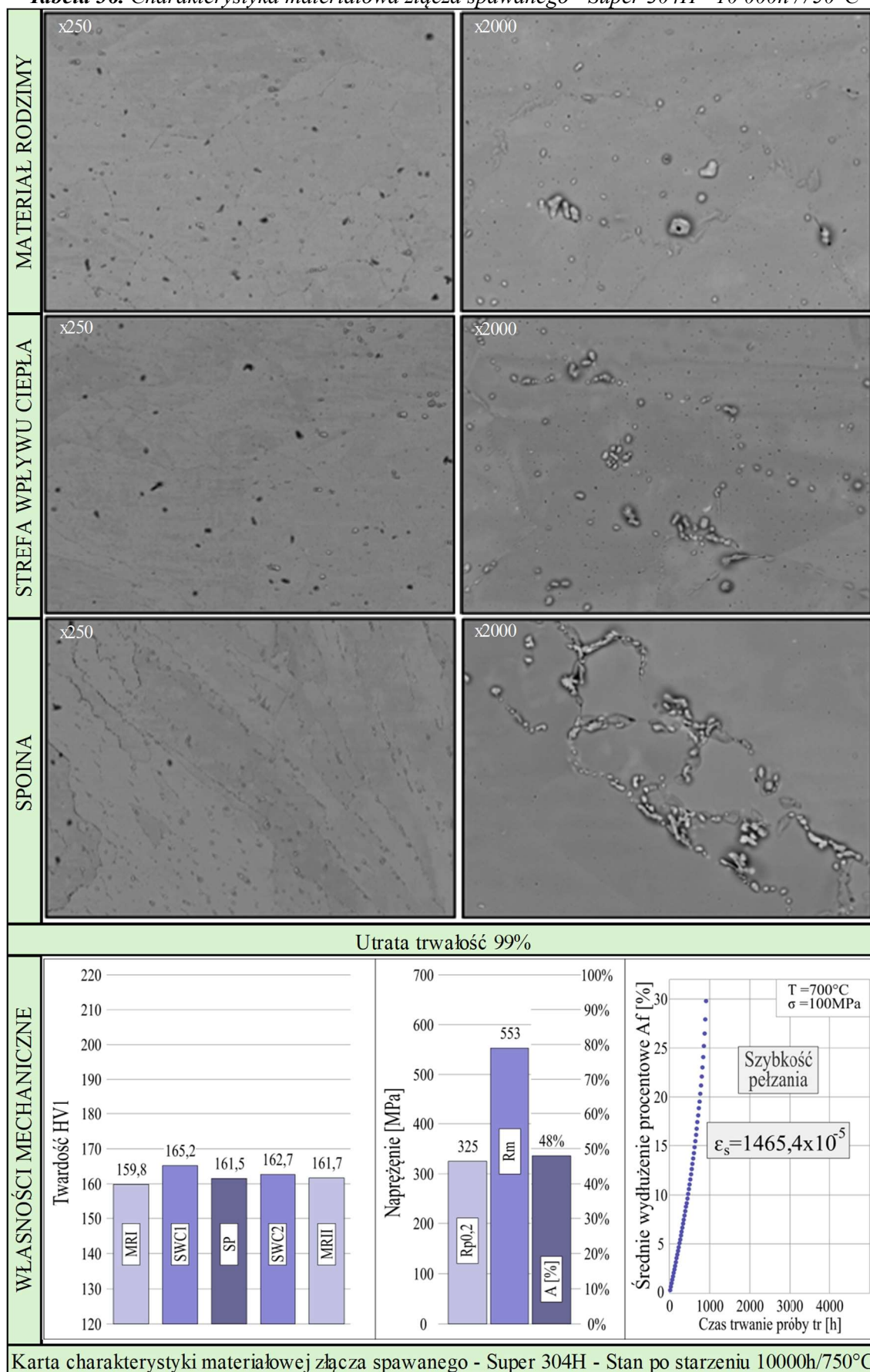


Tabela 36. Charakterystyka materiałowa złącza spawanego - Super 304H - 10 000h /750°C



5. WNIOSKI

Na podstawie badań właściwości mechanicznych i mikrostruktury złączy spawanych z żaroodpornej austenitycznej stali Super 304H po wyżarzaniu w temperaturze 700 oraz 750°C przez okres 1 000, 5 000 oraz 10 000 godzin sformułowano następujące wnioski:

1. W złączach spawanych w stanie dostawy ze stali Super 304H nie stwierdzono obecności wad w postaci mikropęknięć i porów, co świadczy o prawidłowo przeprowadzonym procesie spawania.
2. Badania z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej umożliwiły ocenę morfologii wydzielen z uwzględnieniem wszystkich stref złącza spawanego. Główną uwagę zwrócono na proces wydzieleniowy faz wtórnych ze względu na ich dominującą rolę w procesie degradacji mikrostruktury.
3. Dynamika procesów wydzieleniowych jest zauważalnie większa w przypadku złącza długotrwale starzonego w 750°C, o czym świadczą wyniki wykonanych badań właściwości mechanicznych oraz jakościowych badań mikrostruktury.
4. Badania właściwości mechanicznych złącza spawanego wykazały, że pomimo ich spadku 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 Super 304H do podwyższenia a następnie obniżania twardości wraz ze wzrostem czasu starzenia. Zjawisko to wynika z procesów wydzielenia i następnego wzrostu faz wtórnych, co powoduje obniżenie efektu umocnienia wydzieleniowego i roztworowego.
7. W próbach pełzania wykazano, że wraz z wydłużeniem czasu i wzrostem temperatury starzenia, szybkość pełzania rośnie i powoduje utratę trwałości eksploatacyjnej. Stwierdzono bardzo duży wzrost prędkości pełzania w temperaturze 750°C, co potwierdza maksymalny zakres temperatur stosowania stali Super 304H w zakresie 630-660°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. Badane złącze spawane wykazało zbliżoną wytrzymałość na pełzanie w porównaniu do materiału bazowego.
9. Na podstawie wyników wytrzymałości na pełzanie wyznaczono utratę trwałości eksploatacyjnej badanych złączy w zależności od czasu i temperatury starzenia. Obliczone wartości wytrzymałości na pełzanie wykazały 81% spadek w przypadku starzenia w temperaturze 700°C przez 10000 godzin i 98% spadek w przypadku starzenia w temperaturze 750°C przez 10000 godzin. Wyznaczony spadek trwałości eksploatacyjnej odnosi się do parametrów prób pełzania w temperaturze 700°C i naprężeniu 100 MPa oraz dla wartości 2% trwałego odkształcenia.

