

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII PRODUKCJI

I TECHNOLOGII MATERIAŁÓW



ROZPRAWA DOKTORSKA

Autor: mgr inż. Klaudia Klimaszewska

*Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych
żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C*

Promotor: prof. dr hab. inż. Grzegorz Golański

Promotor pomocniczy: dr inż. Paweł Wieczorek

Częstochowa 2023

*Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych
stali austenitycznych Super 304H i HR3C*

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	4
WPROWADZENIE	5
I. PRZEGLĄD LITERATURY	12
1. Charakterystyka porównawcza stali Super 304H i HR3C.....	12
1.1. Skład chemiczny stali Super 304H i HR3C.....	12
1.2. Mikrostruktura i właściwości żarowytrzymałych stali austenitycznych	23
2. Degradacja mikrostruktury i jej wpływ na właściwości mechaniczne żarowytrzymałych stali stosowanych w energetyce	29
3. Uzasadnienie tematu pracy.....	37
II. BADANIA WŁASNE	42
4. Teza i cele pracy.....	42
5. Zakres badań.....	43
6. Materiał do badań.....	44
7. Metodyka badań	45
7.1. Badania mikrostrukturalne	45
7.2. Badania właściwości mechanicznych.....	46
7.2.1. Pomiar twardości	46
7.2.2. Próba udarności	46
8. Wyniki badań i ich analiza.....	47
8.1. Badania mikrostrukturalne	47
8.1.1. Mikrostruktura stali Super 304H i HR3C w stanie dostawy	47
8.1.2. Mikrostruktura stali Super 304H i HR3C po procesie starzenia	51
8.1.3. Analiza stereologiczna wydzieleni fazy σ w badanych stalach	73
8.1.4. Analiza statystyczna wielkości ziarna	79
8.2. Właściwości mechaniczne stali Super 304H i HR3C w stanie dostawy i po procesie starzenia	84
9. Podsumowanie	92
10. Stwierdzenia i wnioski	98
SPIS RYSUNKÓW.....	99
SPIS TABEL	99
LITERATURA.....	107

STRESZCZENIE

Niniejsza rozprawa doktorska porusza ważny z punktu widzenia przemysłu energetycznego problem dotyczący degradacji mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych stali o osnowie austenitycznej. Celem praktycznym przeprowadzonych w pracy badań było porównanie wpływu długotrwałego starzenia na zmiany w mikrostrukturze oraz wybranych właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych - Super 304H (X10CrNiCuNb18-9) i HR3C (X6CrNiNbN25-20). Realizację badań eksperymentalnych poprzedzono przeglądem literatury, w którym wyodrębniono dwa główne rozdziały. Pierwszy zawiera charakterystykę porównawczą stali Super 304H i HR3C pod względem składu chemicznego, mikrostruktury i właściwości mechanicznych. Rozdział drugi poświęcono z kolei opisowi mechanizmów degradacji mikrostruktury i jego wpływowi na właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych stosowanych w energetyce. Część literaturową zamyka rozdział trzeci, stanowiący uzasadnienie podjęcia tematu rozprawy doktorskiej. W oparciu o studia literaturowe oraz wstępne badania własne stali Super 304H i HR3C, sformułowano tezę oraz cele pracy, zamieszczone w rozdziale czwartym, otwierającym część eksperymentalną rozprawy. W kolejnych rozdziałach 5 ÷ 8 przedstawiono zakres zrealizowanych badań oraz scharakteryzowano badane materiały. Wyniki badań, dotyczące analizy mikrostruktury i procesów wydzieleniowych oraz właściwości mechanicznych zamieszczono w rozdziale dziewiątym. W celu określenia wpływu długotrwałego starzenia badanych stali na zmiany w ich mikrostrukturze i właściwościach mechanicznych badanych stali, przeprowadzono: badania za pomocą świetlnej, skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, komputerową analizę obrazu, pomiar twardości sposobem Vickers'a oraz próbę udarność. Wykazano, iż długotrwałe starzenie badanych stali prowadzi do stopniowej degradacji ich mikrostruktury przede wszystkim poprzez uprzywilejowane wydzielenie faz wtórnych oraz zmianę w ich morfologii. Zmiany w mikrostrukturze z kolei przyczyniają się do postępującego obniżania właściwości mechanicznych. Analizę procesów wydzieleniowych z uwzględnieniem temperatury i czasu starzenia przedstawiono za pomocą autorskich wykresów czas – temperatura – wydzielenie. Konkluzją przeprowadzonych badań jest próba odpowiedzi - w jakim stopniu zmiany te wpłyną na stabilność mikrostruktury i właściwości żarowytrzymałych stali austenitycznych, co zostało zawarte w podsumowaniu i wnioskach uzyskanych wyników badań.

WPROWADZENIE

Polityka klimatyczno-energetyczna Unii Europejskiej (UE), zmierzająca konsekwentnie do dekarbonizacji gospodarki, wymusza konieczność dotrzymania norm emisji zanieczyszczeń do atmosfery, wynikających z coraz bardziej restrykcyjnych przepisów. Istotnym z punktu widzenia tych wymagań są ceny uprawnień do emisji CO₂. Obecnie podstawowe wymagania w tym zakresie do roku 2030 obejmują m.in.: zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych (GHG, ang. *greenhousegases*) o co najmniej 55% w porównaniu z emisją z 1990 r. oraz wzrost do 32% zużycia finalnej energii brutto pochodzącej z odnawialnych źródeł energii (OZE) [1, 2].

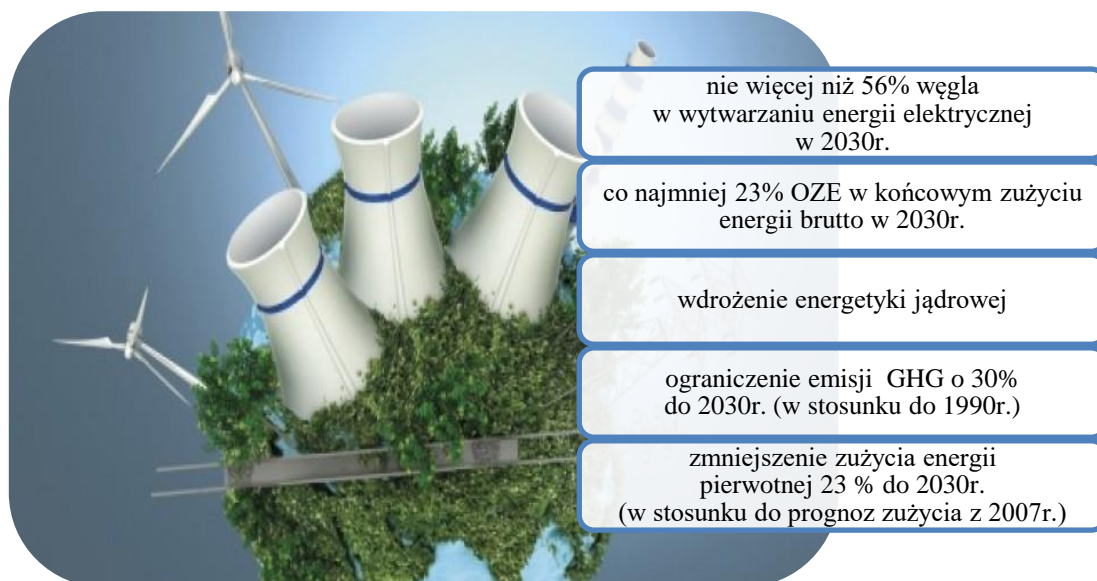
Wymagania UE w zakresie polityki klimatyczno-energetycznej wpływają w znaczący sposób na rozwój polskiej energetyki i przyczyniły się do opracowania strategii jej rozwoju w ramach transformacji energetycznej pod nazwą Polityka Energetyczna Polski 2040 (PEP2040) [3]. Do kluczowych założeń krajowej transformacji energetycznej należy zaliczyć m.in. (rys. 1):

- zmniejszenie ilości wytwarzanej energii ze spalania paliw kopalnych z poziomu ok. 70% (rys. 2) do ok. 56% do roku 2030;
- wzrost ilości energii powstałej z OZE do poziomu co najmniej 23% do roku 2030;
- uruchomienie pierwszej polskiej elektrowni atomowej w roku 2033,
- ograniczenie w roku 2030 emisji gazów cieplarnianych o ok. 30% w stosunku do roku 1990r.

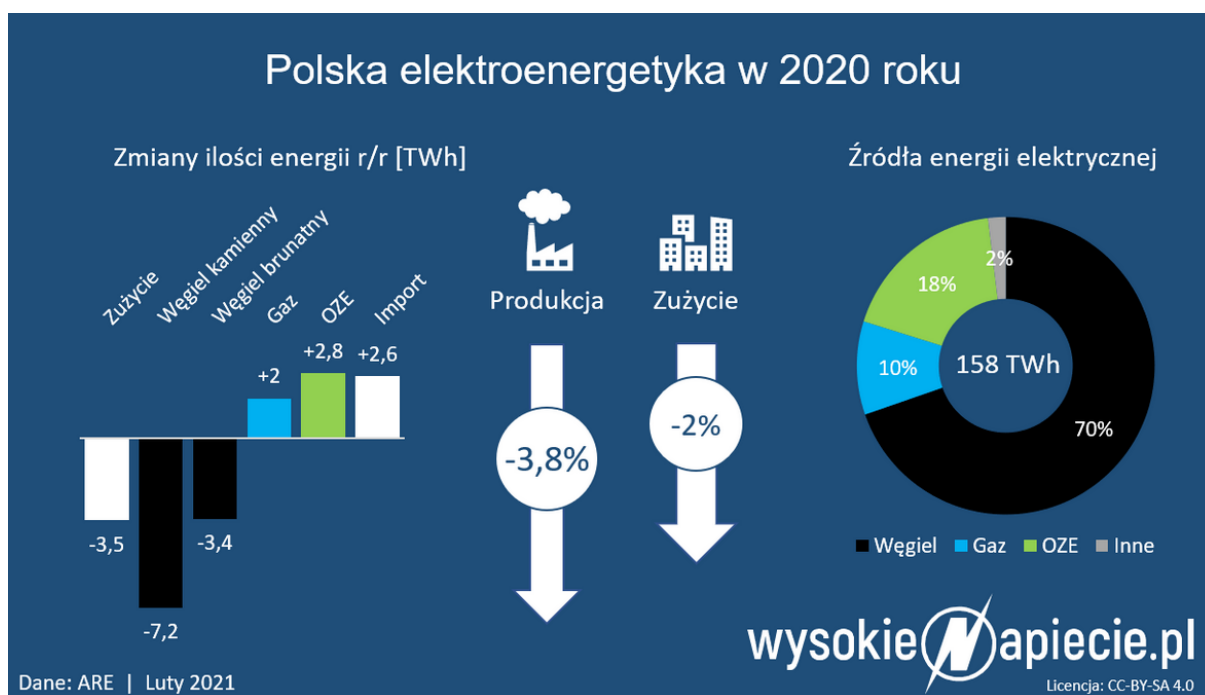
Osiągnięcie powyższych celów wiąże się z koniecznością dużych nakładów inwestycyjnych w zakresie:

- modernizacji konwencjonalnych źródeł energetyki cieplnej – dalsze podwyższenie ich sprawności;
- wzrostu ilości wytwarzanej energii z tzw. odnawialnych źródeł energii (OZE);
- wdrożenia energetyki jądrowej – przewiduje się budowę 6 bloków o łącznej mocy 6,0–9,6 GW, pierwszy blok ma być uruchomiony w roku 2033;
- poprawy efektywności energetycznej.

Przewidywany koszt inwestycji w ramach PEP2040 w krajowej energetyce został szacowany wstępnie na ok. 1600 mld złotych [4], co obecnie wydaje się kosztami nierealnymi.



Rys. 1. Kluczowe elementy transformacji energetycznej w Polsce w ramach PEP2040 [opracowanie własne]



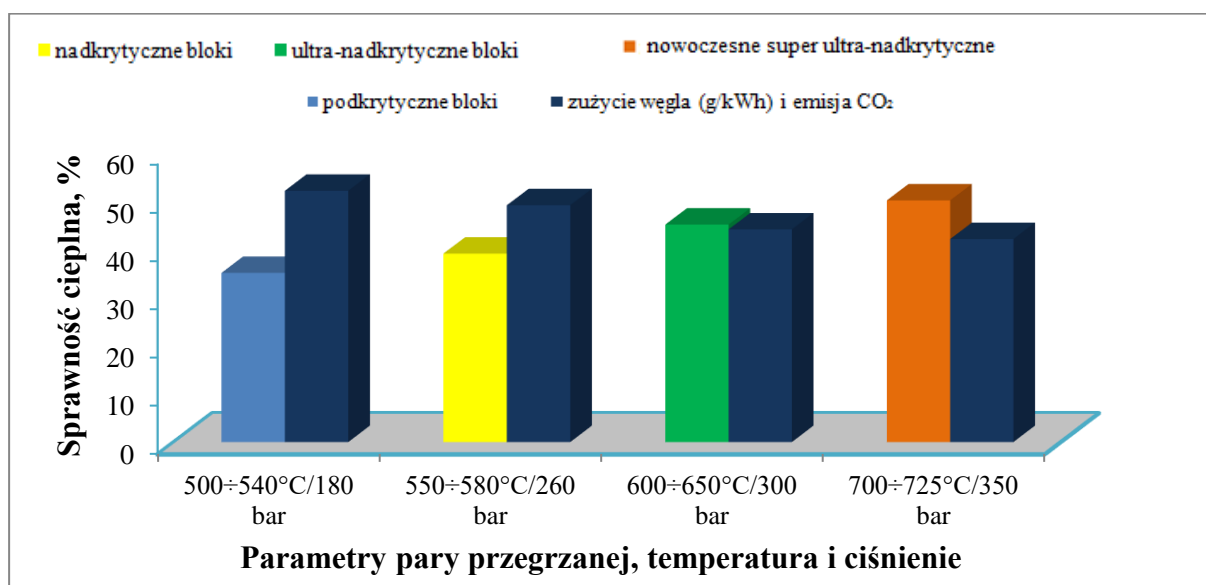
Rys. 2. Produkcja energii elektrycznej w Polsce w roku 2020 [4]

W Polsce przez ostatnie lata widoczna była tendencja do systematycznego ograniczania produkcji energii elektrycznej z paliw kopalnych (rys. 2). W 2020 roku około 70% wytwarzanej energii elektrycznej pochodziło z elektrowni opalanych węglem kamiennym i brunatnym. Postępujące ograniczanie wytwarzania energii w blokach energetycznych związane było głównie z rozwojem OZE. Jednakże pomijając fakt oddziaływania tych

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

instalacji na środowisko naturalne, położenie geograficzne Polski oraz warunki klimatyczne panujące w naszym kraju sprawiają, że energia elektryczna pochodząca z OZE nie będzie w stanie zapewnić ciągłych dostaw na wymaganym poziomie zapewniającym bezpieczeństwo energetyczne. Również niestabilność i czasowa efektywność tych źródeł pozyskiwania energii nie wpływa na zapewnienie tego bezpieczeństwa. Obecna sytuacja gospodarcza w Polsce, związana głównie z wysoką inflacją, wojną na Ukrainie, sankcje nałożone na zakup tanich źródeł energii z Rosji oraz opóźnienie w budowie elektrowni atomowych wskazują, że konwencjonalne bloki nadal będą stanowić podstawowe źródło wytwarzania energii. Część z tych bloków zapewne pracować będzie w tzw. układzie regulacyjnym.

Podstawową metodą ograniczenia emisji zanieczyszczeń do atmosfery przez konwencjonalne bloki energetyczne jest zwiększenie ich sprawności cieplnej (rys. 3).

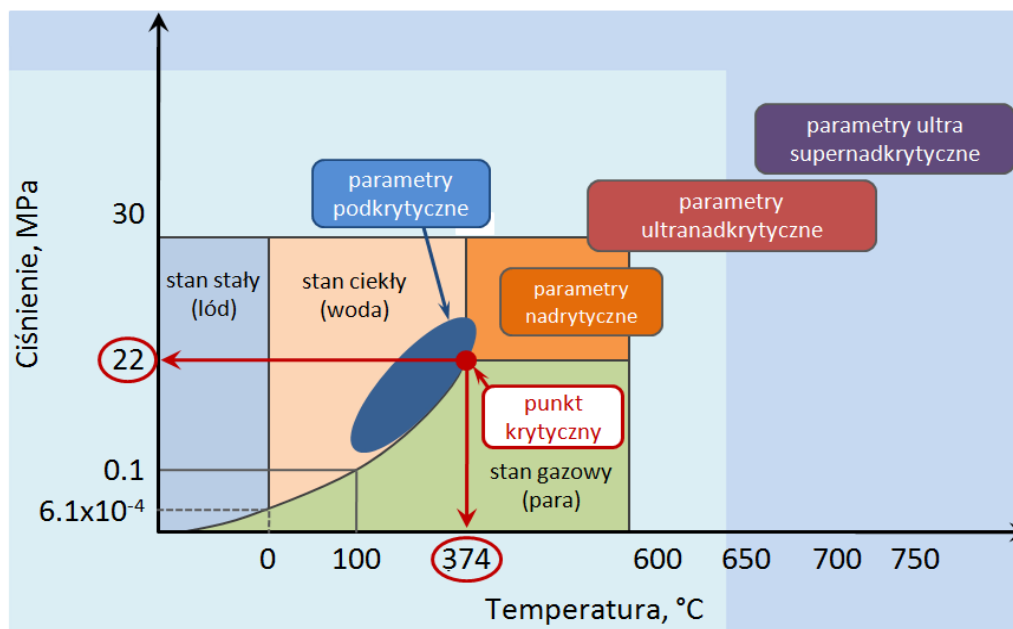


Rys. 3. *Wpływ parametrów pary na sprawność bloków oraz zużycie węgla/zmniejszenie emisji CO₂ [5]*

Osiągnięcie tego celu możliwe jest poprzez optymalizację parametrów termodynamicznych obiegu parowo-wodnego z polepszeniem wewnętrznej sprawności turbiny, co można osiągnąć dysponując nowymi materiałami spełniającymi wysokie wymagania użytkowe. Symbolicznym celem, przyjętym między innymi przez państwa Unii Europejskiej, jest osiągnięcie granicznej sprawności bloków wynoszącej ok. 50% (tzw. bloki 50%). Uzyskanie sprawności rzędu 50% wymaga budowy bloków energetycznych przeznaczonych do pracy przy tak zwanych nadkrytycznych, ultra- czy też super ultra-nadkrytycznych parametrach

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechaniczne żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

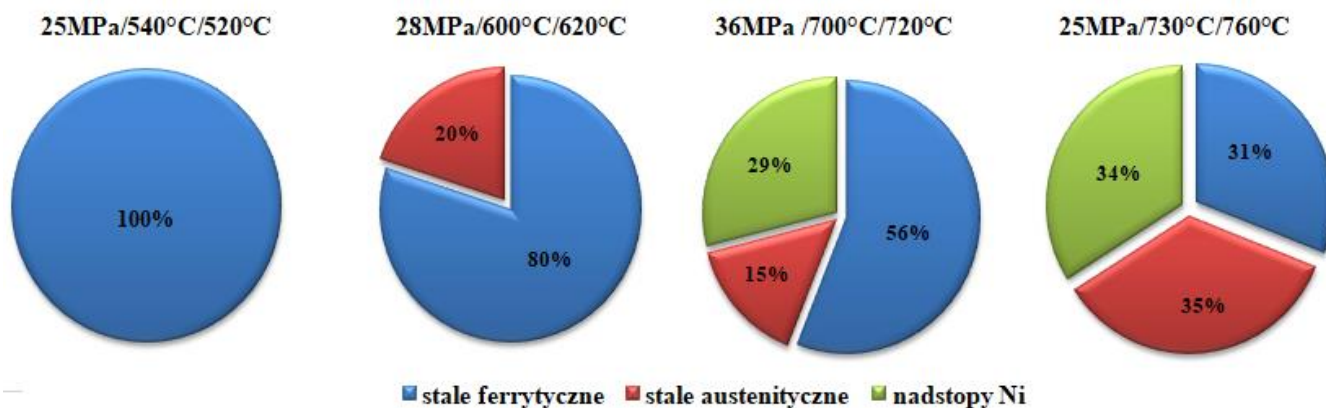
pary [6 ÷ 12]. Termin „nadkrytyczny” jest w tym przypadku określeniem z zakresu termodynamiki i charakteryzuje stan materii, w którym nie ma wyraźnego rozróżnienia między stanem ciekłym, a stanem gazowym, czyli występuje jedna faza. Woda osiąga ten stan przy ciśnieniu powyżej 22,66 MPa w temperaturze 374°C (rys. 4) [11].



Rys. 4. *Wpływ temperatury i ciśnienia pary na parametry pracy bloku energetycznego [11]*

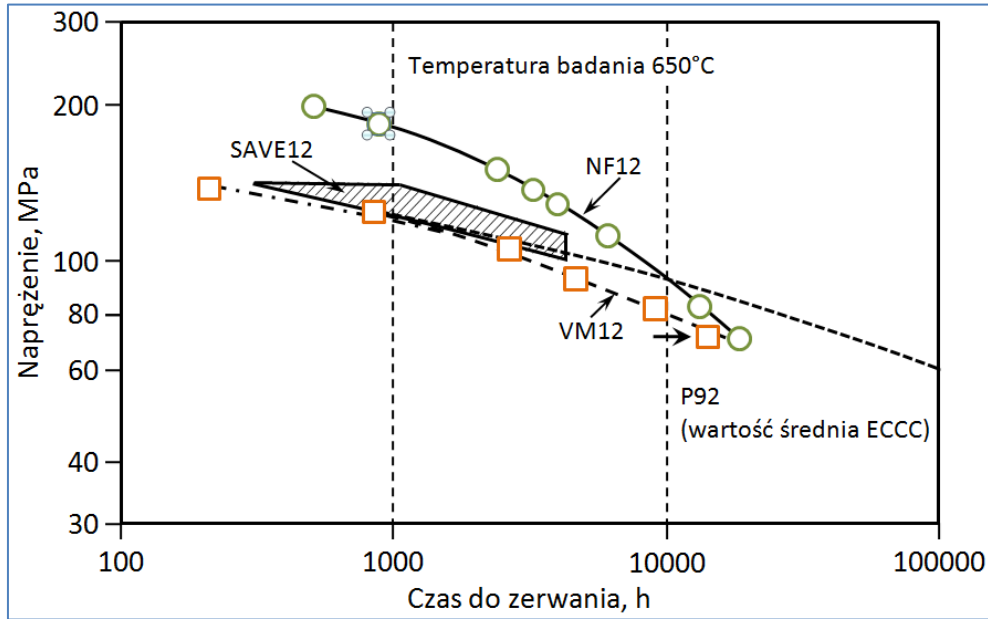
Wzrost sprawności bloków energetycznych pozwala na znaczące ograniczenie zużycia paliw kopalnych w wytwarzaniu energii elektrycznej (rys. 3), a tym samym zmniejsza negatywne oddziaływanie tej gałęzi przemysłu na środowisko naturalne. Zakładane wysokie parametry pracy wymagają zastosowania w energetyce na najbardziej wyężone elementy ciśnieniowe nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych o wyższej wytrzymałości na pękanie i zwiększonej odporności na korozję oraz utlenianie w porównaniu do dotychczas stosowanych stopów [1, 2, 12, 13]. Obecnie wśród materiałów przeznaczonych dla energetyki zawodowej w budowie kotłów stosuje się następujące grupy nowoczesnych stali: bainityczne, martenzytyczne oraz austenityczne, a ponadto stopy (nadstopy) na bazie niklu (rys. 5)

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechaniczne żarowytrzymałych stali austenicznych Super 304H i HR3C



Rys. 5. Udział procentowy poszczególnych gatunków materiałów przy budowie bloków energetycznych w zależności od para metrów pary [11]

Materiały stosowane na elementy instalacji bloków energetycznych muszą charakteryzować się szeregiem czasami przeciwstawnymi właściwościami, określanymi mianem: żarowytrzymałość i żaroodporność. Ponadto stopy te muszą również posiadać dobre lub bardzo właściwości technologiczne [14 ÷ 17]. Stosowane dotychczas w nowoczesnych kotłach energetycznych stale martenzytyczne przeznaczone na węzownice przegrzewaczy pary nie spełniły zakładanych wymagań materiałowych. Związane to było z niedostateczną odpornością na korozję wysokotemperaturową i odpornością na utlenianie w parze wodnej stali martenzytycznych typu 9%Cr. Z kolei, stale martenzytyczne zawierające ok. 12%Cr w temperaturze eksploatacji powyżej 600-620°C przy porównywalnej do stali austenicznych odporności korozyjnej wykazują się niezadowalającą stabilnością mikrostruktury. W stalach tych w czasie ich eksploatacji zachodzi przemiana wydzieleni MX (odpowiedzialnych w głównej mierze za odporność na pełzanie tych stali) w szkodliwe wydzielenia NbCrN (faza Z), co powoduje znaczące obniżenie odporności na pełzanie tych materiałów (rys. 6) [18, 19].



Rys. 6. Wytrzymałość na pełzanie stali martenzytycznych typu 12%Cr: NF12; SAVE12 i VM12 w temperaturze 650°C w porównaniu do stali P92 [19]

Powyższe wymusiło opracowanie i wdrożenie do energetyki jako materiałów konstrukcyjnych żarowytrzymałych stali o osnowie austenitycznej. Wprowadzenie tej nowoczesnej grupy stali pozwoliło częściowo rozwiązać problemy materiałowe w zakresie zastosowania stopów w przewidywanej pracy bloków w temperaturze 620÷650°C. Żarowytrzymałe stale austenityczne ze względu na swój skład chemiczny oraz strukturę charakteryzują się innym zestawem właściwości mechanicznych i fizycznych w porównaniu do dotychczas stosowanych w energetyce stali o osnowie ferrytycznej. Stopy te wykazują w porównaniu do stali o osnowie ferrytycznej wyższą żarowytrzymałość i żaroodporność, co umożliwia ich stosowanie w temperaturze pracy sięgającej do 650÷700°C. Stale austenityczne odznaczają się jednak niekorzystnymi właściwościami fizycznymi, do których należą między innymi: wyższy współczynnik rozszerzalności cieplnej i niższy współczynnik przewodności cieplnej. Charakteryzują się natomiast wysoką odpornością na utlenianie i korozję przy jednocześnie wysokiej podatności na korozję naprężeniową i międzykrystaliczną. Stale austenityczne wykazują się również niższą wartością granicy plastyczności oraz małą odpornością na zmęczenie cieplne, są też materiałami droższymi od stali o osnowie ferrytycznej [19]. Do nowoczesnych żarowytrzymałych stali austenitycznych stosowanych w polskiej energetyce należy zaliczyć stal: Super 304H (X10CrNiCuNb18-9), HR3C (X6CrNiNbN25-20) oraz TP347HFG [20, 21].

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Od wprowadzonych i użytkowanych w energetyce nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych wymaga się długotrwałej stabilności mikrostruktury w temperaturze przewidywanej eksploatacji, która przekłada się na powolne obniżanie ich właściwości użytkowych. Jedną z metod oceny stabilności mikrostruktury i właściwości mechanicznych żaroodpornych materiałów jest przeprowadzenie długotrwałego starzenia symulującego parametry pracy. Pozyskanie niezbędnej oraz wzbogacenie dotychczasowego stanu wiedzy w temacie stabilności mikrostruktury i właściwości nowoczesnych żarowytrzymałych materiałów wymaga ciągłych badań, celem zbudowania wiarygodnych charakterystyk materiałowych. Prezentowana praca miała na celu określenie wpływu długotrwałego starzenia stali Super 304H i HR3C w temperaturze 600, 650 i 700°C i czasie do 30 000 godzin na stabilność ich mikrostruktury i wybrane właściwości mechaniczne.

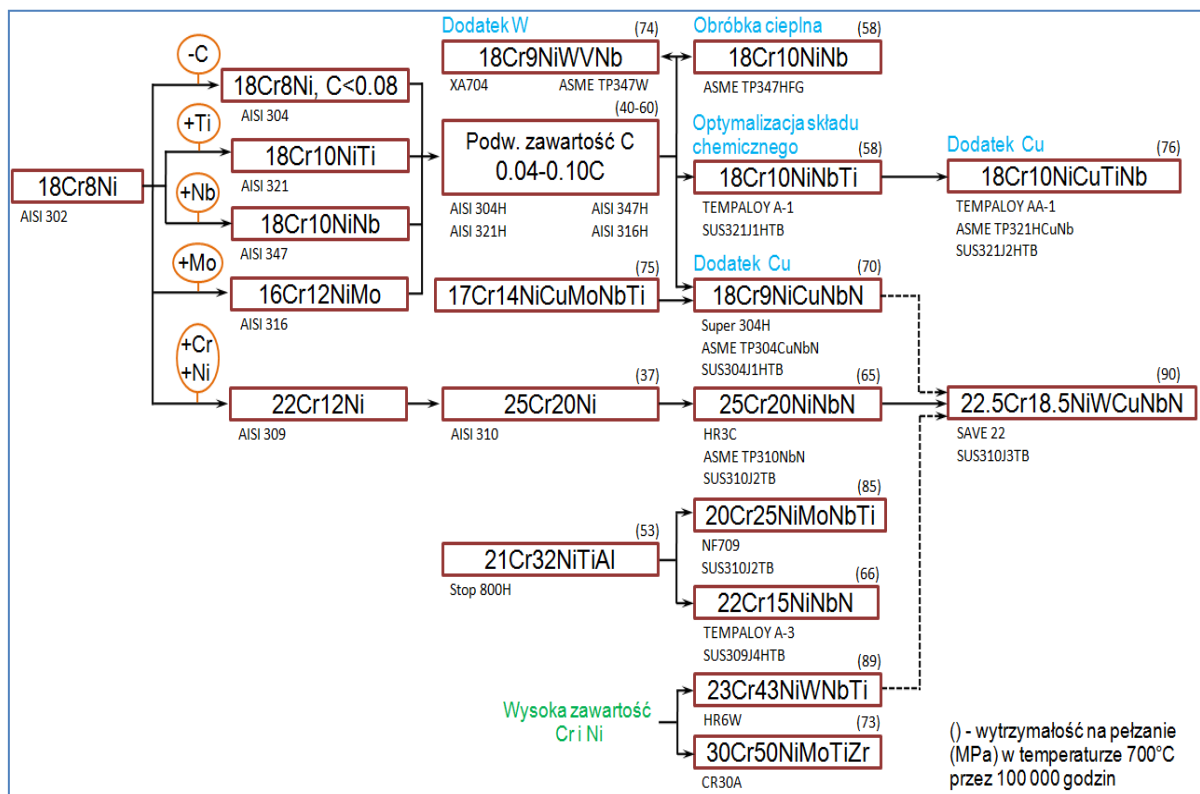
Intencją Autorki rozprawy doktorskiej było przede wszystkim poznanie współzależności pomiędzy stopniem degradacji mikrostruktury stali Super 304H i HR3C, a ich właściwościami mechanicznymi. Efekty realizowanej pracy były głównie poznawcze, ale również użytkowe. Poznawczy cel niniejszej pracy związany był z analizą oraz opisem procesu degradacji mikrostruktury badanych materiałów poddanych długotrwałemu starzeniu w podwyższonej temperaturze. Z kolei wynikiem użytkowym było sporządzenie wykresów czas – temperatura –wydzielanie. Wykresy te mogą być wykorzystywane przede wszystkim przy diagnostyce i prognozowaniu czasu bezpiecznej eksploatacji elementów urządzeń ciśnieniowych wykonanych z żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C.

I. PRZEGLĄD LITERATURY

1. Charakterystyka porównawcza stali Super 304H i HR3C

1.1. Skład chemiczny stali Super 304H i HR3C

Stal Super 304H (X10CrNiCuNb18-9) oraz HR3C (X6CrNiNbN25-20) należą do grupy nowoczesnych stali przeznaczonych dla przemysłu energetycznego – żarowytrzymałych stali austenitycznych (rys. 7). Stale te zostały opracowane w wyniku modyfikacji składu chemicznego dotychczas stosowanych w celu podwyższenia ich długotrwałej wytrzymałości na pełzanie.



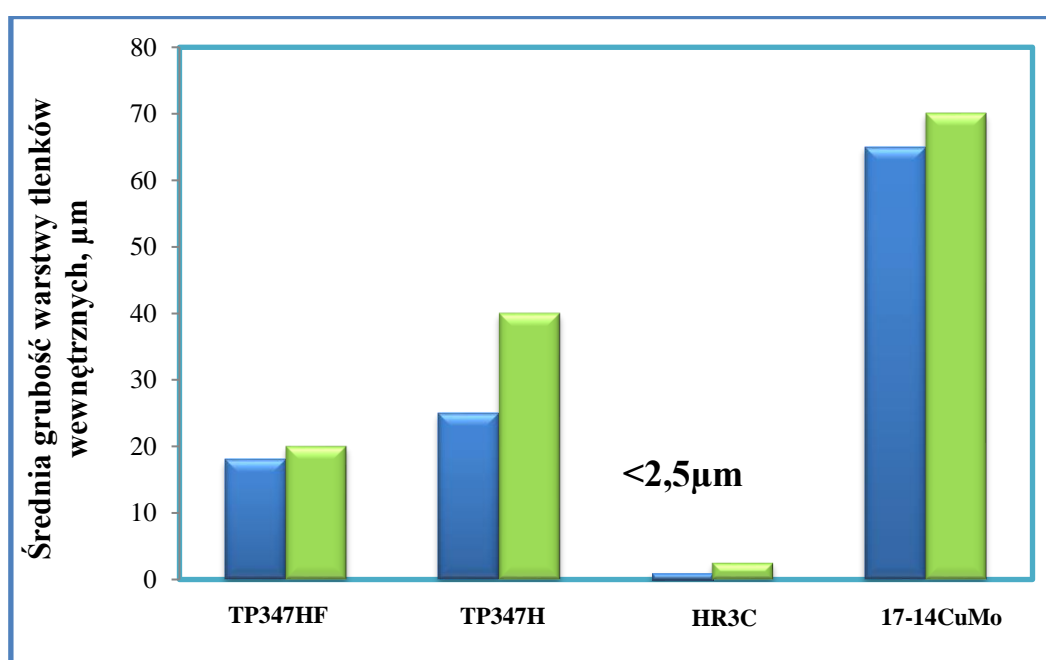
Rys. 7. Rozwój stali austenitycznych na urządzenia do pracy w przemyśle energetycznym [20, 22,23]

Stal Super 304H została opracowana pod koniec lat 90-tych XX wieku w wyniku modyfikacji składu chemicznego stali austenitycznej typu 304 (X8CrNi18-8). Modyfikacja ta polegała na wprowadzeniu do jej składu dodatku miedzi w ilości 2,5% ÷ 3,5% oraz mikrododatku azotu i niobu. Dodatek tych pierwiastków skutkowało wzrostem wytrzymałości na pełzanie w wyniku umocnienia roztworowego atomami azotu oraz umocnienia wydzieleniowego

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

(drobnodispersyjnymi cząstkami ϵ -Cu, MX oraz fazy Z) [24 ÷ 27]. Natomiast stal HR3C została opracowana i wprowadzona na rynek po modyfikacji składu chemicznego stali typu 310 (X8CrNi25-21), która polegała na wprowadzeniu dodatku niobu i azotu oraz optymalizacji zawartości tych pierwiastków oraz niklu [26 ÷ 28]. Stal typu 310 ze względu na wysoką zawartość chromu (24÷26% Cr) oraz krzemu (do 1,5% Si) charakteryzowała się dobrą odpornością korozyjną (rys. 8) przy niedostatecznej wytrzymałości na pełzanie ($R_{z100000/600} = 80$ MPa i $R_{z100000/700} = 18$ MPa).

Skład chemiczny stali Super 304H i HR3C przedstawiono odpowiednio w tabeli 1 i 2.



Rys. 8. Porównanie odporności na utlenianie stali austenitycznych [27, 28]

Tabela 1. Wymagany skład chemiczny stali Super 304H [25, 27, 29]

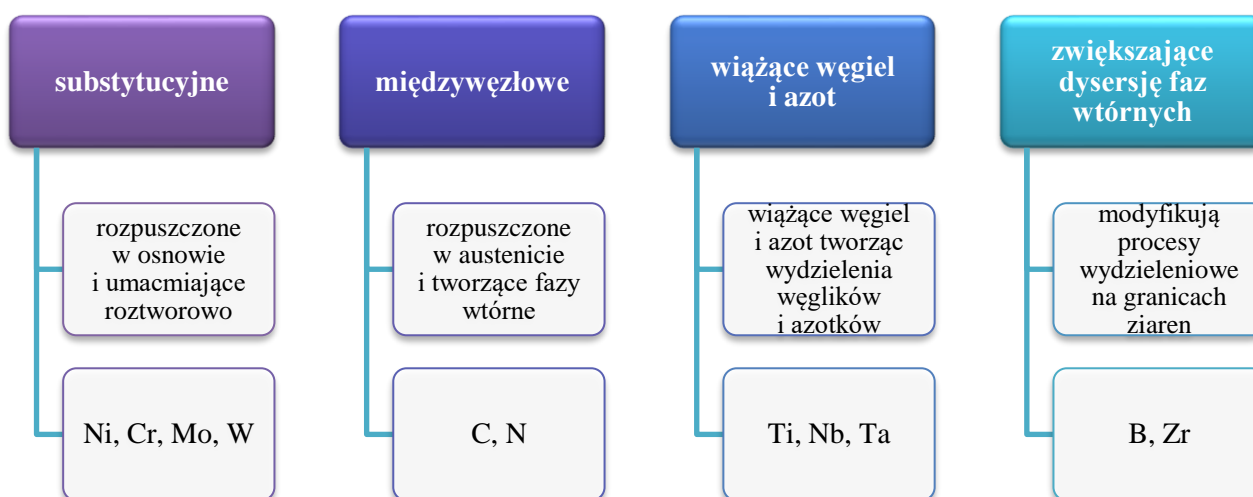
Zawartość pierwiastków, % masy					
C	Si	Mn	P	S	Cr
0,07÷0,13	max. 0,30	max. 1,00	max. 0,04	max. 0,01	17,0÷19,0
Ni	Cu	Nb	N	Al	B
7,5÷10,5	2,5÷3,5	0,30÷0,60	0,05÷0,12	0,003÷0,030	0,001÷0,010

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Tabela 2. Wymagany skład chemiczny stali HR3C [27 ÷ 30]

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

Pierwiastki stopowe wprowadzone do składu chemicznego żarowytrzymałych stali austenitycznych w zależności od ich charakteru działania dzielimy na cztery podstawowe grupy, co przedstawiono na rysunku 9.

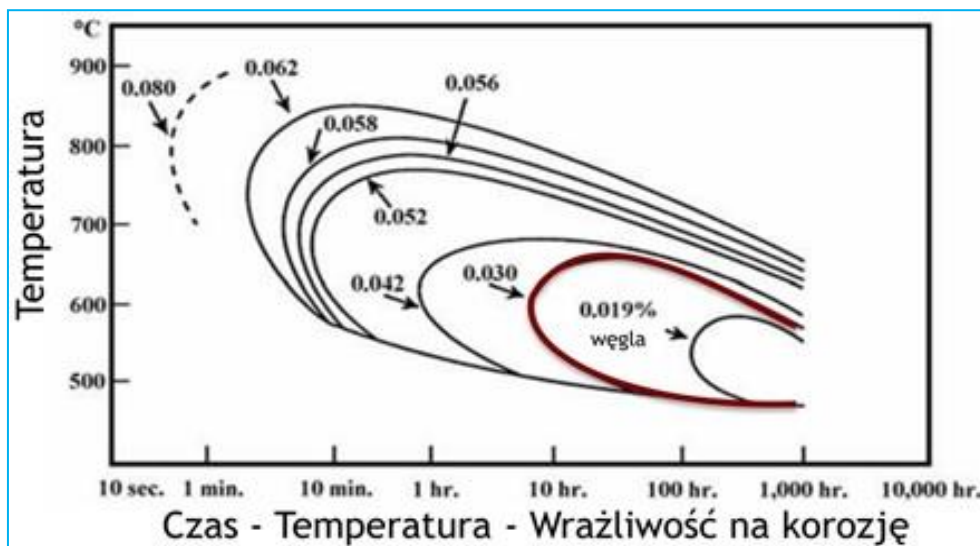


Rys. 9. Podział pierwiastków stopowych w stalach austenitycznych [opracowanie własne na bazie danych zawartych w 17, 31 ÷ 33]

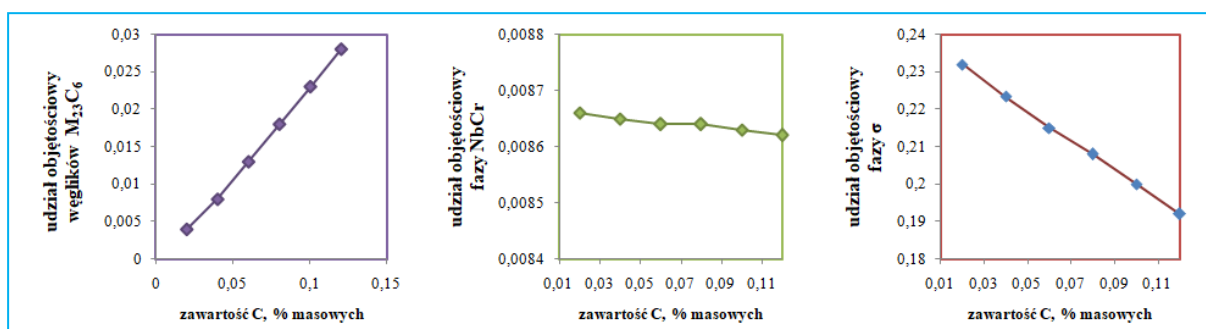
W żarowytrzymałych stalach austenitycznych zawartość węgla została zoptymalizowana i ograniczona do wartości nie przekraczającej 0,13% i 0,10% masy odpowiednio dla stali Super 304H i HR3C. Zawartość węgla na tym poziomie zapewnia uzyskanie wymaganych właściwości mechanicznych, w tym wytrzymałości na pełzanie oraz dobrej spawalności i plastyczności. Wyższe stężenie węgla i azotu natomiast wpływa na zmniejszenie ciągliwości i pogorszenie właściwości technologicznych oraz przyczynia się do wzrostu skłonności stali do korozji międzykrystalicznej (rys. 10) [24, 34]. Wzrost zawartości węgla w stali austenitycznej przyczynia się do zwiększenia ilości węglików $M_{23}C_6$ oraz potencjalnego obniżenia zawartości szkodliwej fazy σ (rys. 11). Związane jest to

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

z obniżeniem stężenia chromu w osnowie w wyniku wydzielania się bogatych w chrom węglików typu $M_{23}C_6$.

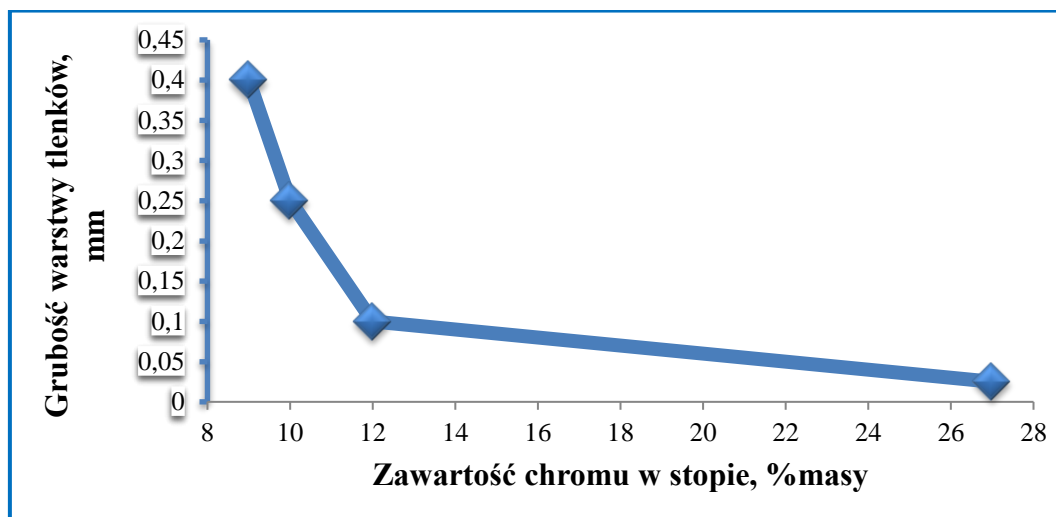


Rys. 10. Wpływ zawartości węgla na skłonność do korozji międzykrystalicznej stali austenitycznych [34]



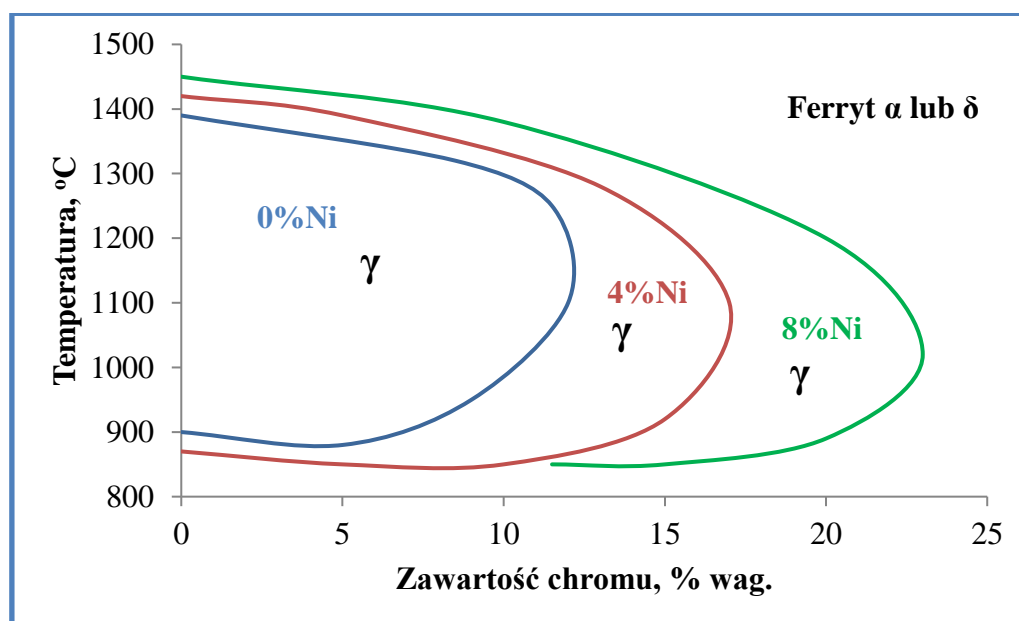
Rys. 11. Wpływ zawartości węgla na wydzielanie się węglików $M_{23}C_6$, fazy NbCrN oraz fazy σ w stali HR3C starzonej w temperaturze $650^{\circ}C$ [8]

Podstawowym pierwiastkiem stopowym w stalach Super 304H i HR3C jest chrom. Chrom jest pierwiastkiem węglilotwórczym o dużym powinowactwie do węgla i azotu. Zawartość chromu w zakresie $17\div 19\%$ w przypadku stali Super 304H i $24,0\div 26,0\%$ w stali HR3C zapewnia uzyskanie odpowiedniej odporności na utlenianie i korozję gazową, co przekłada się na maksymalną temperaturę pracy tych stopów. Zawartość chromu powyżej 20% sprzyja bardzo dobrej odporności korozyjnej (rys. 12), jednakże pogarsza spawalność tych stali oraz przyczynia się do obniżenia właściwości plastycznych. Chrom ze względu na większe od żelaza powinowactwo do węgla tworzy węgliki $M_{23}C_6$, które głównie lokują się na granicach ziaren [31, 35 ÷ 39].

