

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA



**WYDZIAŁ INŻYNIERII PRODUKCJI I
TECHNOLOGII MATERIAŁÓW**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Autor: mgr inż. Agata Tolarczyk

**Procesy wydzieleniowe zachodzące w długotrwanie
starzonym stopie na bazie niklu**

Promotor: Prof. dr hab. inż. Grzegorz Golański

Promotor pomocniczy: dr inż. Hanna Purzyńska

Częstochowa 2025

Spis treści

STRESZCZENIE	3
SUMMARY	5
I PRZEGLĄD LITERATURY	7
1. Wprowadzenie	7
2. Charakterystyka stopu na bazie niklu HR6W	20
3. Degradacja mikrostruktury stopów o strukturze austenitycznej	34
II BADANIA WŁASNE	52
1. Teza i cel pracy	52
2. Zakres badań	53
3. Materiał do badań	55
4. Metodyka badań	56
4.1. Badania mikrostrukturalne wraz z identyfikacją wydzieleni	56
4.2. Badania stereologiczne	56
4.3. Badania właściwości mechanicznych	57
5. Wyniki badań i ich analiza	58
5.1. Badania mikrostrukturalne	58
5.1.1. Mikrostruktura stopu HR6W w stanie dostawy	58
5.1.2. Mikrostruktura stopu HR6W po procesie starzenia	63
5.2. Badania stereologiczne	89
5.2.1. Analiza statystyczna wielkości ziarna	89
5.2.2. Analiza ilościowa bliźniaków	92
5.3. Badania właściwości mechanicznych	96
Podsumowanie wyników badań	104
Stwierdzenia i wnioski	109
LITERATURA	111
SPIS TABEL	123
SPIS RYSUNKÓW	124

STRESZCZENIE

Bezpieczeństwo energetyczne kraju, związane jest nie tylko z gwarancją ciągłych, nieprzerwanych dostaw energii w przystępnej cenie, ale również z dostępnością infrastruktury oraz niezawodnością operacyjną źródeł wytwórczych. Pierwszy z tych czynników zapewniają elektrownie atomowe, a w polskich realiach konwencjonalne bloki węglowe, które w przeciwieństwie do tzw. odnawialnych źródeł energii (OZE) zapewniają stabilny, przewidywalny i ciągły dostęp do wytwarzanej energii. Z kolei w drugim przypadku niezawodność elementów maszyn i urządzeń bloku energetycznego związana jest z jego badaniami diagnostycznymi, obejmującymi m.in. badania metalograficzne.

Wymóg ograniczenia emisji CO₂ do atmosfery w przemyśle elektroenergetycznym spowodował m. in. budowę w Polsce 5 nowych bloków na parametry nadkrytyczne. Bazowano w nich przede wszystkim na nowoczesnych gatunkach żarowytrzymałych stali i stopów. Wprowadzenie nowoczesnych materiałów do energetyki poprzedzone jest wieloletnimi badaniami, mającymi zweryfikować właściwości badanego stopu w aspekcie jego potencjalnego zastosowania jako żarowytrzymałego materiału konstrukcyjnego. Bazując na badaniach metaloznawczych (niszczących i nieniszczących) analizowanego stopu buduje się jego charakterystyki i bazy danych, które w przyszłości mogą być podstawową do oceny stopnia i szybkości degradacji elementów i części wykonanych z tego materiału w czasie jego rzeczywistej eksploatacji w bloku energetycznym.

Jednym z nowoczesnych żarowytrzymałych materiałów przeznaczonym na elementy krytyczne jest stop na bazie niklu 23Cr-45Ni-6W-Nb-Ti-B (HR6W).

Wstępne badania własne oraz dane literaturowe wskazują, że głównym procesem degradującym mikrostrukturę i właściwości użytkowe stopów o osnowie austenitycznej w czasie ich eksploatacji są procesy wydzieleniowe oraz zmiany w morfologii wydzieleni faz wtórnych. Stąd też, głównym celem pracy doktorskiej były badania i analiza procesów wydzieleniowych zachodzących w stopie HR6W po długotrwałym starzeniu w temperaturze 700 i 800°C i w czasie do 20 000 godzin oraz ich wpływ na zmiany we właściwościach mechanicznych.

Realizację badań poprzedził przegląd literatury, który składał się z trzech rozdziałów. Pierwszy z nich zawiera opis wymagań Unii Europejskiej odnośnie udziału

energetyki konwencjonalnej przy produkcji energii elektrycznej w Polsce, a także wskazuje na rodzaje materiałów stosowanych w nadkrytycznych parametrach pracy. Drugi rozdział zawiera dotychczas opublikowane informacje naukowe na temat materiału badawczego - stopu na bazie niklu HR6W. Część literaturową zamyka rozdział obejmujący opis mechanizmów degradacji mikrostruktury materiałów stosowanych w energetyce, ze szczególnym uwzględnieniem stopów o osnowie austenitycznej wraz z opisem potencjalnie występujących w mikrostrukturze tych materiałów wydzieleni faz pierwotnych i wtórnych.

Część badawcza pracy rozpoczyna się postawioną tezą wraz z poszczególnymi celami pracy. W kolejnych rozdziałach przedstawiono zakres badań własnych, scharakteryzowano materiał do badań oraz przedstawiono metodykę badań. Następnie zaprezentowano wyniki badań metaloznawczych stopu HR6W w stanie dostawy oraz po długotrwałym starzeniu. W celu określenia wpływu długotrwałego oddziaływania temperatury na degradację mikrostruktury badanego stopu przeprowadzono badania mikrostrukturalne przy użyciu mikroskopii świetlnej, skaningowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Całość pracy uzupełniono badaniami właściwości mechanicznych, obejmującymi przeprowadzenie: statycznej próby rozciągania, próby udarności oraz pomiaru twardości, celem określenia wpływu degradacji mikrostruktury na zmiany właściwości mechanicznych badanego stopu.

Uzyskane wyniki badań własnych pozwoliły na zbudowanie modelu degradacji mikrostruktury poprzez określenie sekwencji wydzieleni oraz opracowanie graficznego schematu zmian w mikrostrukturze badanego stopu. Jak wykazuje praktyka inżynierska, schemat zmian w mikrostrukturze stopu stosowanego w energetyce, jest pomocny w diagnostyce materiałowej w ocenie stanu wyczerpania danego materiału. Do prawidłowej oceny stanu wyeksploatowania materiału wykorzystuje się również znajomość długotrwałego wpływu temperatury na zmiany we właściwościach mechanicznych tego stopu. W badanym żarowytrzymałym stopie na bazie niklu HR6W potwierdzono tezę pracy, o dominującym wpływie procesów wydzieleniowych na stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych.

SUMMARY

The country's energy security is not only related to the guarantee of continuous uninterrupted energy supplies at an affordable price, but also to the availability of the infrastructure and the operational reliability of the generating sources. The first of these factors is provided by nuclear power plants, and in the Polish conditions, by the coal-fired power units. These units contrary to the so-called renewable energy sources (RES) ensure stable, predictable, and continuous access to the produced energy. However, in the other case, the reliability of the elements of machines and devices of a power unit is connected with diagnostic tests, including metallographic tests.

The requirement to limit CO₂ emissions into the atmosphere in the power industry has caused, among others, the construction of 5 new supercritical units in Poland. These units are based primarily on modern heat-resistant steels and alloys. The introduction of modern materials into the power industry is preceded by many years of research to verify the properties of the alloy under study in terms of its potential use as a heat-resistant structural material. Based on metallurgical tests (destructive and non-destructive) of the analyzed alloy, its characteristics and databases are being developed, which in the future may be the basis for assessing the degree and rate of degradation of components and parts made of this material during its actual operation in a power unit.

One of the modern heat-resistant materials intended for critical components is the nickel-based alloy 23Cr-45Ni-6W-Nb-Ti-B (HR6W).

The initial individual research and literature data show that the main process degrading the microstructure and functional properties of alloys with austenitic matrix during their service are the precipitation processes and changes in morphology of the secondary phase precipitates. Thus, the main purpose of the doctoral thesis were the tests and analysis of precipitation processes running in the nickel-based HR6W alloy after long-term ageing at the temperature of 700 and 800°C and time up to 20 000 hours, and their influence on the changes in the mechanical properties.

The research was preceded by a literature review, which consisted of three chapters. The first one contains a description of the requirements of the European Union regarding the share of conventional energy in electricity production in Poland, and also indicates the types of materials used in supercritical operating parameters. The second chapter contains previously published scientific information on the research material -

nickel-based alloy HR6W. The literature part concludes with a chapter containing a description of the mechanisms of degradation of the microstructure of materials used in the power industry, with particular emphasis on austenitic matrix alloys, along with a description of the primary and secondary phase precipitations potentially occurring in the microstructure of these materials.

The research part of the paper begins with a thesis and particular aims of the work. In the following chapters, the scope of individual research is presented, the research material is characterized, and the research methodology is described. The metallographic tests results are then presented for HR6W alloy in the as-received state and after long-term ageing. To determine the influence of long-term effect of temperature on the degradation of the microstructure of the examined alloy, microstructural tests were carried out using optical microscopy, scanning microscopy, and transmission electron microscopy.

The entire study was supplemented with mechanical property tests, including static tensile testing, impact testing, and hardness measurement, in order to determine the impact of microstructure degradation on changes in the mechanical properties of the tested alloy.

The obtained results of individual research allowed building a model of microstructure degradation through determining the sequence of precipitates and preparing a graphical pattern of changes in the microstructure of the given alloy. As the engineering practice shows, the pattern of changes in the microstructure of an alloy used in the power industry is helpful for the material diagnostics to assess the degree of fatigue of the given material that the power boiler elements are made of. What is also used for the correct assessment of the degree of material exhaustion is also the knowledge of long-term influence of temperature on the changes in mechanical properties of the alloy. For the examined creep-resisting nickel-based HR6W alloy, the research has confirmed the thesis about the dominant influence of precipitation processes on the stability of microstructure and mechanical properties.

I PRZEGLĄD LITERATURY

1. Wprowadzenie

Ciągły postęp cywilizacyjny, a co za tym idzie zwiększające się zapotrzebowanie na energię elektryczną w Polsce i na świecie determinuje poszukiwanie nowych technologii mogących sprostać coraz nowszym wymaganiom. Sektor energetyczny jest zobowiązany do reagowania na zmiany w otoczeniu regulacyjnym i technologicznym, a do najważniejszych wyzwań należą: ograniczenie szkodliwego oddziaływania na środowisko oraz modernizacja istniejących sektorów poprzez np. poprzez wprowadzanie innowacyjnych i efektywnych technologii [1]. W Polsce z roku na rok obserwuje się spadek produkcji energii elektrycznej. Przykładowo w sierpniu 2025 roku Polska wyprodukowała 12,8 TWh energii elektrycznej, co stanowi spadek o 6% w porównaniu do sierpnia 2024 roku. Odwrotną zależność obserwuje się w przypadku udziału OZE przy produkcji energii elektrycznej w Polsce. W sierpniu 2025 ze źródeł odnawialnych pochodziło łącznie 37,5% (4,8 TWh), co w porównaniu do roku ubiegłego szacuje przyrost na poziomie około 9 % [2].

Polska jako kraj członkowski Unii Europejskiej, bierze czynny udział we wdrożeniu unii energetycznej oraz budowy jednolitego rynku energii UE. Wraz z początkiem roku 2021 weszła w życie tzw. „**Polityka energetyczna Polski do 2040 r.**” w skrócie nazywana **PEP2040**. Projekt ten wyznacza ogólne ramy transformacji energetycznej w Polsce oraz kierunki rozwoju sektora energii z uwzględnieniem zadań niezbędnych do realizacji. PEP2040 stanowi uzupełnienie zawartego w grudniu 2015 roku *Porozumienia Paryskiego* zobowiązującego wszystkie kraje Unii Europejskiej do ograniczenia wzrostu średniej globalnej temperatury poprzez np. zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych i zwiększenie udziału OZE przy produkcji energii elektrycznej [3, 4]. Polityka energetyczna Polski uwzględnia dotychczas przyjęte cele klimatyczne – energetyczne, czyli tzw. Europejski Zielony Ład, a także strategię odbudowy gospodarczej po pandemii COVID. Europejski Zielony Ład jest to dotychczas przyjęta strategia zakładająca osiągnięcie neutralności klimatycznej do 2050 roku. Osiągnięcie tego poziomu wymusza odejście od powszechnie obowiązującego modelu gospodarki liniowej, który opierał się na wykorzystaniu do produkcji energii elektrycznej surowców naturalnych nieodnawialnych, takich jak węgiel kamienny czy brunatny i przejście na model cyrkularny zależny od dostępności surowców odnawialnych [5].

Pakiet PEP2040 zawiera uwarunkowania oraz opis stanu sektora energetycznego. Wyznaczono **trzy filary** zmian, które następnie dzielą się na osiem celów szczegółowych (rys. 1).

Celem realizacji działań wskazanych w PEP2040 jest przeprowadzenie transformacji energetycznej dążącej do niskoemisyjności. Cel ten zostanie osiągnięty poprzez zaangażowanie krajowego przemysłu przy zapewnieniu bezpieczeństwa energetycznego kraju, poprzez wprowadzenie innowacji zgodnych z obecnymi restrykcjami środowiskowymi [3].



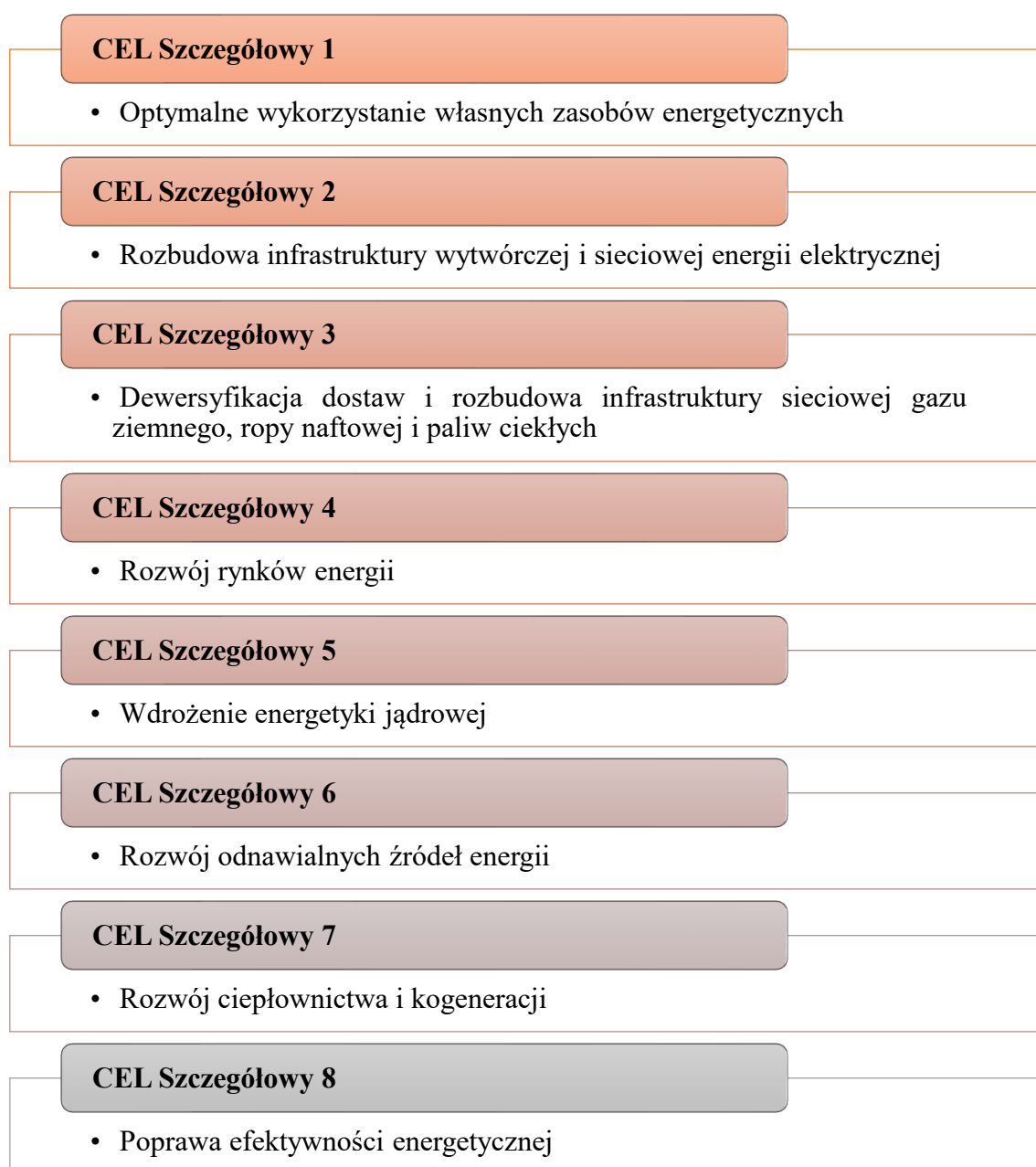
Rys. 1. Filary Polityki energetycznej Polski do 2040 r [3]

Pierwszym filarem jest „**Sprawiedliwa transformacja**” związana z umożliwieniem rozwoju we wszystkich regionach, a szczególnie w tych, które dotknęły negatywne skutki niskoemisyjnej transformacji energetycznej. Jej celem będzie budowanie nowych miejsc pracy i nowych gałęzi gospodarczych w oparciu o najnowsze innowacje technologiczne.

Następnym postanowieniem jest „**Zeroemisyjny system energetyczny**” polegający na zmniejszeniu emisyjności zanieczyszczeń emitowanych w sektorze energetycznym. Osiągnięcie tego celu będzie realizowane poprzez wdrożenie energetyki jądrowej i wiatrowej oraz dzięki zwiększeniu roli energetyki lokalnej przy zachowaniu bezpieczeństwa energetycznego kraju.

Ostatnim filarem jest „**Dobra jakość powietrza**”, który ma zostać zrealizowany poprzez częściowe odchodzenie od paliw kopalnych i zastępowanie ich odnawialnymi źródłami energii oraz poczynienie inwestycji w kwestii wprowadzania innowacji, a w efekcie czego przeprowadzenia transformacji rynku energetycznego w Polsce.

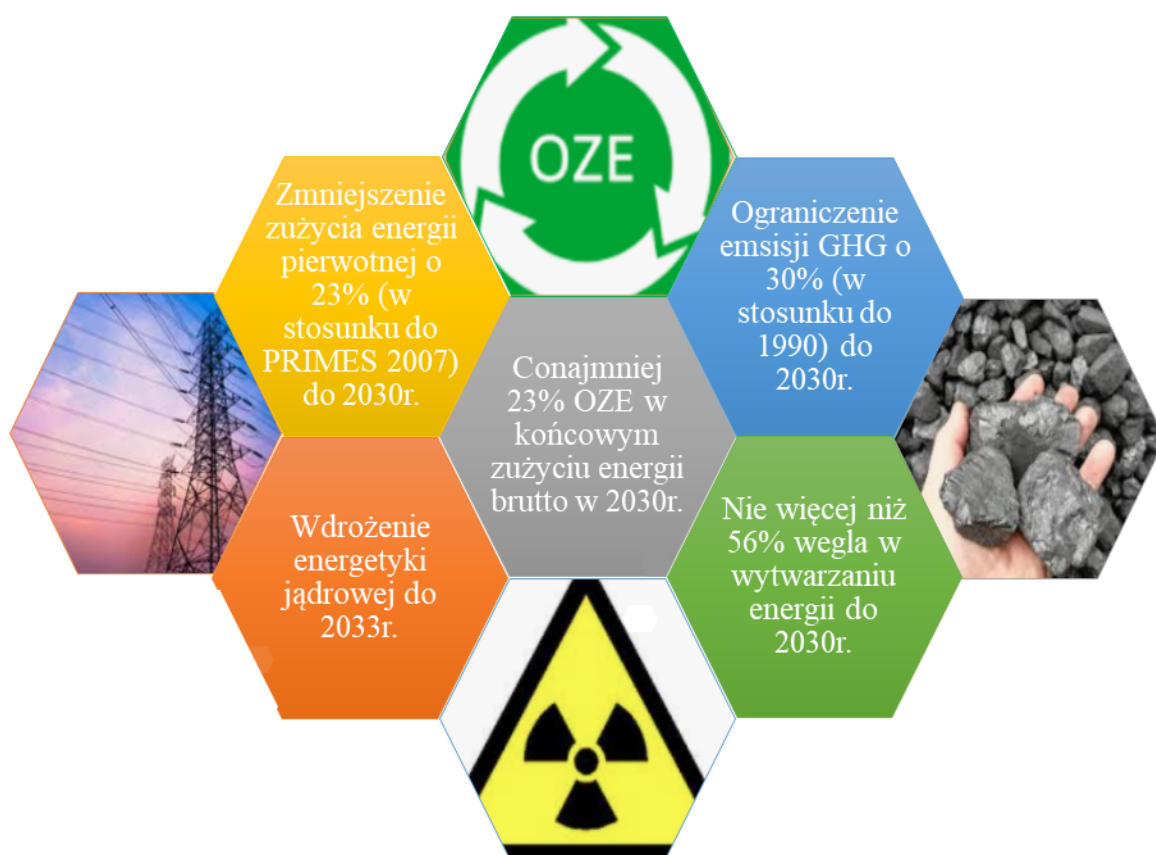
Oprócz 3 filarów głównych, PEP2040 zawiera także **8 celi szczegółowych**. Obejmują one cały proces energetyczny – od pozyskania surowców, poprzez wytwarzanie energii, aż po jej dystrybucję (rys. 2) [3].



Rys. 2. Cele szczegółowe PEP2040 [3]

Nadrzędnym celem polityki energetycznej państwa jest osiągnięcie **bezpieczeństwa energetycznego**. Bezpieczeństwo energetyczne rozumie się jako stan gospodarki, który umożliwia pokrycie bieżącego i przyszłego zapotrzebowania odbiorców na paliwo i energię. Ponadto, stan ten należy zapewnić w taki sposób, aby w jak największym stopniu zminimalizować oddziaływanie na środowisko i warunki społeczne obywateli danego Państwa oraz przy zachowaniu konkurencyjności gospodarki [6].

W celu oceny stopnia realizacji globalnej polityki energetycznej opracowano kluczowe wskaźniki, które przedstawiono na rysunku 3.



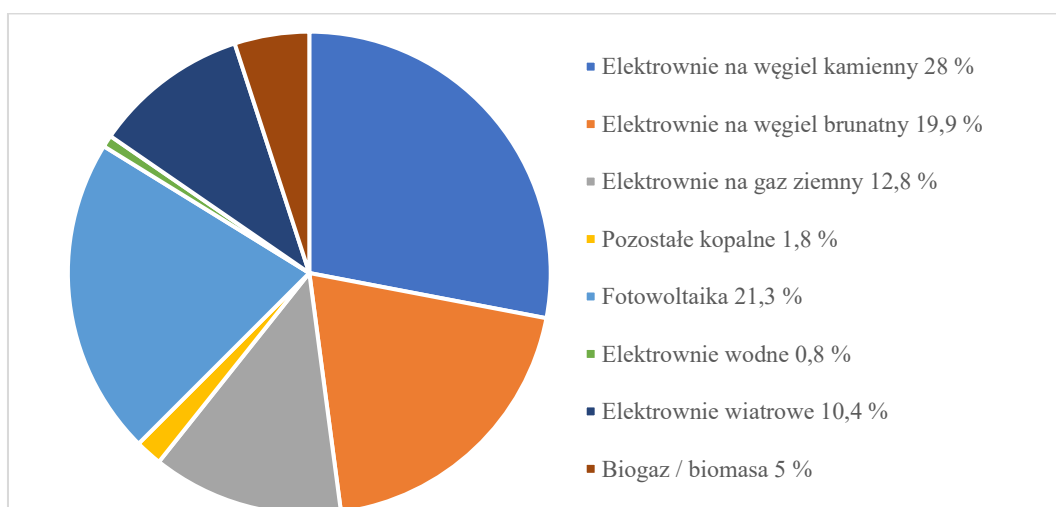
Rys. 3. Wskaźniki realizacji PEP2040 [3]

Ze względu na narastający kryzys energetyczny wywołany rozpoczęciem rosyjskiej inwazji na Ukrainę, w 2022 roku Rada Ministrów przyjęła założenia do **aktualizacji PEP2040**. Aktualizacja tej strategii jest niezbędna także ze względu na szybszy niż zakładano rozwój zielonych technologii oraz zmiany w unijnej polityce energetycznej. W czerwcu 2023 roku Ministerstwo Klimatu i Środowiska przeprowadziło

prekonsultacje dotyczące krajowej wizji niskoemisyjnej transformacji energetycznej w kontekście wzmocnienia bezpieczeństwa energetycznego i suwerenności energetycznej, a także kształtowania udziału Polski w unijnych celach klimatycznych i energetycznych do 2030 roku. W ramach tych prekonsultacji PEP2040 ma zostać uzupełnione o **czwarty filar dotyczący suwerenności energetycznej**. Zostanie uwzględniona silniejsza dynamika rozwoju OZE i infrastruktury sieciowej oraz magazynowej. Ze względu na główny cel dotyczący bezpieczeństwa energetycznego, ma nastąpić zwiększenie poziomu wykorzystania istniejących bloków węglowych i utrzymanie ich w gotowości dłużej niż mogą na to wskazywać przesłanki ekonomiczne. Kolejnym udoskonaleniem planu będzie zwiększone dążenie do zastępowania ropy naftowej i gazu ziemnego alternatywnymi źródłami energii, co pozwoli na szybszą i głębszą dywersyfikację dostaw. Prace nad aktualizacją PEP2040 ruszyły w **drugim kwartale 2025 roku** [3].

Strukturę produkcji energii elektrycznej w Polsce przedstawiono na rysunku 4 [2, 7]. Taki udział odnawialnych źródeł energii w produkcji energii jest podyktowany wieloma negatywnymi czynnikami. Oprócz takich elementów jak położenie geograficzne kraju w przypadku instalacji fotowoltaiki lub budowy elektrowni wiatrowej, do niekwestionowanych wad zalicza się także:

- wysokie koszty budowy oraz utrzymania instalacji,
- niestabilność i okresowość w wytwarzaniu energii uzależnione od warunków atmosferycznych [8, 9].



Rys. 4. Struktura produkcji energii elektrycznej w Polsce (sierpień 2025) [2]

Obok PEP2040 kolejnym dokumentem niezbędnym do przeprowadzenia w Polsce transformacji energetycznej jest **Krajowy Plan w dziedzinie Energii i Klimatu do 2030 roku z perspektywą do 2040 r (aKPEiK)**. Został on przekazany do Komisji Europejskiej w grudniu 2019 roku. Powstał on w ramach obowiązku, który wynika z przyjętego w 2018 roku rozporządzenia UE 2018/1999 o zarządzaniu unią energetyczną. W lipcu 2025 roku opublikowano jego najnowszą aktualizację, której założenia przedstawiono poniżej. Dokument ten zawiera niezbędne działania i plany, które mają prowadzić do osiągnięcia **neutralności klimatycznej** Unii Europejskiej do 2050 roku. Strategia aKPEiK oparta jest o scenariusz aktywnej transformacji, który nazywany jest **WAM** (z ang. with additional measures). Scenariusz ten zakłada przyspieszenie dekarbonizacji oraz wejście na ścieżkę neutralności klimatycznej z uwzględnieniem: specyficznego punktu startowego, krajowych uwarunkowań i potencjałów surowcowych. Zamyka się on w 5 wymiarach przedstawionych na rysunku 4 [10].

Reasumując scenariusz WAM ma za zadanie ukazanie potencjału możliwego do osiągnięcia w poszczególnych sektorach gospodarki uwzględniając zastosowanie nowych narzędzi, dodatkowych inwestycji oraz rozwiązań legislacyjnych. Wdrożenie tego scenariusza wymaga konsekwencji w realizacji zaplanowanych działań, ale też planowania alternatywnych scenariuszy które mają być odpowiedzią na zmieniające się otoczenie geopolityczne np. ryzyko ograniczenia dostępu do surowców strategicznych i krytycznych. Podejście to uzasadnia potrzebę ochrony złóż zasobów naturalnych oraz zachowania co najmniej częściowego dostępu do kopalnych surowców energetycznych, ich infrastruktury i kompetencji. Zgodnie z prognozami **Polska deklaruje osiągnięcie do 2030 roku 32,1% udziału OZE w końcowym zużyciu energii brutto**. Prognozy wskazują, że w 2040 roku udział OZE w końcowym zużyciu energii brutto może sięgnąć 61,7% [10]. Ze względu na niższą emisyjność w okresie przejściowym następować będzie zastępowanie jednostek węglowych przez **jednostki gazowe**. Perspektywicznie będzie można wykorzystywać w nich biometan lub wodór. W dłuższej perspektywie, duże znaczenie w zastępowaniu jednostek węglowych na potrzeby zapewniania wystarczalności mocy będzie mieć **energetyka jądrowa** – przewidziana **do wdrożenia po 2035 roku**.

„obniżenie emisyjności”

zawiera analizy emisyjności gazów cieplarnianych i innych substancji oraz energię ze źródeł odnawialnych przy wykorzystaniu jej w różnych sektorach,

„efektywność energetyczna”

opisuje zużycie energii w podziale na sektory i paliwa, intensywność zużycia energii, rodzaje wsadów paliwowych oraz produkcję energii w elektrowniach elektrociepłowniach i ciepłowniach oraz źródłach indywidualnych

„bezpieczeństwo energetyczne”

zawiera informacje odnośnie krajowych zasobów energetycznych wraz ze zdolnością produkcyjną kraju, główne zużycie brutto oraz główne źródła importu

„wewnętrzny rynek”

dotyczy rynku energii elektrycznej i paliw wraz z kosztami jej wytwarzania oraz cenami detalicznymi energii

„badania naukowe i rozwojowe”

obejmuje informacje na temat nakładów inwestycyjnych przeznaczonych na badania naukowe i rozwojowe prowadzone celem ograniczenia emisji substancji wraz z analizą obecnej sytuacji sektora technologii

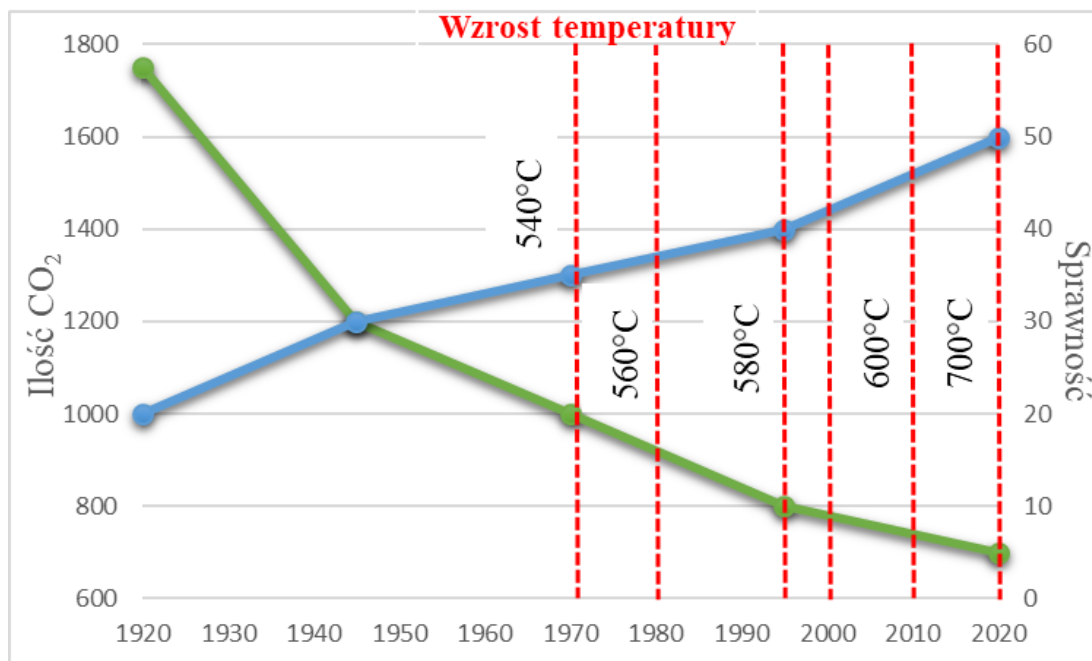
Rys. 5. Wymiary Krajowego Planu w dziedzinie Energii i Klimatu [10]

W październiku 2020 roku Rada Ministrów przyjęła aktualizację Programu Polskiej Energetyki Jądrowej. Celem tego programu jest budowa oraz oddanie do eksploatacji w Polsce **elektrowni jądrowej** o łącznej mocy zainstalowanej od ok. 6

do ok. 9 GWe w oparciu o sprawdzone, wielkoskalowe, wodne ciśnieniowe reaktory jądrowe generacji III (+). Dnia 22 lutego 2023 roku spółka Polskie Elektrownie Jądrowe (PEJ) podpisała z amerykańską Westinghouse Electric Company umowę, która oficjalnie rozpoczęła wspólne działania, prowadzące do przygotowania projektu pierwszej elektrowni jądrowej w Polsce. Umowa ta obejmuje prace znajdujące się w 10 głównych obszarach merytorycznych takie jak np.: opracowanie szczegółowego Modelu Realizacji Inwestycji, przygotowanie Oceny Bezpieczeństwa oraz Programu Kontroli Jakości, a także identyfikacja potencjalnych dostawców. Pierwsze prace przygotowawcze do budowy pierwszej **elektrowni jądrowej w Polsce** rozpoczęły się jesienią **2025 roku** od geodezyjnego wytyczenia terenu. Powstaje ona w gminie Choczewo w województwie pomorskim. Wylanie betonu pod pierwszy reaktor zaplanowano na **2028 rok**. Cały proces budowy ma zająć około **siedmiu - ośmiu lat**, co oznacza, że jej komercyjna eksploatacja ma się rozpocząć w **2036 roku**, a do **2039 roku** elektrownia powinna być gotowa do działania. Budowa elektrowni jądrowych ma na celu zapewnienie stabilności wytwarzania energii przy zachowaniu „zerowej” emisji zanieczyszczeń powietrza [11, 12].

Niemniej jednak, przez co najmniej kilkanaście lat konwencjonalne bloki energetyczne, będą nadal podstawową polskiej energetyki, m.in. jako stabilne źródła. Celem zmniejszenia negatywnego oddziaływania tej gałęzi przemysłu na środowisko naturalne, niewątpliwie wymagane jest wprowadzanie **modernizacji** obecnego systemu elektroenergetycznego. Związane jest to, z przekształceniem systemu pracy elektrowni konwencjonalnych z ciągłego na regulacyjny, co w wielu przypadkach skutkować będzie potrzebą zmiany niektórych elementów krytycznych na elementy z innych gatunków stopów żarowytrzymałych o wyższych właściwościach [9].

Porównanie rozwoju sprawności bloków energetycznych i emisji CO₂ w elektrowniach konwencjonalnych przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Porównanie rozwój sprawności bloków energetycznych i emisji CO₂ w elektrowniach węglowych [13]

Celem nie tylko polskiego, ale i światowego przemysłu energetycznego jest przesunięcie granicy sprawności istniejących bloków **powyżej 50%**. Podwyższenie sprawności bloków energetycznych zależy w praktyce od wielu czynników, natomiast głównym z nich jest wzrost parametrów pracy. Według najnowocześniejszej technologii kotły energetyczne o podwyższonej sprawności ze względu na parametry pracy pary dzielą się na:

- kotły na parametry **nadkrytyczne** gdzie ciśnienie pary wynosi do 25MPa, a temperatura pary pierwotnej/przegrzanej dochodzi do 565°C / 565 °C,
- kotły na parametry **ultranadkrytyczne** (USC) gdzie ciśnienie pary osiąga > 25 MPa, a temperatura pary pierwotnej / przegrzanej wynosi odpowiednio 600°C / 620°C,
- kotły na parametry **superultranadkrytyczne** (AUSC) gdzie ciśnienie pary pierwotnej wynosi powyżej 30 MP, a temperatura pary pierwotnej /przegrzanej > 670°C / 760°C.

Niestety w Polsce na chwilę obecną wciąż około 50% instalacji energetycznych w Polsce pracuje już ponad 30 lat. Rozwój energetyki konwencjonalnej wymaga natychmiastowej modernizacji obecnie pracujących bloków energetycznych. Obecnie najlepsze i najnowocześniejsze bloki na rynku to bloki na tzw. **parametry ultranadkrytyczne**, które mogą osiągać sprawność rzędu około 42-46%. Planowane osiągnięcie sprawności rzędu ponad 50%, czyli pracy w parametrach **superultranadkrytycznych** wymaga przeprowadzenia zmian i wprowadzenia innowacji technologicznych, głównie w zakresie inżynierii materiałowej. Wynika to z faktu, że materiały, które są obecnie stosowane na elementy ciśnieniowe w blokach energetycznych, posiadają niewystarczające właściwości użytkowe dla zakładanych parametrów obiegu parowego [14 – 18].

Do pracy przy podwyższonych parametrach temperatury i ciśnienia pary są stosowane materiały konstrukcyjne określane jako żaroodporne i żarowytrzymałe. Termin „**żarowytrzymałość**” odnosi się do właściwości materiałów i jest to zdolność do przenoszenia obciążeń mechanicznych w podwyższonej temperaturze, czyli odporność na pełzanie. Z kolei określenie „**żaroodporność**” oznacza odporność materiału na korozję wysokotemperaturową i utlenianie w obecności pary wodnej w podwyższonej/wysokiej temperaturze [16]. Nowoczesne żarowytrzymałe materiały dzieli się na cztery grupy:

- niskostopowe stale o mikrostrukturze **bainityczno - martenzytycznej** np. T23;
- wysokostopowe stale **martenzytyczne** z grupy 9-12% chromu np. T/P91, T/P92, VM12;
- stale **austenityczne** Cr-Ni z mikrododatkami np. Super304H;
- nadstopy / stopy na bazie **niklu** np. HR6W [19, 20].

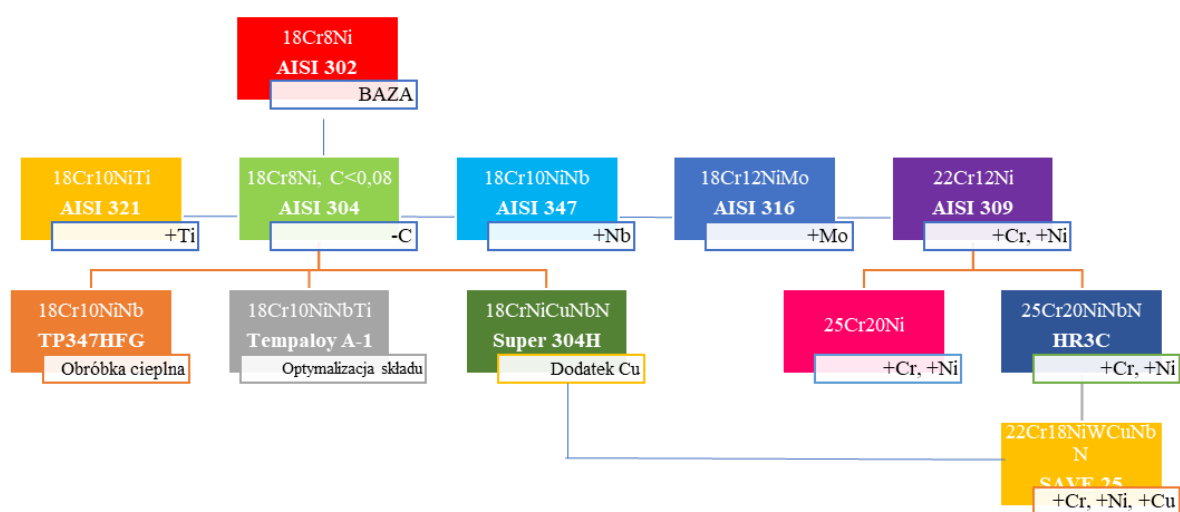
Typowym gatunkiem stali niskostopowych o strukturze **bainityczno-martenzytycznej** lub **bainityczno-ferrytycznej** z dodatkiem boru, azotu oraz tytanu są stale: T/P23 i T/P24. Charakteryzują się dobrą żarowytrzymałością oraz wystarczającą żarowytrzymałością w temperaturze pracy do 550°C. W kotłach konwencjonalnych stale te mogą być stosowane na rury przegrzewaczy pary. Niestety zastosowanie w krajowej energetyce stali T/P24 zostało ograniczone ze względu

na trudności związane ze spawaniem oraz z pękaniem złączy spawanych tego gatunku materiału [21 - 24].

W grupie wysokochromowych stali **martenzytycznych** typu 9÷12%Cr przy budowie kotłów na parametry ultranadkrytyczne pracujące w temperaturze do 600°C (620°C) swoje zastosowanie znalazły gatunki, takie jak: T/P91, T/P92 lub VM12-SHC. Stale te stosuje się między innymi na przegrzewacze pary oraz rurociągi parowe. Charakteryzują się one zarówno dobrą żarowytrzymałością, jak i żaroodpornością w temperaturze pracy. W stalach tych poprzez optymalizację zawartości węgla oraz wprowadzenie dodatków i mikrododatków: wolframu, kobaltu, wanadu, niobu, boru i miedzi otrzymano liczne gatunki charakteryzujące się wysokimi właściwościami mechanicznymi, a szczególnie wytrzymałością na pełzanie, która jest o około 20÷25% wyższa od dotychczas stosowanych stali niskostopowych [25, 26].

Przy budowie kotłów pracujących w najwyższych parametrach pracy, a więc tych które spełniają wymagania osiągnięcia sprawności 50+ swoje zastosowanie znalazły stale o osnowie austenitycznej oraz nadstopy / stopy na bazie niklu [27 - 29].

W ostatnich latach opracowano i wprowadzono do energetyki szereg nowych gatunków stali o strukturze austenitycznej – HR3C, Super 304H, TP347HFG. Rozwój żarowytrzymałych stali austenitycznych, związany był głównie z modyfikacją i optymalizacją składu chemicznego tej grupy materiałów, co schematycznie przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Rozwój żarowytrzymałych stali austenitycznych [33]

Stale **austenityczne** ze względu na swój skład chemiczny oraz strukturę, wykazują wyższą żarowytrzymałość oraz żaroodporność od dotychczas stosowanych gatunków stali i dedykowane są do pracy w temperaturze w zakresie 650-750°C. Stale austenityczne w blokach energetycznych znalazły zastosowanie głównie na wtórne przegrzewacze pary [18, 20, 27 - 32].

Ostatnią grupą materiałów mogących pracować w najwyższych parametrach pracy są tzw. **stopy na bazie / nadstopy**. Materiały te charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami chemicznymi, fizycznymi i mechanicznymi jednocześnie zachowując te parametry podczas pracy w podwyższonej temperaturze.