6. BIBLIOGRAFIA.

- [1] B. Freese, Coal: A Human History. New York: Penguin Books, 2004.
- [2] L. Jones, P. Atkins, Chemia ogólna. Cząsteczki, materia, reakcje, Warszawa: PWN, 2018.
- [3] T. Chmielniak, Technologie energetyczne, Warszawa: PWN, 2021.
- [4] IEA (2025), Global Energy Review, IEA, Paryż, 2025.
- [5] Traktat o funkcjonowaniu Unii Europejskiej C 202/47.
- [6] Polityka energetyczna Polski do 2040, Ministerstwo Klimatu i Środowiska, 2022.
- [7] Komisja Europejska (2019). Osiągnięcie neutralności klimatycznej do 2050 r. – strategiczna długoterminowa wizja na rzecz prosperującej, nowoczesnej, konkurencyjnej i neutralnej dla klimatu gospodarki UE.
- [8] Polskie Sieci Energetyczne - Rozwój systemu przesyłowego - Raport 2025.
- [9] Przekształcamy nasz świat: Agenda na rzecz zrównoważonego rozwoju 2030
- [10] Strategia na rzecz Odpowiedzialnego Rozwoju do roku 2020 (z perspektywą do 2030), Warszawa 2017.
- [11] Price-Induced Market Equilibrium System Oficjalna strona UE www.europa.eu [Data uzyskania dostępu: 18 06 2025]
- [12] Agencja rynku energii <https://www.ure.waw.pl/badania-statystyczne/prezentacja-wybranych-danych> [Data uzyskania dostępu: 10 04 2025]
- [13] A. Hernas, Materiały i technologie do budowy kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów. Wydawnictwo Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Hutniczego w Polsce, Katowice, 2009.
- [14] G. Golański, Żarowytrzymałe stale austenityczne, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2017.
- [15] J. Szargut, Termodynamika, PWN, Warszawa, 2000.
- [16] J. Malko, H. Wojciechowski, Bloki na horyzoncie (2) Zmagania z progiem 50% sprawności obiegu parowego Rankine’a. Energetyka Ciepła i Zawodowa, 2012.
- [17] A. Zieliński, Austenitic steels for boiler elements in USC power plants. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 57 (2013) 68–75.
- [18] A. Hernas, J. Dobrzański, J. Pasternak, S. Fudali, Charakterystyki nowej generacji materiałów dla energetyki. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2015.
- [19] A. Hernas, Żarowytrzymałość stali i stopów. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2000.
- [20] A. Hernas i J. Dobrzański, Trwałość i niszczenie elementów kotłów i turbin parowych, Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2003.
- [21] A. Di Gianfrancesco, ed. Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants. Woodhead Publishing (2016) 1-49.

- [22] J. Brózda. Stale austenityczne nowej generacji stosowane na urządzenia energetyki o parametrach nadkrytycznych i ich spawanie, Gliwice: Instytut Spawalnictwa, 2006.
- [23] T. Puszczalo, H. Purzyńska, M. Sroka, K. Sówka, A. Zieliński, The microstructural evolution of the welded joint of Super 304H stainless steel after 1000 hours of ageing at 700 and 750°C, *Arch. Metall. Mater.* 69, 3 (2024) 1241-1244.
- [24] K. Sówka, M. Sroka, A. Zieliński, T. Puszczalo, Microstructure of the P91 pipe weld after 3000 hours of annealing, *Proceedings of the 26th International PhD. Students' seminar, Semdok 2023, Zuberec, Slovakia*
- [25] K. Sówka, H. Purzyńska, M. Sroka, T. Puszczalo, A. Zieliński, Mechanical properties of P92 welded joint after 3000 hours of annealing at 600 and 650°C, *Arch. Metall. Mater.* 69, 2 (2024) 705-709.
- [26] M. Sroka, K. Sówka, H. Purzyńska, T. Puszczalo, A. Zieliński, Microstructure of the P92 weld joint after 5000 h of annealing, *Acta Metallurgica Slovaca*, 30, 1 (2024) 19-23.
- [27] K. Sówka, M. Sroka, A. Zieliński, T. Puszczalo, Microstructure of the P91 pipe weld after 3000 hours of annealing, *Proceedings of the 26th International PhD. Students' seminar, Semdok 2023, Zuberec, Slovakia*
- [28] A. Zieliński, G. Golański, M. Sroka. Comparing the methods in determining residual life on the basis of creep tests of low-alloy Cr-Mo-V cast steels operated beyond the design service life. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 152 (2017) 1-6.
- [29] T. Puszczalo, M. Sroka, A. Zieliński, Badania wstępne złącza spawanego wykonanego ze stali Super 304H, *TalentDetector'2022_Winter* (2022) 612-619.
- [30] M. Sroka, A. Zieliński, T. Puszczalo, K. Sówka, B. Hadzima, Structure of 22Cr25NiWCoCu Austenitic Stainless Steel After Ageing, *Arch. Metall. Mater.* 67, 1 (2022) 175-180.
- [31] M. Sroka, A. Zieliński, G. Golański, T. Puszczalo, J. Załona, Influence of long-term impact of elevated temperature on the physical properties of the Sanicro 25 steel, *Acta Physica Polonica A*, 138, 2 (2020) 232-235.
- [32] R. Wersta, A. Zieliński, M. Sroka, T. Puszczalo, K. Sówka, Structure of the S304H Steel after 20,000 Hours of Ageing, *Arch. Metall. Mater.* 67, 2 (2022) 487-493.
- [33] A. Zieliński, M. Sroka, H. Purzyńska, F. Novy, Mechanical properties of Super 304H steel after long-term ageing at 650 and 700°C, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, 71, 2 (2023) e144612.
- [34] S. Vujic, M. Farooq, B. Sonderegger, R. Sandström, C. Sommitsch. Numerical modelling and validation of precipitation kinetics in advanced creep resistant austenitic steel. *Computer Methods in Materials Science*, 12, 3 (2012) 175-182.