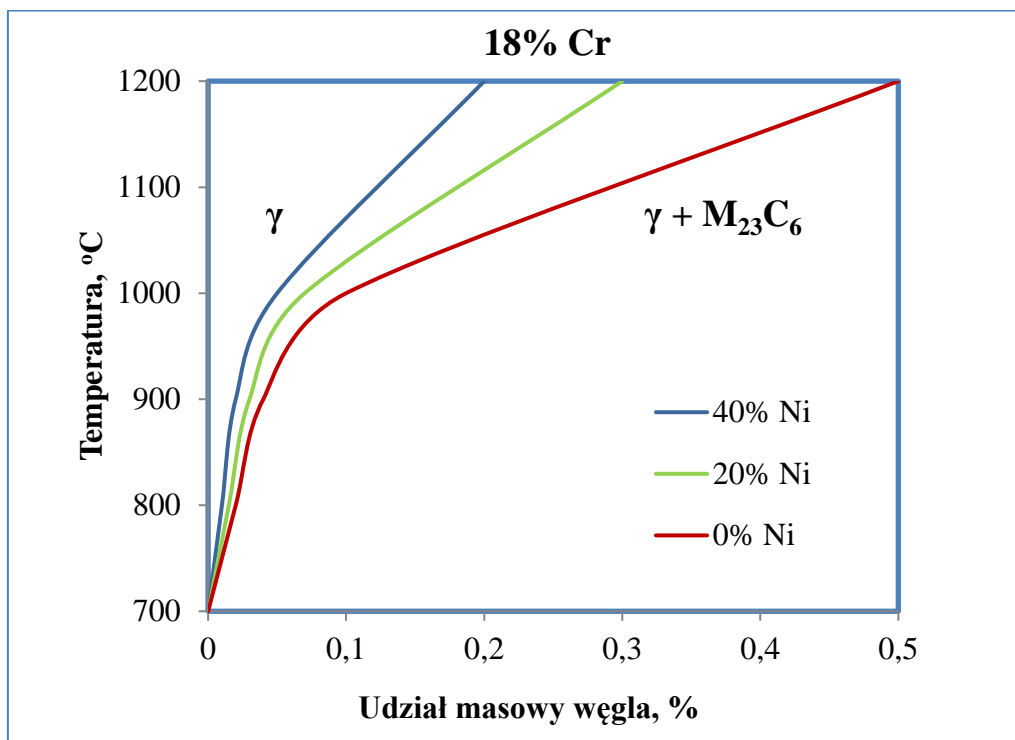


Rys. 12. *Wpływ zawartości chromu na odporność na utlenianie w parze wodnej [40, 41]*

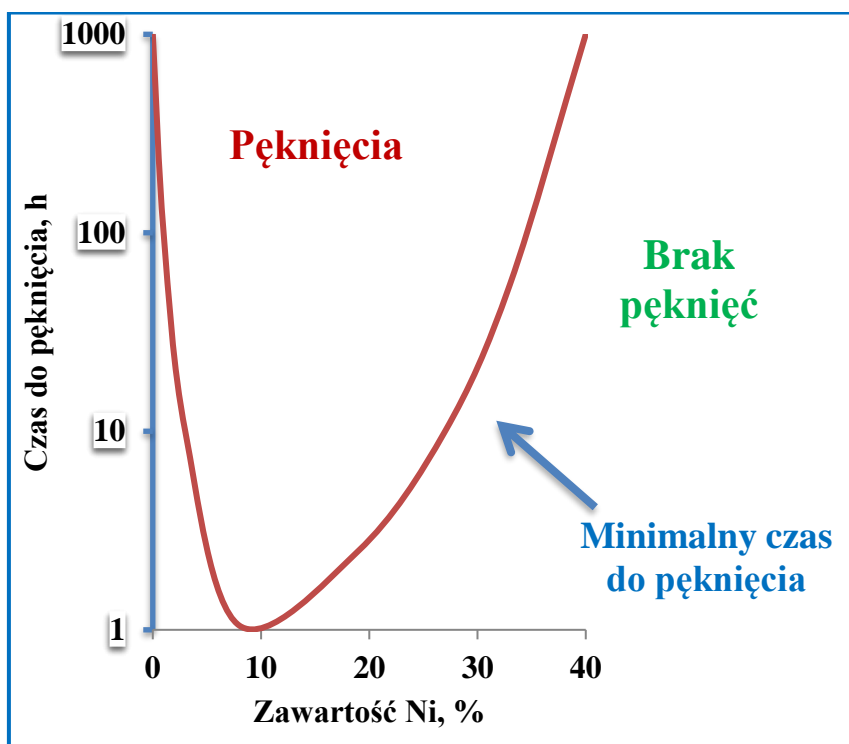
Nikiel jest pierwiastkiem stabilizującym strukturę austenityczną (rys. 13, 14). Razem z chromem zwiększa przyczepność warstwy tlenku Cr_2O_3 do podłoża. Negatywny wpływ niklu przejawia się zmniejszeniem szybkości dyfuzji w warstwie pasywnej tego tlenku i rozpuszczalności węgla w austenicie oraz zwiększeniu podatności stali austenitycznych na pękanie naprężeniowo – korozyjne (rys. 15) [17, 36, 39, 42].



Rys. 13. *Wpływ niklu na rozszerzenie obszaru występowania fazy austenitycznej w stopie Fe-Cr-Ni [40, 43]*



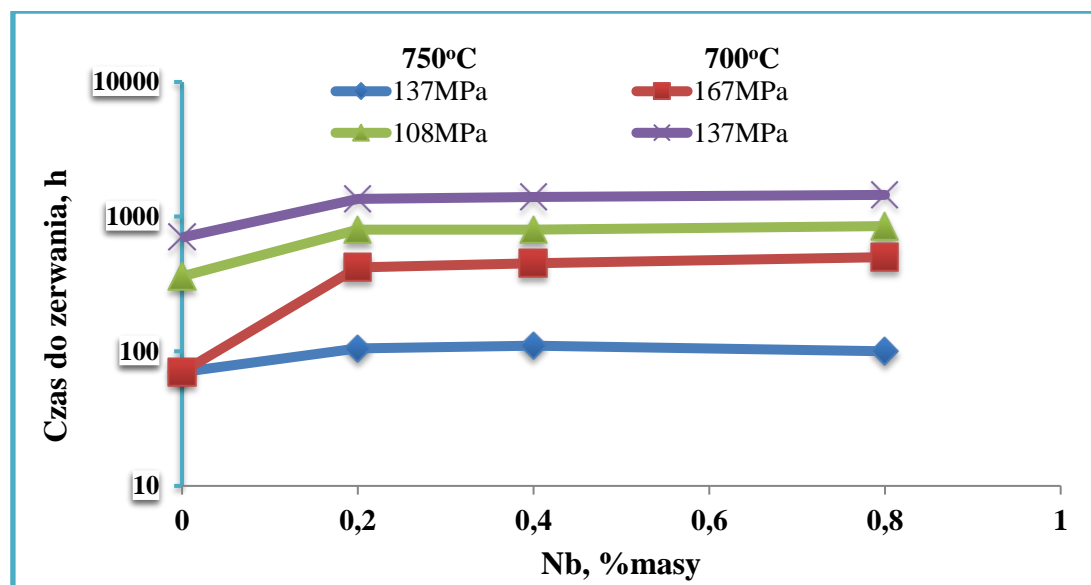
Rys. 14. Wpływ temperatury i zawartości niklu na rozpuszczalność węgla [43]



Rys. 5. Wpływ zawartości niklu na odporność stali austenicznych na pękanie naprężeniowe [6]

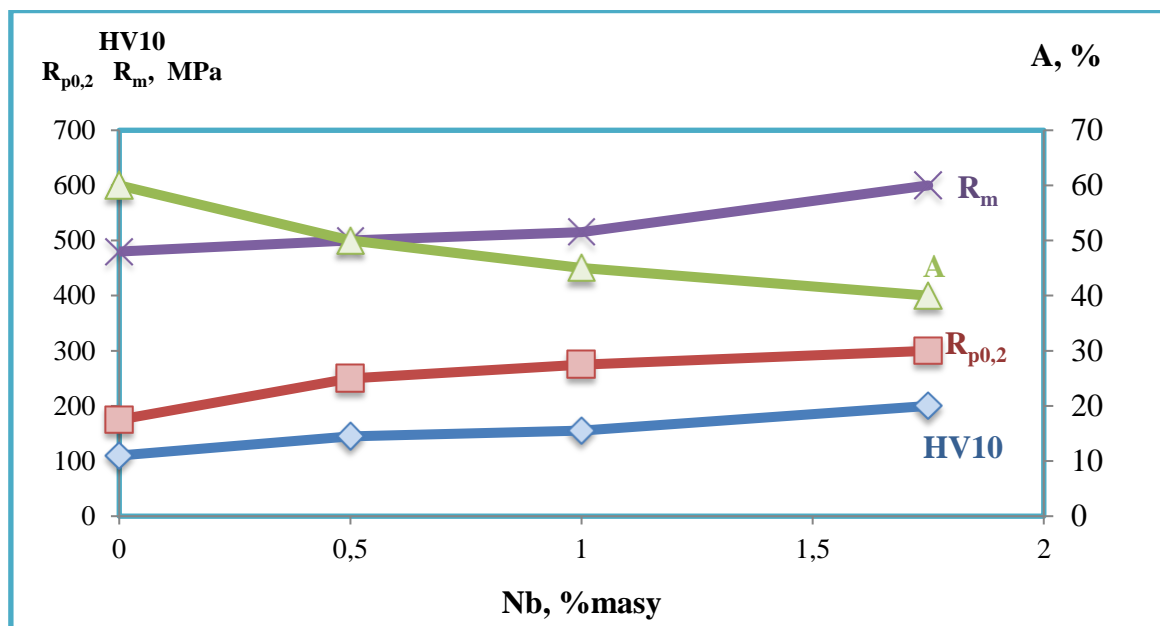
Stabilność mikrostruktury i właściwości mechaniczne żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Niob jest silnie węglilotwórczym pierwiastkiem. Dlatego też ze względu na duże powinowactwo do węgla i azotu tworzy stabilne wydzielenia typu NbX (X = C, N) lub/i fazę Z (NbCrN). Wydzielenia te mogą w wyniku umocnienia wydzieleniowego zwiększać odporność stali na pełzanie (rys. 16). Optymalna zawartość niobu w tej grupie stali wynosi $0,20 \div 0,60\%$. Wpływ obecności niobu na właściwości wytrzymałościowe, plastyczne oraz twardość stali austenitycznych przedstawiono na rysunku 17 [31, 35, 37, 44 ÷ 48].

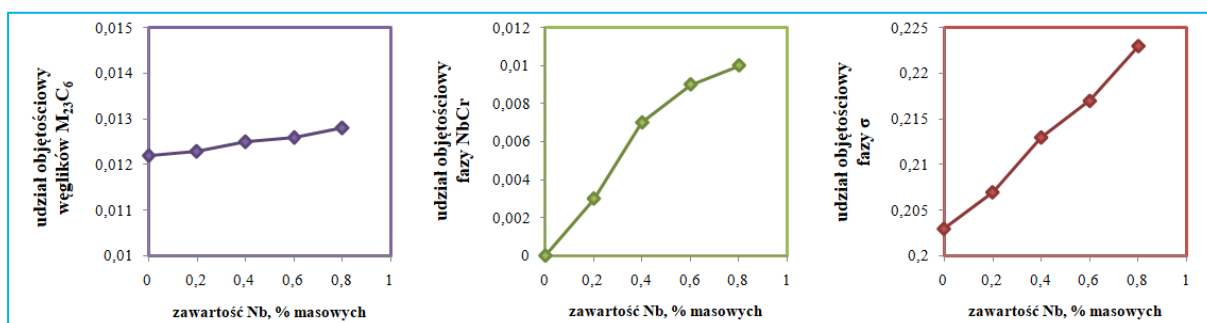


Rys. 16. Wpływ zawartości niobu na wytrzymałość na pełzanie stali austenitycznej [20]

Niob należy do grupy pierwiastków wiążących azot i węgiel w trwałe wydzielenia, które ograniczają skłonność stali austenitycznych do korozji międzykrystalicznej. Przeciwdziała także wydzieleniu się mniej stabilnych i skłonnych do koagulacji węglików $M_{23}C_6$. Wydzielenia typu MX hamują rozrost ziarna austenitu w czasie obróbki cieplno – mechanicznej. Wzrost zawartości niobu w stalach austenitycznych przekłada się na zwiększenie udziału objętościowego wydzieleni fazy Z oraz jednocześnie węglików $M_{23}C_6$ i cząstek fazy σ . Związane to było głównie z ograniczeniem stężenia węgla lub/i azotu w osnowie (rys. 18). Wzrost zawartości niobu prowadzi również do wydzielenia się w osnowie tych stali wydzieleni fazy Lavesa [47].



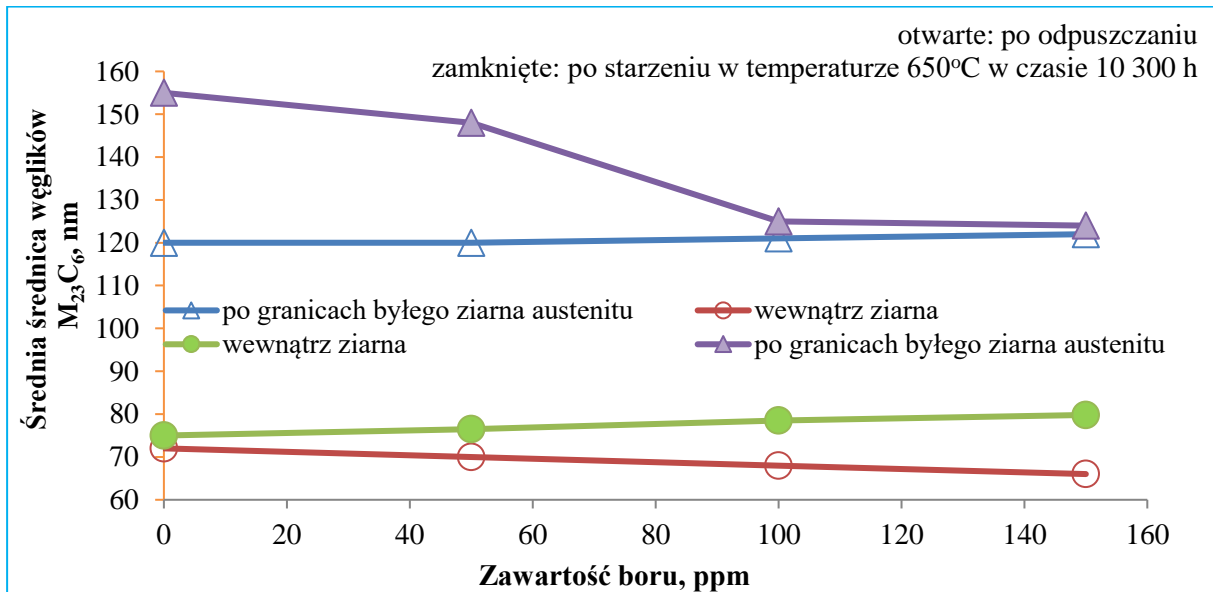
Rys. 17. Wpływ zawartości niobu na właściwości stali austenitycznej [47]



Rys. 68. Wpływ zawartości niobu na wydzielanie się węglków M₂₃C₆, fazy NbCrN oraz fazy σ w stali HR3C starzonej w temperaturze 650°C [8]

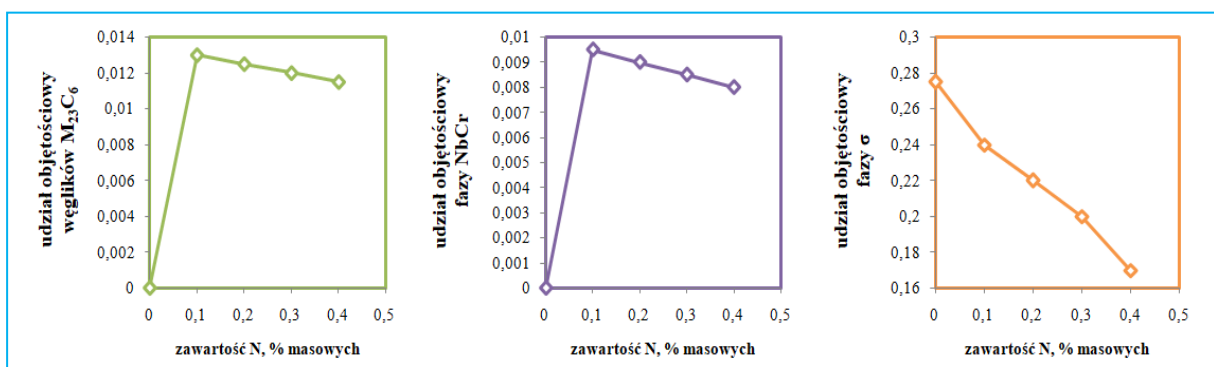
Mikrododatek boru skutecznie ogranicza wydzielanie się węglków M₂₃C₆ oraz fazy σ na granicach ziaren. Pierwiastek ten zastępuje w wydzieleniach M₂₃C₆ atomy węgla tworząc węglkoborki M₂₃(C, B)₆. Dane literaturowe [20, 22] wskazują, że utworzenie węglkoborków skutkuje wzrostem stabilności tych wydzielań, co ma przełożenie na wzrost odporności stali na pełzanie (rys. 19) [22, 49 ÷ 53].

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechaniczne żarowytrzymałych stali austenicznych Super 304H i HR3C



Rys. 19. Wpływ zawartości boru na średnią średnicę węglików $M_{23}C_6$ [50]

Azot jest pierwiastkiem silnie stabilizującym austenit, co umożliwia ograniczenie ilości niklu w stalach austenicznych. Ponadto azot zastępuje atomy węgla oraz umacnia roztworowo, a także wydzieleniowo stale austeniczne poprzez tworzenie azotków i węglikoazotków. Sprzyja to wzrostowi właściwości wytrzymałościowych i odporności na pełzanie oraz opóźnia wydzielenie się fazy międzymetalicznej σ (rys. 20). Azot korzystnie wpływa na odporność stali austenicznych na korozję wżerową oraz szczelinową [31, 36, 37, 39, 54, 55].

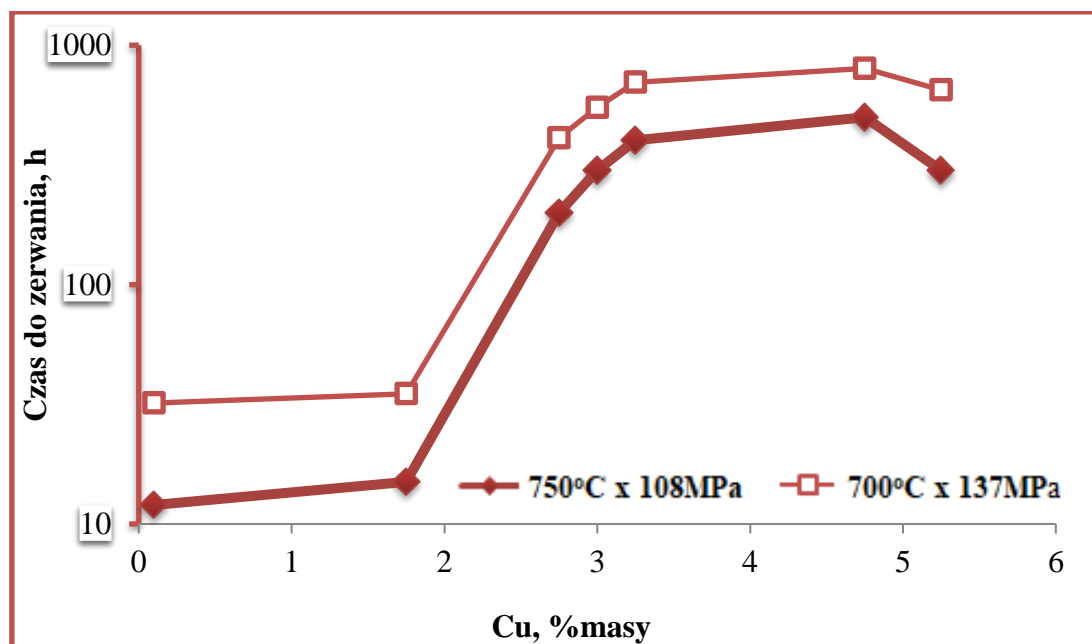


Rys. 7. Wpływ zawartości azotu na wydzielenie się węglików $M_{23}C_6$, fazy NbCrN oraz fazy σ w stali HR3C starzonej w 650°C [8]

Miedź jest pierwiastkiem stabilizującym strukturę austeniczną. W początkowym etapie starzenia/eksploatacji przyczynia się do bardzo intensywnego wzrostu wytrzymałości

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

na pełzanie poprzez umocnienie wydzieleniowe drobnodispersyjnymi, o nanometrycznej wielkości cząstkami bogatymi w miedź ϵ -Cu oraz zmniejsza skłonność stali do korozji naprężeniowej. Optymalna zawartość miedzi w stali Super 304H wynosi ok. 3%. Orientacyjny wpływ zawartości miedzi na wytrzymałość na pełzanie stali austenitycznych zaprezentowano na rysunku 21 [31, 36, 37, 39, 56, 57].



Rys. 21. Orientacyjny wpływ zawartości miedzi na wytrzymałość na pełzanie stali austenitycznych [5]

Zestawienie wpływu wybranych pierwiastków stopowych na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne żarowytrzymałych stali austenitycznych przedstawiono w tabeli 3.

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Tabela 3. Wpływ wybranych pierwiastków na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stali austenitycznych [24]

Pierwiastek	Wpływ pozytywny	Wpływ negatywny
C	<ul style="list-style-type: none"> - konieczny do powstawania wydzielań $M_{23}C_6$ i MC - podwyższa właściwości wytrzymałościowe i twardość 	<ul style="list-style-type: none"> - obniża właściwości plastyczne - pogarsza spawalność
Cr	<ul style="list-style-type: none"> - poprawia odporność na utlenianie - umacnia roztworowo osnowę 	<ul style="list-style-type: none"> - obniża właściwości plastyczne - tworzy węgliki $M_{23}C_6$ na granicach ziaren - pogarsza spawalność - sprzyja wydzieleniu się fazy σ
Ni	<ul style="list-style-type: none"> - stabilizuje austenit - pozwala uniknąć ferrytu δ 	<ul style="list-style-type: none"> - sprzyja korozji naprężeniowej przy zawartości 8÷10%
Nb	<ul style="list-style-type: none"> - sprzyja powstawaniu węglików MX oraz MC i przyczynia się do umocnienia wydzieleniowego - zmniejsza skłonność do korozji międzykrystalicznej - zapobiega rozrostowi ziarna - zwiększa odporność na pełzanie 	<ul style="list-style-type: none"> - pogarsza spawalność - sprzyja wydzieleniu fazy Lavesa
Cu	<ul style="list-style-type: none"> - umacnia wydzieleniowo poprzez tworzenie fazy ϵ_{Cu} 	<ul style="list-style-type: none"> - obniża plastyczność - obniża spawalność
N	<ul style="list-style-type: none"> - stabilizuje austenit - tworzy wydzielenia MX - podwyższa odporność na pełzanie i zmęczenie 	<ul style="list-style-type: none"> - pogarsza spawalność
B	<ul style="list-style-type: none"> - podwyższa odporność na pełzanie - hamuje wydzielenie $M_{23}C_6$ i fazy σ na granicach ziaren 	<ul style="list-style-type: none"> - obniża udarność

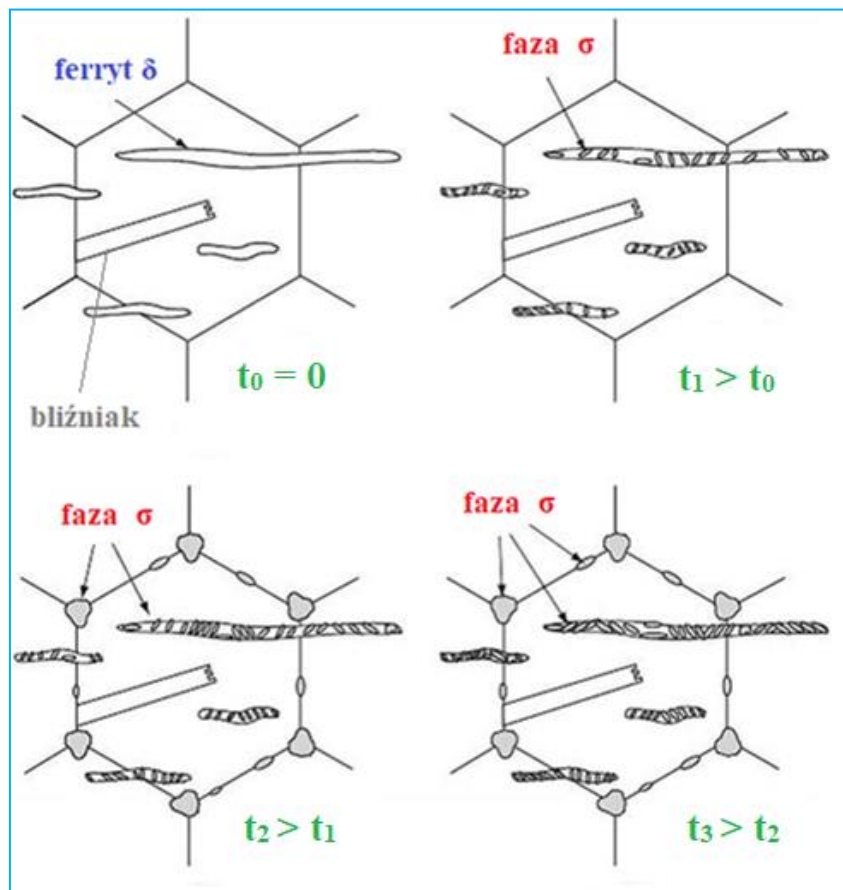
1.2. Mikrostruktura i właściwości żarowytrzymałych stali austenitycznych

Nowe żarowytrzymałe stale austenityczne dostarczane są w stanie po przesycaniu, czasami w stanie przesyconym i starzonym. Obróbka cieplna tych stopów ma na celu uzyskanie jednorodnej struktury austenitycznej bez wydzieleni węglików, głównie bogatych w chrom typu $M_{23}C_6$ [12, 58]. Obróbka tych stopów polega na przesycaniu z temperatury powyżej 1100°C z następnym chłodzeniem w wodzie lub przy niewielkich gabarytach na powietrzu (tabela 4).

Tabela 4. Temperatura przesycania stali austenitycznych [25, 28, 30, 59 ÷ 60]

Obróbka cieplna - przesycanie		
Gatunek stali	Temperatura, °C	Ośrodek chłodzący
Super 304H	1100÷1180	woda, powietrze
HR3C	1180÷1270	
Sanicro 25	1180÷1250	
TP347HFG	1180÷1250	

W stanie dostawy żarowytrzymałe stale austenityczne posiadają jednofazową strukturę austenityczną z widocznymi licznymi bliźniakami wyżarzania. Obecność tych bliźniaków w mikrostrukturze stali austenitycznych jest cechą charakterystyczną metali o sieci krystalicznej typu cF (RSC). W mikrostrukturze stali austenitycznych w stanie dostawy niedopuszczalna jest obecność ferrytu δ . Ferryt δ ze względu na większą szybkość procesów dyfuzyjnych w ferrycie niż w austenicie (około 100 razy) obniża żarowytrzymałość, ale także wpływa na zwiększenie skłonności stali austenitycznych do korozji międzykrystalicznej. Ferryt δ w czasie eksploatacji w podwyższonej temperaturze może bardzo szybko ulegać przemianie eutektoidalnej według schematu: ferryt $\delta \rightarrow$ austenit + faza σ , co prowadzi do znaczącego wzrostu kruchości omawianej grupy stali. Schemat mechanizmu przemiany ferrytu δ w austenit i fazę σ zaprezentowano na rysunku 22.

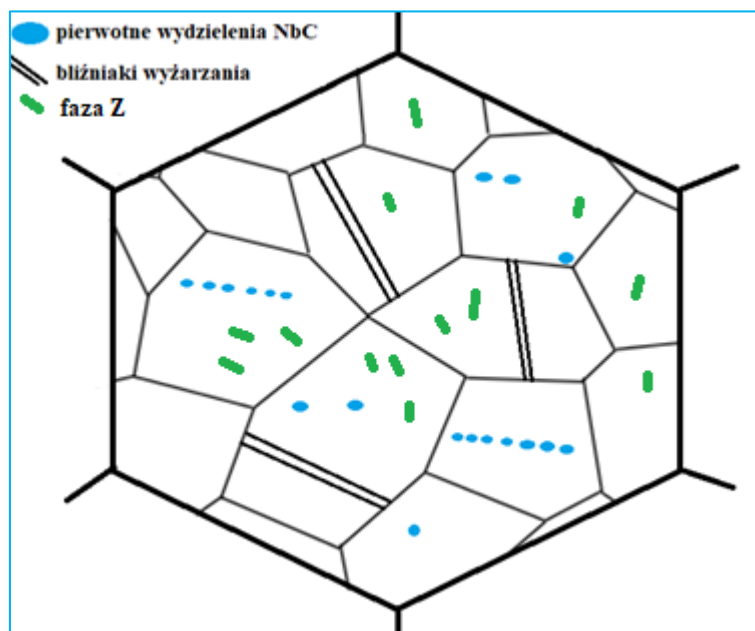


Rys. 22. Schemat mechanizmu przemiany ferrytu δ w mieszaninę austenitu i fazy σ [61]

Większość stali austenicznych stosowanych w energetyce są to stale stabilizowane niobem. W związku z tym w mikrostrukturze tych stali zawsze występują wydzielania pierwotne – NbX (X = N, C), NbC lub/i fazy Z (faza NbCrN). Wydzielania pierwotnych węglików NbX mają za zadanie związanie atomów węgla, celem ograniczenia wydzielenia węglików $M_{23}C_6$. Wydzielania pierwotne węglików NbX dodatkowo w stalach austenicznych skutecznie hamują rozrost ziarna. Drobnoziarnista struktura stali austenicznych (np. stali Super 304H) zapewnia wysoką odporność na utlenianie i wyższą plastyczność przy porównywalnej odporności na pełzanie do stali gruboziarnistych. Drobne ziarno wpływa również na wolniejsze zmniejszenie udarności w czasie długotrwałej eksploatacji [8, 29, 62, 63]. Z kolei gruboziarnista struktura (np. stali HR3C) jest jedną z głównych przyczyn szybkiego obniżenia ciągliwości w czasie eksploatacji. Węgliki pierwotne NbX należy jednak w tych stalach traktować jako wydzielania niekorzystne, gdyż na ich granicy międzyfazowej węglík/osnowa może zachodzić zarodkowanie i rozwój pęknięć pełzaniowych [62, 63]. Zgodnie z danymi literaturowymi [40, 64] należy przypuszczać, że wpływ wydzielen pierwotnych fazy Z na

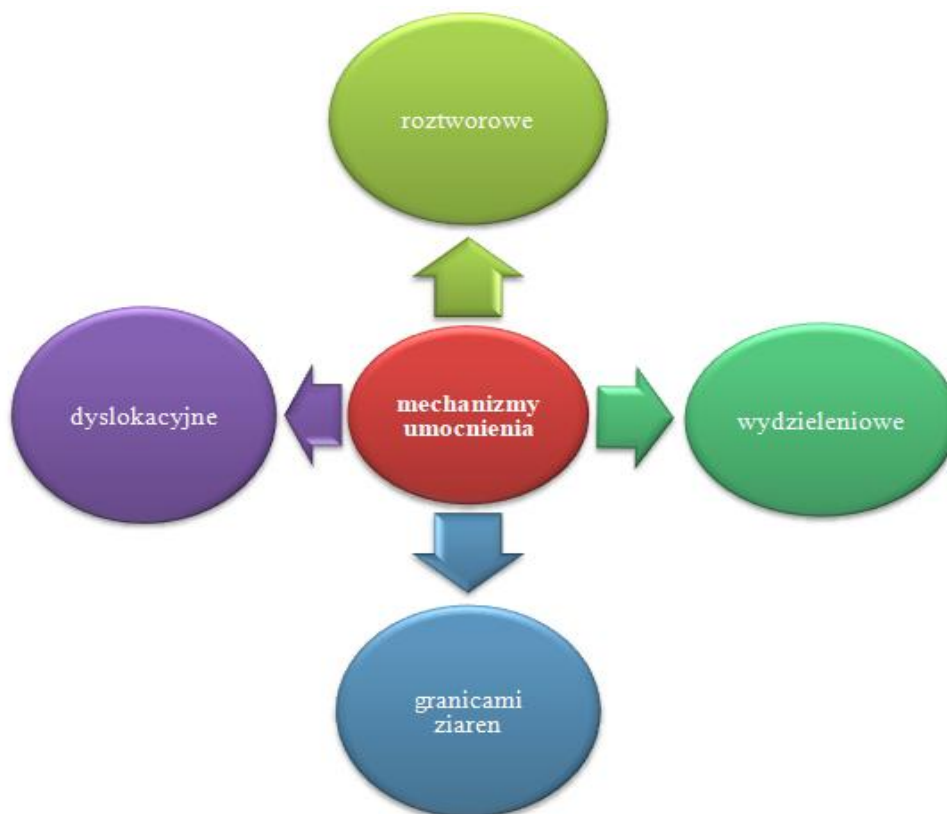
Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenicznych Super 304H i HR3C

właściwości stali austenicznych jest podobny jak węglików NbX. Schematycznie mikrostrukturę stali austenicznej w stanie dostawy – w stanie przesyconym zobrazowano na rysunku 23.



Rys. 23. Schemat mikrostruktury stali Super 304H i HR3C w stanie wyjściowym (po obróbce cieplnej), opracowanie własne

W stopach żelaza do uzyskania odpowiednich właściwości mechanicznych wykorzystywane są cztery mechanizmy umocnienia, tj. roztworowe, dyslokacyjne, granicami ziaren oraz wydzieleniowe, rysunek 24. Z kolei w celu kształtowania właściwości żarowytrzymałych stali austenicznych szczególne znaczenie mają umocnienie mechanizmem roztworowym i wydzieleniowym.

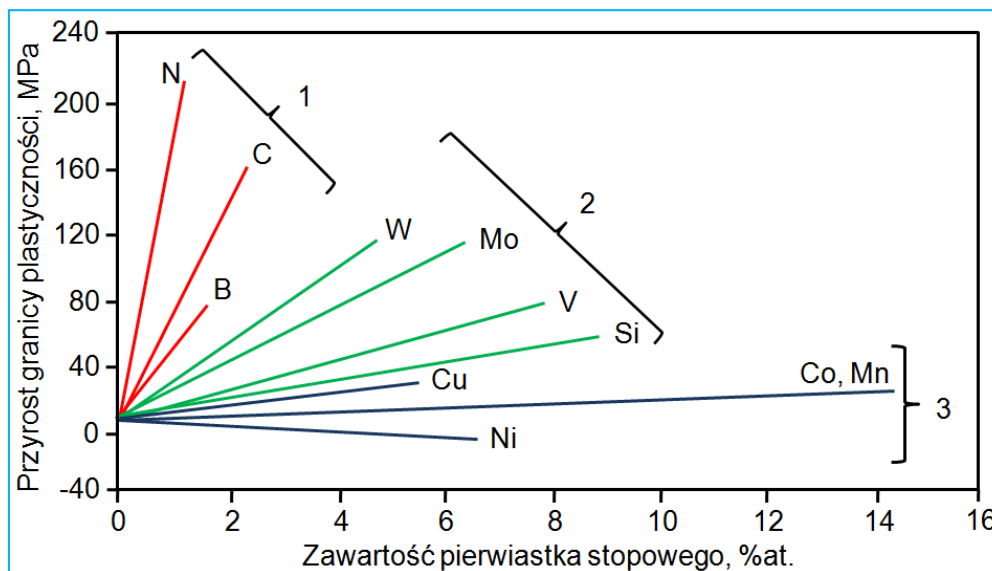


Rys. 24. *Mechanizmy umocnienia stali*

Umocnienie roztworowe polega na wzajemnym oddziaływaniu między rozpuszczonymi w osnowie stopu atomami pierwiastków stopowych a dyslokacjami. Rozpuszczone atomy powodują powstanie lokalnych odkształceń sprężystych sieci, które są przeszkodą dla swobodnego ruchu dyslokacji. Skuteczne blokowanie dyslokacji powoduje wzrost właściwości wytrzymałościowych (rys. 25). Umocnienie roztworowe jest wynikiem [65]:

- blokowania dyslokacji – atomy rozpuszczone tworzą skupiska wokół rdzeni dyslokacji i je blokują. Do uruchomienia tak zakotwiczonych dyslokacji wymagane jest naprężenie większe od naprężenia krytycznego. Przykładowo, w celu zmniejszenia miejscowych naprężeń rozciągających, atomy węgla w stopach żelaza z węglem gromadzą się wokół linii dyslokacji tworząc tzw. atmosfery Cottrella i blokując dyslokacje [66],
- utrudnienia ruchu dyslokacji wynikającego z powstałego w sieci krystalicznej (w otoczeniu defektów punktowych) pola naprężeń powodującego wzrost naprężenia

stycznego niezbędnego do uruchomienia dyslokacji. Atomy rozpuszczone w sieci krystalicznej powodują zburzenie „gładkości” płaszczyzn poślizgu [66].



Rys. 25. Zmiana umocnienia austenitu stali Cr – Ni w temperaturze pokojowej pod wpływem pierwiastków rozpuszczonych w osnowie; 1- pierwiastki międzywęzłowe, 2 - pierwiastki substytucyjne ferrytotwórcze, 3 – pierwiastki substytucyjne austenitotwórcze [6]

Umocnienie wydzieleniowe (rys. 26) polega na wytworzeniu wewnątrz ziaren drobnych cząstek o odmiennej strukturze krystalicznej niż osnowa. Obecność faz obcych stanowi źródło znacznego umocnienia materiału wynikającego z oddziaływania dyslokacji z rozmieszczonymi w ziarnie cząstkami. Stopień umocnienia zależy od składu chemicznego cząstki (rodzaj wiązania między atomami) ich wielkości, gęstości (liczby cząstek przypadających na jednostkę objętości) oraz rozmieszczenia w ziarnie. Ze względu na źródło powstawania cząstek wyróżniamy dwa rodzaje umocnienia:

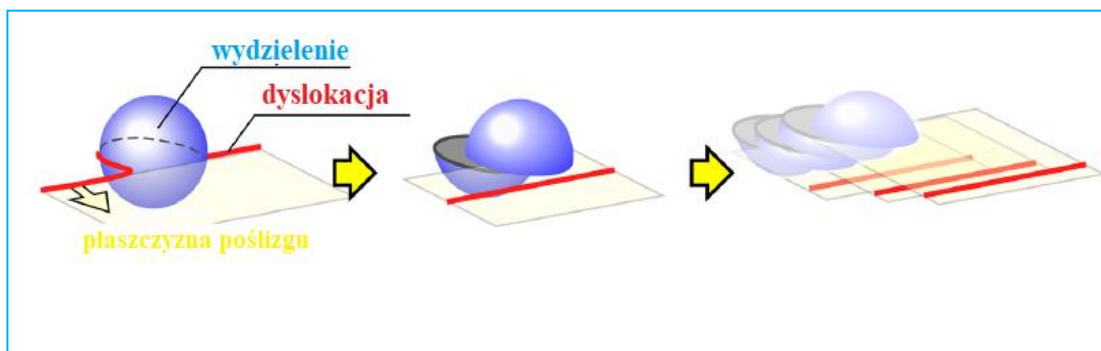
- wydzieleniowe, w którym cząstki powstają w wyniku obróbki cieplnej stopu (przesycanie i starzenie),
- dyspersyjne, w którym cząstki wprowadzane są z zewnątrz w postaci dyspersyjnych cząstek lub utleniania wewnętrznego [14, 24, 26].

Do najważniejszych efektów oddziaływania wydzielenie - dyslokacja zaliczać należy:

- przecinanie cząstek przez dyslokacje (rys. 26),
- omijanie cząstek przez dyslokacje z tworzeniem wokół nich pętli dyslokacyjnych (mechanizm Orowana),

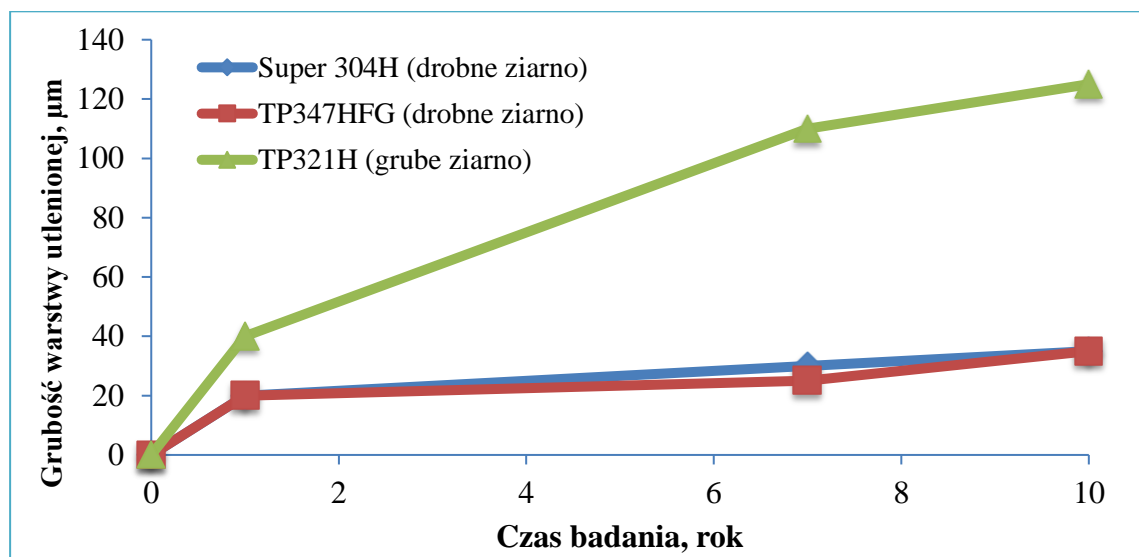
- omijanie cząstek przez dyslokacje w wyniku zmiany płaszczyzny poślizgu przez wspinanie lub poślizg poprzeczny [24].

Szczegółowy opis wpływu wydzielen na właściwości użytkowe żarowytrzymałych stali austenitycznych przedstawiono w pracach m.in. [24, 58].



Rys. 26. Schemat przecinanie cząstki przez dyslokację [67]

Drobnoziarnista struktura stali austenitycznych (Super 304H) wpływa korzystnie na granicę plastyczności tych materiałów, a przede wszystkim powoduje wzrost odporności korozyjnej (rys. 27) i lepszą odporność na pęknięcie. Lepsza odporność korozyjna stali austenitycznych wynika z licznych i łatwych dróg dyfuzji, jakimi są granice ziaren [22, 68 ÷ 72].

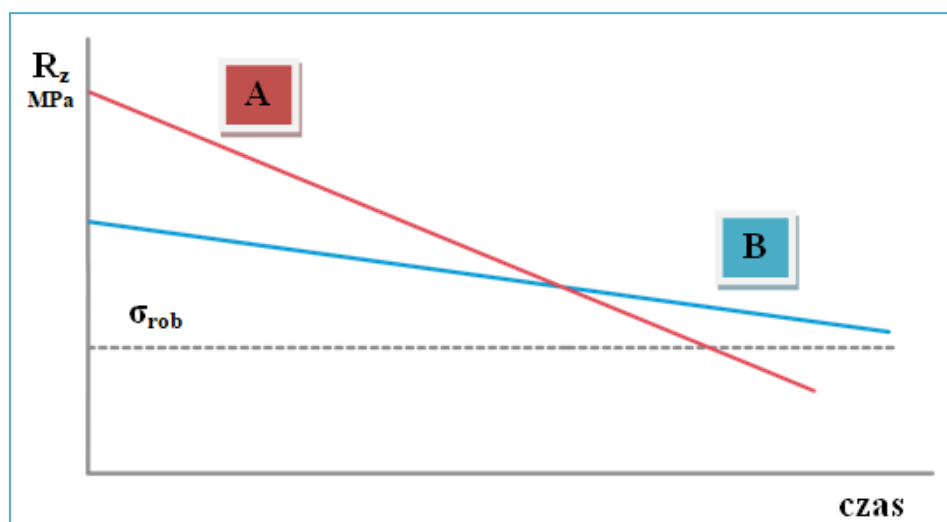


Rys. 27. Porównanie odporności na utlenianie żarowytrzymałych stali austenitycznych o grubo- i drobnoziarnistej strukturze [22]

2. Degradacja mikrostruktury i jej wpływ na właściwości mechaniczne żarowytrzymałych stali stosowanych w energetyce

Podstawowym wymogiem stawianym stalom żarowytrzymałym stosowanym w szeroko rozumianym przemyśle elektro - energetycznym jest zachowanie przez długi czas eksploatacji wymaganych właściwości mechanicznych w temperaturze pracy elementów urządzeń energetycznych. Zachowanie tych właściwości stali żarowytrzymałych w czasie długotrwałej eksploatacji zależy od stabilności ich mikrostruktury. Elementy konstrukcyjne urządzeń energetycznych wskutek eksploatacji ulegają ciągłemu procesowi niszczenia, co istotnie wpływa na trwałość danego elementu oraz czas jego bezpiecznej eksploatacji (rys. 28). Stąd też czas bezpiecznej eksploatacji w przypadku urządzeń stosowanych w przemyśle energetycznym jest jednym z ważniejszych parametrów związanych z ich trwałością oraz decydującym o ich zastosowaniu w tym sektorze gospodarki [14, 73 ÷ 80]. W przypadku żarowytrzymałych stali austenitycznych do głównych mechanizmów degradacji mikrostruktury należy zaliczyć [74, 76 ÷ 80]:

- ✓ wydzielanie i wzrost cząstek faz wtórnych na granicach ziaren, ale także wewnątrz oraz na granicach bliźniaków,
- ✓ koagulację i sferoidyzację faz wtórnych,
- ✓ ubożenie osnowy w pierwiastki stopowe,
- ✓ procesy mięknięcia osnowy (zdrowienie i rekrytalizacja),
- ✓ rozrost ziarna.



Rys. 28. Schematyczne charakterystyki: A – materiału o dużej niestabilności oraz B – materiału o dużej stabilności; σ_{rob} – naprężenie robocze [74]

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Procesy wydzieleniowe zachodzące w mikrostrukturze żarowytrzymałych stali austenitycznych są z jednej strony kluczowym mechanizmem umocnienia tych stali, ale z drugiej strony jednak są głównym czynnikiem degradacji ich mikrostruktury. Zmiany w mikrostrukturze determinują obniżenie właściwości mechanicznych: odporności na pełzanie, udarność, właściwości plastycznych oraz odporności na korozję wysokotemperaturową i utlenianie w środowisku pary wodnej. Wydzielenia pojawiające się w początkowym etapie starzenia/eksploatacji mają korzystne działanie, ponieważ w wyniku umocnienia wydzieleniowego stopu powodują wzrost właściwości wytrzymałościowych oraz odporności na pełzanie. Jednak w miarę upływu czasu i wraz z oddziaływaniem temperatury i ciśnienia w stali zachodzi proces koagulacji wydzielonych cząstek i wydzielanie się międzymetalicznych faz wtórnych zarówno na granicach ziaren, jak i wewnątrz nich. Granice ziaren są uprzywilejowanym miejscem wydzielania cząstek, ponieważ stanowią one obszary o podwyższonej energii oraz są miejscami ujścia wakansów. Wydzielenia występujące na granicach ziaren stanowią skuteczne przeszkody dla ruchu dyslokacji powodują wzrost odporności na pełzanie przy jednoczesnym obniżeniu ciągliwości tych stali. Wydzielenia faz wtórnych bogate w chrom mogą również powodować spadek odporności korozyjnej i odporności na utlenianie. Zarodkowanie i następny wzrost faz wtórnych zarówno wewnątrz, jak i na granicach ziaren może prowadzić do zmiany składu chemicznego osnowy [24, 74, 81, 82]. W czasie starzenia/eksploatacji w podwyższonej temperaturze następuje ubożenie roztworu stałego w pierwiastki międzywęzłowe – C i N oraz substytucyjne – Cr, Mo, W w wyniku ich dyfuzji do wydzielen (tabela 5). Ubożenie osnowy przekłada się na spadek umocnienia roztworowego, co przyczynia się do obniżenia właściwości wytrzymałościowych, ale także negatywnie wpływa na odporność korozyjną tych materiałów.

Tabela 5. *Wpływ czasu starzenia w temperaturze 650°C na ubożenie osnowy w pierwiastki stopowe w stali 18Cr-8Ni-W-Nb-V-N, % masy [83]*

Stan materiału	W	V	Nb
	% masy		
Stan wyjściowy	2,61	0,53	0,42
100h	2,40	0,46	0,30
300h	2,27	0,28	0,03
3000h	1,48	0,11	0

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

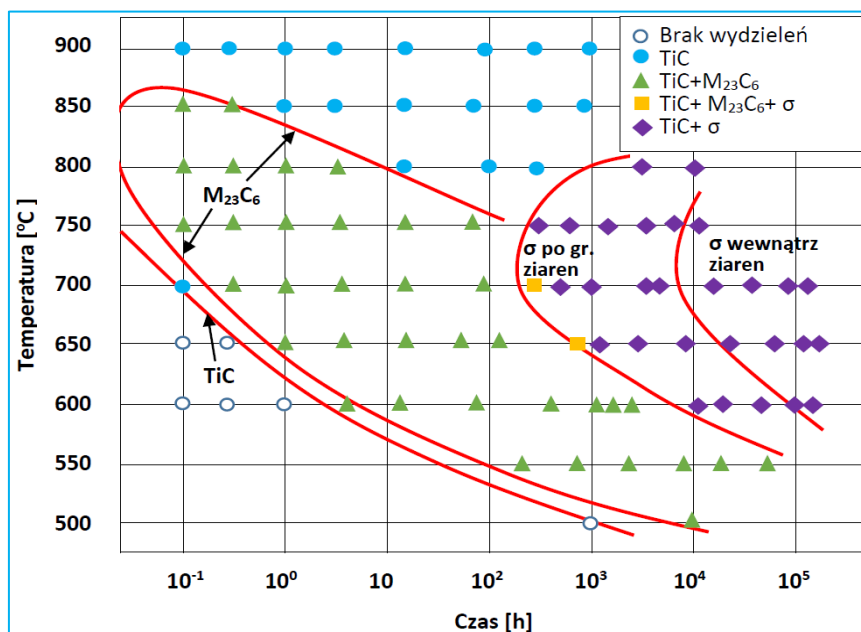
Zmniejszenie wartości umocnienia roztworowego może być rekompensowany poprzez procesy wydzielania się dyspersyjnych cząstek faz wtórnych. Długotrwały proces starzenia/eksploatacji stali austenitycznych może przyczynić się do wydzielenia w osnowie następujących węglków/azotków: $M_{23}C_6$, MX, fazy Z (NbCrN) i faz międzymetalicznych: σ , Lavesa, χ , fazy bogatej w krzem - fazy G oraz bogatej w miedź – cząstek ϵ_{Cu} . Głównymi czynnikami inicjującym proces zarodkowania i wzrost wydzielen są: przesycenie osnowy, temperatura oraz naprężenie. Odształcenie plastyczne powstające w czasie pełzania w wyniku obniżenia temperatury zarodkowania przyspiesza procesy wydzielania faz wtórnych i ich koagulację. Cząstki faz wtórnych wydzielone w osnowie żarowytrzymałych stali austenitycznych powinny charakteryzować się następującymi cechami [48, 84 ÷ 91]:

- ✓ wyższą temperaturą topnienia w stosunku do osnowy,
- ✓ zgodnością krystaliczną umożliwiającą tworzenie silnych wiązań na granicy osnowa – wydzielenie,
- ✓ ograniczoną rozpuszczalnością w osnowie w czasie eksploatacji – ograniczenie zdolności do koagulacji,
- ✓ większym modułem sprężystości postaciowej do osnowy,
- ✓ wiązaniem atomowym,
- ✓ podatnością na odkształcenie plastyczne w czasie eksploatacji w przypadku wystąpienia spiętrzenia naprężeń.