Ze względu na skład chemiczny stopy te dzieli się na trzy grupy [34]:

- na bazie niklu,
- na bazie kobaltu
- na bazie żelaza (zawsze z dodatkami Ni i Cr).

Stopy na bazie niklu w porównaniu do innych grup nadstopów charakteryzują się bardzo wysokimi właściwościami użytkowymi, dlatego też znalazły swoje zastosowanie na elementy części maszyn oraz urządzeń pracujących w bardzo trudnych warunkach eksploatacyjnych. Szacuje się, że niektóre stopy na bazie niklu mogą pracować okresowo nawet w temperaturze dochodzącej do 1250°C. Struktura stopów na bazie niklu jest bardzo złożona, dlatego może podlegać różnym modyfikacjom poprzez zmiany np. składu chemicznego, parametrów technologicznych czy też obróbki cieplnej. Na właściwości użytkowe tych materiałów wpływ ma nie tylko skład chemiczny, ale także wielkość ziarna [34 – 37].

Wymagana modernizacja obiektów energetycznych i budowa obiektów nowej generacji pracujących w warunkach super-ultra-nadkrytycznych wymagają doboru odpowiedniego materiału. Dla grupy materiałów żarowytrzymałych pracujących dotychczas w nieco niższych parametrach pracy, czyli stali nisko- i wysokostopowych o osnowie ferrytycznej na przestrzeni lat zostały opracowane kryteria oceny stopnia degradacji materiałów. Rozwój technologii energetycznych wynikających bezpośrednio z zaostreżenia warunków eksploatacji, wymusiły konieczność stosowania nowoczesnych stali austenitycznych i nadstopów /stopów na bazie niklu. Dlatego też, ze względu na bezpieczeństwo i niezawodność eksploatacji kotła konieczne jest wykonanie

odpowiednich badań, celem określenia właściwości tych materiałów w warunkach zbliżonych do przewidywanych w czasie eksploatacji. Jednym z podstawowych badań wykonywanych dla nowoczesnych materiałów przeznaczonych na podwyższone parametry pracy kotła jest przeprowadzenie długotrwałego procesu starzenia. Uzyskane materiałowe dane stanowią podstawę do opracowania wytycznych oceny stopnia wyczerpania tych stopów stosowanych w diagnostyce urządzeń cieplno-mechanicznych [14, 38, 39].

2. Charakterystyka stopu na bazie niklu HR6W

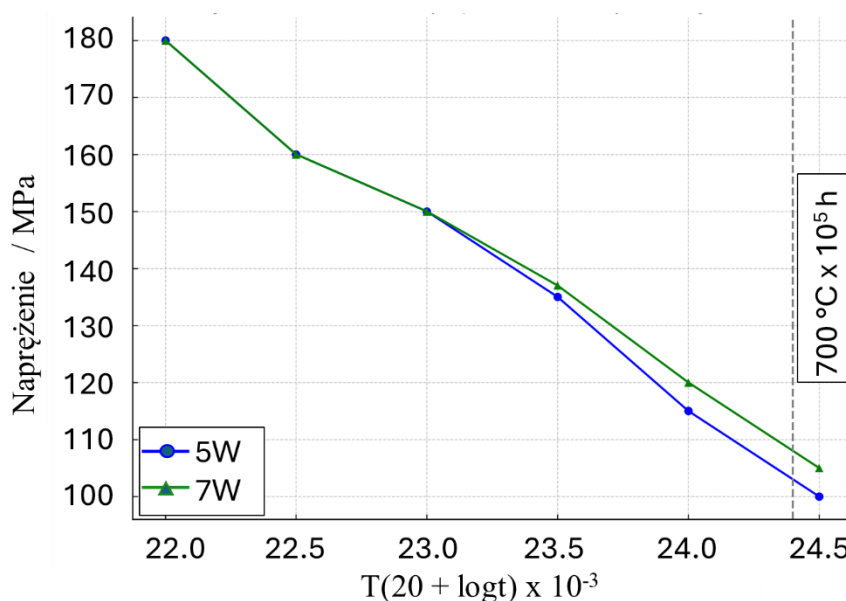
Rozwój energetyki konwencjonalnej związany był zasadniczo z wprowadzeniem do niej jako materiałów konstrukcyjnych nowoczesnych żarowytrzymałych i żaroodpornych stopów. Ewolucja materiałowa w energetyce wynikała z dążenia do ograniczenia szkodliwości dla środowiska naturalnego tej gałęzi przemysłu, poprzez zmniejszenie zużycia paliw kopalnych – węgla kamiennego i brunatnego, w wyniku wzrostu sprawności bloków energetycznych. Docelowym planem prowadzonych na świecie badań, było zaprojektowanie bloków energetycznych o sprawności powyżej 50%. Jednym z nowoczesnych materiałów opracowanych z myślą o zastosowaniu go w tych nowoczesnych blokach energetycznych był **stop na bazie niklu HR6W** przeznaczony do pracy w zakresie temperatur $700 \div 800^{\circ}\text{C}$. Stop ten został opracowany w Japonii w ramach dziewięcioletniego programu badawczego (FY2008-FY2016) pt. „*Development of Component Technologies for the Practical Application of Advanced USC Thermal Power Generation*”. Stop HR6W miał być przeznaczony do wytwarzania grubościennych elementów rurowych bez szwu do zastosowań ciśnieniowych, a także na cienkościennie rury przegrzewaczy [40].

Stop HR6W jest materiałem powstałym na bazie stopu niklu. Na początku projektowania składu chemicznego tego materiału wykluczono możliwość jego umocnienia przez wydzielenia fazy γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) oraz dążono do ograniczenia możliwości wydzielenia się w czasie eksploatacji szkodliwej fazy międzymetalicznej σ , czy też fazy χ [41]. Powyższy wymóg uzyskano w wyniku opracowania optymalnego z tego punktu widzenia **składu chemicznego**. Wymagany skład chemiczny stopu HR6W przedstawiono w tabeli 1.

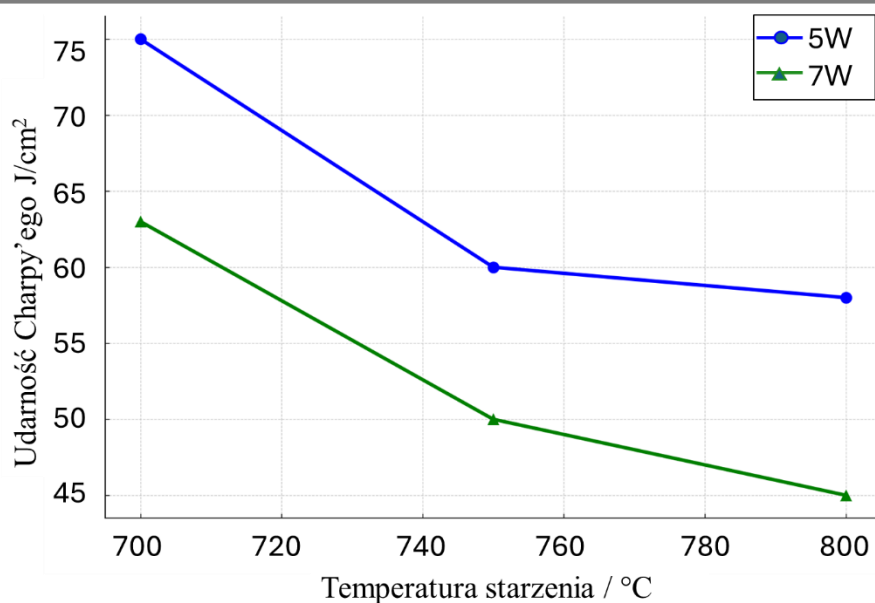
Tabela 1. Wymagany skład chemiczny stopu na bazie niklu HR6W, % masy [42]

Mass %	C	Si	Mn	N	Fe	Cr	W	Ti	Nb	B	Ni
Min					20,00	21,50	6,00	0,50	0,10	0,0005	bal.
Max	0,1	1,00	1,50	0,02	27,00	24,50	8,00	0,20	0,35	0,0060	

Podstawowym pierwiastkiem w tym stopie oprócz **niklu**, który zapewnia stabilizację osnowy austenicznej jest **chrom**, tj. pierwiastek pozwalający na uzyskanie wymaganej odporności na korozję wysokotemperaturową oraz odporność na utlenianie w parze wodnej. Chrom jako pierwiastek substytucyjny umacnia ponadto roztworowo stop oraz przyczynia się do wydzielania węglików bogatych w chrom typu Cr_{23}C_6 . Pierwiastkiem istotnie wpływającym oprócz chromu na początkowe umocnienie stopu – mechanizmem roztworowym w stopie HR6W jest **wolfram**, który w późniejszym etapie starzenia / eksploatacji powoduje wydzielanie się fazy Lavesa. Wydzielania tej fazy wpływają na znaczący przyrost umocnienia mechanizmem wydzieleniowym analizowanego materiału. Ilość wprowadzanego wolframu do stopu jako pierwiastka stopowego została tak dobrana, aby z jednej strony uzyskać optymalną odporność na pełzanie (rys. 8), a z drugiej strony zadowalającą ciągliwość stopu (rys. 9) [34].

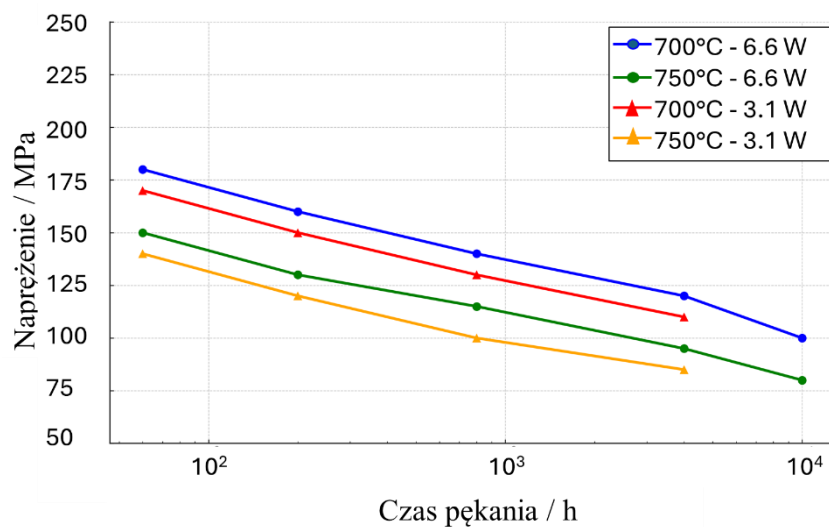


Rys. 8. Wpływ wolframu na odporność na pełzanie w stopie 0,08C-23Cr-42/45Ni
[41]



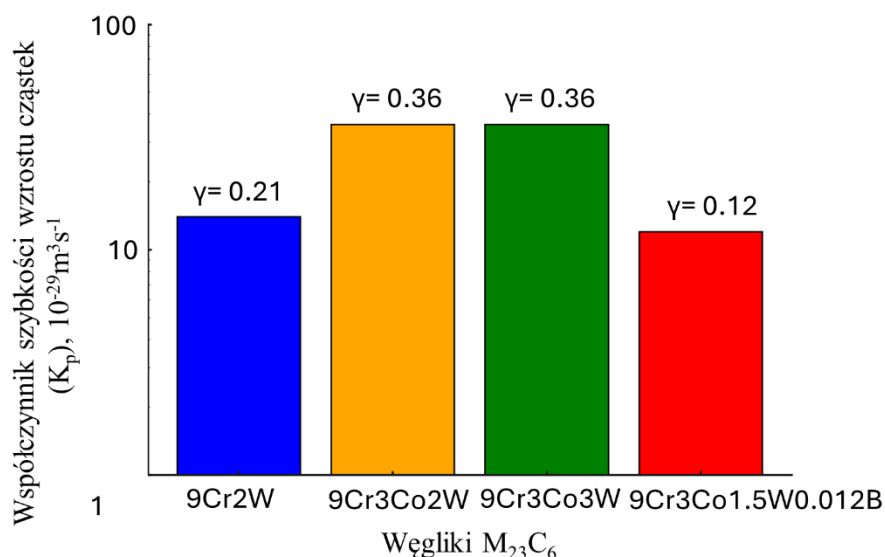
Rys. 9. Wpływ wolframu na ciągliwość w stopie 0,08C-23Cr-42/45Ni po 30 000 godzinach starzenia [41]

Wydzielanie się licznych, dyspersyjnych cząstek fazy Lavesa w osnowie analizowanego stopu poprzez wzrost umocnienia mechanizmem wydzieleniowym, ma zapewnić wymagane właściwości mechaniczne, w szczególności odporność na pełzanie (rys. 10).



Rys. 10. Wpływ zawartości wolframu na odporność na pełzanie [41]

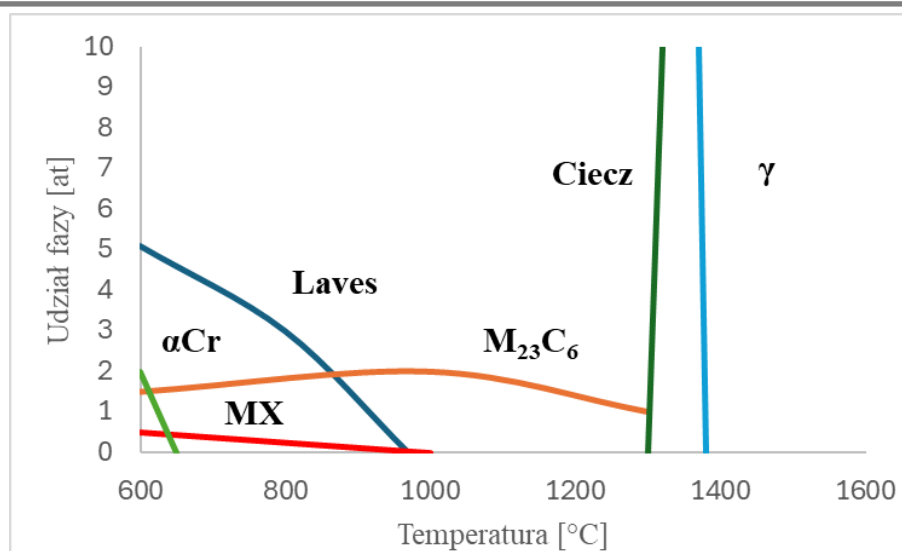
Ponadto wolfram jako pierwiastek o wysokiej temperaturze topnienia (3422°C) podwyższa temperaturę rekrytalizacji oraz zwiększa stabilność osnowy podczas długotrwałej eksploatacji w podwyższonej / wysokiej temperaturze. Obecność w składzie chemicznym innych pierwiastków węglotwórczych - **tytanu** i **niobu** przyczynia się do tworzenia wydzielen typu MX (MC). W stopach o osnowie austenitycznej, w tym również stopie HR6W, obserwuje się w mikrostrukturze wydzielenia typu MX (MC) – pierwotne i wtórne. Wydzielenia pierwotne wydzielają się z cieczy metalicznej i ze względu na swoją wysoką stabilność termodynamiczną oraz wielkość przyczyniają się głównie do częściowego związania atomów węgla lub / i azotu oraz uzyskania drobnego ziarna po przeróbce cieplno - plastycznej na gorąco lub obróbce cieplnej, poprzez ograniczenie migracji granic ziaren. Tytan, niob oraz bor przyczyniają się do wydzielania licznych, dyspersyjnych wydzielen M_{23}C_6 , powodując wzrost umocnienia tymi węglkami. Wynika to z faktu, iż wokół wydzielen typu MX (MC) w czasie eksploatacji powstają spiętrzenia dyslokacji, które są uprzywilejowanym miejscem do zarodkowania i wydzielania się i węglków M_{23}C_6 wewnątrz ziaren. Z kolei mikrododatek **boru** obecny w składzie chemicznym analizowanego stopu, podobnie jak w przypadku wysokochromowych stali martenzytycznych typu 9 – 12% chromu zmniejsza skłonność węglków M_{23}C_6 do wzrostu ich wielkości w czasie eksploatacji stopu. Efekt ten związany jest ze zmniejszeniem wartości energii międzyfazowej węglków M_{23}C_6 / osnowa (rys.11) [41, 43]. W pracy [44] wykazano, że atomy boru przyczyniają się do wydzielania dyspersyjnych cząstek typu MX oraz wzrostu ich udziału objętościowego w strukturze. Ponadto atomy boru w trakcie starzenia w temperaturze 650°C dyfundując do granicy międzyfazowej MX / osnowa przyczyniają segregację chromu do tej granicy, czego efektem jest wydzielanie się węglków M_{23}C_6 [41]. Bor działa również rafinująco na granice ziaren, co prowadzi do opóźnienia procesów dyfuzji i wydzielania się na tych defektach cząstek faz wtórnych. Ponadto mikrododatek boru, podobnie jak w przypadku węglków M_{23}C_6 , poprzez obniżenie wartości energii międzyfazowej, ogranicza skłonność fazy Lavesa do koagulacji [45]. Z kolei według [46] atomy boru przyczyniają się do szybszego zarodkowania fazy Lavesa.



Rys. 11. Wpływ składu chemicznego na energię międzyfazową i współczynnik wzrostu cząstek K_p wydzieleni MX [47]

Skład chemiczny stopu HR6W (tabela 1) został tak opracowany, aby w zapewnić w stanie dostawy, maksymalne, początkowe umocnienie mechanizmem roztworowym, głównie pochodzącym od atomów wolframu, natomiast w późniejszym okresie pracy tego materiału poprzez umocnienie wydzieleniowe – cząstkami faz wtórnych: fazy Lavesa, węglików $M_{23}C_6$, wydzieleni MX (MC) – rysunek 12.

Obróbka cieplna stopu HR6W (tabela 2) związana jest z przesyleniem tego materiału z wysokiej temperatury, najczęściej temperatury przeróbki plastycznej na gorąco. Wysoka temperatura przesylenia - powyżej $1150^{\circ}C$ zapewnia w wyniku rozpuszczenia się w osnowie większości wydzieleni, maksymalne jej nasycenie atomami pierwiastków substytucyjnych i międzywęzłowych [35]. W czasie obróbki cieplnej rozpuszczeniu nie ulegają jedynie wydzielenia pierwotne typu MX (MC), które ograniczają rozrost ziarna w czasie procesu przeróbki plastycznej / obróbki cieplnej.



Rys. 12. Obliczony udział fazowy dla stopu HR6W [48]

Tabela 2. Parametry obróbki cieplnej stopu HR6W [39]

Material	Stan obróbki cieplnej	Temperatura [°C]	Ośrodek chłodzący	Struktura
HR6W	Przesycanie	1190 – 1250	Woda/powietrze/gaz ochronny	Austenit stopowy

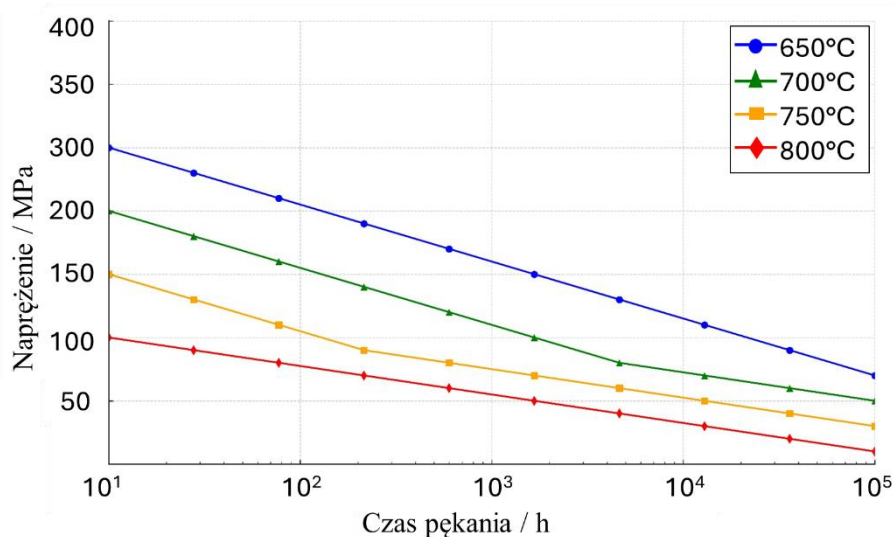
Skład chemiczny oraz obróbka cieplna stopu HR6W pozwalają w stanie dostawy na uzyskanie, poprzez umocnienie roztworowe, podstawowych właściwości mechanicznych porównywalnych do właściwości stosowanych w energetyce żarowytrzymałych stali austenitycznych – tabela 3, 4, rysunek 13.

Tabela 3. Porównanie właściwości mechanicznych stopu HR6W z innymi gatunkami stopów na osnowie austenitycznej użytkowanymi w energetyce konwencjonalnej [39]

Stop	R _{p0,2} MPa	R _{p0,1} MPa	R _m MPa	A %	KV J
HR6W	235	260	590	35	120
Super 340H	235	270	590 - 850	35	85
HR3C	295	325	665 - 900	30	85
TP 34HFG	325	325	550 - 750	35	100

Tabela 4. Porównanie wymaganej wartości umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}$ [MPa] w podwyższonych temperaturach stopów o osnowie austenitycznej [39]

Stop	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
HR6W	215	185	170	160	155	150	145
Super 340H	205	180	170	160	150	140	135
HR3C	265	230	210	200	190	180	175
TP 34HFG	182	163	152	143	136	131	122



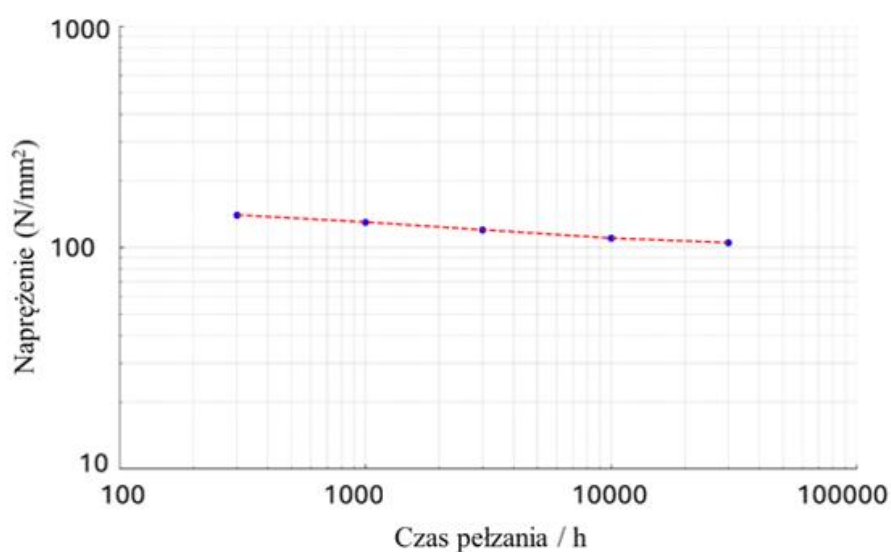
Rys. 13. Odporność na pełzanie dla rur i blach wykonanych ze stopu HR6W [41]

Właściwości mechaniczne stopu HR6W w porównaniu do stali austenitycznych są porównywalne lub tym wyższe, im wyższa jest temperatura pracy (badania) tego stopu. Wynika to zarówno ze składu chemicznego stopu (tabela 1), jak również z późniejszej obecności w mikrostrukturze dyspersyjnych wydzieleni faz wtórnych – rysunek 12.

Dotychczasowe badania dotyczące analizowanego stopu na bazie niklu, a przedstawione w dostępnej literaturze przedmiotu [41, 48 - 58], dotyczyły zagadnień związanych głównie z:

- badaniem odporności na pełzanie stopu HR6W w zakresie temperatury 650÷800°C i czasie do 60 000 godzin. Uzyskane w czasie prób pełzania dane, pozwoliły na oszacowanie wytrzymałości na pełzanie stopu HR6W dla czasu

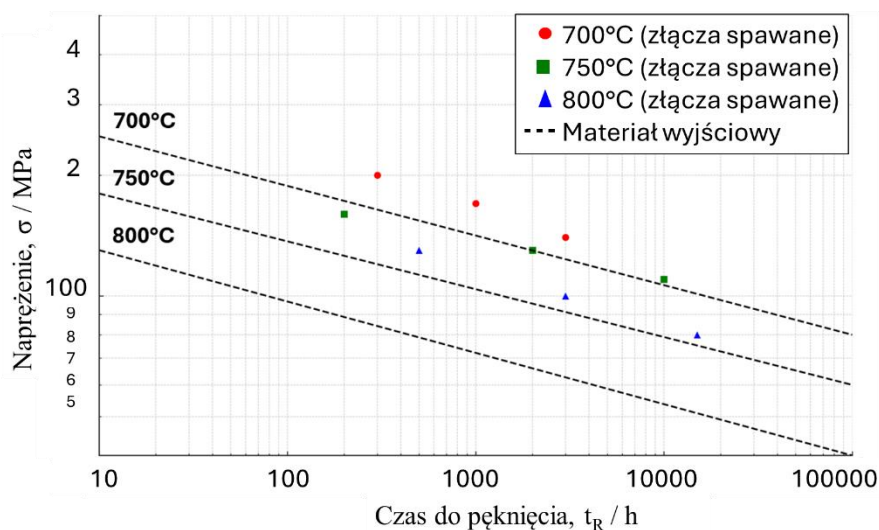
100 000 godzin w temperaturze 700 i 750°C, odpowiednio na poziomie naprężenia wynoszącego: 88 i 64 MPa [41, 52]. Z kolei w pracy [48], badanie odporności na pełzanie stopu HR6W w temperaturze 700°C i czasie do 36667 godzin, potwierdziło jego dobrą odporność na pełzanie (rys. 14) i ciągłość określoną przy pełzaniu w danej temperaturze badania. Z kolei badania mikrostrukturalne próbek po próbie pełzania ujawniły, że oprócz węglików $M_{23}C_6$, wydzielen MX i fazy Lavesa w strukturze stopu HR6W obserwuje się wydzielenia fazy α' bogatej w chrom oraz fazy α' bogatej w wolfram. W pracy tej wskazano również na wysoką stabilność wydzielen fazy Lavesa. Przewidywany początek procesu koagulacji tej fazy w temperaturze 700°C widoczny będzie, według Autorów po czasach dłuższych od 90 000 godzin. Wysoka stabilność fazy Lavesa w opinii Autorów publikacji podkreśla jej istotny wpływ na umocnienie wydzieleniowe stopu HR6W.



Rys. 14. Wytrzymałość na pełzanie stopu HR6W w temperaturze 700°C [48]

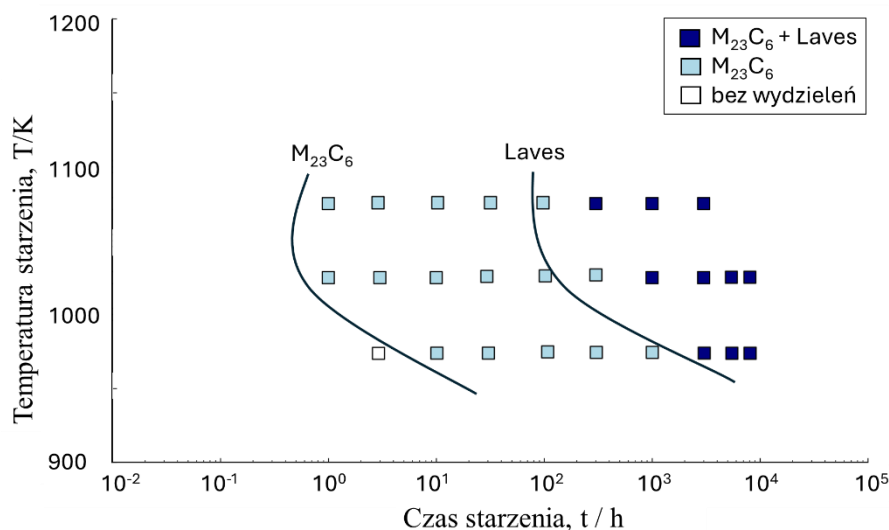
- odporność na pełzanie jednoimiennych złączy spawanych stopu HR6W przedstawiono w pracy [58]. W pracy tej wykazano, że uzyskane złącze spawane charakteryzowało się porównywalną lub wyższą odpornością na pełzanie w odniesieniu do materiału rodzimego - rysunek 15. Zdaniem Autorów tej publikacji, powyższe wynikało z obecności w strefie wpływu ciepła (SWC) wydzielen na dyslokacjach węglików $M_{23}C_6$ oraz wydzielen na granicach

ziaren licznych, względnie drobnych węglików $M_{23}C_6$ i cząstek fazy Lavesa. Ujawnione w SWC dyspersyjne wydzielania wpłynęły na wysoką odporność na pełzanie złącza spawanego, co skutkowało brakiem uszkodzeń pełzaniowych w tym obszarze połączenia;



Rys. 15. Wytrzymałość na pełzanie złączy spawanych wykonanych ze stopu HR6W [48]

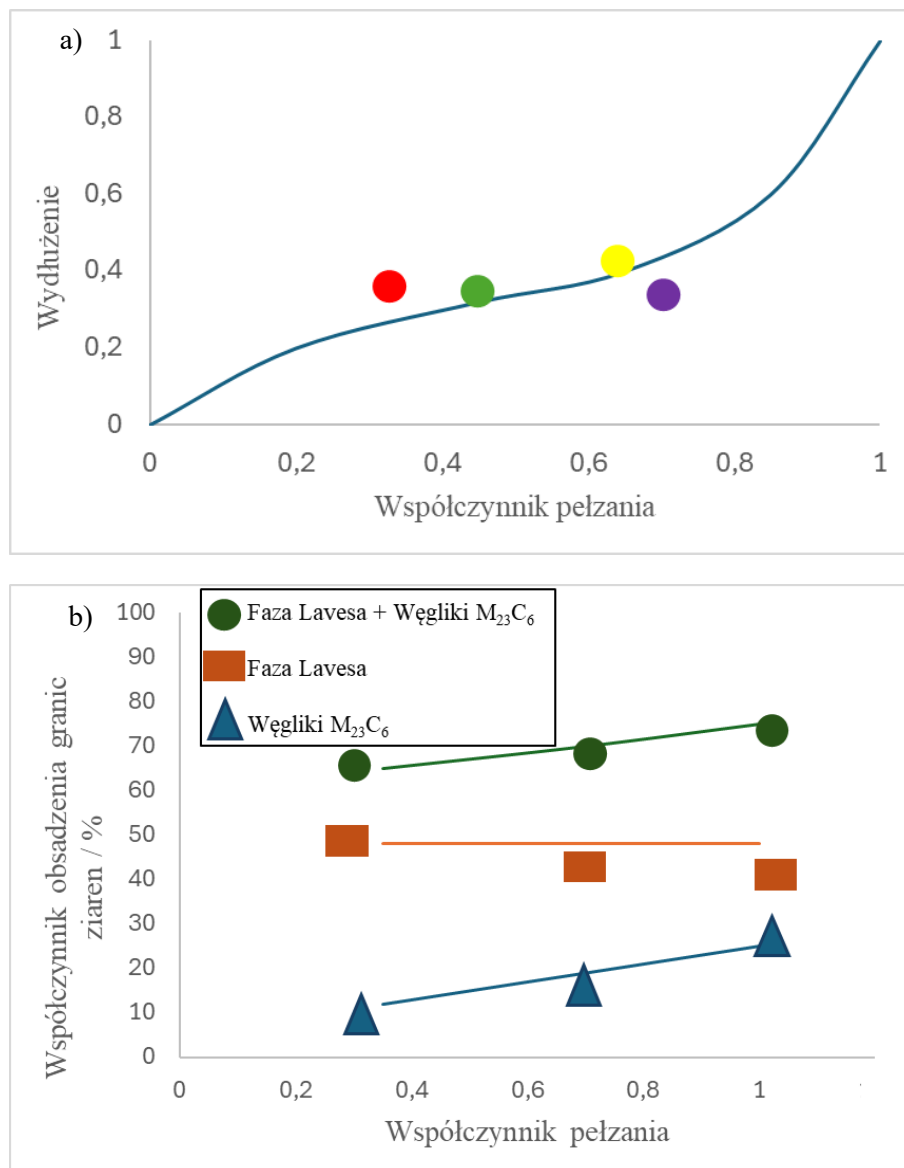
- badaniem żarowytrzymałości złączy spawanych jedno- i różnoimiennych, gdzie wykazano, że różnoimienne złącze spawane HR6W / Sanicro 25 cechuje się niższą odpornością na pełzanie w porównaniu do materiałów podstawowych, tj. stali Sanicro 25 i stopu HR6W [50, 59];
- izotermicznym starzeniem w zakresie temperatury $700 \div 800^\circ\text{C}$ w czasie od 1 do 10000 godzin celem symulacji procesów wydzieleniowych [53]. Analiza tych procesów pozwoliła Autorom zbudować wykres czas – temperatura – wydzielanie się (rys. 16) oraz ujawnić dla danego stanu degradacji mikrostruktury skład fazowy stopu. Autorzy w stopie HR6W po przeprowadzonym wygrzewaniu przy danych parametrach temperaturowo-czasowych zidentyfikowali w mikrostrukturze jedynie obecność węglików $M_{23}C_6$ oraz wydzieleń fazy Lavesa;



Rys. 16. Wykres czas-temperatura- wydzielanie się stopu HR6W [53]

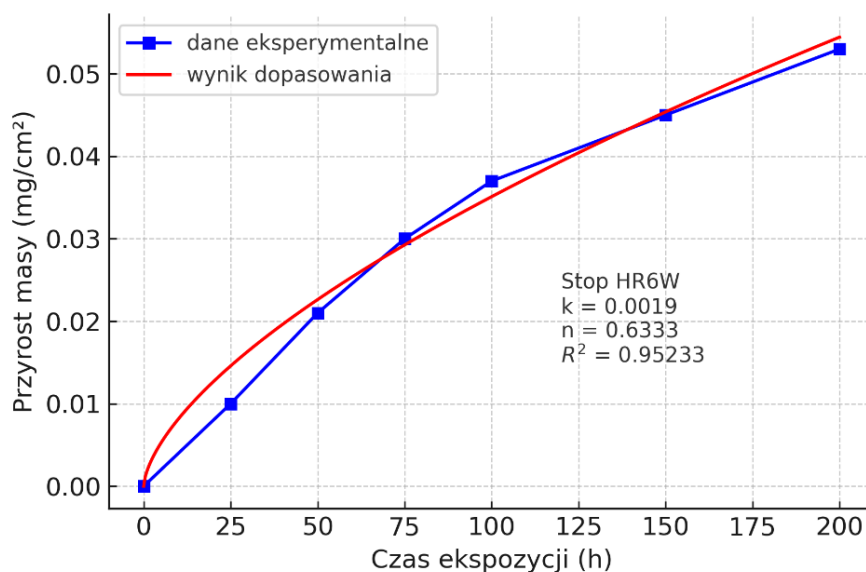
- w pracy [60] Autorzy po starzeniu stopu HR6W w czasie od 1 do 110 godzin w temperaturze 700 i 900°C, ujawnili obecność w mikrostrukturze badanego stopu po starzeniu: węgliki $M_{23}C_6$, cząstki fazy Lavesa oraz wydzielenia typu MX;
- analizą mikrostruktury stopu HR6W w stanie dostawy i po starzeniu w temperaturze 750°C i czasie do 5 000 godzin. Badania te wykazały, że w badanym stopie po 5 000 godzinach stwierdzono występowanie licznych faz wtórnych takich jak: węgliki MC oraz węgliki $M_{23}C_6$. Wydzielenia te obserwowano głównie po granicach ziaren austenitu. Zidentyfikowano również cząstki fazy Lavesa, która wydzielala się zarówno wewnątrz, jak i po granicach ziaren/bliźniaków. Przeprowadzone badania potwierdziły, że stop HR6W po przeprowadzonym czasie starzenia nadal posiada wysokie właściwości użytkowe, co rekomenduje ten materiał do zastosowania go w ultrakrytycznych parametrach pracy bloków [50];
- próbą budowy modelu oceny stopnia uszkodzenia pełzaniowego stopu (rys. 17a), bazując na ocenie stopnia wyczerpania struktury oraz rozwoju procesów wydzieleniowych [61]. Stop HR6W w eksperymencie poddano próbie pełzania w temperaturze 700°C i naprężeniu 100 MPa oraz w temperaturze 800°C i naprężeniu 80 MPa. Ocenę stopnia wyczerpania struktury badanego stopu Autorzy oparli na współczynniku obsadzenia granicy ziarna wydzieleniami (rys. 17b). Na bazie przeprowadzonych badań metaloznawczych badacze

wykazali, że pojawienie się pierwszych mikropustek i mikropęknięć pełzaniowych na granicach ziaren widoczne było dla stopnia wyczerpania wynoszącego 0.35. Z kolei dla wartości stopnia wyczerpania powyżej 0.65 zaobserwowano wystąpienie trzeciego stadium pełzania. W pracy tej Autorzy przeprowadzili także identyfikację wydzielen – ujawniono w badanym stopie występowanie węglików $M_{23}C_6$ i wydzielen fazy Lavesa;



Rys. 17. Zależność stopnia wyczerpania: a) od wydłużenia w próbie pełzania;
b) współczynnika obsadzenia granic ziaren [59]

- odpornością na niskocyklowe zmęczenie w temperaturze pokojowej i wysokiej temperaturze (650°C). Przeprowadzone przez Autorów badania wykazały, że stop HR6W należy do grupy materiałów cyklicznie umacniających się. Wyznaczone w pracy wskaźniki umocnienia były wyższe dla materiału badanego w temperaturze 650°C w porównaniu do materiału badanego w temperaturze pokojowej. Autorzy powyższe wiąжали z umocnieniem wydzieleniowym stopu HR6W zachodzącym w wysokiej temperaturze. Zdaniem badaczy na umocnienie się stopu oraz wzrost wskaźników jego umocnienia zmęczeniowego wpływ miały węgliki $M_{23}C_6$ wydzielone wewnątrz ziaren austenitu niklowego [49, 54];
- wpływ procesu gięcia grubościennych rur ze stopu HR6W na właściwości mechaniczne tym elementów [45]. Przeprowadzone badania wykazały, że próbki pobrane z wytworzonych łuków cechowały się zbliżoną mikrostrukturą do materiału pobranego z odcinka prostego. Z kolei właściwości mechaniczne określone w statycznej próbie rozciągania oraz próbie pełzania były nieznacznie niższe od tych wskaźników wyznaczonych dla odcinka prostego. Badacze wskazali, że właściwości mechaniczne oraz odporność na pełzanie uzyskanych łuków spełniały wymagania zawarte w przedmiotowej normie dla tego gatunku materiału.
- odpornością na wysokotemperaturową korozję oraz na utlenianie. Badania przedstawione w pracy [55] wykazały, że utlenianie stopu HR6W zachodzi według prawa parabolicznego (rys. 18). Odporność na wysokotemperaturową korozję tego stopu jest wysoka, co związane jest obecnością na powierzchni materiału warstwy ochronnej składającej się z następujących faz: $[FeCr_2O_4, NiFe_2O_4]$, $[Fe_3O_4, NiFe_2O_4]$ i Cr_2O_3 oraz $[Fe_2O_3, Fe_3O_4]$.



Rys. 18. Wpływ czasu wygrzewania na szybkość korozji stopu HR6W [55]

- w pracy [56], zaprezentowano natomiast wyniki badań odporności na wysokotemperaturową korozję w temperaturze 750 i 810°C w różnych ośrodkach korozyjnych: para wodna, popioły oraz SO₂. Uzyskane wyniki wskazują na wysoką odporność korozyjną stopu HR6W w atmosferze pary wodnej. Jednakże wprowadzenie do pary dodatku SO₂ istotnie wpływa na szybkość korozji badanego stopu, co związane było z negatywnym wpływem dwutlenku siarki na stabilność warstwy pasywnej. W pracy dowiedziono, że w przypadku wysokotemperaturowej korozji w atmosferze pary wodnej istotnymi czynnikami wpływającymi na szybkość korozji są następujące elementy (w kolejności malejącej): temperatura, SO₂, para wodna. Natomiast w przypadku środowiska zawierającego stopione sole, szybkość korozji determinowana była przez (w kolejności malejącej): SO₂, temperatura, para wodna. Jamrozik i inni [57] analizowali natomiast wpływ wysokotemperaturowej korozji w atmosferze symulującym oddziaływanie spalin zawierających związki siarki i chlorki w temperaturze 700 i 750°C na odporność korozyjną jednoimiennego złącza spawanego wykonanego z wykorzystaniem materiału dodatkowego na bazie niklu (Thermanit 617). Autorzy pracy potwierdzili dobrą odporność korozyjną uzyskanego złącza, co wynikało z wytworzenia ochronnej warstwy tlenków w postaci: Cr₂O₃, Fe₂O₃ i Fe₃O₄. W pracy badacze wykazali również istotny wpływ temperatury

badania na szybkość procesów korozyjnych – w wyższej temperaturze procesy te zachodzą bardziej intensywnie.

Z przeprowadzonego powyżej przeglądu literaturowego, widoczne jest, że w dostępnym piśmiennictwie w temacie związanym ze stopem HR6W brak jest informacji i danych materiałowych dotyczących zmian w mikrostrukturze i właściwościach mechanicznych badanego stopu dla czasów starzenia dłuższych od 5000 – 10000 godzin. Bezpieczeństwo pracy instalacji bloków energetycznych uzależnione jest, m.in. od wiedzy w zakresie mechanizmów degradacji mikrostruktury i ich wpływu na właściwości materiałów stosowanych w energetyce. całościowego przedstawienia zagadnienia związanego z procesami wydzieleniowymi i ich wpływu na podstawowe właściwości mechanicznego stopu HR6W. Niniejsza praca poprzez zawarte w niej badania materiałowe stopu HR6W poddanego starzeniu w temperaturze 700 i 800°C oraz czasie starzenia do 20 000h poszerza i uzupełnia wiedzę w zakresie metaloznawczej analizy zmian zachodzących w mikrostrukturze i właściwościach żarowytrzymałych materiałów dla energetyki. Ponadto brak jest również zawartych w literaturze modeli degradacji mikrostruktury poprzez określenie sekwencji wydzielen w badanym stopie. Modele tego typu znajdują zastosowanie znajduje w praktyce przemysłowej do oceny stanu wyczerpania materiału elementów kotłów energetycznych.