- [35] H. Purzyńska, G. Golański, M. Sroka, A. Sasiela, A. Zieliński, Microstructure characterization and mechanical properties of austenitic Super 304H steel after operation, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* (2024) 105294.
- [36] M. Sroka, A. Zieliński, G. Golański, M. Pawlyta, H. Purzyńska, F. Novy, Evolution of the microstructure and mechanical properties of Sanicro 25 austenitic stainless steel after long-term ageing, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 23, 3 (2023) 149.
- [37] P. Ou, H. Xing, X.L. Wang, J. Sun. Tensile yield behavior and precipitation strengthening mechanism in Super 304H steel. *Materials Science and Engineering: A*, 600 (2014) 171-175.
- [38] J. Horváth, P. Král, J. Janovec, The Effect of σ -Phase Formation on Long-Term Durability of Welding Joints in SUPER 304H Steels, *Acta Physica Polonica A* 130 (4) (2016) 960-962.
- [39] A. Zieliński, M. Sroka, T. Dudziak. Microstructure and Mechanical Properties of Inconel 740H after Long-Term Service. *Materials (Basel)*, 11 (2018) 2130.
- [40] Dyrektywa parlamentu europejskiego i rady 2014/68/UE z dnia 15 maja 2014 r. w sprawie harmonizacji ustawodawstw państw członkowskich odnoszących się do udostępniania na rynku urządzeń ciśnieniowych.
- [41] PN-EN 12952-3: 2023-04 Kotły wodnorurowe i urządzenia pomocnicze - Część 3: Konstrukcja i obliczenia części ciśnieniowych kotła
- [42] P. Barnard, Austenitic steel grades for boilers in ultra-supercritical power plants. In *Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants*, Woodhead Publishing (2017) 99-119.
- [43] A. Hernas, Uwarunkowania rozwoju krajowej energetyki, *Materiały i technologie stosowane w budownictwie kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów*, praca zbiorowa red. A. Hernas, Wyd. SITPH, Katowice (2009) 27-46.
- [44] A. U. Syed, N. J. Simms, J. E. Oakey, Fireside corrosion of superheaters: Effects of air and oxy-firing of coal and biomass. *Fuel*, 101 (2012) 62-73.
- [45] P. Billard, R. Fillon, J. Gabrel, B. Vandenberghe, Impact of Steam-Side Oxidation on Boiler Heat Exchanger Tubes Design. In *Advances in Materials Technology for Power Plants*, 84642 (2007) 507-519.
- [46] L. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, WNT, Gliwice-Warszawa 2002.
- [47] J. Sieniawski, A. Cyunczyk, *Struktura ciał stałych*. Rzeszów: Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 2012.
- [48] G. Golański, P. Urbańczyk. Nowoczesne stale ferrytyczne i austenityczne dla energetyki – charakterystyka. Warszawa: Przegląd Spawalnictwa, 2018.
- [49] Z. Brytan, *Vademecum stali nierdzewnej*. Stowarzyszenie Stal Nierdzewna, 2014.

- [50] F. Masuyama, Advanced Power Plant developments and material experiences in Japan. Proc. of the 8th Liege Conf. P. I , 2006.
- [51] F. Abe, T. U. Kern, R. Viswanathan, (Eds.). The development of creep – resistant steels Creep-resistant steels. Woodhead and Maney Publishing, Cambridge (2008) 15–77.
- [52] Z. Zhang, Zh. Hu, H. Tu, S. Schmauder, G. Wu. Microstructure evolution in HR3C austenitic steel during long – term creep at 650°C. Materials Science and Engineering, 681A (2017) 74–84.
- [53] J. Dobrzański, A. Zieliński, A. Hernas, Struktura i własności nowych stali żarowytrzymałych o osnowie ferrytycznej, Materiały i technologie stosowane w budownictwie kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów, praca zbiorowa, red. A. Hernas, Wyd. SITPH, Katowice 47 (2009) 101.
- [54] Nippon Steel & Sumitomo Metal. 2013. HR3C.
- [55] Salzgitter Mannesmann Stainless Tubes. 2008. Boiler Grade DMV 347HFG.
- [56] Sanicro 25, Tube and pipe. 2017. Seamless. Data Sheet. Sandvik.
- [57] Salzgitter Mannesmann Stainless Tubes. 2008. Boiler Grade DMV 304 H.
- [58] G. Golański, C. Kolan, A. Zieliński, K. Klimaszewska, A. Merda, M. Sroka, J. Kłosowicz. Microstructure and mechanical properties of HR3C austenitic steel after service. Archives of Materials Science and Engineering, 81, 2 (2016) 62-67.
- [59] J. Dobrzański, A. Zieliński. Austenityczne stale w gatunkach Super 304H i HR3C na elementy części ciśnieniowej kotłów bloków energetycznych o nadkrytycznych parametrach pracy. W: A. Hernas, J. Pasternak (Ed.), Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów o parametrach nadkrytycznych o temperaturze pary do 700°C, Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej (2013) 223-244.
- [60] T. Sourmail. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steel. Journal of Materials Science & Technology, 14 (2011) 1-14.
- [61] J. Dobrzański, Materiałoznawcza interpretacja trwałości stali dla energetyki, International OCSCO World Press, 2011.
- [62] K. H. Lo, C. H. Shek, K. L. Lai, Recent developments in stainless steels. Materials Science and Engineering: R: Reports 65, 4-6 (2009) 39-104.
- [63] F. Masuyama, History of power plants and progress in heat resistant steels, ISIJ international 41, 6 (2001) 612-625.
- [64] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer. Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel. Journal of Materials Science, 32, 17 (1997) 4533-4540.
- [65] H.K. Danielsen, J. Hald. Influence of Z-phase on Long-term Creep Stability of Martensitic 9 to 12 % Cr Steels. VGB PowerTech, 5 (2009) 68-73.