Powyższe wymagania spełniają pierwiastki należące do IV i V grupy układu okresowego (np. Nb, Ti). Udział objętościowy i rodzaj poszczególnych wydzielen obserwowanych w żarowytrzymałych stalach austenitycznych zależy od takich czynników jak:

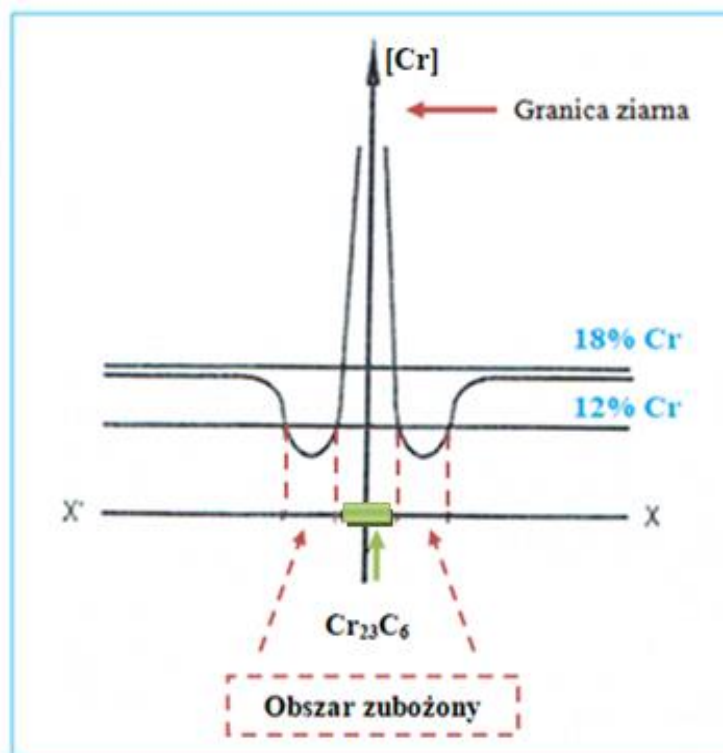
- ✓ składu chemicznego stali,
- ✓ granicznej rozpuszczalności węgla i pierwiastków stopowych w osnowie,
- ✓ warunków eksploatacji, tj. temperatura, ciśnienie, czas.

Procesy wydzieleniowe przedstawia się graficznie za pomocą wykresów czas–temperatura–wydzielenie, które pozwalają na określenie przybliżonej sekwencji wydzielen dla danego gatunku stali po określonym czasie eksploatacji w podwyższonej temperaturze. Przykładowy wykres tego typu dla żarowytrzymałej stali austenitycznej 321H przedstawiono na rysunku 29 [91].

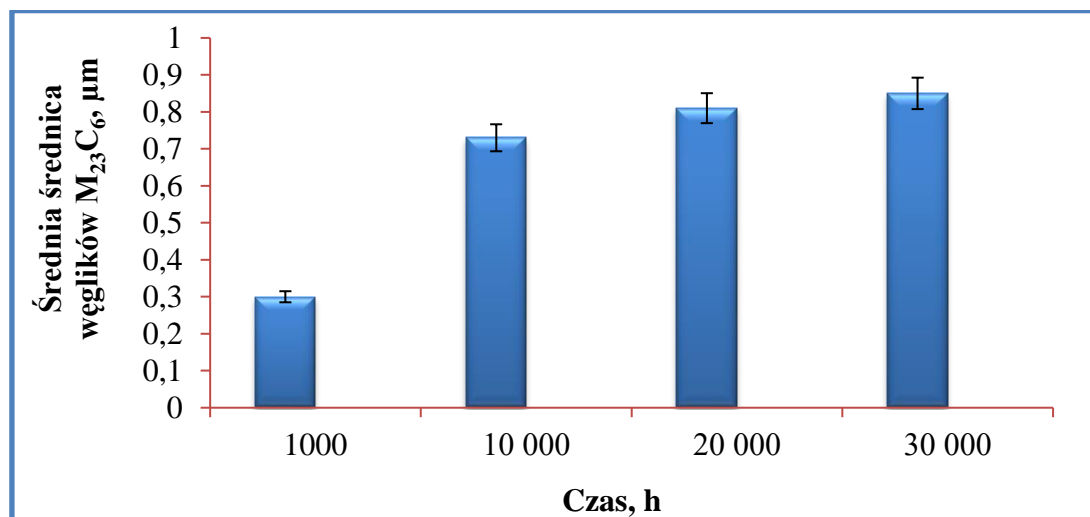


Rys. 29. Wykres czas – temperatura – wydzielanie dla stali 321H [91]

Pierwszym wydzieleniem pojawiającym się mikrostrukturze żarowytrzymałych stali austenitycznych (niezawierającym w swoim składzie dodatku miedzi) są węgliki M₂₃C₆ (M = Cr, Mn, Mo, Fe, W). Miejscami najbardziej uprzywilejowanymi do wydzielenia tych węglików są granice ziaren. Niska stabilność termodynamiczna węglików M₂₃C₆ prowadzi w czasie starzenia/eksploatacji do wzrostu wielkości tych wydzieleni oraz tworzenia ciągłej siatki na granicach ziaren. Powstawanie ciągłej siatki węglików na granicach ziaren w wyniku ubożenia tych obszarów w chrom może skutkować uczuleniem stali – wzrostem skłonności do korozji międzykrystalicznej (rys. 30) [92]. Ponadto wpływa negatywnie na stabilność mikrostruktury oraz przyspiesza procesy zdrowienia i rekrytalizacji osnowy, co w rezultacie powoduje obniżenie gęstości dyslokacji oraz prowadzi do selektywnego wzrostu wielkości ziaren. Selektywny wzrost ziarna sprzyja nie tylko zwiększeniu kruchości stali i obniżeniu właściwości plastycznych, ale także wpływa na pogorszenie odporności korozyjnej i odporności na utlenianie. Wpływ czasu i temperatury starzenia na wielkość wydzieleni węglików M₂₃C₆ przedstawiono na rys. 31.



Rys. 30. Schemat zubożenia strefy przygranicznej w chrom [81]

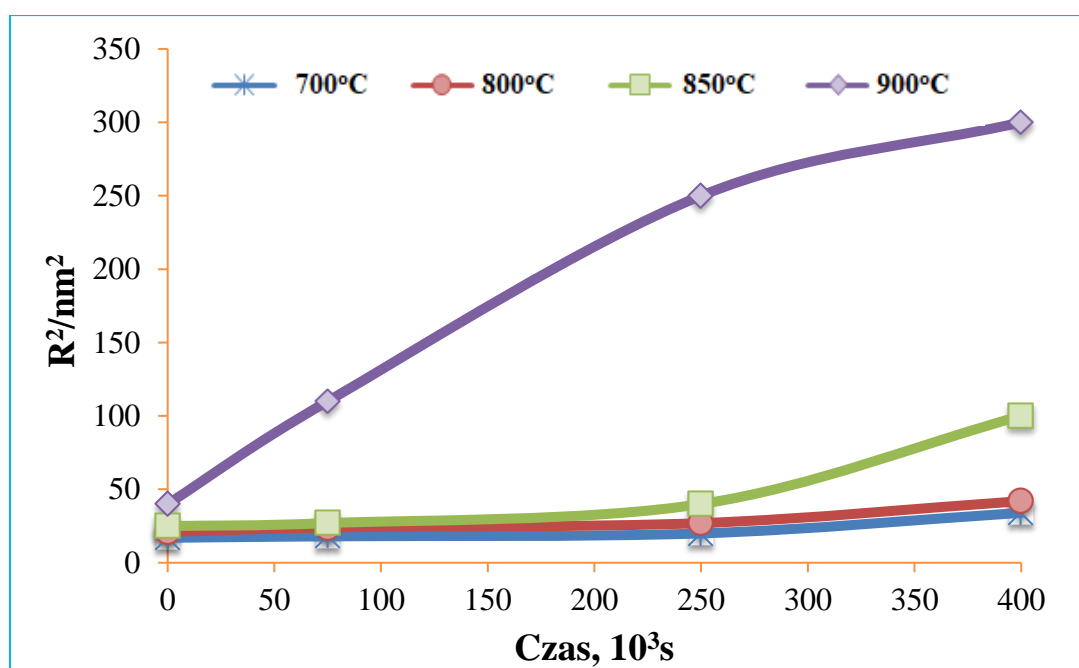


Rys. 31. Wpływ czasu starzenia w temperaturze 750°C na wielkość wydzieleni węglików $M_{23}C_6$ w stali HR3C, opracowanie własne na podstawie [93]

Obecność w składzie chemicznym stali austenitycznych mikrodotadku boru przyczynia się do wydzielenia się węglkoborków $M_{23}(C, B)_6$. Cząstki te charakteryzują się wyższą stabilnością termodynamiczną od węglików $M_{23}C_6$. Korzystanie wpływa to na ograniczenie ich skłonności do koagulacji, co przekłada się na wzrost odporność na pełzanie tych stali [94 ÷ 98].

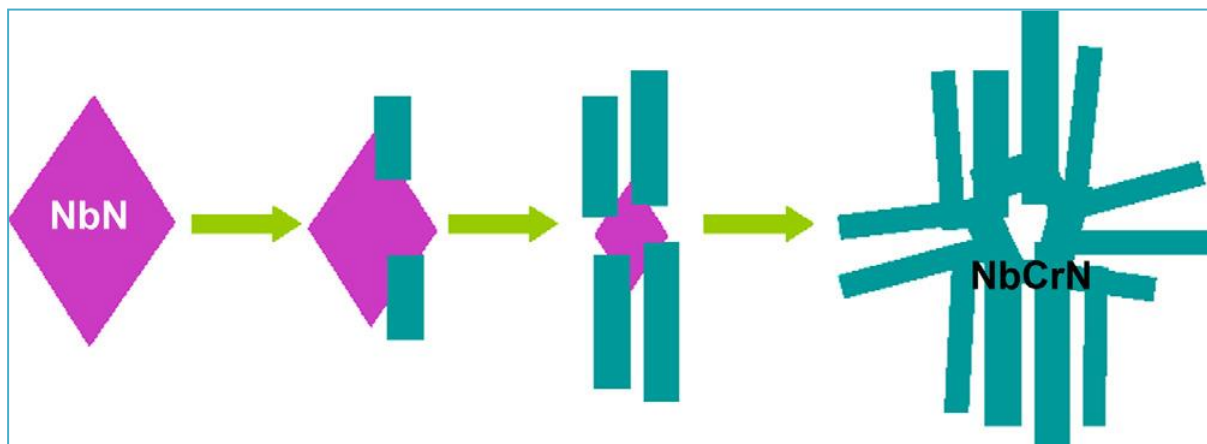
Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Wysoką odporność na pełzanie żarowytrzymałe stale austenityczne zyskują głównie dzięki umocnieniu wydzieleniowemu realizowanemu przez dyspersyjne wydzielania wewnątrz ziaren, tj.: azotki, węglikoazotki typu MX (gdzie: M = V, Nb; X = C, N). Wydzielania typu MX charakteryzują się nanometrycznymi wymiarami rzędu $10 \div 50$ nm i pomimo ich niewielkiego udziału objętościowego wynoszącego $0,020 \div 0,025$ zapewniają bardzo silne umocnienie żarowytrzymałych stali. Umocnienie tymi wydzieleniami realizowane jest poprzez kotwiczenie i utrudnianie ruchu dyslokacji [99, 100 ÷ 103]. Wydzielania MX charakteryzują się bardzo wysoką stabilnością termiczną (rys. 32), nie obserwowano ich wzrostu nawet po 70 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C [100, 102 ÷ 105].



Rys. 32. Wpływ temperatury i czasu starzenia na wielkość wydzieleni węglków MX [104]

Umocnienie wydzieleniowe w stalach austenitycznych może być również realizowane przez cząstki NbCrN (fazę Z). Wydzielanie się fazy Z zachodzi w stalach austenitycznych zarówno mechanizmem niezależnym, jak i mechanizmem in situ. Schemat przemiany wydzieleni węglków MX (odpowiedzialnych w tych stalach za odporność na pełzanie) w fazę Z przedstawiono na rysunku 33. Cząstki fazy Z w stalach austenitycznych obserwuje się zarówno na granicach ziaren i wewnątrz ziaren. Drobnodyspersyjne cząstki fazy Z wydzielające się w osnowie w wyniku umocnienia wydzieleniowego powodują wzrost wytrzymałości na pełzanie, twardości i właściwości wytrzymałościowych [18, 38, 48, 72, 106].



Rys. 33. Schemat przemiany wydzieleni węglików MX w fazę Z [107]

W stalach austenitycznych zawierających w swoim składzie chemicznym dodatek miedzi (np. stal Super 304H zawiera do 3,5% masowych) głównym mechanizmem umocnienia w czasie starzenia/eksploatacji jest umocnienie wydzieleniowe drobnodispersyjnymi cząstkami ϵ_{Cu} . Wydzielanie tych cząstek zachodzi we wczesnych stadiach eksploatacji i zarodkują one głównie wewnątrz ziaren. Wydzielenia te charakteryzują się wysoką stabilnością, co wynika z ich niskiej energii międzyfazowej wydzieleni ϵ_{Cu} – osnowa wynoszącej około $0,017 \text{ J/m}^2$. Ma to wpływ na powolny wzrost tych cząstek w czasie eksploatacji i wpływa korzystnie na zachowanie wysokich właściwości wytrzymałościowych i odporności na pełzanie w czasie eksploatacji stali [5].

W czasie długotrwałej eksploatacji w stalach austenitycznych po granicach ziaren następuje wydzielanie się szkodliwej międzymetalicznej fazy σ . Uprzywilejowanym miejscem zarodkowania wydzieleni tej fazy jest styk trzech granic ziaren. Wydzielanie się fazy σ w stalach austenitycznych zachodzi wolniej niż węglików $M_{23}C_6$ co związane się z następującymi czynnikami:

- ✓ wolniejsza dyfuzja pierwiastków substytucyjnych,
- ✓ cząstki fazy σ są wydzieleniami niekoherentnymi z osnową,
- ✓ rozpuszczalność węgla i azotu w fazie σ jest niewielka, dlatego uprzywilejowanymi procesami wydzielenia jest powstawanie węglików/azotków.

W początkowym etapie wydzielania faza σ w wyniku umocnienia wydzieleniowego może korzystnie wpływać na wzrost właściwości, w tym również na odporności na pełzanie [25, 108]. Faza σ oddziałuje negatywnie na właściwości plastyczne – wydłużenie i przewężenie oraz powoduje wzrost kruchości – znaczące i szybkie obniżenie udarności oraz przyczyniać

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

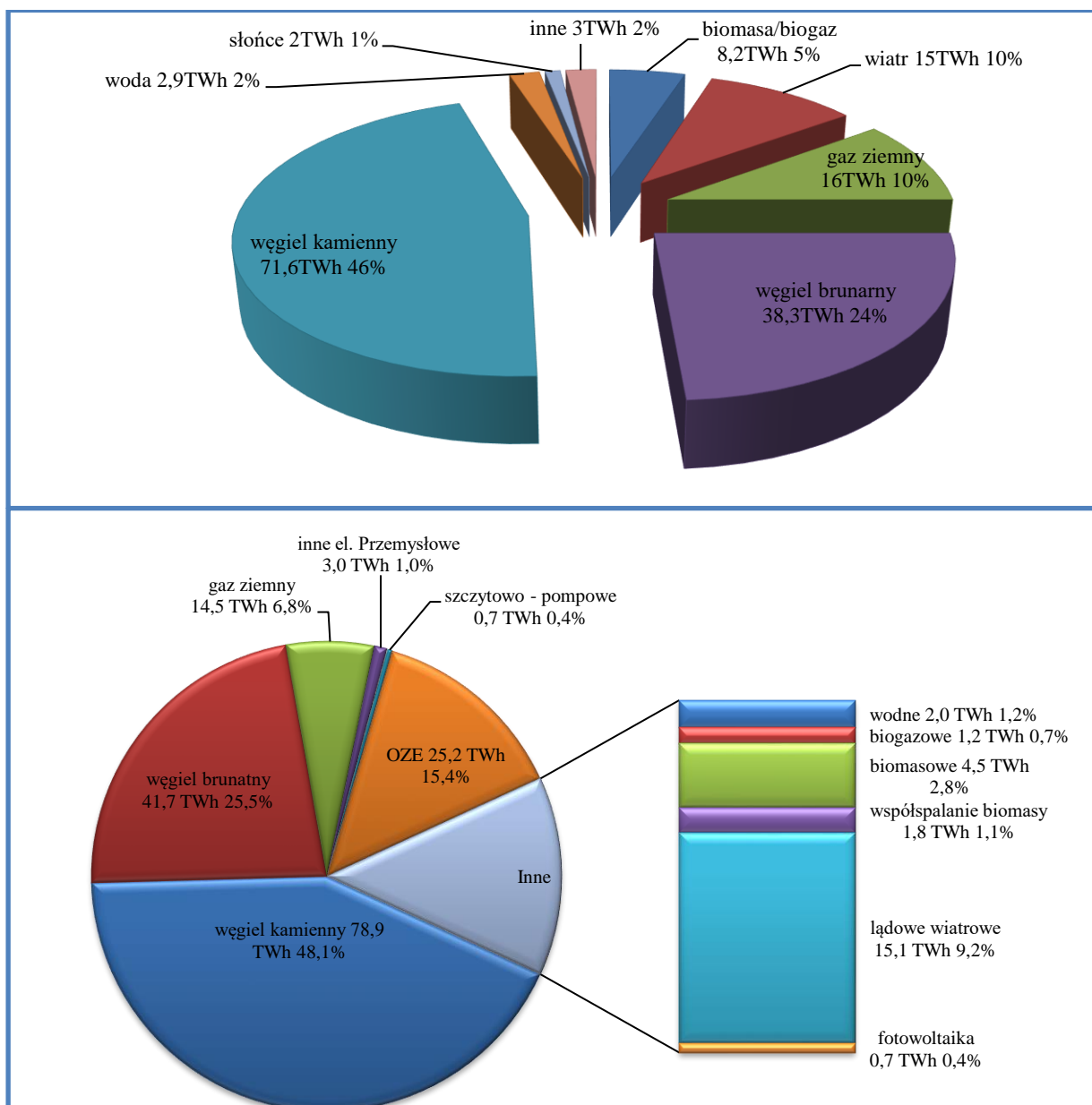
się może do uczulenia stali na korozję międzykrystaliczną [93]. Charakterystykę wpływu faz wtórnych na właściwości żarowytrzymałych stali austenitycznych przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Wpływ faz wtórnych na właściwości żarowytrzymałych stali austenitycznych [25]

Faza	Miejsce występowania	Wpływ pozytywny	Wpływ negatywny
Węglik $M_{23}C_6$	granice ziaren, niekoherentne i koherentne granice bliźniaków, wewnątrz ziaren	<ul style="list-style-type: none"> ✓ drobnodispersyjne węgliki wydzielone na granicach ziaren podwyższają odporność na pełzanie, ✓ hamowanie mięknięcia osnowy 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ wzrost kruchości, ✓ uczulenie stali
Wydzielenia MX	wewnątrz ziaren na dyslokacjach	<ul style="list-style-type: none"> ✓ umocnienie wydzieleniowe, ✓ wzrost twardości i właściwości wytrzymałościowych, ✓ podwyższenie wytrzymałości na pełzanie 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ na granicy międzyfazowej wydzielenie pierwotne MX/osnowa może zachodzić zarodkowanie i rozwój pęknięć pełzaniowych
Faza Z (NbCrN)	wewnątrz ziaren na dyslokacjach	<ul style="list-style-type: none"> ✓ umocnienie wydzieleniowe, ✓ wzrost twardości i właściwości wytrzymałościowych, ✓ podwyższenie wytrzymałości na pełzanie 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ zanik wydzieleni MX
Faza σ	granice ziaren, wewnątrz ziaren	-	<ul style="list-style-type: none"> ✓ wzrost kruchości, ✓ uczulenie stali, ✓ obniżenie właściwości plastycznych i ciągliwości, ✓ obniża czasową wytrzymałość na pełzanie
ϵ_{Cu}	wewnątrz ziarna	<ul style="list-style-type: none"> ✓ umocnienie wydzieleniowe, podwyższenie właściwości wytrzymałościowych i odporności na pełzanie 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ obniżenie odporności korozyjnej

3. Uzasadnienie tematu pracy

Polska energetyka w 2018 posiadała 43,4 tys. MW zainstalowanej mocy, która według prognoz w ciągu 20 lat ma wzrosnąć nawet do 72,6 tys. MW. Produkcja energii elektrycznej w Polsce w dalszym ciągu oparta jest głównie na węglu kamiennym i brunatnym. W roku 2018 stanowiła ona blisko 74% (rys. 34), natomiast w roku 2020 70% całej produkcji (rys. 2) [4, 109].



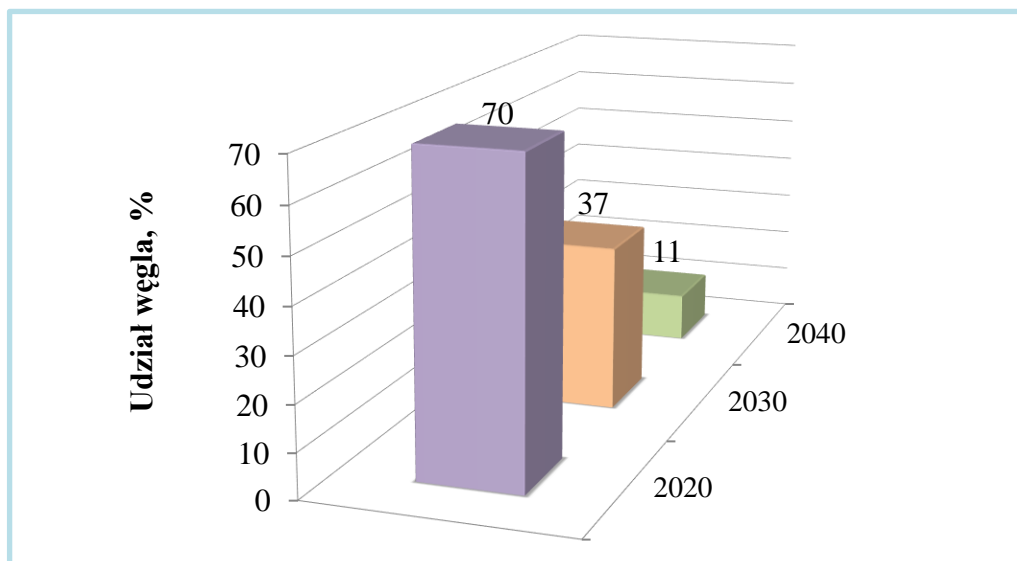
Rys. 34. Produkcja energii elektrycznej w kraju w roku 2018 [109]

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Przedstawiony stan poszczególnych źródeł wykorzystywanych do produkcji energii pozostaje jednak w sprzeczności z polityką Unii Europejskiej, która zmierza do zdecydowanego odejścia od węgla kamiennego pod hasłem dekarbonizacji energetyki mając na celu zapobieganie tzw. globalnemu ociepleniu. Dane literaturowe [109], które wskazują, że w Polsce nastąpił wzrost emisji CO₂ o 0,3% w porównaniu do 2019 roku, z kolei w Europie zanotowano obniżenie tej emisji o 0,25%. Z tego względu przed Polską energetyką stoi bardzo duże wyzwanie przeciwdziałaniu temu trendowi oraz poprawienia wizerunku na tle innych krajów UE. Krajowa gospodarka aktualnie dąży do transformacji energetycznej mając na uwadze bezpieczeństwo energetyczne kraju przy jednoczesnym sprostaniu wymaganiom ekologicznym Unii Europejskiej. Wizją UE jest neutralność klimatyczna od 2050, co zmierza w kierunku ograniczenia ilości emisji gazów cieplarnianych (głównie CO₂) do minimum. Osiągnięcie tego stanu ma być możliwe poprzez wprowadzenie niskoemisyjnych i bezemisyjnych technologii energetycznych oraz opracowanie metod magazynowania wytworzonych zasobów energii [110 ÷ 112].

Wizja krajowego systemu elektroenergetycznego oparta obecnie jest na tzw. miksie energetycznym. W dalszym ciągu głównym źródłem energii mają być konwencjonalne bloki węglowe, co jest spowodowane niską stabilnością produkcyjną energii pochodzącej z odnawialnych źródeł energii (OZE). Perspektywiczną zmianą w polskiej energetyce jest budowa energetyki jądrowej, co jest działaniem niezwykle kosztowym.

Krajowa energetyka konwencjonalna od kilku lat prowadzi działania dążące do ograniczenia jej negatywnego oddziaływania na środowisko. Proces dekarbonizacji związany jest z zakupem odpowiednich uprawnień do emisji CO₂. W ramach ostatnich działań nad nową koncepcją opracowano projekt „Polityka energetyczna Polski 2040 roku” (PEP2040). Projekt ten wychodzi naprzeciw presji ekologicznej i politycznej związanej z dekarbonizacją energetyki i zakłada 6-ciokrotne zmniejszenie zużycia węgla kamiennego w roku 2040 (rys. 35) przy jednoczesnym wzroście udziału źródeł OZE [113].

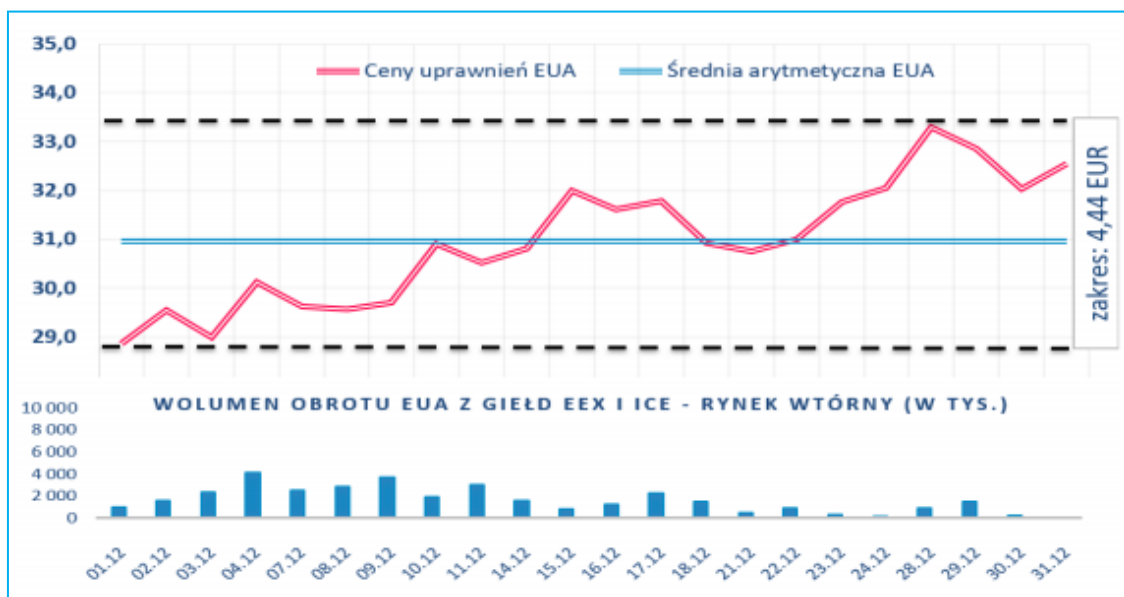


Rys. 35. Prognoza udziału węgla w produkcji energii elektrycznej według PEP2040 [114]

Mimo dużych restrykcji nakładanych przez UE, dotyczących redukcji emisji szkodliwych gazów cieplarnianych do atmosfery krajowa energetyka konwencjonalna będzie przez długie lata w głównej mierze oparta na spalaniu węgla kamiennego i brunatnego. PEP2040 zakłada spadek wartości produkcji energii elektrycznej z paliw kopalnianych z obecnych ok. 70% do ok. 40% do roku 2030. Świadczy to o tym, że konwencjonalne źródła energii będą dominować przez kolejne 20 lat. Początkowe założenia polityki PEP2040 miały negatywny wydźwięk wśród odbiorców i przedsiębiorców natomiast do końca 2019 wydawały się dość realne do wprowadzenia. Jednak globalny kryzys gospodarczy 2019/2020 spowodowany pandemią wirusa Covid-19 zapewne wpłynie na zasadność działań rozwojowym, głównie o charakterze inwestycyjnym [115].

Główne powody szukania paliw alternatywnych nowych i istniejących kotłów energetycznych są następujące:

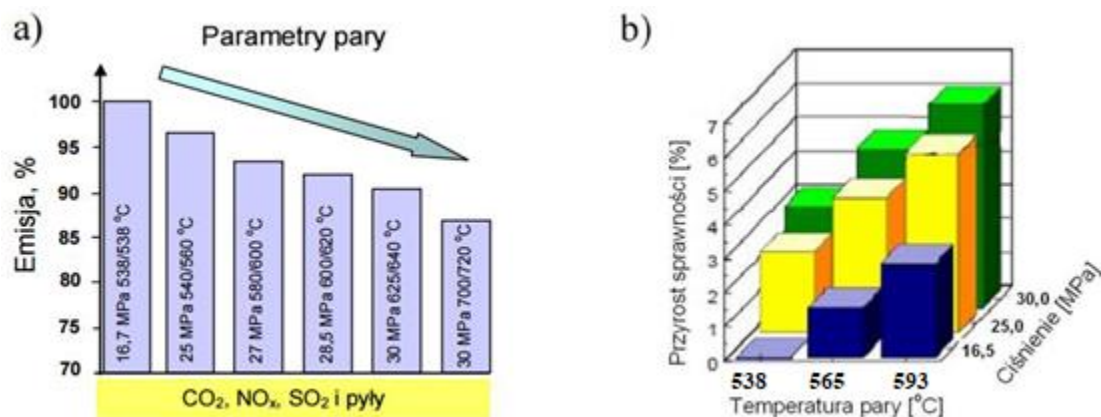
- ✓ działania UE w zakresie polityki i ochrony środowiska, zmierzające do dekarbonizacji energetyki UE,
- ✓ założenia Polityki Energetycznej Polski do 2040r. tzw. PEP2040 prognozujące stopniowe zmniejszanie zużycia węgla w energetyce do poziomu 11÷28% w zależności od cen za emisję CO₂,
- ✓ wysokie opłaty za emisję CO₂, koszt emisji porównywalny jest już dziś z kosztem produkcji energii (rys. 36) [109].



Rys. 36. Dienne ceny zamknięcia transakcji uprawnieniami EUA oraz poziom wolumenu na rynku spot giełd EEX oraz ICE w grudniu 2020 roku [115]

Aby sprostać powyższym wymaganiom należy zapewnić bezpieczną eksploatację siedmiu nowoczesnych bloków energetycznych o nadkrytycznych parametrach pracy o wysokiej sprawności i niskiej emisji CO₂, a także opracować proces modernizacji starych bloków energetycznych.

Pakiet klimatyczno-energetyczny dotyczący znacznego ograniczenia emisji zanieczyszczeń do atmosfery, zwłaszcza CO₂ wymusza wprowadzenie do energetyki tzw. „czystych technologii węglowych”. Ograniczenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery można uzyskać poprzez podnoszenie wartości parametrów termodynamicznych obiegu parowo-wodnego tj. wzrost parametrów pary - temperatury i ciśnienia, z parametrów podkrytycznych do parametrów nadkrytycznych lub nawet ultranadkrytycznych. Wzrost parametrów skutkuje również zwiększeniem sprawności cieplnej bloków energetycznych - docelowo do 50% (rys. 37). Wzrost parametrów pary możliwy był w wyniku opracowania i wdrożenia do energetyki nowych żarowytrzymałych stali austenitycznych m. in. Super 304H i HR3C [29, 116 ÷ 118]. Wprowadzenie do energetyki nowoczesnych o wysokich właściwościach użytkowych żarowytrzymałych stopów jest jednym z efektywniejszych w ujęciu kosztowym metod obniżenia niekorzystnego wpływu energetyki na środowisko naturalne.



Rys. 37. Wpływ parametrów pary na: a) emisję zanieczyszczeń, b) przyrost sprawności bloków energetycznych [119]

Mimo iż badane materiały stosowane są od kilku lat w światowej energetyce, nie ma pełnego doświadczenia w zakresie oceny ich trwałości eksploatacyjnej. Głównymi mechanizmami wpływającymi na degradację mikrostruktury tych materiałów są zachodzące w trakcie eksploatacji procesy wydzieleniowe zarówno wewnątrz, jak i na granicach ziaren. Stąd też w niniejszej pracy skoncentrowano się na ocenie wpływu czasu starzenia w temperaturze przewidywanej eksploatacji na te procesy wydzieleniowe i ich wpływu na wybrane właściwości mechaniczne stali Super 304H i HR3C.

Przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej badania miały na celu kompleksowe scharakteryzowanie zachodzących w mikrostrukturze stali austenitycznych zmian, ze szczególnym uwzględnieniem procesów wydzieleniowych, istotnie wpływających na właściwości użytkowe tej grupy stali. Uzyskane dane pozwoliły na stworzenie autorskich dla powyższych stali wykresów czas - temperatura - wydzielenie. Wykresy te pozwalają na określenie przybliżonej sekwencji wydzieleni dla danego gatunku stali po określonym czasie eksploatacji w podwyższonej temperaturze. Tego typu wykresy były opracowane dla starszych stali austenitycznych [91], brak jest natomiast w dostępnych źródłach tego typu danych dla nowoczesnych gatunków stali austenitycznych stosowanych obecnie w energetyce. Wiedza związana ze składem fazowym wydzieleni wtórnych powinna być nieodzownym elementem dla oceny stopnia wyczerpania analizowanych gatunków materiałów. Uzyskane wyniki mogą być również wskazówką dotyczącą dalszej modyfikacji oraz optymalizacji składu chemicznego i fazowego tej grupy żarowytrzymałych stali w aspekcie ich przydatności do długotrwałej eksploatacji w blokach energetycznych.

II. BADANIA WŁASNE

4. Teza i cele pracy

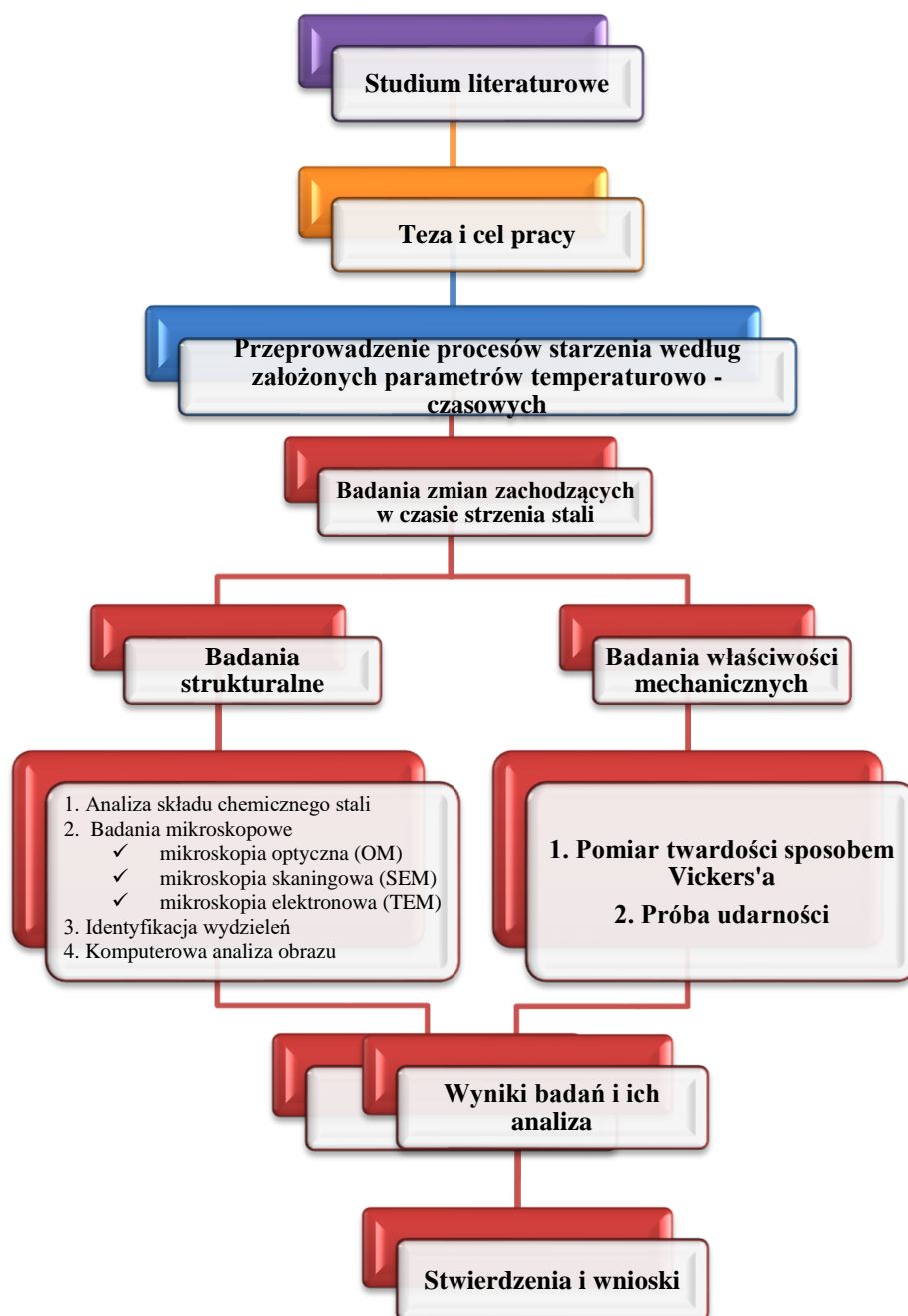
Ocena stanu zagadnienia w oparciu o analizę literaturową oraz wyniki przeprowadzonych wstępnych badań własnych pozwoliły na sformułowanie następującej tezy pracy:

✓ **głównym mechanizmem degradacji stali Super 304H i HR3C jest uprzywilejowane wydzielanie faz wtórnych wewnątrz i na granicach ziaren oraz zmiana ich morfologii.**

Zachowanie właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych w czasie długotrwałej eksploatacji zależy od stabilności ich mikrostruktury. Poznanie współzależności pomiędzy stopniem zaawansowania zmian w mikrostrukturze, a spadkiem ich właściwości mechanicznych umożliwi prognozowanie czasu bezpiecznej eksploatacji urządzeń energetycznych wykonanych z tych stali. Celem pracy doktorskiej było **uzyskanie nowej i poszerzenie dotychczasowego stanu wiedzy w temacie stabilności mikrostruktury i właściwości mechanicznych nowoczesnych żarowytrzymałych stali austenitycznych: Super 304H i HR3C**. Szczególny nacisk położony został na opis procesów wydzielania faz wtórnych, jako głównego mechanizmu degradacji właściwości użytkowych tej grupy materiałów. Symulacja zmian w mikrostrukturze i właściwościach mechanicznych badanych stali została przeprowadzona poprzez długotrwałe starzenie w temperaturze: 600, 650, 700°C i w czasie wygrzewania do 30 000 godzin. Bezpieczna diagnostyka materiałów stosowanych w energetyce wymaga ciągłego poszerzania wiedzy w zakresie degradacji mikrostruktury i właściwości mechanicznych stali i stopów w energetyce. Celem rozprawy doktorskiej było scharakteryzowanie zmian w mikrostrukturze badanych stali ze szczególnym uwzględnieniem procesów wydzieleniowych oraz określenie ich wpływu na wybrane właściwości mechaniczne. Przeprowadzone badania umożliwiły **określenie sekwencji wydzieleni** dla badanych stali oraz **zbudowanie na ich podstawie praktycznych wykresów czas – temperatura – wydzielanie**. Wiedza związana ze składem fazowym wydzieleni wtórnych dla danego stanu degradacji mikrostruktury stali stosowanych w energetyce jest nieodzowna w celu określania stopnia ich wyczerpania.

5. Zakres badań

Część eksperymentalna rozprawy obejmuje charakterystykę zmian mikrostruktury i wybranych właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H (X10CrNiCuNb18-9) oraz HR3C (X6CrNiNbN25-20). Badane materiały poddane były długotrwałemu starzeniu w temperaturze 600, 650 i 700°C oraz w czasie wygrzewania do 30 000 godzin. Zakres przeprowadzonych badań w sposób graficzny przedstawiono na rys. 38.



Rys. 38. Zakres badań własnych

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

6. Materiał do badań

Materiałem do badań były próbki pobrane z wycinków rur wykonanych ze stali: Super 304H oraz HR3C o wymiarach (grubość ścianki x średnica zewnętrzna) odpowiednio: 9,45 x 50,75 mm i 12,5 x 50,1 mm. Skład chemiczny badanych stali określony za pomocą spektrometru iskrowego SpectroLab, przedstawiono w tabeli 7 i 8.

Starzenie przeprowadzono w temperaturze 600, 650 oraz 700°C i czasach wygrzewania do 30 000 godzin, według poniższego schematu:

- ✓ 100 godzin,
- ✓ 500 godzin,
- ✓ 1000 godzin (1kh),
- ✓ 5000 godzin (5kh),
- ✓ 10 000 godzin (10kh),
- ✓ 15 000 godzin (15kh),
- ✓ 20 000 godzin (20kh),
- ✓ 30 000 godzin (30kh).

Badania strukturalne, jak i badania właściwości mechanicznych obejmowały zarówno materiał w stanie dostawy oraz po wszystkich założonych czasach starzenia.

Tabela 7. Skład chemiczny stali Super 304H, % masy

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Nb	Ni	Al
Badany materiał	0,11	0,29	0,74	0,026	0,003	18,81	2,80	0,31	9,48	0,02
Wymagany skład chemiczny [27]	0,07÷ 0,13	max. 0,30	max. 1,00	max. 0,04	max. 0,01	17,0÷ 19,0	2,5÷ 3,5	0,30÷ 0,60	7,5÷ 10,5	0,003÷ 0,030

Tabela 8. Skład chemiczny stali HR3C, % masy

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Ni	N
Badany materiał	0,10	0,40	0,74	0,018	0,001	24,80	0,30	22,10	0,25
Wymagany skład chemiczny [27]	0,04÷ 0,10	max. 0,75	max. 2,00	max. 0,03	max. 0,03	24,0÷ 26,0	0,20÷ 0,60	17,0÷ 23,0	0,15÷ 0,35

7. Metodyka badań

7.1. Badania mikrostrukturalne

Badania mikrostrukturalne przeprowadzono za pomocą: mikroskopu optycznego Axiovert 25 firmy Carl Zeiss, skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) JSM – 6610LV firmy Jeol z katodą wolframową i LaB6 oraz transmisyjnych mikroskopów elektronowych (TEM): TITAN 80 – 300 firmy FEI i JEM-2100 oraz Jeol 2100 Plus. Obserwację i rejestrację obrazów mikrostruktury stali Super 304H i HR3C zrealizowano za pomocą zglądów metalograficznych trawionych odczynnikiem – siarczanem (VI) miedzi. Badania przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego prowadzono stosując cienkie folie. Identyfikację wydzielen zrealizowano przy wykorzystaniu selektywnej dyfrakcji elektronów.

Analizę stereologiczną wydzielen fazy σ wykonano przy zastosowaniu komputerowego systemu analizy obrazu Image Pro Plus 3.0. wykorzystując marker skali umieszczony na zdjęciach mikrostruktur skalibrowano system analizy obrazu. Komputerową analizę obrazu przeprowadzono na próbkach trawionych elektrolitycznie stosując jako odczynnik wodny roztwór wodorotlenku potasu (45g KOH w 60 ml H₂O) przy następujących parametrach prądowo – napięciowych 5V w czasie 3s. Wykorzystany odczynnik trawił analizowaną fazę σ na kolor brązowy. Obserwację obrazów mikrostruktury zrealizowano z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego Olympus GX41.

Analizę wielkości ziarna austenitu w badanych stalach przeprowadzono na losowo wybranych obrazach mikrostruktury zawierających sumarycznie nie mniej niż 900 ziaren. Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem programu do komputerowej analizy obrazu Image Pro plus 3.0. Uzyskane wyniki pomiarów i obliczeń ziarna austenitu przedstawiono jako: średnią średnicę, odchylenie standardowe, współczynnik zmienności oraz zobrazowano w postaci rozkładów. Histogramy sporządzono w funkcji klasy wielkości ziarna według [120]. Do analizy zmiany wielkości ziarna z czasem starzenia wyselekcjonowano badane stale wygrzewane w najwyższej temperaturze, tj. 700°C oraz w czasie do: 1000, 10000 i 30000 godzin. Dla każdego ziarna austenitu określono średnią średnicę obliczoną jako średnia arytmetyczna cięciw ziarna rzucanych co 2° i przechodzących przez jego środek ciężkości.

7.2. Badania właściwości mechanicznych

Ze względu na ilość dostępnego materiału badawczego ocenę wpływ długotrwałego starzenia badanych stali na ich właściwości mechaniczne określono poprzez pomiar twardości sposobem Vickers'a oraz próbę udarności.

7.2.1. Pomiar twardości

Pomiar twardości wykonano sposobem Vickers'a przy użyciu twardościomierza FV – 700 firmy Future – Tech, stosując obciążenie wgłębnika wynoszące 30 kG (294,3 N).

7.2.2. Próba udarności

Próbie udarności przeprowadzono przy użyciu wahadłowego młota udarnościowego Charpy'ego wyposażonego w nóż udarowy o początkowej energii wynoszącej 300 J. Badania te wykonano:

- ✓ dla stali Super 304H na próbkach niestandardowych, prostopadłościennych o wymiarach 10x7,5x55mm, z naciętym na głębokość 2 mm karbem typu „V”;
- ✓ dla stali HR3C na próbkach standardowych, prostopadłościennych o wymiarach 10x10x55 mm, z naciętym na głębokość 2 mm karbem typu „V”.

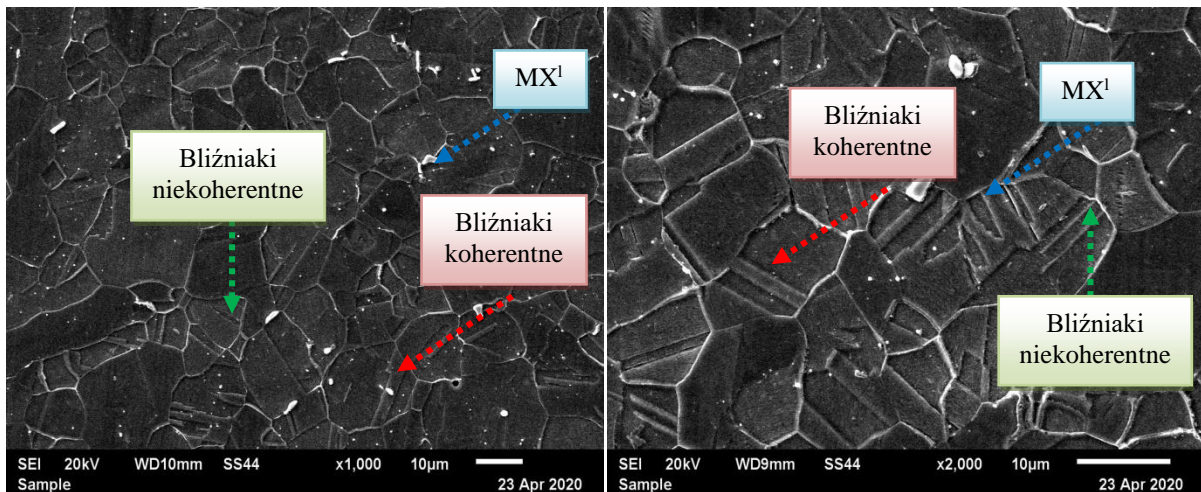
Badania właściwości mechanicznych – pomiar twardości oraz próbę udarności wykonano zgodnie z wytycznymi zawartymi w przedmiotowych normach [121, 122].

8. Wyniki badań i ich analiza

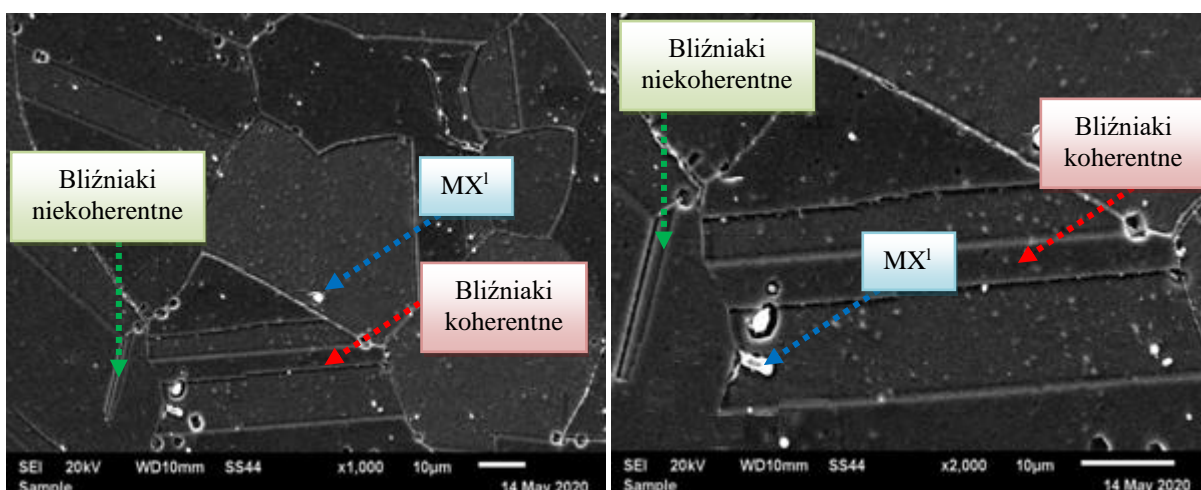
8.1. Badania mikrostrukturalne

8.1.1. Mikrostruktura stali Super 304H i HR3C w stanie dostawy

Stal Super 304H i HR3C w stanie dostawy są dostarczane po przesycaniu i charakteryzują się strukturą austenityczną z bliźniakami wyżarzania oraz wydzieleniami pierwotnymi (rys. 39, 40). W mikrostrukturze badanych stali obserwowano zarówno koherentne, jak i niekoherentne bliźniaki wyżarzania. Badane stale w stanie dostawy posiadały drobnoziarnistą strukturę.