3. Degradacja mikrostruktury stopów o strukturze austenitycznej

Materiały stosowane w energetyce konwencjonalnej muszą jednocześnie spełniać **szereg wymagań**, czasami nawzajem się wykluczających. Do podstawowych cech materiałów dla energetyki należy zaliczyć:

- wysoką, długotrwałą wytrzymałość na pełzanie,
- wysoką wartość granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie, nie tylko określoną w temperaturze pokojowej, ale również w temperaturze pracy;
- dobrą plastyczność, ciągliwość i odporność na kruche pękanie;
- wysoką wytrzymałość na zmęczenie cieplne i cieplno – mechaniczne podczas eksploatacji – szczególnie na zmęczenie niskocykliczne;
- stabilność struktury i właściwości, małą podatność zarówno do obniżania, jak i wzrostu umocnienia oraz kruchości eksploatacyjnej;
- korzystne właściwości fizyczne – możliwie duży współczynnik przewodnictwa cieplnego i mały współczynnik rozszerzalności cieplnej;
- dobrą żaroodporność i odporność korozyjną w środowisku spalin i pary wodnej;
- dobre właściwości technologiczne – podatność do plastycznego kształtowania, spawalność.

Uzyskanie określonego poziomu właściwości związane jest ze składem chemicznym i parametrami obróbki cieplnej właściwej dla danej grupy żarowytrzymałych stopów. Powyższe przekłada się na uzyskanie mikrostruktury odpowiedniej dla danego gatunku materiału, gwarantującej wymagane właściwości użytkowe. Uzyskana mikrostruktura powinna z kolei zapewnić stabilność jej właściwości przez czas eksploatacji wynoszący co najmniej 100 000– 150 000 godzin. Jednakże pomimo odpuszczania po hartowaniu czy też normalizowaniu, mikrostruktura materiałów dla energetyki w czasie długotrwałej eksploatacji ulega z czasem postępującym zmianom, które przekładają się na obniżanie ich właściwości użytkowych. Zmiany w mikrostrukturze oraz we właściwościach z kolei wpływają na czas bezpiecznej eksploatacji maszyn i urządzeń wykonanych z tych stopów. Rodzaj i typ zmian

zachodzących w mikrostrukturze uzależniony jest od ich zaszeregowania do danej grupy materiałów. W przypadku stali niestopowych lub nisko / średniostopowych o osnowie ferrytycznej (np. 13CrMo4-5, 10CrMo9-10), do głównych czynników wpływających na procesy **degradacji mikrostruktury** tych materiałów zaliczamy:

- rozpad obszarów perlitu / bainitu,
- procesy wydzieleniowe na granicach ziaren,
- segregacje pierwiastków śladowych do granic ziaren m.in. fosforu, antymonu, bizmutu, czy też cyny.

W przypadku żarowytrzymałych **stali martenzytycznych** typu 9 – 12% chromu (np. P91, P92) mechanizmem decydującym o szybkości zmian występujących w mikrostrukturze tych materiałów są:

- procesy zdrowienia i rekrytalizacji osnowy,
- wydzielanie faz wtórnych: fazy Lavesa oraz fazy Z,
- koagulacja węglików $M_{23}C_6$,
- ubożenie osnowy w pierwiastki stopowe.

Z kolei w żarowytrzymałych stalach o **strukturze austenitycznej** (np. Super 304H, HR3C, TP347HFG) decydującym mechanizmem przyczyniającym się do degradacji mikrostruktury i właściwości mechanicznych tych materiałów są procesy wydzieleniowe oraz zmiany w morfologii wydzieleni faz wtórnych. Procesy wydzieleniowe w stopach o strukturze austenitycznej związane są, nie tylko z parametrami eksploatacji / starzenia stopu, ale także uzależnione są od ich składu chemicznego oraz danego stężenia pierwiastków stopowych w materiale [14, 29, 35]. Ponadto, w czasie eksploatacji / starzenia w mikrostrukturze tych stali, oprócz procesów wydzieleniowych i zmian w morfologii faz wtórnych, zachodzą następujące procesy:

- zubożenie osnowy w pierwiastki ją umacniające,
- wzrost wielkości ziarna,
- powstawanie przygranicznych faz wolnych od wydzieleni,

- zmniejszenie liczności bliźniaków [35, 62 - 66].

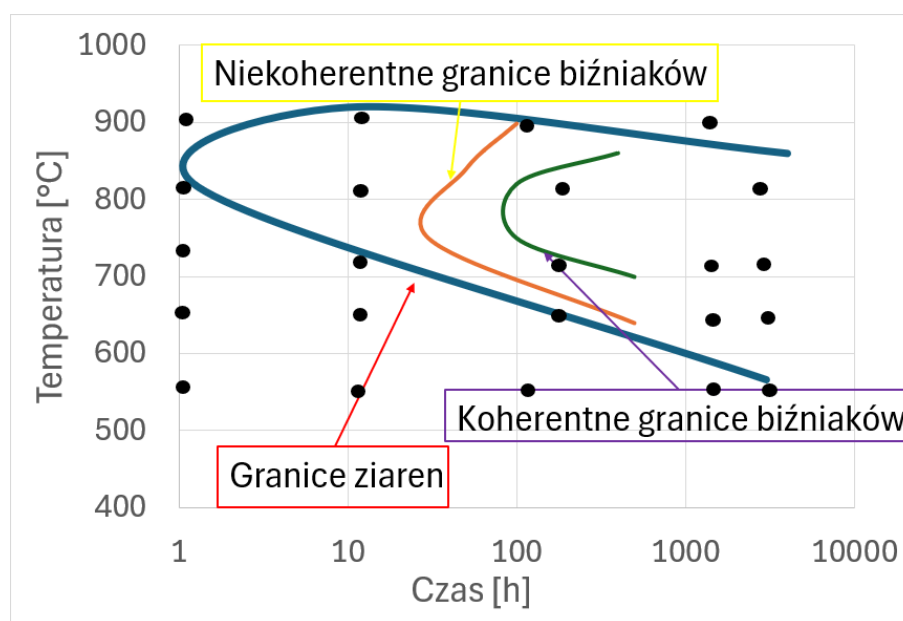
Z kolei w **nadstopach o osnowie austenitycznej na bazie niklu** stabilność mikrostruktury w czasie eksploatacji determinowana jest przez [34]:

- koagulację i koalescencję fazy γ' ;
- rozpad węglików pierwotnych typu MC;
- wydzielanie się węglików $M_{23}C_6$ / M_6C i tworzenie przez te węgliki ciągłej siatki wydzielen na granicach ziaren;
- wydzielanie się faz typu TCP.

Stopy o osnowie austenitycznej dostarczane są w stanie **przesyconym**, cechując się jednorodną strukturą austenityczną z licznymi bliźniakami wyżarzania oraz wydzieleniami pierwotnymi. Taka struktura stopów w stanie dostawy jest metastabilna, przez co podczas wygrzewania (starzenia) lub eksploatacji wyrobów w podwyższonej lub wysokiej temperaturze w austenicie stopowym następuje wydzielanie się licznych, względnie dyspersyjnych faz wtórnych. Przesycenie osnowy w pierwiastki węglilotwórcze (ferrytyczne) oraz w wakansje skutkuje względnie szybkim wydzielaniem się cząstek faz wtórnych w osnowie. Na przykład węgliki $M_{23}C_6$ zaobserwowano w mikrostrukturze w stali 316, już po jednogodzinnym pełzaniu w temperaturze 600°C. Podobna sytuacja ma miejsce w stali Super 304H, gdzie wydzielenia ϵ_{Cu} również ujawniono po jednogodzinnym starzeniu w temperaturze 650°C [14]. Procesy wydzieleniowe w stopach o osnowie austenitycznej wywierają istotny wpływ na właściwości mechaniczne tych materiałów, w tym przebieg procesu pełzania oraz odporność korozyjną. Procesy wydzieleniowe w stopach o osnowie austenitycznej determinują również trwałość i czas bezpiecznej eksploatacji maszyn i urządzeń bloku energetycznego. Skład chemiczny stopów austenitycznych – zawartość licznych pierwiastków węglilotwórczych np. Cr, W, Nb, Ti, ale również międzywęzłowych: węgla i azotu czy też dodatku miedzi, będzie miał bezpośredni wpływ na przebieg procesów wydzieleniowych oraz występowanie danej sekwencji pojawiania się w mikrostrukturze cząstek faz wtórnych i ich ewentualnych przemian. Dany stan zaawansowania procesów wydzieleniowych w stopach o osnowie austenitycznej ma bezpośrednie przełożenie na stopień ich degradacji – wyczerpania struktury elementów wykonanych z tych materiałów [67 – 70].

Uprzywilejowanymi miejscami wydzielania się faz wtórnych w mikrostrukturze,

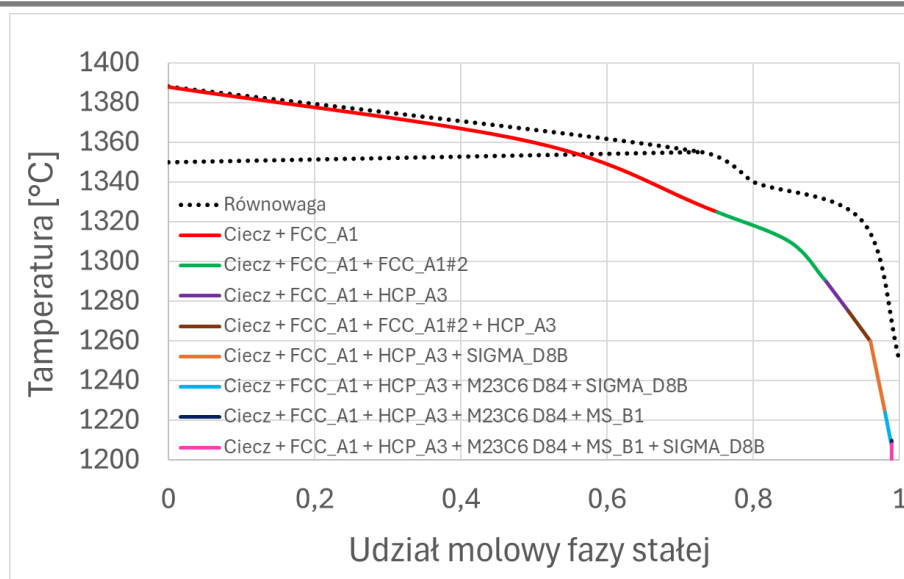
polikrystalicznych stopów metalicznych są granice ziaren. Granice ziaren są defektami powierzchniowymi o zaburzonej strefie atomowego niedopasowania, obszarami cechującymi się większą w porównaniu do wnętrza ziarna energią powierzchniową. W stalach austenitycznych uprzywilejowanymi granicami do wydzielania się cząstek faz wtórnych są granice o wysokim stopniu koincydencji $\Sigma \geq 9$ oraz dużym kącie dezorientacji $\Theta > 45^\circ$ [71]. Z kolei na granicach bliźniaków, ze względu na niższą ich energię, procesy wydzieleniowe zachodzą wolniej – rysunek 19.



Rys. 19. Sekwencja wydzielania się węglików $M_{23}C_6$ w stali 316L [72]

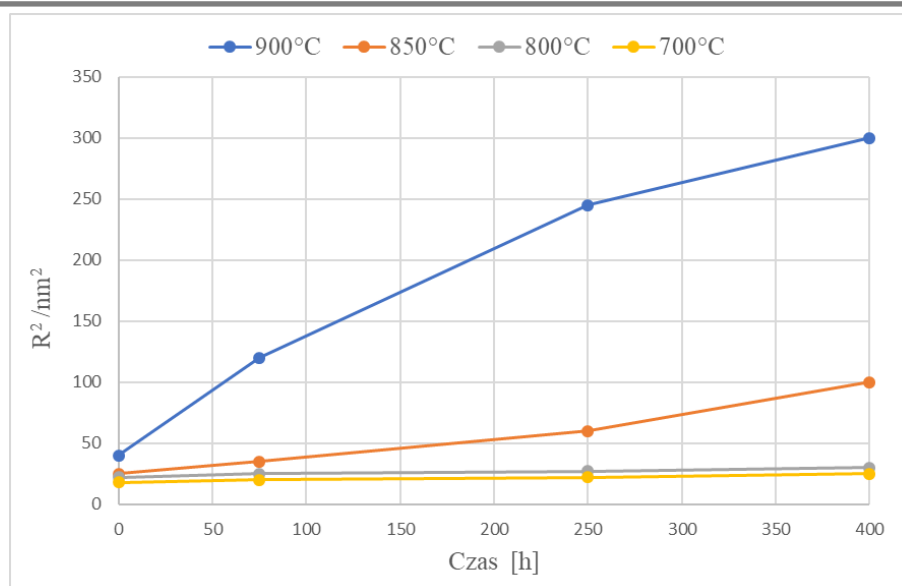
Wewnątrz ziaren miejscami uprzywilejowanymi do zarodkowania i wzrostu wydzielen są natomiast: dyslokacje, pętle dyslokacji czy też błędy ułożenia, tj. defekty, w których procesy dyfuzyjne mogą zachodzić szybciej w porównaniu do wnętrza ziarna. Cząstki wewnątrz ziaren mogą również zarodkować i wydzielać się na cząstkach pierwotnych, jako miejscach ich heterogenicznego zarodkowania [14].

W mikrostrukturze stopów o osnowie austenitycznej (zarówno w stalach, jak i nadstopach niklu) w stanie dostawy obserwuje się względnie liczne, duże o mikrometrycznej wielkości **wydzielenia pierwotne** typu **MC (MX)**. Cząstki typu MC (MX) wydzielają się w czasie krystalizacji (rys. 20), stąd też wydzielania te często obserwuje się na granicach ziaren, bądź w ich pobliżu [14].

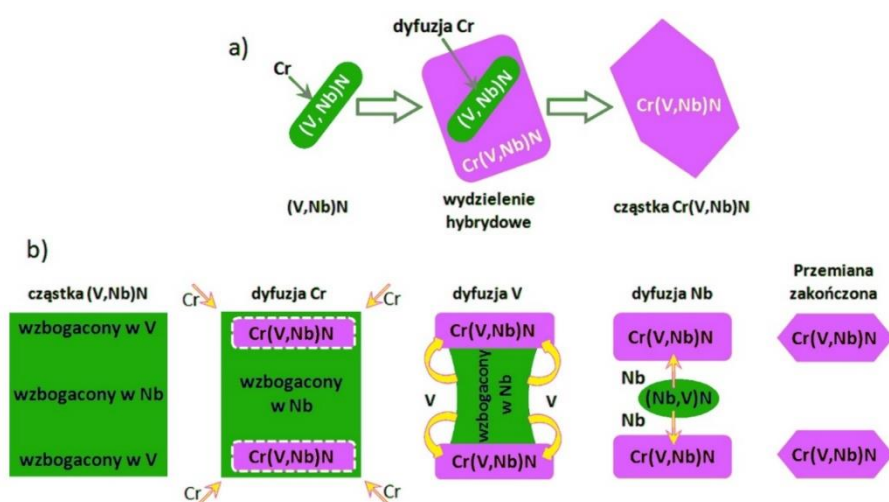


Rys. 20. Zmiana udziału molowego faz w czasie procesu krystalizacji stali
Sanicro 25 [73]

Głównym zadaniem tych cząstek oprócz hamowania rozrostu ziarna w czasie obróbki cieplno-plastycznej (obróbki cieplnej), jest częściowe związanie atomów węgla i azotu. Zmniejszenie przesycenia osnowy w atomy międzywęzłowe ma za zadanie spowolnić i ograniczyć możliwość wydzielania się bogatych w chrom węglików $M_{23}C_6$. Wydzielenia te cechują się wysoką stabilnością termodynamiczną (rys. 21). Jednakże ze względu na swoją wielkość ich wpływ na umocnienie jest pomijalnie mały, a według [74] ich obecność w mikrostrukturze jest niekorzystna, gdyż na ich granicy międzyfazowej węglik / osnowa może zachodzić do zarodkowania i rozwoju pęknięć pełzaniowych. Wydzielenia typu MC (MX) w części stopów o osnowie austenicznej mogą wydzielać się również jako dyspersyjne fazy wtórne, które ze względu na swoje nanometryczne wymiary wpływają na przyrost umocnienia. Wydzielenia te cechują się również dużą stabilnością, jednakże w czasie eksploatacji może zachodzić wzbogacanie tych wydzielen w atomy chromu, co powoduje zajście przemiany MC (MX) $\rightarrow$ faza Z (rys. 22) [75].

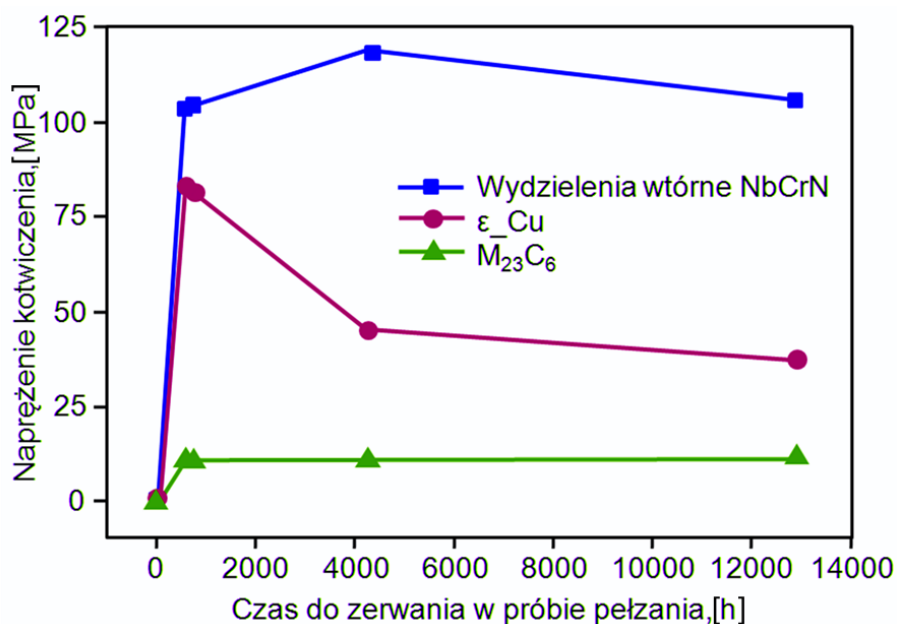


Rys. 21. Zmiana średniej średnicy ziarna wydzieleni MX w stali typu TP347H w zależności od temperatury starzenia [75]



Rys. 22. Schemat przemiany wydzieleni MX w fazę Z [76]

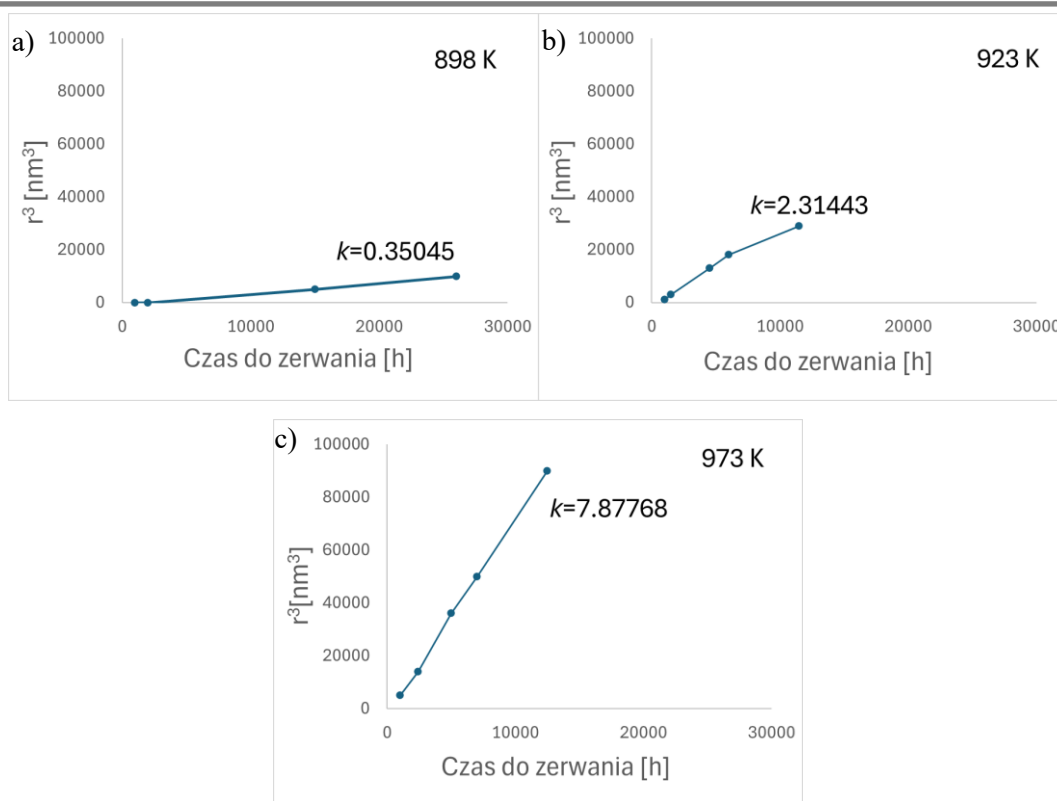
Faza Z, czyli złożony azotek NbCrN w stalach austenitycznych wydzielają się głównie wewnątrz, jak również na granicach ziaren. W przeciwieństwie do stali martenzytycznych typu 9 – 12%Cr, w stalach austenitycznych faza ta jest wydzieleniem, które korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne. Wydzielające się wewnątrz ziaren, drobnodispersyjne cząstki fazy Z wpływają na przyrost umocnienia wydzieleniowego, a co za tym idzie mogą powodować wzrost wytrzymałości na pełzanie – rysunek 23 [14, 35, 77].



Rys. 23. Zmiana wielkości napężenia kotwiczenia wydzielen wtórnych: $M_{23}C_6$, ϵ_{Cu} i NbCrN (faza Z) z czasem starzenia w stali Super 304H [78]

W stalach o strukturze austenitycznej, które w swoim składzie chemicznym zawierają miedź (np. stal Super 304H, czy też Sanicro 25) pierwszym wydzieleniem pojawiającym się w mikrostrukturze tych stopów już w ciągu kilku godzin starzenia / eksploatacji są wydzielenia typu ϵ_{Cu} . Częstki ϵ_{Cu} są drobnodispersyjne i wydzierają się głównie wewnątrz ziaren austenitu na dyslokacjach lub w pobliżu błędów ułożenia. Charakteryzują się one wysoką stabilnością (rys. 24) ze względu na swoją niską energię międzyfazową wydzielenie / osnowa. Ze względu na dużą licznosc, wysoką stabilność oraz nanometryczne wymiary wydzielenia te istotnie wpływają na przyrost umocnienia mechanizmem wydzieleniowym (rys. 23), natomiast mogą mieć negatywny wpływ na odporność korozyjną stali – szczególnie na odporność wżerową.

W późniejszym czasie eksploatacji / starzenia w stopach o osnowie austenitycznej wewnątrz ziaren może następować wydzielanie się: cząstek fazy Lavesa i fazy sigma, a także węglików $M_{23}C_6$ [14, 35, 77].



Rys. 24. Wpływ procesu pełzania w danej temperaturze na wielkość cząstek ϵ_{Cu} [79]

Wpływ w/w wydzielen na właściwości stopów wynika głównie z ich morfologii, udziału objętościowego oraz stabilności termodynamicznej. Drobne wydzielenia sprzyjają wzrostowi umocnienia, co przekłada się na przyrost właściwości wytrzymałościowych, odporności na pełzanie i wytrzymałości zmęczeniowej. Dyspersyjne wydzielenia wewnątrz ziaren w stopach o osnowie austenitycznej odpowiadają za 75% umocnienia tych materiałów. Węglik $M_{23}C_6$ wydzielone wewnątrz ziaren w porównaniu do dyspersyjnych cząstek fazy Z czy też ϵ_{Cu} oddziałują odpowiednio 10 i 27 razy mniej intensywnie na umocnienie mechanizmem wydzieleniowym [14]. Proces koagulacji tych wydzielen wtórnych powoduje zanik ich korzystnego oddziaływania. Ponadto obecność wewnątrz ziaren wydzielen bogatych w chrom – węglików $M_{23}C_6$ i fazy sigma skutkuje wrażliwością tych materiałów na korozję wżerową [80].

Z kolei na granicach ziaren w pierwszej kolejności wydzielają się **węglik $M_{23}C_6$** , których początkowy korzystny wpływ na odporność na pełzanie, zanika ze względu na skłonność tych węglików do koagulacji. Wzrost liczności i wielkości węglików $M_{23}C_6$ na granicach ziaren prowadzi do tworzenia przez te cząstki tzw. ciągłej

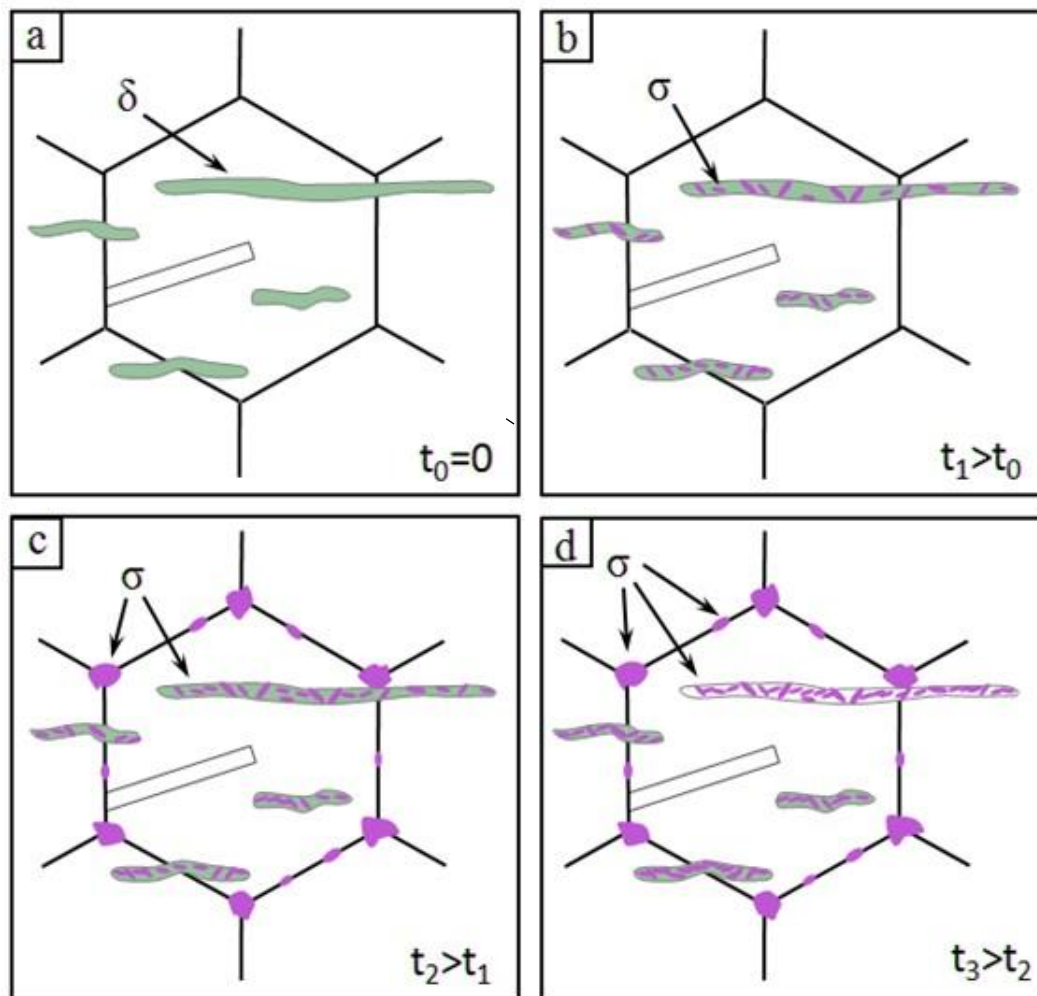
siatki wydzieleni. Węgliki $M_{23}C_6$ na granicach ziaren przyczyniają się w początkowym okresie do wzrostu skłonności stali austenitycznych do korozji międzykrystalicznej oraz odpowiadają za znaczące obniżenie odporności na pękanie tych materiałów – udarność. Wzrost kruchości stopów związany jest z obniżeniem kohezji granic ziaren przez te wydzielania oraz łatwiejszym zarodkowaniem mikropęknięć na granicy międzyfazowej węglik $M_{23}C_6$ / osnowa. Ten niekorzystny wpływ szczególnie widoczny jest w stopach o strukturze gruboziarnistej, takich jak np. stal HR3C [81]. Wpływ wydzielonych na granicach węglików $M_{23}C_6$ na właściwości mechaniczne stopów o osnowie austenitycznej związany, jest również z ich kształtem [14].

Oprócz węglików $M_{23}C_6$ na granicach ziaren w stalach austenitycznych, po dłuższych czasach starzenia następuje wydzielanie się międzymetalicznej **fazy sigma** [32]. Miejszem szczególnie uprzywilejowanym dla wydzielania się fazy sigma jest styk trzech granic ziaren. Ponadto faza sigma, może wydzielać się niezależnie z osnowy – wewnątrz ziaren, a także wyniku rozpadu ferrytu delta (rys. 25). Faza sigma na granicach ziaren wydziela się często w pobliżu węglików $M_{23}C_6$, które są rezerwuarem atomów chromu dla tej fazy lub możliwe jest też bezpośrednie zarodkowanie fazy σ na węglkach $M_{23}C_6$ [37, 82 - 92]. Wydzielenie się fazy sigma w stopach o osnowie austenitycznej może być poprzedzone pojawieniem się w mikrostrukturze tych materiałów innej fazy międzymetalicznej np. fazy χ (chi), która w wyniku wzbogacenia się w atomy chromu ulega przemianie w fazę sigma – rysunek 26. Szybkość wydzielania fazy sigma w stalach austenitycznych związana jest ze składem chemicznym danego stopu, głównie zawartością chromu (rys. 27), ale także inne pierwiastki, np. węgiel, azot czy też niob mogą pośrednio wpływać na szybsze lub wolniejsze wydzielanie się tej fazy.

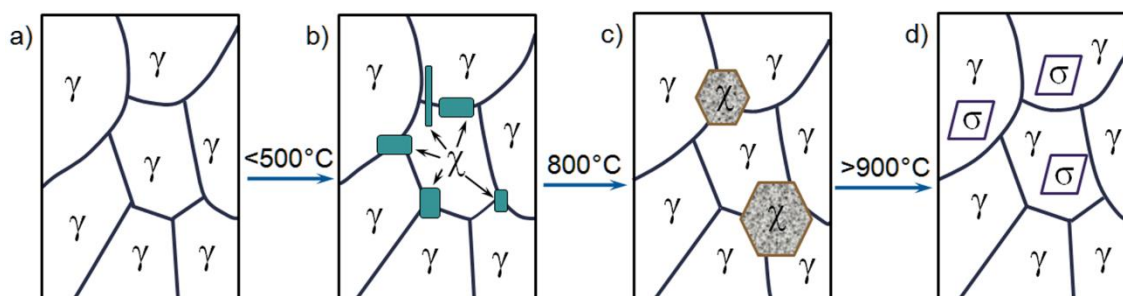
Faza sigma, międzymetaliczna faza bogata w chrom, jest wydzieleniem twardym i kruchym, negatywnie wpływającym nie tylko na odporność korozyjną (korozję wżerową) stopów o osnowie austenitycznej, ale również niekorzystnie oddziałującą na właściwości plastyczne i odporność na pękanie stopu – rysunek 28 [82 - 88]. Tendencję do wydzielania się fazy sigma w stali austenitycznej można określić wykorzystując zależność (1) [93] o następującej postaci:

$$Cr_{eq} = Cr + 0.31Mn + 1.76Mo + 0.97W + 2.02V + 1.58Si + 2.40Ti + 1.17Nb + 1.22Ta - 0.226Ni - 0,177C \quad (1)$$

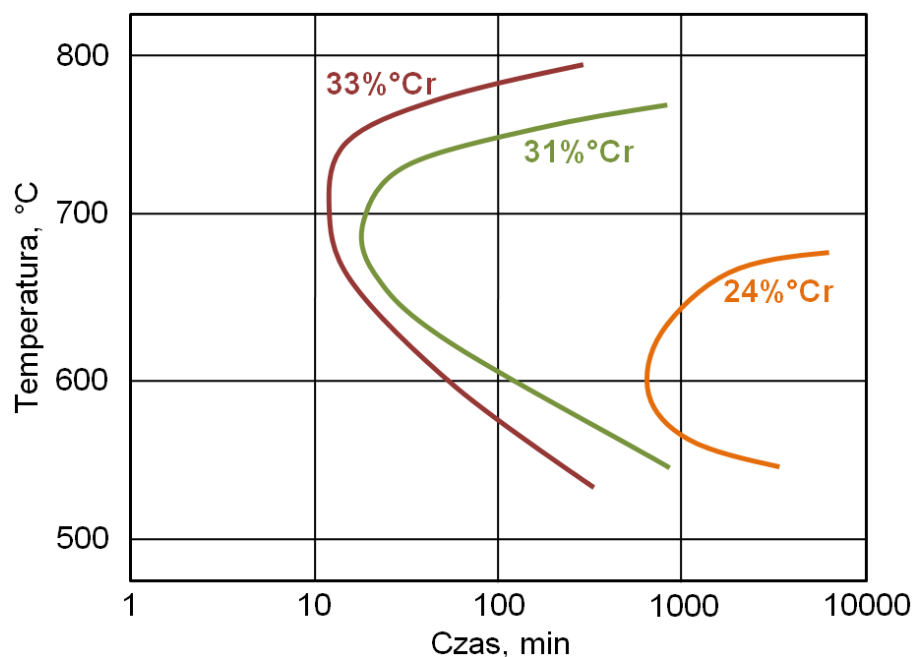
W przypadku, gdy wartość równoważnika chromu Cr_{eq} , obliczona z równania (1) wynosi powyżej 17-18% masy stal cechuje się silną tendencją do wydzielania się fazy sigma.



Rys. 25. Schemat wydzielania się fazy sigma w stali 316L po pełzaniu w temperaturze 550 i 600°C [95]



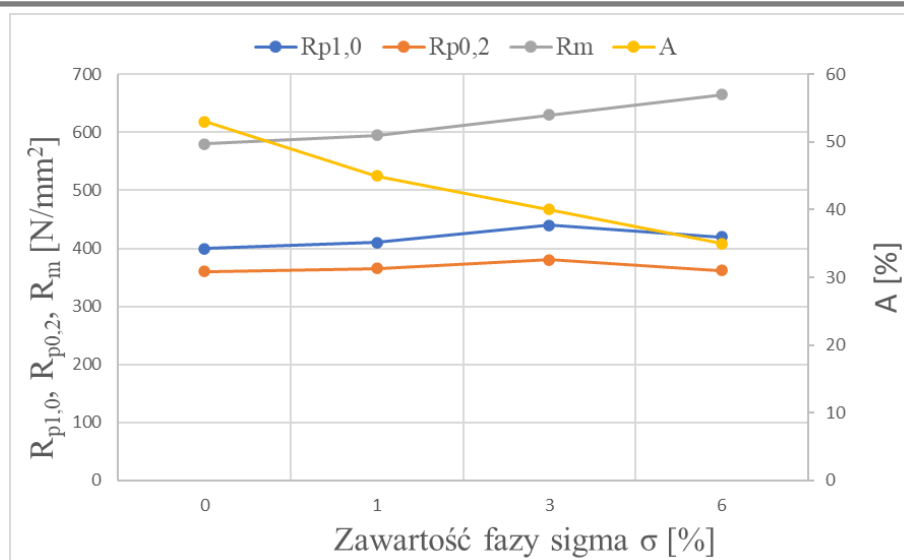
Rys. 26. Schemat przemiany fazy χ w fazę sigma [14]



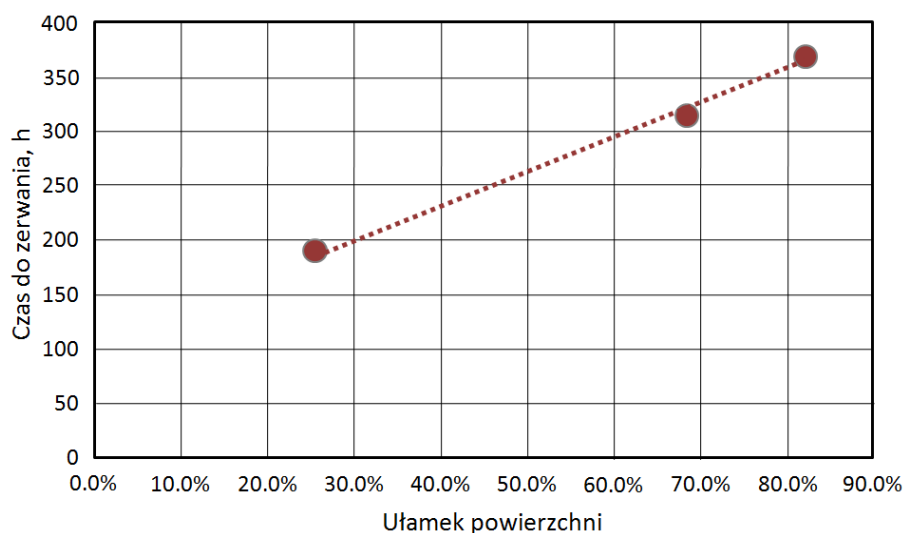
Rys. 27. Wpływ zawartości chromu w stali austenitycznej za szybkość wydzielenia się fazy sigma [14]

W stopach austenitycznych mających w swoim składzie chemicznym dodatek wolframu lub/i molibdenu w czasie eksploatacji na granicach ziaren zachodzi wydzielenie się **fazy Lavesa**. Wydzielenie się fazy Lavesa w stalach/ stopach austenitycznych następuje w pobliżu węglików $M_{23}C_6$ lub fazy sigma. Szybkość wydzielenia się fazy Lavesa uzależniona jest od zawartości krzemu w stopie. Wyższa zawartość tego pierwiastka skraca czas inkubacji do wydzielenia się cząstek tej fazy [94].

Faza Lavesa ze względu na swoją relatywnie wyższą stabilność oraz mniejszą skłonność do koagulacji w porównaniu do węglików $M_{23}C_6$, jest wydzieleniem bardziej efektywnie wpływającym na umocnienie wydzieleniowe stopu. Wydzielenie się fazy Lavesa na granicach ziaren przyczynia się do wzrostu odporności na pełzanie stopu, podobnie jak w przypadku węglików $M_{23}C_6$, poprzez hamowanie poślizgu poprzecznego dyslokacji. Wpływ ten uzależniony jest od ułamka objętości wydzielen tej fazy na granicach (rys. 21). Jednocześnie obecność wydzielen fazy Lavesa na granicach ziaren, podobnie jak innych faz wtórnych, przyczynia się do pogorszenia ciągliwości oraz wysokotemperaturowych właściwości wytrzymałościowych [14].

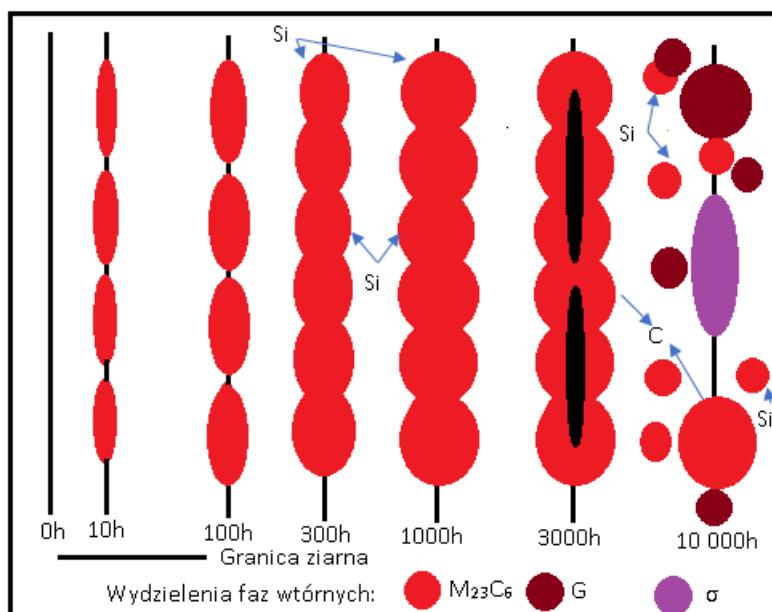


Rys. 28. Wpływ fazy sigma na właściwości mechaniczne stali TP347 [89]



Rys. 29. Wpływ ilości wydzielen fazy Lavesa na granicach ziaren na czas do zerwania w czasie próby pełzania [14]

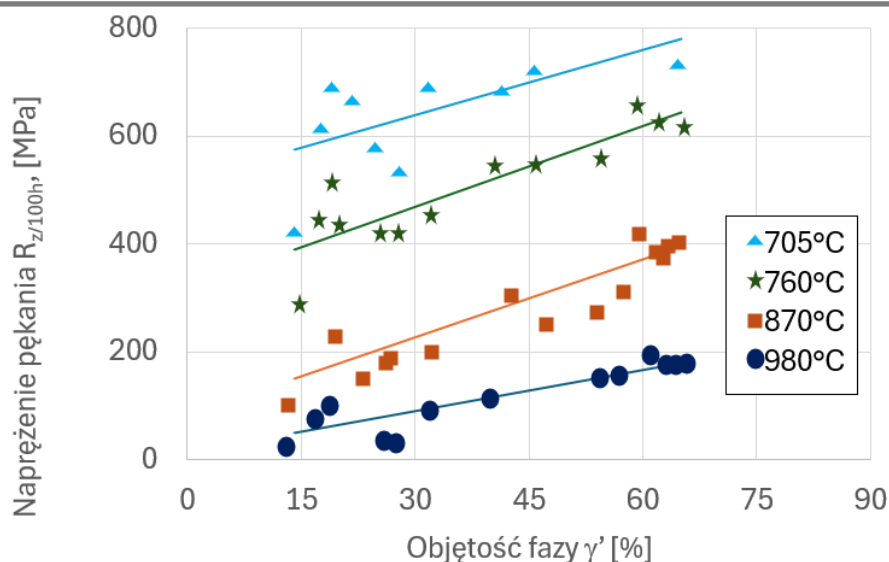
Oprócz fazy Lavesa i fazy sigma na granicach ziaren w materiałach charakteryzujących się strukturą austenityczną może także występować **faza G**. Faza G jest złożonym krzemkiem o wzorze $A_{16}D_6Si_7$; gdzie A - nikiel, a D to niob / tytan. Faza ta powstaje w wyniku przemiany *in situ* wydzielen pierwotnych MX lub węglików $M_{23}C_6$. W stalach i stopach stabilizowanych niobem przemiana węglików NbC i $M_{23}C_6$ (rys. 30) w fazę G zachodzi w wyniku wzbogacenia tych węglików w nikiel oraz krzem [91].