- [66] H.J. Kestenbach, L.O. Bueno, Effect of Fe₂Nb precipitation on the creep properties of niobium-bearing austenitic stainless steels. *Materials Science and Engineering* 66 (1984) 19-23.
- [67] B. Peng, H. Zhang, J. Hong, J. Gao, H. Zhang, Q. Wang, J. Li. The effect of M₂₃C₆ on high-temperature tensile strength of two austenitic heat-resistant steels: 22Cr-25Ni-Mo-Nb-N and 25Cr-20Ni-Nb-N. *Materials Science and Engineering: A*, 528, 10-11 (2011) 3625-3629.
- [68] J. Suo, Z. Peng, H. Yang, G. Chai, M. Yu. Formation of Laves Phase in Sanicro 25 Austenitic Steel During Creep-Rupture Test at 700°C. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 8, 2 (2019) 281-286.
- [69] A.F. Padilha, I.F. Machado, R.I. Plaut. Microstructures and mechanical properties of Fe-15%Cr-15%Ni austenitic stainless steels containing different levels of niobium additions submitted to various processing stages. *Journal of Materials Processing Technology*, 170, 1-2 (2005) 89-96.
- [70] M. Farooq. Strengthening and mechanism degradation in austenitic stainless steels at elevated temperature. PhD thesis. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2013.
- [71] F. Padilha, P.R. Rios. Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels. *ISIJ International*, 42, 4 (2002) 325-337.
- [72] X. Xiao, D. Li, Y. Li, Sh Lu, Intergranular precipitation behavior and its influence on the stress relaxation cracking susceptibility of Super 304H austenitic stainless steel weld metal during long-term aging, *Mater. Char.* 178 (2021) 111309.
- [73] K. Sawada, T. Hatakeyama, K. Sekido, K. Kimura, Microstructural changes and creep-strength degradation in 18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N steel. *Mater Charact.* 178 (2021) 111286.
- [74] J. Källqvist, H.O. Andrén. Microanalysis of a stabilized austenitic stainless steel after long term ageing. *Materials Science and Engineering*, 270 A (1999) 27-32.
- [75] D.Y. Lin, T.Ch. Chang, G.L. Liu. Effect of Si contents of the growth behavior of σ phase in SUS 309L stainless steels. *Scripta Materialia* 43 (2003) 855-860.
- [76] Y. Li, Y. Liu, Ch. Liu, Ch. Li, H. Li. Mechanism for the formation of Z-phase in 25Cr-20Ni-Nb-N austenitic stainless steel. *Materials Letters*, 2018, 233.
- [77] J. Yan, Y. Gu, J. Lu. On precipitates in Fe-Ni base alloy used for USC boiler. *Journal of Materials Science & Technology*, 31 (2015) 389-400.
- [78] P. Jamrozik, M. Sozańska, J. Pasternak. Właściwości mechaniczne złączy spawanych ze stali Sanicro 25 oraz stopu HR6W. *Przegląd Spawalnictwa*, 10 (2013) 39-45.
- [79] D. J. Li, Y. Gao, J. L. Tan, F. C. Wang J. S. Zhang, Effect of σ -phase on the creep properties of Cr25Ni20 stainless steel, *Sc. Mater.* 23 (1989) 1319-1322.
- [80] M. Sroka, Analiza procesów wydzieleniowych zachodzących w mikrostrukturze stali Sanicro 25 w temperaturze podwyższonej. Sieć Badawcza Łukasiewicz, 2019.

- [81] M. Akita, Y. Uematsu, T. Kakiuchi, M. Nakajima, Y. Nakamura. Effect of Laves phase precipitation on fatigue properties of niobium - containing austenitic stainless type 347 in laboratory air and in 3%NaCl solution. *Procedia Materials Science*, 3 (2014) 517-523.
- [82] M. Spiegel, P. Schraven. New austenitic steels for the advanced USC power plants. W: A. Di Gianfrancesco (Ed.), In *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*. Cambridge: Woodhead Publishing (2017) 375-390.
- [83] Z. Kuboň, Š. Stejskalová, L. Kander. Effect of Sigma Phase on Fracture Behavior of Steels and Weld Joints of Components in Power Industry Working at Supercritical Conditions, *Austenitic Stainless Steels - New Aspects*. Intech, 2017.
- [84] J.Z. Wang, Zh.-D. Liu, H.-S. Bao, Sh.-C. Cheng, Evolution of precipitates of S31042 heat resistant steel during 700°C aging, *J. Iron Steel Res. Int.* 20 (2013) 113-121.
- [85] H. Purzyska, G. Golański, A. Zieliński, J. Dobrzański, M. Sroka, Precipitation study in Ti-stabilized austenitic stainless steel after 207000 h of service, *Mater. High Temp.* 36 (2019) 296-303.
- [86] M. Myška, P. Bořil, V. Krutiš, V. Kaňa, A. Záděra, Precipitation of Sigma and Chi Phases in Cast Standard Duplex Stainless Steel. *Archives of Foundry Engineering* 2 (2023) 29-34.
- [87] C. Chi, H. Yu, J. Dong, W. Liu, S. Cheng, Z. Liu, X. Xie, The precipitation strengthening behavior of Cu-rich phase in Nb contained advanced Fe–Cr–Ni type austenitic heat resistant steel for USC power plant application, *Prog. Nat. Sci.* 22, 3 (2012) 175-185.
- [88] N. Kherrouba, B. Mehdi, R. Kouba, R. Badji, C. Dekik, Y. Tounsi, Experimental study and simulation of the σ phase precipitation in the stabilized 316Ti austenitic stainless steel. *Materials Chemistry and Physics* 266 (2021) 124574.
- [89] D. Liu, M. Zhao, N. Tao, Precipitation and its hardening behavior in an austenitic steel with different strain-induced structures. *Scripta Materialia*. 230 (2023) 115396.
- [90] X. Peng, H. Guo, X. Zhang, Y. Luo, Y. Sun, J. Guo, R. Yang, X. Zheng, Strengthening and control of second-phase particle precipitation in ferritic/austenitic/martensitic heat-resistant alloys: a review. *Journal of Iron and Steel Research International* 31 (2024) 3–23.
- [91] M. Niu, C. Chen, W. Li, K. Yang, J. Luan, W. Wang, Z. Jiao, Atomic-scale understanding of solute interaction effects on grain boundary segregation, precipitation, and fracture of ultrahigh-strength maraging steels. *Acta Materialia* 253 (2023) 118972.
- [92] M. Ahonen, S. Lindqvist, E. Leskelä, J. Lydman, P. Nevasmaa, T. Seppänen, P. Arffman, U. Ehrnsten, T. Sarikka, R. Mougnot, H. Hänninen, Thermal ageing and mechanical performance of narrow-gap dissimilar metal welds. VTT Technical Research Centre of Finland. VTT Technology No. 333 (2018).
- [93] J. U. Rakhmonov, B. Milligan, S. Bahl, D. Ma, A. Shyam, D. C. Dunand, Progression of creep deformation from grain boundaries to grain interior in Al-Cu-Mn-Zr alloys. *Acta Materialia* 250 (2023) 118886.