Rys. 39. Mikrostruktura stali Super 304H w stanie dostawy, MX^I - wydzielenia pierwotne

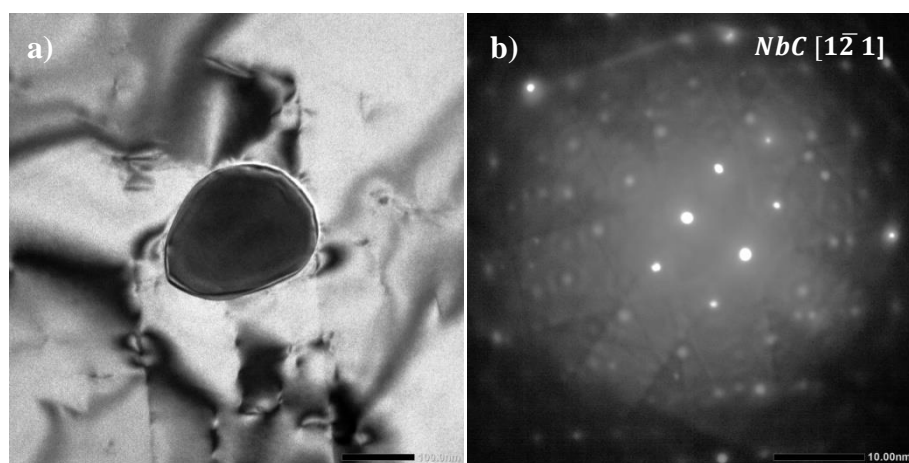


Rys. 40. Mikrostruktura stali HR3C w stanie dostawy, MX^I - wydzielenia pierwotne

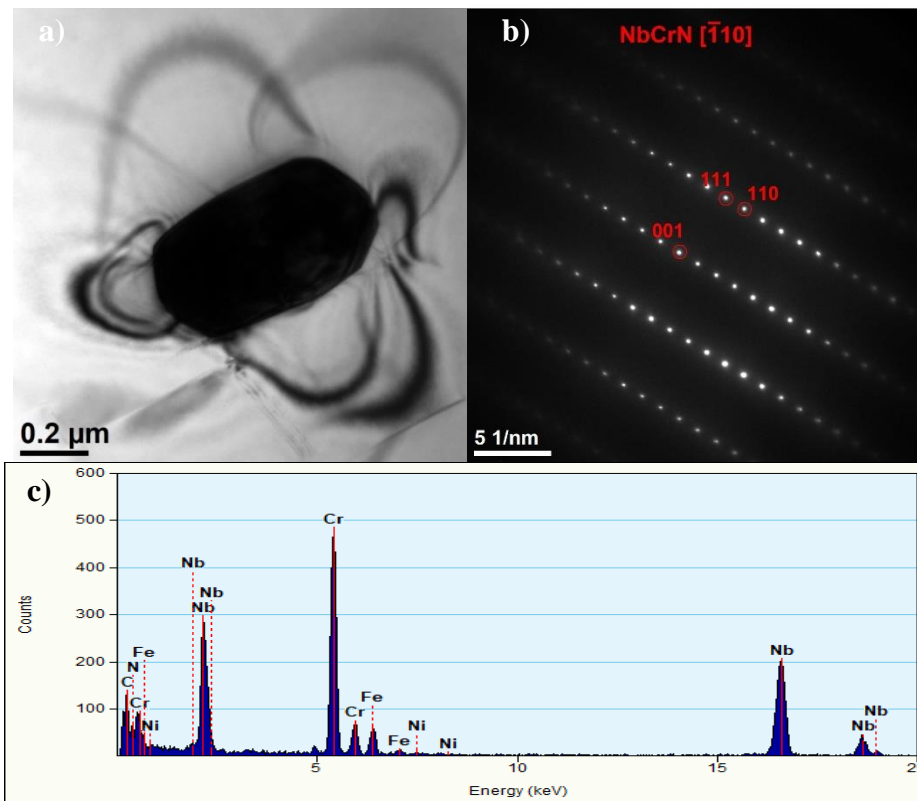
Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Stal Super 304H w stanie dostawy charakteryzuje się drobnoziarnistą strukturą o wielkości ziarna 11 według skali wzorców. Z kolei stal HR3C posiadała ziarno mieszane o wielkości 6/8, gdzie 6 - 0,35 oraz 8-0,65. Badana stal HR3C w stanie dostawy posiadała odmienną, w porównaniu do danych prezentowanych w literaturze [27], wielkość ziarna. Według danych literaturowych [27] standardowa, wymagana wielkość ziarna w stali HR3C w stanie dostawy wynosi 2-3 według skali wzorców, co kwalifikuje tą stal do grupy gruboziarnistych. Drobnoziarnista struktura stali o osnowie austenitycznej zapewnia dobre właściwości wytrzymałościowe, plastyczne oraz pozytywnie wpływa na zwiększenie odporności na utlenianie w porównaniu do stali gruboziarnistych [123]. Z kolei bliźniaki wyżarzania w tych stopach dzieląc jednorodne ziarno austenitu, przyczyniają się do wzrostu plastyczności, ciągliwości przy jednoczesnym ograniczeniu prawdopodobieństwa wystąpienia kruchego pęknięcia [9]. Wzrost ilości bliźniaków w tych stalach może być jedną z metod podwyższenia ich odporności na korozję międzykrystaliczną [124].

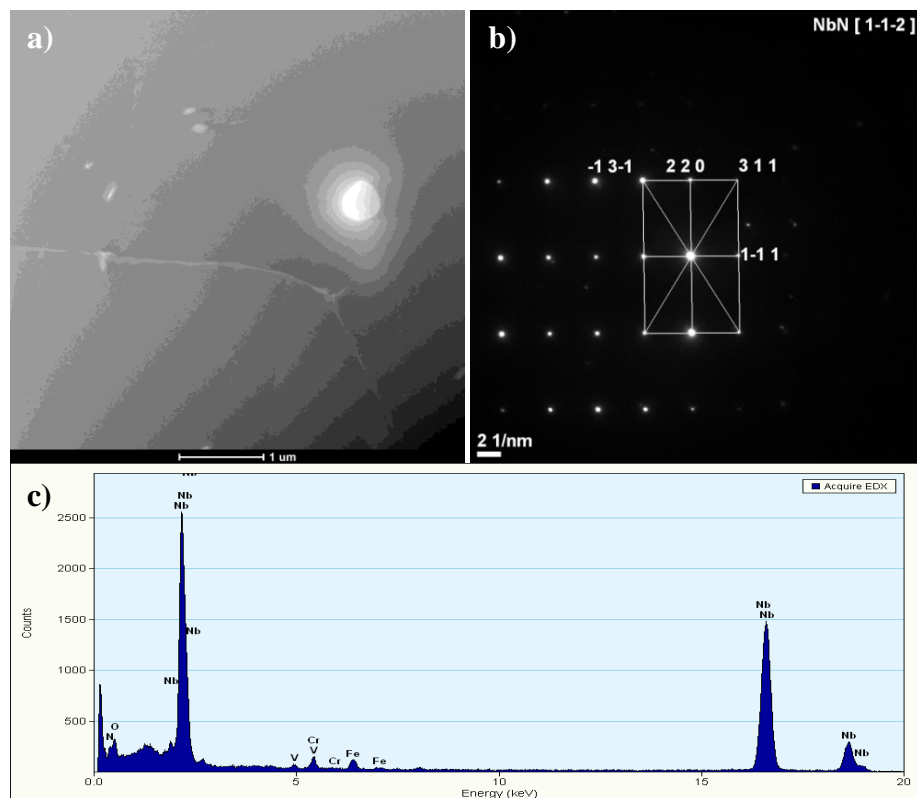
Badane stale należą do grupy stali austenitycznych stabilizowanych niobem, tj. pierwiastkiem silnie węglotwórczym cechującym się większym powinowactwem do węgla (lub/i azotu) niż chrom. Skutkuje to obecnością w mikrostrukturze materiału w stanie dostawy względnie licznymi, o różnej wielkości, wydzieleniami pierwotnymi bogatymi w niob (rys. 41 ÷ 43). Wydzielenia te obserwuje się głównie w pobliżu lub na granicach ziaren (rys. 39 ÷ 40). Przeprowadzone identyfikacje tych wydzieleni w badanych stalach wykazały, że w mikrostrukturze stali Super 304H występują cząstki NbC (rys. 41), natomiast w stali HR3C ujawniono wydzielenia NbN (rys. 42) oraz cząstki fazy Z (rys. 43).



Rys. 41. Wydzielenie NbC w stali Super 304H w stanie wyjściowym: a) jasne pole, b) dyfraktogram z tego wydzielenia



Rys. 42. Wydzielenie fazy Z w stali HR3C w stanie wyjściowym: a) jasne pole, b) dyfraktogram z fazy Z, c) widmo EDS



Rys. 43. Wydzielenie fazy NbN w stali HR3C w stanie wyjściowym: a) ciemne pole, b) dyfraktogram z fazy NbN, c) widmo EDS

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

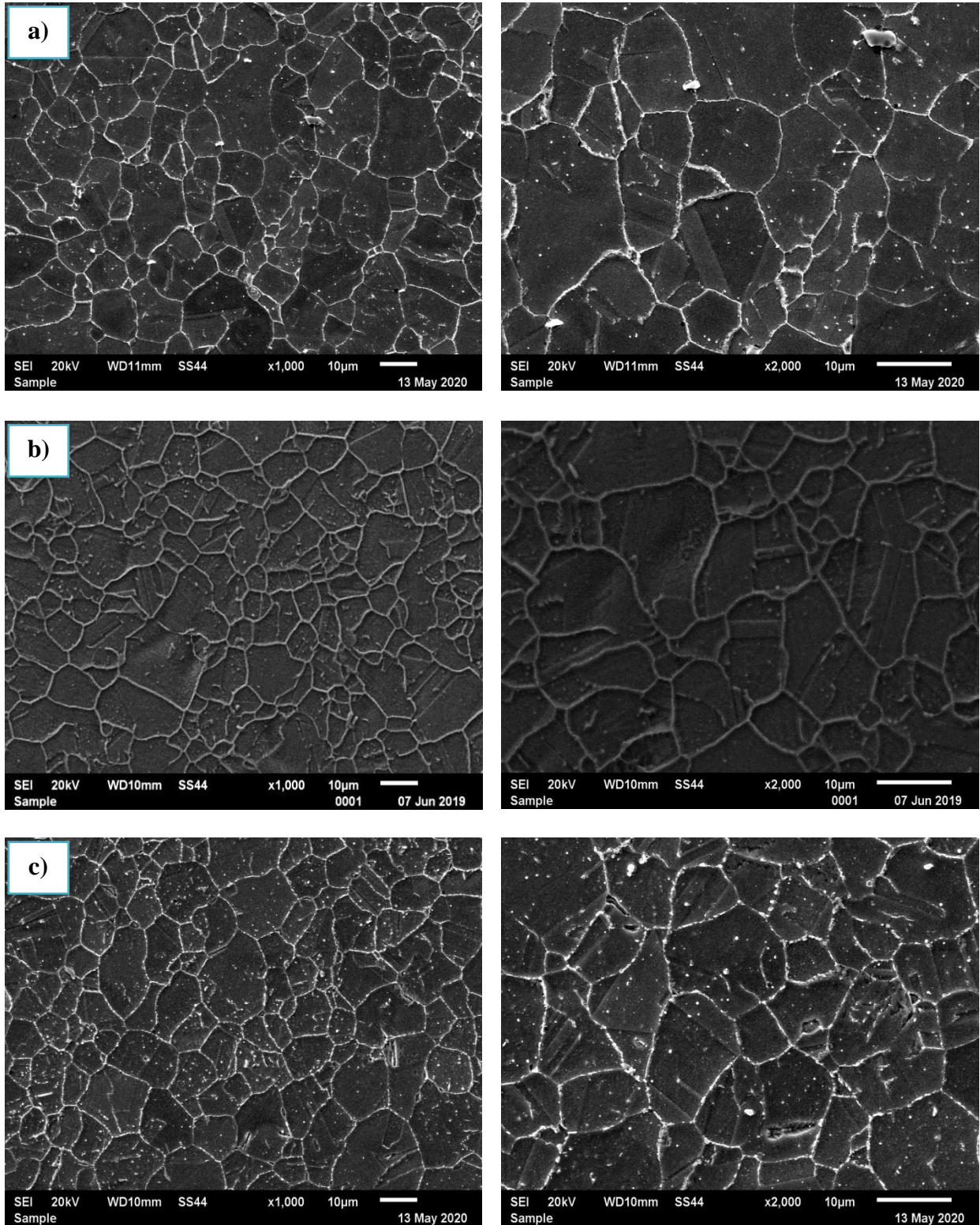
Według [125] w strukturze stali austenitycznych stabilizowanych niobem można zaobserwować dwa rodzaje wydzielen pierwotnych NbX, tj. δ -NbX oraz ϵ -NbX. Wydzielenia te różnią się nie tylko typem sieci: δ - typu NaCl, ϵ -heksagonalna, ale również temperaturą początku rozpuszczania się wynoszącą, odpowiednio: 1372,5 oraz 1365,5°C. Wysoka temperatura początku rozpuszczania się przekłada się na ich wysoką stabilność. Wydzielenia pierwotne w stalach austenitycznych, ze względu na swoje wymiary, nie wpływają w istotny sposób na ich umocnienie mechanizmem wydzieleniowym. Rola tych cząstek ograniczona jest do hamowania rozrostu ziarna w czasie obróbki cieplnej (cieplno-mechanicznej) oraz związania atomów węgla, co zapobiega lub opóźnia wydzielenie się węglików $M_{23}C_6$ na granicach ziaren. Jednak według [126] wydzielenia pierwotne w stalach austenitycznych należy traktować jako cząstki niekorzystne, gdyż w czasie eksploatacji na ich granicy międzyfazowej węglik/osnowa może zachodzić zarodkowanie i rozwój pęknięć pełzaniowych.

8.1.2. Mikrostruktura stali Super 304H i HR3C po procesie starzenia

W stanie dostawy żarowytrzymałe stale austenityczne charakteryzują się termodynamicznie metastabilną strukturą, która w wyniku oddziaływania podwyższonej temperatury i czasu ulegać będzie postępującym zmianom. Podstawowymi procesami degradacji mikrostruktury stali austenitycznych są procesy wydzielania się cząstek faz wtórnych po granicach ziaren, granicach bliźniaków oraz wewnątrz ziaren. Starzenie stali Super 304H i HR3C w czasie do 100 godzin niezależnie od temperatury wygrzewania przyczyniło się do uprzywilejowanego wydzielania się cząstek na granicach ziaren (rys. 44a ÷ 49a). Wydzielenia na granicach ziaren niezależnie od temperatury starzenia tworzyły w większości przypadków tzw. ciągłą siatkę. Uprzywilejowane wydzielanie się węglików na granicach ziaren związane było zapewne z podwyższoną energią tych defektów powierzchniowych oraz szybszą dyfuzją po granicach w porównaniu do wnętrza ziarna. Przeprowadzone identyfikacje tych wydzieleni wykazały, że po granicach ziaren obserwuje się cząstki bogate w chrom (rys. 50) –węgliki $M_{23}C_6$ (rys. 51, 52). Wydzielanie się węglików $M_{23}C_6$ w stalach austenitycznych związane jest ograniczoną rozpuszczalnością węgla w osnowie tych stopów, która w temperaturze 1050°C wynosi 0,107%, natomiast w 600°C jedynie 4 ppm [42]. Ponadto pojedyncze wydzielenia obserwowano na granicach bliźniaków (rys. 44a ÷ 49a). W obszarach tych ujawniono również lamelarnie wydzielające się węgliki $M_{23}C_6$ na niekoherentnych granicach bliźniaków (rys. 53).

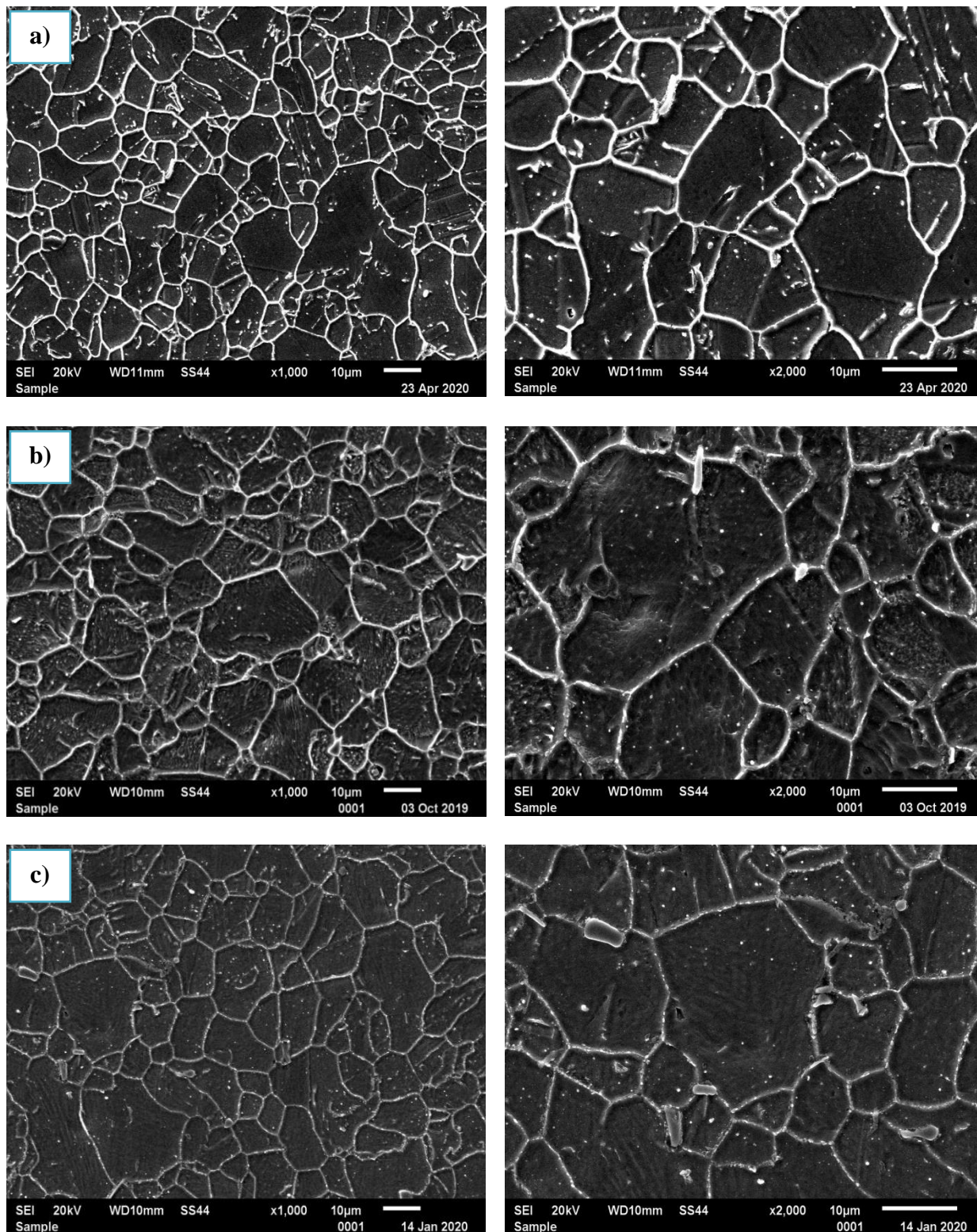
Dłuższe czasy starzenia skutkowały względnym wzrostem wielkości cząstek $M_{23}C_6$ (rys. 54 ÷ 57) na granicach ziaren, co obserwowano jako wzrost szerokości tych mikroobszarów (rys. 44b, c ÷ 49b, c). Względny wzrost wielkości węglików $M_{23}C_6$ w stalach dla energetyki związany jest z ich niską stabilnością termodynamiczną [24]. Oprócz węglików $M_{23}C_6$ na granicach ziaren po starzeniu w temperaturze 700°C i czasie 5000 godzin zaobserwowano zarówno w stali Super 304H i HR3C inną pod względem morfologicznym fazę (rys. 46b, c, 49b, c). Wydzielenia tej fazy obserwowano głównie na styku trzech granic ziaren. Analiza tych cząstek za pomocą dyfrakcji elektronowej wykazała obecność wydzieleni fazy σ (rys. 59). W żarowytrzymałych stalach austenitycznych wydzielanie się fazy σ może odbywać się na trzy sposoby: 1) niezależnie z austenitu; 2) w wyniku rozpadu ferrytu δ oraz 3) w wyniku przemiany in - situ węglików $M_{23}C_6$. Szybkość procesu zarodkowania i wzrostu fazy σ w stalach austenitycznych zależy głównie od zawartości chromu. Wzrost zawartości chromu w stali skraca czas inkubacji tej fazy [31].

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C



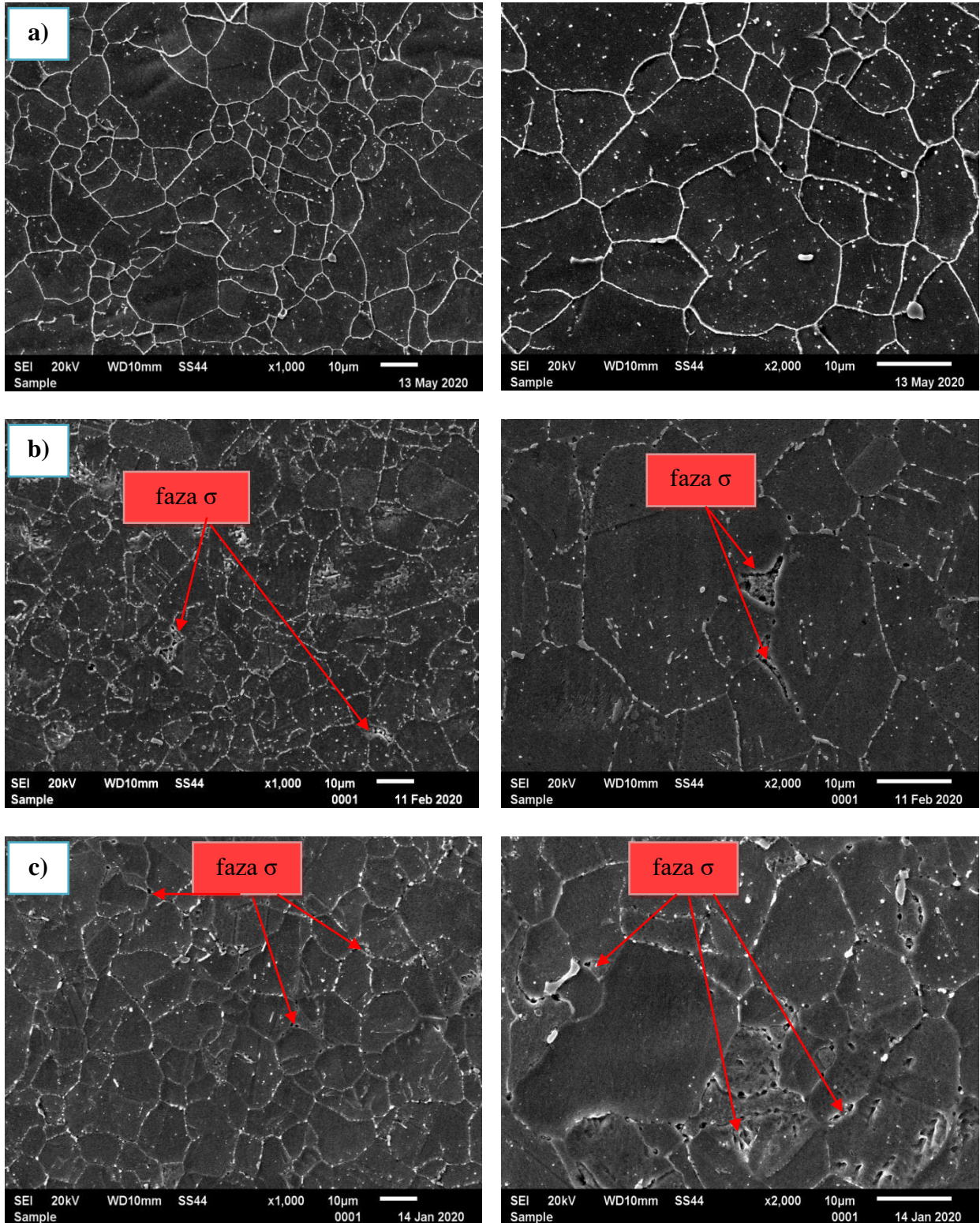
Rys. 44. Mikrostruktura stali Super 304H starzonej w temperaturze 600°C po czasie: a) 100 h, b) 5000 h, c) 10 000 h

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C



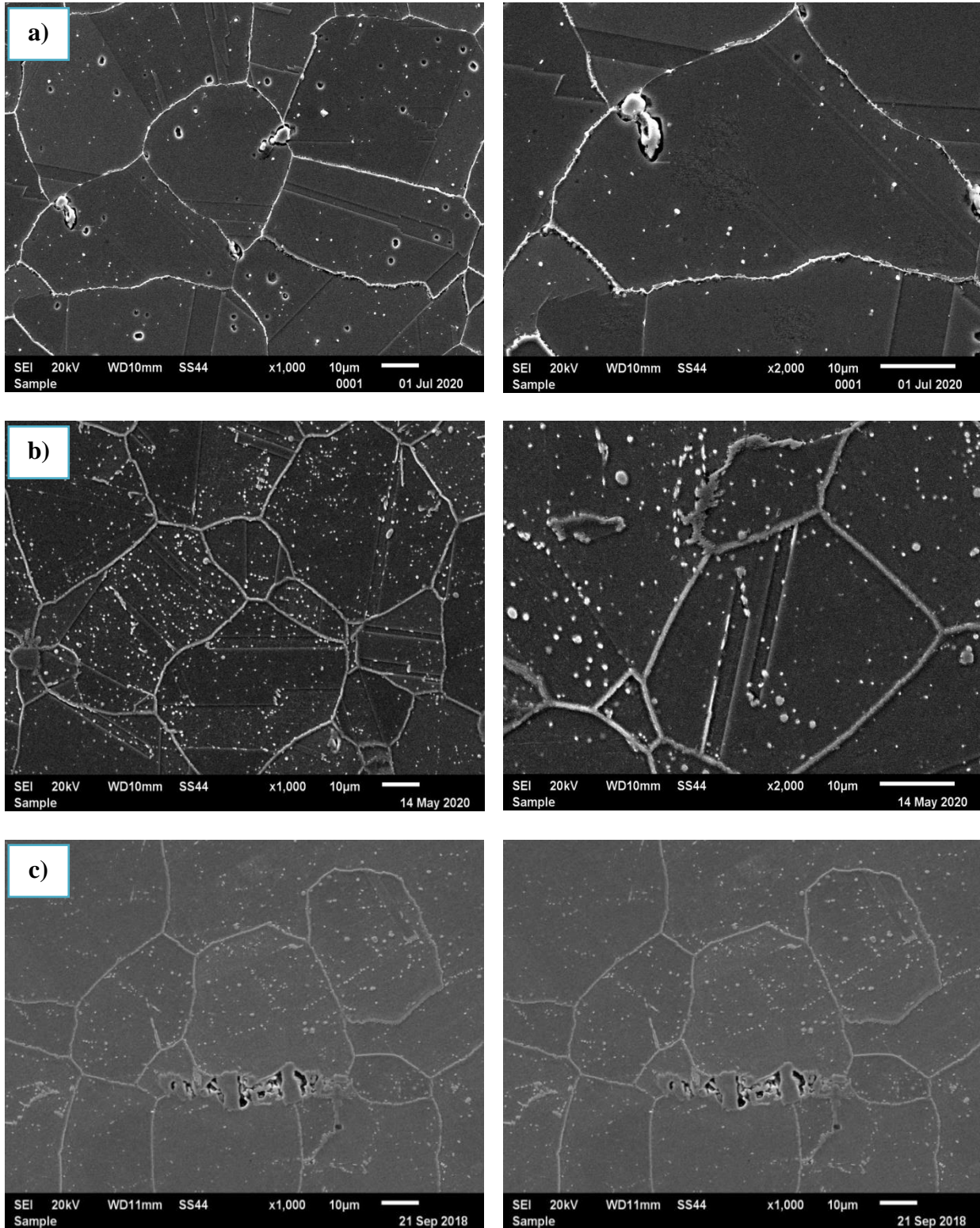
Rys. 45. Mikrostruktura stali Super 304H starzonej w temperaturze 650°C po czasie: a) 100 h, b) 5000 h, c) 10 000 h

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechaniczne żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C



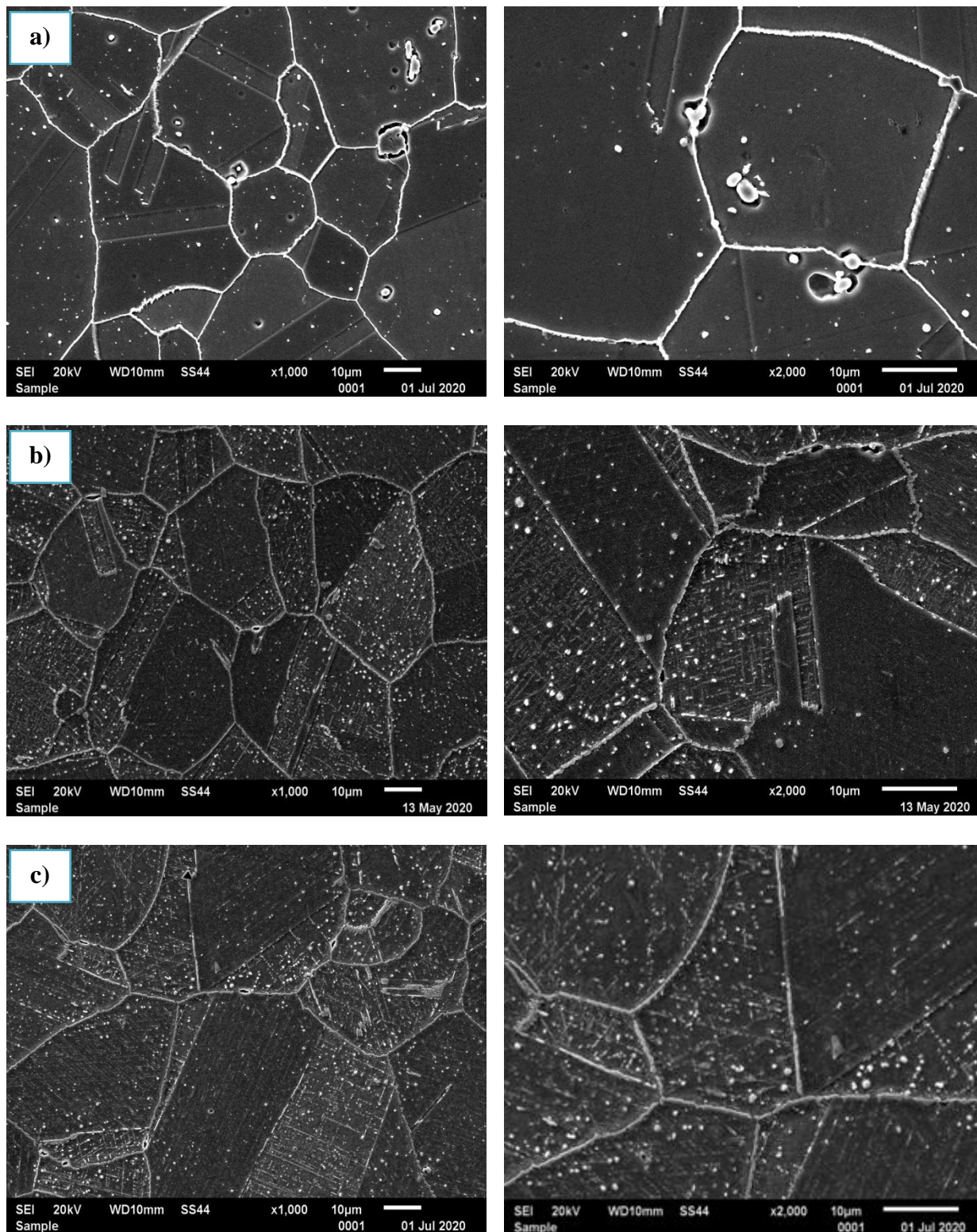
Rys. 46. Mikrostruktura stali Super 304H starzonej w temperaturze 700°C po czasie: a) 100 h, b) 5000 h, c) 10 000 h

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

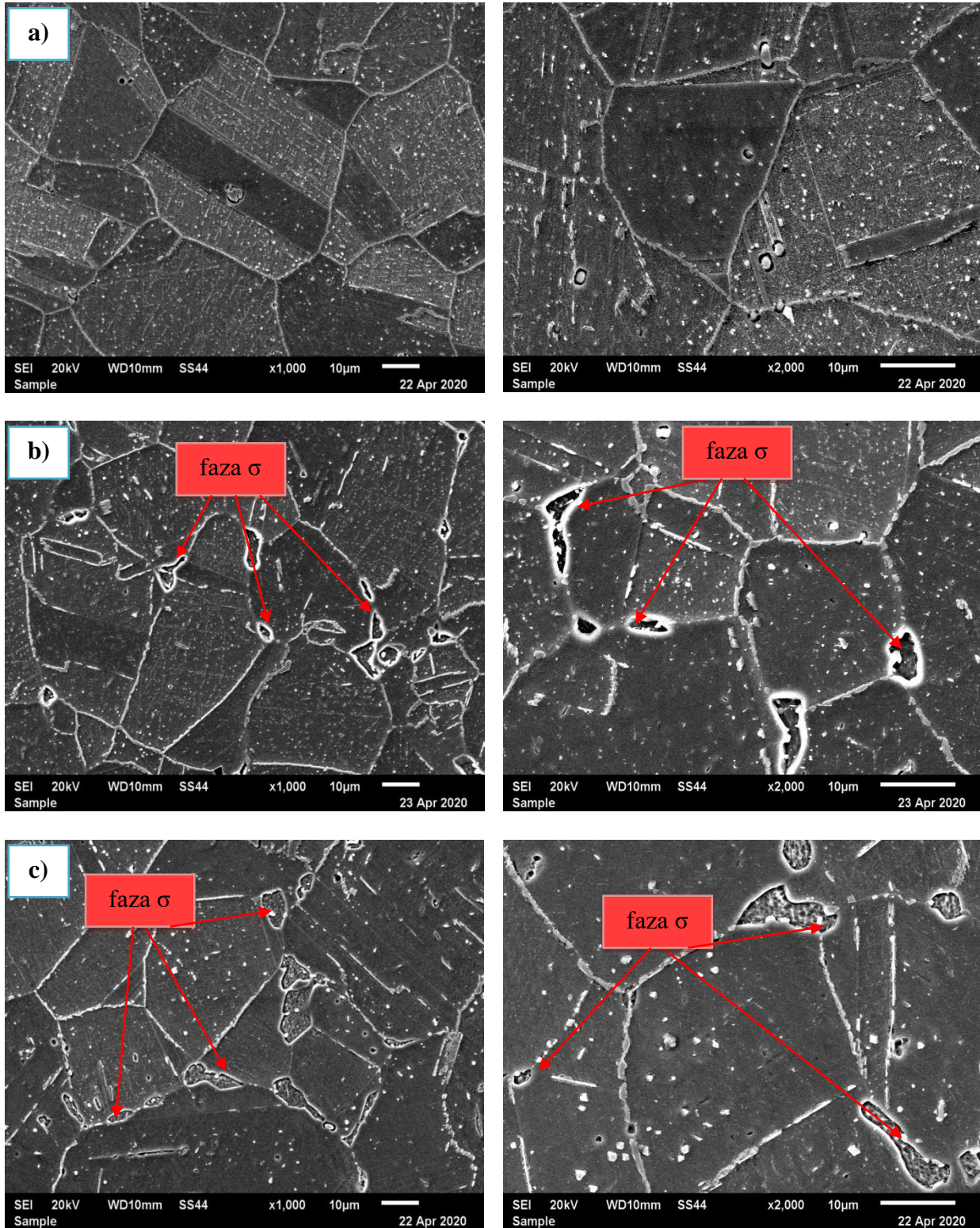


Rys. 47. Mikrostruktura stali HR3C starzonej w temperaturze 600°C po czasie: a) 100 h, b) 5000 h, c) 10 000 h

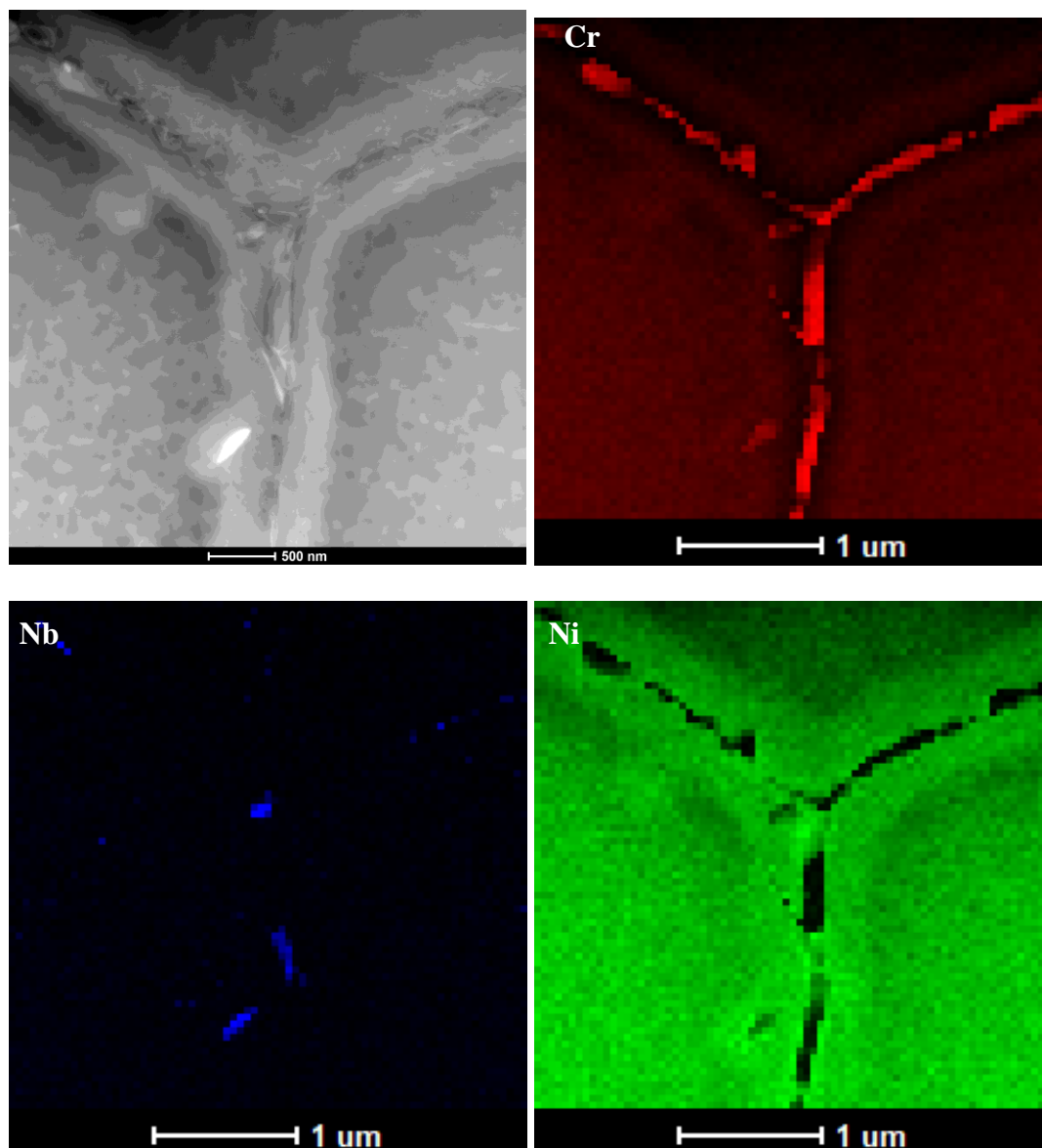
Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C



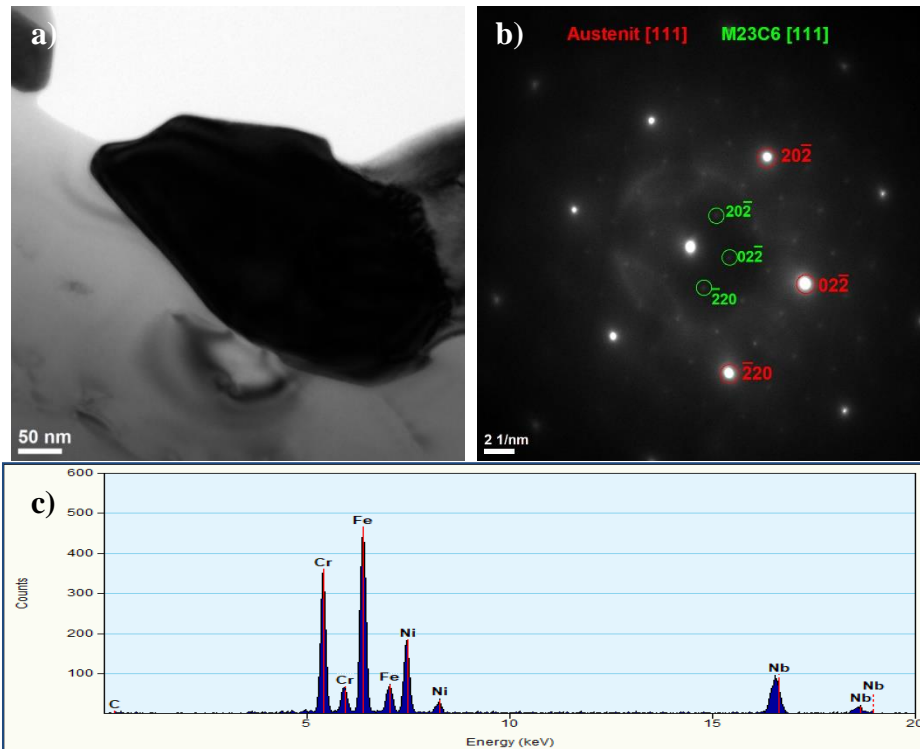
Rys. 48. Mikrostruktura stali HR3C starzonej w temperaturze 650°C po czasie: a) 100 h, b) 5000 h, c) 10 000 h



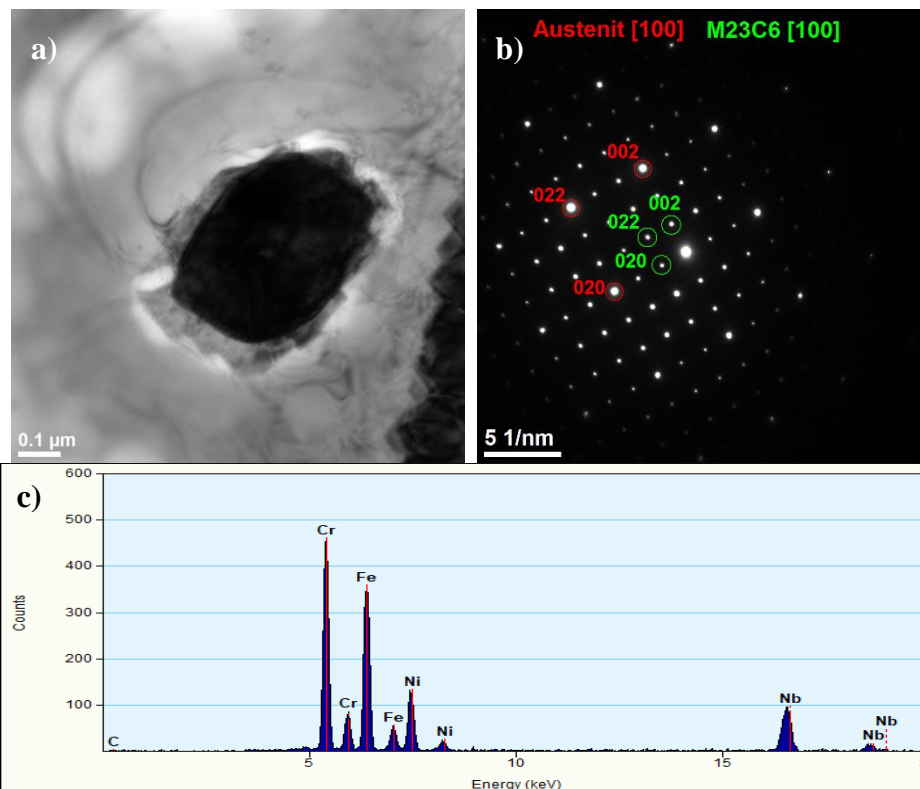
Rys. 49. Mikrostruktura stali HR3C starzonej w temperaturze 700°C po czasie: a) 100 h, b) 5000 h, c) 10 000 h



Rys. 50. Wydzielenia węgla $M_{23}C_6$ stali HR3C po starzeniu w temperaturze $700^{\circ}C$ przez 100 godzin z mapą rozkładu pierwiastków



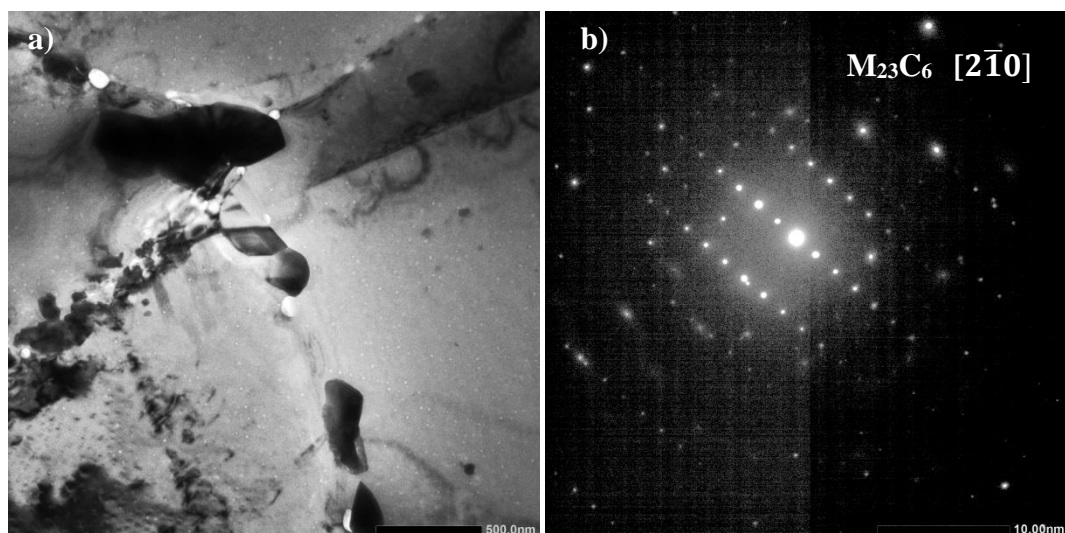
Rys. 51. Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali Super 304H po 100 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS



Rys. 52. Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali HR3C po 100 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS



Rys. 53. Lamelarny układ wydzieleni węglików $M_{23}C_6$ w stali HR3C starzonej przez 500 godzin w temperaturze $700^{\circ}C$



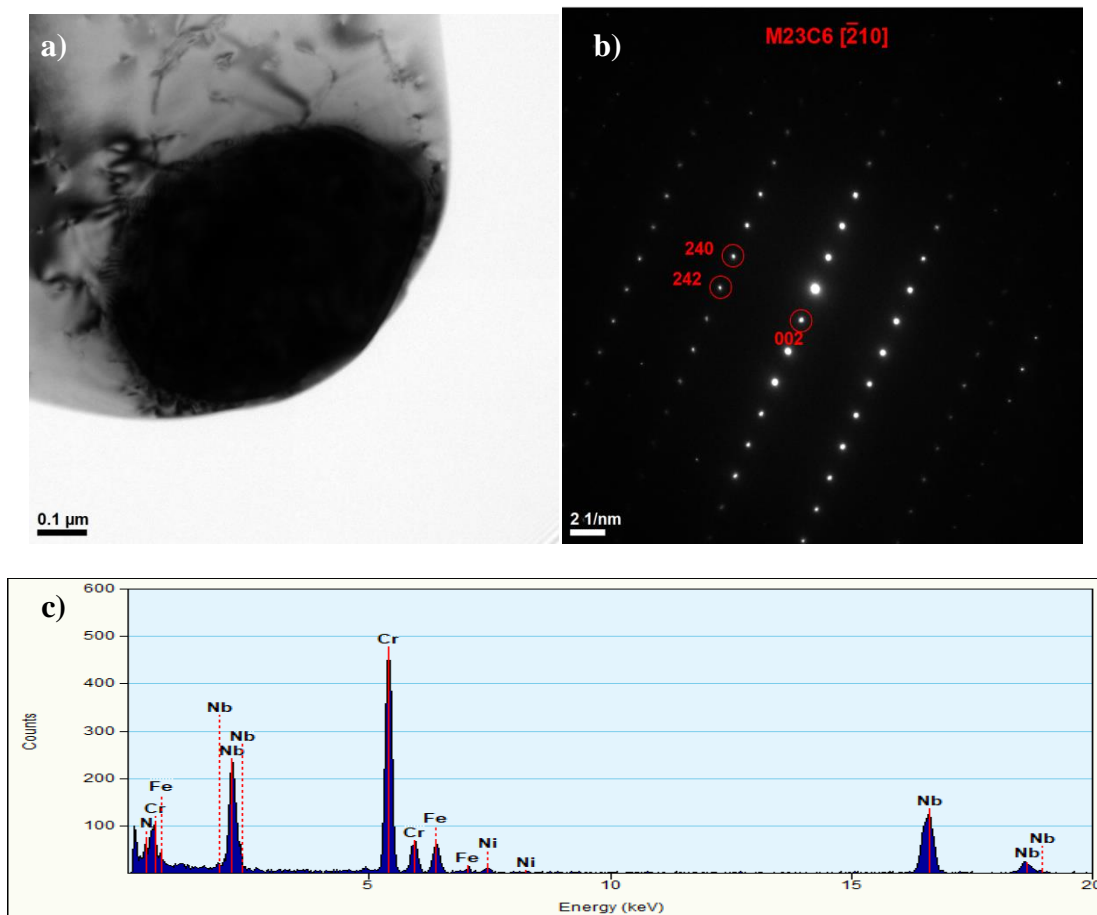
Rys. 54. Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali Super 304H po 500 godzin starzenia w temperaturze $700^{\circ}C$: a) jasne pole, b) dyfraktogram

Na nasilenie procesu zarodkowania i wzrostu wielkości wydzieleni fazy σ wpływać również może drobnoziarnista struktura oraz zdefektowanie jej struktury – wzrost gęstości defektów liniowych [40].