Rys. 30. Schemat wydzielania się fazy G w stali TP310HCBN (HR3C) [91]

Faza G korzystnie wpływa na wydłużenie przy pełzaniu oraz opóźnia procesy rekrytalizacji poprzez blokowanie migracji granic ziaren. Negatywny wpływ fazy G na właściwości stali austenitycznych polega, głównie na zubożaniu osnowy w stabilizujący ją nikiel. Powoduje to, nie tylko obniżenie odporności korozyjnej i stabilności struktury austenitycznej, ale także zwiększa skłonność do wydzielania się szkodliwej fazy sigma [35, 77, 90 - 92].

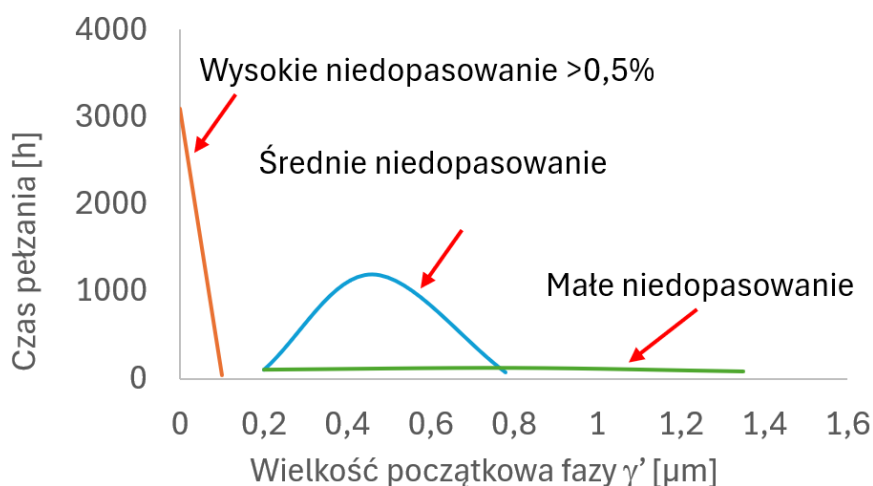
W stopach na bazie niklu głównym wydzieleniem wpływającym na umocnienie wydzieleniowe jest **faza γ'** (Ni_3X , gdzie $\text{X} = \text{Al}, \text{Ti}$). Faza γ' jest nadstrukturą typu związku metalicznego A_3B o sieci regularnej płaskocentrycznej, geometrycznie zwarcie wypełnionej [39]. Faza γ' stanowi podstawową fazę umacniającą wydzieleniowo nadstopy niklu, o unikatowych właściwościach, istotnie wpływającą na właściwości użytkowe tych stopów szczególnie właściwości mechaniczne w podwyższonej temperaturze (rysunek 31), w tym odporność na pełzanie [34].



Rys. 31. Wpływ ilości fazy γ' na naprężenie pękania w stopach niklu [34]

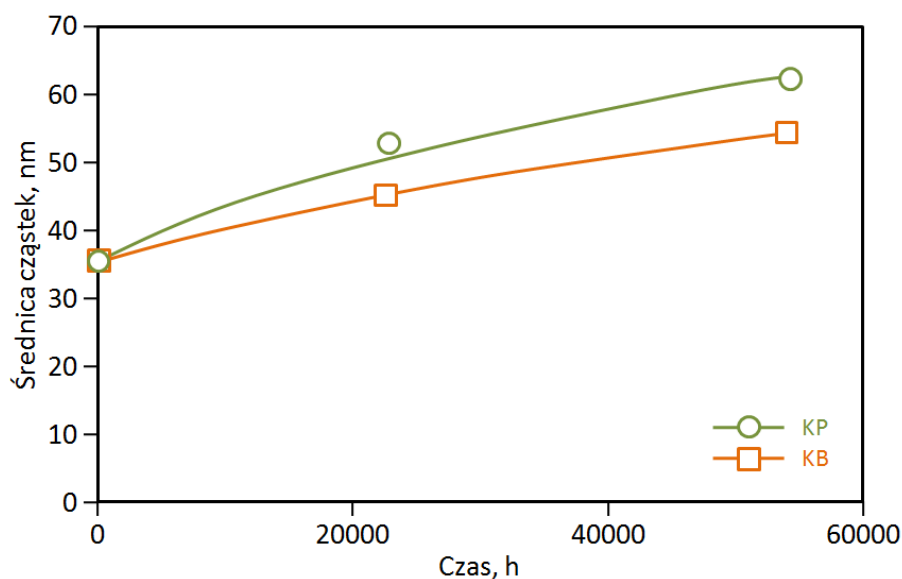
Udział objętościowy, kształt i wielkość wydzieleni fazy γ' w strukturze nadstopów niklu jest zróżnicowany w zależności od danego gatunku, parametrów obróbki cieplnej oraz technologii otrzymywania stopu. Główny wpływ na morfologię i oddziaływanie tej fazy ma stężenie Al, Ti oraz Nb i Ta [39]. Faza γ' jest wydzieleniem koherentnym z osnową austenityczną, jej współczynnik niedopasowania nie przekracza 0,1%, co korzystnie wpływa nie tylko na stabilność tej fazy, ale również na jej właściwości – rysunek 32. Skład chemiczny stopu w istotnym stopniu wpływa również na wartość parametru sieci fazy γ' oraz związany z tym stopień dopasowania do sieci osnowy. Pierwiastki: tantal, niob oraz węgiel silnie zwiększają niedopasowanie sieci fazy $\gamma - \gamma'$, a tym samym naprężenie koherentne na granicy międzyfazowej [39].

Unikatową cechą fazy γ' jest to, że wraz ze wzrostem temperatury wzrasta jej wytrzymałość, jednak bez wzrostu kruchości. Faza ta nawet w trakcie długotrwałej eksploatacji w wysokiej temperaturze zachowuje swoją stabilną formę do temperatury pracy około $0,6T_H$ [34].



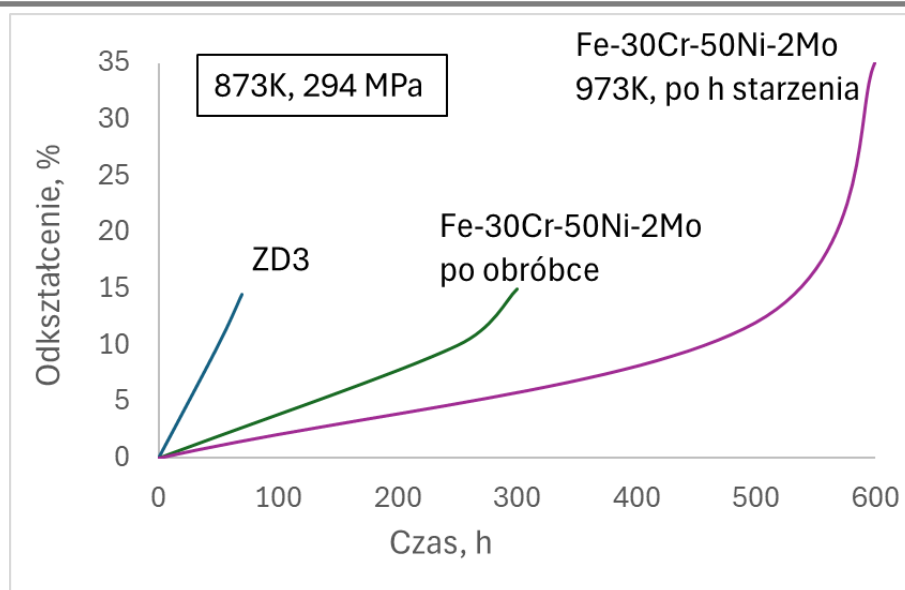
Rys. 32. Wpływ wielkości fazy γ' i współczynnika niedopasowania δ na pełzanie nadstopu niklu [90]

Kolejnymi wydzieleniami w stopach na bazie niklu są **borki**. Bor dodawany do składu chemicznego tworzy głównie z molibdenem i chromem fazy międzymetaliczne typu M_3B_2 . Borki M_3B_2 wydzielające się podczas krystalizacji stopów w miejsce węglików pierwotnych MC wykazują większą dyspersję i są podatne na zmianę cech morfologicznych w czasie obróbki cieplnej. Wydzielenia M_3B_2 posiadające nieregularny, wydłużony kształt są twarde, drobne i trudnotopliwe i obserwuje się je głównie na granicach ziaren. Spełniają ważną rolę w umacnianiu granic ziaren, zwiększając odporność na pełzanie [34]. Związanie atomów boru w cząstki faz wtórnych, ogranicza jednak ich korzystne oddziaływanie na mikrostrukturę i właściwości stopów na bazie niklu. Wykazano, że w stalach austenitycznych bor, działa rafinująco na granice ziaren, opóźnia procesy wydzieleniowe na tych defektach, zwiększa dyspersję wydzielen oraz korzystnie oddziałuje na wzrost stabilności węglików $M_{23}C_6$ i wydzielen fazy Lavesa, poprzez obniżenie ich energii międzyfazowej [14]. Ponadto mikrododatek boru ogranicza ryzyko powstawania przygranicznych stref wolnych od wydzielen. Korzystne oddziaływanie atomów boru na wzrost stabilności węglików $M_{23}C_6$ i wydzielen fazy Lavesa dowiedziono również w przypadku wysokochromowych stalach martenzytycznych typu 9-12%Cr [47] – rysunek 33.



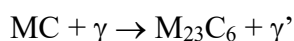
Rys. 33. Zmiana wielkości węglików $M_{23}C_6$ w stali 11Cr-1Mo-1W-VNbNB w zależności od czasu starzenia w temperaturze 600°C [94]; KP – 0,0009% masy B; KB – 0,004% masy B

W nadstopach na bazie niklu istotnymi wydzieleniami mającymi znaczący wpływ na właściwości użytkowe tych materiałów są **fazy typu TCP** (Topologically Close Packed). Do faz tego typu w tych nadstopach należy zaliczyć: fazę sigma, fazę Lavesa, μ , χ , η , G, R, α' oraz η . Występują one w strukturze w postaci morfologicznie zbliżonej do płytek i igieł, często zarodkujących na węglkach wydzielonych na granicach ziaren. Wydzielenia te, podobnie jak w innych stopach o osnowie austenitycznej, w przypadku dyspersyjnej ich postaci, korzystnie wpływają na odporność na pękanie podwyższając ten parametr – rysunek 34. Związane jest to głównie z wysoką stabilnością tych wydzieleni i mniejszą skłonnością do koagulacji w porównaniu do innych cząstek, np. węglików. Jednakże, wszystkie fazy TCP, ze względu na ich kształt oraz rozmieszczenie w strukturze oraz ich skład chemiczny (fazy bogate w pierwiastki wysokotopliwe oraz chrom) odpowiadają za wysokotemperaturową kruchość nadstopów na bazie niklu [34], co czyni te wydzielenia niekorzystnymi.

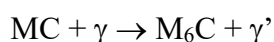


Rys. 34. Krzywe pełzania dla stopu: a) ZD3, b) Fe-30Cr-50Ni-2Mo po przesycaaniu, c) Fe-30Cr-50Ni-2Mo po starzeniu w temperaturze 973 K i czasie 1000 godzin, parametry pełzania: temperatura 923 K i naprężenie 294 MPa [96]

W nadstopach na bazie niklu na granicach ziaren oprócz wydzielen typu TCP obserwuje się również węgliki $M_{23}C_6$ lub/i węglik M_6C . Węgliki tego typu w nadstopach na bazie niklu wydzielają się w czasie obróbki cieplnej lub w czasie eksploatacji w wyniku rozpadu węglików MC (poprzez wzbogacenie ich atomami: chromu, wolframu lub molibdenu), według poniższego schematu [14]:



Również węgliki bogate w wolfram lub/i molibden typu M_6C , podobnie jak węgliki $M_{23}C_6$, powstają w wyniku rozpadu wydzielen pierwotnych MC, zgodnie z poniższą reakcją:



Stan przesycony stopów o osnowie austenitycznej skutkuje w czasie eksploatacji, procesami wydzieleniowymi. W początkowym okresie eksploatacji wydzielanie się licznych, dyspersyjnych cząstek faz wtórnych, szczególnie wewnątrz ziaren, prowadzi do znaczącego przyrostu umocnienia mechanizmem wydzieleniowym, co przekłada się na znaczący wzrost właściwości wytrzymałościowych i odporności na pełzanie, przy

mniej lub więcej obniżeniu plastyczności i ciągliwości tych stopów. Wartość zmiany parametrów plastycznych i odporności na pękanie związany jest m.in. z wielkością ziarna. W stopach drobnoziarnistych niekorzystna zmiana plastyczności i ciągliwości zachodzi w mniejszym stopniu, niż w stopach gruboziarnistych [97, 98]. Dłuższe czasy pracy stopów austenitycznych powodują jednak zmiany w morfologii wydzielen, następuje: proces koagulacji cząstek o mniejszej stabilności, ich przemiany w fazy o wyższej trwałości oraz pojawianie się w mikrostrukturze kruchych faz międzymetalicznych.

Tego typu zmiany w mikrostrukturze przekładają się na obniżanie właściwości nie tylko plastycznych i ciągliwości, ale również właściwości wytrzymałościowych – pojawia się efekt przestarzenia stopu. Powyższe zmiany w mikrostrukturze związane z procesami wydzieleniowymi i zmianą w morfologii cząstek faz wtórnych istotnie wpływają na właściwości użytkowe tych materiałów. Wiedza w zakresie procesów wydzieleniowych w stopach o osnowie austenitycznej jest niezbędna do przewidywania i prognozowania stopnia wyeksploatowania struktury, co bezpośrednio przekłada się na czas bezpiecznej eksploatacji elementów i części bloków energetycznych wykonanych z tych materiałów.

II BADANIA WŁASNE

1. Teza i cel pracy

Wstępne wyniki badań własnych oraz analiza danych literaturowych w temacie rozprawy doktorskiej pozwoliły na sformułowanie następującej tezy:

„Głównym mechanizmem degradacji mikrostruktury stopu na bazie niklu o osnowie austenitycznej HR6W są procesy wydzielania faz wtórnych na granicach i wewnątrz ziaren”

Celem pracy doktorskiej była analiza procesów wydzieleniowych zachodzących w stopie na bazie niklu 23Cr-45Ni-6W-Nb-Ti-B (HR6W) po długotrwałym starzeniu w czasie do 20 000 godzin w temperaturze 700 i 800°C. Ponadto w ramach przeprowadzonego eksperymentu określono wpływ długotrwałego starzenia na właściwości mechaniczne analizowanego stopu i wielkość ziarna austenitu stopowego oraz licznosc bliźniaków.

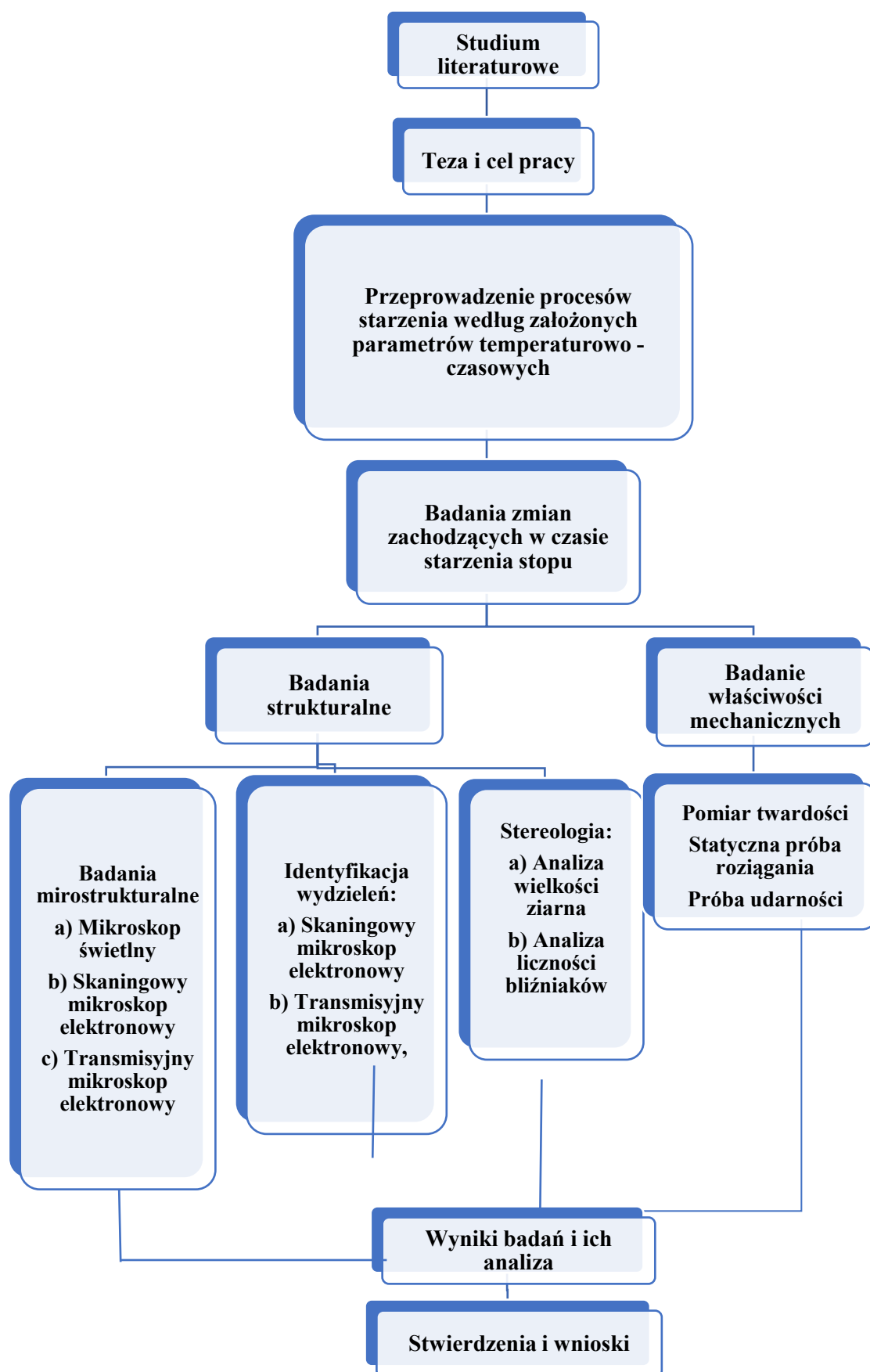
Praca była realizowana zarówno pod kątem poznawczym, jak i użytkowym.

Celem poznawczym rozprawy doktorskiej była analiza i opis procesu degradacji mikrostruktury i właściwości mechanicznych stopu HR6W podczas długotrwałego starzenia w podwyższonej temperaturze.

Celem użytkowym pracy było określenie i zbudowanie sekwencji wydzieleni faz wtórnych oraz powiązanie ich ze zmianami we właściwościach mechanicznych analizowanego stopu. Poznanie sekwencji wydzieleni dla nowoczesnych stopów żarowytrzymałych o osnowie austenitycznej jest istotnym, nieodzownym aspektem do zbudowania ich charakterystyki materiałowej.

2. Zakres badań

Część eksperymentalna rozprawy obejmuje analizę procesów wydzieleniowych oraz zmiany w ich morfologii, a także badania właściwości mechanicznych zachodzących w stopie na bazie niklu HR6W po długotrwałym starzeniu w czasie do 20 000 godzin w temperaturach 700 i 800°C. Zakres przeprowadzonych badań przedstawiono graficznie na rysunku 35.



Rys. 35. Schemat zakresu przeprowadzonych badań

3. Materiał do badań

Materiałem do badań były próbki pobrane z wycinka rury o wymiarach $\varnothing$ 360 x 75 mm wykonanej ze stopu niklu 23Cr-45Ni-6W-Nb-Ti-B (HR6W). Skład chemiczny analizowanego materiału przedstawiono w tabeli 5. Proces starzenia przeprowadzono w temperaturze 700°C i 800°C w czasie starzenia do 20 000 godzin i obejmował on następujące czasy: 100, 500, 1 000, 5 000, 10 000 oraz 20 000 godzin.

Tabela. 5. Skład chemiczny badanego stopu HR6W, % masy

C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Ti	Nb	Ni
0,10	1,00	1,52	0,01	0,01	23,52	7,52	0,18	0,31	Reszta

4. Metodyka badań

4.1. Badania mikrostrukturalne wraz z identyfikacją wydzielen

Badania mikrostrukturalne przeprowadzono za pomocą:
mikroskopu świetlnego (OM) Keyence VHX 7000 (OM),
skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) JSM – 6610LV firmy Joel
transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) TITAN 80 – 300 o napięciu przyspieszającym 220 kV.

Obserwację i rejestrację obrazów mikrostruktury badanego materiału wykonanych przy pomocy mikroskopu świetlnego i skaningowego mikroskopu elektronowego, przeprowadzono na zglądach metalograficznych trawionych odczynnikiem – siarczan miedzi. Obserwacje przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego prowadzono stosując cienkie folie. Badania struktury analizowanego stopu z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego uzupełniono mikroanalizą składu chemicznego zrealizowaną za pomocą analizatora X-Max współpracującego z mikroskopem JSM – 6610LV. Identyfikację wydzielen przeprowadzono przy wykorzystaniu selektywnej dyfrakcji elektronów.

4.2. Badania stereologiczne

Analizę wielkości ziarna austenitu w badanym stopie przeprowadzono na losowo wybranych obrazach mikrostruktury zawierających sumarycznie nie mniej niż 500 ziaren. Pomiarów przeprowadzono z wykorzystaniem programu do komputerowej analizy obrazu Image Pro plus 3.0. Uzyskane wyniki pomiarów i obliczeń ziaren austenitu przedstawiono jako: średnią średnicę, odchylenie standardowe, współczynnik zmienności oraz zobrazowano w postaci rozkładów. Do analizy zmiany wielkości ziarna z czasem starzenia wyselekcjonowano stop w stanie dostawy oraz wygrzewany w temperaturze 700 i 800°C w czasie: 5000, 10000 i 20000 godzin. Dla każdego ziarna austenitu określono średnią średnicę, obliczoną jako średnia arytmetyczna cięciw ziarna rzucanych co 2° i przechodzących przez jego środek ciężkości.

4.3. Badania właściwości mechanicznych

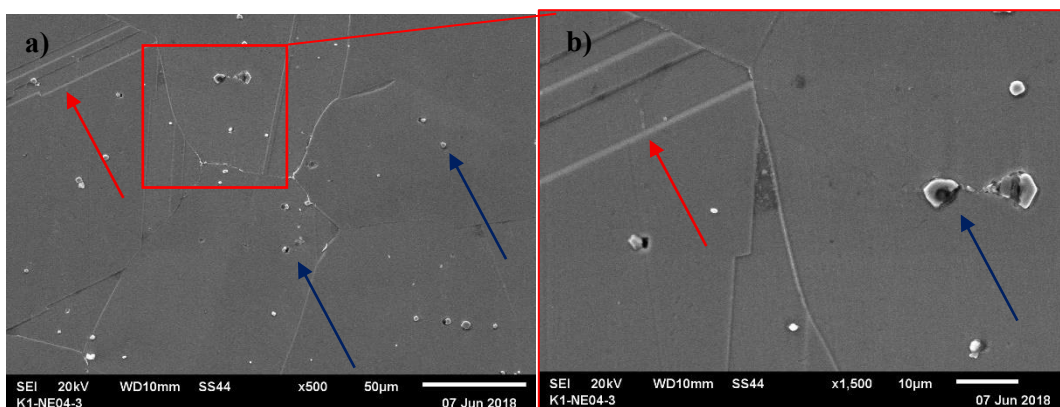
Badania właściwości mechanicznych stopu w stanie dostawy oraz po długotrwałym starzeniu obejmowały: pomiar twardości, próbę udarności oraz statyczną próbę rozciągania. Pomiar twardości wykonano sposobem Vickersa, za pomocą twardościomierza FutureTech FV700 stosując obciążenie wgłębnika 30 kG (294 N). Próbę udarności wykonano na próbkach standardowych z karbem typu Charpy V z wykorzystaniem wahadłowego młota udarnościowego o początkowej energii wynoszącej 300 J. Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono na próbkach okrągłych o początkowej średnicy pomiarowej wynoszącej $d_0 = 5$ mm za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roel Z100. Badania właściwości mechanicznych wykonano zgodnie z wytycznymi zawartymi w przedmiotowych normach. Badania zrealizowano w temperaturze pokojowej.

5. Wyniki badań i ich analiza

5.1. Badania mikrostrukturalne

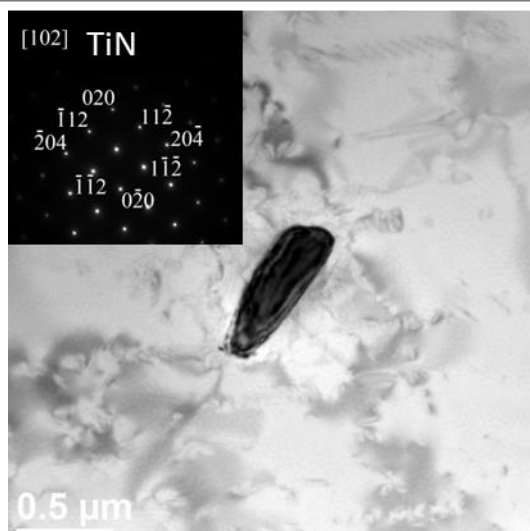
5.1.1. Mikrostruktura stopu HR6W w stanie dostawy

Stop HR6W w stanie dostawy charakteryzował się mikrostrukturą austenityczną z widocznymi bliźniakami (wskazano **czerwoną strzałką**) oraz licznymi wydzieleniami pierwotnymi (wskazano **niebieską strzałką**) - rysunek 36.



Rys. 36. Mikrostruktura stopu na bazie niklu HR6W w stanie dostawy, pow.: a) 500x, b) 1500x; SEM

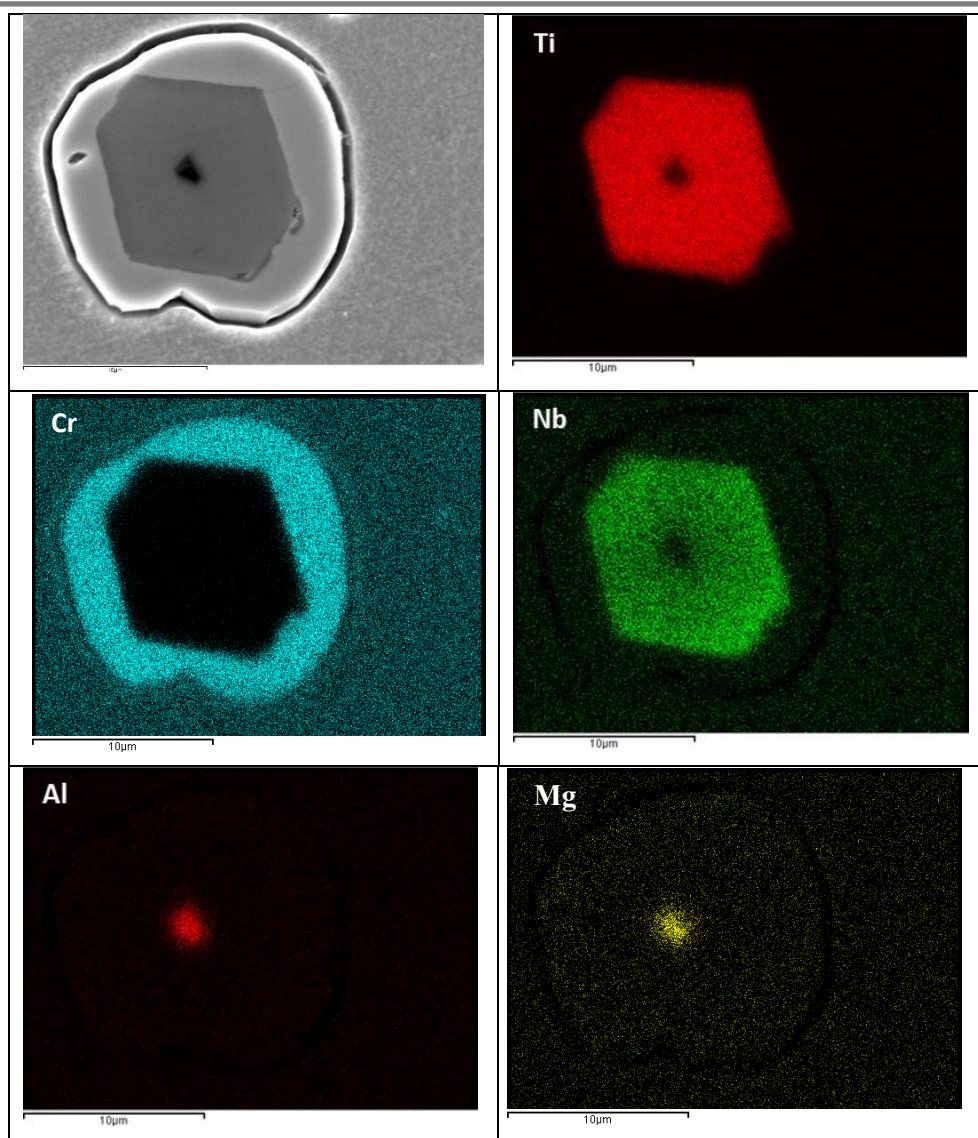
Wydzielenia pierwotne w stopach metalicznych krystalizują bezpośrednio z cieczy metalicznej, stąd też w badanym materiale obserwuje się je często w pobliżu lub na granicach ziaren. Stop HR6W posiada w swoim składzie chemicznym silnie węglilotwórcze pierwiastki o wyższym powinowactwie do węgla niż chrom czy też wolfram, tj. tytan oraz niob (tabela 5). Pierwiastki węglilotwórcze – tytan i niob w wieloskładnikowych stopach na osnowie żelaza, kobaltu i niklu wydzielają się w postaci faz wtórnych typu MX (MC). Dlatego w badanym stopie w stanie dostawy obserwuje się w mikrostrukturze wydzielania pierwotne typu MX (rys. 37). Mikroanaliza składu chemicznego tych wydzieleni wykazała, że są to głównie cząstki bogate w tytan i niob lub tytan, niob i chrom (rys. 38). Jednocześnie mikroanaliza składu wydzieleni pierwotnych wskazała, że wydzielania te zarodkują heterogenicznie na wtrąceniach niemetalicznych – tlenkach magnezu i / lub aluminium (rys. 38). Wydzielania pierwotne typu MX obserwuje się również w strukturze w innych żarowytrzymałych stopach o osnowie austenitycznej, m.in w stali HR3C, Super 304H, czy też TP347HFG [97, 99].



Rys. 37. Wydzielenie TiN w stopie HR6W w stanie dostawy, TEM

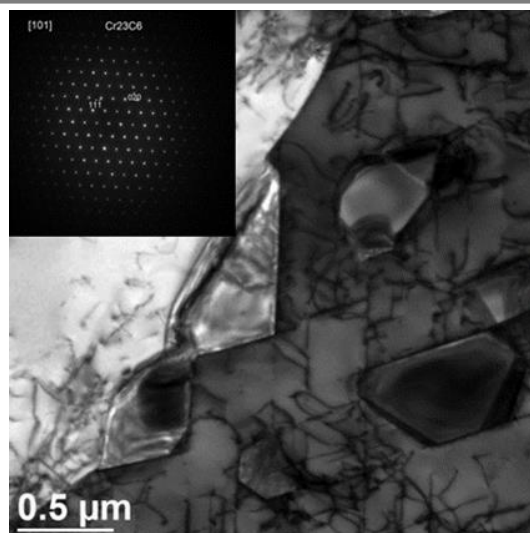
Wydzielenia pierwotne typu MX bogate w niob, czy też tytan obserwowane w stanie dostawy w żarowytrzymałych stopach o osnowie austenitycznej, ze względu na swoją mikrometryczną wielkość, wpływają zasadniczo na ograniczenie rozrostu ziarna w tych stopach w czasie obróbki cieplno – plastycznej oraz na częściowe związanie atomów węgla i azotu. Ograniczenie stężenia pierwiastków międzywęzłowych w osnowie oddziałuje na ograniczenie skłonności tych stopów do korozji międzykrystalicznej [100]. Ponadto według [101] w czasie eksploatacji tych stopów w warunkach pełzania, na granicy międzyfazowej wydzielenie pierwotne / osnowa, może zachodzić przyspieszone zarodkowanie i wzrost mikropustek pełzaniowych. Powyższe zjawisko negatywnie wpływa na ograniczenie czasu bezpiecznej eksploatacji elementów urządzeń wytworzonych z tych stopów.

Oprócz wydzielen pierwotnych typu MX, w badanym stopie w stanie dostawy ujawniono obecność węglików $M_{23}C_6$ (rys. 39, 40). Wydzielenia te zaobserwowano, nie tylko po granicach ziaren (rys. 39), ale również wewnątrz ziaren (rys. 40). Wydzielenia pierwotne typu MX oraz węgliki $M_{23}C_6$ miejscami wewnątrz ziaren osnowy austenitycznej tworzyły pasma wydzielen (rys. 41, 42). Obecność w mikrostrukturze analizowanego stopu w stanie dostawy węglików $M_{23}C_6$ wydzielonych na granicach oraz wewnątrz ziaren, wskazuje na nie do końca prawidłowo przeprowadzoną obróbkę cieplną tego materiału.

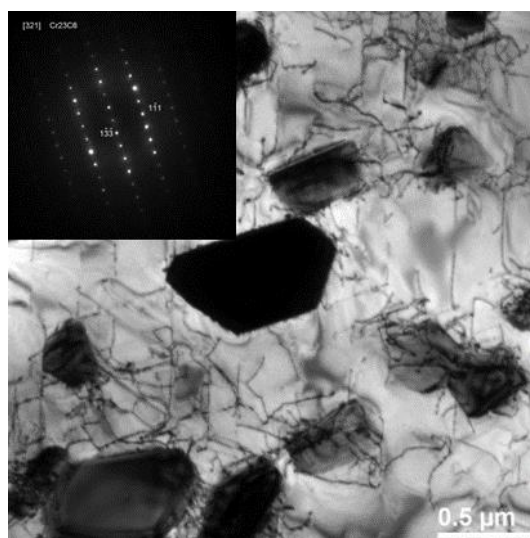


*Rys. 38. Mapa rozkładu pierwiastków w wydzieleniu pierwotnym w stopie HR6W
w stanie dostawy, SEM*

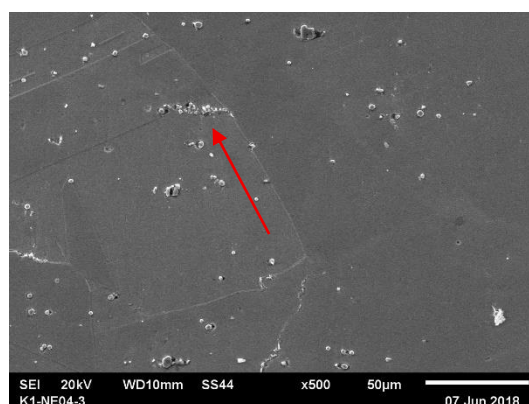
W mikrostrukturze badanego stopu w stanie dostawy widoczne były też liczne bliźniaki, zarówno koherentne, jak i niekoherentne z osnową. Obecność tego typu błędów ułożenia jest cechą charakterystyczną stopów o osnowie austenitycznej. Występowanie bliźniaków w mikrostrukturze, podobnie jak drobne ziarno osnowy metalicznej, ma pozytywny wpływ na podwyższenie właściwości plastycznych i ciągliwości stopu [97]. Liczne bliźniaki obecne w strukturze materiału ograniczają również możliwość prawdopodobieństwa jego kruchego pęknięcia. Z kolei zdaniem [102] bliźniaki w stopach austenitycznych wpływają również na zmniejszenie ryzyka zniszczenia tych materiałów w wyniku korozji międzykrystalicznej.



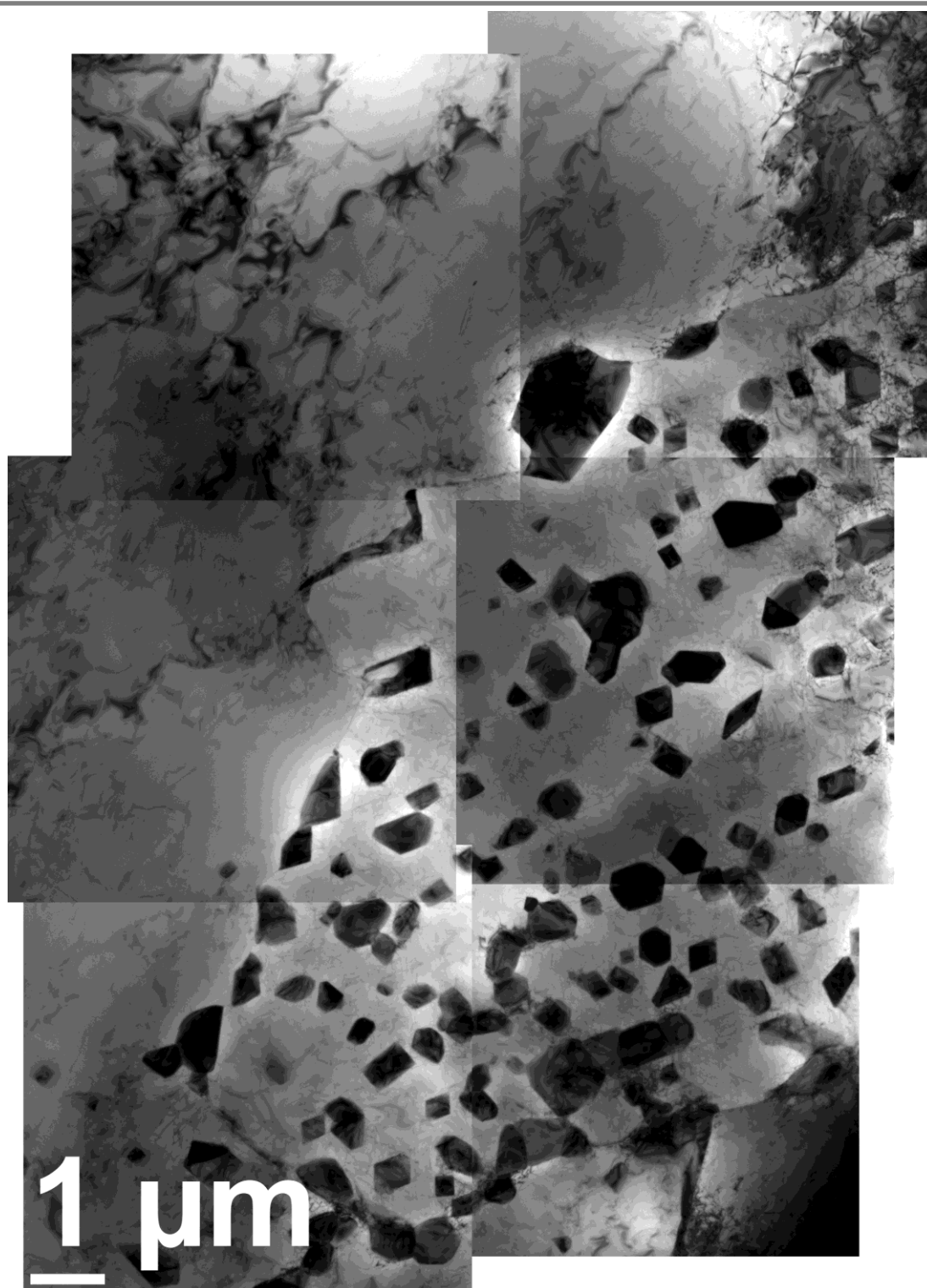
Rys. 39. Wydzielenie $M_{23}C_6$ w stopie HR6W w stanie dostawy – po granicach ziaren, TEM



Rys. 40. Wydzielenie $M_{23}C_6$ w stopie HR6W w stanie dostawy – wewnątrz ziaren, TEM



Rys. 41. Pasma wydzieliń w osnowie stopu HR6W w stanie dostawy, SEM

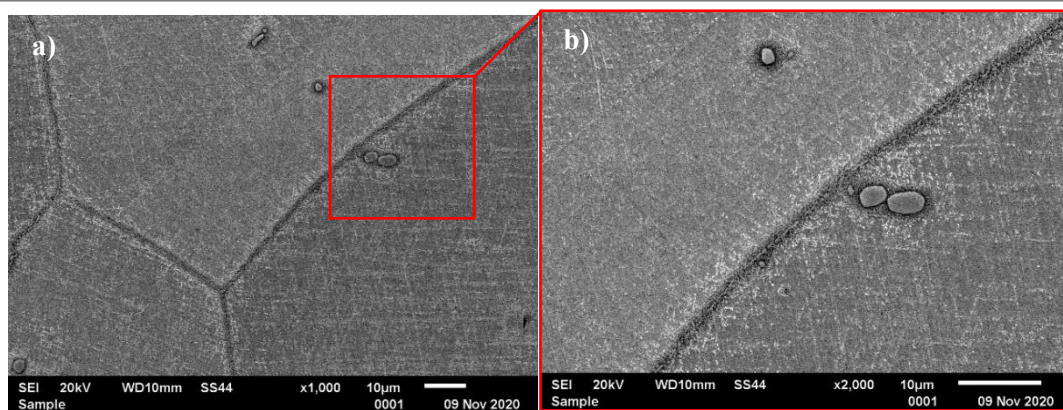


Rys. 42. Pasma wydzielen w osnowie stopu HR6W w stanie dostawy, TEM

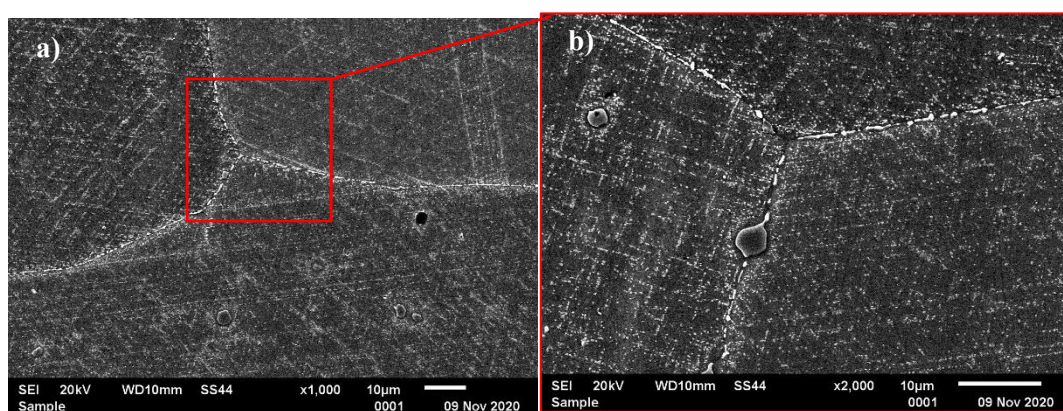
5.1.2. Mikrostruktura stopu HR6W po procesie starzenia

Przesycanie jako podstawowa obróbka cieplna stopów o osnowie austenitycznej, przyczynia się do otrzymywania materiału charakteryzującego się termodynamicznie metastabilną strukturą. Struktura taka, w wyniku procesów dyfuzyjnych zachodzących w temperaturze powyżej 480°C ulegać będzie stopniowej ewolucji. Podstawowym mechanizmem zmian zachodzących w mikrostrukturze przesyconych stopów o strukturze austenitycznej są procesy wydzielania się cząstek faz wtórnych. Procesy wydzieleniowe w tych stopach obserwuje się początkowo po granicach ziaren, a następnie po granicach bliźniaków oraz wewnątrz ziaren / bliźniaków. Morfologia wydzieleni faz wtórnych w mikrostrukturze tych stopów istotnie wpływa na ich właściwości użytkowe. Występowanie danej sekwencji wydzieleni w tych stopach uzależnione jest nie tylko od ich składu chemicznego, ale także od temperatury i czasu starzenia, a w przypadku materiałów pracujących w blokach również od naprężenia. Jedną z metod oceny stabilności mikrostruktury stopów przeznaczonych do pracy w instalacjach bloków energetycznych jest długotrwałe, izotermiczne starzenie w temperaturze zbliżonej do temperatury przewidywanej pracy. Metoda ta pozwala nie tylko na obserwację procesów ewolucji mikrostruktury, ale również umożliwia określenie ich wpływu na szybkość zmian we właściwościach użytkowych. Informacje uzyskane z przeprowadzonych badań stanowią podstawę do budowy baz(y) danych nieodzownych dla szacowania czasu bezpiecznej eksploatacji elementów wytworzonych z analizowanego stopu.