- [94] J. Dobrzański, Trwałość elementów ciśnieniowych bloków energetycznych, 2019.
- [95] A. Zieliński, Trwałość eksploatacyjna żarowytrzymałych stali o osnowie ferrytycznej w warunkach długotrwałego oddziaływania temperatury. Instytut Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica, 2016.
- [96] J. Dobrzański, Nowej generacji martenzytyczne stali 9-12%Cr do pracy w warunkach pełzania na elementy krytyczne części ciśnieniowej kotłów energetycznych parametrów pracy, *Prace IMŻ*, 4 (2011) 1-13.
- [97] B. Kościelniak, A. Hernas, M. Staszewski, Analiza odporności na utlenianie w parze wodnej i korozję wysokotemperaturową nowych stali austenitycznych w Procesy niszczenia oraz powłoki ochronne stosowane w energetyce: Monografia. Praca zbiorowa, Racibórz, 2015.
- [98] G. Socha, Prediction of fatigue life on the basis of damage progress rate curves, *International Journal of Fatigue* 26 (2003) 339-347.
- [99] M. Gątarek, J. Słania, Ł. Rawicki, G. Golański, R. Krawczyk, P. Urbańczyk, Spawanie złączy doczołowych jednorodnych ze stali Super 304H, *Weld. Tech. Rev.* 88 (2016) 31-34.
- [100] S.S. Tigga, D.K. Verma, K. Panneerselvam, Microstructure, mechanical properties of dissimilar material joints between T91 martensitic S304H austenitic steels using different filler wires. *Materials Today: Proceedings*, 46 (2021) 9397–9404.
- [101] L. Pomikálek, Š. Hermanová, L. Dobrovodská, Effect of welding on the properties of HR3C, Super 304H, TP347HFG and P92 steels; Tanger: Brno, Czech Republic, 2013; Volume 22, p. 6.
- [102] V. Vodárek, Z. Kuboň, R. Palupčíková, K. Hradečný, P. Váňová, Creep behaviour and microstructure evolution in Super 304H–P92 heterogeneous welds, *Materials at High Temperatures* 41(1) (2023) 114–123.
- [103] Z. Liang, Q. Zhao, J. Deng, Y. Wang, Influence of Aging Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of T92/Super 304H Dissimilar Metal Welds. *Mater. High Temp.* 35 (2018) 327–334.
- [104] D. Wang, F. Gao, Z. Shen, Y. Li, Z. Zheng, M. Zhou, F. Yang, S. Zhang, Z. Zhang, Study on Type IV Cracking Behavior of T92/Super304H Dissimilar Steel Welded Joints in Long-Term Service. *Materials* 17(23) (2024) 5888.
- [105] A. Hernas, T. Wala, M. Staszewski. Charakterystyka i dobór stali na przegrzewacze o nadkrytycznych parametrach pary, *Inżynieria Materiałowa* 30, 3 (2009) 143-151.
- [106] ASTM E112-13:2021, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
- [107] AD 2000-Merkblatt HP 0:2024-08 Wymagania dla wytwórców urządzeń ciśnieniowych.
- [108] ISO/TR 15608: 2017 Spawanie - wytyczne systemu podziału materiałów metalowych na grupy.

- [109] VdTÜV-Werkstoffblatt 550 - Warmfester Walz- und Schmiedestahl X10CrNiCuNb18-9-3 (1.4907), 2012.
- [110] EN10216-5 - Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy.
- [111] H. Purzyńska, J. Dobrzański, Ewolucja mikrostruktury i właściwości użytkowych austenitycznej stali X8CrNiTi18-10 (T321H) podczas długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania. Prace Instytutu Metalurgii Żelaza (2017) 69.
- [112] Instrukcja technologiczna spawania stali 304H nr1. Materiały wewnętrzne GIT.
- [113] PN-EN ISO 9692-1:2013. Spawanie i procesy pokrewne - Rodzaje przygotowania złączy. Część 1: Ręczne spawanie łukowe, spawanie łukowe elektrodą metalową w osłonie gazów, spawanie gazowe, spawanie metodą TIG i spawanie wiązką stali.
- [114] Specyfikacja techniczna drutu spawalniczego Thermanit 617, Böhler welding.
- [115] EN ISO 6507-1:2023 - Metale - Pomiar twardości sposobem Vickersa - Część 1: Metoda badania.
- [116] PN-EN ISO 204:2024-02_Metale -- Próba pełzania przy jednoosiowym rozciąganiu -- Metoda badania.
- [117] PN-EN ISO 6892-1:2020-05 Metale -- Próba rozciągania -- Część 1: Metoda badania w temperaturze pokojowej.