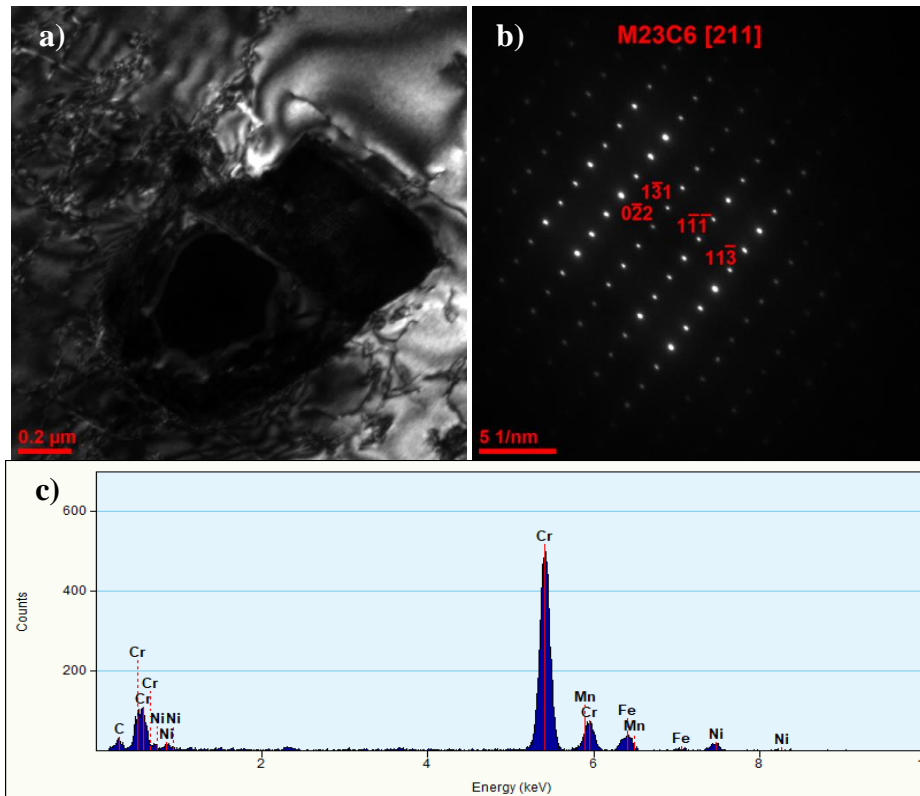
Czas starzenia dłuższy od 10 000 godzin w temperaturze 600 i $650^{\circ}C$ prowadzi do dalszego względnego wzrostu węglików $M_{23}C_6$ po granicach ziaren oraz wydzielenia się cząstek fazy σ (rys. 59 ÷ 63). W temperaturze $700^{\circ}C$ widoczny jest względny wzrost węglików $M_{23}C_6$ oraz wydzieleni fazy σ (rys. 60, 62, 63). Czas starzenia 30 000 godzin w przypadku stali Super 304H przyczynił się do pojawienia się i dalszego wzrostu wielkości wydzieleni fazy σ niezależnie od temperatury starzenia. Wydzielenia te podobnie jak po 5000 godzin starzenia

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenicznych Super 304H i HR3C

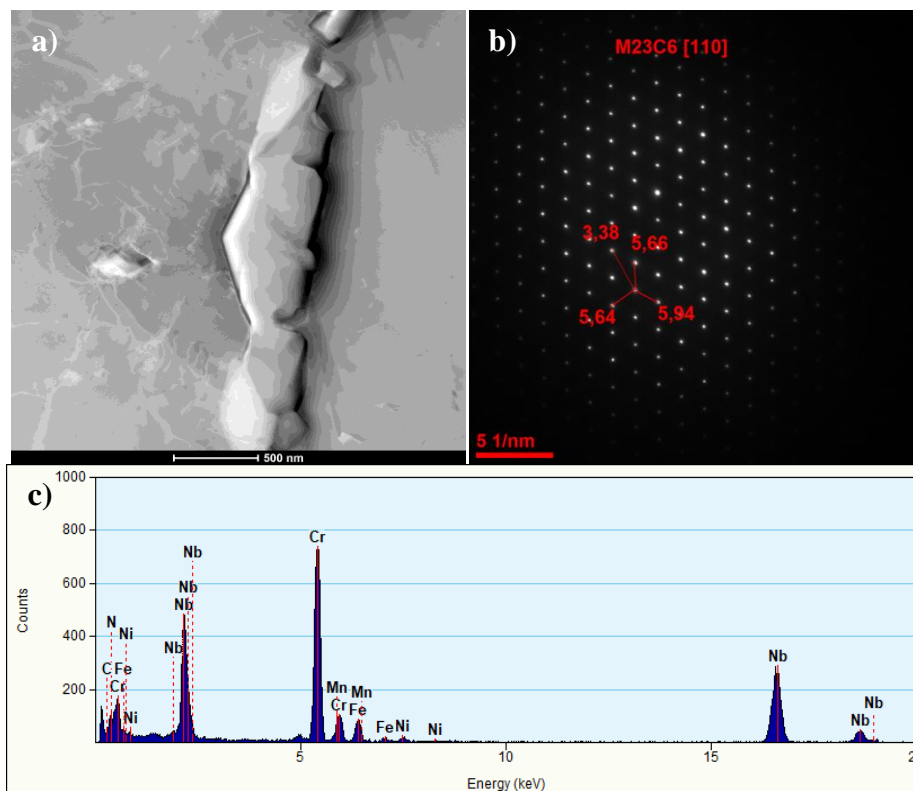
zaobserwowano głównie na styku trzech granic ziaren (rys. 59, 60). W przypadku stali HR3C po najdłuższym czasie starzenia wydzielania fazy σ obserwowano w temperaturze 650 i 700°C. W temperaturze 650 i 700°C widoczny był względny wzrost wielkości tej fazy wydzielonej po granicach ziaren. Wzrost wielkości wydzieleni fazy σ w czasie starzenia związany był z jej niską stabilnością cieplną. Proces koagulacji tych cząstek uzależniony był od szybkości dyfuzji chromu [126, 127]. W temperaturze starzenia 600°C w stali HR3C po granicach ziaren ujawniono jedynie węgliki $M_{23}C_6$, które tworzyły ciągłą, szeroką siatkę wydzieleni (rys. 60).



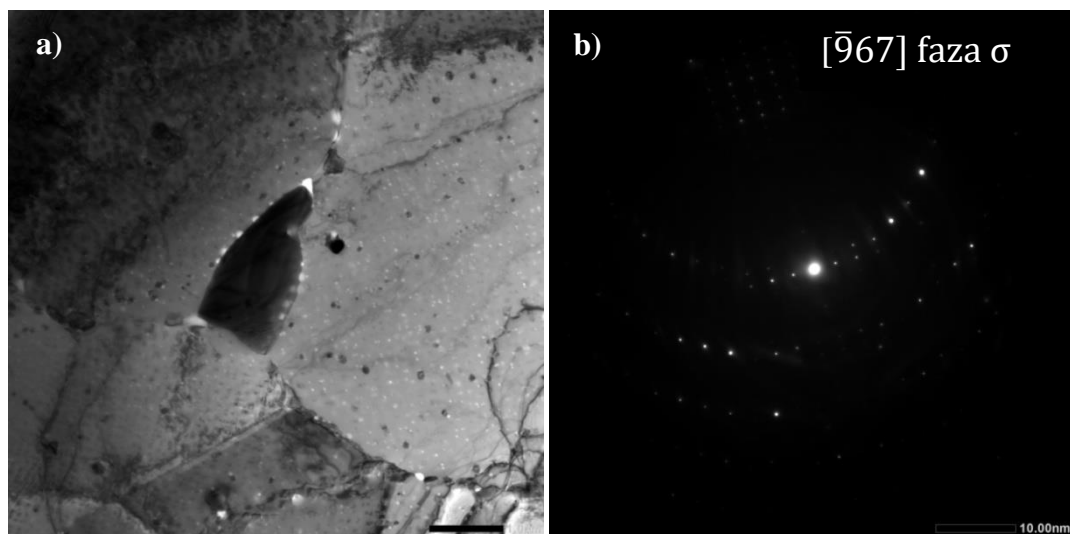
Rys. 55. Wydzielenie węglika $M_{23}C_6$ w stali HR3C po 500 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram z węglików $M_{23}C_6$, c) widmo EDS



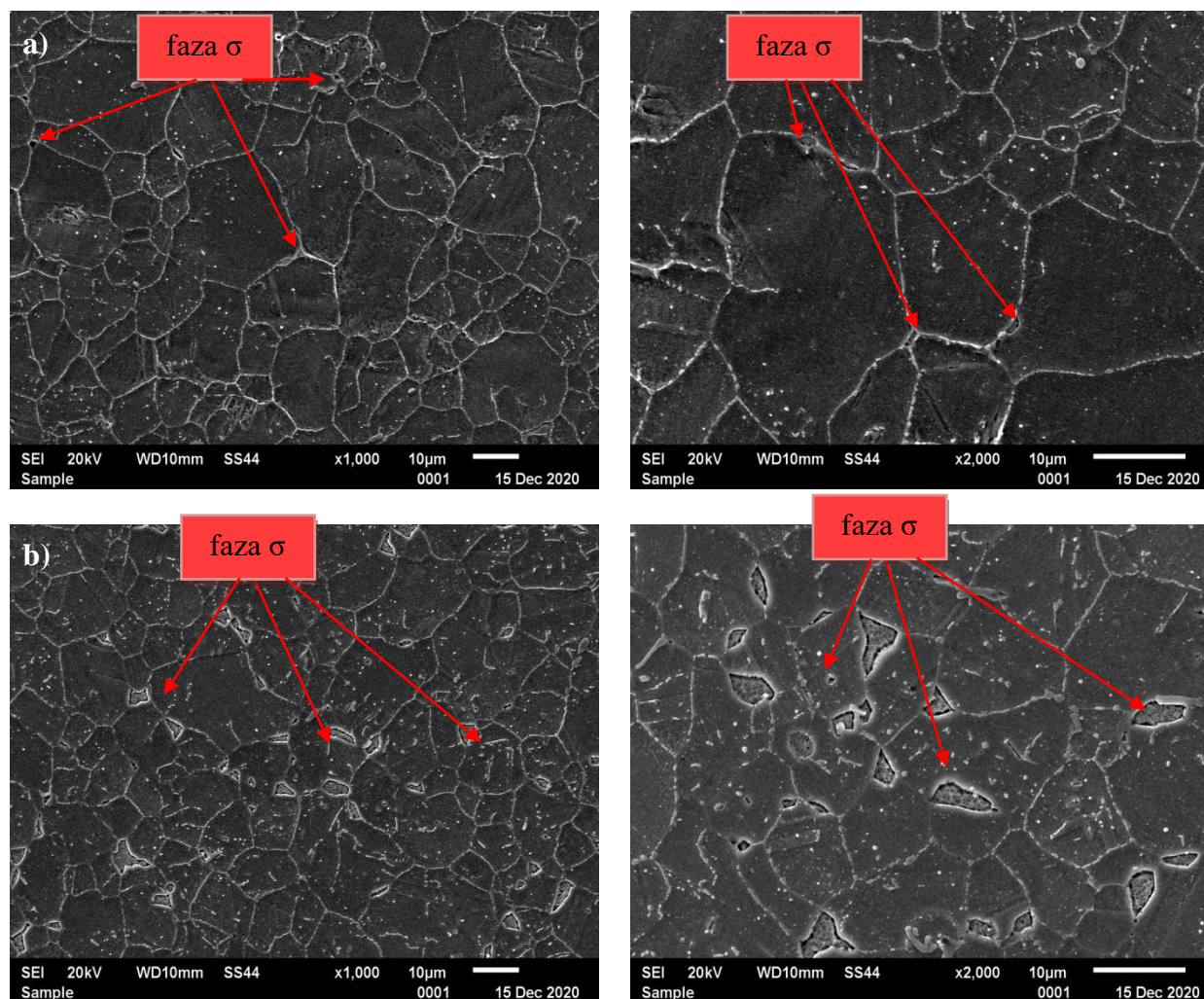
Rys. 56. Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali Super 304H po 5 000 godzin starzenia $700^{\circ}C$:
 a) jasne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS



Rys. 57. Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali HR3C po 5 000 godzin starzenia $700^{\circ}C$:
 a) ciemne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS

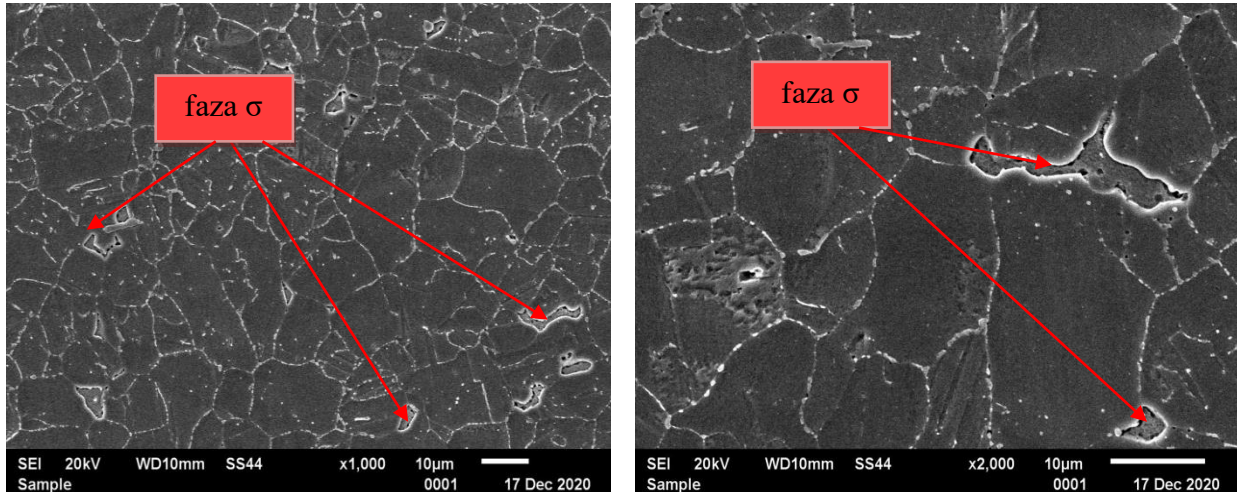


Rys. 58. Wydzielenie fazy σ w stali HR3C po 5000 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram

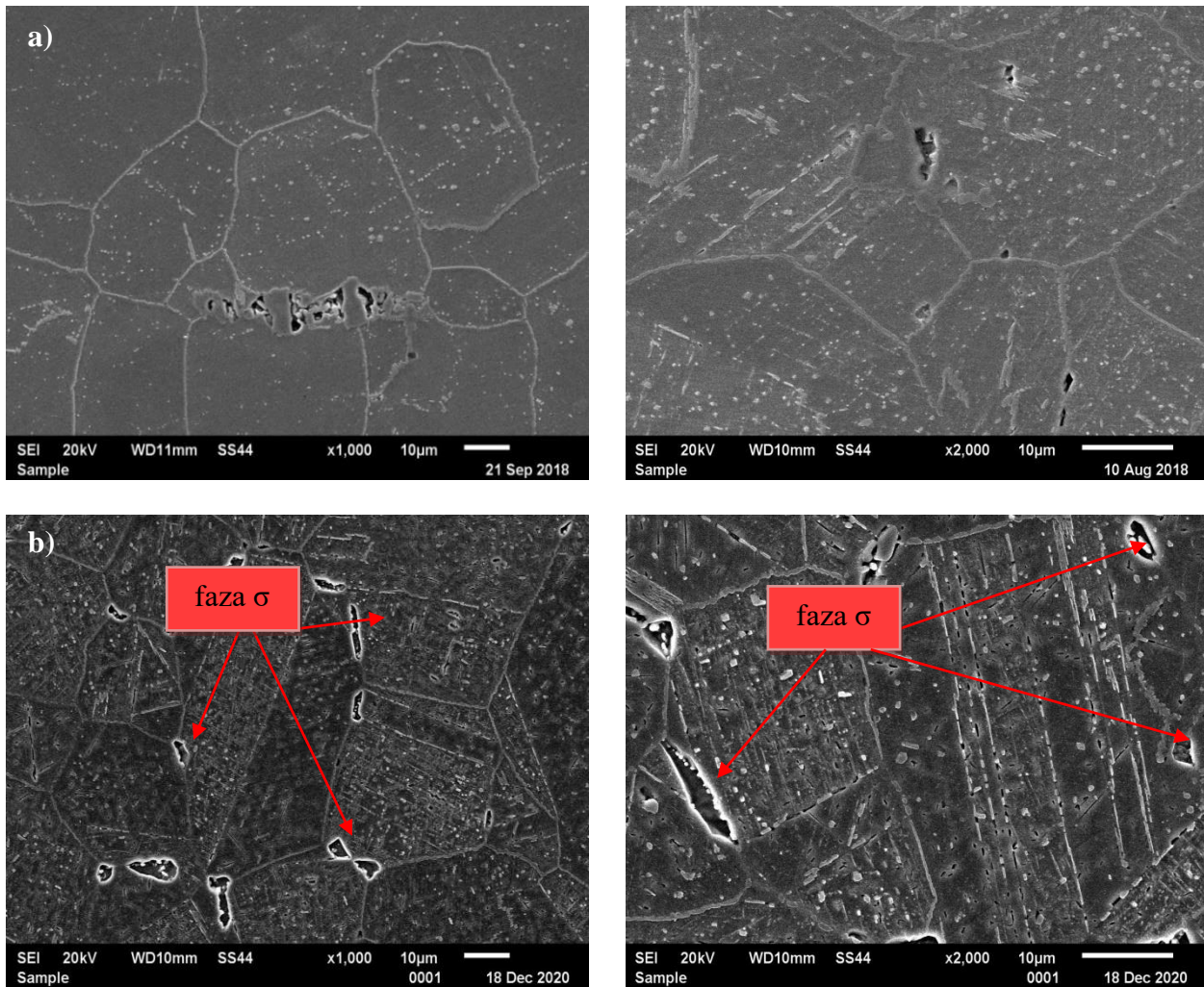


Rys. 59. Mikrostruktura stali Super 304H starzonej w temperaturze: a) 600°C, b) 650°C po czasie 30 000 h

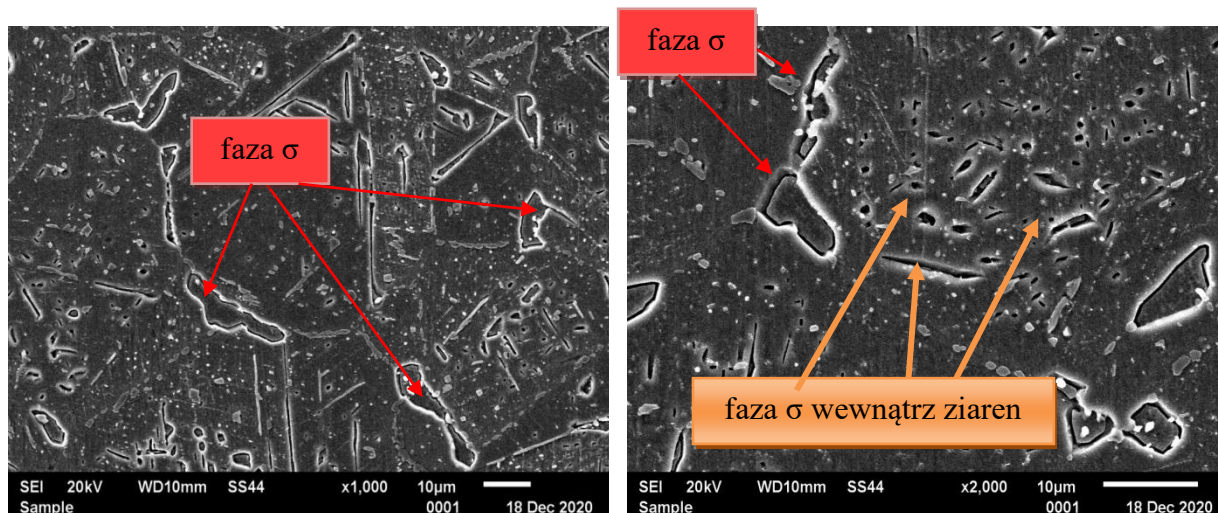
Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C



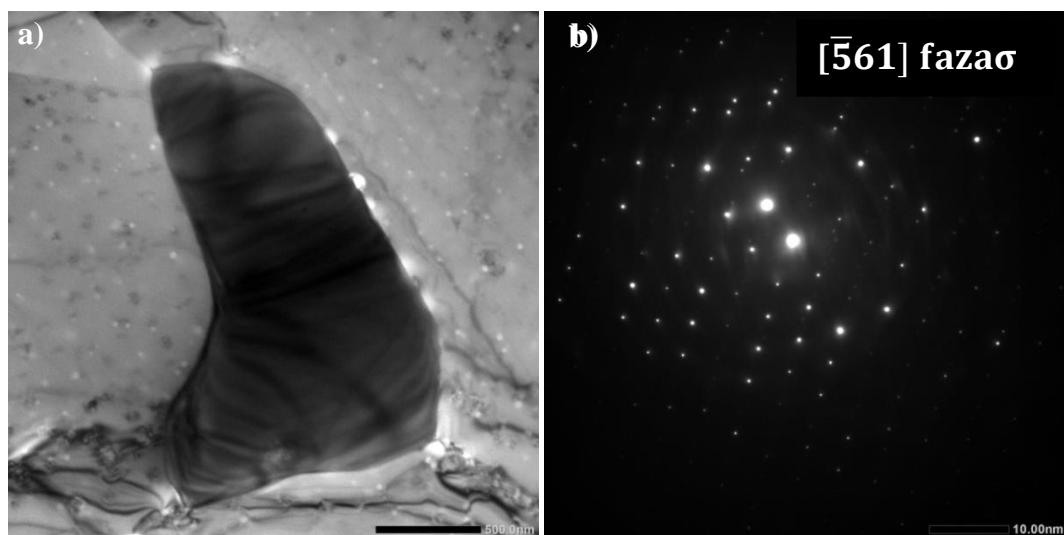
Rys. 60. Mikrostruktura stali Super 304H starzonej w temperaturze 700°C po czasie 30 000 h



Rys. 61. Mikrostruktura stali HR3C starzonej w temperaturze:
a) 600°C, b) 650°C po czasie 30 000 h

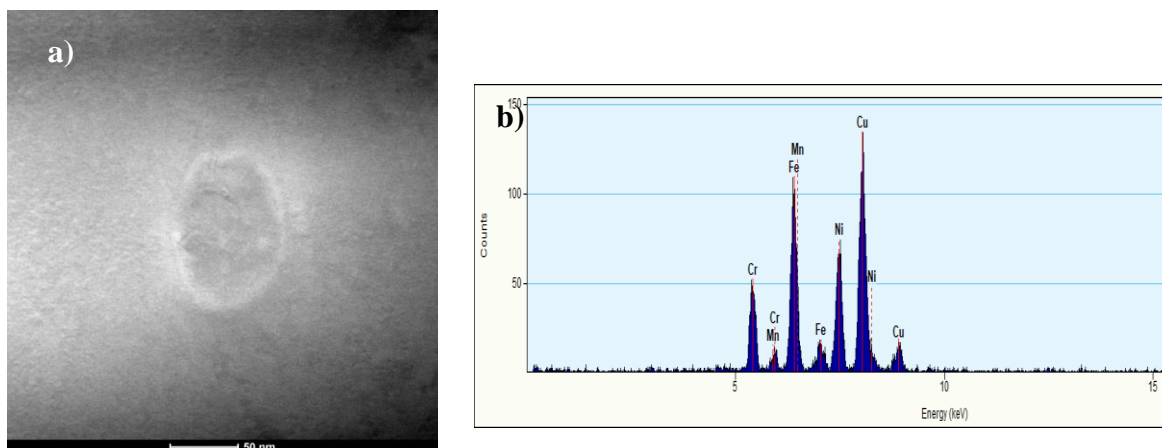


Rys. 62. Mikrostruktura stali HR3C starzonej w temperaturze 700°C po czasie 30 000 h



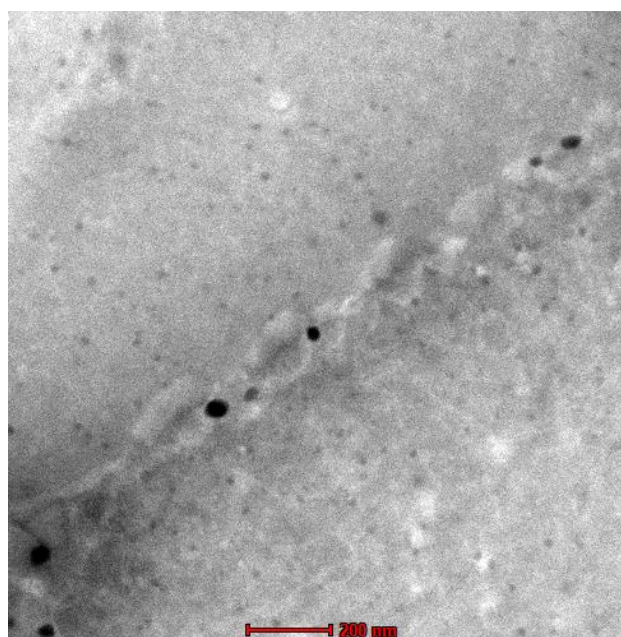
Rys. 63. Wydzielenie fazy σ w stali Super 304H po 30 000 godzin starzenia w temperaturze 600°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram

Oprócz procesów wydzieleniowych na granicach ziaren i granicach bliźniaków w badanych stalach obserwowano również wydzielenie się faz wtórnych wewnątrz ziaren (rys. 44 ÷ 49, 60 ÷ 63). Rodzaj wydzielających się cząstek wewnątrz ziaren uzależniony był od składu chemicznego badanej stali. W przypadku stali Super 304H zawierającej w swym składzie chemicznym dodatek miedzi (tabela 1, strona 45) pierwszym zaobserwowanym wydzieleniem wtórnym w tej stali są dyspersyjne cząstki bogate w miedź ϵ_{Cu} (rys. 64).



Rys. 64. Wydzielenie cząstki ϵ -Cu w stali Super 304H po 500 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) ciemne pole, b) widmo EDS

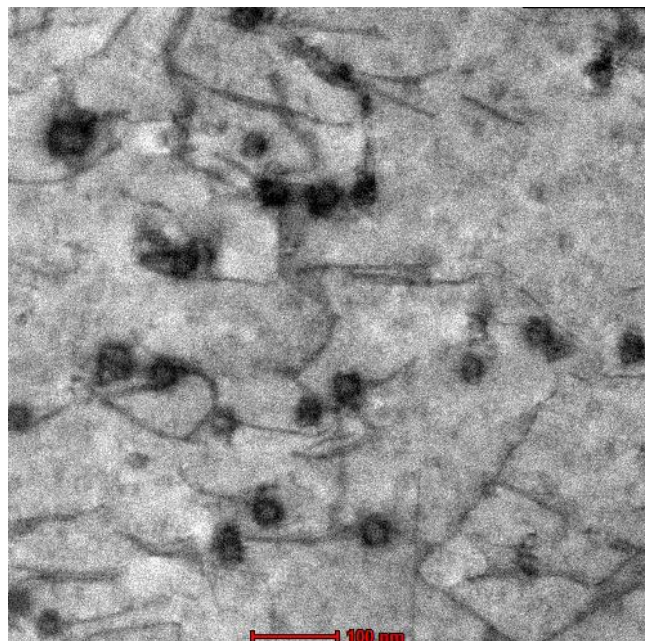
W osnowie badanej stali ujawniono dużą gęstość dyspersyjnych cząstek ϵ -Cu (rys. 65). Wydzielanie licznych, bardzo drobnych, koherentnych cząstek miedzi w stalach austenitycznych zachodzi już w pierwszych godzinach starzenia, według [134] cząstki tej fazy obserwuje się już po godzinie starzenia w temperaturze 650°C.



Rys. 65. Liczne wydzielenia wewnątrz ziaren w stali Super 304H, ciemne pole

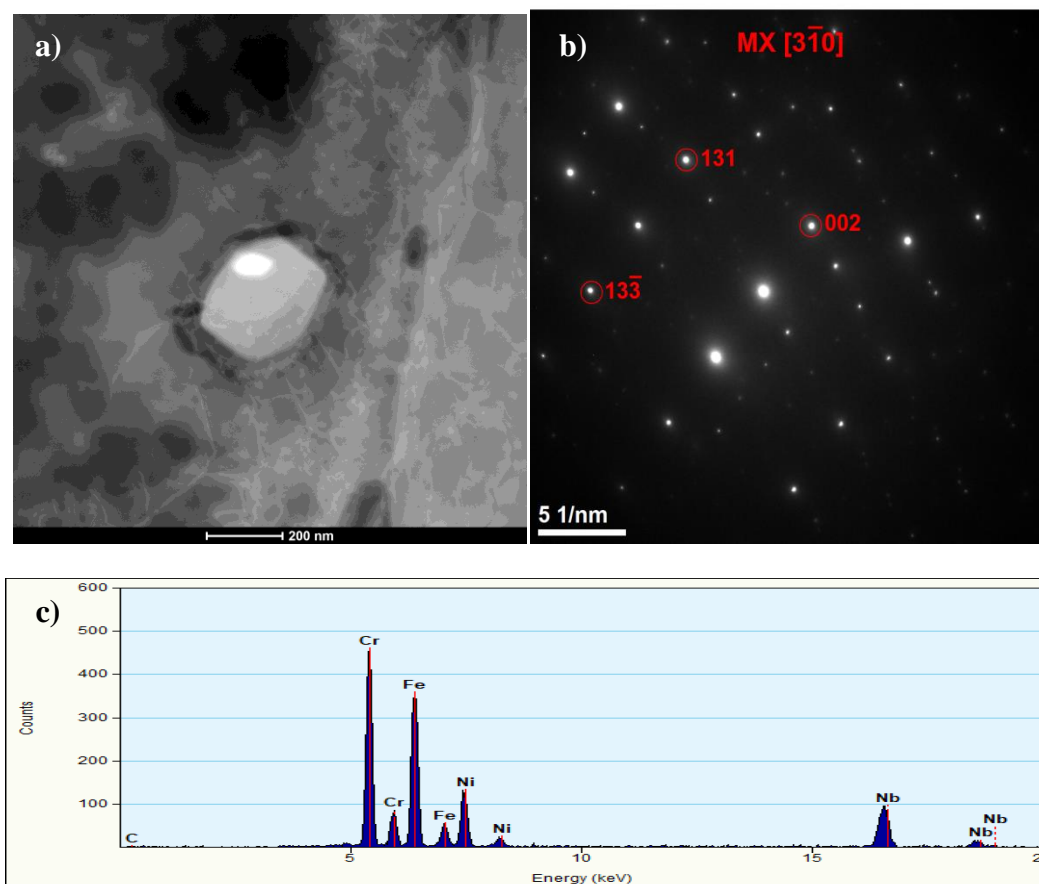
Zaobserwowana względnie duża gęstość wydzieleni ϵ -Cu (rys. 65) wynikała z przesylenia osnowy miedzią, małej rozpuszczalności tego pierwiastka w osnowie oraz niskiej energii międzyfazowej ϵ -Cu/osnowa, wynoszącej 0,017 J/m². Niska energia

międzyfazowa sprzyja wydzielaniu się tej fazy oraz stanowi o jej wysokiej stabilności [43, 136 ÷ 138]. Dyspersyjna postać tych wydzieleni oraz ich duża stabilność powoduje, że cząstki te stanowią skuteczną przeszkodę dla ruchu dyslokacji (rys. 66) silnie umacniając wydzieleniowo analizowany stop.



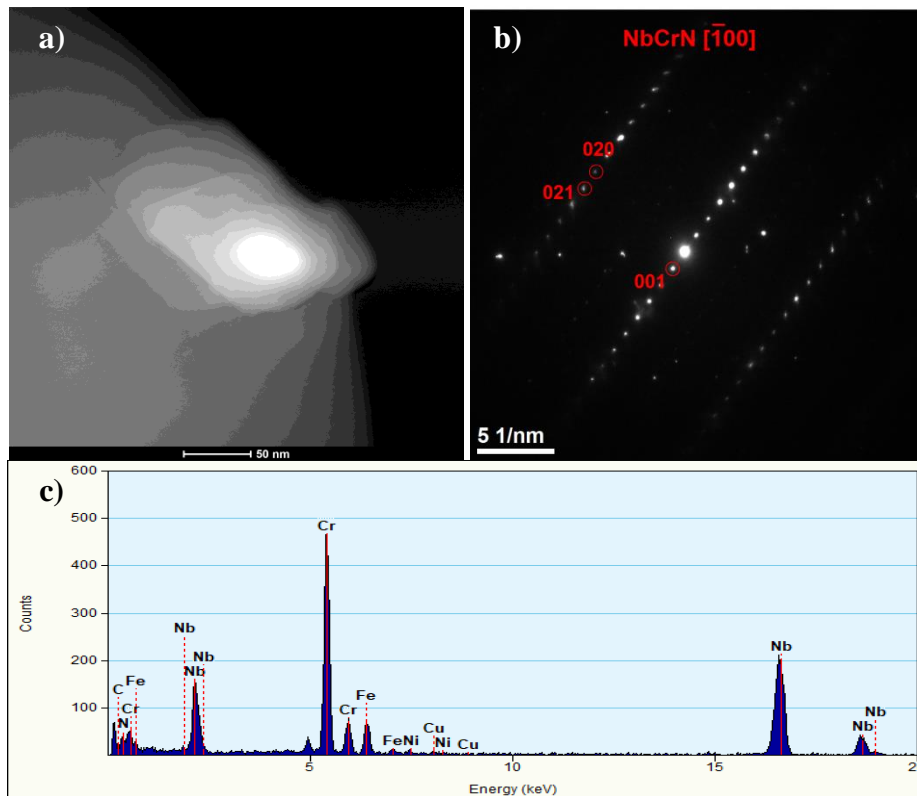
Rys. 66. Oddziaływanie dyslokacji z wydzieleniami wtórnymi, jasne pole

W stali Super 304H wewnątrz ziaren oprócz dyspersyjnych wydzieleni ϵ -Cu (rys. 64), ujawniono także wydzielenia typu MX (rys. 67). Wydzielenia typu MX obserwowano głównie na dyslokacjach, ale również na granicach ziaren, granicach bliźniaków oraz w pobliżu błędów ułożenia. Dyspersyjne wydzielenia MX charakteryzują się wysoką stabilnością. W stali 347H wykazano, że wydzielenia typu MX po czasie 70 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C były stabilne wymiarowo [126, 128 ÷ 131]. Po dłuższych czasach starzenia wewnątrz ziaren w stali Super 304H zidentyfikowano również wydzielenia fazy Z (rys. 68, 70). Faza Z wydzielala się głównie w obszarach o dużej gęstości dyslokacji. Wydzielanie się tej fazy zachodzi w wyniku przemiany in situ wydzieleni MX w fazę Z [131]. Mechanizm przemiany $MX \rightarrow$ faza Z w stalach austenitycznych zbliżony jest do wydzielania się cząstek fazy Z w wysokochromowych stalach martenzytycznych typu 9-12%Cr [24, 125]. Podobnie jak w przypadku wydzieleni ϵ -Cu (rys. 64), cząstek MX (rys. 67), dyspersyjne wydzielenia fazy Z (rys. 68) wpływają na znaczące umocnienie mechanizmem wydzieleniowym.



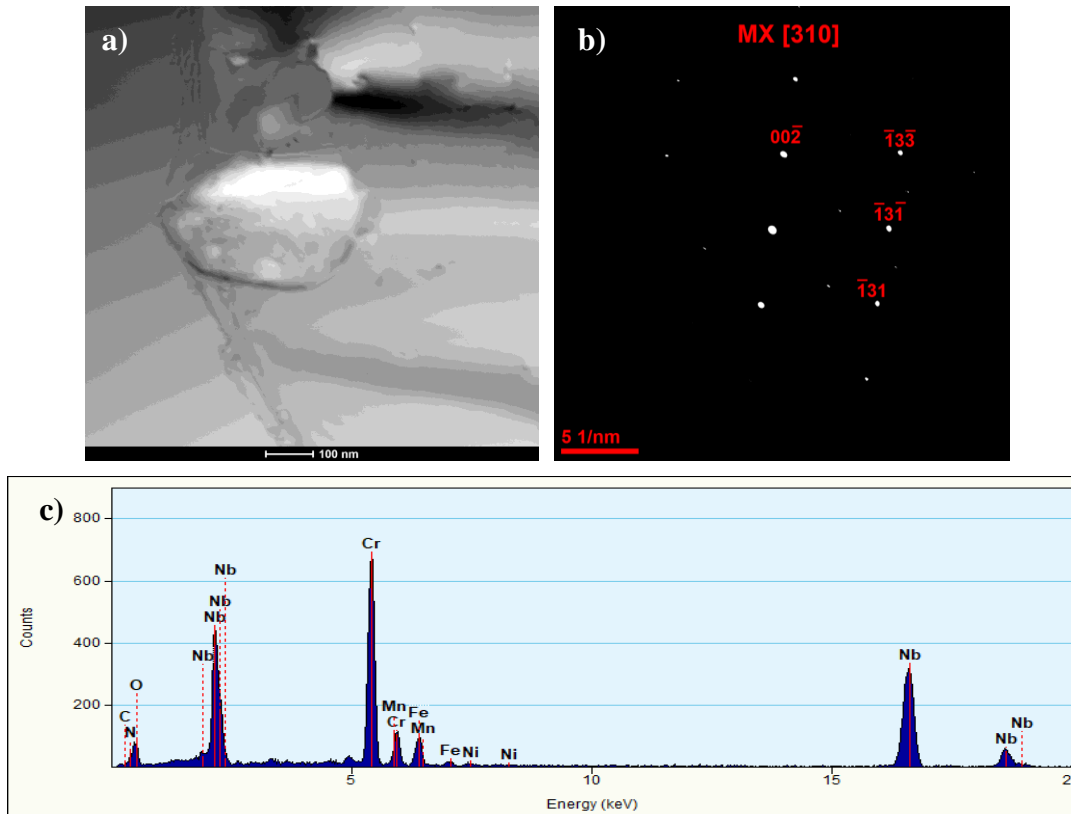
Rys. 67. Wydzielenie fazy MX w stali Super 304H po 500 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) ciemne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS

W stali HR3C wewnątrz ziaren, podobnie jak w stali Super 304H, w początkowym etapie starzenia ujawniono cząstki typu MX (rys. 69). Część wydzieleni typu MX po dłuższych czasach starzenia uległa przemianom in situ w wydzielenia fazy Z (rys. 70). Wewnątrz ziaren w badanych stalach oprócz dyspersyjnych wydzieleni ϵ -Cu, MX oraz fazy Z ujawniono pojedyncze wydzielenia węglików $M_{23}C_6$. Wydzielenie się wewnątrz ziaren węglików $M_{23}C_6$ pośrednio związane było z procesem koagulacji fazy σ . Wzrost wielkości fazy σ odbywa się głównie poprzez rozpuszczanie węglików $M_{23}C_6$. Zanik węglików $M_{23}C_6$ „uwalnia” atomy węgla lub/i azotu, a brak rozpuszczalności tych pierwiastków w fazie σ prowadzi do wzbogacenia w nie przygranicznych mikroobszarach [132 ÷ 135]. Rezultatem tego są wydzielenia węglików $M_{23}C_6$ wewnątrz ziaren oraz na granicach bliźniaków (rys. 71, 72). Z kolei według [130, 135, 137, 138] koagulacja fazy σ kosztem węglików $M_{23}C_6$ skutkuje dyfuzją węgla po granicach ziaren i dalszym wzrostem wielkości innych węglików tego typu.

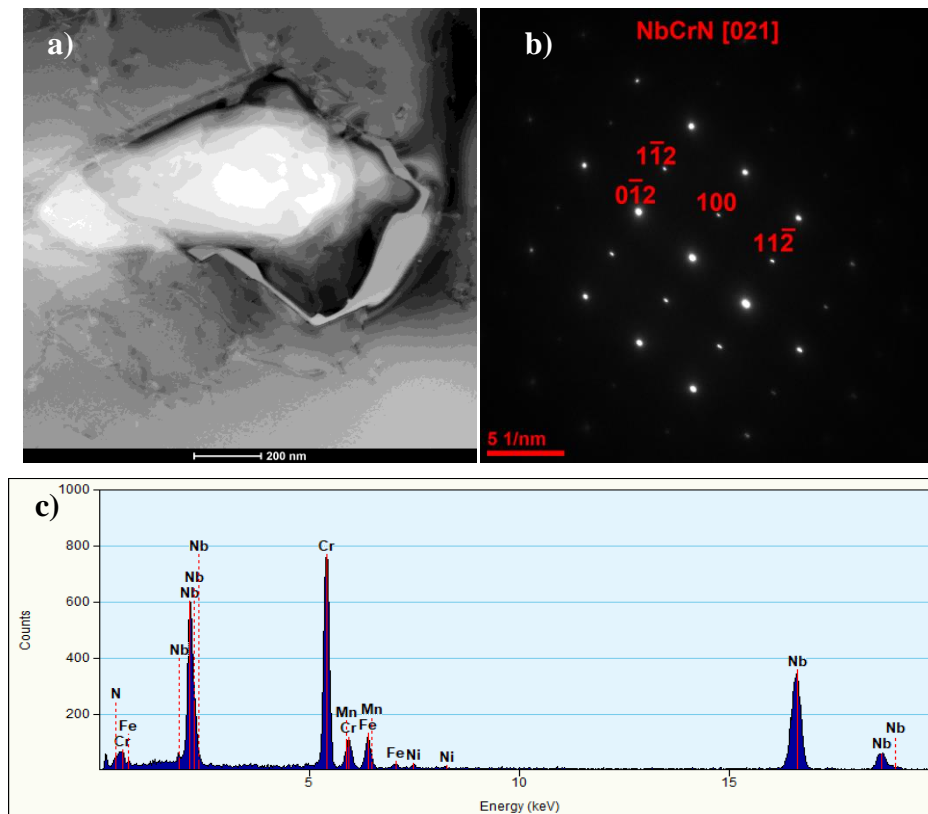


Rys. 68. Wydzielenie fazy Z w stali Super 304H po 10 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) ciemne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS

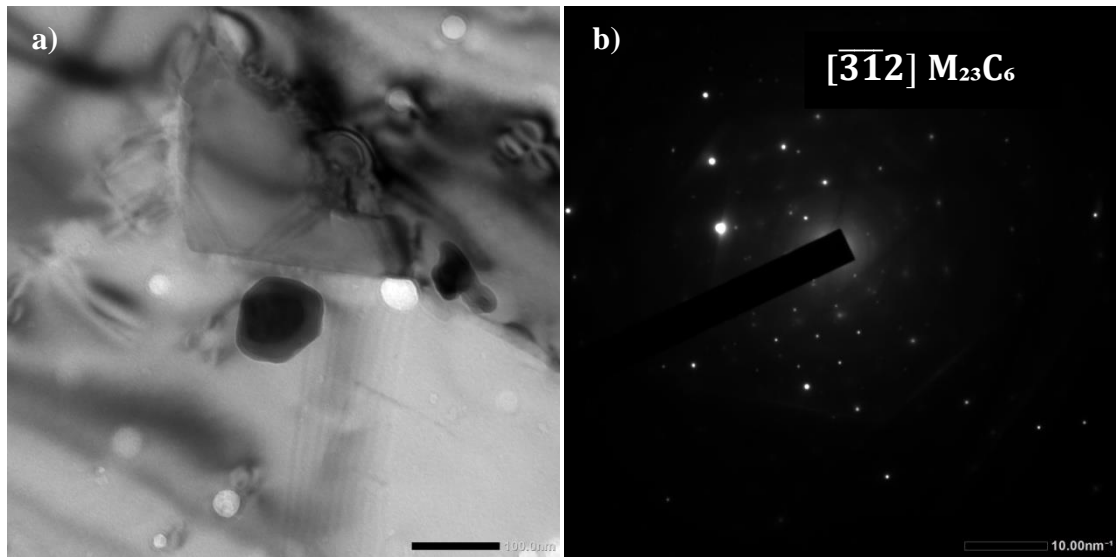
Wydzielenia fazy σ w stali HR3C obserwowano nie tylko na granicach ziaren (rys. 55, 62), ale również cząstki tej fazy ujawniono wewnątrz ziaren (rys. 62, 73). Wewnątrz ziaren wydzielenia fazy σ przyjmowały kształt iglasty (rys. 70). Wolniejsze zarodkowanie i szybkość wzrostu wydzieliń fazy σ wewnątrz ziarna w porównaniu do wydzieliń fazy σ na granicach ziaren związane jest głównie z dwoma czynnikami: 1. energia zarodkowania wewnątrz ziaren jest większa niż dla zarodkowania na granicy, 2. dyfuzja objętościowa pierwiastków tworzących fazę σ jest znacząco wolniejsza niż dyfuzja granicami ziaren [135, 136].