Starzenie stopu HR6W w czasie do 100 godzin przyczyniło się zarówno w temperaturze 700, jak i 800°C do wydzielenia cząstek faz wtórnych w mikrostrukturze badanego materiału (rys. 43, 44).



Rys. 43. Mikrostruktura stopu HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM

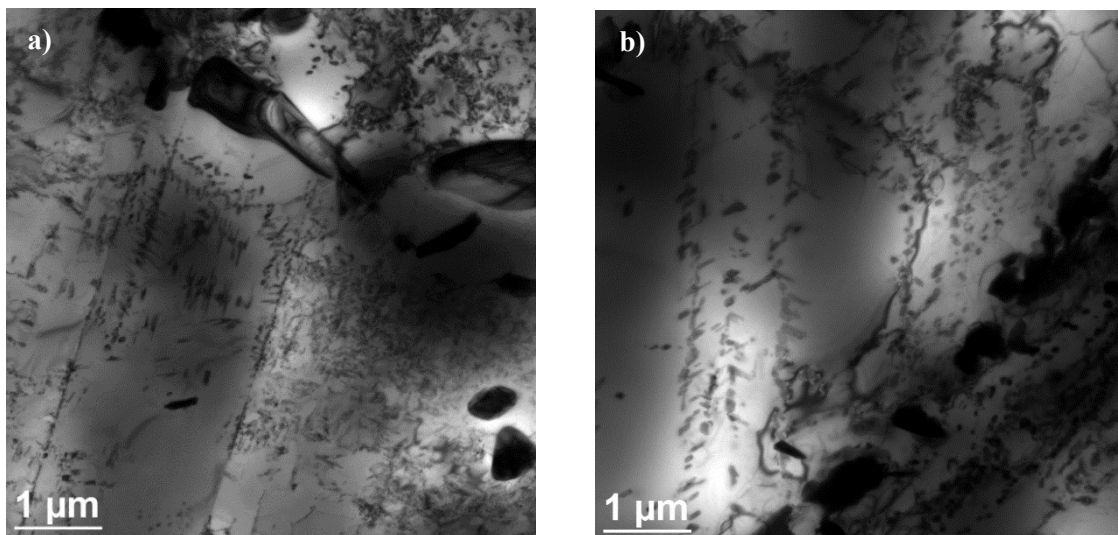


Rys. 44. Mikrostruktura stopu HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 800°C, pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM

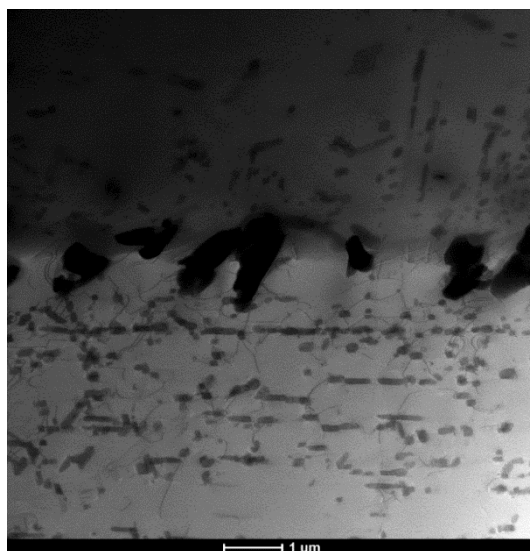
Wydzielenia cząstek o różnej morfologii zaobserwowano na granicach oraz wewnątrz ziaren (rys. 45). Szczególnie widoczny był znaczący wzrost ilości cząstek wydzielonych wewnątrz ziaren w porównaniu do stanu dostawy (rys. 36, 43, 44). Względna ilość cząstek zaobserwowana w mikrostrukturze badanego stopu była większa dla materiału starzonego w wyższej temperaturze. Zaobserwowane uprzywilejowane wydzielanie cząstek wewnątrz ziaren wzdłuż określonych kierunków przyczyniło się do ich charakterystycznego rozmieszczenia w osnowie (rys. 46). Orientacja cząstek wewnątrz ziaren związana była zapewne z ich dopasowaniem do sieci osnowy, celem minimalizacji odkształceń wydzielających się i rosnących w czasie starzenia faz wtórnych. Uprzywilejowane wydzielanie się cząstek węglików $M_{23}C_6$ oraz wydzieleni fazy Lavesa wewnątrz ziaren osnowy austenitycznej zachodzi przy następującej orientacji: $(1\bar{1}1)_{M_{23}C_6} // (1\bar{1}1)_{\gamma}$ i $(\bar{1}\bar{1}1)_{M_{23}C_6} // (\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma}$ oraz $(110)_{\gamma} // (0001)_{Laves}$ i $[100]_{\gamma} // [1\bar{1}00]_{Laves}$ [53].

W mikrostrukturze po 100 godzinach wygrzewania w temperaturze starzenia

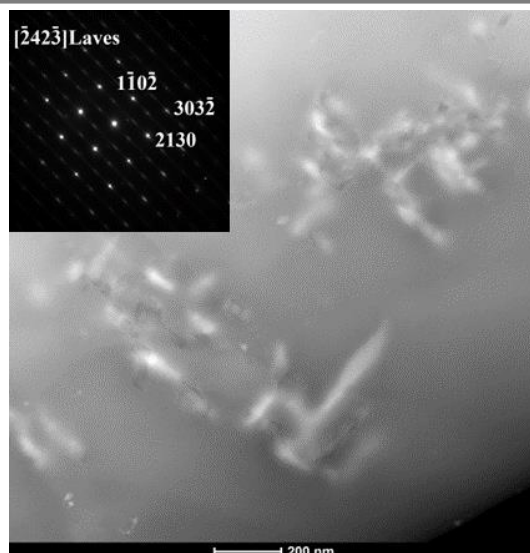
ujawniono obecność iglastych wydzieli, które zidentyfikowano jako cząstki fazy Lavesa (rys. 47). Wydzielenia tej fazy ujawniono głównie w pobliżu dyslokacji oraz błędów ułożenia (rys. 48, 49). Wydzielanie się fazy Lavesa w pobliżu tych defektów związane jest z silną tendencją do segregacji atomów wolframu do tych mikroobszarów, ale również wynika z szybszej dyfuzji atomów tego pierwiastka wewnątrz ziaren, w porównaniu do innych pierwiastków substytucyjnych [103].



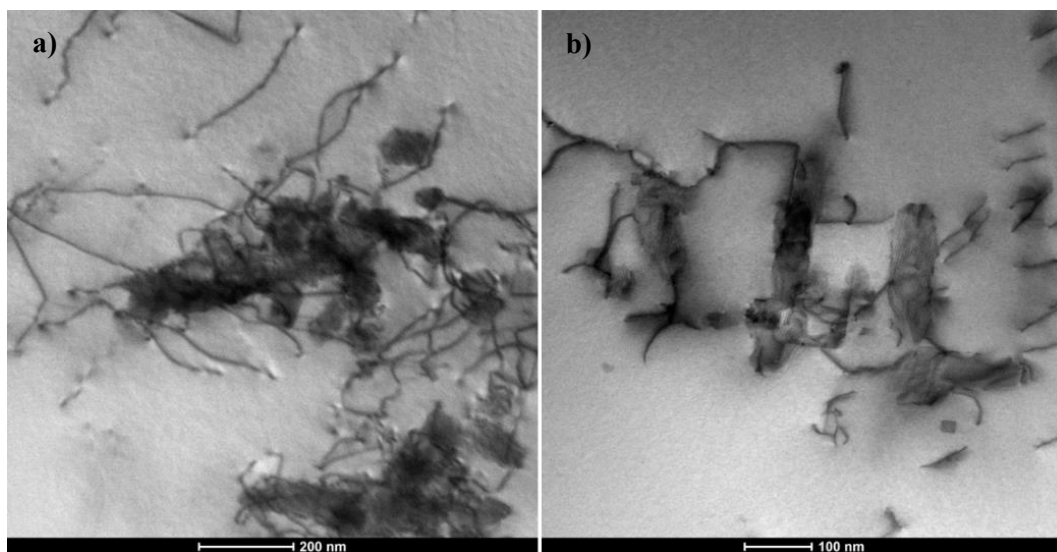
Rys. 45. Morfologia wydzieli w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze: a) 700°C, b) 800°C; TEM



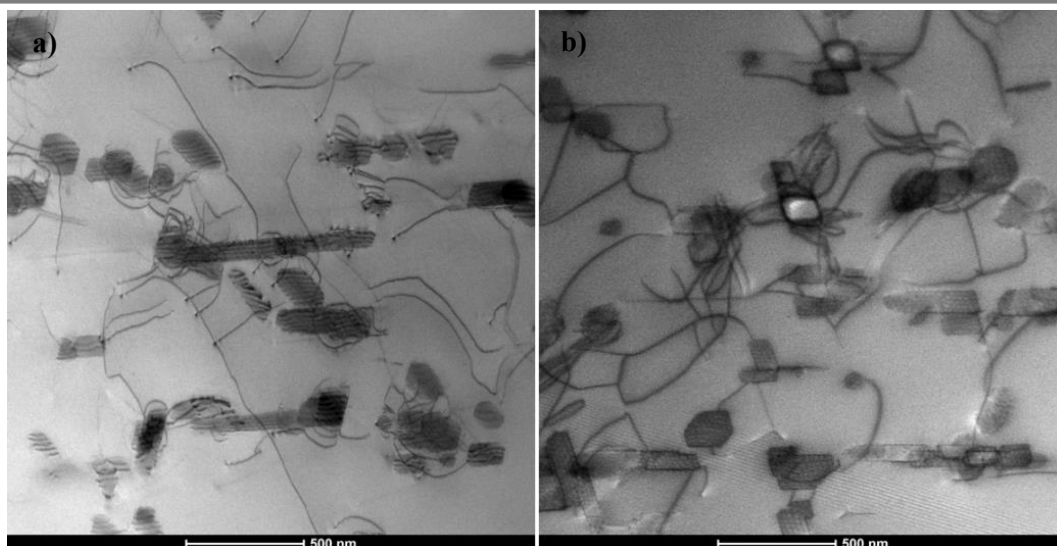
Rys. 46. Wydzielenia faz wtórnych w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 700°C w pobliżu granicy ziarna, TEM



Rys. 47. Wydzielenia fazy Lavesa wewnątrz ziarna w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, TEM

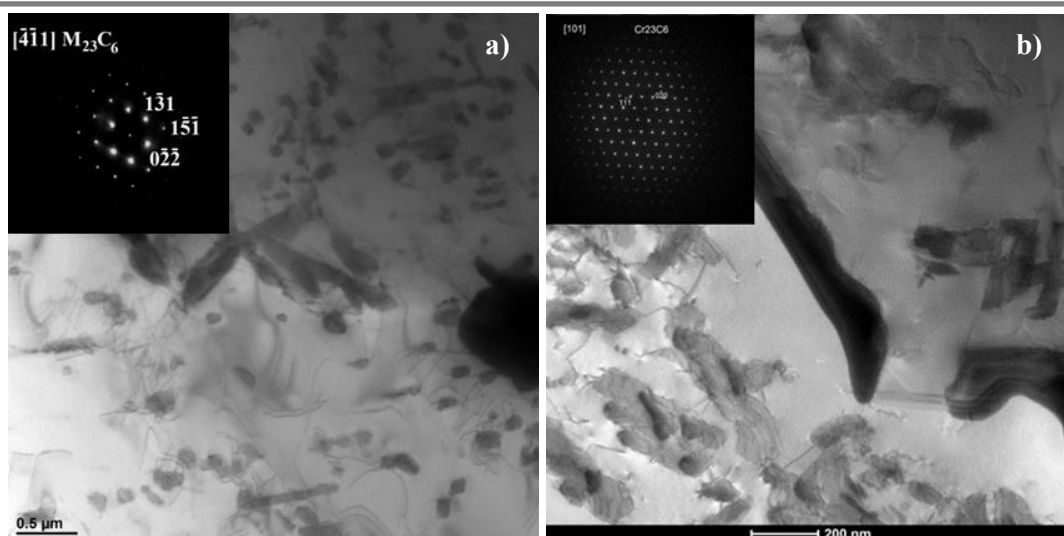


Rys. 48. Wydzielenia faz wtórnych w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, a) na dyslokacjach, b) w pobliżu błędów ułożenia; TEM

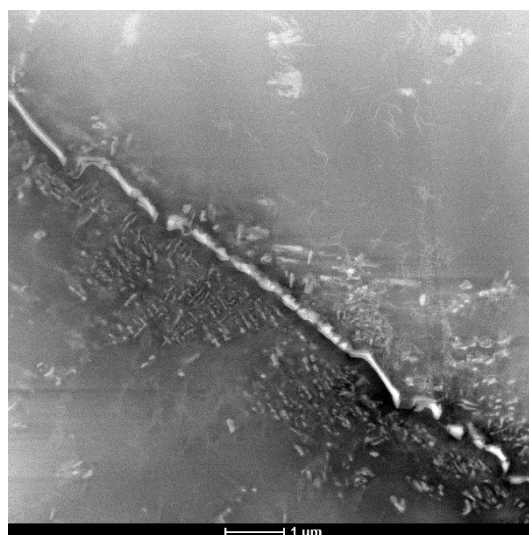


Rys. 49. Wydzielenia faz wtórnych w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 800°C, pow.: a) na dyslokacjach, b) w pobliżu błędów ułożenia; TEM

Wewnątrz ziaren oprócz iglastych wydzieleni fazy Lavesa, ujawniono cząstki o kształcie wieloboków, o różnej wielkości, które zidentyfikowano jako węgliki $M_{23}C_6$ (rys. 50). Wydzielenia te podobnie jak cząstki fazy Lavesa, obserwowano wewnątrz ziaren, na dyslokacjach i w pobliżu błędów ułożenia (rys. 47, 48). Defekty te umożliwiają szybszą dyfuzję atomów pierwiastków substytucyjnych oraz cechują się wyższą energią powierzchniową w porównaniu do wnętrza ziarna, stąd mogą stanowić uprzywilejowane miejsce do zarodkowania wydzieleni faz wtórnych. Według badań [53] wydzielenia fazy Lavesa wewnątrz ziaren obserwuje się po 1000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, natomiast w temperaturze starzenia 800°C wydzielenia fazy Lavesa ujawniono już po 30 godzinach. Obecność węglików $M_{23}C_6$ wykazano również na granicach ziaren oraz na granicach bliźniaków (rys. 50). Ilość węglików $M_{23}C_6$ wydzielonych na granicach ziaren była miejscami tak liczna, że tworzyły one tzw. ciągłą siatkę wydzieleni (rys. 43, 44, 51).



Rys. 50. Węgliki $M_{23}C_6$ w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 800°C: a) wydzielone wewnątrz ziarna; b) wydzielone po granicach ziarna; TEM



Rys. 51. Ciągła siatka wydzielen na granicy ziaren w stopie HR6W po starzeniu, TEM

W stopach o osnowie austenicznej nieposiadającej w swoim składzie chemicznym dodatku miedzi, przyjmuje się, że wydzielanie się węglików $M_{23}C_6$ na granicach jest pierwszym tego typu procesem wydzieleniowym w tych materiałach [78]. Stopy o osnowie austenicznej w stanie dostawy charakteryzują się przesyconiem roztworu stałego pierwiastkami ferrytotwórczymi, m.in. chromem. Ponadto ograniczona z obniżeniem temperatury rozpuszczalność węgla w osnowie tych materiałów, przyczynia się do wydzielania się w pierwszej kolejności węglików bogatych w chrom.

Uprzywilejowanym miejscem wydzielania się tych węglików z przesyconych roztworów stały się defekty powierzchniowe – granice ziaren.

Z kolei wydzielanie się fazy Lavesa w stopie HR6W zachodzi niezależnie (na granicach ziaren lub wewnątrz ziaren) oraz heterogeniczne na wydzieleniach pierwotnych typu MX, czy też węglkach $M_{23}C_6$. Zarodkowanie fazy Lavesa na granicy międzyfazowej osnowa / węglik $M_{23}C_6$ związane jest poprzedzone wzbogaceniem tej granicy w atomy wolframu oraz krzemu. Krzem w przypadku wydzielenia fazy Lavesa jest pierwiastkiem, który sprzyja zarodkowaniu i wzrostowi wydzielenia tej fazy. Dalszy wzrost wydzielenia fazy Lavesa może odbywać się kosztem zaniku węglików $M_{23}C_6$ na granicach ziaren [104]. Częstki fazy Lavesa mogą przyjmować różną morfologię związaną z miejscem wydzielania się tej fazy, wewnątrz ziaren obserwuje się wydzielania o kształcie zbliżonym do iglastego / płytkowego, z kolei na granicach ziaren – o kształcie nieregularnym. Zróżnicowana morfologia wydzielenia fazy Lavesa wynika z energii granicy międzyfazowej cząstka / osnowa oraz dążenia do minimalizacji energii odkształcenia osnowy [104].

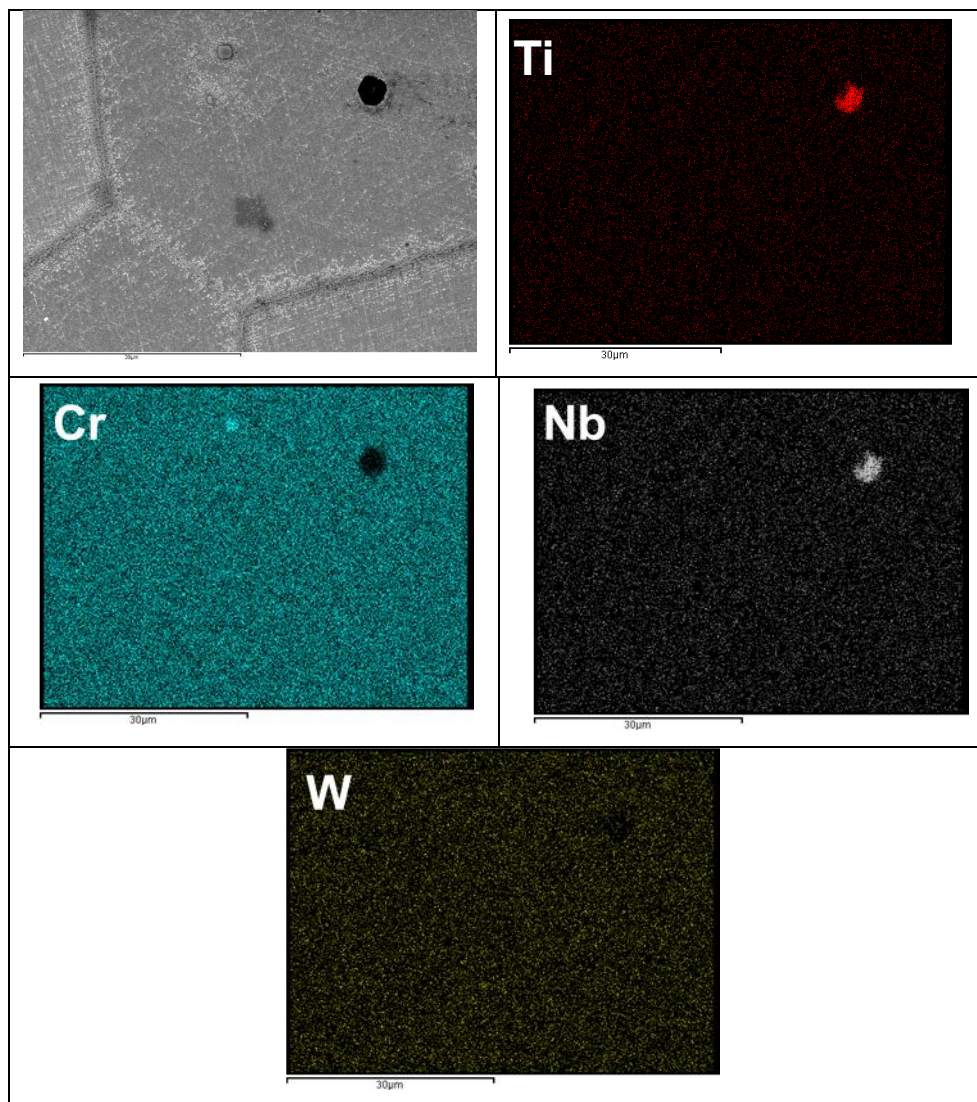
Oprócz wyżej wymienionych względnie dyspersyjnych wydzielenia w mikrostrukturze nadal widoczne były duże wydzielania pierwotne bogate zarówno w tytan, jak i niob (rys. 52, 53).

Starzenie badanego stopu w czasie wygrzewania do 1 000 godzin przyczyniło się w obu analizowanych temperaturach do względnego wzrostu węglików wydzielonych na granicach oraz wewnątrz ziaren i wewnątrz bliźniaków (rys. 54, 55). Szczególnie widoczny był wzrost szerokości granic ziaren z wydzielonymi na nich cząstkami (rys. 54, 55).

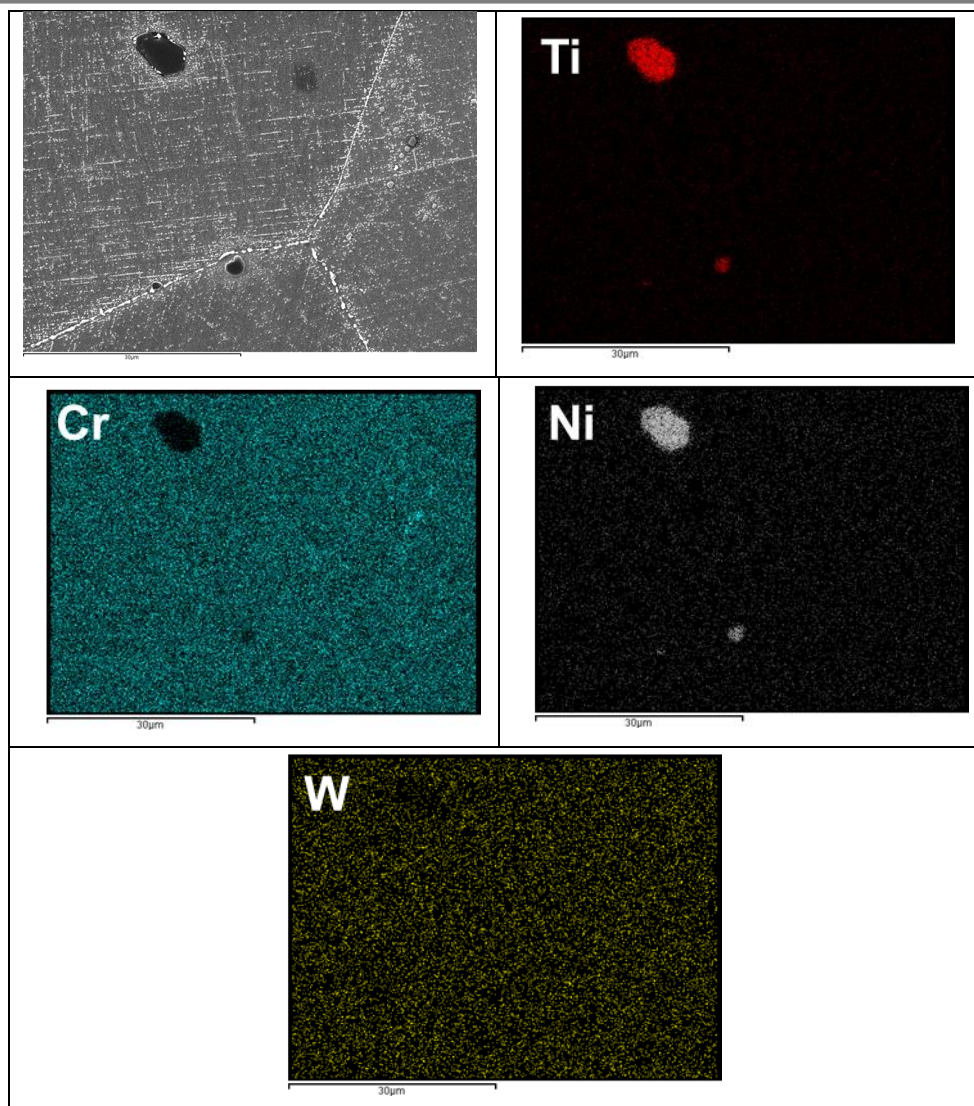
Przeprowadzone identyfikacje wydzielenia w badanym stopie do 1 000 godzin starzenia wykazały, podobnie jak po 100 godzinowym starzeniu, obecność w mikrostrukturze następujących cząstek: węgliki $M_{23}C_6$ i wydzielania fazy Lavesa (rys. 56, 57). Wydzielania fazy Lavesa i węglików $M_{23}C_6$ zaobserwowano na granicach oraz wewnątrz ziaren. Z kolei na granicach bliźniaków ujawniono jedynie węgliki $M_{23}C_6$, które w stopie starzonym w temperaturze 800°C tworzyły miejscami ciągłą siatkę (rys. 55).

Ujawnione węgliki $M_{23}C_6$ były wydzieleniami bogatymi w chrom, natomiast wydzielania fazy Lavesa były cząstkami bogatymi w wolfram (rys. 58, 59). Badania mikroskopowe przeprowadzone za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazały obecność w mikrostrukturze analizowanego stopu złożonych

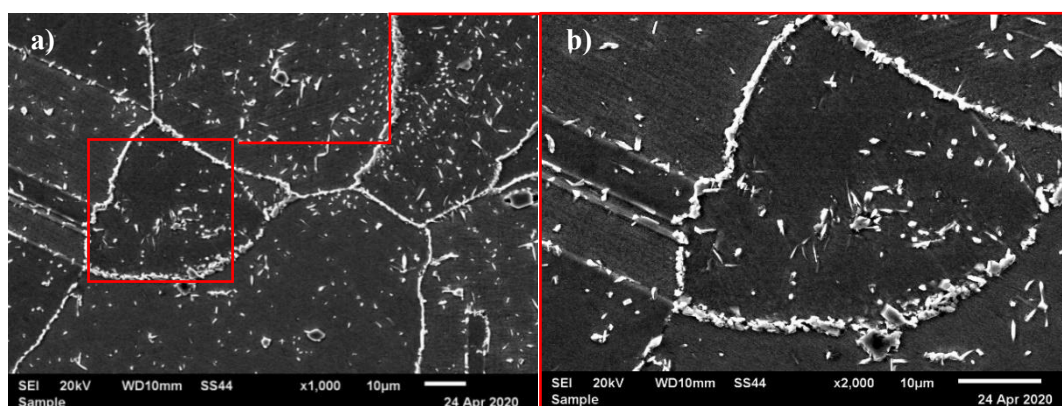
wydzielen (rys. 60, 61). Powstanie tych wydzielen związane było z zarodkowaniem heterogenicznym na iglastych cząstkach fazy Lavesa wydzielen bogatych w chrom - węglików $M_{23}C_6$ (rys. 59). Ujawniono również zarodkowanie heterogeniczne iglastych wydzielen fazy Lavesa na wydzieleniach pierwotnych TiX (rys. 60). Złożone kompleksy wydzielen tworzyły również węgliki $M_{23}C_6$ wydzielone wewnątrz ziaren (rys. 61).



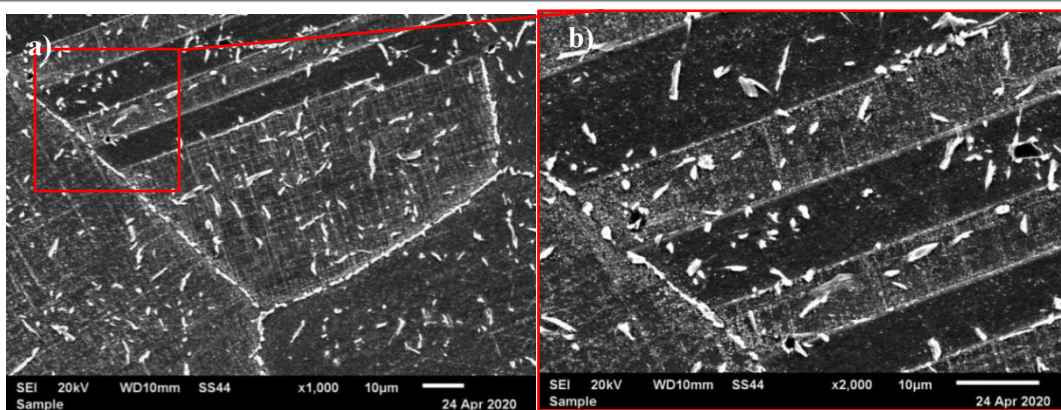
Rys. 52. Mapa rozkładu pierwiastków w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, SEM



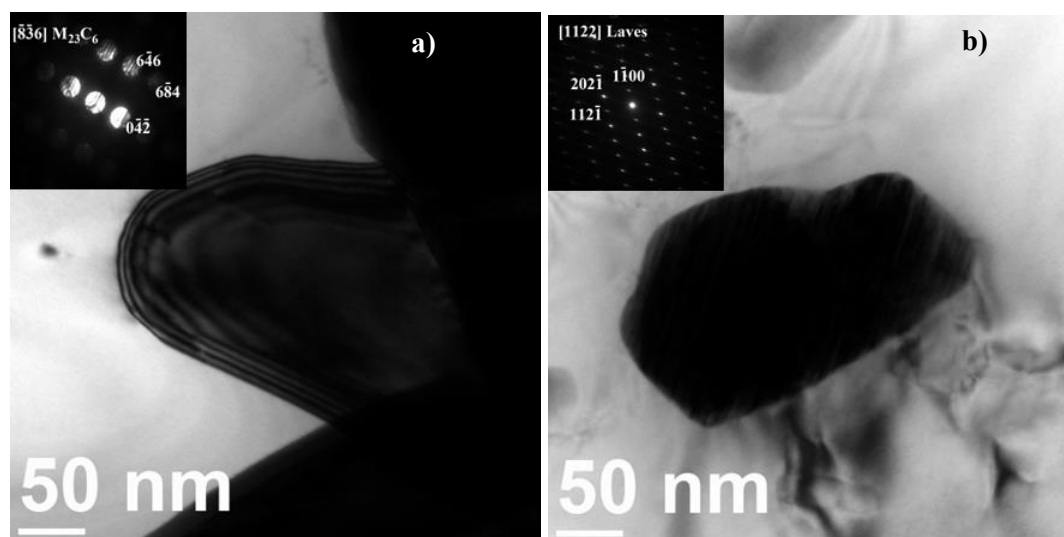
Rys. 53. Mapa rozkładu pierwiastków w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 800°C, SEM



Rys. 54. Mikrostruktura stopu na bazie niklu HR6W po 1 000 godzinach starzenia w 700°C, pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM

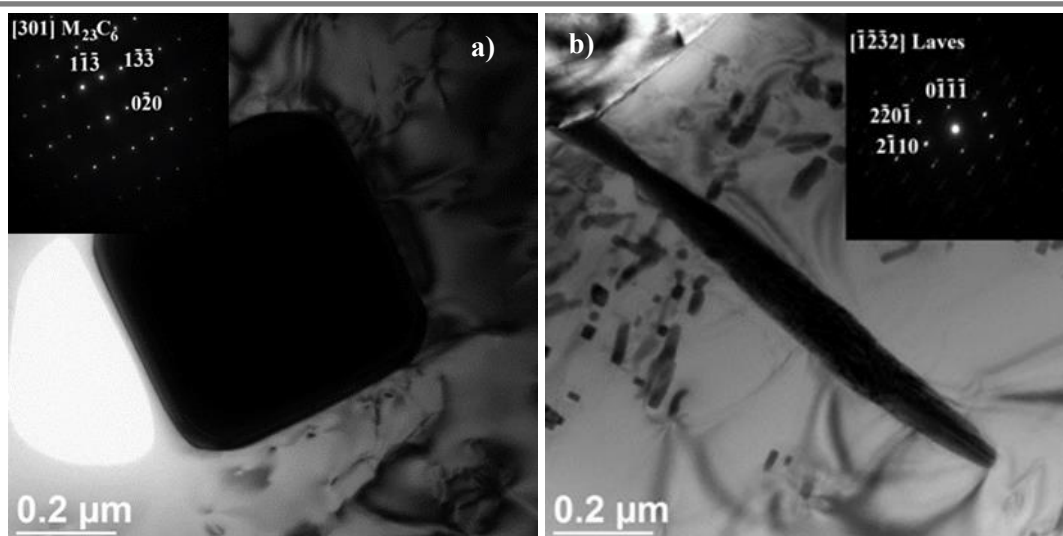


Rys. 55. Mikrostruktura stopu na bazie niklu HR6W po 1 000 godzinach starzenia w 800°C, pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM

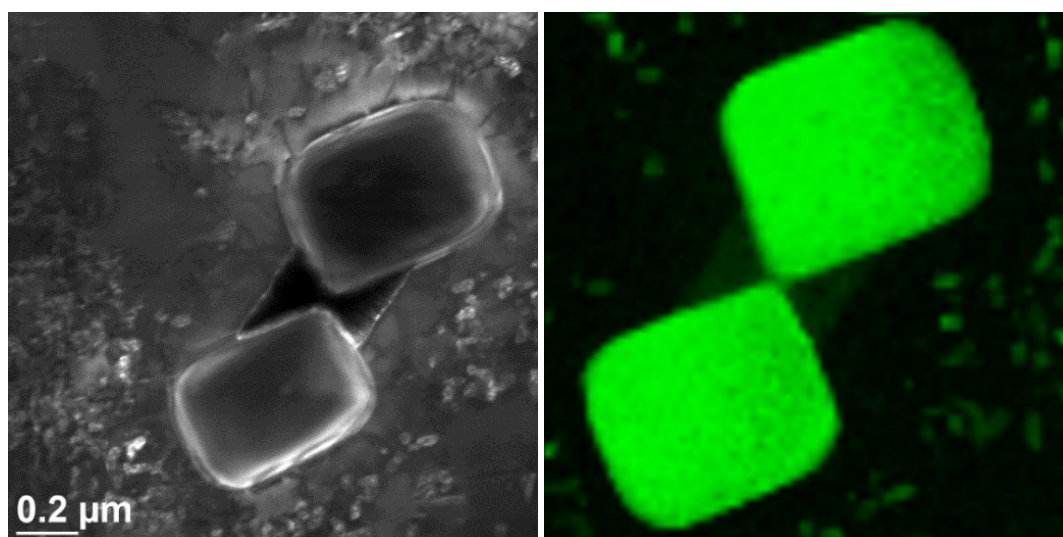


Rys. 56. Wydzielenia w stopie HR6W po 1 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C: a) węglik $M_{23}C_6$, b) faza Lavesa; TEM

Zaobserwowany wzrost wielkości i ilości węglików $M_{23}C_6$ wydzielonych po granicach ziaren związany był z ich niską stabilnością termodynamiczną wynikającą z dużej energii granicy międzyfazowej tych cząstek [105]. Ograniczona zawartość węgla w osnowie, przyczynia się zgodnie z prawem Ostwald (opisującym proces wzrostu wydzielonych faz dyspersyjnych) do wzrostu wielkości cząstek $M_{23}C_6$ z czasem starzenia, przy jednoczesnym zmniejszeniu ich liczności (rys. 54, 55).



Rys. 57. Wydzielenia w stopie HR6W po 1 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C: a) węglik $M_{23}C_6$, b) faza Lavesa; TEM

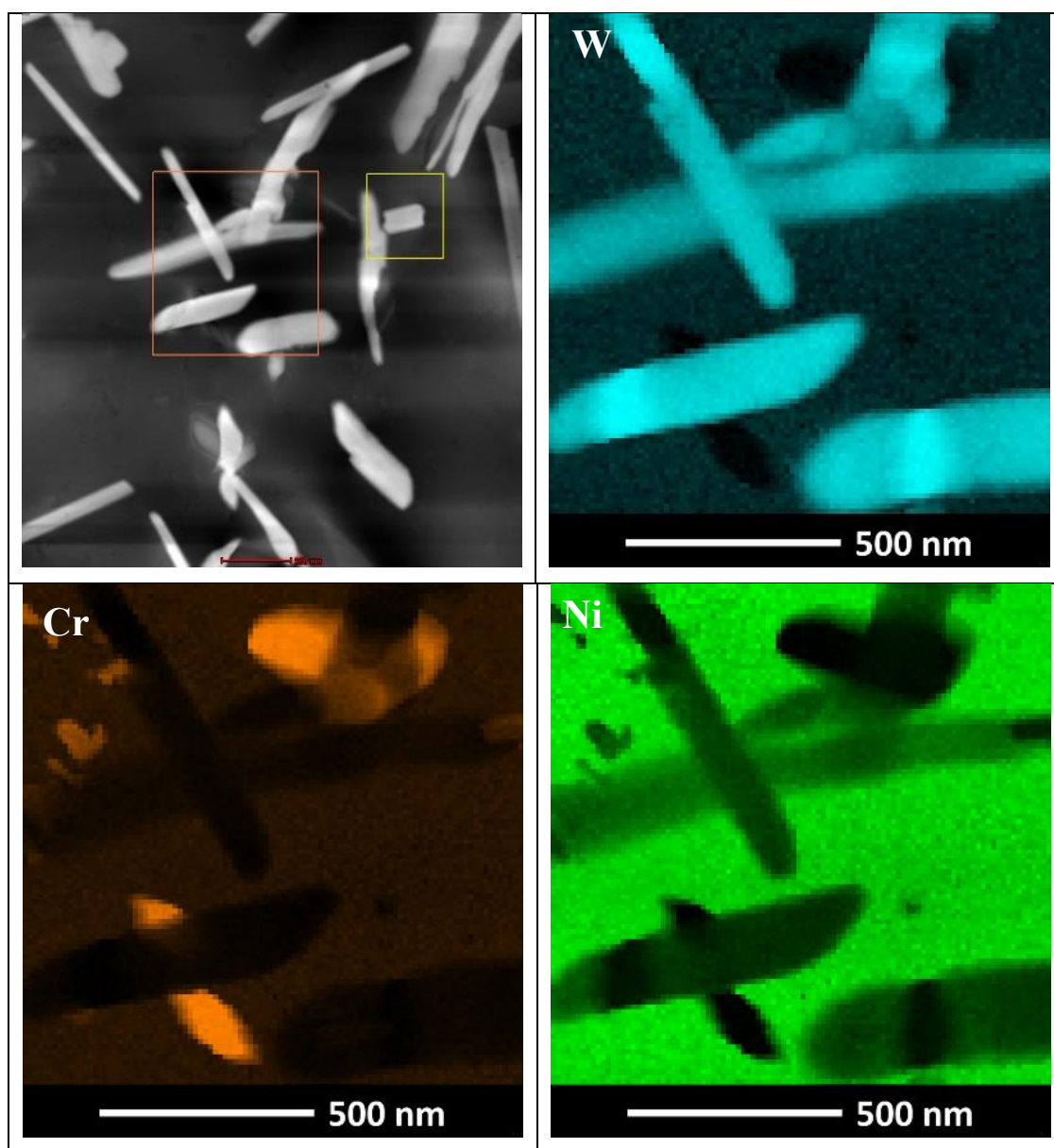


Rys. 58. Mikroanaliza rozkładu chromu w wydzieleniach po 1 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C; TEM

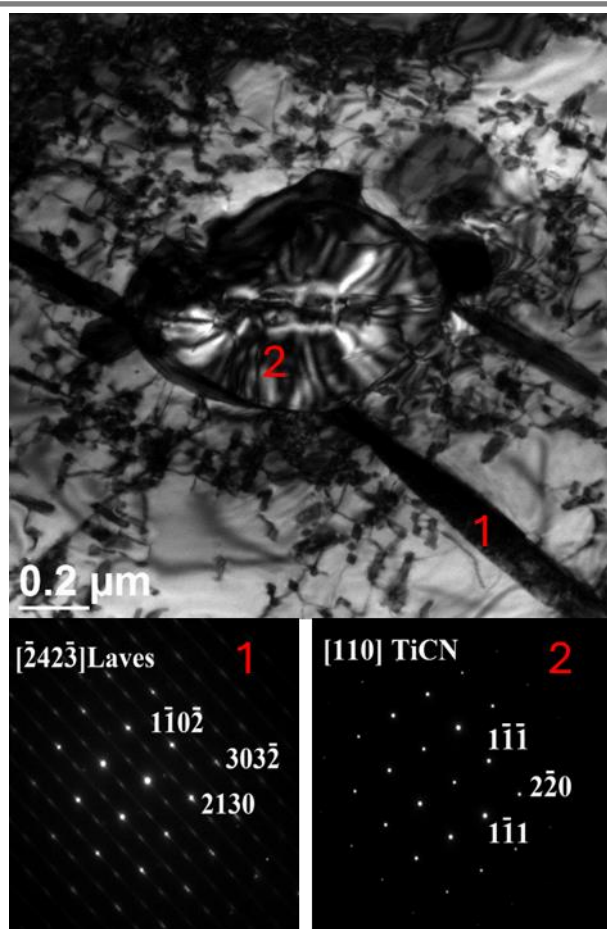
Jednocześnie wzrost wielkości węglików $M_{23}C_6$ oraz cząstek fazy Lavesa wydzielonych na granicach ziaren skutkuje powstaniem w obszarach przygranicznych stref wolnych od wydzielen (rys. 62). Powstawanie stref wolnych od wydzielen w pobliżu granic ziaren związany jest z procesem koagulacji wydzielen na granicach ziaren kosztem cząstek wydzielonych w pobliżu tych defektów oraz zmniejszeniem przesylenia osnowy w pierwiastki węglotwórcze i wakansje w tych mikroobszarach [106, 107].