7. SPIS TABEL

Tabela 1. Filary oraz cele strategiczne zawarte w PEP2024 [6]	5
Tabela 2. Struktura polskich bloków węglowych	8
Tabela 3. Bloki na parametry nadkrytyczna w Polsce [14]	8
Tabela 4. Parametry pary wytwarzanej w wysokosprawnych kotłach [18, 19].....	10
Tabela 5. Porównanie właściwości różnych gatunków materiałów (wartości przybliżone)[14,42]	12
Tabela 6. Wpływ pierwiastków na mikrostrukturę i właściwości stali austenitycznych [14].....	16
Tabela 7. Wymagany skład chemiczny stali HR3C, % masy [54]	18
Tabela 8. Wymagany skład chemiczny stali TP347HFG, % masy [55]	18
Tabela 9. Wymagany skład chemiczny stali Sanicro 25, % masy [56].....	18
Tabela 10. Wymagany skład chemiczny stali Super 304H, % masy [57].....	18
Tabela 11. Wymagane minimalne właściwości mechaniczne stali austenitycznych w stanie dostawy [14, 54, 57, 62, 63]	19
Tabela 12. Zestawienie danych krystalograficznych faz wtórnych wydzielających się w stalach austenitycznych [14]	22
Tabela 13. Wpływ faz wtórnych na właściwości stali austenitycznych [14]	23
Tabela 14. Obróbka cieplna stali - parametry [18].....	42
Tabela 15. Wymagane właściwości mechanicznych rur w stanie dostawy w temperaturze pokojowej stali Super 304H [109]	42
Tabela 16. Wymagane wartości próby udarności z karbem V w temperaturze pokojowej wg EN ISO 148-1[18]	42
Tabela 17. Zmiana wartości umownej granicy plastyczności oraz wytrzymałości na rozciąganie	43
Tabela 18. Wymagane wartości wytrzymałości na pełzanie stali Super 304H [18]	43
Tabela 19. Sposób oznakowania materiału do badań.....	44
Tabela 20. Skład chemiczny stali Super 304H (X10CrNiCuNb18-9-3)(1.4907)[109].....	45
Tabela 21. Instrukcja technologiczna spawania [112]	46
Tabela 22. Skład chemiczny drutu spawalniczego Thermanit 617 Bohler [114].....	47
Tabela 23. Własności mechaniczne drutu spawalniczego Thermanit 617 Bohler w temperaturze pokojowej [114]	47
Tabela 24. Wyniki badania twardości HV1	100
Tabela 26. Właściwości mechaniczne wyznaczone podczas statycznej próby rozciągania.	103
Tabela 27. Wyniki próby pełzania z pomiarem wydłużenia w czasie trwania próby.....	107
Tabela 27. Wyniki skróconych próby pełzania przy $\sigma_b=150$ oraz 180[MPa]	107
Tabela 28. Zestawienie wyników odczytanych z ekstrapolowanych charakterystyk skróconych prób pełzania.....	109
Tabela 30. Utrata trwałości eksploatacyjnej	112
Tabela 31. Charakterystyka materiałowa złącza spawanego - Super 304H - Stan Wyjściowy..	113
Tabela 32. Charakterystyka materiałowa złącza spawanego - Super 304H - 1000h/700°C	114
Tabela 33. Charakterystyka materiałowa złącza spawanego - Super 304H - 5000h/700°C	115
Tabela 34. Charakterystyka materiałowa złącza spawanego - Super 304H - 10000h/700°C ...	116
Tabela 35. Charakterystyka materiałowa złącza spawanego - Super 304H - 1000h /750°C	117
Tabela 36. Charakterystyka materiałowa złącza spawanego - Super 304H - 5 000h /750°C ...	118
Tabela 37. Charakterystyka materiałowa złącza spawanego - Super 304H - 10 000h /750°C ..	119

8. SPIS RYSUNKÓW

<i>Rys. 1. Światowa produkcja energii elektrycznej w scenariuszu polityki deklarowanej, lata 2010–2035[4].....</i>	4
<i>Rys. 2. Moc zainstalowana w poszczególnych źródłach energii (Polska - I kwartał 2025r.)[8]... 4</i>	4
<i>Rys. 3. Moc elektryczna zainstalowana w okresie 01.2020÷06.2025[12]</i>	7
<i>Rys. 4. Produkcja energii elektrycznej w Polsce w okresie 01.2020÷06.2025[12].....</i>	7
<i>Rys. 5. Wpływ podwyższania parametrów pary na poziom emisji zanieczyszczeń do atmosfery [17].....</i>	9
<i>Rys. 6. Wpływ parametrów pary wytwarzanej w kotle i oczyszczania spalin na poziom emisji zanieczyszczeń do atmosfery[18]</i>	9
<i>Rys. 7. Sposób wyznaczania temperatury granicznej T_g [20]</i>	11
<i>Rys. 8. Zakres stosowania materiałów nowej generacji w zależności od czasowej wytrzymałości na pełzanie w funkcji temperatury pary i metalu [18]</i>	12
<i>Rys. 9. Udział procentowy poszczególnych grup materiałów stosowanych w konstrukcji kotła przy danych parametrach pary 1 - stale ferrytyczne, 2 - stale austenityczne, 3 - Stopy niklu [21]</i>	13
<i>Rys. 10. Fragment wykresu żelazo-węgiel – obszar występowania austenitu [46]</i>	13
<i>Rys. 11. Struktura krystaliczna A1 (cF4) o sieci RSC [47]</i>	14
<i>Rys. 12. Podział stali odpornych na korozję [49].....</i>	15
<i>Rys. 13. Schemat rozwoju żarowytrzymałych stali o podstawie austenitu [50, 51]</i>	17
<i>Rys. 14. Wykres czas – temperatura -w wydzielanie (CTW) stali austenitycznej Super 304H [14]</i>	21
<i>Rys. 15. Proces wydzielania węglików M₂₃C₆ i powstawania strefy zubożonej w chrom [74] ...</i>	23
<i>Rys. 16. Zasady kształtowania właściwości i wydłużania czasu bezpiecznej eksploatacji żarowytrzymałych stali austenitycznych</i>	32
<i>Rys. 17. Czynniki determinujące utratę trwałości eksploatacyjnej[95].....</i>	35
<i>Rys. 18. Metoda odwzorowania obrazu za pomocą replik matrycowych [61]</i>	37
<i>Rys. 19. Metoda pobierania próbek ekstrakcyjnych [61]</i>	37
<i>Rys. 20. Program badań</i>	41
<i>Rys. 21. Metoda pobierania materiału do badań ze złącza spawanego w stanie wyjściowym materiału</i>	44
<i>Rys. 22. Strefy złącza spawanego. MR–materiał rodzimy, SWC–strefa wpływu ciepła, SP–spoina</i>	48
<i>Rys. 23. Próbkę do próby rozciągania o przekroju poprzecznym okrągłym obrabiana skrawaniem. a) próbka przed badaniem, b) próbka po zerwaniu</i>	49
<i>Rys. 24. Wyznaczanie umownej granicy plastyczności przy trwałym wydłużeniu ekstensometrycznym plastycznym.....</i>	50
<i>Rys. 25. Krzywa pełzania, metoda wyznaczania prędkości pełzania.....</i>	51
<i>Rys. 26. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym materiału rodzimego przy doczołowym złączy spawanym w stanie wyjściowym. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.</i>	54
<i>Rys. 27. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze materiału rodzimego w stanie wyjściowym z trawionego zglądu wzdłużnego.....</i>	55
<i>Rys. 28. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze materiału rodzimego w stanie wyjściowym z trawionego zglądu wzdłużnego.....</i>	56