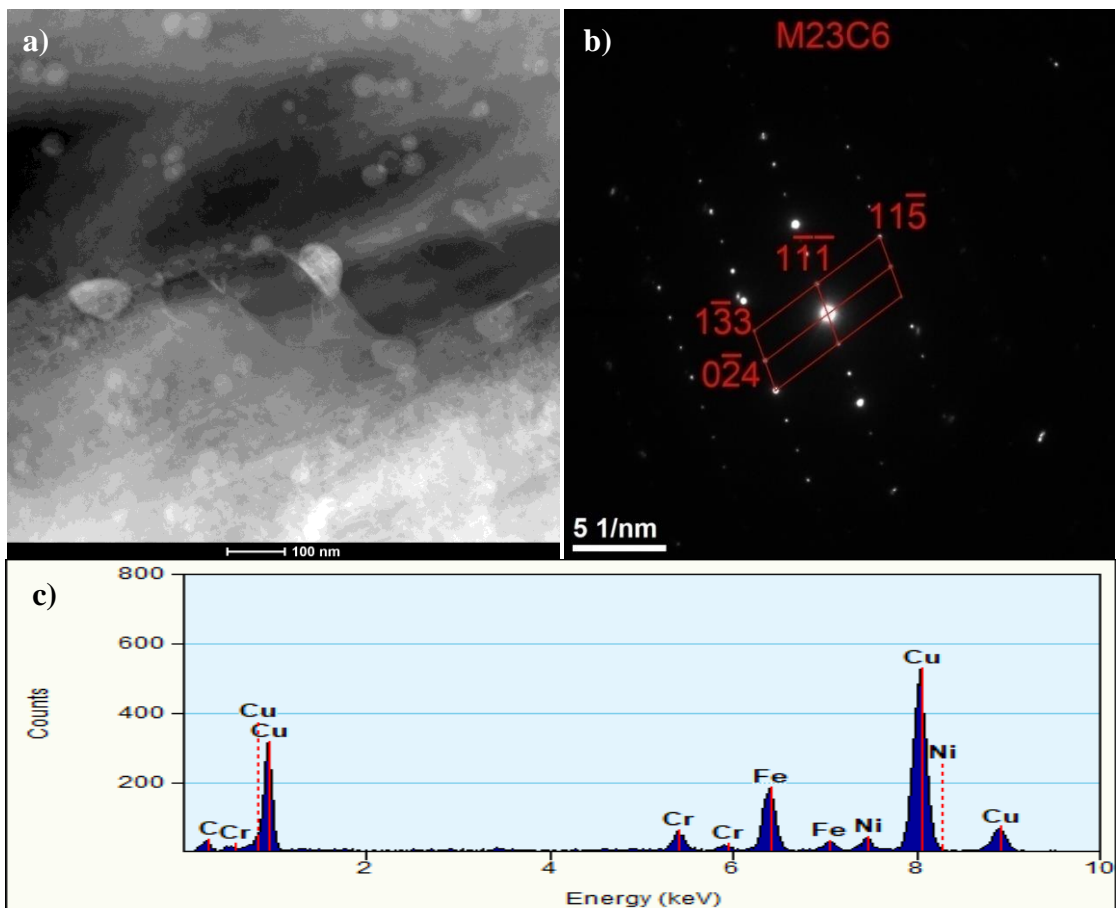
Rys. 69. Wydzielenie fazy MX w stali HR3C po 500 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) ciemne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS



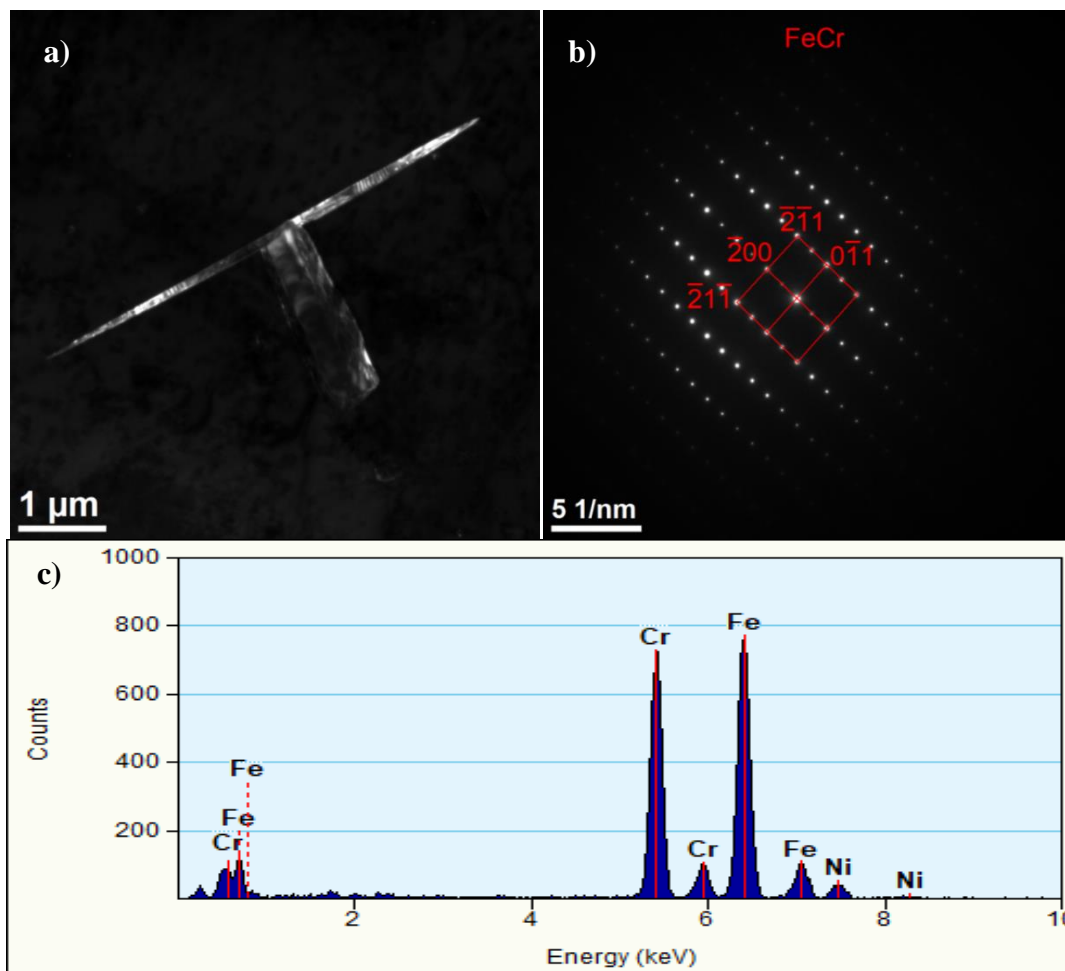
Rys. 70. Wydzielenie fazy Z w stali HR3C po 5 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) ciemne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS



Rys. 71. Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali Super 304H po 30 000 godzin starzenia 600°C :
a) jasne pole, b) dyfraktogram



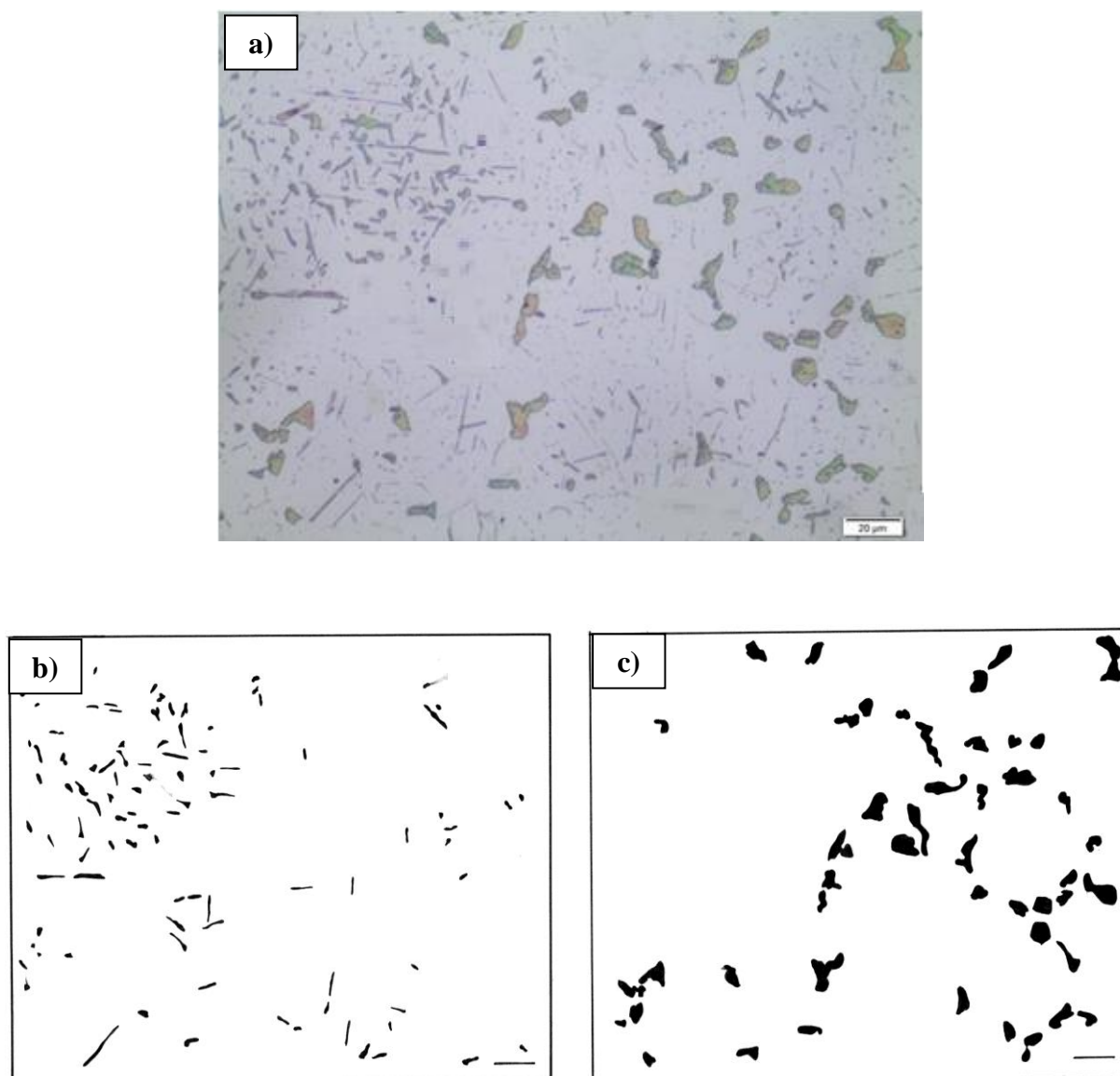
Rys. 72. Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali HR3C po 30 000 godzin starzenia 700°C :
a) ciemne pole, b) dyfraktogram węglików $M_{23}C_6$, c) widmo EDS



Rys. 73. Wydzielenie fazy σ w stali HR3C po 30 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C:
a) ciemne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS

8.1.3. Analiza stereologiczna wydzieleni fazy σ w badanych stalach

Badania długotrwale starzonych stali austenitycznych wykazały, że dominującym procesem degradacji ich mikrostruktury są procesy wydzieleniowe zachodzące wewnątrz ziaren oraz po ich granicach. Wydzieleniem, które w znaczący sposób może wyznaczyć stopień zaawansowania zmian w mikrostrukturze badanych stali w czasie eksploatacji mogą być cząstki fazy σ . Komputerową analizę wydzieleni fazy σ (rys. 74) przeprowadzono celem zobrazowania wpływu temperatury i czasu na stabilność tych cząstek, wyznaczając następujące parametry stereologiczne: udział objętościowy oraz średnią średnicę wydzieleni (tabela 9, 10).



Rys. 74. Mikrostruktura stali HR3C po 30 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C: (a) oraz uzyskane obrazy binarne fazy σ , b) wewnątrz ziaren, c) na granicach ziaren

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

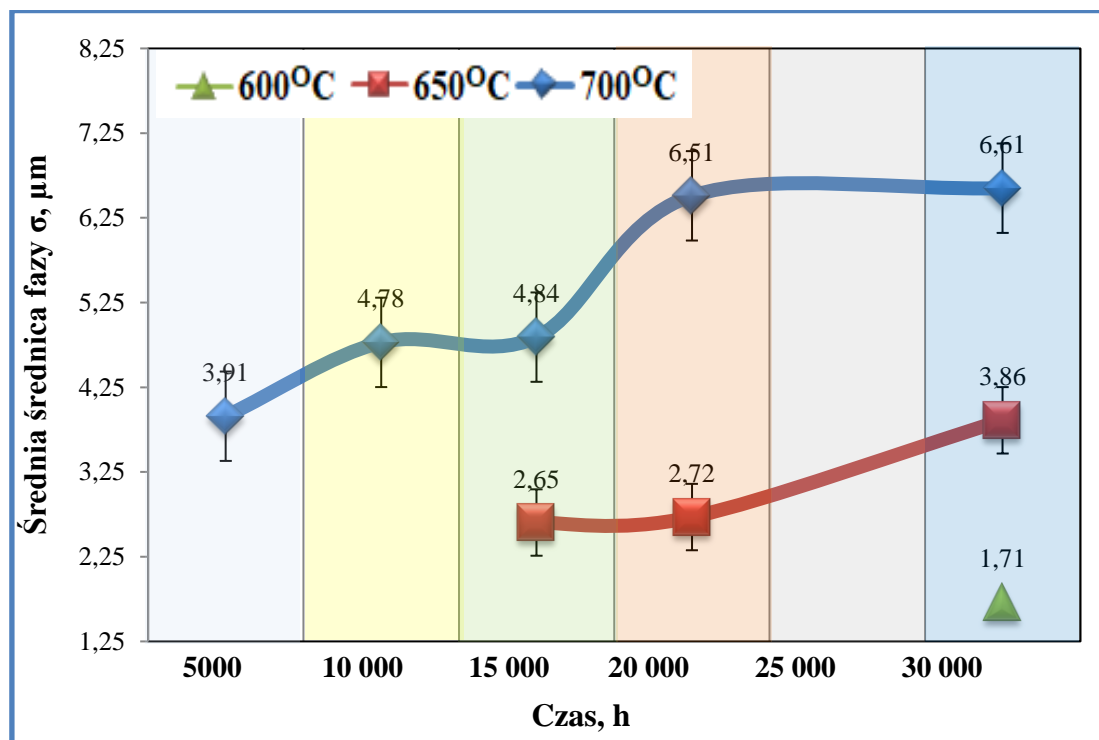
Wydzielaniu fazy σ w stalach austenitycznych sprzyja duża zawartość chromu w składzie chemicznym oraz obecność silnie węglotwórczych pierwiastków: tytanu i niobu. Równie intensywnie co pierwiastki węglotwórcze na przyspieszenie procesu wydzielania fazy σ wpływa krzem [24]. Oddziaływanie składu chemicznego na skłonność do wydzielania się tej niekorzystnej fazy liczbowo ujmuje zależność (1) [21]:

$$\begin{aligned} Cr_{eq} = & Cr + 0,31Mn + 1,76Mo + 0,97W + 2,02V + 1,58Si + 2,4Ti + 1,76Nb + \\ & 1,22Ta - 0,226Ni - 0,177Co \end{aligned} \quad (1)$$

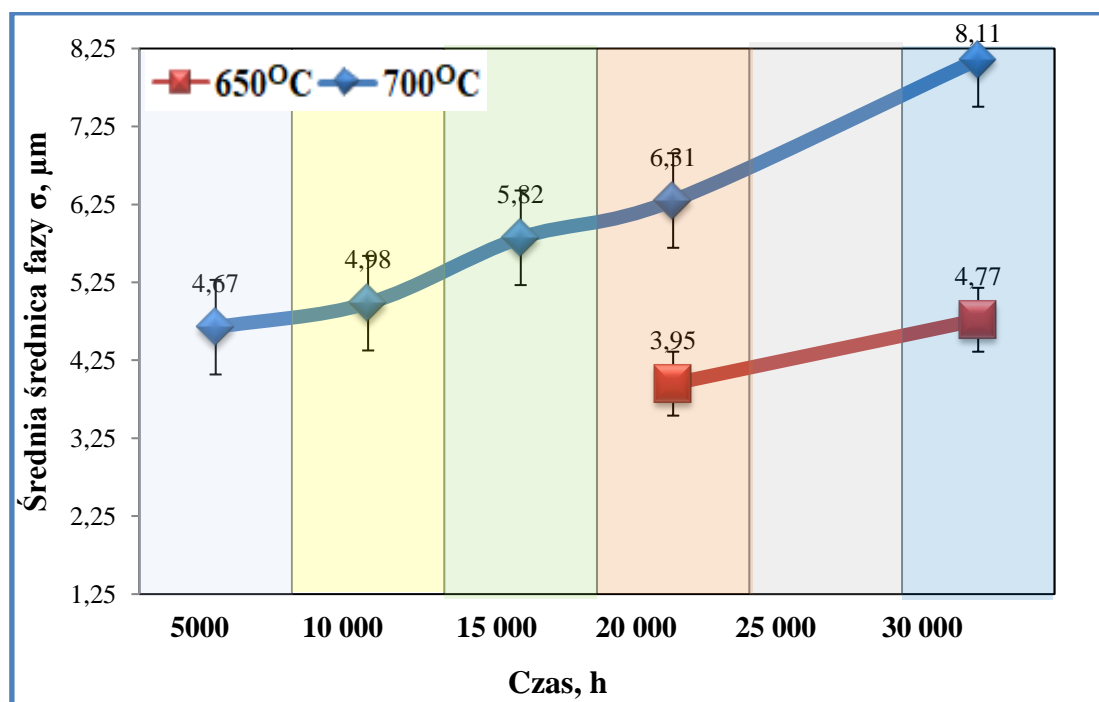
W przypadku, kiedy wartość równoważnika chromu Cr_{eq} obliczona z równania (1) wynosi powyżej 17% masy, to stal wykazuje silną tendencję do wydzielania fazy σ . Obliczona wartość równoważnika chromu Cr_{eq} dla stali Super 304H i HR3C wynosiła odpowiednio: 17,9% i 21,2%. Przeprowadzone obliczenia wskazują, że stal HR3C w porównaniu do stali Super 304H przejawia silniejszą tendencją do wydzielania fazy σ , co znajduje potwierdzenie w wynikach badań zamieszczonych w rozdziale 8.

W mikrostrukturze stali HR3C cząstki tej fazy zaobserwowano już po 5000 godzin starzenia w temperaturze 700°C (rys. 49b, 58). W temperaturze starzenia 650°C cząstki fazy σ ujawniono z kolei po 20 000 godzin starzenia, natomiast w najniższej temperaturze badania w całym przedziale czasowym eksperymentu (do 30 000 godzin) nie ujawniono wydzielen fazy σ . Zbliżone czasy wydzielania się fazy σ w stali HR3C przedstawiono również w pracy [140 ÷ 143]. W przypadku stali Super 304H fazę σ ujawniono w temperaturze: 600, 650 i 700°C po czasie starzenia odpowiednio: 30 000, 15 000 i 5 000 godzin (rys. 59a , 46b). Uzyskane wyniki – wpływ czasu starzenia w danej temperaturze na średnią średnicę fazy σ zestawiono w postaci graficznej na rysunkach 75 ÷ 77.

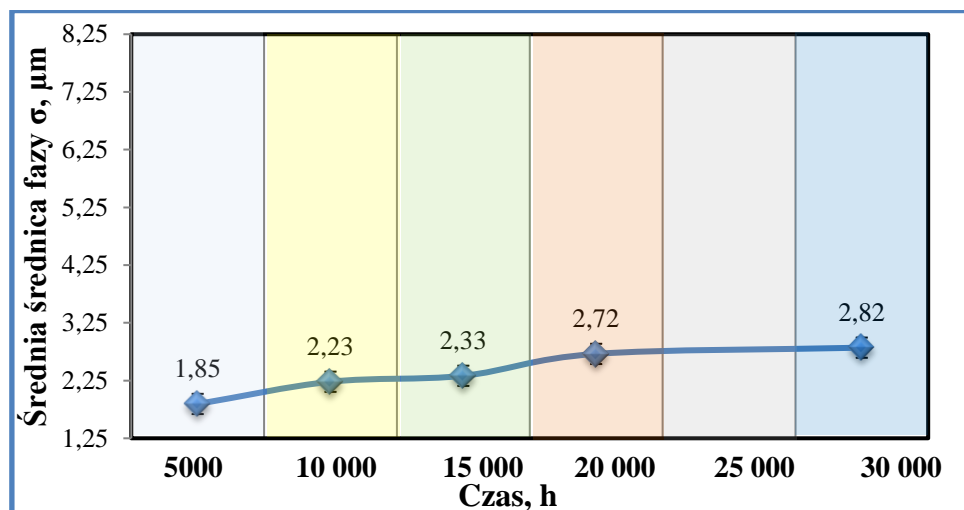
Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C



Rys. 75. Wpływ czasu starzenia w danej temperatury na zmianę średniej średnicy wydzieli fazy σ na granicach ziaren w stali Super 304H



Rys. 76. Wpływ czasu starzenia w danej temperatury na zmianę średniej średnicy wydzieli fazy σ na granicach ziaren w stali HR3C

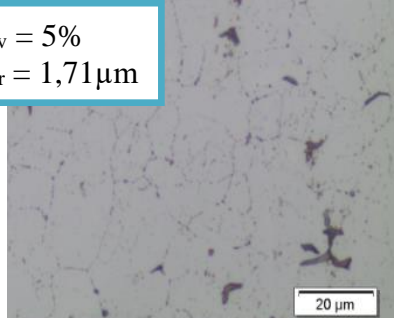
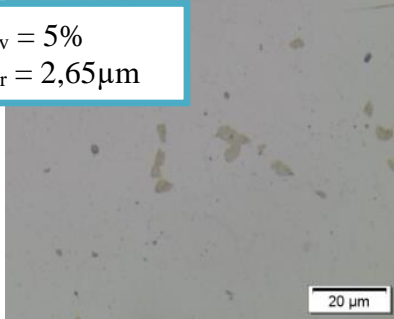
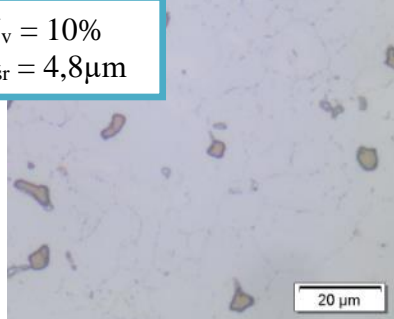
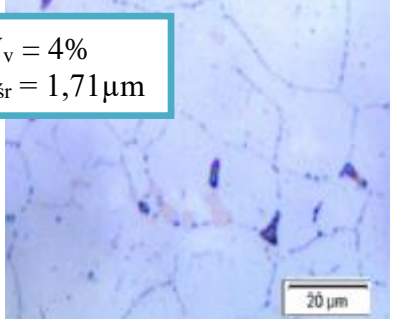
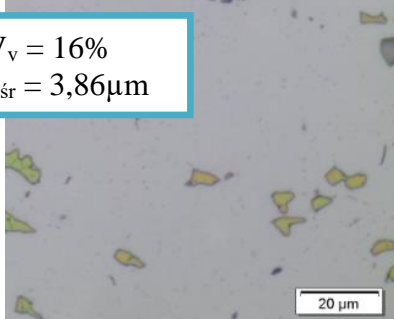
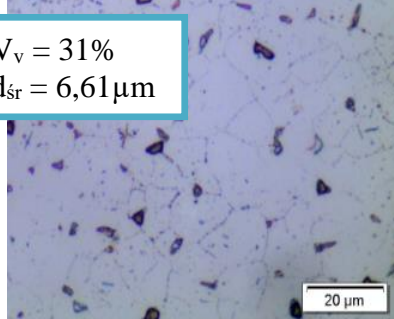


Rys. 77. Wpływ czasu starzenia w temperaturze 700°C na zmianę średniej średnicy wydzielań fazy σ wewnątrz ziaren w stali HR3C

Przeprowadzone pomiary wykazały, że średnia średnica wydzielań fazy σ po 5000 godzin starzenia w temperaturze 700°C wynosiła 3,91 μm (stal Super 304H) i 4,67 μm (stal HR3C). Wydłużenie czasu starzenia do 30 000 godzin w temperaturze 700°C skutkowało dalszym wzrostem średniej średnicy do wielkości odpowiednio 6,61 i 8,11 μm , dla stali Super 304H i HR3C. Natomiast w temperaturze 650°C po 30 000 godzin starzenia wartość ta wynosiła 3,86 i 4,77 μm dla stali Super 304H i HR3C. Dodatkowo fazę σ ujawniono w stali Super 304H po 30 000 godzin starzenia w temperaturze 600°C (rys. 59a, 63). W stali HR3C po starzeniu w temperaturze 600°C wydzielenia fazy σ nie obserwowano po granicach ziaren. Wydzielenia tej fazy ujawniono natomiast wewnątrz ziaren austenitu w próbkach starzonych w temperaturze 700°C (rys. 62).

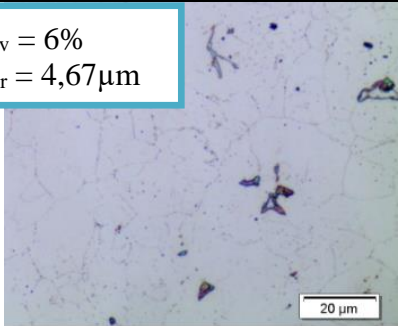
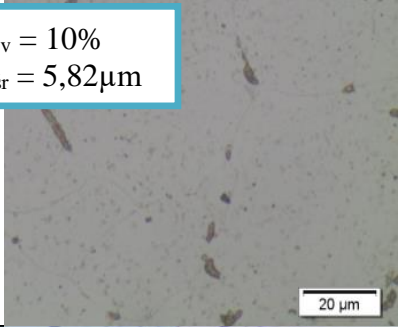
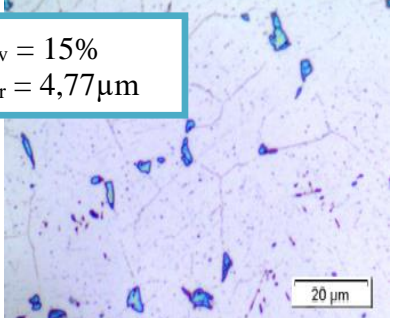
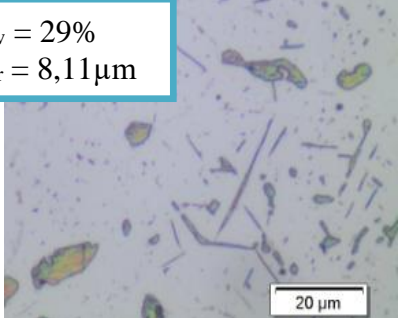
Przeprowadzone badania wykazały, że oprócz składu chemicznego (wartość równoważnika chromu Cr_{eq}) dominujący wpływ na szybkość wydzielenia się i wzrostu wpływa temperatura starzenia. Wzrost temperatury przyczynia się do szybszego wydzielenia się cząstek fazy σ oraz powoduje wzrost jej udziału objętościowego i wielkości z czasem starzenia (tabela 9, 10). Uzyskane wyniki badań mikrostrukturalnych wskazują również na istotną rolę drobnoziarnistej struktury obserwowanej w stali Super 304H w przyspieszeniu procesu wydzielenia się cząstek fazy σ . Związane jest to zapewne z większą ilością potencjalnie uprzywilejowanych miejsc do zarodkowania – styku trzech granic ziaren oraz szybszą dyfuzją pierwiastków substytucyjnych zachodzącą tymi defektami. W stali HR3C przeciwieństwo do stali Super 304H wydzielenia fazy σ obserwowano również wewnątrz ziaren austenitu (rys. 62).

Tabela 9. Wpływ temperatury i czasu starzenia na parametry stereologiczne wydzieleni fazy σ w mikrostrukturze stali Super 304H

Temperatura Czas starzenia	600°C	650°C	700°C
Stal Super 304H			
5000 godzin	X	X	$V_v = 5\%$ $d_{sr} = 1,71\mu m$ 
15 000 godzin	X	$V_v = 5\%$ $d_{sr} = 2,65\mu m$ 	$V_v = 10\%$ $d_{sr} = 4,8\mu m$ 
30 000 godzin	$V_v = 4\%$ $d_{sr} = 1,71\mu m$ 	$V_v = 16\%$ $d_{sr} = 3,86\mu m$ 	$V_v = 31\%$ $d_{sr} = 6,61\mu m$ 

gdzie: V_v – udział objętościowy; d_{sr} – średnia średnica

Tabela 10. Wpływ temperatury i czasu starzenia na parametry stereologiczne wydzieleni fazy σ w mikrostrukturze stali HR3C

Temperatura Czas starzenia	600°C	650°C	700°C
Stal HR3C			
5000 godzin	X	X	$V_v = 6\%$ $d_{sr} = 4,67\mu m$ 
15 000 godzin	X	X	$V_v = 10\%$ $d_{sr} = 5,82\mu m$ 
30 000 godzin	X	$V_v = 15\%$ $d_{sr} = 4,77\mu m$ 	$V_v = 29\%$ $d_{sr} = 8,11\mu m$ 

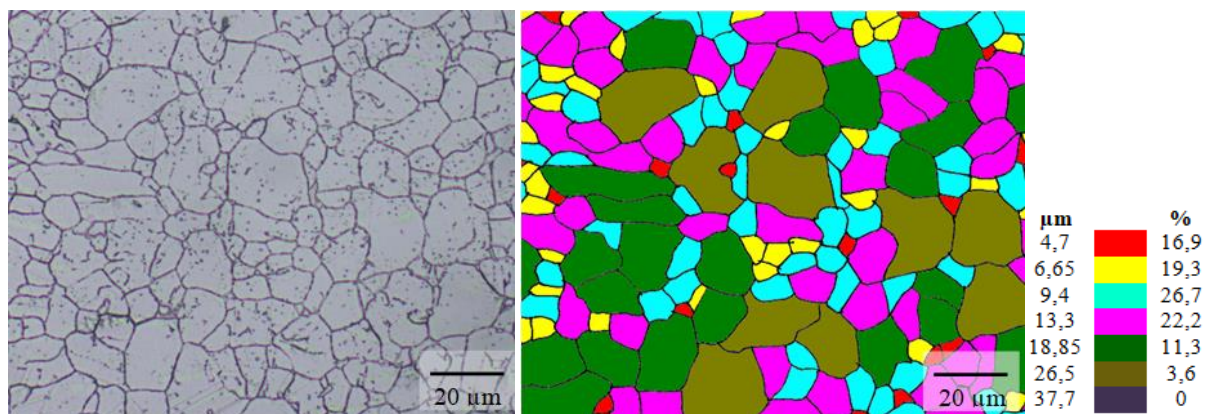
8.1.4. Analiza statystyczna wielkości ziarna

Metalografia ilościowa ma na celu określenie parametrów struktury, które mają związek z właściwościami mechanicznymi, jak i technologicznymi, wspomaga również opracowanie nowych materiałów [144].

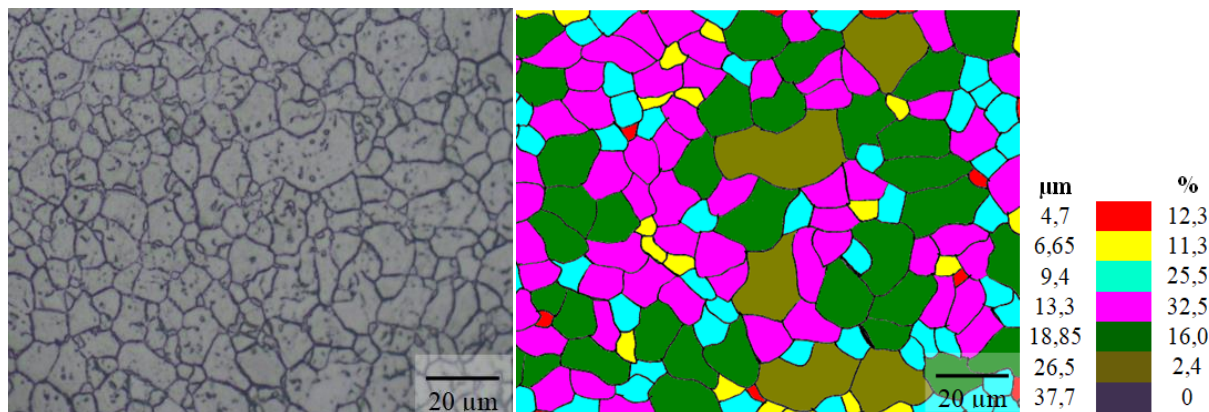
Dane literaturowe w obrębie stali austenitycznych [145] wykazują, że jednym z czynników wpływających na obniżenie ciągliwość tych stali jest wielkość ziarna i jego ewentualny wzrost w czasie starzenia/eksploatacji. W celu określenia wpływu czasu i temperatury starzenia na wielkość ziarna austenitu stali Super 304H i HR3C wykonano badania metalografii ilościowej wspierane programem komputerowym Image Pro Plus 3.0. Wyniki analizy uzyskanych danych przedstawiono z wykorzystaniem parametrów i wykresów statystycznych.

Do analizy zmian wielkości ziarna (średniej cięciwy) z czasem starzenia wyselekcjonowano próbki badanych stali wygrzewane w najwyższej temperaturze, tj. 700°C. Dla każdego ziarna austenitu określono średnią cięciwę wyliczaną jako średnia arytmetyczna cięciw ziarna rzucanych co 2° i przechodzących przez jego środek ciężkości.

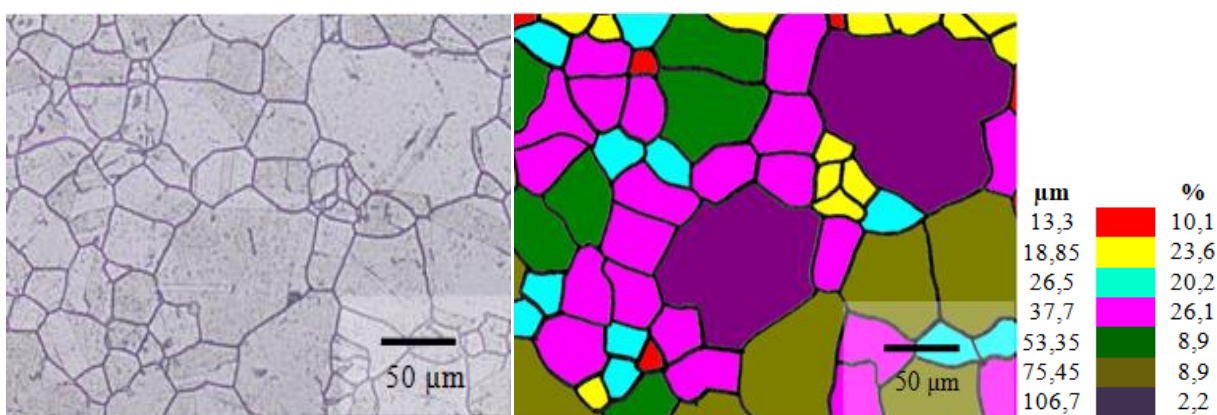
Przykładowe mikrostruktury z mapami rozkładu średniej średnicy ziarna dla całej badanej populacji przedstawiono na rysunkach 78 ÷ 81.



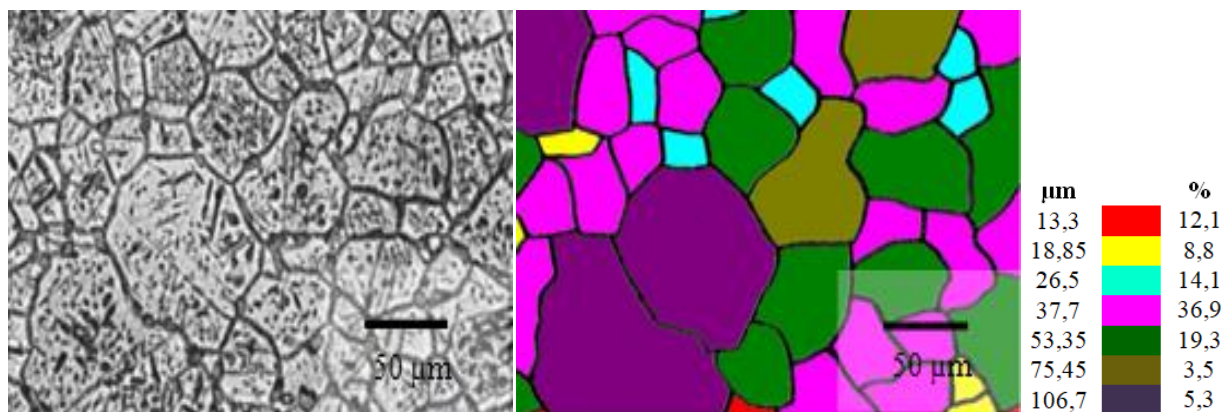
Rys. 78. Mapa rozkładu średniej średnicy ziarna austenitu w stali Super 304H – stan dostawy



Rys. 79. Mapa rozkładu średniej średnicy ziarna austenitu stali Super 304H starzonej przez 30 000 godzin w temperaturze 700°C



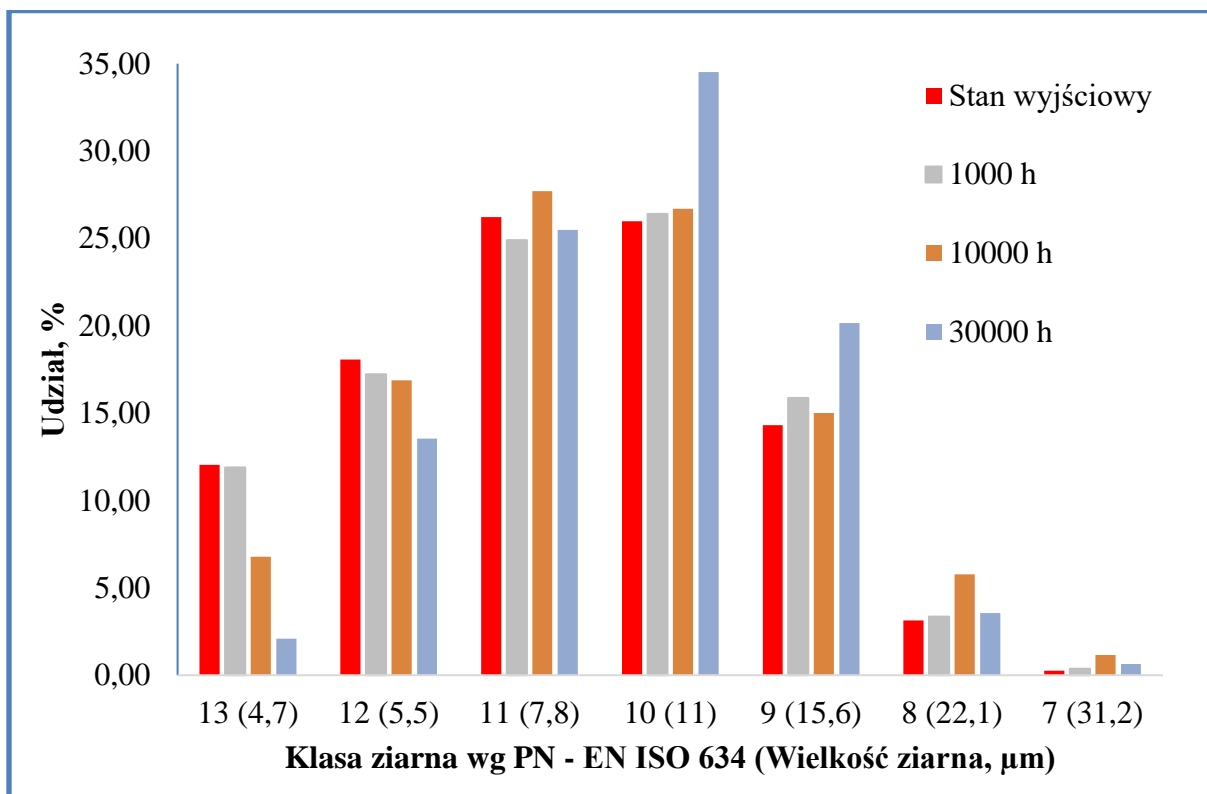
Rys. 80. Mapa rozkładu średniej średnicy ziarna austenitu stali HR3C – stan dostawy



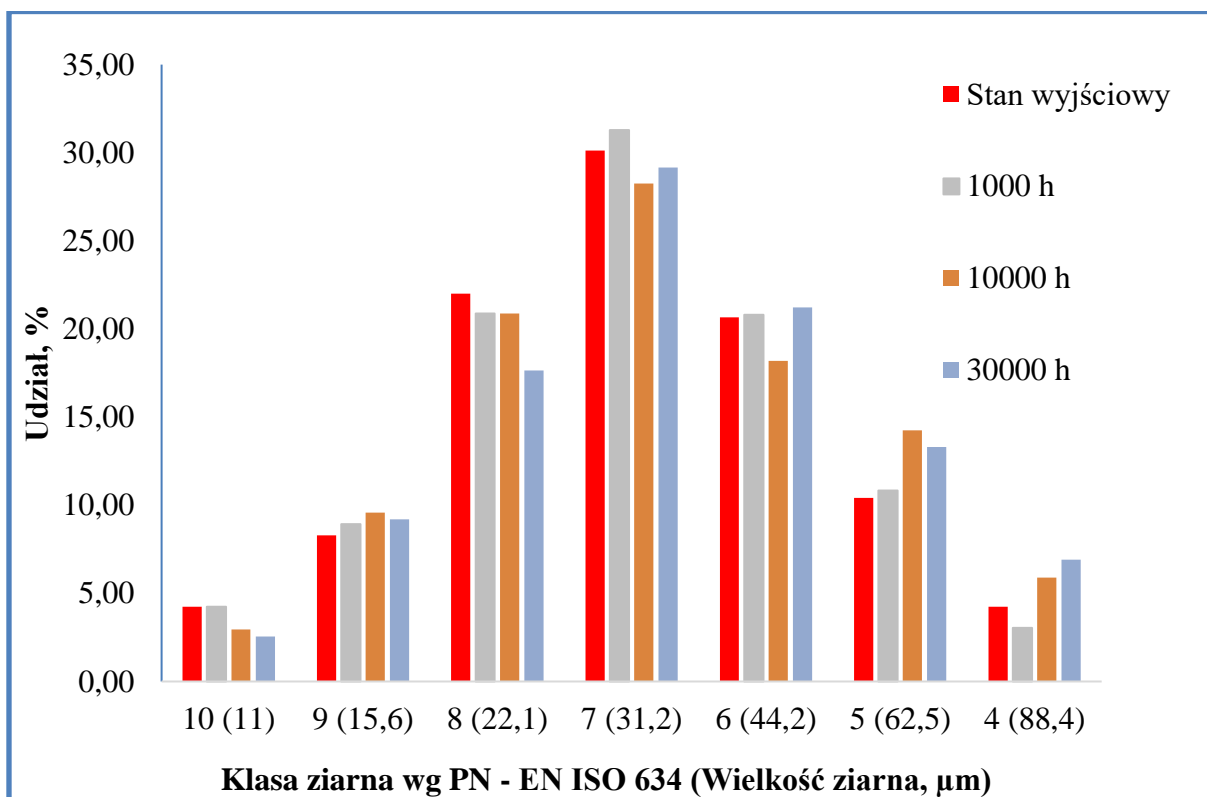
Rys. 81. Mapa rozkładu średniej średnicy ziarna austenitu stali HR3C starzonej /przez 30 000 godzin w temperaturze 700°C

Dla każdej stali przedstawiono szczegółowo w postaci rozkładów wielkości ziarna austenitu dla poszczególnych czasów starzenia (rys. 82, 83) oraz zmianę średniej średnicy ziarna austenitu w funkcji czasu starzenia z uwzględnieniem odchylenia standardowego (rys. 84, 85). Rozkłady sporządzono w funkcji klasy wielkości ziarna według [120].

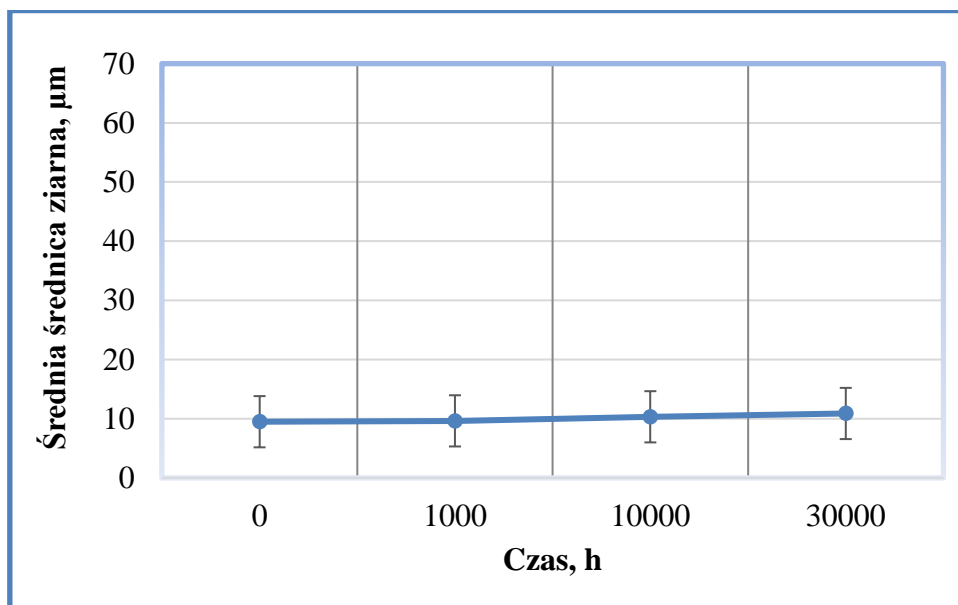
Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenicznych Super 304H i HR3C



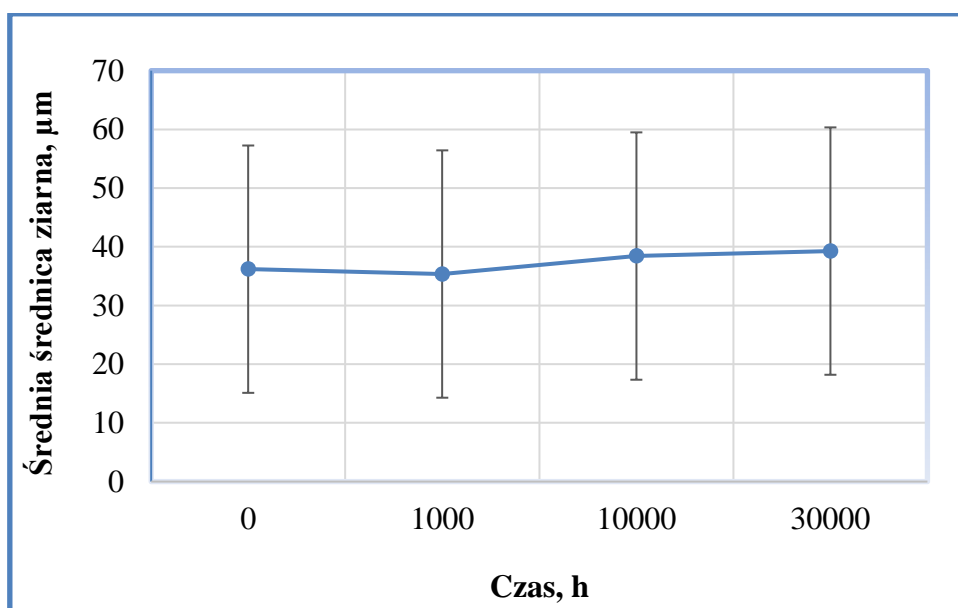
Rys. 82. Zmiana wielkości ziarna w stali Super 304H w zależności od parametrów starzenia



Rys. 83. Zmiana wielkości ziarna w stali HR3C w zależności od parametrów starzenia



Rys. 84. *Zmiana średniej średnicy ziarna w stali Super 304H*



Rys. 85. *Zmiana średniej średnicy ziarna w stali HR3C*

Analiza porównawcza mikrostruktury, jak i badania z wykorzystaniem metalografii ilościowej wykazały, że stal Super 304H charakteryzuje się kilkakrotnie (około 4-krotnie) drobniejszym ziarnem w odniesieniu do ziarna w stali HR3C. Przykładowo, w stanie wyjściowym średnia średnica ziarna dla stali Super 304H oraz HR3C wynosiły odpowiednio – 9,5 μm i 36,2 μm , natomiast po 30 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C - 10,9 μm i 39,3 μm . Niewielkie zmiany wielkości średnich średnic ziaren świadczą o dużej stabilności struktury w badanych stali w danym zakresie czasów starzenia.

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Z przedstawionych rozkładów wielkości ziarna zarówno dla stali Super 304H oraz HR3C można zauważyć stopniowe zanikanie najdrobniejszych ziaren z czasem starzenia. Pomimo zaniku drobnych ziaren w przypadku badanych stali i tak ponad 80% ziaren (dla badanych czasów starzenia) mieści się w przypadku:

- stali Super 304H w klasie 12 – 9, co odpowiada wielkości ziaren w zakresie $5,6 \div 15,6 \mu\text{m}$

- stali HR3C w klasie 8 – 5, co odpowiada wielkości ziaren w zakresie $22,1 \div 62,5 \mu\text{m}$.

Z powyższej analizy wynika, że czas starzenia do 30 000 h w temperaturze 700°C nie wpłynął w znaczący sposób na zmianę wielkości ziarna austenitu w badanych stalach. Stąd można wnioskować, że główny wpływ na zmiany własności mechanicznych powinny mieć procesy wydzieleniowe obserwowane w mikrostrukturze badanych stali.

8.2. Właściwości mechaniczne stali Super 304H i HR3C w stanie dostawy i po procesie starzenia

Stale austenityczne, w tym również żarowytrzymałe stale austenityczne dostarczane są w stanie przesyconym. Ze względu na dominujący w tym stanie, roztworowy mechanizm umocnienia oraz na strukturę krystaliczną regularną ściennie centrowaną (RSC) stale te charakteryzują się względnie niskimi właściwościami wytrzymałościowymi oraz jednocześnie dobrą plastycznością i ciągliwością. Wyższe wartości właściwości wytrzymałościowych powinny posiadać stale austenityczne o większym stężeniu pierwiastków międzywęzłowych i substytucyjnych. Wpływ składu chemicznego stali austenitycznych na wartość umownej granicy plastyczności oraz wytrzymałość na rozciąganie można przedstawić za pomocą zależności (2) i (3) [20, 42, 63].

$$R_{p0,2} = 77\sqrt{N + 20Mn + 7Cr + 33Si + 2,9Ni + (0,24 + 1,1N)d_{ziarna}^{-0,5}} \quad (2)$$

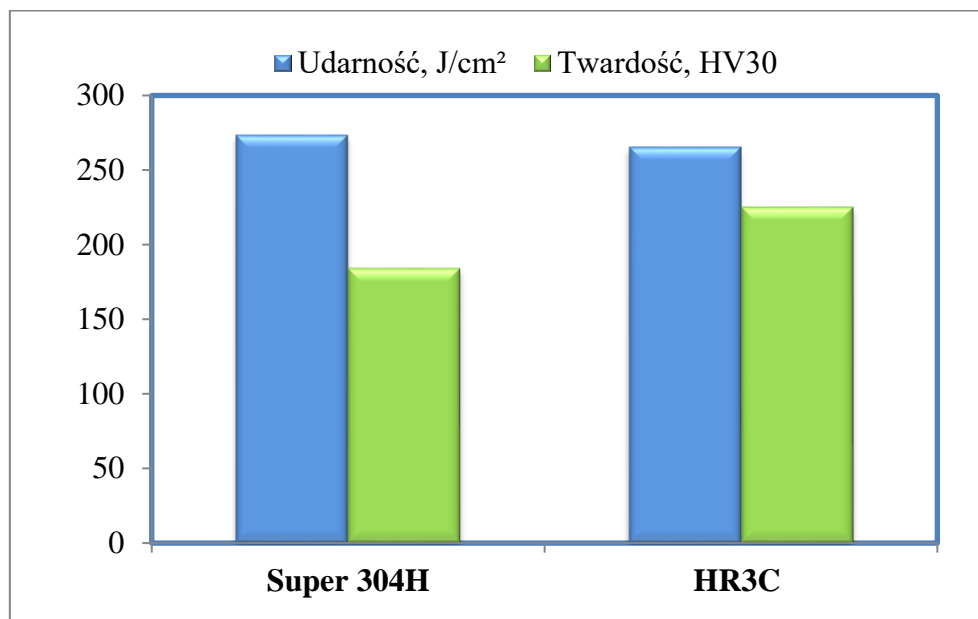
$$R_m = 481N + 9,3Cr + 9,5Mo + 13Si + 6,9Ni + 0,21d_{ziarna}^{-0,5} \quad (3)$$

gdzie: d – średnia średnica ziarna

Wykorzystując wzory (2) i (3) obliczono orientacyjną wartość umownej granicy plastyczności ($R_{p0,2}$) oraz wytrzymałości na rozciąganie (R_m) dla obu badanych stali. Wartości tych wskaźników wytrzymałościowych wynoszą odpowiednio:

- dla stali HR3C – $R_m = 510$ MPa, $R_{p0,2} = 283$ MPa
- dla stali Super 304H – $R_m = 246$ MPa, $R_{p0,2} = 194$ MPa.