Obecność w mikrostrukturze tych stref o niższej twardości, może prowadzić do obniżenia właściwości wytrzymałościowych i odporności na pełzanie, a także może skutkować powstaniem miejsc potencjalnego zarodkowania mikropęknięć [106, 108, 109].

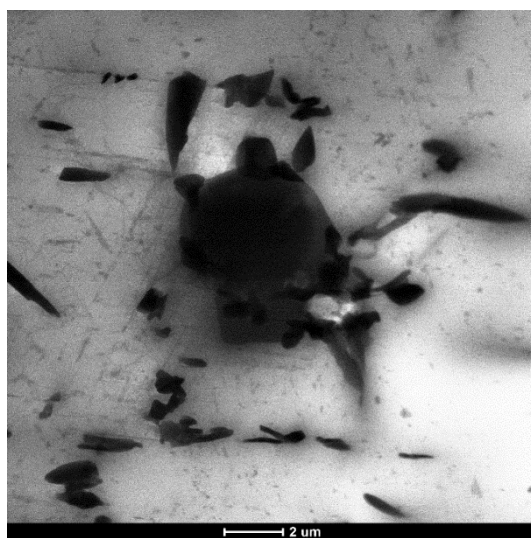
Jednakże obecność w składzie chemicznym badanego materiału dodatku wolframu oraz mikrododatku boru (tabela 5) – pierwiastków, które rozpuszczone w węglkach $M_{23}C_6$ przyczyniają się do obniżenia wartości energii międzyfazowej węglika $M_{23}C_6$ / osnowa [110], może wpływać na ograniczenie szybkości koagulacji tej fazy.



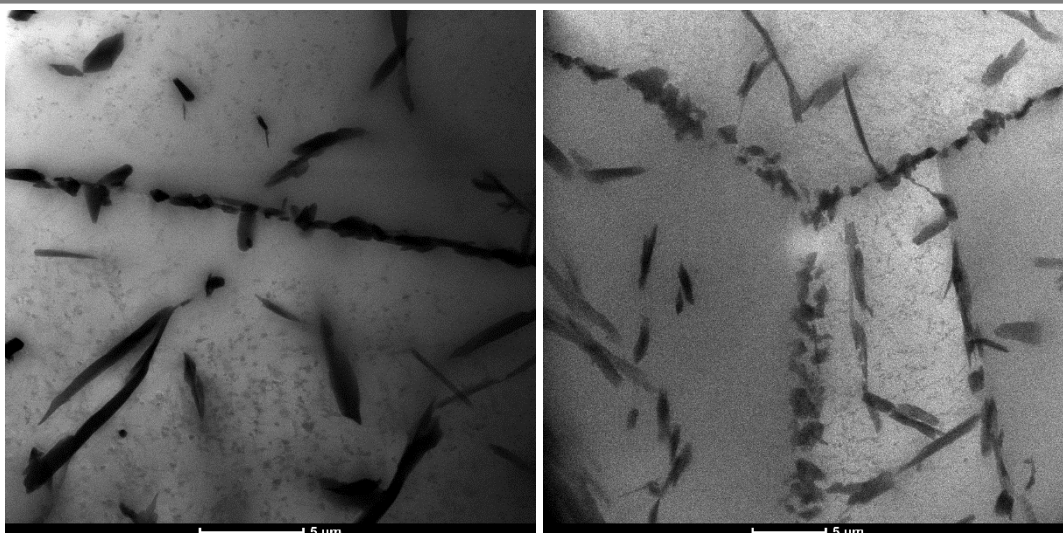
Rys. 59. Mikroanaliza rozkładu pierwiastków w wydzieleniach po 1 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C, TEM



Rys. 60. Złożony kompleks - faza Lavesa zarodkująca na wydzielaniu TiX , stop po 1 000 godzinach starzenia w temperaturze $800^{\circ}C$; TEM

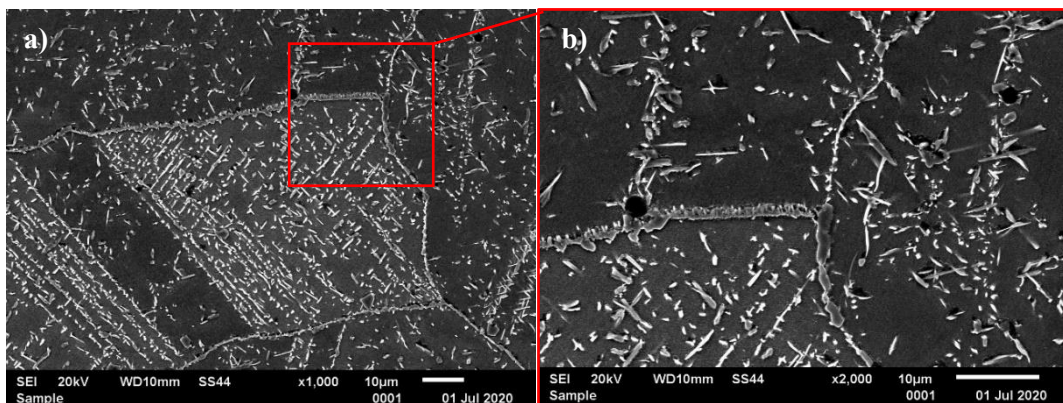


Rys. 61. Złożone wydzielanie na bazie węgla $M_{23}C_6$

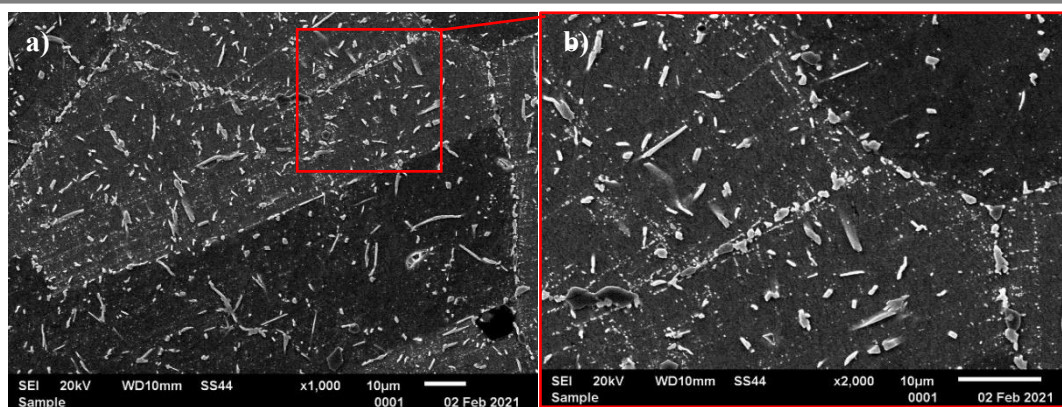


Rys. 62. Strefa wolna od wydzielen w pobliżu granicy ziarna, po 1 000 godzinach starzenia w temperaturze: a) 700°C; b) 800°C; TEM

Po starzeniu w czasie do 10 000 godzin w temperaturze 700 i 800°C widoczny był dalszy względny wzrost wielkości wydzielonych cząstek na granicach oraz wewnątrz ziaren (rys. 63, 64). Na granicach oraz wewnątrz ziaren zaobserwowano głównie wydzielania o kształcie płytkowym / iglastym oraz duże kompleksy wydzielen.

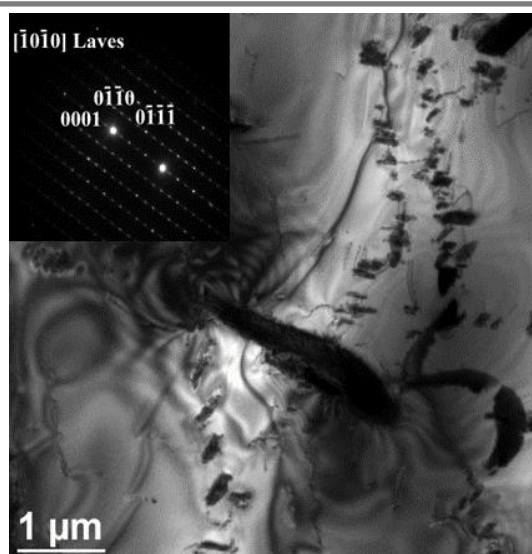


Rys. 63. Mikrostruktura stopu na bazie niklu HR6W po 10 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C, pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM

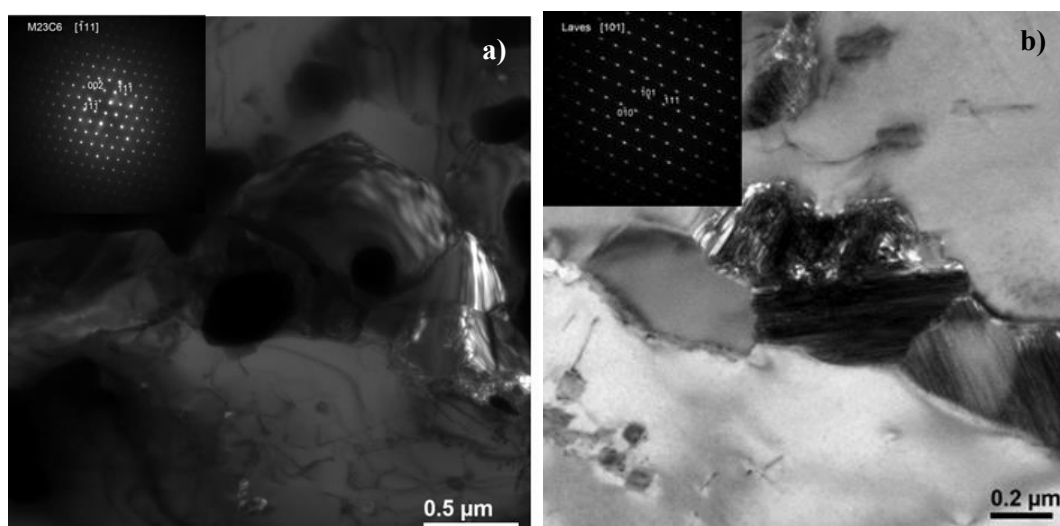


Rys. 64. Mikrostruktura stopu na bazie niklu HR6W po 10 000 godzin starzenia w temperaturze 800°C, pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM

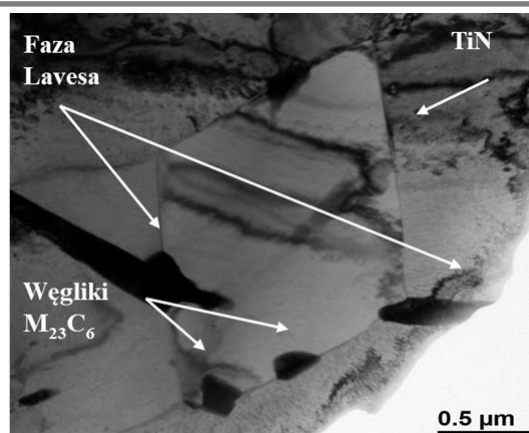
Na granicach i wewnątrz ziaren wykazano obecność: węglików $M_{23}C_6$ wydzieleni fazy Lavesa (rys. 65, 66) oraz złożonych kompleksów wydzieleni (rys. 67). Ujawnione kompleksy (rys. 67) składały się z wydzielenia pierwotnego TiN i zarodkujących na tych cząstkach węgliki $M_{23}C_6$ oraz wydzielenia fazy Lavesa. Wydzielenia obserwowane po starzeniu były bogate w: wolfram lub / i chrom (cząstki na granicach ziaren, graniach bliźniaków), z kolei wewnątrz ziaren / bliźniaków wydzielenia bogate były w: chrom, niob, tytan oraz wolfram (rys. 68, 69). Oprócz iglastych wydzieleni fazy Lavesa w badanym stopie, wewnątrz ziaren ujawniono względnie dyspersyjne węgliki $M_{23}C_6$ (rys. 70). Dyspersyjna postać cząstek $M_{23}C_6$ wydzielonych wewnątrz ziaren, związana zapewne jest z obecnością mikrodotadku boru w składzie chemiczny stopu. Według [41] dyspersyjne węgliki $M_{23}C_6$ wydzielone wewnątrz ziaren są cząstkami koherentnymi z osnową, stąd też stanowią one skuteczną przeszkodę dla ruchu dyslokacji, powodując istotne umocnienie wydzieleniowe analizowanego stopu. Koherentna granica międzyfazowa, o niskiej energii przekłada się również na wyższą stabilność tych cząstek, którą może dodatkowo podwyższać wzbogacenie węglików $M_{23}C_6$ w wolfram, czy też bor.



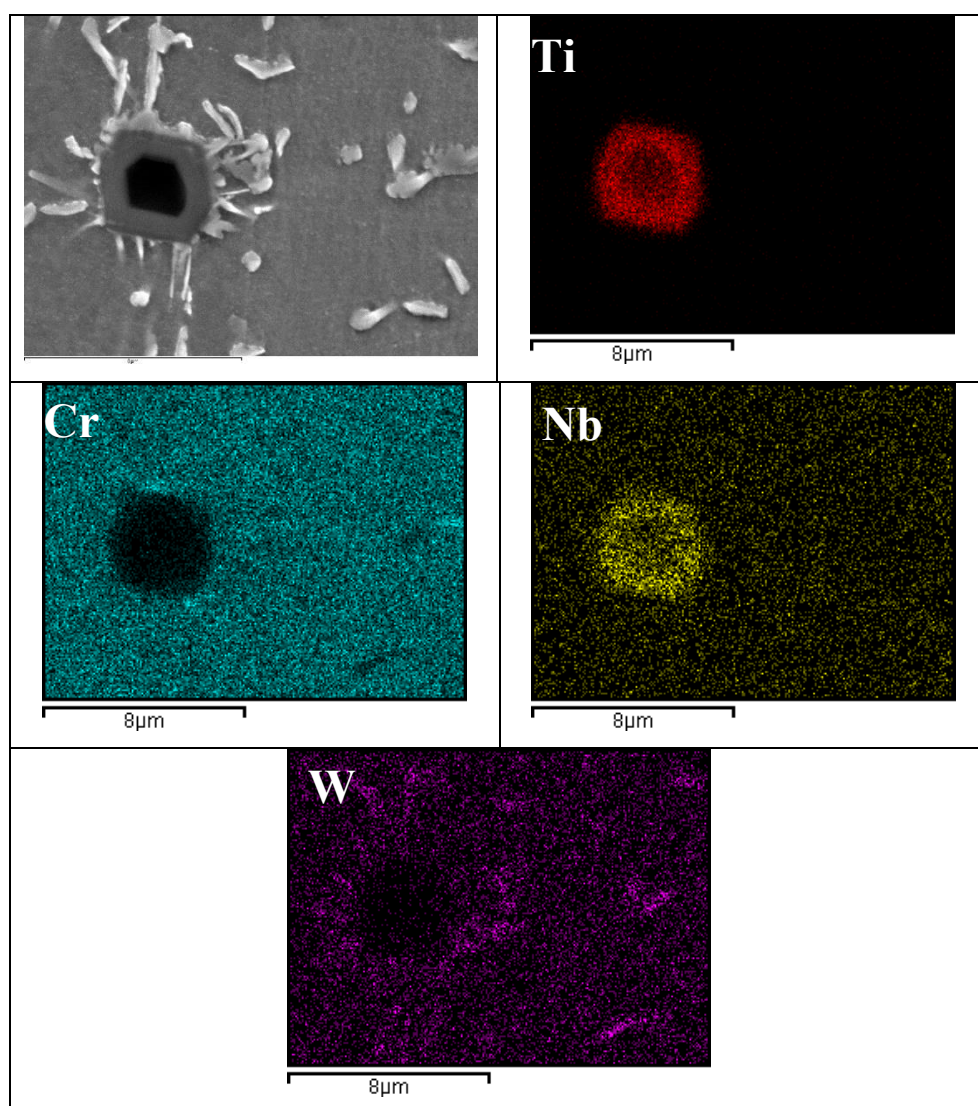
Rys. 65. Wydzielenie fazy Lavesa w stopie HR6W po 10 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, TEM



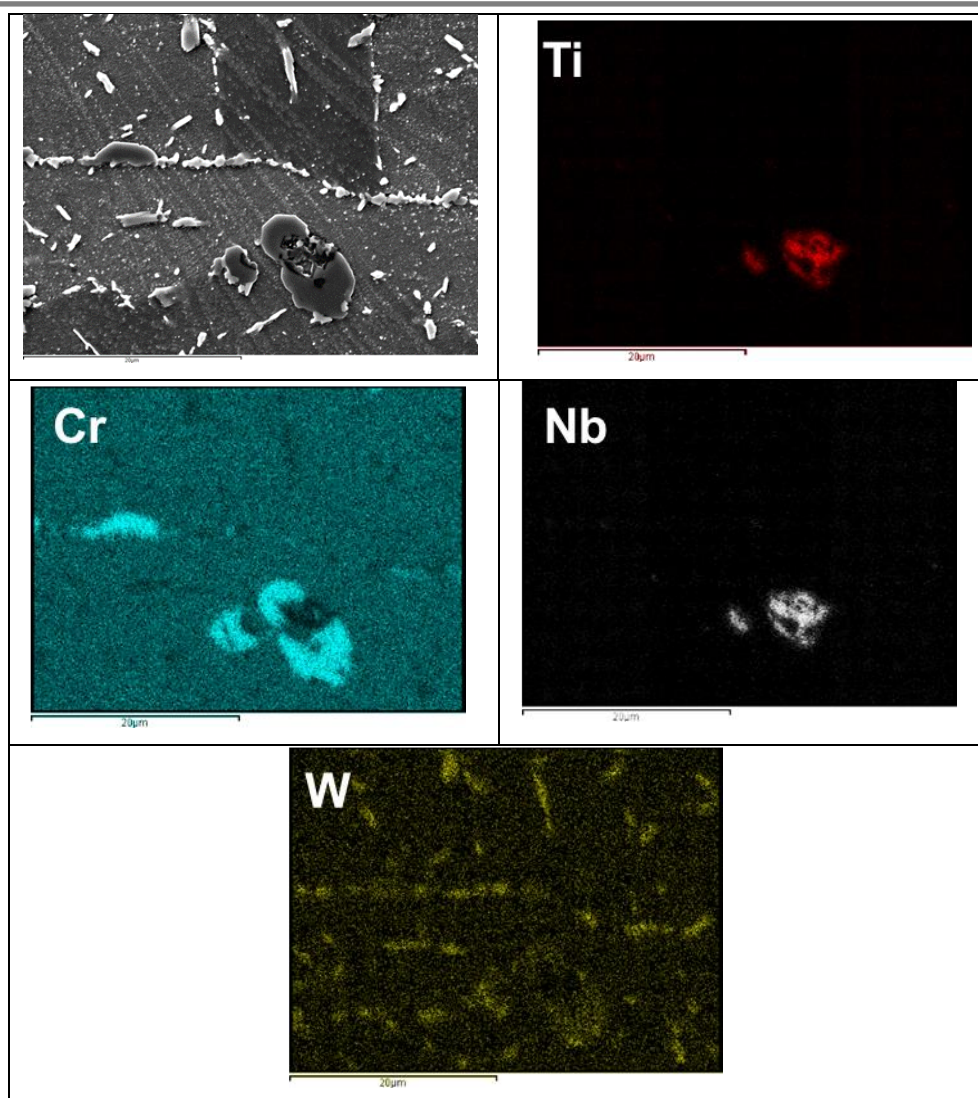
Rys. 66. Wydzielenia w stopie HR6W po 10 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C: a) węglik $M_{23}C_6$, b) faza Lavesa; TEM



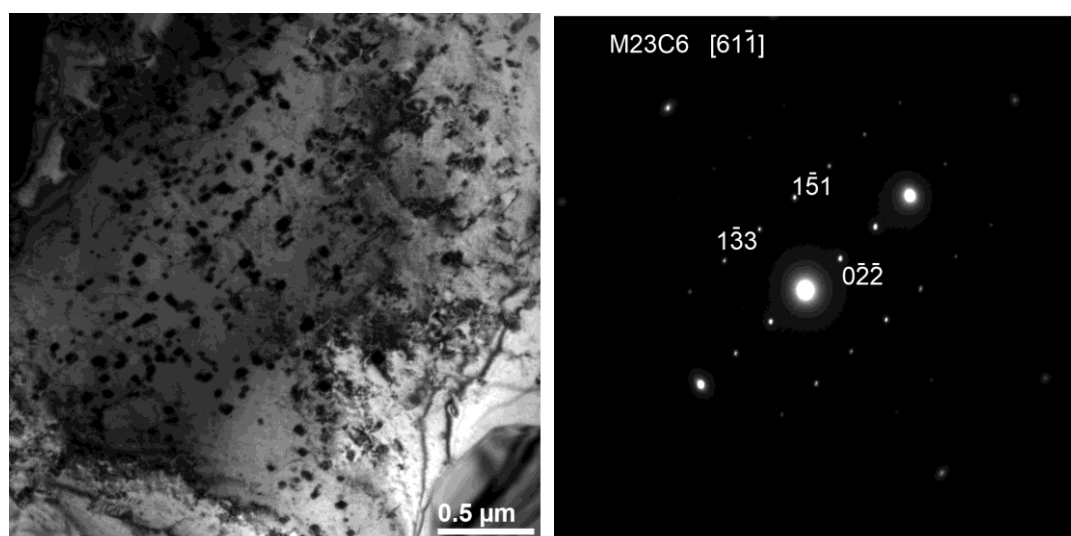
Rys.67. Złożone wydzielenie TiN- $M_{23}C_6$ -faza Lavesa w stopie HR6W po 10 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, TEM



Rys. 68. Mapa rozkładu pierwiastków w stopie HR6W po 10 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, SEM

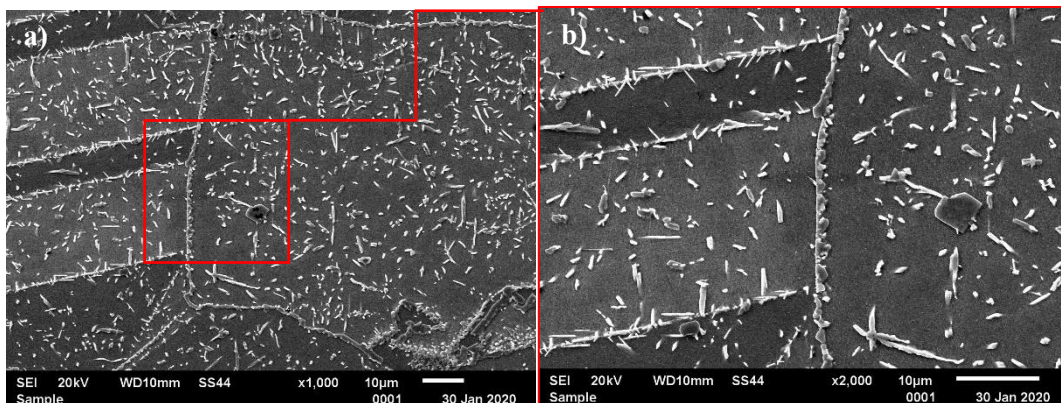


Rys. 69. Mapa rozkładu pierwiastków w stopie HR6W po 10 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C, SEM

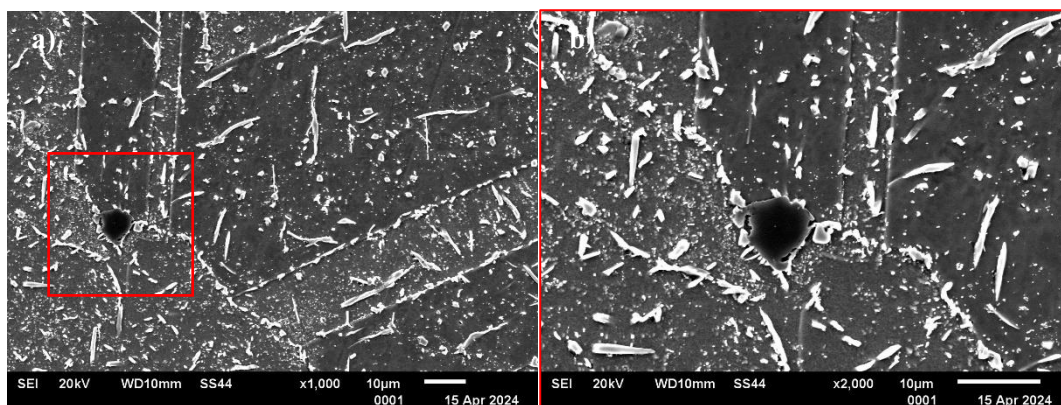


Rys. 70. Dyspersyjne wydzielения węglika $M_{23}C_6$ wewnątrz ziaren w stopie HR6W po 10 000 godzinach starzenia w 700°C

Dalsze starzenie badanego stopu do 20 000 godzin w obu temperaturach doprowadziło do intensyfikacji procesów wydzieleniowych faz wtórnych o różnej morfologii (rys. 71, 72)



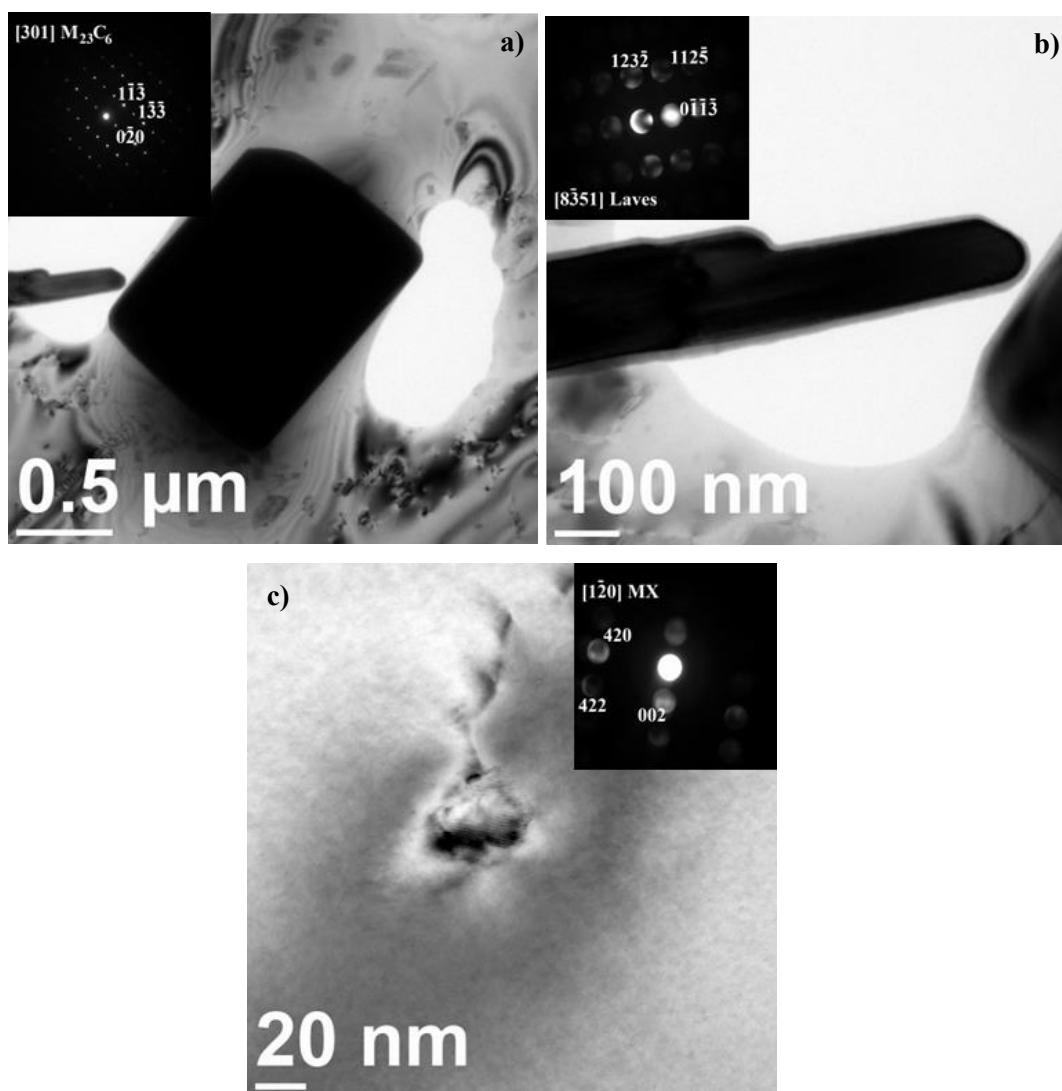
Rys. 71. Mikrostruktura stopu na bazie niklu HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM



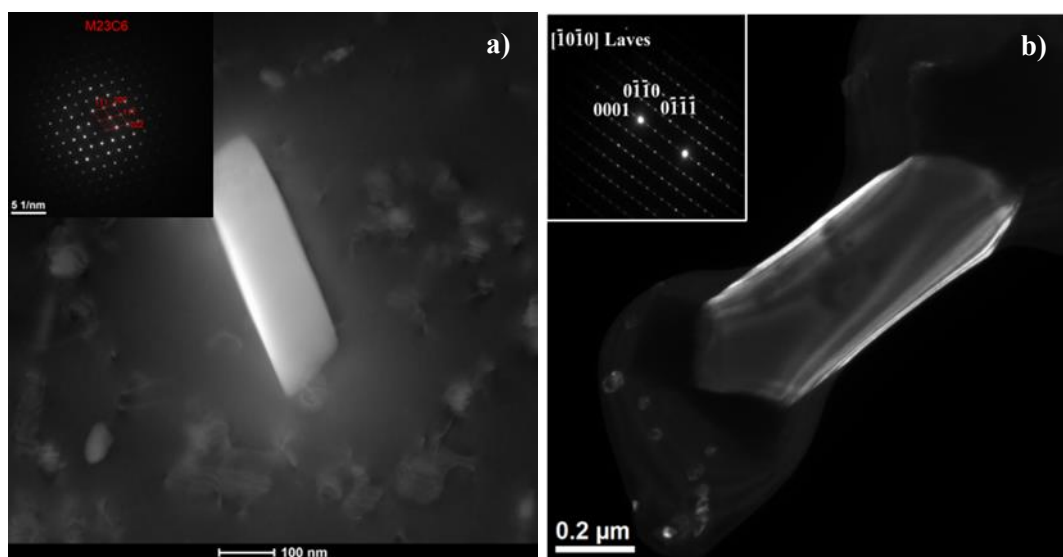
Rys. 72. Mikrostruktura stopu na bazie niklu HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C, pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM

Przeprowadzone identyfikacje w stopie HR6W starzonym w temperaturze 700 i 800°C po czasie starzenia do 20 000 godzin wykazały występowanie następujących wydzielen: węgliki $M_{23}C_6$, fazy Lavesa (rys. 73 - 76) oraz złożonych kompleksów wydzielen (rys. 77, 78). Węgliki $M_{23}C_6$ i wydzielenia fazy Lavesa ujawniono zarówno na granicach ziaren, jak również wewnątrz ziaren osnowy (rys. 79). Z kolei kompleksy wydzielen składające się z węglików $M_{23}C_6$ i fazy Lavesa ujawniono wewnątrz ziaren. Ponadto w materiale starzonym w temperaturze 700°C ujawniono wydzielenie fazy

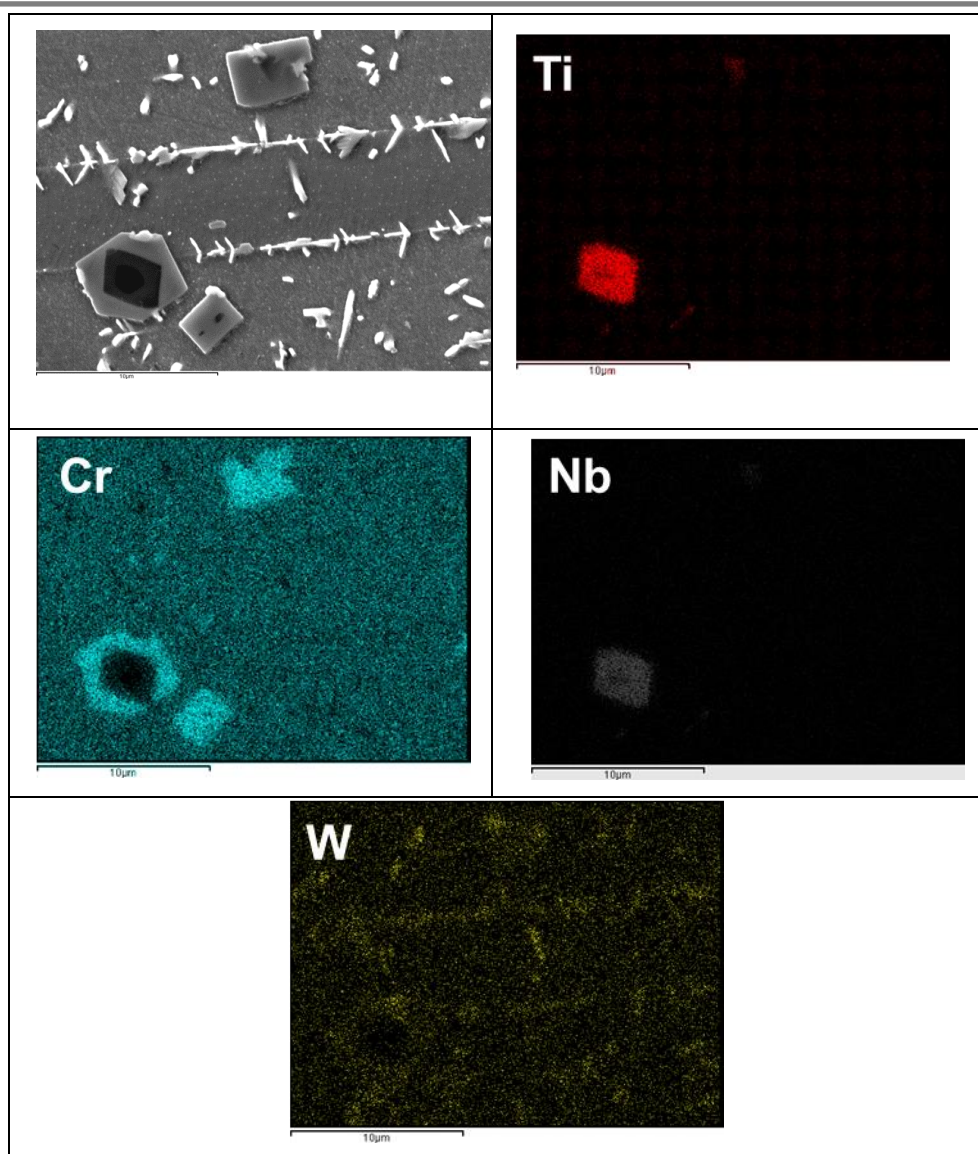
bogatej w chrom – fazy α' (rys. 80). Według [111] faza α' najczęściej występuje w postaci małych kulistych cząstek i wydziela się w pobliżu obszarów bogatych w chrom. Wraz ze zwiększaniem czasu eksploatacji wpływa ona negatywnie na odporność na pełzanie [112]. Faza α' zarodkowała heterogenicznie na wydzieleniu bogatym w wolfram, prawdopodobnie na wydzieleniu fazy Lavesa (rys. 80). Związane to jest z ograniczoną rozpuszczalnością chromu w fazie Lavesa. Stąd też wydzielające się i rosnące cząstki fazy Lavesa wzbogacają w chrom granicę międzyfazową przyczyniając się tym samym do możliwego wydzielenia się w ich pobliżu węglików $M_{23}C_6$ lub do pojawienia się fazy bogatej w chrom α' . Minimalna zawartość chromu sprzyjająca wydzielaniu się fazy α' w stopach o osnowie austenitycznej wynosi 21% [112].



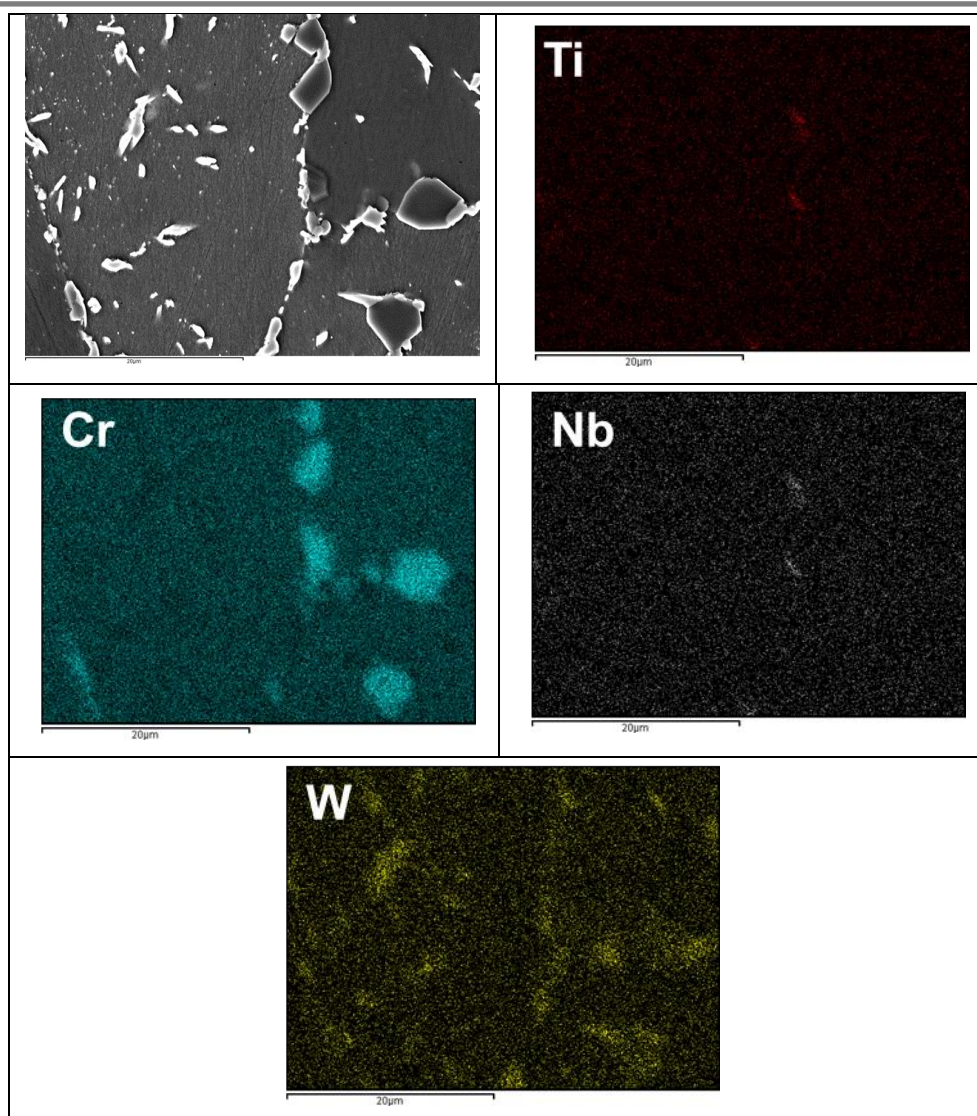
Rys. 73. Wydzielenia w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C: a) węglik $M_{23}C_6$, b) faza Lavesa, c) wydzielenie MX; TEM



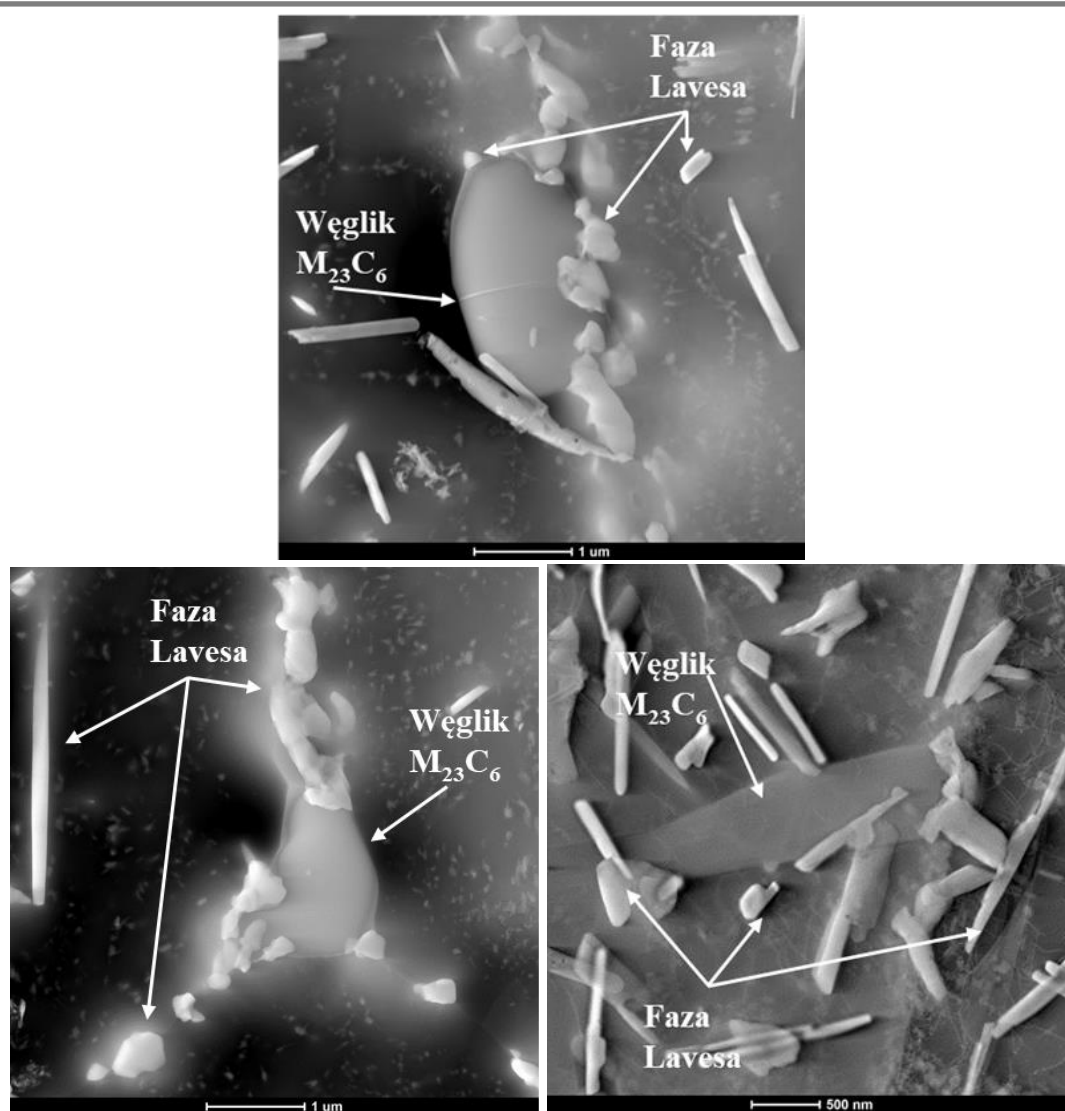
Rys. 74. Wydzielenia w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C: a) węglik $M_{23}C_6$, b) faza Lavesa; TEM