Rys. 29. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego w stanie wyjściowym . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	57
Rys. 30. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego w stanie wyjściowym z trawionego zglądu wzdłużnego.....	58
Rys. 31. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego w stanie wyjściowym z trawionego zglądu wzdłużnego.....	59
Rys. 32. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym spoiny doczołowego złącza spawanego w stanie wyjściowym . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	60
Rys. 33. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze spoiny doczołowego złącza spawanego w stanie wyjściowym z trawionego zglądu wzdłużnego.....	61
Rys. 34. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze spoiny doczołowego złącza spawanego w stanie wyjściowym z trawionego zglądu wzdłużnego.....	62
Rys. 35. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym materiału rodzimego przy doczołowym złączu spawanym po starzeniu w 700°C przez 1 000h . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	63
Rys. 36. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 700°C przez 1 000h . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	64
Rys. 37. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym spoiny doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 700°C przez 1 000h . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	65
Rys. 38. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym materiału rodzimego przy doczołowym złączu spawanym po starzeniu w 700°C przez 5 000h . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	66
Rys. 39. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 700°C przez 5 000h . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	67
Rys. 40. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym spoiny doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 700°C przez 5 000h . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	68
Rys. 41. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym materiału rodzimego przy doczołowym złączu spawanym po starzeniu w 700°C przez 10 000h . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000. Zgląd wzdłużny trawiony.....	69

Rys. 42. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 700°C przez 10 000h . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	70
Rys. 43. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym spoiny doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 700°C przez 10 000h . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	71
Rys. 44. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym materiału rodzimego przy doczołowym złączu spawanym po starzeniu w 750°C przez 1 000h . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	72
Rys. 45. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze materiału rodzimego po starzeniu w 750°C przez 1 000h z trawionego zglądu wzdłużnego	73
Rys. 46. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze materiału rodzimego po starzeniu w 750°C przez 1 000h z trawionego zglądu wzdłużnego	74
Rys. 47. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 1 000h . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	75
Rys. 48. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 1 000h z trawionego zglądu wzdłużnego.....	76
Rys. 49. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 1 000h z trawionego zglądu wzdłużnego.....	77
Rys. 50. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym spoiny doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 1 000h . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	78
Rys. 51. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze spoiny doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 1 000h z trawionego zglądu wzdłużnego.....	79
Rys. 52. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze spoiny doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 1 000h z trawionego zglądu wzdłużnego	80
Rys. 53. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym materiału rodzimego przy doczołowym złączu spawanym po starzeniu w 750°C przez 5 000h . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	81
Rys. 54. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze materiału rodzimego po starzeniu w 750°C przez 5 000h z trawionego zglądu wzdłużnego	82
Rys. 55. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze materiału rodzimego po starzeniu w 750°C przez 5 000h z trawionego zglądu wzdłużnego	83
Rys. 56. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 5 000h . Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	84

Rys. 57. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 5 000h z trawionego zglądu wzdłużnego.....	85
Rys. 58. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 5 000h z trawionego zglądu wzdłużnego.....	86
Rys. 59. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym spoiny doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 5 000h. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	87
Rys. 60. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze spoiny doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 5 000h z trawionego zglądu wzdłużnego.....	88
Rys. 61. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze spoiny doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 5 000h z trawionego zglądu wzdłużnego	89
Rys. 62. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym materiału rodzimego przy doczołowym złączu spawanym po starzeniu w 750°C przez 10 000h. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	90
Rys. 63. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze materiału rodzimego po starzeniu w 750°C przez 10 000h z trawionego zglądu wzdłużnego..	91
Rys. 64. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze materiału rodzimego po starzeniu w 750°C przez 10 000h z trawionego zglądu wzdłużnego	92
Rys. 65. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 10 000h. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	93
Rys. 66. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 10 000h z trawionego zglądu wzdłużnego.....	94
Rys. 67. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze strefy wpływu ciepła doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 10 000h z trawionego zglądu wzdłużnego	95
Rys. 68. Obrazy struktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym spoiny doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 10 000h. Obrazowanie BSE w zakresie powiększeń: a) 250x, b) 500x, c) 1 000x, d) 2 000x, e) 5 000x, f) 10 000x. Zgląd wzdłużny trawiony.....	96
Rys. 69. Mikroanaliza składu chemicznego z zaznaczonych punktów i obszarów w strukturze spoiny doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 10 000h z trawionego zglądu wzdłużnego	97
Rys. 70. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków chemicznych w strukturze spoiny doczołowego złącza spawanego po starzeniu w 750°C przez 10 000h z trawionego zglądu wzdłużnego	98
Rys. 71. Siatka pomiarowa na potrzeby pomiarów twardości Vickersa w poszczególnych strefach złącza spawanego. (MR-materiał rodzimy, SWC-strefa wpływu ciepła, SP-spoina, d-średnia długość przekątnej odcisku)	99