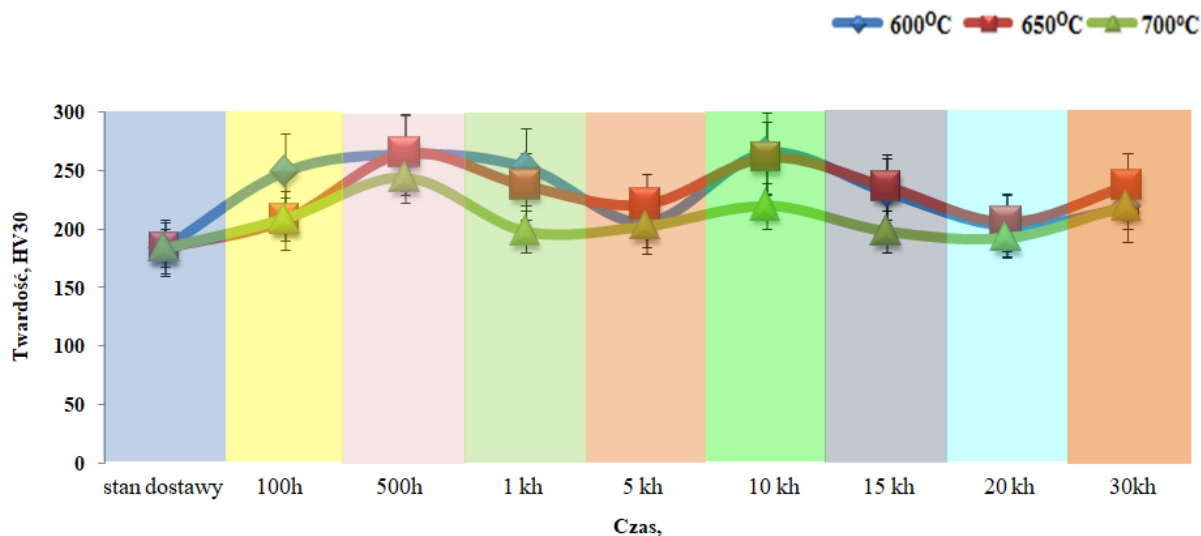
Wyższa zawartość pierwiastków stopowych w składzie chemicznym stali HR3C w porównaniu do stali Super 304H (tabela 7, 8, strona 45), poprzez umocnienie roztworowe wpłynęła na wyższe właściwości wytrzymałościowe obliczone za pomocą zależności (2) i (3). Powyższe założenie znajduje również przełożenie na wartość twardości badanych stopów. Stal HR3C o sumarycznie wyższej zawartości pierwiastków stopowych posiadała również wyższą twardość w stanie dostawy w porównaniu do niżej stopowej stali Super 304H (rys. 86).



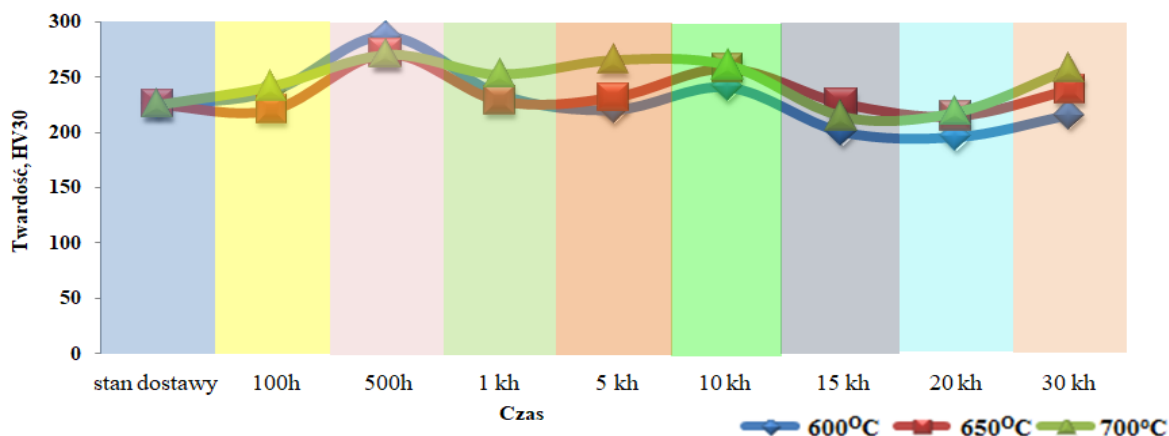
Rys. 86. Porównanie właściwości mechanicznych stali Super 304H i HR3C w stanie dostawy

Proces starzenia stali austenicznych prowadzi do wydzielania się licznych cząstek faz wtórnych i następnie ich koagulacji, której szybkość uzależniona jest od stabilności danego typu wydzielenia oraz temperatury starzenia. Procesy wydzieleniowe obserwuje się wewnątrz oraz na granicach ziaren i bliźniaków. Wydzielanie się cząstek faz wtórnych prowadzi do umocnienia mechanizmem wydzieleniowym badanych stali przy zapewne jednoczesnym obniżeniu umocnienia pochodzącego od rozpuszczonych w osnowie atomów. Spadek tego umocnienia związany jest z dyfuzją atomów do wydzielających się i rosnących wydzieleni. Stopień przyrostu umocnienia wydzieleniowego związany jest z: rodzajem wydzielających się cząstek wtórnych, morfologią oraz ich udziałem objętościowym. W obu analizowanych stalach początkowo można zaobserwować wzrost twardości (rys. 87, 88), co związane jest wydzieleniem się w stali Super 304H cząstek: ϵ -Cu, fazy Z oraz węglików $M_{23}C_6$, natomiast dla stali HR3C przyrost twardości związany był: z wydzieleniami cząstek MX, fazy Z i węglików $M_{23}C_6$.

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C



Rys. 87. Zmiana twardości stali Super 304H po starzeniu



Rys. 88. Zmiana twardości stali HR3C po starzeniu

Wydzielenia posiadające koherentną lub półkoherentną granicę międzyfazową z osnową oraz nanometryczne wymiary według [145, 147] przyczyniają się w stalach austenitycznych do znacznego ich umocnienia. Oddziaływanie tych cząstek uzależnione jest od ich udziału objętościowego oraz średniej średnicy wydzieleni. Naprężenie kotwiczenia wynosi dla: fazy Z – 130 MPa, MX/ ϵ -Cu – 65 MPa oraz węglików $M_{23}C_6$ – 30 MPa, co odpowiada odpowiednio 58, 28 i 9% udziałowi w umocnieniu wydzieleniowym stali Super 304H. W stali HR3C dominującym wydzieleniem odpowiadającym za ok. 75% umocnienia tego stopu są cząstki fazy Z [147]. Zaobserwowane obniżenie twardości w przedziale czasowym 1000 ÷ 5000 godzin, zaobserwowane dla badanych stali było większe dla stali Super 304H niż dla stali HR3C. Nieznaczne obniżenie twardości związane było zapewne z procesami koagulacji węglików $M_{23}C_6$, cząstek MX, fazy Z i ϵ -Cu. Nieznaczny wzrost wielkości wydzieleni fazy Z i ϵ -Cu prowadzi do istotnego obniżenia wartości naprężenia

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

kotwiczenia [106, 107]. Dalszy wzrost tego parametru związany jest ze zwiększeniem ilości węglików $M_{23}C_6$ oraz pojawieniem się w mikrostrukturze wydzieleni fazy σ , charakteryzujących się wysoką twardością rzędu 900 HV [148, 149]. Wydzielenie się i wzrost liczności wydzieleni fazy σ prowadzi do zachowania względnie wysokiej twardości badanych stali nawet po najdłuższym czasie starzenia (rys. 87, 88). Wyjątkiem tutaj jest temperatura starzenia 600°C stali HR3C (rys. 88), gdzie twardość jest niższa niż w stanie dostawy. Efekt ten wynika zapewne z braku w mikrostrukturze tego materiału wydzieleni fazy σ . Niejednoznaczny przebieg zmian twardości w badanych stalach dla przyjętych parametrów eksperymentu wskazuje, że w przeciwieństwie do stali o osnowie ferrytycznej parametr ten nie powinien być przyjmowany jako kryterium oceny stopnia degradacji mikrostruktury i właściwości mechanicznych stali austenitycznych.

Odmienny przebieg zmian właściwości obserwuje się w przypadku próby udarności. Próba udarności jest istotnym parametrem, który pozwala na określenie temperatury przejścia w stan kruchy oraz wyznacza odporność materiału na dynamiczne obciążenie i definiuje ilość energii potrzebnej do katastroficznego rozwoju pęknięcia. Uzyskanie tych danych materiałowych jest niezbędne dla doboru parametrów prowadzenia ciśnieniowych prób wodnych oraz możliwości modyfikacji parametrów procedury odstawiania i uruchamiania kotła. Właściwość ta uzależniona jest od obecności i dyspersji wydzieleni na granicach ziaren, ale również wrażliwa jest na procesy segregacji pierwiastków śladowych do obszarów przygranicznych [2, 7].

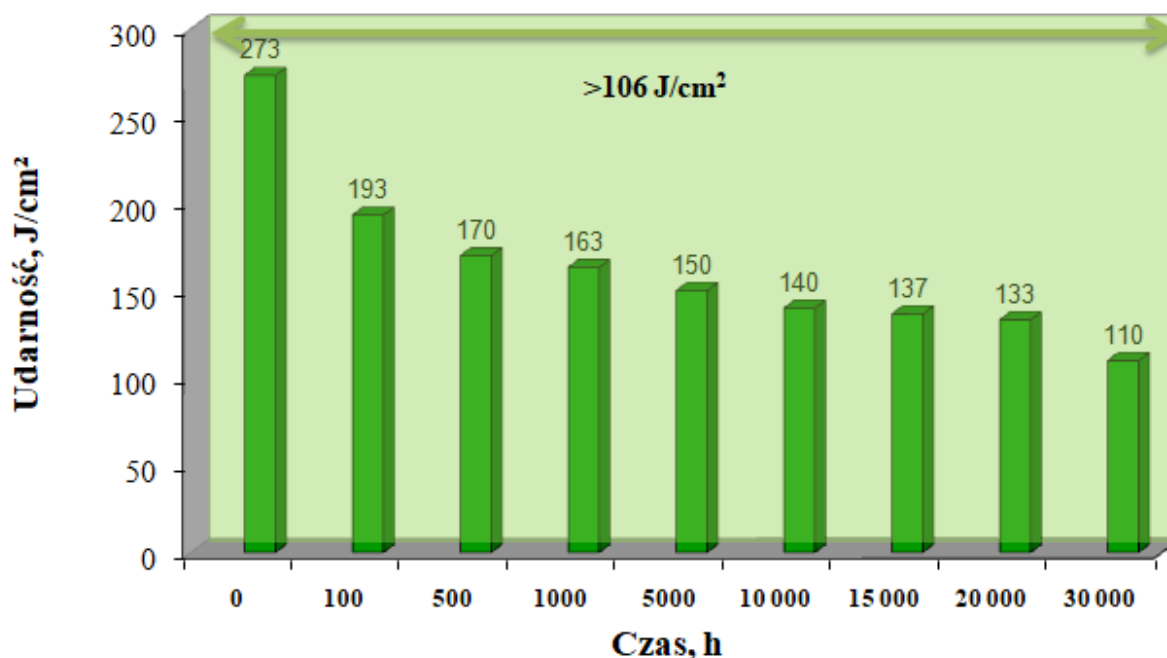
W stanie dostawy obie analizowane stale posiadają początkową, wysoką udarność rzędu 273 i 265 J/cm² odpowiednio dla stali Super 304H i HR3C (rys. 86). Wartość udarności dla stali Super 304H była zbliżona do wartości przedstawianych w literaturze [139, 142]. W przypadku stali HR3C wartość udarności w stanie dostawy była zdecydowanie wyższa niż podawana w literaturze m.in. [108, 143, 150, 151]. Wysoka wartość udarności badanych stali w obu przypadkach związana jest z ich drobnoziarnistą strukturą i obecnością licznych bliźniaków oraz początkowo dominującym roztworowym mechanizmem umocnienia.

Starzenie badanych stali przyczynia się do obniżenia udarności, a szybkość tej zmiany uzależniona była od temperatury eksperymentu. Dla stali Super 304H (rys. 89 ÷ 91) niezależnie od temperatury starzenia wartość udarności była wyższa od kryterium stosowanego dla większości stali konstrukcyjnych (tj. 35 J/cm²), ale niższa od wymaganej dla tego gatunku stopu wartości wynoszącej 106 J/cm² (dla próbek wzdłużnych). Zmiana udarności dla stali Super 304H ma łagodniejszy przebieg niż w przypadku stali HR3C. W stali

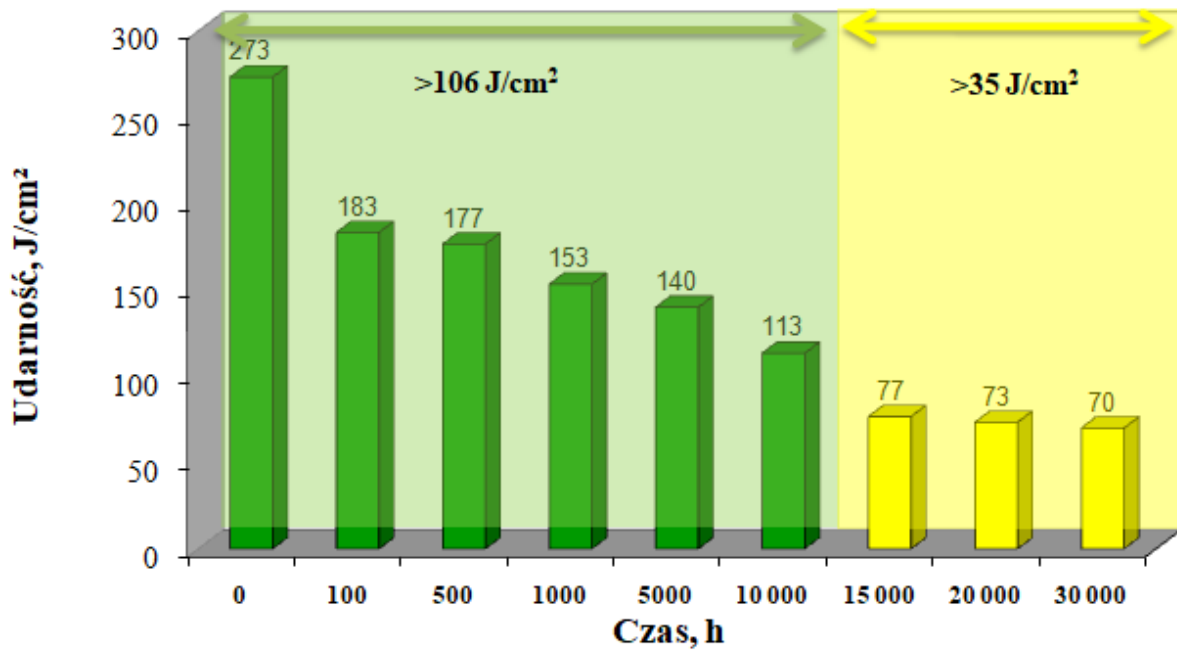
Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

HR3C już po 100 h starzenia obserwowano obniżenie wartości tego parametru o ok. 50% w porównaniu do stanu dostawy. W tej stali zmniejszenie udarności poniżej wartości 35 J/cm^2 widoczne jest już po 1000 godzin starzenia (rys. 93 ÷ 94). Niemniej jednak nietypowa drobnoziarnista struktura stali HR3C przyczyniła się do początkowo innego przebiegu zmiany wartości udarności z czasem starzenia. W standardowej stali HR3C charakteryzującej się gruboziarnistą mikrostrukturą już po ok. 100 h starzenia obserwowano obniżenie tego parametru na poziomie 80-90% w stosunku do stanu wyjściowego [108, 143, 150, 151]. Zmniejszenie wartości udarności dla obu analizowanych stali należy wiązać z wydzieleniami po granicach ziaren węglnikami M_{23}C_6 (rys. 50 ÷ 57). Węgliki M_{23}C_6 wydzielona na granicach ziaren nie tylko obniżają ich kohezję, ale również ułatwiają zarodkowanie mikropęknięć, co sprzyja niskoenergetycznemu pękaniu mechanizmem międzykrystalicznym [152].

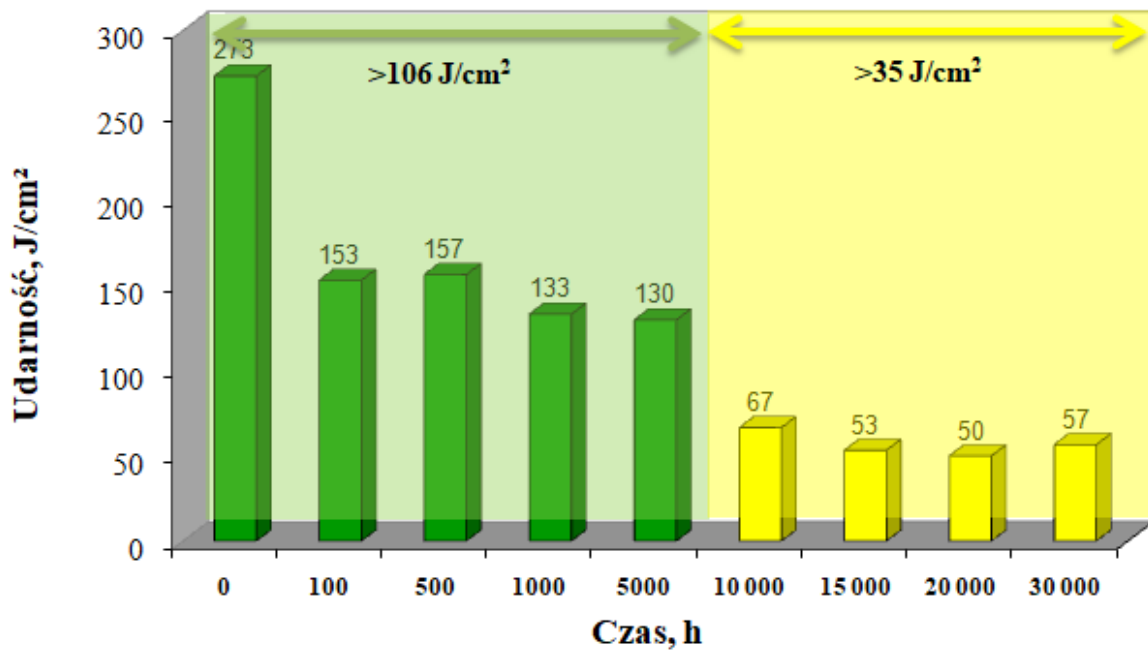
Pojawienie się w mikrostrukturze tych stali międzymetalicznej fazy σ (po ok. 5000 h starzenia – rys. 46b, 49b) nie wpływa już tak drastycznie na zmniejszenie ich ciągliwości. Zaobserwowano większy wpływ wydzieleni fazy σ na ciągliwość stali HR3C niż w przypadku stali Super 304H. Na obniżenie odporności badanych stali na dynamiczne uderzenie zapewne ma także wpływ postępujący zanik bliźniaków w mikrostrukturze.



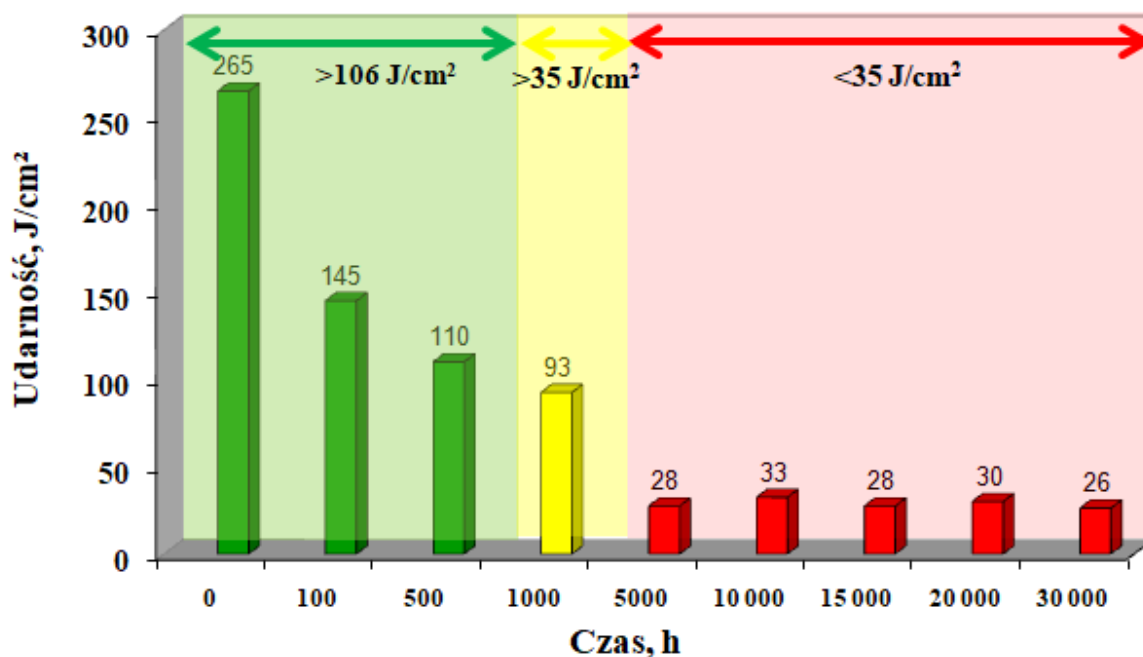
Rys. 89. Zmiana udarności stali Super 304H po starzeniu w temperaturze 600°C



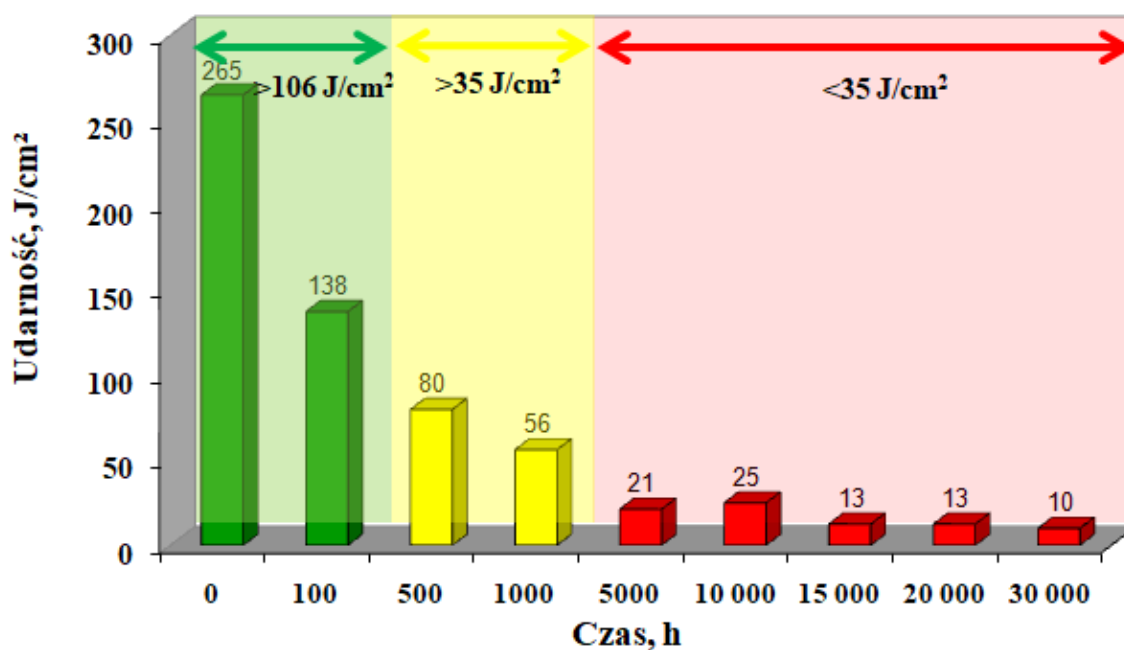
Rys. 90. Zmiana udarności stali Super 304H po starzeniu w temperaturze 650°C



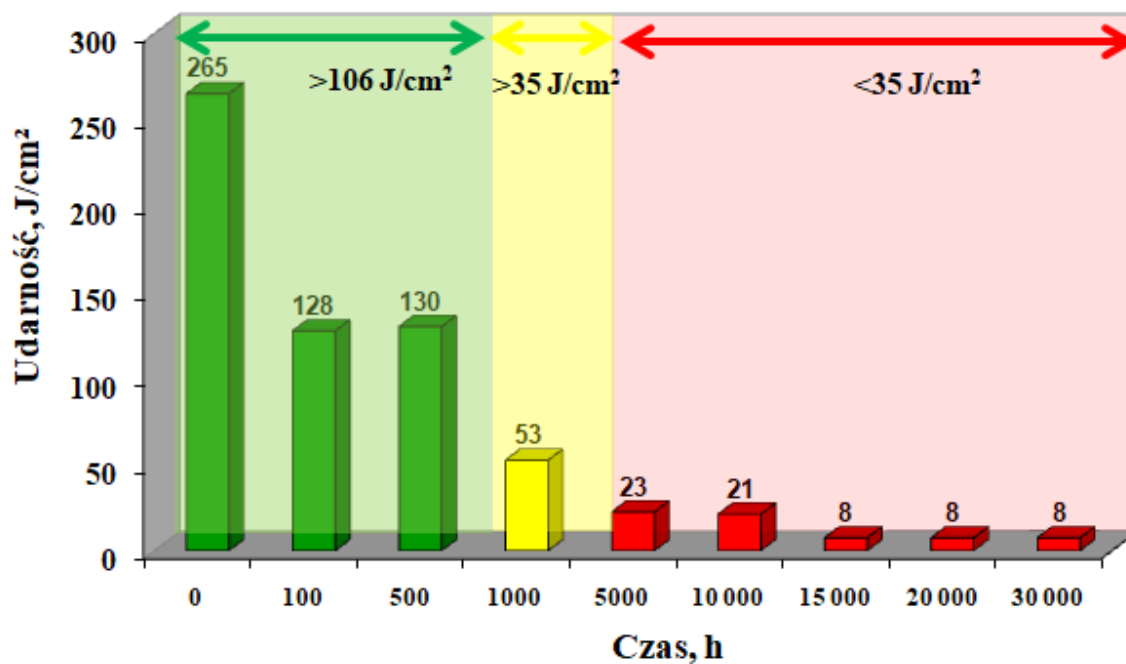
Rys. 91. Zmiana udarności stali Super 304H po starzeniu w temperaturze 700°C



Rys. 92. Zmiana udarności stali HR3C po starzeniu w temperaturze 600°C



Rys. 93. Zmiana udarności stali HR3C po starzeniu w temperaturze 650°C



Rys. 94. Zmiana udarności stali HR3C po starzeniu w temperaturze 700°C

9. Podsumowanie

Jednym z istotnych wymagań stawianym wprowadzanym do energetyki nowoczesnym materiałom, z których wykonuje się krytyczne elementy kotła jest długotrwała stabilność mikrostruktury i właściwości użytkowych gwarantujących bezpieczny, zakładany czas eksploatacji tych urządzeń. Zapewnienie bezawaryjnej eksploatacji elementów bloków energetycznych zależy od wiedzy, umiejętności oraz prowadzonej prawidłowej diagnostyki żarowytrzymałych materiałów. Metaloznawcza wiedza dotycząca tych stopów jest pochodną prowadzonych w laboratoriach badań materiałowych. Jedną z metod służących do określenia oceny stabilności mikrostruktury i właściwości użytkowych żarowytrzymałych stopów dla energetyki jest długotrwałe starzenie w zakresie temperatury zbliżonej do przewidywanej w rzeczywistych warunkach eksploatacji.

Ograniczenia związane z ochroną środowiska oraz uwarunkowania polityczno – środowiskowe Unii Europejskiej wymusiły wprowadzenie do energetyki nowych żarowytrzymałych stali austenitycznych. W krajowej energetyce konwencjonalnej wykorzystywane są m.in. stale Super 304H oraz HR3C. W przypadku stali Super 304H i HR3C dotychczasowe badania obejmowały zagadnienia związane z szeroko rozumianą odpornością na korozję i utlenianie m.in. [43, 46, 62, 124, 142, 150, 153], bądź związane były z kruchością tych stali występującą w czasie krótkotrwałego starzenia, obejmowały zagadnienia związane z wpływem rzeczywistej eksploatacji na mikrostrukturę i właściwości m.in. [81, 84, 108, 116]. Przedstawiona rozprawa doktorska uzupełnia i poszerza stan wiedzy związany z procesami degradacji mikrostruktury i właściwości mechanicznych tych stopów oraz stanowi swoistą bazę danych w zakresie metaloznawczej charakterystyki omawianych stali. Stale Super 304H i HR3C, które były przedmiotem badań, w stanie dostawy charakteryzowały się strukturą austenityczną z bliźniakami wyżarzania oraz licznymi wydzieleniami pierwotnymi rozmieszczonymi w osnowie zarówno w sposób przypadkowy, jak również pasmowo (rys. 39, 40). W stali Super 304H wydzielenia te zidentyfikowano jako cząstki MX (rys. 41), natomiast w stali HR3C oprócz wydzieleni NbN (rys. 43) ujawniono także cząstki fazy Z (NbCrN) (rys. 42). Stal Super 304H należy do grupy stali drobnoziarnistych stali, której wielkość ziarna powinna wynosić co najmniej 7 według klasy wzorców. Z kolei stal HR3C jest stalą gruboziarnistą o wielkości ziarna co najwyżej 2-3 według klasy wzorców [142, 143]. Badania własne wykazały, że stal Super 304H posiadała drobnoziarnistą strukturę o wielkości ziarna 11 według skali wzorców, natomiast stal HR3C

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

charakteryzowała się ziarnem mieszanym o wielkości ziarna 6/8 (rys. 78 ÷ 85). Nietypowe drobne ziarno badanej stali HR3C w stanie dostawy wynikało zapewne ze zbyt krótkiego czasu wygrzewania w temperaturze przesycania. Głównym mechanizmem degradacji mikrostruktury stali Super 304H i HR3C było wydzielanie się faz wtórnych na granicach ziaren, na granicach bliźniaków oraz wewnątrz ziaren, a także zmiany w morfologii wydzielen. Według danych literaturowych [165] również selektywny rozrost ziarna w stalach austenitycznych traktowany jest jako jeden z mechanizmów degradacji mikrostruktury tych materiałów. Różnice w składzie chemicznym badanych materiałów (tabela 7, 8) wpłynęły istotnie na przebieg procesu wydzieleniowego zachodzącego w czasie starzenia.

W stali Super 304H pierwszymi wydzieleniami wtórnymi ujawnionymi wewnątrz ziaren w badanym materiale były cząstki: ϵ -Cu (rys. 64), MX (rys. 67) oraz fazy Z (rys. 68). Część z tych cząstek wydzielona była na dyslokacjach i w pobliżu błędów ułożenia. Na granicach ziaren oraz granicach bliźniaków w początkowym etapie starzenia stali Super 304H obserwowano węgliki $M_{23}C_6$ (rys. 47, 50, 55, 57), natomiast po dłuższym czasie wygrzewania (5000 h/700°C, 15 000 h/650°C, 30 000 h/600°C) na granicach ziaren zidentyfikowano dodatkowo wydzielenia fazy σ (rys. 69, 70). W przypadku stali HR3C wewnątrz ziaren widoczne były zarówno wydzielenia fazy Z (rys. 73 ÷ 75), jak również cząstki typu MX (rys. 72). Z kolei podobnie, jak w przypadku stali Super 304H w stali HR3C na granicach ziaren wydzielają się węgliki $M_{23}C_6$ (rys. 51 ÷ 58). Niska stabilność termiczna węglików $M_{23}C_6$ skutkowała nie tylko względnym wzrostem ich wielkości, ale również tworzeniem przez te cząstki tzw. ciągłej siatki wydzielen (rys. 60, 62). Po dłuższych czasach starzenia (20 000 h/650°C oraz 5000 h/700°C) na granicach ziaren w stali HR3C zaobserwowano inne pod względem morfologicznym cząstki, które zidentyfikowano jako wydzielenia fazy σ (rys. 49b). Cząstki tej fazy ujawniono nie tylko po granicach ziaren, ale także wewnątrz ziaren już po 5000 godzin starzenia w temperaturze 700°C (rys. 49b, 62). W przeciwieństwie do stali Super 304H wydzielen tych nie ujawniono w stali w najniższej temperaturze starzenia 600°C (rys. 44). Wydzielanie się i wzrost wielkości fazy σ z czasem starzenia w danej temperaturze (rys. 75 ÷ 77) wskazuje, że cząstki te odgrywają istotną rolę w obniżaniu właściwości użytkowych tej grupy materiałów. Celem zobrazowania wpływu temperatury i czasu starzenia na wzrost wielkości wydzielen fazy σ przeprowadzono komputerową analizę obrazu tych cząstek, a jej wyniki przedstawiono w rozdziale 8.1.3. Wykazano, że temperatura starzenia jest ważnym czynnikiem wpływającym na szybkość wzrostu wielkości tej fazy (rys. 75 ÷ 77). Istotnie również wpływa na wydzielanie się fazy σ skład chemiczny stopu (głównie zawartość

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

chromu) oraz wielkość ziarna – drobnoziarnista struktura przyspiesza wydzielenie się tej fazy (tabela 10, 11). Analizie stereologicznej poddano również wpływ parametrów starzenia na średnią średnicę ziarna (rozdział 8.1.4). Przeprowadzone pomiary i obliczenia wykazały, że starzenie w najwyższej temperaturze eksperymentu 700°C i czasie wygrzewania do 30 000 godzin nie wpłynęło istotnie na wzrost wielkości ziarna austenitu w badanych stalach. Średnie średnice ziarna austenitu w stali Super 304H i HR3C w stanie dostawy oraz po długotrwałym starzeniu były porównywalne (rys. 82 ÷ 85). Przeprowadzone badania i analiza procesów wydzieleniowych w stali Super 304H i HR3C oraz dane literaturowe m.in. [24, 48, 64, 154 ÷ 159] umożliwiły opracowanie autorskiej sekwencji wydzieleni fazy wtórnych (rys. 95, 96) oraz autorskich wykresów czas – temperatura - wydzielanie (rys. 97, 98). Wykresy czas – temperatura – wydzielanie pozwalają na określenie przybliżonej sekwencji wydzieleni dla danego gatunku stali po określonym czasie eksploatacji w podwyższonej temperaturze. Tego typu wykresy były opracowane dla starszych gatunków stali austenitycznych [91], brak jest jednak tego typu dostępnych opracowań dla nowoczesnych gatunków żarowytrzymałych stali austenitycznych stosowanych obecnie w energetyce. Wiedza związana ze składem fazowym wydzieleni wtórnych jest nieodzownym elementem badań diagnostycznych oceny stopnia wyczerpania analizowanego materiału.



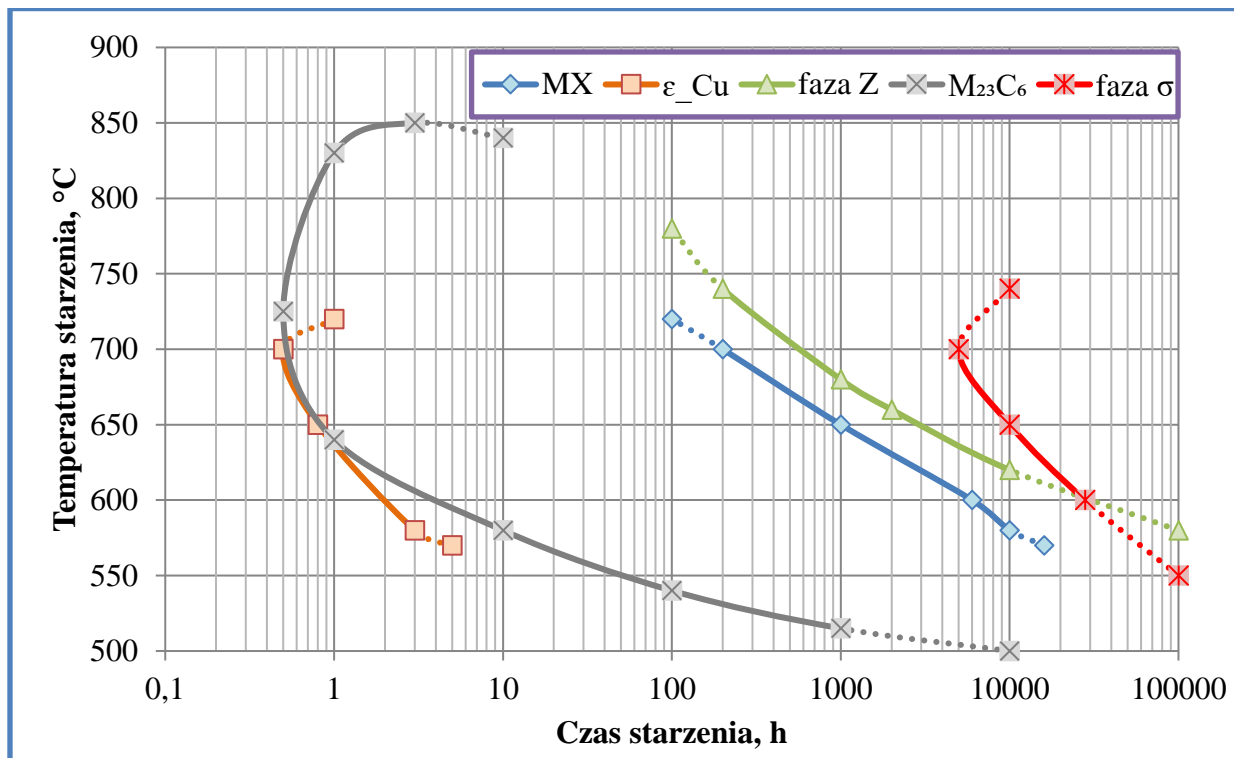
Rys. 95. *Sekwencja procesu wydzieleniowego w stali Super 304H*



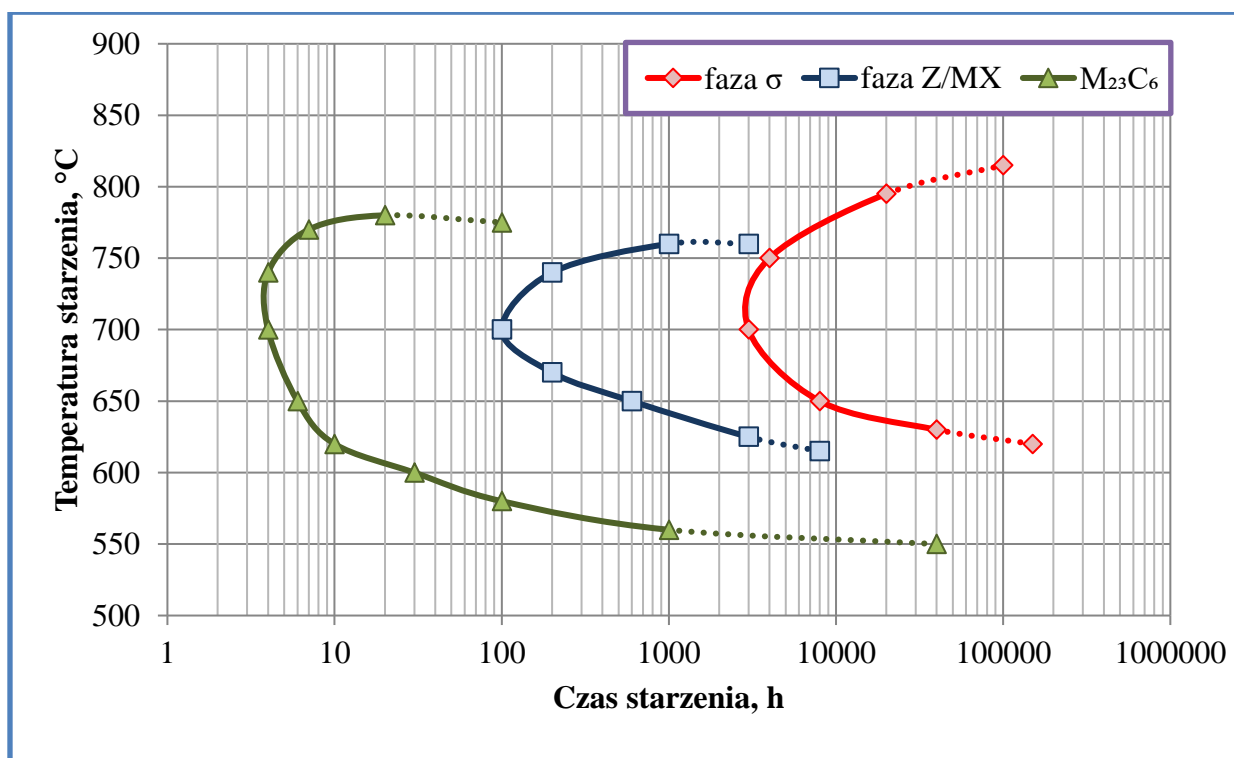
Rys. 96. *Sekwencja procesu wydzieleniowego w stali HR3C*

gdzie:

- MX^I - wydzielenia pierwotne typu MX (NbX);
- MX^{II} - wydzielenia wtórne typu MX (NbX);
- faza Z^I - wydzielenia pierwotne typu NbCrN;
- faza Z^{II} - wydzielenia wtórne typu NbCrN.



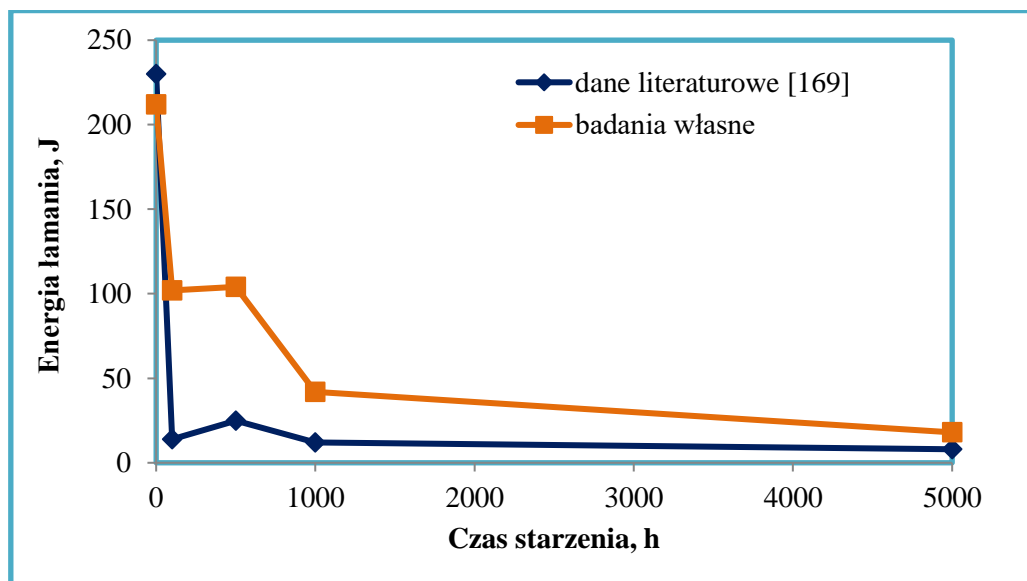
Rys. 97. Wykres czas – temperatura – wydzielanie dla stali Super 304H



Rys. 98. Wykres czas – temperatura – wydzielanie dla stali HR3C

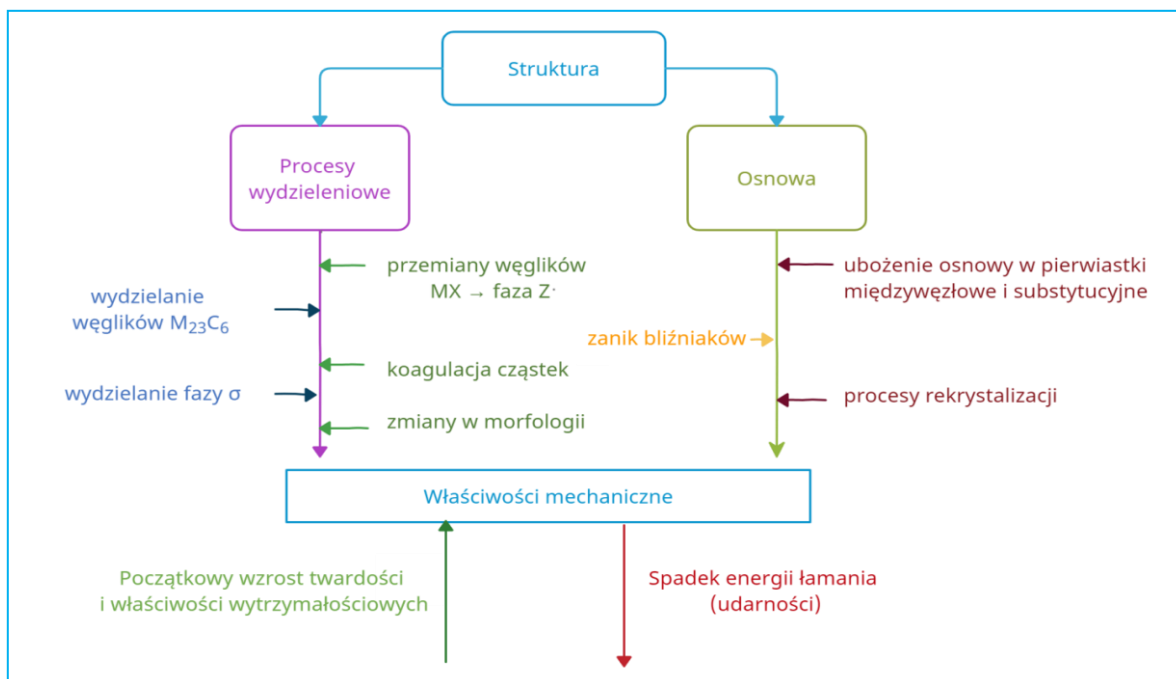
Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Ze względu na ograniczoną ilość materiału badawczego w ramach badań właściwości mechanicznych przeprowadzono: pomiar twardości sposobem Vickers'a oraz próbę udarności. Procesy wydzieleniowe zachodzące w czasie starzenia badanych stali przyczyniły się do oscylacji wartości twardości, której zmienność uzależniona była od temperatury eksperymentu. Twardość starzonej w czasie do 30 000 godzin stali Super 304H niezależnie od temperatury była wyższa niż w stanie dostawy (rys. 87), co zapewne należy wiązać z obecnością w mikrostrukturze nie tylko wydzielen ϵ -Cu, MX, fazy Z, węgliki $M_{23}C_6$, ale również wydzielen fazy σ . Podobny efekt zaobserwowano w stali HR3C dla temperatury starzenia 650 i 700°C (rys. 88). W temperaturze starzenia 600°C w stali HR3C twardość była niższa niż w stanie dostawy, co należy wiązać z procesami mięknięcia osnowy, a także brakiem wydzielen fazy σ . Odmienny przebieg zmiany twardości z czasem starzenia (rys. 87, 88) w badanych stalach w porównaniu do żarowytrzymałych stali o osnowie ferrytycznej [19] wskazuje, że pomiar twardości żarowytrzymałych stali austenitycznych nie może być przyjmowany jako kryterium stopnia oceny zmian zachodzących we właściwościach mechanicznych w czasie długotrwałej eksploatacji (przynajmniej dla czasu do 30 000 godzin). Proces starzenia przyczynił się w obu analizowanych gatunkach stali do obniżenia udarności wraz z upływem czasu wygrzewania (rys. 89 ÷ 94). Zmiana udarności wynikała głównie z procesów wydzieleniowych na granicach ziaren. W początkowym etapie starzenia zmiana tego parametru związana była z wydzielaniem się i wzrostem wielkości węglików $M_{23}C_6$ (rys. 54 ÷ 57), natomiast w późniejszym etapie z pojawieniem się cząstek fazy σ (rys. 46b, c, 49b, c, 58, 59a, b, 60, 61b, 62, 63). W stali Super 304H obniżenie udarności w czasie starzenia było około 7 razy wolniejsze w stosunku do stali HR3C. Wynikało to zapewne z drobnoziarnistej struktury oraz prawdopodobnie większej gęstości bliźniaków. Badana stal HR3C posiadająca "niestandardową" wielkość ziarna charakteryzowała się mniej gwałtownym obniżeniem udarności po starzeniu w temperaturze 700°C i czasie do 5000 godzin (rys. 94) w porównaniu do stali o standardowej wielkości ziarna (rys. 99). Wskazuje to na znaczący wpływ wielkości ziarna (oraz pośrednio ilości bliźniaków) na ograniczenie wzrostu kruchości tych materiałów w wyniku procesów wydzieleniowych na granicach ziaren.



Rys. 99. Porównanie wartości energii łamania stali HR3C o standardowej (dane literaturowe [169]) i niestandardowej wielkości ziarna (badania własne)

Na podstawie przeprowadzonych własnych badań metaloznawczych ujętych w przedmiotowej dysertacji oraz danych literaturowych m.in. [86, 91, 133, 146, 151, 156, 157] przedstawiono ogólny schemat wpływu długotrwałego starzenia na zmiany w mikrostrukturze oraz właściwościach mechanicznych badanych stali (rys. 100).