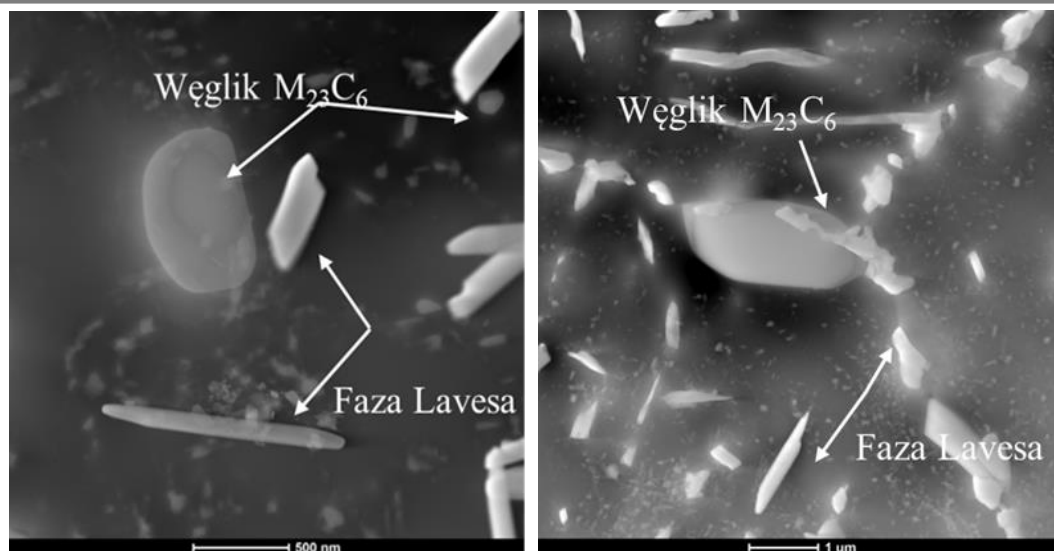
Rys. 75. Mapa rozkładu pierwiastków w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, SEM



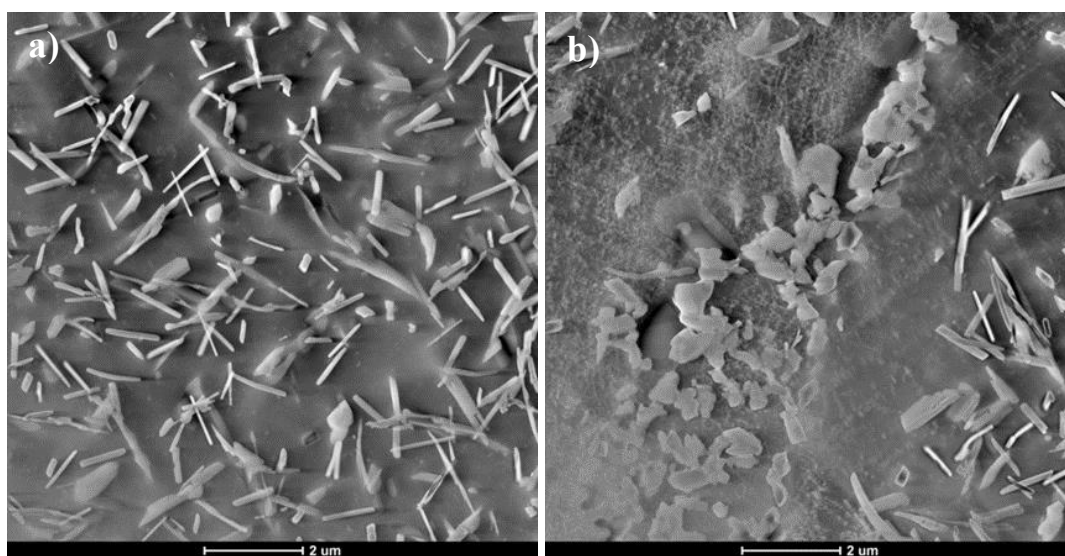
Rys. 76. Mapa rozkładu pierwiastków w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C, SEM



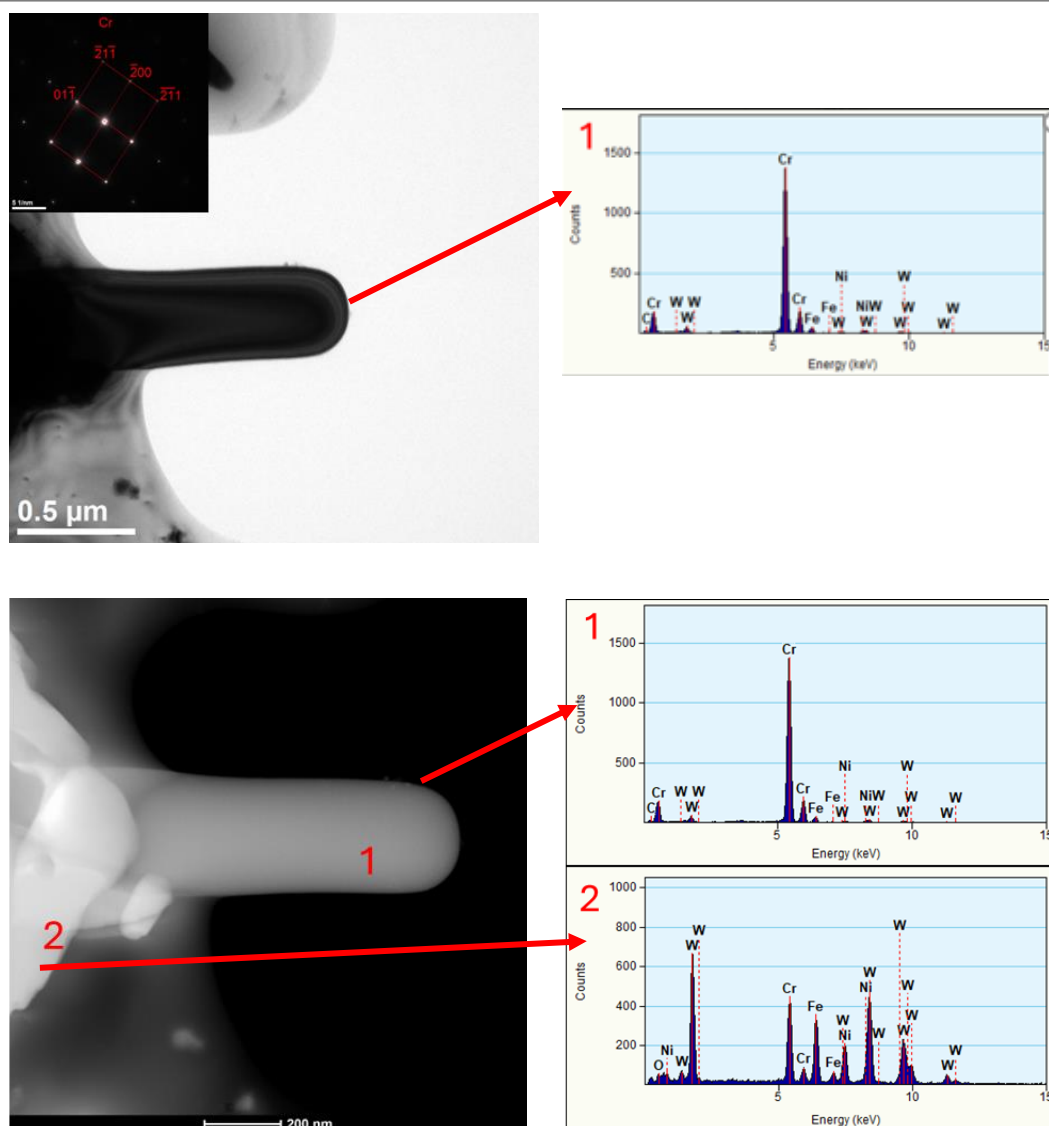
Rys. 77. Wydzielenia w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, TEM



Rys. 78. Wydzielenia w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C, TEM



Rys. 79. Morfologia wydzielen w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze: a) 700°C, b) 800°C; TEM



Rys. 80. Wydzielenie bogatego w chrom – fazy α' w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C; TEM

Starzenie stopu HR6W w temperaturze 800°C w czasie dłuższym od 1000 godzin, w porównaniu do materiału wygrzewanego w temperaturze 700°C, skutkowało widocznym efektem wzrostu wielkości cząstek faz wtórnych wydzielonych na granicach ziaren, jak również wewnątrz ziaren.

5.2 Badania stereologiczne

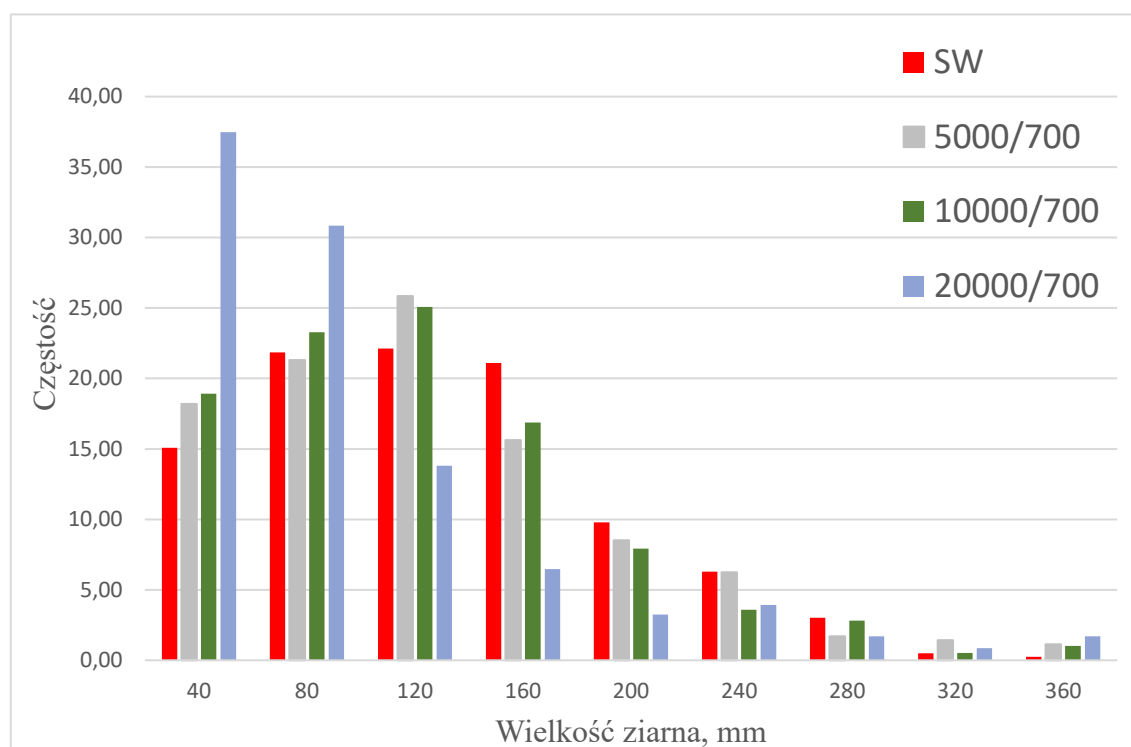
5.2.1 Analiza statystyczna wielkości ziarna

Zmiany w mikrostrukturze stopów o osnowie austenitycznej w głównej mierze związane są z procesami wydzielania się faz wtórnych, a także z ubożeniem osnowy w pierwiastki międzywęzłowe i substytucyjne, ale także ze wzrostem wielkości ziarna i obniżaniem liczności bliźniaków. Potencjalny wzrost wielkości ziarna w czasie starzenia/ eksploatacji stopu o osnowie austenitycznej może być jednym z czynników wpływających na obniżenie plastyczności i ciągliwości tych stopów. Wzrost wielkości ziarna może również negatywnie wpływać na właściwości wytrzymałościowe oraz odporność korozyjną stopów austenitycznych. W celu określenia wpływu czasu i temperatury starzenia na wielkość ziarna austenitu w stopie HR6W przeprowadzono badania stereologiczne za pomocą metalografii ilościowej z wykorzystaniem programu komputerowego Image Pro Plus 3.0. Wyniki analizy uzyskanych danych przedstawiono za pomocą parametrów i wykresów statystycznych. Do analizy zmian wielkości ziarna (średniej cięciwy) z czasem starzenia wytypowano próbki wygrzewane w temperaturze – 700 i 800°C, po wybranych czasach starzenia. Dla każdego ziarna austenitu określono średnią cięciwę wyliczaną jako średnia arytmetyczna cięciw ziarna rzucanych o 2° i przechodzących przez jego środek ciężkości. Zmianę wielkości ziarna dla poszczególnych czasów starzenia przedstawiono w postaci rozkładów wielkości ziarna austenitu (rys. 81, 82) oraz zmiany średniej średnicy ziarna (rys. 83).

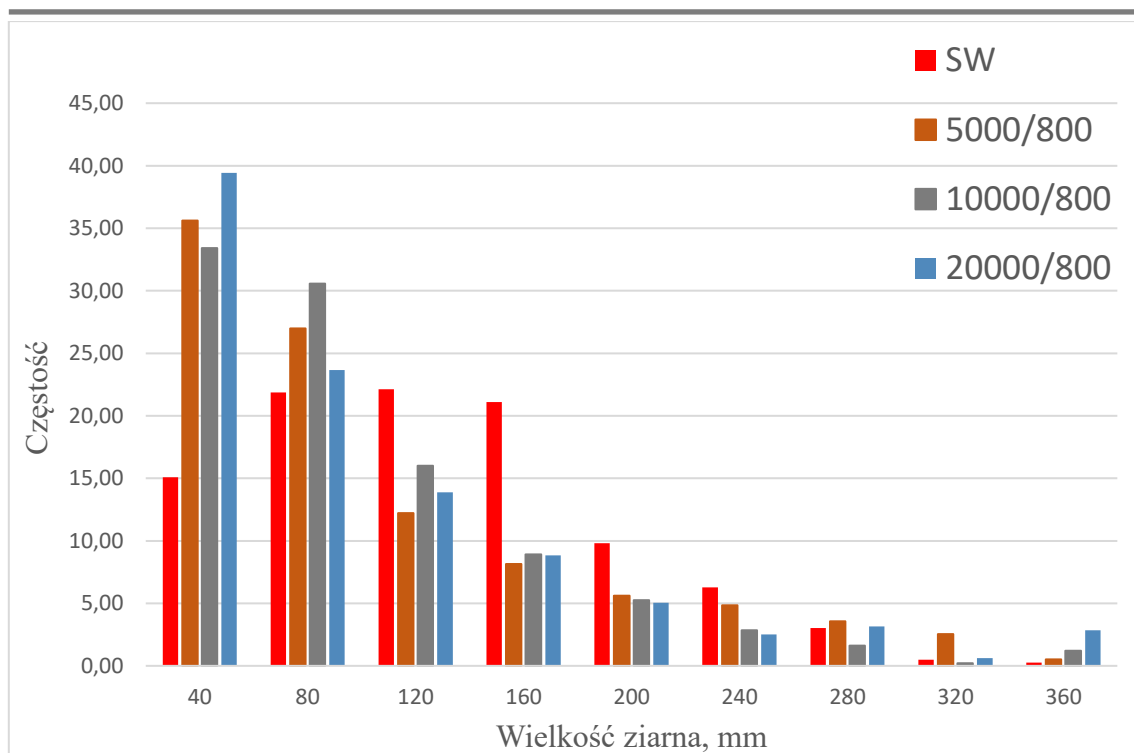
W stanie dostawy w stopie HR6W wielkość ziaren austenitu mieści się z zakresie od 80 do 160 μm . Udział ziaren o powyższym zakresie średniej średnicy wynosił ok. 65%. W strukturze widoczne były również grube ziarna o średnicy powyżej 320 μm , jednakże ich udział oscylował na poziomie ok. 1%. Starzenie stopu w temperaturze 700 i 800°C oraz czasie wygrzewania do 20 000 godzin, przyczyniło się do widocznego wzrostu udziału objętościowego ziaren o średniej średnicy do ok. 80 μm . Sumarycznie ziarna o średnicy do 80 μm stanowią około 70% wszystkich ziaren z badanej próby dla obu temperatur wygrzewania. Jednocześnie obserwuje się wzrost udziału ziaren o średniej średnicy pomiędzy 320 a 360 μm , do wartości około 3% dla badanych temperatur. Selektyny wzrost dużych ziaren oraz zwiększenie udziału objętościowego ziaren drobnych wskazuje na proces rekrytalizacji wtórnej osnowy austenitycznej stopu HR6W zachodzący w czasie długotrwałego wygrzewania. Rozdrobnienie ziaren

w strukturze badanego stopu, związane jest z rekryształizacją wtórną, gdzie dla temperatury starzenia 800°C to zjawisko widoczne jest już dla krótszych czasów eksperymentu. Wynika to zapewne z szybciej zachodzących procesów dyfuzyjnych, które w wyższej temperaturze przebiegają w znacznie krótszym czasie.

Rekryształizacja wtórna starzonego stopu HR6W prowadzi do pozornego rozdrobnienia wielkości ziarna, czego efektem było obniżenie wartości średniej średnicy ziarna austenitu o 25% dla temperatury 700°C i o 22% dla temperatury 800°C (rys. 83).



Rys. 81. Zmiana wielkości ziarna w stopie HR6W w stanie dostawy (sw) i po starzeniu w temperaturze 700°C



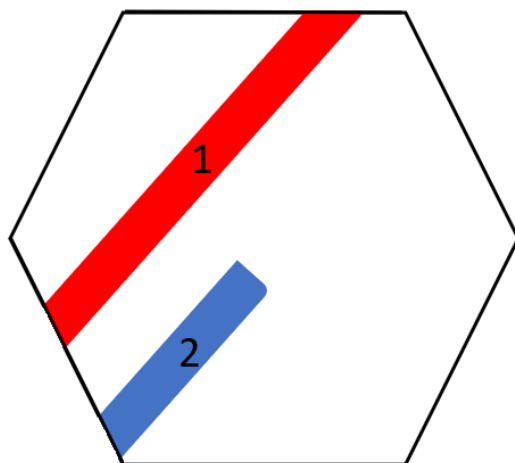
Rys. 82. Zmiana wielkości ziarna w stopie HR6W w stanie dostawy (sw) i po starzeniu w temperaturze 800°C



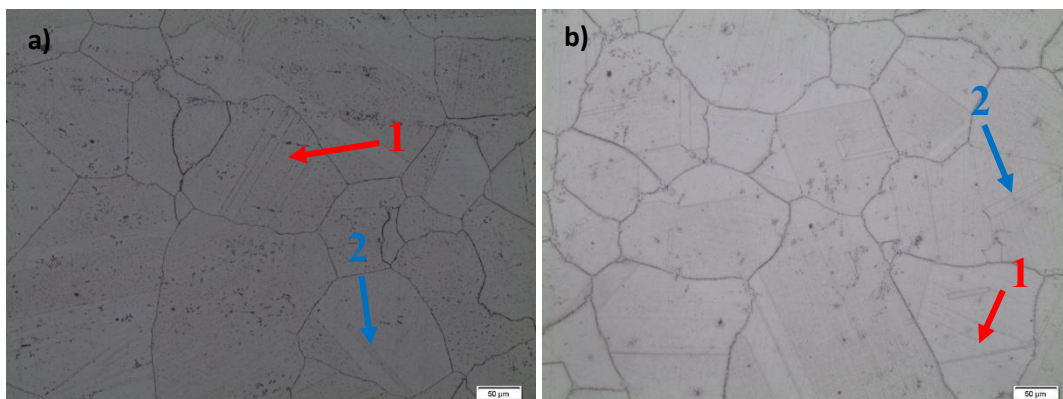
Rys. 83. Zmiana średniej średnicy ziarna w stopie HR6W w stanie dostawy i po starzeniu w temperaturze: a) 700°C, b) 800°C

5.2.2 Analiza ilościowa bliźniaków

Cechą charakterystyczną stopów o osnowie austenitycznej jest występowanie w ich mikrostrukturze licznych bliźniaków, zarówno charakteryzujących się koherentną, jak i niekoherentną granicą z osnową. Schematyczny obraz bliźniaków o granicy niekoherentnej i koherentnej przedstawiono na rysunku 84, natomiast ich rzeczywiste odwzorowanie w strukturze badanego stopu zilustrowano na rysunku 85.



Rys. 84. Schemat bliźniaka *koherentnego* (1) i *niekoherentnego* (2) w stopie o osnowie austenitycznej [113]



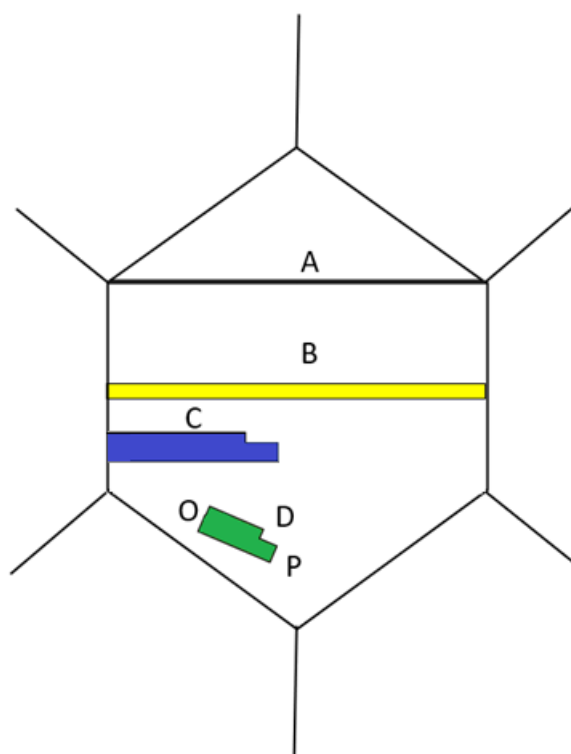
Rys. 85. Bliźniaki koherentne i niekoherentne w mikrostrukturze analizowanego stopu po 100 godzinach starzenia w temperaturze: a) 700°C, b) 800°C; OM

Bliźniakiem nazywa się fragment „kryształu” oddzielony od jego osnowy granicą bliźniaczą. Granice bliźniacze tworzą się przy ściśle określonej dezorientacji, takiej, że granica (płaszczyzna bliźniacza) jest symetrycznie nachylona do określonej płaszczyzny krystalograficznej w obydwóch ziarnach. Taka granica ma najprostszą

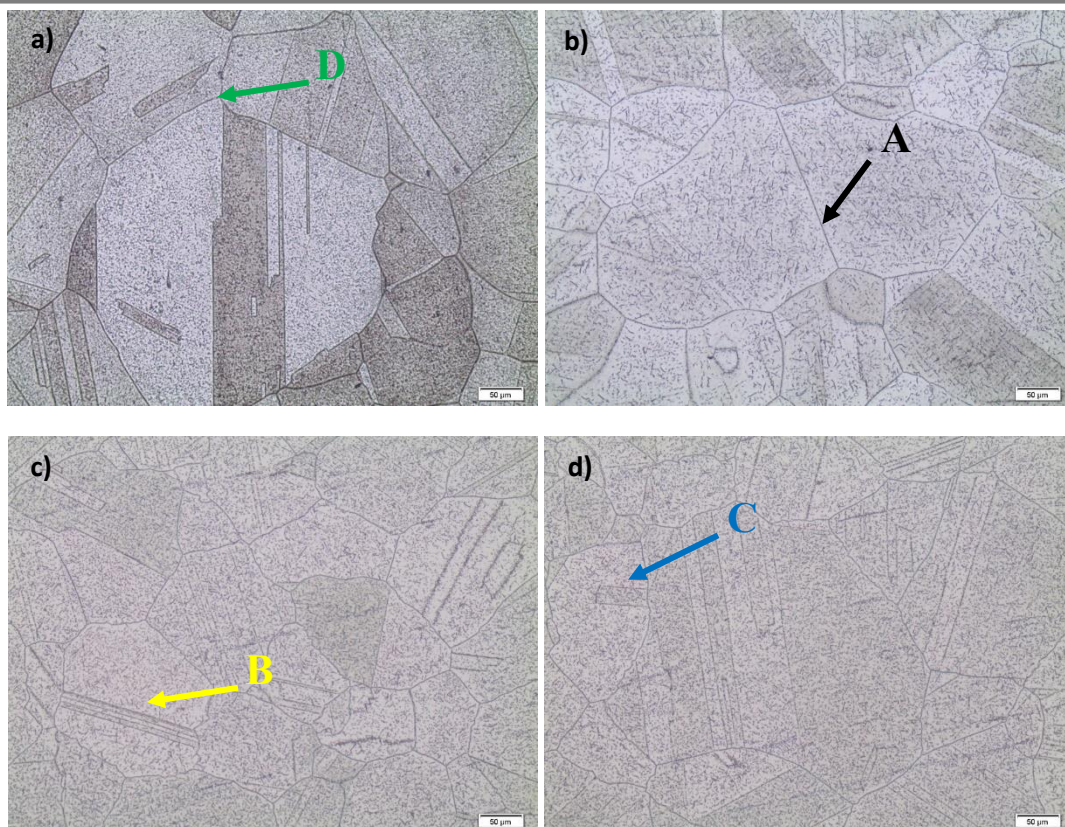
budowę i cechuje się niską energią (3 – 10% energii granic dużego kąta) i jest nazywana koherentną granicą bliźniaczą. Większą energię mają niekoherentne granice bliźniacze, w których płaszczyzna granicy tworzy pewien kąt z płaszczyzną bliźniaczą [113]. W stopach austenitycznych bliźniaki wyżarzania odgrywają względnie istotną rolę:

- dzieląc jednorodne ziarno austenitu, przyczyniają się do rozdrobnienia mikrostruktury podwyższając w ten sposób zarówno właściwości wytrzymałościowe, plastyczne, jak również ciągliwość tego materiału,
- ograniczają skłonność stali austenitycznych do kruchego pękania,
- zmniejszają podatność tych stopów do korozji międzykrystalicznej.

Bliźniaki w stopach o osnowie austenitycznej można również sklasyfikować i ilościowo opisać na podstawie ich topologii [114]. Wówczas te defekty można podzielić na cztery morfologie oznaczone odpowiednio jako: A, B, C, D (rys. 86). W badanym stopie zidentyfikowano wszystkie powyżej wymienione morfologie bliźniaków, które przedstawiono na rysunku 87.



Rys. 86. Schemat morfologii bliźniaków w stopach o osnowie austenitycznej [114]

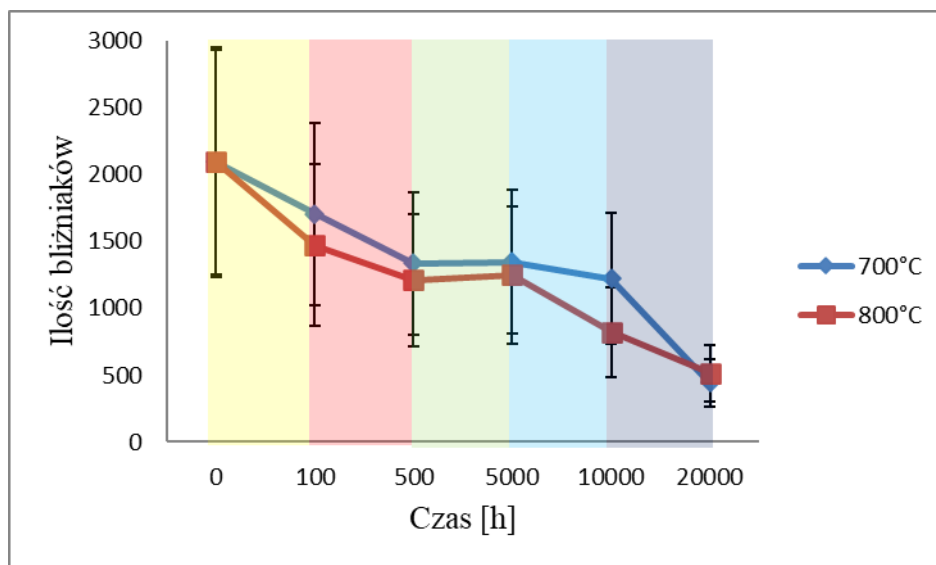


Rys. 87. Morfologia bliźniaków w mikrostrukturze analizowanego stopu po: a) 5 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, b) 5 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C, c) 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, d) 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C; OM

Zmianę liczności bliźniaków w strukturze badanego stopu z czasem starzenia przedstawiono na rysunku 88. Przeprowadzone obliczenia wykazały zmniejszanie się liczności tych defektów powierzchniowych w strukturze z czasem wygrzewania w danej temperaturze starzenia. Na szybkość zmiany liczności tych defektów w strukturze stopu HR6W miała wpływ głównie temperatura eksperymentu. W wyższej temperaturze badania - 800°C obserwowano do czasu 10 000 godzin szybsze zmniejszanie się liczności bliźniaków w porównaniu z temperaturą 700°C. Związane to było zapewne z wyższą ruchliwością defektów liniowych i powierzchniowych. Liczność bliźniaków po najdłuższym czasie wygrzewania w temperaturze 700 i 800°C była porównywalna i niższa w stosunku do stanu dostawy o około 80%. Zmniejszanie liczności bliźniaków w trakcie starzenia / eksploatacji w stopach o osnowie austenitycznej zachodzi poprzez ich anihilację, co związane jest z przemieszczaniem się dyslokacji i błędów ułożenia. Bliźniaki mogą również ulegać

anihilacji w wyniku poślizgu i wzajemnego oddziaływania pomiędzy błędami ułożenia i dyslokacjami [115]. Z kolei według [116] zanik bliźniaków w strukturze stopów o strukturze austenitycznej związany jest z ich migracją.

Obniżanie się liczności bliźniaków w strukturze starzonego stopu może negatywnie wpływać na jego ciągliwość oraz przyczyniać do wzrostu skłonności do kruchego pękania.



Rys. 88. Zmiana liczności bliźniaków z czasem wygrzewania w danej temperaturze starzenia

5.3. Badania właściwości mechanicznych

Stop HR6W w stanie dostawy jest materiałem dostarczany w stanie przesyconym. Po takiej obróbce cieplnej dominującym dla tego materiału mechanizmem umocnienia jest roztworowy mechanizm umocnienia, związany z obecnością rozpuszczonych w osnowie atomów pierwiastków międzywęzłowych (azot, węgiel) i substytucyjnych (chrom, wolfram). Z tego względu badany stop w stanie dostawy charakteryzuje się wysokimi właściwościami plastycznymi (reprezentowane w tym przypadku przez wydłużenie) oraz wysoką energią łamania KV. Jednocześnie materiał ten cechuje się względnie niskimi właściwościami wytrzymałościowymi (umowna granica plastyczności, wytrzymałość na rozciąganie) oraz twardością na poziomie 158 HV30 (tabela 6).

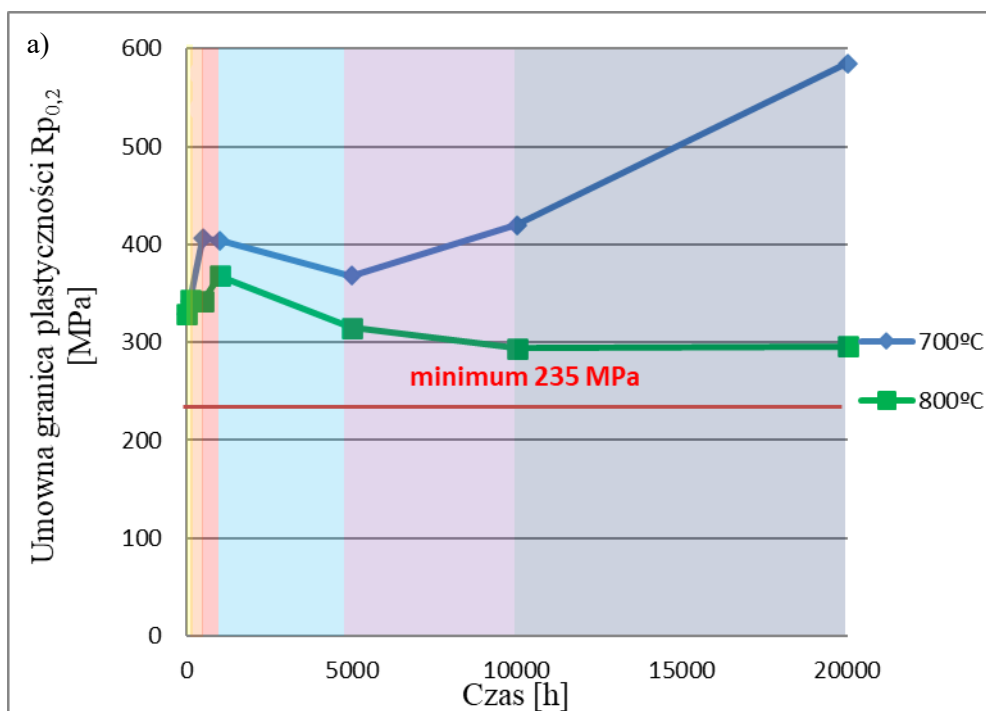
Tabela 6. Właściwości mechaniczne badanego stopu HR6W w stanie dostawy

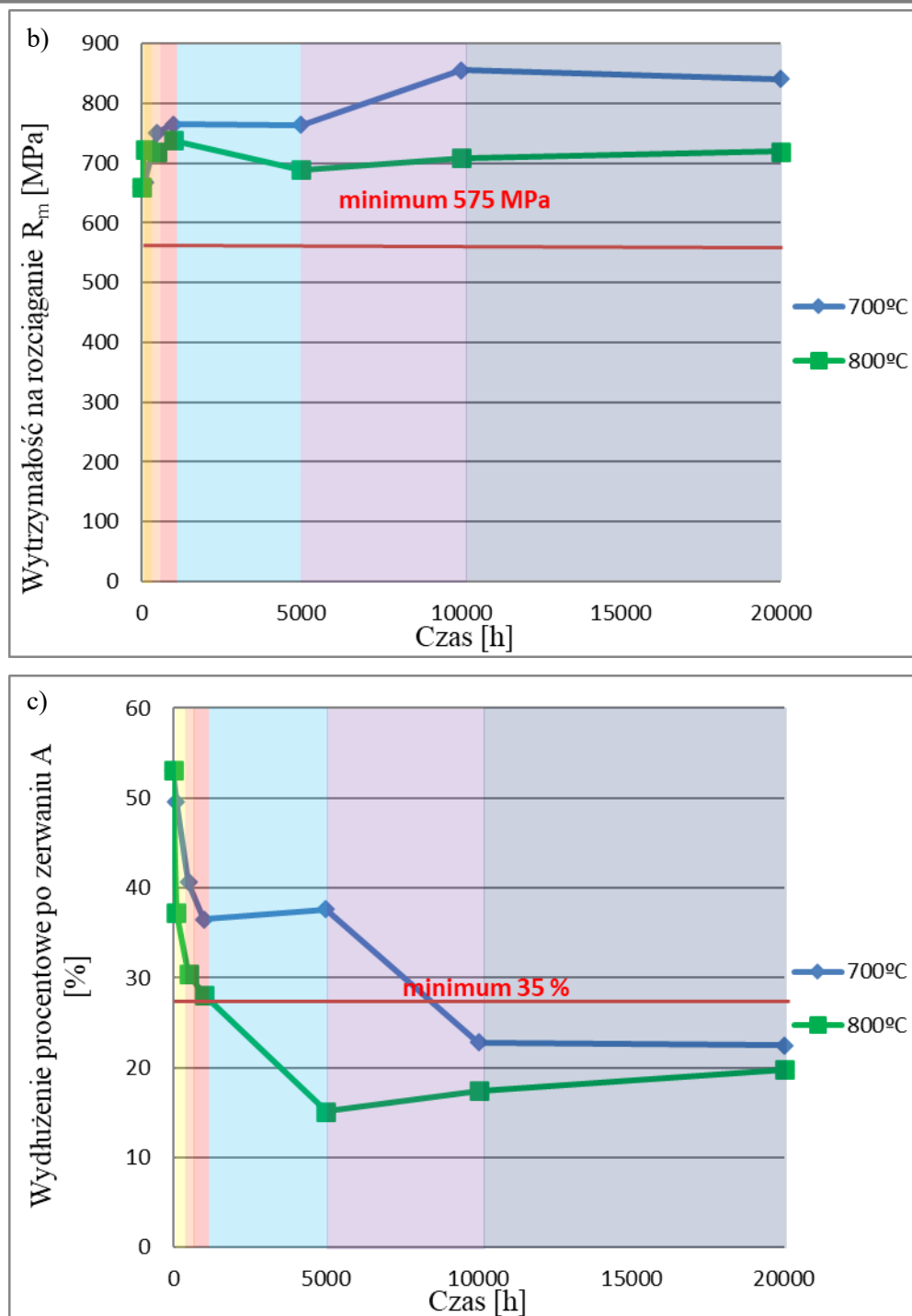
R_{p0,2} [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	KV [J]	HV30
329	660	53,1	230	158

Degradacja mikrostruktury badanego materiału związana była głównie z procesami wydzieleniowymi, które przyczyniają się do zmiany właściwości mechanicznych tego stopu.

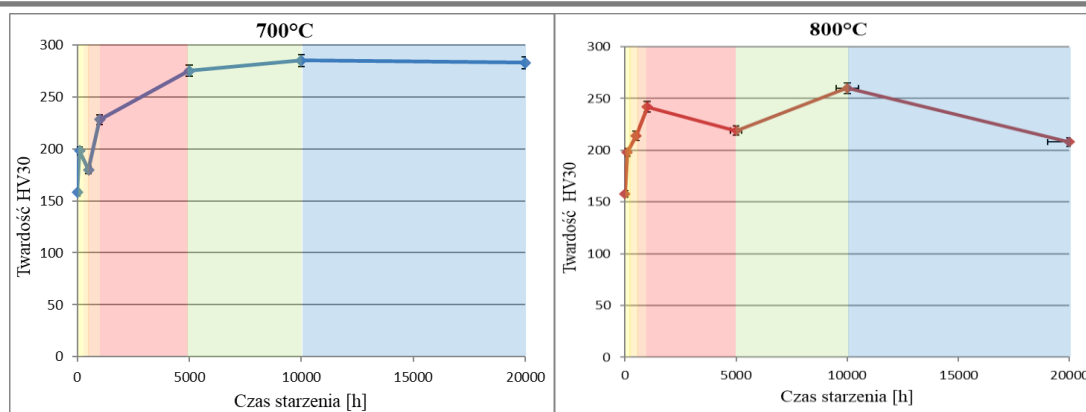
Wydzielające się w badanym stopie w czasie starzenia liczne cząstki faz wtórnych, tj. węgliki $M_{23}C_6$ i wydzielenia fazy Lavesa (rys. 47, 50), przyczyniają się poprzez przyrost umocnienia mechanizmem wydzieleniowym do wzrostu właściwości wytrzymałościowych (rys. 89) i twardości tego stopu (rys. 90). Pojawienie się licznych, względnie dyspersyjnych cząstek wewnątrz ziaren rekompensuje z nadmiarem obniżenie umocnienia mechanizmem roztworowym w wyniku dyfuzji pierwiastków międzywęzłowych i substytucyjnych do zarodkujących i wydzielających się cząstek faz wtórnych. Wydzielenie się wewnątrz ziaren względnie dyspersyjnych węglików $M_{23}C_6$ (rys. 50) i cząstek fazy Lavesa (rys. 47), prowadzi do pojawienia się przeszkód dla swobodnego przemieszczania się dyslokacji. Przyrost umocnienia badanego stopu zależy nie tylko od dyspersji i udziału objętościowego danego rodzaju wydzieleni, ale również od ich kształtu. Iglaste wydzielania fazy Lavesa generują w wyniku oddziaływania naprężenia Peierls –

Nabarro umocnienie wynoszące 46 MPa, z kolei wydzielenia o kształcie zbliżonym do sferoidalnego – 28 MPa [117]. Według [118] umocnienie wydzieleniowe stali Sanicro25, pochodzące od dyspersyjnych wydzieleni fazy Z jest porównywalne do umocnienia pochodzącego od fazy Lavesa. W pracy [119] wykazano, z kolei istotny wpływ węglików $M_{23}C_6$ na przyrost umocnienia stali martenzytycznych w porównaniu do wydzieleni typu MX i fazy Lavesa. Natomiast w pracy [79, 101, 120] wykazano istotny wpływ dyspersyjnych o nanometrycznej wielkości cząstek na przyrost umocnienia i pomijalnie małą rolę węglików $M_{23}C_6$.





Rys. 89. Zmiana wartości: a) umowna granica plastyczności $R_{p0,2}$, b) wytrzymałość na rozciąganie R_m , c) wydłużenie procentowe po zerwaniu A, stop HR6W starzony w temperaturze 700 i 800°C



Rys. 90. Zmiana wartości twardości stopu HR6W starzonego w temperaturze 700 i 800°C

W efekcie oddziaływania cząstka – dyslokacja następuje wzrost właściwości wytrzymałościowych (rys. 89a, 89b) oraz twardości (rys. 90) analizowanego stopu. Maksymalny wzrost właściwości wytrzymałościowych, tj. umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}$ i wytrzymałości na rozciąganie R_m , dla stopu starzonego w temperaturze 700°C widoczny był po odpowiednio po 20 000 i 10 000 godzinach wygrzewania (rys. 89a, 89b). Wzrost właściwości wytrzymałościowych w odniesieniu do stanu dostawy wynosił 78 i 30% odpowiednio dla umownej granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie. Porównywalne zmiany zaobserwowano dla twardości, gdzie najwyższą wartość tego parametru odnotowano dla czasu starzenia 10 000 godzin, a przyrost w tym przypadku wynosił 80%.

Z kolei dla temperatury starzenia 800°C, maksymalny wzrost właściwości wytrzymałościowych widoczny był już po 1 000 godzinach wygrzewania w tej temperaturze i wynosiło ok. 12% zarówno dla umownej granicy plastyczności, jak i wytrzymałości na rozciąganie. Porównywalny wzrost widoczny był również dla wartości twardości, która po 1 000 godzinach starzenia była wyższa niż w stanie dostawy o około 53%.