Rys. 72. Obraz odcisku wgłębnika w powiększeniu - Pomiar przekątnych odcisku ostrosłupa prawidłowego; $d_1=94.01\mu\text{m}$, $d_2=91.74\mu\text{m}$ oraz odczyt twardości Vickersa $HV1=214.98$ w SWCI	100
Rys. 73. Zestawienie wyników pomiarów twardości $HV1$ jednoimiennego złącza spawanego ze stali Super 304H w stanie dostawy oraz po starzeniu w temperaturze 700°C	101
Rys. 74. Zestawienie wyników pomiarów twardości $HV1$ jednoimiennego złącza spawanego ze stali Super 304H w stanie dostawy oraz po starzeniu w temperaturze 750°C	101
Rys. 75. Kształt próbek do statycznej próby rozciągania.....	103
Rys. 76. Właściwości wytrzymałościowe złącza spawanego ze stali Super 304H w stanie dostawy oraz po starzeniu w temperaturze 700°C	103
Rys. 77. Właściwości wytrzymałościowe złącza spawanego ze stali Super 304H w stanie dostawy oraz po starzeniu w temperaturze 750°C	104
Rys. 78. Krzywa pełzania, z pomiarem wydłużania materiału w stanie dostawy oraz po starzeniu w temperaturze 700°C i 750°C	106
Rys. 79. Wykres skróconej próby pełzania dla próbki ze złącza spawanego ze stali Super 304H w stanie dostawy przy naprężeniu $\sigma_{bl}=150$ oraz $\sigma_{bl}=180$ [MPa] z wyznaczeniem temperatur dla czasów do zerwania 10 000h, 40 000h, 100 000h oraz 200 000h.....	108
Rys. 80. Metodologia oceny stali austenitycznych pracujących w warunkach pełzania na podstawie zmian w mikrostrukturze w oparciu o procesy składowe w odniesieniu do stopnia wyczerpania [68]	110

STRESZCZENIE

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy analizy trwałości eksploatacyjnej złączy spawanych z nowej generacji austenitycznej stali Super 304H (X10CrNiCuNb18-9-3) stosowanej w konstrukcjach kotłów ultranadkrytycznych i superultranadkrytycznych, m.in. w elementach ciśnieniowych, węzownikach i przegrzewaczach pary eksploatowanych w temperaturze do 640°C. Do określenia trwałości eksploatacyjnej zastosowano zintegrowane metody badawcze, obejmujące m.in.: próby pełzania w warunkach laboratoryjnych, analizy mikrostrukturalne przy użyciu mikroskopii skaningowej, badania właściwości mechanicznych, ocenę składu chemicznego i twardości, a także obliczenia prognostyczne wykorzystujące zależności czas–temperatura do przewidywania zmian właściwości materiałowych.

W teoretycznej części pracy opisano główne kierunki rozwoju polskiej energetyki, jej stan aktualny oraz uwarunkowania formalno-prawne określające cele transformacji energetycznej Polski. Omówiono główne grupy materiałów stosowane w nowoczesnej energetyce, w tym żarowytrzymałe stale austenityczne, a w szczególności badaną stal Super 304H. Opisano szczegółowo mechanizmy degradacji mikrostruktury wpływające negatywnie na właściwości mechaniczne i odporność na korozję stali, takie jak: wydzielanie faz wtórnych, zmiany ich morfologii i proces ich sferoidyzacji i koagulacji. Przedstawiono metodyki oceny trwałości eksploatacyjnej materiałów stosowanych w elementach ciśnieniowych, ze szczególnym uwzględnieniem procedur diagnostycznych umożliwiających określenie stopnia degradacji strukturalnej komponentów pracujących w warunkach przekroczenia temperatury granicznej.

W części badawczej przedstawiono uzyskane wyniki badań złączy spawanych w stanie wyjściowym oraz po długotrwałym wyżarzaniu w temperaturze 700 oraz 750°C przez 1 000, 5 000 oraz 10 000 godzin. Zaprezentowano charakterystyki materiałowe zawierające stan mikrostruktury, właściwości mechaniczne i odporność na pełzanie dla każdego z badanych stanów materiału. Na podstawie znajomości cech morfologicznych materiału w stanie wyjściowym oraz analizy EDS wykonano identyfikację wydzielen. Na podstawie wyników prób pełzania z pomiarem wydłużeniem wyznaczono utratę trwałości eksploatacyjnej badanych złączy w zależności od czasu i temperatury wyżarzania.

Opracowanie charakterystyk materiałowych złączy węzownik przegrzewaczy pary pracujących w stacjonarnych i zmiennych warunkach pracy pozwala na oszacowane utraty trwałości eksploatacyjnej w rzeczywistych warunkach pracy, bez konieczności znajomości historii eksploatacji i informacji na temat rzeczywistych parametrów pracy na obiekcie. Uzyskane wyniki badań stanowią podstawę do opracowania procedur jakościowo-technologicznych, których implementacja w praktyce przemysłowej pozwoli na standaryzację działań w sytuacjach awaryjnych oraz przy występowaniu innych zakłóceń procesu wytwarzania energii w elektrowni.

ABSTRACT

This doctoral dissertation analyses the operational durability of welded joints made of the new generation of austenitic steel Super 304H (X10CrNiCuNb18-9-3), used in ultra-supercritical and super-ultra-supercritical boilers, including pressure components, coils, and steam superheaters operating at temperatures up to 640°C. Integrated research methods were employed to assess operational durability, including creep tests under laboratory conditions, microstructural analyses using scanning microscopy, mechanical property testing, chemical composition and hardness assessments, and predictive calculations based on time-temperature relationships to forecast changes in material properties.

The theoretical part of the thesis outlines the primary directions of development for the Polish energy sector, its current status, and the formal and legal conditions that define the objectives of Poland's energy transformation. The main groups of materials used in modern energy production are discussed, including heat-resistant austenitic steels, with a particular focus on the tested Super 304H steel. Microstructure degradation mechanisms that negatively impact the mechanical properties and corrosion resistance of steel are described in detail, including the precipitation of secondary phases, changes in their morphology, and the processes of spheroidization and coagulation. Methodologies for assessing the service life of materials used in pressure components are presented, with particular emphasis on diagnostic procedures for determining the degree of structural degradation of components operating at temperature limits.

The research section presents the test results obtained for welded joints in their initial state and after long-term annealing at 700 and 750 °C for 1 000, 5 000, and 10 000 hours. Material characteristics are presented, including the microstructure state, mechanical properties, and creep resistance for each of the tested material states. Based on knowledge of the material's morphological characteristics in its initial state and EDS analysis, precipitates were identified. Based on the results of creep tests with elongation measurements, the loss of service life of the tested joints was determined depending on the annealing time and temperature.

Developing material characteristics of steam superheater coil joints operating under both stationary and variable operating conditions enables the estimation of service life loss under actual operating conditions, without requiring knowledge of the operating history or information on actual operating parameters at the facility. The obtained test results provide the basis for developing quality and technological procedures, the implementation of which in industrial practice will enable the standardization of actions in emergencies and other disruptions to the power plant's energy production process.