Rys. 100. Czynniki wpływające na niestabilność i degradację mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych stali austenitycznych

10. Stwierdzenia i wnioski

Badaniu poddano żarowytrzymałe stale austenityczne Super 304H i HR3C po procesie starzenia w temperaturze 600, 650 i 700°C oraz w czasie wygrzewania do 30 000 godzin. Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Degradacja mikrostruktury badanych stali związana była głównie z procesami wydzieleniowymi zachodzącymi według następujących sekwencji:
 - dla stali Super 304H: $MX^I \rightarrow MX^I + MX^{II} + \epsilon_{Cu} \rightarrow MX^I + MX^{II} + \epsilon_{Cu} + \text{faza Z} + M_{23}C_6 \rightarrow MX^I + MX^{II} + \epsilon_{Cu} + \text{faza Z} + M_{23}C_6 + \text{faza } \sigma$
 - dla stali HR3C: $MX^I + \text{faza Z}^I \rightarrow MX^I + \text{faza Z}^I + MX^{II} + M_{23}C_6 \rightarrow MX^I + MX^{II} + \text{faza Z}^I + \text{faza Z}^{II} + M_{23}C_6 \rightarrow MX^I + MX^{II} + Z^I + \text{faza Z}^{II} + M_{23}C_6 + \text{faza } \sigma$
2. Określone sekwencje wydzieleni dla badanych stali pozwoliły na zbudowanie autorskich wykresów czas – temperatura – wydzielenie pozwalających określić przypuszczalny skład fazowy wydzieleni po określonym czasie eksploatacji.
3. Długotrwałe starzenie stali Super 304H i HR3C w temperaturze 700°C i w czasie wygrzewania do 30 000 godzin nie wpłynęło istotnie na wzrost wielkości ziarna austenitu tych stopów.
4. Drobnodziarnista struktura stali Super 304H częściowo kompensuje utratę ciągliwości badanego stopu w skutek postępujących procesów wydzieleniowych na granicach ziaren. Niestandardowe, mieszane ziarno zaobserwowane w stali HR3C w ograniczonym zakresie (dla czasów starzenia do 1000 godzin) zapewnia udurowienie powyżej 35 J/cm².
5. Wykazano, że dla badanych stali pomiar twardości nie może być jednym z kryterium oceny stopnia degradacji mikrostruktury tych stopów. Zasadnym jest określenie stopnia postępujących procesów wydzieleniowych poprzez badania mikrostrukturalne.
6. Istotny wpływ wydzieleni fazy σ na degradację mikrostruktury i właściwości mechanicznych badanych stali wymaga przeprowadzenie dalszych badań pozwalających na wyznaczenie korelacji pomiędzy parametrami stereologicznymi (udział objętościowy i średnia średnica) wydzieleni tej fazy a zmianami we właściwościach mechanicznych dla dłuższych czasów starzenia.

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1.	<i>Kluczowe elementy transformacji energetycznej w Polsce w ramach PEP2040.....</i>	6
Rys. 2.	<i>Produkcja energii elektrycznej w Polsce w roku 2020.....</i>	6
Rys. 3.	<i>Wpływ parametrów pary na sprawność bloków oraz zużycie węgla/zmniejszenie emisji CO₂.....</i>	7
Rys. 4.	<i>Wpływ temperatury i ciśnienia pary na parametry pracy bloku energetycznego.....</i>	8
Rys. 5.	<i>Udział procentowy poszczególnych gatunków materiałów przy budowie bloków energetycznych w zależności od para metrów pary.....</i>	9
Rys. 6.	<i>Wytrzymałość na pełzanie stali martenzytycznych typu 12%Cr: NF12; SAVE12 i VM12 w temperaturze 650°C w porównaniu do stali P92.....</i>	10
Rys. 7.	<i>Rozwój stali austenitycznych na urządzenia do pracy w przemyśle energetycznym.....</i>	12
Rys. 8.	<i>Porównanie odporności na utlenianie stali austenitycznych.....</i>	13
Rys. 9.	<i>Podział pierwiastków stopowych w stalach austenitycznych.....</i>	14
Rys. 10.	<i>Wpływ zawartości węgla na skłonność do korozji międzykrystalicznej stali austenitycznych.....</i>	15
Rys. 11.	<i>Wpływ zawartości węgla na wydzielanie się węglików M₂₃C₆, fazy NbCrN oraz fazy σ w stali HR3C starzonej w temperaturze 650°C.....</i>	15
Rys. 12.	<i>Wpływ zawartości chromu na odporność na utlenianie w parze wodnej.</i>	16
Rys. 13.	<i>Wpływ niklu na rozszerzenie zawartości występowania fazy austenitycznej w stopie Fe-Cr-Ni.....</i>	16
Rys. 14.	<i>Wpływ temperatury i zawartości niklu na rozpuszczalność węgla.....</i>	17
Rys. 15.	<i>Wpływ zawartości niklu na odporność stali austenitycznych na pękanie naprężeniowe.....</i>	17

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Rys. 16.	<i>Wpływ zawartości niobu na wytrzymałość na pełzanie stali austenitycznych.....</i>	18
Rys. 17.	<i>Wpływ zawartości niobu na właściwości stali austenitycznych.....</i>	19
Rys. 18.	<i>Wpływ zawartości niobu na wydzielanie się węglików $M_{23}C_6$, fazy NbCrN oraz fazy σ w stali HR3C starzonej w temperaturze 650°C.....</i>	19
Rys. 19.	<i>Wpływ zawartości boru na średnią średnicę węglików $M_{23}C_6$.....</i>	20
Rys. 20.	<i>Wpływ zawartości azotu na wydzielanie się węglików $M_{23}C_6$, fazy NbCrN oraz fazy σ w stali HR3C starzonej w 650°C.....</i>	20
Rys. 21.	<i>Orientacyjny wpływ zawartości miedzi na wytrzymałość na pełzanie stali austenitycznych.....</i>	21
Rys. 22.	<i>Schemat mechanizmu przemiany ferrytu δ w mieszaninę austenitu i fazę</i>	24
Rys. 23.	<i>Schemat mikrostruktury stali Super 304H i HR3C w stanie wyjściowym (po obróbce cieplnej).....</i>	25
Rys. 24.	<i>Mechanizmy umocnienia stali.....</i>	26
Rys. 25.	<i>Zmiana umocnienia austenitu stali chromowo – niklowej w temperaturze pokojowej pod wpływem pierwiastków rozpuszczonych w osnowie; 1- pierwiastki międzywęzłowe, 2- pierwiastki substytucyjne ferrytotwórcze, 3 - substytucyjne austenitotwórcze.....</i>	27
Rys. 26.	<i>Schemat mechanizmu umocnienia wydzieleniowego.....</i>	28
Rys. 27.	<i>Porównanie odporności na utlenianie żarowytrzymałych stali austenitycznych o grubo- i drobnoziarnistej strukturze.....</i>	28
Rys. 28.	<i>Schematyczne charakterystyki: A – materiału o dużej niestabilności oraz B – materiału o dużej stabilności; σ_{rob} – naprężenie robocze.....</i>	29
Rys. 29.	<i>Wykres czas – temperatura – wydzielanie dla stali 321H.....</i>	32
Rys. 30.	<i>Schemat zubożenia strefy przygranicznej w chrom.....</i>	33

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Rys. 31.	<i>Wpływ czasu starzenia w temperaturze 750°C na wielkość wydzieleni węglików $M_{23}C_6$ w stali HR3C.....</i>	33
Rys. 32.	<i>Wpływ temperatury i czasu starzenia na wielkość wydzieleni węglików...</i>	34
Rys. 33.	<i>Schemat przemiany wydzieleni węglików MX w fazę Z.....</i>	35
Rys. 34.	<i>Produkcja energii elektrycznej w kraju w roku 2018.....</i>	37
Rys. 35.	<i>Prognoza udziału węgla w produkcji energii elektrycznej według PEP2040.....</i>	39
Rys. 36.	<i>Dzienne ceny zamknięcia transakcji uprawnieniami EUA oraz poziom wolumenu na rynku spot giełd EEX oraz ICE w grudniu 2020 roku.....</i>	40
Rys. 37.	<i>Wpływ parametrów pary na: a) emisję zanieczyszczeń, b) przyrost sprawności bloków energetycznych.....</i>	41
Rys. 38.	<i>Zakres badań własnych.....</i>	43
Rys. 39.	<i>Mikrostruktura stali Super 304H w stanie dostawy.....</i>	47
Rys. 40.	<i>Mikrostruktura stali HR3C w stanie dostawy.....</i>	47
Rys. 41.	<i>Wydzielenie NbC w stali Super 304H w stanie wyjściowym: a) jasne pole, b) dyfraktogram z tego wydzielenia.....</i>	48
Rys. 42.	<i>Wydzielenie fazy Z w stali HR3C w stanie wyjściowym: a) jasne pole, b) dyfraktogram z fazy Z, c) widmo EDS.....</i>	49
Rys. 43.	<i>Wydzielenie fazy NbN w stali HR3C w stanie wyjściowym: a) jasne pole, b) dyfraktogram z fazy NbN, c) widmo EDS.....</i>	49
Rys. 44.	<i>Mikrostruktura stali Super 304H starzonej w temperaturze 600°C po czasie: a) 100 h, b) 5000 h, c) 10 000 h.....</i>	52
Rys. 45.	<i>Mikrostruktura stali Super 304H starzonej w temperaturze 650°C po czasie: a) 100 h, b) 5000 h, c) 10 000 h.....</i>	53
Rys. 46.	<i>Mikrostruktura stali Super 304H starzonej w temperaturze 700°C po czasie: a) 100 h, b) 5000 h, c) 10 000 h.....</i>	54

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Rys. 47.	<i>Mikrostruktura stali HR3C starzonej w temperaturze 600°C po czasie: a) 100 h, b) 5000 h, c) 10 000 h.....</i>	55
Rys. 48.	<i>Mikrostruktura stali HR3C starzonej w temperaturze 650°C po czasie: a) 100 h, b) 5000 h, c) 10 000 h.....</i>	56
Rys. 49.	<i>Mikrostruktura stali HR3C starzonej w temperaturze 700°C po czasie: a) 100 h, b) 5000 h, c) 10 000 h.....</i>	57
Rys. 50.	<i>Wydzielenia węgla $M_{23}C_6$ stali HR3C po starzeniu w temperaturze 700°C przez 100 godzin z mapą rozkładu pierwiastków.....</i>	58
Rys. 51.	<i>Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali Super 304H po 100 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS....</i>	59
Rys. 52.	<i>Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali HR3C po 100 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS....</i>	59
Rys. 53.	<i>Lamelarny układ wydzieleni węglików $M_{23}C_6$ w stali HR3C starzonej przez 500 godzin w temperaturze 700°C.....</i>	60
Rys. 54.	<i>Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali Super 304H po 500 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS....</i>	60
Rys. 55.	<i>Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali HR3C po 500 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram z węglików $M_{23}C_6$, c) widmo EDS.....</i>	61
Rys. 56.	<i>Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali Super 304H po 5 000 godzin starzenia 700°C: a) ciemne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS.....</i>	62
Rys. 57.	<i>Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali HR3C po 5 000 godzin starzenia 700°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS.....</i>	62
Rys. 58.	<i>Wydzielenie fazy σ w stali HR3C po 5000 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram.....</i>	63
Rys. 59.	<i>Mikrostruktura stali Super 304H starzonej w temperaturze: a) 600°C, b) 650°C po czasie 30 000 h.....</i>	63

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Rys. 60.	<i>Mikrostruktura stali Super 304H starzonej w temperaturze 700°C po czasie 30 000 h.....</i>	64
Rys. 61.	<i>Mikrostruktura stali HR3C starzonej w temperaturze: a) 600°C, b) 650°C po czasie 30 000 h.....</i>	64
Rys. 62.	<i>Mikrostruktura stali HR3C starzonej w temperaturze 700°C po czasie 30 000 h.....</i>	65
Rys. 63.	<i>Wydzielenie fazy σ w stali Super 304H po 30 000 godzin starzenia w temperaturze 600°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram.....</i>	65
Rys. 64.	<i>Wydzielenie cząstki ϵ-Cu w stali Super 304H po 500 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) ciemne pole, b) widmo EDS.....</i>	66
Rys. 65.	<i>Liczne wydzielienia wewnątrz ziaren w stali Super 304H, ciemne pole widzenia.....</i>	66
Rys. 66.	<i>Oddziaływanie dyslokacji z wydzieleniami wtórnymi, jasne pole widzenia.....</i>	67
Rys. 67.	<i>Wydzielenie fazy MX w stali Super 304H po 500 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS....</i>	68
Rys. 68.	<i>Wydzielenie fazy Z w stali Super 304H po 10 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS....</i>	69
Rys. 69.	<i>Wydzielenie fazy MX w stali HR3C po 500 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS....</i>	70
Rys. 70.	<i>Wydzielenie fazy Z w stali HR3C po 5 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS.....</i>	70
Rys. 71.	<i>Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali Super 304H po 30 000 godzin starzenia 600°C: a) jasne pole, b) dyfraktogram.....</i>	71
Rys. 72.	<i>Wydzielenie węgla $M_{23}C_6$ w stali HR3C po 30 000 godzin starzenia 700°C: a) ciemne pole, b) dyfraktogram węglików $M_{23}C_6$, c) widmo EDS</i>	71
Rys. 73.	<i>Wydzielenie fazy σ w stali HR3C po 30 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C: a) ciemne pole, b) dyfraktogram, c) widmo EDS</i>	72

Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C

Rys. 74.	<i>Mikrostruktura stali HR3C po 30 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C: (a) oraz uzyskane obrazy binarne fazy σ, b) na granicach ziaren, c) wewnątrz ziaren.....</i>	73
Rys. 75.	<i>Wpływ czasu starzenia w danej temperatury na zmianę średniej średnicy wydzieliń fazy σ na granicach ziaren w stali Super 304H.....</i>	75
Rys. 76.	<i>Wpływ czasu starzenia w danej temperatury na zmianę średniej średnicy wydzieliń fazy σ na granicach ziaren w stali HR3C.....</i>	75
Rys. 77.	<i>Wpływ czasu starzenia w temperaturze 700°C na zmianę średniej średnicy wydzieliń fazy σ wewnątrz ziaren w stali HR3C.....</i>	76
Rys. 78.	<i>Mapa rozkładu średniej średnicy ziarna austenitu w stali Super 304H – stan dostawy.....</i>	79
Rys. 79.	<i>Mapa rozkładu średniej średnicy ziarna austenitu stali Super 304H starzonej przez 30 000 godzin w temperaturze 700°C.....</i>	80
Rys. 80.	<i>Mapa rozkładu średniej średnicy ziarna austenitu stali HR3C – stan dostawy.....</i>	80
Rys. 81.	<i>Mapa rozkładu średniej średnicy ziarna austenitu stali HR3C starzonej /przez 30 000 godzin w temperaturze 700°C.....</i>	80
Rys. 82.	<i>Wielkość ziarna w stali Super 304H w zależności od parametrów starzenia.....</i>	81
Rys. 83.	<i>Wielkość ziarna w stali HR3C w zależności od parametrów starzenia...</i>	81
Rys. 84.	<i>Średnia średnica ziarna w stali Super 304H.....</i>	82
Rys. 85.	<i>Średnia średnica ziarna w stali HR3C.....</i>	82
Rys. 86.	<i>Porównanie właściwości mechanicznych stali Super 304H i HR3C w stanie dostawy.....</i>	85
Rys. 87.	<i>Zmiana twardości stali Super 304H po starzeniu.....</i>	86
Rys. 88.	<i>Zmiana twardości stali HR3C po starzeniu.....</i>	86

***Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych
stali austenitycznych Super 304H i HR3C***

Rys. 89.	<i>Zmiana udarności stali Super 304H po starzeniu w temperaturze 600°C..</i>	88
Rys. 90.	<i>Zmiana udarności stali Super 304H po starzeniu w temperaturze 650°C..</i>	89
Rys. 91.	<i>Zmiana udarności stali Super 304H po starzeniu w temperaturze 700°C..</i>	89
Rys. 92.	<i>Zmiana udarności stali HR3C po starzeniu w temperaturze 600°C.....</i>	90
Rys. 93.	<i>Zmiana udarności stali HR3C po starzeniu w temperaturze 650°C.....</i>	90
Rys. 94.	<i>Zmiana udarności stali HR3C po starzeniu w temperaturze 700°C.....</i>	91
Rys. 95.	<i>Sekwencja procesu wydzieleniowego w stali Super 304H.....</i>	94
Rys. 96.	<i>Sekwencja procesu wydzieleniowego w stali HR3C.....</i>	94
Rys. 97.	<i>Wykres czas – temperatura – wydzielenie dla stali Super 304H.....</i>	95
Rys. 98.	<i>Wykres czas – temperatura – wydzielenie dla stali HR3C.....</i>	95
Rys. 99.	<i>Porównanie wartości energii łamania stali HR3C o wymaganej (dane literaturowe [169]) i niestandardowej wielkości ziarna (badania własne).....</i>	97
Rys. 100.	<i>Czynniki wpływające na niestabilność i degradację mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych stali austenitycznych.....</i>	97

SPIS TABEL

Tabela 1	<i>Wymagany skład chemiczny stali Super 304H.....</i>	13
Tabela 2	<i>Wymagany skład chemiczny stali HR3C.....</i>	14
Tabela 3	<i>Wpływ wybranych pierwiastków na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stali austenitycznych.....</i>	22
Tabela 4	<i>Temperatura przesycaenia stali austenitycznych.....</i>	23
Tabela 5	<i>Wpływ czasu starzenia w temperaturze 650°C na ubożenie osnowy w pierwiastki stopowe w stali 18Cr-8Ni-W-Nb-V-N, % masy.....</i>	30
Tabela 6	<i>Wpływ faz wtórnych na właściwości żarowytrzymałych stali austenitycznych.....</i>	36
Tabela 7	<i>Skład chemiczny stali Super 304H, % masy.....</i>	44
Tabela 8	<i>Skład chemiczny stali HR3C, % masy.....</i>	44
Tabela 9	<i>Wpływ temperatury i czasu starzenia na parametry stereologiczne wydzieleni fazy σ w mikrostrukturze stali Super 304H.....</i>	77
Tabela 10	<i>Wpływ temperatury i czasu starzenia na parametry stereologiczne wydzieleni fazy σ w mikrostrukturze stali HR3C.....</i>	78

LITERATURA

1. Szczerbowski R., Strategia zrównoważonego rozwoju a sektor wytwarzania energii w Polsce, *Energetyka*, 2018 (7), s. 384 - 388
2. Kielerz A., Energetyka zawodowa oparta na węglu a rynek mocy, *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polskiej Akademii Nauk*, 2019, s. 31 ÷ 34
3. Polityka energetyczna Polski PEP2040
4. https://wysokienapiecie.pl/wpcontent/uploads/2021/02/polska_energetyka_2020_wegiel_oze_zuzycie.png 18.07.2021
5. Masuyama F., History of Power plants and Progress in heat resistant steel, *ISIJ Inter.*, 41, 2001, s. 612 ÷ 625
6. Blicharski Marek. 2013. Stale austenityczne odporne na pełzanie, III Międzynarodowa N-T Konferencja Spawalnicza Power welding 2013: Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów o parametrach nadkrytycznych o temperaturze pary do 700°C, (praca zbiorowa pod redakcją Aadam Hernasa, Jerzego Pasternaka), s. 59 ÷ 77.
7. Brózda J. 2004. Nowoczesne materiały żaroodporne i ich spawanie. *Biuletyn Instytutu Spawalnictwa w Gliwicach* 5, s. 30 ÷ 40.
8. Chengyu Ch., Hongyao Y., Xishan X., Advanced austenitic heat resistant steel for ultra-super-critical (USC) fossil plants. Alloy steel- properties and use. InTech Publication, 2011, s. 171 ÷ 200.
9. Chmielniak T., Rusin A., Maszyny i urządzenia energetyczne węglowych bloków na wysokie parametry pary, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2015
10. Stachura S., Gwoździk M., Stradomski Z.: Charakterystyka stali nowej generacji dla bloków energetycznych, *Energetyka*, 2, 2010, s. 94÷102
11. Di Gianfrancesco A. The fossil power plants technology, *Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants* (edited by A. Di Gianfrancesco), Woodhead Publ., 2017, s. 1 ÷ 49
12. Zieliński A., Austenitic steels for boiler elements in USC power plants. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 57, 2013, s. 68 ÷ 75
13. Zielińska-Lipiec A., Stale stosowane w energetyce konwencjonalnej i jądrowej. Kraków: Wydawnictwa AGH, 2015
14. Dobrzański J., Zieliński A., Hernas A., 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 2009, s. 47 ÷ 101
15. Dobrzański J., Zieliński A., Pasternak J., Hernas A., Doświadczenia z zastosowania nowych stali do wytwarzania elementów kotłów na parametry nadkrytyczne, *Prace IMŻ*, 1, 2010, s. 51 ÷ 60
16. Dobrzański J., 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, s. 1 ÷ 13

17. Hernas A., Uwarunkowania rozwoju krajowej energetyki, Materiały i technologie stosowane w budownictwie kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów, praca zbiorowa red. A. Hernas, Wyd. SITPH, Katowice 2009, s. 27 ÷ 46
18. Danielsen H. K., Hald J., Influence of Z – phase on long – term creep stability of martensitic 9 to 12%Cr steels, VGB PowerTech, 5, 2009, s. 68 ÷73
19. Spiegel M., Schraven P., New austenitic steels for the advanced USC power plants, Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants (ed. Di Gianfrancesco A.), Woodhead Publishing 2017, s. 375 ÷ 390
20. Mayer K. – H. Masuyama F., The development of creep – resistant steels, Creep resistant steels, (ed. Abe F., Kern T. – U., Viswanathan R.), Woodhead and Maney Publishing, Cambridge 2008, s. 15 ÷ 77
21. Barnard P., Austenitic steel grades for boilers in ultra-supercritical power plants, Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants (ed. Di Gianfrancesco A.), Woodhead Publishing 2017, s. 99 ÷119
22. Igarashi M., Alloy design philosophy of creep – resistant steel. Creep resistant steel (ed. Abe F., Kern T.-U., Viswanathan R.), Woodhad and Maney Publishing, Cambridge, 2008, s. 539÷572
23. Masuyama F., History of Power plants and Progress in hetat resistant steel ISIJ Inter., 41, 20001, s. 612÷4540
24. Golański G., Żarowytrzymałe stale austenityczne, Seria Monografie nr 73, Częstochowa 2017
25. Boiler Grade DMV 304HCu, Salzgitter Mannesmann Stainless Steel, 2008
26. Chi Ch., Yu H., Hie X., Advanced austenitic heat-resistant steels for ultra-super-critical (USC) fossil power plants, Alloy steel – properties and use (ed. By E. V. Morales) In Tech Publ. 2011, s. 171 ÷ 201
27. Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Seamless steel tube and Pipes for boilers, Tokyo, Japan, 2015
28. HR3C Material Data Sheet, Nippon Steel & Sumitomo Sheet, 2015
29. Hernas A., Dobrzański J., Pasternak J., Fudali S., Charakterystyki nowej generacji materiałów dla energetyki, Wyd. PŚ., Gliwice, 2015
30. Nippon Steel & Sumitomo Metal, HR3C Steel, 2015
31. Blicharski M., Inżynieria Materiałowa – stal., Wyd. PWN, Warszawa 2017
32. Brózda J., Stale austenityczne nowej generacji stosowane na urządzenia energetyki o parametrach nadkrytycznych i ich spawanie, Biuletyn Instytutu Spawalnictwa w Gliwicach , 5, 2004, s. 30÷40
33. Technical Handbook of Stainless Steels, Atlas Specialty Metals, 2003
34. Bai J., Yuan Y., Zhang P., Yan J., You C., Precipitation behavior of high-Nb containing modified HR3C heat-resistant steels during isothermal aging, Mater. Sc, and Tech., 35, 4, 2019, s. 1717 ÷ 1726
35. Abouzari S., Solid solution strengthening effect on creep strength of austenitic stainless steel, Royal Institute of Technology, Sztokholm, praca doktorska, 2012
36. Adamczyk J, Szkaradek K., Materiały metalowe dla energetyki jądrowej, Wyd. PŚ. Gliwice 1992

37. Dewar M., Characterization and evaluation of aged 20Cr32Ni1Nb stainless steel, University of Alberta, USA, praca doktorska, 2013
38. Farooq M., Strengthening and mechanizm degradation in austenitic stainless steel at elevated temperature, Royal Institute of Technology, Szokholm, praca doktorska, 2013
39. Gharebaghi A., Precipitation study in a high temperature austenitic stainless steel Rusing low voltage energy dispersive X-ray spectroscopy Royal Institute of Technology, Szokholm, praca doktorska, 2012
40. Padilha A. F., Rios P. R., Decomposition of austenite in austenitic stainless steels, ISIJ International, 42, 4, 2002, s. 325 ÷ 337
41. Plauta R. L., Herrera C., Escriba D. M., Rios P. R., Padilha A. F., A short review on wrought austenitic stainless steel at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance, Mater. Research, 10, 2007, s. 453 ÷ 460
42. Padilha A. F., Machado I. F., Plaut R. I., Microstructures and mechanical properties of Fe-15%Cr-15%Ni austenitic stainless steel containing different levels of niobium additions submitted to various processing stages, J. Mater. Process. Technol., 170, 2005, s. 89÷96
43. Bai G., Lu S., Li D., Li Y., Influences of niobium and solution treatment temperature of pitting corrosion behavior of stabilised austenitic stainless steel, Corr. Sc., 108, 2016, s. 111 ÷ 124
44. Jung S., Jeon Ch., Jo Y. H., Coi W. M., Lee B. J., Oh Y. J., Jang S., Lee S., Effect of tungsten and molybdenum on high – temperature tensile properties of five heat – resistant austenitic stainless steel, Mater. Sc. Eng., 656A, 2016, s. 190 ÷ 199
45. Zielińska–Lipiec A., Kozieł T., Czyrska–Filemonowicz A.: Quantitative characterization of the microstructure high chromium steel with boron for advanced steam power plants, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 43, 1, 2010, s. 200 ÷ 204
46. Bai G., Lu S., Li D., Li Y., Influences of niobium and solution treatment temperature of pitting corrosion behavior of stabilised austenitic stainless steel, Corr. Sc., 108, 2016, s. 111 ÷ 124
47. Padilha A.F., Escriba D. M., Materna-Moris E., Rieth M., Klimenkov M., Precipitation in AISI 316(N) during creep tests at 550 and 600°C up to 10 years. J. Nucl. Mater, 362, 2007, s. 132 ÷ 138
48. Sourmail T., Precipitation in creep resistant austenitic stainless steel, Mater. Sc. Techn., 14, 2001, s. 1 ÷ 14
49. Abe F., New martensitic steels, Material for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants (ed. Di Gianfrancesco A.) Woodhead Publishing 2017, 323÷374
50. Abe F., Precipitation design for creep strengthening of 9%Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants, Sci. Technol. Adv. Mater., 9, 2008, s. 1 ÷ 15
51. Kurban M., Erb U., Aust K. T., A grain boundary characterization study of boron segregation and carbide precipitation in alloy 304 austenitic stainless steel, Sc. Mater., 54, 2006, s. 1053 ÷ 1058
52. Laha K., Kyono J., Kishimoto S., Shinya N., Beneficial effect of B segregation on creep

- cavitation in a type 347 austenitic stainless steel, *Sc. Mater.* 52, 2005, s. 675 ÷ 678
53. Laha K., Kyono J., Sasaki T., Kishimoto S., Shinya N., Improved creep strength and creep ductility of type 347 austenitic stainless steel through the self – healing effect of boron for creep cavitation, *Metall. Mater. Trans.*, 36A, 2005, s. 399÷ 409
 54. Merda A., Klimaszewska K., Golański G., Charakterystyka nowoczesnych austenitycznych stali żarowytrzymałych. Postępy w naukach technicznych i informatycznych oraz współczesne metody, nauczania (ed. Czyż S., Szala M.) Wyd. Naukowe Tygiel, Lublin, 2016, s. 29 ÷ 43
 55. Cai B., Kang J. H., Hong Vg. W., Kim S. J., Effect of N and Cu on precipitation and creep life of 3016L austenitic stainless steel at 650°C *Mater. Sc. Eng.*, 662A, 2016, s. 198 ÷ 203
 56. Alaneme K. K., Hong S. M., Sen I., Fluery E., Ramamurty U., Effect of copper addition on the fracture crack growth behavior of solution heat – treated SUS 40H austenitic steel, *Mater. Sc. Eng.*, 527A, 2010, s. 4600 ÷ 4604
 57. Sen I., Amankwah E., Kumar N. S., Fleury E., Oh – ishi K., Hono K., Ramaurty U., Microstructure and mechanical properties of annealed SUS304H austenitic stainless steel with copper, *Mater. Sc. EMg.*, 528A, 2011, s. 4491 ÷ 4499
 58. Golański G., Zieliński A., Purzyńska H., Precipitation processes in creep-resistant austenitic steels, *Austenitic Stainless Steels. New Aspects*, (Edited by Tomasz Tański), InTech publication, 2018, s. 93 ÷ 112
 59. DataSheet SMV 347HFG Salzgitter Mannesmann Stainless Steel, 2008
 60. PN-EN 10216-5:2014 Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 5: Rury ze stali odpornych na korozję
 61. Kuboň Z., Stejskalová S., Kander L., 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*, 2017, s. 63 ÷ 92
 62. Yoshikawa K., Teranishi H., Tokimasa K., Fujikawa H., Miura M. Kubota K., Fabrication and properties of corrosion resistant TP347H stainless steel, *Journal of Material Engineering* 10, 1988, s. 69 ÷ 84
 63. Karjalainen L.P., Taulavuori T., Sellman M., Kyröläinen A., Some strengthening methods for austenitic stainless steels, *Steel Research* 79, 2008, s. 404 ÷ 412
 64. Yan J., Gu Y., Lu J., On precipitates in Fe-Ni base alloy used for USC boiler, *Materials Science and Technology*, 2015, 31 (4), s. 389 ÷ 400
 65. Jinmin V. B., Montgomery M., Larsen O. H., Jensen S. A., Investigation of steam oxidation behavior of the austenitic steel TP347. *Materials Research*, 2005, s. 371 ÷ 375
 66. Burzyńska – Szyszko M., *Materiały konstrukcyjne*, PW, Warszawa 2011
 67. Koji H., Takayoshi N., Mitsuharu T., Unusual dynamic precipitation softening induced by dislocation glide in biomedical beta-titanium alloys, *Scientific Reports*, 2017 (8056), s. 1 ÷ 8
 68. Faulkner R. G., Grain boundaries in creep - resistant steels, *Creep resistant steels*, (ed. Abe F., Kern T. U., Viswanathan R.), Woodhead and Maney Publish, Cambridge 2008, s. 330 ÷ 349
 69. Trindade V. B., Krupp U., Hanjari B. Z., Yang S., Christ H. J., Effect of alloy grain size

- on the high – temperature oxidation behavior of the austenitic steel TP347, Mater. Research, 8, 2005, s. 371 ÷ 375
70. Hsieh Ch.-Ch., Wu W., Overview of intermetallic sigma (σ) phase precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel., Mater. Sc. Eng., 318A, 2001, s. 285 ÷ 292
 71. Zhou Y., Aust K. T., Erb U., Palumbo G., Effects of grain boundary structure on carbide precipitation in 304L stainless steel, Sc. Mater., 45, 2001, s. 49 ÷ 54
 72. Lo K. H., Shek C.H., Lai K. L., Recent developments in stainless steel, Mater. Sc. Eng. R 65, 2009, s. 39 ÷ 104
 73. Salzgitter Mannesmann Stainless Tubes. 2008. Boiler Grade DMV 304 H
 74. Hernas A., Żarowytrzymałość stali i stopów, Wyd. Politechniki Śl., Gliwice, 2000
 75. Golański G., Stachura S.: Charakterystyka nowych niskostopowych stali dla energetyki, Hutnik – Wiadomości Hutnicze, 9, 2009, s. 679 ÷ 683
 76. Dobrzański J., Materiałoznawcza interpretacja trwałości stali dla energetyki, Scientific International Journal of the World Academy of Materials and Manufacturing Engineering, Open Access Library, 3, 2011, s. 228 ÷ 240
 77. Panait C. G., Bendick W., Fuchsmann A., Gourgues-Lorenzon A. F., Besson J., Study of the microstructure of the Grade 91 steel after more than 100,000 h of creep exposure at 600°C, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 87, 2010, s. 326 ÷ 335
 78. Panait C. G., Zielińska-Lipiec A., Kozieł T., Czyrska-Filemonowicz A., Gourgues-Lorenzon A. F., Bendick W.: Evolution of dislocation density, size of subgrains and MX-type precipitates in a P91 steel during creep and during thermal ageing at 600°C for more than 100,000 h, Materials Science and Engineering A, 527, 2010, s. 4062 ÷ 4069
 79. Golański G., Stachura S., Wieczorek P.: Analiza zmian w strukturze i własnościach długotrwale starzonej stali X10CrMoVNb91, Inżynieria Materiałowa, 5, 2005, s. 650 ÷ 652
 80. Cipolla L., Caminada S., Venditti D., Danielsen H. K., Di Gianfrancesco A.: Microstructural evolution of ASTM P91 after 100,000 hours exposure at 550°C and 600°C, 9th Liege Conference: Materials for Advanced Power Engineering 2010, s. 272 ÷ 285
 81. Golański G., Procesy degradacji mikrostruktury stali austenitycznych. Sem. Szkol. UDT O/Lódź, „Problemy eksploatacyjne stali nowej generacji w instalacjach przemysłowych”, Łódź, 2017
 82. Dobrzański J., Trwałość elementów ciśnieniowych bloków energetycznych, Wyd. IMŻ, Gliwice, 2019
 83. Nuklin I., Kipelova A., Kaibyshev R., Effect of high – temperature exposure on the mechanical properties of 18Cr-8Ni-W-Nb-V-N stainless steel, Mater. Sc. Eng., 591A, 2012, s. 61 ÷ 66
 84. Golański G., Kolan C., Zieliński A., Urbańczyk P., Analiza zmian w mikrostrukturze i właściwościach mechanicznych austenitycznej stali TP347HFG po eksploatacji w temperaturze 585°C, Energetyka, 2019, 11, s. 751 ÷ 753
 85. Zieliński A., Dobrzański J., Purzyńska H., Golański G., Properties, structure and creep resistance of austenitic steel Super304H, Mater. Testing, 57, 10, 2015, s. 859 ÷ 865

86. Golański G., Lis A. K., Słania J., Zieliński A. Microstructural aspect of long term service of the austenitic TP347HFG stainless steel, Arch. Metall. Mater., 60, 2015, s. 2091 ÷ 2094
87. Golański G., Kolan C., Zieliński A., Klimaszewska K., Merda A., Sroka M., Kłosowicz J., Microstructure and mechanical properties of HR3C steel after service, Arch. Mater. Sc. Eng., 81, 2016, s. 62 ÷ 67
88. Chen S. W., Zhang C., Xia Z. X., Ishikawa H., Yang Z. G., Precipitation behavior of Fe₂Nb Laves phase on grain boundaries in austenitic heat resistant steels, Mater. Sc. Eng., 615A, 2014, s. 183 ÷ 188
89. Wang J.-Z., Liu Z.-D., Bao H.-S., Cheng S.-C., Evolution of precipitates of S31042 heat resistant steel during 700°C aging, Journal of Iron and Steel Research, International, 2013, 20(10), s. 113 ÷ 121
90. Anburaj J., Mohamed S., Nazirudeen S., Narayanan R., Anandavel B., Chandrasekar A., Ageing of forged super austenitic stainless steel: precipitate phases and mechanical properties, Mater. Sc. Eng., 535A, 2012, s. 99 ÷ 107
91. Minami Y., Kimura H., Ihara Y., Microstructural changes in austenitic stainless steel during long-term aging, Mater. Sc. Techn., 2, 1986, s. 795 ÷ 806
92. Blicharski M., Inżynieria Materiałowa, Warszawa, 2014
93. Zieliński A., Golański G., Sroka M., Evolution of the microstructure and mechanical properties of HR3C austenitic stainless steel after ageing for up to 30,000 h at 650-750°C, Materials Science and Engineering: A, 796, 2020, s. 139944
94. Di Gianfrancesco A., Cipolla L., Venditti D., Neri S., Calderini M.: Creep behaviour and microstructural stability of FB2 (CrMoCoB) steel trial rotor, ECCC Creep Conference, Zurich, 2009, s. 919 ÷ 934
95. Di Gianfrancesco A., Cipolla L., Venditti D., Neri S., Calderini M., Creep behaviour and microstructural analysis of FB2 trial rotor steel, Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, Proceedings from the 5th International Conference, Florida, 2007, s. 366 ÷ 376
96. Staub F., Metaloznawstwo, Śląskie Wydawnictwo Techniczne, Katowice, 1994
97. Semba H., Abe F.: Creep deformation behavior and microstructure in high boron containing 9%Cr ferritic heat resistant steels, Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, Proceedings from the 4th International Conference, South Carolina, 2004, s. 1229 ÷ 1241
98. Perrin I. J., Fishburn J. D., Design and life assessment of ultrasupercritical coal-fired boilers, Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, Proceedings from the 4th International Conference, South Carolina, 2004, s. 201 ÷ 216
99. Abe F., Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants, Science and Technology of Advanced Materials, 9, 2008, s. 1 ÷ 15
100. Pickering F. B., Historical development and microstructure of high chromium ferritic steels for high temperature applications. Microstructural development and stability in high chromium ferritic power plant steels, The Institute of Materials Cambridge, London, 1997

101. Kadoya Y., Dyson B. F., McLean M.: Microstructural stability during creep of Mo- or W-bearing 12Cr steels, *Metallurgical and Materials Transformations A*, 33A, 2002, s. 2549 ÷ 2557
102. Abe F., Horiuchi T., Taneike M., Sawada K., Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature, *Materials Science and Engineering A*, 378, 2004, s. 299 ÷ 303
103. Abe F., Taneike M., Sawada K., Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 84, 2007, s. 3 ÷ 12
104. Zhou Y. H., Liu Ch. X., Liu Y. Ch., Guo Q. Y., Li H. J., Coarsening behavior of MX carbonitrides in type 347H heat-resistant austenitic steel during thermal ageing, *Inter. Miner., Metall. Mater.*, 23 (3) 2016, s. 283 ÷ 293
105. Abe F., Tabuchi M., Semba H., Igarashi M., Yoshizawa M., Komai N. Fujita A.: Feasibility of MARBN steel for application to thick section boiler components in USC power plant at 650°C, *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, Proceedings from the 5th International Conference, Florida, 2007*, s. 92 ÷ 106
106. Danielsen H. K., Z - phase in 9÷12%Cr steel, *VGB PowerTech*, 5, 2009, s. 68 ÷ 73
107. Li Y., Liu Y., Liu Ch., Li Ch., Li H., Mechanism for the formation of Z-phase in 25Cr-20Ni-Nb-N austenitic stainless steel, *Mater. Letter*, 233, 2018, s. 16 ÷ 19
108. Zieliński A., Dobrzański J., Rozmus R., Kania Z., Wpływ długotrwałego oddziaływania temperatury i naprężenia na trwałość eksploatacyjną stali HR3C i jej jednorodnego złącza spawanego, *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza* 69 (2) 2017, s. 48 ÷ 57
109. <https://www.gov.pl/web/klimat/polityka-energetyczna-polski> 10.07.2021
110. Chrzan T., Bezpieczeństwo energetyczne Polski w zakresie energii elektrycznej, *Logistyka*, 4, 2015, s. 1 ÷ 8
111. Braun J., Bezpieczeństwo energetyczne jako dobro publiczne – miary i czynniki wpływające na poziom, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Katowicach*, 358, 2018, s. 23 ÷ 32
112. Ogarek P., Przyszłość odnawialnych źródeł energii w Polsce w oparciu o politykę energetyczną Polski, *Bezpieczeństwo energetyczne Polski i Europy, Uwarunkowania-wyzwania-inowacje*, red. Ruszel M., Podmiotko S., Instytut Polityki Energetycznej, Rzeszów, 2019, s. 98 ÷ 119
113. Kiciński K., Quo vadis energetyka, *Nowa Energia*, 2, (62), 2018, s. 61 ÷ 66
114. <https://www.gov.pl/web/klimat/polityka-energetyczna-polski-do-2040-r-przyjeta-przez-rade-ministrow> stan na 15.04.2021
115. https://www.kobize.pl/uploads/materialy/materialy_do_pobrania/raport_co2/2020/KOBiZE_Analiza_rynk_CO2_grudzie%20C5%84_2020.pdf stan na 15.12.2020
116. Klimaszewska K., Zielińska-Lipiec A., Golański G., Mikrostruktura i właściwości mechaniczne stali T91 po długotrwałej eksploatacji, *Rozwój tworzyw inżynierskich i nauk o materiałach*, Wydawnictwo Naukowe Tygiel 2018, s. 55 ÷ 66
117. Szczerbowski R., Strategia zrównoważonego rozwoju a sektor wytwarzania energii w Polsce, *Energetyka*, 2018, 7, s. 384 ÷ 388
118. Chmielak T., Kierunki rozwoju energetyki konwencjonalnej, *Prace Naukowe Instytutu*

- Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej, Konferencje 2000, 56, 10, s. 5-22, 29
119. Masuyama F., Advanced power plant development and material experiences in Japan, Proc. of the 8th Liege Conf. Materials for advanced, 2006, s. 175 ÷ 187
120. PN-EN ISO 643:2020-07 Stal -- Mikrograficzne określanie wielkości ziarna
121. PN – EN 10216 – 2:2014 Rury stalowe bez szwu do zastosowań ciśnieniowych. Warunki techniczne dostawy. Część 2: Rury ze stali niestopowych i stopowych z określonymi własnościami w temperaturze podwyższonej
122. PN – EN 10302:2009 Stale, stopy niklu i kobaltu żarowytrzymałe
123. Oua P., Xing H., Wang X., Sun J., Cui Z., Yang Ch., Coarsening and hardening behaviors of Cu-rich precipitates in Super 304H austenitic steel, Metall. Mater. Trans. A., 2015, 46, s. 3909 ÷ 3916
124. Zhou, L. Zhu, Y. Liu, Z. Lu, L. Chen Precipitates and precipitation strengthening of Sanicro 25 welded joint base metal crept at 973K, Steel research Int. 88, 2017, s. 1 ÷ 9
125. Oh Y.-J., Lee B.J., Yoo O., Lee B.S., Hong J.H., Precipitation behavior of carbonitrides in type 347 stainless steel with various C and N contents, Metall. Mater. Trans., 33A, 2002, s. 1565 ÷ 1569
126. Erneman J., Schwind M., Andrén H.-O., Nilsson J.-O., Wilson A., Ågren J.: The evolution of primary and secondary niobium carbonitrides in AISI 347 stainless steel during manufacturing and long-term ageing. Acta Mater., 54, 2006, s. 67 ÷ 76
127. Ayer R., Klein C.F., Marzinskyi C.N., Instabilities in stabilized austenitic stainless steels. Metal. Trans., 23A, 1992, s. 2455 ÷ 2467
128. Hong H.U., Rho B.S., Nam S.W., Correlation of the $M_{23}C_6$ precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel, Mater. Sc. Eng., 318A, 2001, s. 285 ÷ 292
129. Lai J.K.L., A review of precipitation behaviour in AISI type 316 stainless steel, Mater. Sc. Enh., 61, 1983, s. 101 ÷ 109
130. Tseng C.C., Shen Y., Thompson S.W., Mataya M.C., Krauss G., Fracture and the formation of sigma phase, $M_{23}C_6$, and austenite from delta – ferrite in an AISI 304L stainless steel. Metall. Mater. Trans., 25A, 1994, s. 1147 ÷ 1158.
131. Guan K., Xu X., Wang Z., Effect of aging at 700°C on precipitation and toughness AISI 321 and AISI 347 austenitic stainless steel welds, Nucl. Eng. Des. 235, 2005, s. 2485 ÷ 494.
132. Zhou J., Ling P., Su S., Hu J., Xu K., Wang Y., Hu S., Zhu M., Xiang J., Energy analysis of a 1000 MW single reheat advanced supercritical carbon dioxide coal – fired partial flow Power plant, Fuel, 255, 2019, 11577
133. Sawada K., Hatakeyama T., Sekido K., Kimura K., Microstructural changes and creep-strength degradation in 18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N steel, Mater. Charact., 178, 2021, 111286
134. Liu H., Wei L., Ma M., Zheng J., Chen L., Misra R. D. K. Laves phase precipitation behavior and high-temperature strength of W-containing ferritic stainless steel, J. Mater. Resear. Techn., 9, 2020, s. 2127 ÷ 2135
135. Chen X., Liu Q., Yuan C., Sheng T., Zhang X., Han D., Xu Z., Huang X., Liao H., Jiang Y., Dong W., Emission characteristics of fine particulate matter from ultra-low emission

- power plants, Environmental Pollution, 255, 2019, s. 113 ÷ 157
136. Du J., Zhang Y., Wang Sh., Zhou Sh., Liu P., Xie X., Geng W., Zhan Q. Multiphase strengthening of nanosized precipitates in a cost-effective austenitic heat-resistant steel, Steel Research Inter., 91, 2020, 2000122
137. Barcik J., Mechanism of σ – phase precipitation in Cr-Ni austenitic stainless steels. Corr. Sc. , 108, 2016, s. 111 ÷ 124
138. Pohl M., Storz O., Glogowski T., Effect of intermetallic precipitation on the properties of duplex stainless steel, Mater. Charact., 58, 2007, s. 65 ÷ 71
139. Chi Ch.-Y., Yu H.-Y., Dong J.-X., Xie X.-S., Cheng X.-F., Lin F., Strengthening effect of Cu – rich phase precipitation in 18Cr9Ni3CuNbN austenitic heat – resistant steel, Acta Metall, Sin (Eng. Lett), 24, 2011, s. 141 ÷ 147
140. Zhang J., Wang H., Cheng C.-Q., Fang Y., Li X., Precipitation in 25Cr20NiNbN austenitic steel after ageing at 750°C, Materials at High Temp. 2015, 32 (5), s. 461 ÷ 467
141. Chen A.Y., Hu W.F., Wang D., Zhu Y. K., Wang P., Yang H., Wang X. Y., Gu J. F., Lu J., Improving the intergranular corrosion resistance of austenitic stainless steel by high density twinned structure, Scripta Materialia 13, 2017, s. 264 ÷ 268
142. Wang B., Liu Z.-Ch. Cheng S.-CH., Liu Ch-M., Wang J.-Z., Microstructure evolution and mechanical properties of HR3C steel during long-term aging at high temperature, Journal of Iron and Steel Research, International, 2014, 21 (8), s. 765 ÷ 773
143. Du H., Cheng Y., Hou L., Li Y., Wei Y., Evolution of intergranular corrosion resistance for HR3C heat – resistant austenitic stainless steel at elevated temperature, Corrosion Engineering, Science and Technology, 52 (5), 2017, s. 343 ÷ 348
144. Li Y., Wang X., Precipitation behavior in boundaries and its influence on impact toughness in 22Cr25Ni3W3CuCoNbN steel during short-term ageing, Mater. Sc. Eng., 809A, 2021, 140924
145. Källqvist J., Andrén H.-O., Microanalysis of a stabilised austenitic stainless steel after long term aging, Mater. Sc. Eng., 270A, 1999, s. 27 ÷ 32
146. Peng B., Zhang H., Hong J., Gao J., Zhang H., Li, J., Wang Q., The evolution of precipitates of 22Cr-25Ni-Mo-Nb-N heat-resistant austenitic steel in long term creep, Mater. Sc. Eng., 527A, 2010, s. 4424 ÷ 4430
147. Yana Y., Zhu, L., Wang Q., Zhu Ch., Microstructural evolution and the effect on hardness and plasticity of S31042 heat-resistant steel during creep, Mat. Sc. Eng. 608A, 2014, s. 164 ÷ 173
148. Li D. J., Gao Y., Tan J. L., Wang F. G., Zhang J. S., Effect of σ phase on the creep properties of Cr25Ni20 stainless steel, Sc. Metall., 23, 1989, s. 1319 ÷ 1321
149. Klimaszewska K., Wpływ temperatury i czasu starzenia na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stali Super 304H, Nowoczesne technologie XXI w. - przegląd, trendy i badania. T.1 (red.) Danielewska Alicja, Maciąg Monika, Wyd. Naukowe Tygiel, Lublin, 2019, s. 65 ÷ 72
150. Cizner J., Hruška J., Mlnářik J., Operation corrosion test of austenitic steel bends for supercritical coal boilers, Korozje a Ochrana Materialu, 2016, 60 (1), s. 21 ÷ 27
151. Hong H.U., Rho B.S., Nam S.W., Correlation of the $M_{23}C_6$ precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel, Mater. Sc. Eng., 318A, 2001,

- s. 285 ÷ 292
152. Wei L., Hao W., Cheng Y., Tan S., Isothermal aging embrittlement in an Fe-22Cr-25Ni alloy, *Mater. Sc. Eng.*, 737A, 2018, s. 40 ÷ 46
 153. Klementti K., Hanninen H., Kivilathi J., The effect of sigma phase formation on the corrosion and mechanical properties of Nb- stabilized stainless steel cladding. *Welding Research Supplement*, January 1984, s. 17 ÷ 25
 154. Yan J., Gu Y., Sun F., Xu X., Yuan Y., Lu J., Yang Z., Evolution of microstructure and mechanical properties of a 25Cr-20Ni heat resistant alloy after long-term service, *Mater. Sc. Eng.*, 675A, 2016, s. 289 ÷ 298
 155. Zhu C. Z. Yuan Y., Bai J. M., Zhang P., You C. Y., Gu Y. F., Impact toughness of a modified HR3C austenitic steel after long-term thermal exposure at 650°C, *Mater. Sc. Eng.*, 740-741A, 2019, s. 71 ÷ 81
 156. Iseda A., Okada H., Semba H., Igarashi M., Long term creep properties and microstructure of Super 304H, TP347HFG and HR3C for A-USC boilers, *Energy Materials*, 2 (4), 2007, s. 199 ÷ 206
 157. Tassa O., Matera S., Sandstrom R., Zurek J., Farooq M., Microstructure evolution after long term high temperature exposure of 22-25Cr austenitic stainless steel, *Materials for Advanced Power Engineering*, 2014, s. 161 ÷ 170
 158. Zhou Q., Ping S., Meng X., Wang R., Gao Y., Precipitation kinetics of $M_{23}C_6$ carbides in the Super 304H austenitic heat – resistant steel, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26 (12), 2017, s. 6130 ÷ 6139
 159. Nikulin I., Kipelova A., Kaibyshev R., Effect of high temperature exposure on the mechanical properties of 18Cr-8Ni-W-Nb-V-N stainless steel, *Mater. Sc. Eng.*, 554 A, 2012, s. 61 ÷ 62