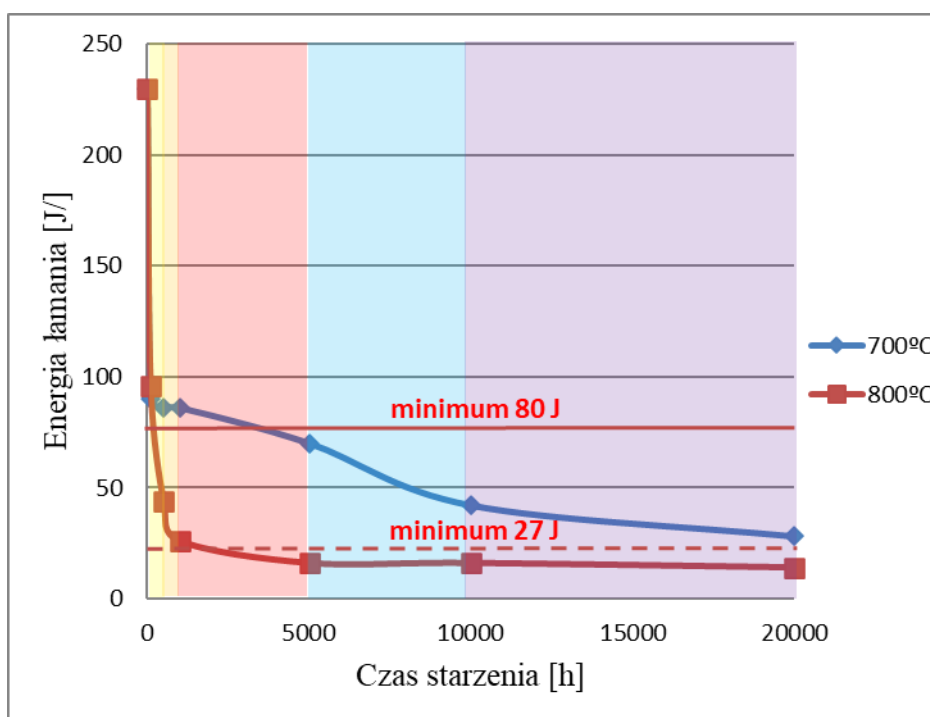
Dłuższe czasy starzenia skutkowały obniżaniem wartości właściwości wytrzymałościowych i twardości stopu starzonego w temperaturze 800°C. Po najdłuższym czasie starzenia właściwości wytrzymałościowe – granica plastyczności była niższa o ok. 10%, natomiast i wytrzymałość na rozciąganie nadal była wyższa (o ok. 7%) w porównaniu do wartości tych parametrów w stanie dostawy. Obniżanie właściwości mechanicznych stopu o osnowie austenitycznej po danym czasie wygrzewania w podwyższonej/ wysokiej temperaturze wynika z wystąpienia tzw. efektu

przestarzenia, który związany jest głównie z malejącym wpływem umocnienia mechanizmem wydzieleniowym. Efekt ten związany jest z widocznym wzrostem wielkości cząstek (rys. 55) – ich koagulacją oraz przemianami wydzielen. Niska stabilność termodynamiczna węglików $M_{23}C_6$ w stopach o osnowie austenitycznej, przyczynia się do wzrostu wielkości tych cząstek i ich malejącego oddziaływania na wartość naprężenia Orowana (naprężenie niezbędne do opasania cząstki przez dyslokację). Z kolei wydzielenia fazy Lavesa charakteryzują się większą dyspersją oraz wyższą od węglików $M_{23}C_6$ stabilnością [121]. Powyższe przekłada się na wolniejszy proces koagulacji tych cząstek i mniej intensywne obniżenie ich wpływu na umocnienie wydzieleniowe. Wyższa temperatura starzenia ($800^{\circ}C$) ze względu na szybszą dyfuzję pierwiastków substytucyjnych skutkować będzie przyspieszonym wzrostem wielkości cząstek faz wtórnych. Podobny efekt przestarzenia widoczny był w innych nowoczesnych, żarowytrzymałych stopach o osnowie austenitycznej [97, 122] i związany był on z koagulacją węglików $M_{23}C_6$ oraz powolnym wzrostem wielkości dyspersyjnych, umacniających faz wtórnych tj. węglików MX, wydzielen fazy Z i ϵ_{Cu} [97, 99, 122]. Na obniżenie właściwości wytrzymałościowych w czasie starzenia, zgodnie z równaniem Halla - Petcha, wpływ miał również selektywny wzrost wielkości ziarna (rys. 81, 82).

Wzrostowi właściwości wytrzymałościowych towarzyszyło obniżanie się właściwości plastycznych – wydłużenia (rys. 89c). Obecność licznych wydzielonych wewnątrz oraz po granicach ziaren cząstek faz wtórnych ułatwia zarodkowanie i wzrost mikropęknięć, negatywnie wpływających na plastyczność i ciągliwość stopu. Szczególnie negatywny wpływ na ograniczenie plastyczności mają wydzielone wewnątrz iglaste wydzielienia fazy Lavesa (rys. 47). Wydzielienia o takim kształcie generują wysoki stopień koncentracji naprężeń i są uprzywilejowanymi miejscami do zarodkowania mikropęknięć. Jednocześnie umocnienie wydzieleniowe pochodzące od iglastych cząstek jest silniejsze od umocnienia wywołanego przez sferoidalne cząstki [113]. Również uprzywilejowanymi miejscami do inicjowania mikrociągliwości są wydzielienia o półkoherentnej i niekoherentnej granicy międzyfazowej [123]. Negatywnie na właściwości plastyczne wpływa także obniżanie się liczności bliźniaków strukturze (rys. 71) oraz postępująca rekrytalizacja wtórna, związana ze selektywnym wzrostem ziaren osnowy (rys. 81, 82).

Próba udarności jest istotnym badaniem pozwalającym na określenie ilości energii potrzebnej do katastroficznego rozwoju pęknięcia, umożliwia również wyznaczenie

temperatury przejścia w stan kruchy, a także na określenie odporności materiału na dynamiczne obciążenie. Wartość tego parametru uzależniona jest od wielkości ziarna, obecności na granicach ziaren kruchych wydzielen, ale także jest wrażliwa na segregację pierwiastków śladowych (fosforu, cyny, antymonu, etc.) do obszarów przygranicznych [66]. W warunkach przemysłowych znajomość wartości tego parametru umożliwia przyjęcie właściwej wartości temperatury powadzenia wodnych prób ciśnieniowych oraz warunków uruchomienia i odstawiania kotła, dostosowanych do stanu materiału po eksploatacji.



Rys. 91. Zmiana energii łamania stopu HR6W po starzeniu w temperaturze 700 i 800°C

W stanie dostawy badany stop posiadał początkowo wysoką energią łamania rzędu 230 J (rys. 91). Wysoka wartość tego parametru w stanie dostawy dla analizowanego materiału związana była z drobnoziarnistą strukturą stali, licznymi bliźniakami oraz początkowym dominującym w mikrostrukturze umocnieniem mechanizmem roztworowym. Z kolei szybkość zmiany wartości tego parametru związana była z temperaturą starzenia. Długotrwałe wygrzewania badanego stopu w danej temperaturze przyczyniło się do bardzo szybkiego obniżenia wartości energii łamania w czasie do 1 000 godzin. Dłuższe czasy starzenia przyczyniły się do wyhamowania tej tendencji na pewnym stałym poziomie zależnym od temperatury eksperymentu. W początkowym czasie do 100 godzin zaobserwowano obniżenie

wartości energii łamania w stosunku do stanu dostawy o 60% dla temperatury 700°C i 800°C. W miarę upływu czasu starzenia wartość tego parametru dalej ulegała obniżeniu: po 500 godzinach o około 62% i 80%, po 1 000 godzinach 62% i 88%, po 5 000 godzinach 70% i 93%, po 10 000 godzinach 82% i 93% oraz po 20 000 godzinach 88% i 94% odpowiednio dla temperatury 700 i 800°C w porównaniu do stanu dostawy. Przyjmując jako warunek minimalną wartość energii łamania na poziomie 27 J, kryterium odporności na pękanie najczęściej stosowane dla materiałów konstrukcyjnych, to dla temperatury 700°C spełniony jest ten warunek dla materiału po najdłuższym czasie starzenia (20 000 godzin). W przypadku temperatury 800°C warunek ten spełniał stop wygrzewany w czasie do 1 000 godzin (rys. 91). W przypadku minimalnej wartości energii łamania na poziomie 80 J (minimalna wartość tego parametru przyjmowana dla żarowytrzymałych stali austenitycznych), badany stop staje się materiałem kruchym już po ok. 5000 godzin starzenia w temperaturze 700°C i po ok. 200-300 godzinach wygrzewania w temperaturze 800°C.

Obniżenie energii łamania stopu HR6W w czasie starzenia związane było z procesami wydzieleniowymi zachodzącymi na granicach ziaren oraz granicach bliźniaków (rys. 43, 44, 54, 55, 63, 64, 71, 72). Zmniejszenie wartości energii łamania starzonego stopu należy wiązać z obecnością wydzielonych na granicach ziaren węglików $M_{23}C_6$ i wydzielen fazy Lavesa (rys. 47, 50). Węgliki $M_{23}C_6$ wydzielone na granicach ziaren nie tylko obniżają ich kohezję, ale również ułatwiają zarodkowanie mikropęknięć, co sprzyja niskoenergetycznemu pękaniu mechanizmem międzykrystalicznym [124]. Wydzielenia fazy Lavesa na granicach ziaren przyczynia się do obniżenia ciągliwości oraz podwyższenia temperatury przejścia w stan kruchy. Negatywny wpływ fazy Lavesa wynika według [125] z ich niekoherentnej granicy dyslokacyjnej. Powoduje to spiętrzenie dyslokacji i w efekcie ułatwia zarodkowanie (mikro)pęknięć. Obsadzenie granic ziaren wydzieleniami fazy Lavesa na poziomie 93 % przyczynia się do obniżenia uderzenia do poziomu 14 J/cm² z wartości 230 J/cm² w stanie dostawy [126].

Starzenie stopów o osnowie austenitycznej oprócz procesów wydzielania się cząstek faz wtórnych, zmiany w ich morfologii i składzie chemicznym oraz procesów koagulacji prowadzi do zmiany w wielkości ziarna oraz obniżenia liczności bliźniaków. Wielkość ziarna w stopach austenitycznych nie odgrywa tak istotnej roli jak w stalach o osnowie ferrytycznej, ale w przypadku tych materiałów jest czynnikiem istotnie

wpływającym na ich plastyczność i ciągliwość. Podobnie na te właściwości oddziałują bliźniaki, licznie obecne w stanie dostawy. Bliźniaki wyżarzania w stopach o strukturze austenitycznej, według [97] dzieląc jednorodne ziarna austenitu rozdrabniają je, przyczyniając się do zmniejszenia prawdopodobieństwa wystąpienia kruchego pękania oraz do wzrostu plastyczności i ciągliwości stopu. Zmniejszenie ilości bliźniaków (rys. 88) będzie zapewne negatywnie wpływać na ciągliwość stopu, przyczyniając się do podwyższenia jego kruchości.

Podsumowanie wyników badań

Niestabilność i okresowa zmienność tzw. ekologicznych, odnawialnych źródeł energii, wymaga dostępności do stabilnych źródeł dostaw energii elektrycznej zapewniających możliwość ciągłej, nieprzerwanej pracy maszyn i urządzeń w zakładach przemysłowych. W polskich warunkach jedynymi, krajowymi źródłami dostaw energii na wymaganym, stabilnym poziomie są elektrownie konwencjonalne opalane węglem. Ograniczenie niekorzystnego oddziaływania tej gałęzi przemysłu na środowisko naturalne związane jest głównie z podwyższaniem sprawności bloków energetycznych poprzez opracowywanie i wdrażanie nowoczesnych materiałów żarowytrzymałych i żaroodpornych. Nowoczesne materiały żarowytrzymałe powinny charakteryzować się nie tylko wysoką odpornością na pełzanie przy dużej stabilności struktury, czy też wysoką odpornością na utlenianie w parze wodnej i odpornością korozyjną w atmosferze spalin, ale także odpowiednimi właściwościami technologicznymi. Jednym z nowoczesnych materiałów przeznaczonych na wysokociśnieniowe elementy bloku energetycznego jest opracowany na bazie niklu stop 23Cr-45Ni-6W-Nb-Ti-B (HR6W), który jest obecnie rekomendowany na elementy konstrukcyjne takie jak: rurociągi pary pierwotnej i komory w elektrowniach pracujących na parametry nadkrytyczne (ultra-nadkrytyczne). Skład chemiczny stopu HR6W (tabela 5) został tak dobrany, aby jego umocnienie realizowane było poprzez atomy wolframu (umocnienie roztworowe) oraz wydzielienia fazy Lavesa (umocnienie wydzieleniowe), co powinno zapewnić względnie wysoką odporność na pełzanie tego stopu [41]. Ze względu na swoje właściwości użytkowe analizowany stop HR6W lokowany jest jako pośredni materiał konstrukcyjny pomiędzy żarowytrzymałymi stalami austenitycznymi, a nadstopami na bazie niklu.

Podstawowym badaniem wprowadzanych do energetyki nowoczesnych materiałów oprócz prób pełzania, jest długotrwanie starzenie w zakresie temperatury zbliżonej do temperatury przewidywanej eksploatacji elementów wykonanych z tego stopu. Celem przeprowadzenia tych badań jest zdobycie nieodzownej wiedzy i doświadczenia w zakresie metaloznawczej interpretacji zmian zachodzących w strukturze stopu i ich wpływu na jego podstawowe właściwości mechaniczne.

Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia wyniki badań dotyczące zmian w mikrostrukturze i właściwościach mechanicznych stopu HR6W, przez co stanowi swoistą bazę danych w zakresie metaloznawczej charakterystyki degradacji

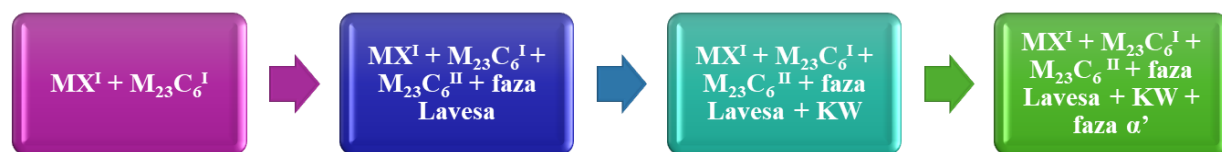
analizowanego materiału.

Badany materiał w stanie dostawy posiadał strukturę austenityczną z widocznymi bliźniakami oraz wydzieleniami pierwotnymi (rys. 36). Przeprowadzone identyfikacje wykazały występowanie w badanym stopie w stanie dostawy wydzielen pierwotnych – były to cząstki typu MX - azotki tytanu TiN (rys. 37, 38) oraz węglików $M_{23}C_6$ (rys. 39, 40). Wydzielenia te obserwowano wewnątrz ziaren, często w pobliżu granic, część z nich wydzielona była w postaci pasm (rys. 24, 25). Obecność w strukturze badanego stopu w stanie dostawy węglików $M_{23}C_6$, wskazuje na nie do końca prawidłowo przeprowadzoną obróbkę cieplną tego stopu – przesycanie.

Przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej badania mikrostrukturalne pozwalają stwierdzić, że głównym czynnikiem wpływającym na zmiany w mikrostrukturze zachodzące w czasie długotrwałego starzenia w temperaturze 700 i 800°C są procesy wydzieleniowe zachodzące w osnowie badanego stopu. Procesy wydzieleniowe w pierwszej kolejności obserwowano na granicach ziaren – jako uprzywilejowanych defektach struktury, a następnie na granicach bliźniaków oraz wewnątrz ziaren austenitu niklowego. Początkowo w strukturze obserwuje się węgliki $M_{23}C_6$ (rys. 50), wydzielone zarówno na granicach ziaren, jak i wewnątrz ziaren. Następnym wydzieleniem pojawiającym się w strukturze są cząstki fazy Lavesa (rys. 47), które podobnie jak węgliki $M_{23}C_6$, obserwuje się na granicach ziaren oraz wewnątrz ziaren (rys. 43, 44). Wydzielenia węglików $M_{23}C_6$ są to cząstki bogate głównie w atomy chromu (rys. 58, 59), natomiast cząstki fazy Lavesa są to wydzielenia bogate w atomy wolframu (rys. 59). Ilość cząstek wydzielonych na graniach ziaren miejscami jest tak duża, że tworzyły one tzw. ciągłą siatkę (rys. 51). Cząstki faz wtórnych ujawnione wewnątrz ziaren wydzielają się głównie na dyslokacjach i w pobliżu błędów ułożenia (rys. 48, 49). Wydzielenia węglików $M_{23}C_6$ obserwowano również na granicach bliźniaków (rys. 50). Wewnątrz ziaren ujawniono również obecność złożonych kompleksów wydzielen składających się z wydzielenia pierwotnego (MX, węglik $M_{23}C_6$) i zarodkujących heterogenicznie na nich węglików $M_{23}C_6$ i wydzielen fazy Lavesa (rys. 67). Po najdłuższym czasie wygrzewania (do 20000 godzin) w temperaturze starzenia 700°C zidentyfikowano w mikrostrukturze badanego stopu obecność fazy α' (faza bogata w chrom) wydzielonej na granicach ziaren (rys. 80). Faza tę ujawniono w pobliżu wydzielen fazy Lavesa (rys. 80). W badanym stopie HR6W dla obu wariantów eksperymentu nie

ujawniono w strukturze wydzieleń fazy sigma, co potwierdza przyjęte na etapie projektowania tego materiału założenia [13].

Przeprowadzone badania i analiza procesów wydzieleniowych w stopie HR6W umożliwiły opracowanie przedstawionej poniżej autorskiej sekwencji wydzielania się faz wtórnych dla tego stopu (rys. 92).



Rys. 92. Sekwencja wydzieleń w stopie HR6W

gdzie:

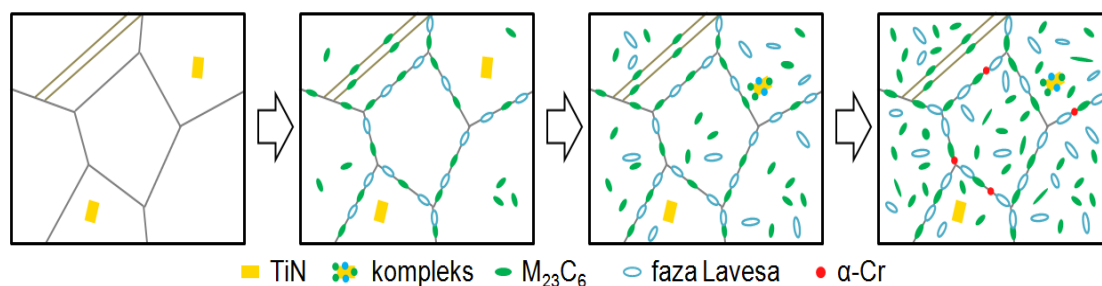
MX^I – wydzielения pierwotne typu MX;

$M_{23}C_6^I$ – wydzielения pierwotne typu $M_{23}C_6$;

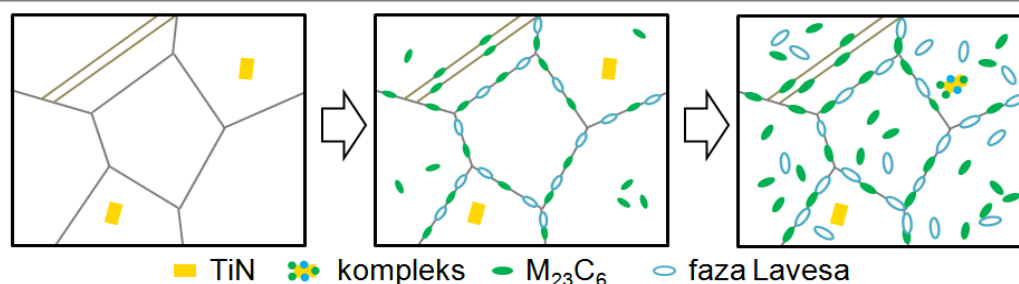
$M_{23}C_6^{II}$ – wydzielения wtórne typu $M_{23}C_6$;

KW – kompleksy wydzieleń na bazie cząstek pierwotnych typu MX bądź węglików $M_{23}C_6$

Przeprowadzone badania pozwoliły również na zaproponowanie przedstawionego na rysunku 93 i 94, schematu ewolucji mikrostruktury analizowanego stopu.



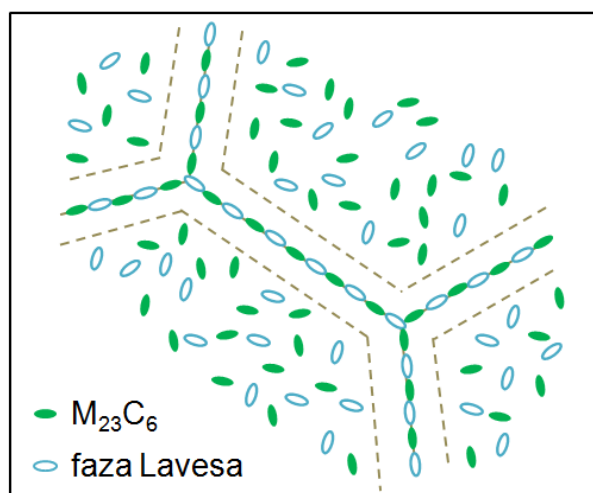
Rys. 93. Schemat ewolucji mikrostruktury stopu HR6W starzonego w temperaturze 700°C



Rys. 94. Schemat ewolucji mikrostruktury stopu HR6W starzonego w temperaturze 800°C

Wydzielanie się w strukturze badanego stopu licznych wydzieleni faz wtórnych (rys. 43, 44) przyczyniło się zmiany jego właściwości mechanicznych (rys. 89). Liczne cząstki wydzielone wewnątrz ziaren oraz na granicach ziaren i granicach bliźniaków stanowią przeszkody dla swobodnego przemieszczania się dyslokacji, umacniając mechanizmem wydzieleniowym stop, co skutkuje znaczącym wzrostem właściwości wytrzymałościowych (rys. 89a, 89b). Maksymalny przyrost granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie dla badanego stopu wyniósł 78% i 12%, odpowiednio dla temperatury starzenia 700 i 800°C. Podobny wzrost, również związany z procesami wydzieleniowymi, zaobserwowano dla twardości (rys. 90). Starzenie w temperaturze 800°C, umożliwiające szybszą dyfuzję pierwiastków substytucyjnych w osnowie, poprzez procesy koagulacji wydzieleni (rys. 62) przyczyniło się po czasie dłuższym od 1000 godzin do efektu przestarzenia badanego stopu. Efekt ten objawiał się zarówno obniżeniem granicy plastyczności, jak również wartości twardości. Przestarzenia stopu nie zaobserwowano dla materiału starzonego w temperaturze 700°C. W przeciwieństwie do nowoczesnych, żarowytrzymałych stali austenitycznych HR3C oraz Super 304H [97, 99], w badanym stopie obserwuje się podobny przebieg zmiany wartości twardości i właściwości wytrzymałościowych z czasem starzenia dla danej temperatury. Przyrostowi właściwości wytrzymałościowych i twardości, towarzyszyło obniżanie wartości właściwości plastycznych (rys. 89c) i ciągliwości (rys. 91). Przebieg zmiany tych właściwości w czasie starzenia był zbliżony (rys. 89c, 91). Zmiany tych parametrów związane były z wydzielaniem się licznych cząstek wewnątrz i na graniach ziaren – właściwości plastyczne oraz na granicach ziaren i granicach bliźniaków – ciągliwość (energia łamania). Pośredni wpływ na obniżenie wartości właściwości plastycznych i ciągliwości badanego stopu miała zapewne też rekryształizacja wtórna (rys. 81, 82) oraz postępujące z czasem zmniejszenie liczności bliźniaków

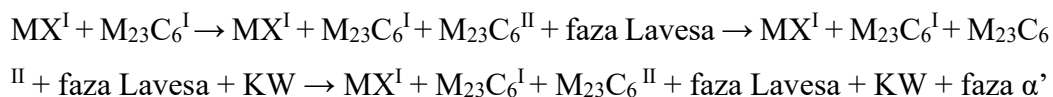
w osnowie (rys. 88). Oprócz powyższych zmian w mikrostrukturze badanego stopu ujawniono powstawanie w obszarach przygranicznych stref wolnych od wydzieleni (rys. 62), których schemat przedstawiono na rysunku 95. Według danych literaturowych, m.in. [106, 108, 109] powstawanie tego typu mikroobszarów w pobliżu granic negatywnie wpływa nie tylko na właściwości mechaniczne, ale również istotnie wpływa na skrócenie czasu bezpiecznej eksploatacji danego stopu. Wskazuje, to na konieczność oceny w przyszłości tego typu zagrożenia dla badanego stopu.



Rys. 95. Schemat strefy wolnej od wydzieleni w stopie HR6W

Stwierdzenia i wnioski

1. W stanie dostawy stop HR6W charakteryzował się strukturą składającą się z osnowy austenitycznej z wydzieleniami pierwotnymi typu MX (bogatymi w tytan i niob) oraz węglnikami $M_{23}C_6$ (bogatymi w chrom).
2. Długotrwałe starzenie przyczynia się do wydzielenia się na granicach ziaren, granicach bliźniaków oraz wewnątrz ziaren licznych, o różnej morfologii wydzieleni faz wtórnych. Na granicach ziaren ujawniono węgliki $M_{23}C_6$, wydzielenia fazy Lavesa oraz wydzielenia fazy α' . Wewnątrz ziaren wykazano obecność węglików $M_{23}C_6$, wydzieleni fazy Lavesa oraz złożonych kompleksów na bazie wydzieleni MX i węglików $M_{23}C_6$. Z kolei na granicach bliźniaków zaobserwowano węgliki $M_{23}C_6$.
3. Dominujący mechanizm umocnienia badanego stopu związany był z wydzielaniem się w osnowie cząstek faz wtórnych. Proces wydzieleniowy w mikrostrukturze stopu HR6W można przedstawić za pomocą poniżej sekwencji:



gdzie:

MX^I – wydzielenia pierwotne typu MX;

$M_{23}C_6^I$ – wydzielenia pierwotne typu $M_{23}C_6$;

$M_{23}C_6^{II}$ – wydzielenia wtórne typu $M_{23}C_6$;

KW – kompleksy wydzieleni na bazie cząstek pierwotnych typu MX bądź węglików $M_{23}C_6$

4. Przeprowadzone badania mikrostrukturalne oraz określenie sekwencji wydzieleni dla starzonego stopu HR6W pozwoliło na zaproponowanie autorskiego, graficznego modelu degradacji struktury tego materiału (rys. 93 i 94).
5. Wydzielone w czasie starzenia liczne cząstki faz wtórnych (węgliki $M_{23}C_6$, faza Lavesa) przyczyniły się do istotnego wzrostu właściwości wytrzymałościowych

oraz twardości analizowanego stopu, przy jednoczesnym obniżeniu jego właściwości plastycznych i znaczącym ograniczeniu ciągliwości.

6. W stopie starzonym w temperaturze 800°C, widoczny był efekt przestarzenia, wynikający zapewne z procesu koagulacji wydzielonych w osnowie cząstek faz wtórnych oraz pojawieniem się stref wolnych od wydzielen.
7. Ujawnienie w mikrostrukturze starzonego stopu wydzielen fazy α' bogatej w chrom, sugeruje, że w czasie długotrwałej eksploatacji obecność tej fazy (jej wydzielanie się i wzrost) może odgrywać istotną rolę w degradacji struktury i właściwości stopu HR6W.

LITERATURA

- [1] Jędra M., Transformacja energetyczna w Polsce. Edycja 2021, Forum Energii, Marzec 2021, <https://www.forum-energii.eu/transformacja-energetyczna-w-polsce-edycja-2021>, dostęp: 10 października 2025.
- [2] Ministerstwo Klimatu i Środowiska Agencja Rynku Energii S.A., Informacja statystyczna o energii elektrycznej, ARE 2025, Sierpień 2025, <https://www.are.waw.pl/badania-statystyczne/formularze/2025>, dostęp: 10 października 2025.
- [3] Ministerstwo Klimatu i Środowiska, Polityka Energetyczna Polski do 2040 r. – Streszczenie, Styczeń 2021, <https://www.gov.pl/web/klimat/polityka-energetyczna-polski>, dostęp: 10 października 2025.
- [4] Sobieraj K., Wpływ porozumienia paryskiego na zmianę polityki klimatyczno-energetycznej unii europejskiej i unijnych regulacji prawnych w tym zakresie, Ruch prawniczy, ekonomiczny i socjologiczny, 4, 2017, 177 - 190.
- [5] Słupik T., Europejski Zielony Ład – merytoryczne podstawy neutralności klimatycznej w aspekcie gospodarki surowcowej, Energopomiar, 11, 2020, 615 - 621.
- [6] Szczerbowski R., Europejski Zielony Ład – merytoryczne podstawy neutralności klimatycznej w aspekcie gospodarki surowcowej, Polityka Energetyczna, 4, 2013, 615 - 621.
- [7] Produkcja energii elektrycznej w Polsce SIERPIEŃ 2025 r., Rynek elektryczny PL, 30.09.2025, <https://www.rynekelektryczny.pl/produkcja-energii-elektrycznej-w-polsce>, dostęp: 10 października 2025.
- [8] Sowa S., Odnawialne źródła energii jako czynnik wpływający na poprawę efektywności energetycznej, Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, 105, 2018, 187 - 195.
- [9] Popczyk K., Krytyczna analiza energetyki jądrowej w Polsce w perspektywie 2030, Czysta Energia, 5, 2010, 22 - 24.
- [10] Ministerstwo Klimatu i Środowiska, Krajowy Plan w dziedzinie Energii i Klimatu do 2030 roku z perspektywą do 2040 r (aKPEiK) - Lipiec 2025, <https://www.gov.pl/web/klimat/krajowy-plan-na-rzecz-energii-i-klimatu>, dostęp: 10 października 2025.

- [11] Monitor Polski, Program polskiej energetyki jądrowej, Październik 2020, <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WMP20200000946>, dostęp: 10 października 2025.
- [12] Polskie Elektrownie Jądrowe, Polskie Elektrownie Jądrowe z pozwoleniem na prace przygotowawcze. Prace ruszą jesienią, Sierpień 2025, <https://pej.pl/dla-mediow/aktualnosc/polskie-elektrownie-jadowe-z-pozwoleniem-na-prace-przygotowawcze-prace-rusza-jesienia/>, dostęp: 10 października 2025.
- [13] Gianfrancesco A. Di., The fossil fuel power plants technology. Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants, Woodhead Publishing, 2017, 1 - 49.
- [14] Golański G., Żarowytrzymałe stale austenityczne, Częstochowa: Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Częstochowa, 2017.
- [15] Barnard P., Austenitic steel grades for boilers in ultra-supercritical power plants, Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants, Woodhead Publishing, 2017, 99 - 119.
- [16] Hernas A., Żarowytrzymałość stali i stopów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1999.
- [17] Chmielniak T., Opracowanie technologii dla wysoko sprawnych „zero-emisyjnych” bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem CO₂ ze spalin. Koncepcja i główne wyniki badań, Polityka Energetyczna, 3, 2015, 91 - 106.
- [18] Brózda J., Nowoczesne materiały żaroodporne i ich spawanie, Biuletyn Instytutu Spawalnictwa w Gliwicach, 5, 2004, 30 - 40.
- [19] Chmielniak T., Rusin A., Maszyny i urządzenia energetyczne węglowych bloków na wysokie parametry pary, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2015.
- [20] Brózda J., Stale austenityczne nowej generacji stosowane na urządzenia energetyki o parametrach nadkrytycznych i ich spawanie, Biuletyn Instytutu Spawalnictwa w Gliwicach, 5, 2006, 43 - 48.
- [21] Golański G., Zielińska-Lipiec, A. Zieliński A., Sroka M., Effect of long-term service on microstructure and mechanical properties of martensitic 9%Cr steel, Journal of Materials Engineering and Performance, 27, 017, 1101 - 1107.
- [22] Klimaszewska K., Słania J., Wieczorek P., Urbańczyk P., Golański G., Aspekty

strukturalne różnorodnych złączy spawanych ze stali Super304H i T91, Przegląd Spawalnictwa, 6, 2018, 24 - 28.

[23] Zieliński A., Golański G., Sroka M., Skupień P., Microstructure and mechanical properties of the T23 steel after long-term ageing at elevated temperature, Materials at High Temperatures, 2, 2016, 154 - 163.

[24] Dobrzański J., Zieliński A., Sroka M., Microstructure, properties investigations and methodology of the state evaluation of T23 (2.25Cr-0.3Mo-1.6W-V-Nb) steel in boilers application, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2, 2009, 142 - 153.

[25] Golański G., Merda A., Klimaszewska K., Microstructural aspects of long-term ageing of martensitic 9% Cr steel with and without boron addition, Journal of Metallic Materials, 1, 2019, 27 - 33.

[26] Klimaszewska K., Merda A., Urbańczyk P., Golański G., Analiza mikrostruktury i właściwości mechanicznych stali VM12-SHC po eksploatacji, Hutnik. Wiadomości hutnicze, 12, 2018, 424 - 426.

[27] Zielińska-Lipiec A., Stale stosowane w energetyce konwencjonalnej i jądrowej, Wydawnictwo AGH, Kraków, 2015.

[28] Chengyu C., Hongyao Y., Xishan X., Advanced austenitic heat-resistant steels for ultra-super-critical (USC) fossil power plants, InTech Publication, 2011, 171 - 200.

[29] Blicharski M., Stale austenityczne odporne na pełzanie, III Międzynarodowa N-T Konferencja Spawalnicza Powerwelding 2013: Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów o parametrach nadkrytycznych o temperaturze pary do 700°C, (praca zbiorowa pod redakcją A. Hernasa, J. Pasternaka), 2013, 43 - 48.

[30] Zieliński A., Austenitic steels for boiler elements in USC power plants, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 57, 2013, 68 - 75.

[31] Golański G., Merda A., Klimaszewska K., Nowe żarowytrzymałe stale o strukturze austenitycznej dla energetyki, Hutnik: Wiadomości hutnicze, 12, 2018, 410 - 416.

[32] Merda A., Golański G., Zieliński A., Nowe żarowytrzymałe stopy o strukturze austenitycznej dla energetyki zawodowej, Energetyka, 3, 2018, 142 - 146.

[33] Viswanathan R., Materials Technology for advanced coal power plants, University of Cambridge, 2015.

- [34] Mikułowski B., Stopy żaroodporne i żarowytrzymałe-nadstopy, Wydawnictwo: AGH, Kraków, 1997.
- [35] Blicharski M., Inżynieria Materiałowa. Stal, Wydawnictwo PWN, Warszawa, 2016.
- [36] Merda A., Zieliński A., Golański G., Analysis of phase transformation in nickel-base alloy after ageing, *Acta Physica Polonica A*, 135, 2019, 98 - 102.
- [37] Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L., Recent developments in stainless steels, *Materials Science and Engineering*, 65R, 2009, 39 - 104.
- [38] Hernas A., Materiały do budowy kotłów na parametry nadkrytyczne, *Nowa Energia*, 5 - 6, 2013, 335 - 353.
- [39] Hernas A., Dobrzański J., Pasternak J., Fudali S., Charakterystyki nowej generacji materiałów dla energetyki, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2015.
- [40] Jamrozik P., Sozańska M., Pasternak J., Właściwości mechaniczne złączy spawanych ze stali Sanicro 25 oraz stopu HR6W, *Przegląd Spawalnictwa*, 10, 2013, 39 - 45.
- [41] Semba H., Okada H., Igarashi M., Creep properties and strengthening mechanisms in 23Cr-45Ni-7W (HR6W) alloy and Ni base superalloys for 700°C A-USC boilers, 5th International Conference Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, 2007, 168 - 184.
- [42] Nippon Steel, Material Data Sheet HR6W, 2018.
- [43] Merda A., Golański G., Zieliński A., Zmiany w mikrostrukturze stopu na bazie niklu HR6W po starzeniu, *Energetyka*, 11, 2018, 142 - 146.
- [44] Cui P., Ma J., Dong N., Zhang S., Wang P., Wang T., Yang S., Fang X., Wang Z., Han P., Role of boron in Nb (C, N) precipitation and grain boundary $M_{23}C_6$ suppression in Super304H steel, *Materials Characterization*, 225, 2025, 115151.
- [45] Nomura K., Kubushiro K., Nakagawa H., Nishimoto Y., Yamaguchi T., Mihune H., Establishing induction bending technique for Ni-based alloy HR6W large piping, 123HiMAT International Conference on Advances in High Temperature Materials, 2019, 869 - 879.
- [46] Zhang Y., Ma J., Li H., Wang H., Du T.Y., Jiang Zh., Han P., Improved corrosion resistance of super austenite stainless steel by B-induced nucleation of Laves phase, *Corrosion Science*, 213, 2023, 110974.

- [47] Golański G., Żarowytrzymałość wysokochromowych stali martenzytycznych - Grzegorz Golański, Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica, Gliwice, 2022.
- [48] Tokairin T., Dahl K. V., Danielsen H. K., Grumsen F. B., Sato T., Hald J., Investigation on long-term creep rupture properties and microstructure stability of Fe–Ni based alloy Ni–23Cr–7W at 700°C, *Materials Science and Engineering: A*, 565, 2013, 285 - 291
- [49] Noguchi Y., Okada H., Semba H., Yoshizaw M., Isothermal, thermomechanical and biothermal fatigue life of Ni base alloy HR6W for piping in 700°C USC power plants, *Procedia Engineering*, 10, 2011, 1127 - 1132.
- [50] Jamrozik P., Sozańska M., Precipitation processes in HR6W alloy after long-term ageing, *Solid State Phenomena*, 246, 2016, 33 - 38.
- [51] Xu Z., Ding Z., Dong L., Liang B., Characterization of $M_{23}C_6$ carbides precipitating at grain boundaries in 100Mn13 steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47, 2016, 4862 - 4868.
- [52] Shingledecker J. P., Evans N. D., Creep-rupture performance of 0.07C–23Cr–45Ni–6W–Ti, Nb austenitic alloy (HR6W) tubes, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 97, 2010, 345 - 350.
- [53] Iwamaru A., Hisazawa H., Terada Y., Microstructure evolution of Fe–Ni-based alloy HR6W during isothermal aging, *Materials Transactions*, 60, 2019, 824 - 829.
- [54] Junak G., Marek A., Paduchowicz M., Impact of temperature on low-cycle fatigue characteristics of the HR6W alloy, *Materials (Basel)*, 2021, 1 - 13.
- [55] Guo S., Xu D., Jiang G., Jing Z., Wang S., L. H., High-temperature corrosion of Fe–Ni-based alloy HR6W, Ni-based alloys Haynes 282 and Inconel 740 in supercritical water at 450°C and 25 MPa, *Journal of Alloys and Compounds*, 878, 2021, 160350.
- [56] Liang Z., Guo T., Deng S., Zhao Q., High-temperature corrosion of an Fe–Ni-based alloy HR6W under various conditions at 750°C and 810°C: Effect of the temperature, water vapor, simulated ash and SO₂, *Materials Chemistry and Physics*, 256, 2020, 123670.
- [57] Jamrozik P., Sozańska M., High-temperature corrosion resistance of welded joints in HR6W alloy, *Solid State Phenomena*, 227, 2015, 405 - 408.

- [58] Nomura K., Kubushiro K., Nakagawa H., Murata Y., Creep rupture strength of weld joint of 23Cr-45Ni-7W alloy, *Materials Transactions*, 57, 2016, 2097 - 2103.
- [59] Zieliński A., Dziuba-Kałuża M., Dobrzański J., Purzyńska H., Sikora H. R., Kania R. Z., Evaluation of creep strength of heterogeneous welded joint in HR6W alloy and Sanicro 25 steel, *Archives of Metallurgy and Materials*, 4, 2017, 2097 - 2103.
- [60] Cempura G., Rutkowski B., Jelita - Rydel J., Cieszyński K., Czyrska – Filemonowicz A., Microstructural evolution of HR6W alloy during ageing at high temperature, *Inżynieria Materiałowa*, 5, 2016, 211 - 216.
- [61] Shioda Y., Nakagawa H., Nomura K., Yamazaki N., Creep damage assessment of 47Ni-23Cr-23Fe-7W alloy, *Conference: AM-EPRI 2019*, 2019, 592 - 602.
- [62] Padilha A. F., Rios P. R., Decomposition of austenite in austenitic stainless steels, *ISIJ International*, 4, 2002, 325 - 327.
- [63] Lesley R., Rios P.R., Herrera C. A., Escriba D. M., A Short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: Processing, microstructure, properties and performance, *Materials Research*, 10, 2007, 453 - 460.
- [64] Abouzari A., Solid solution strengthening effect on creep strength of austenitic stainless steel, *Praca doktorska*, 2002.
- [65] Karjalainen L.P., Taulavuori T., Sellman M., Kyröläinen A., Some strengthening methods for austenitic stainless steels, *Materials Technology*, 79, 2016, 404 - 412.
- [66] Przybyłowicz K., *Podstawy teoretyczne metaloznawstwa*, Wydawnictwo WNT, Warszawa, 1999.
- [67] Merda A., Zieliński A., Golański G., Nowe stopy o strukturze austenitycznej dla energetyki, *Rozwój tworzyw inżynierskich i nauk o materiałach*, Lublin, 2017, 75 - 86.
- [68] Hernas A., Uwarunkowania rozwoju krajowej energetyki, *Materiały i technologie do budowy kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów*, SITPH, Katowice, 2009.
- [69] Chi Ch., Yu H., Xie X., Advanced austenitic heat resistant steels for ultra-supercritical (USC) fossil power plants, *Alloy steel - properties and use*, InTech Publisher, 2011, 171 - 201.
- [70] Erneman J., Schwind M., Andrén H.-O., Nilsson J.-O., The evolution of primary and secondary niobium carbonitrides in AISI 347 stainless steel during manufacturing and long-term ageing, *Acta Materialia*, 54, 2006, 67 - 76.

- [71] Lai J.K.L.A., Review of precipitation behaviour in AISI type 316 stainless steel, *Materials Science and Engineering*, 61, 1983, 101 - 109.
- [72] Weiss B., Stickler R., Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3, 1972, 851 - 856.
- [73] Cempura G., Kruk A., Precipitation processes in Sanicro 25 steel at 700–900°C: experimental study and digital twin simulation, *Materials*, 4, 2025, 3594.
- [74] 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, *Materials Science and Engineering*, 318A, 2001, 285 - 292.
- [75] 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 aging, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 23, 2016, 283 - 283.
- [76] Zhou X. S., Liu Y. C., Liu C. X., Yu L. M., Li H. J., Formation and evolution of precipitates in high Cr ferritic heat-resistant steels, *Materials Research Innovations*, 19, 2015, 193 - 198.
- [77] Sourmail T., Precipitation in creep resistant austenitic stainless steel, *Materials Science and Technology*, 14, 2001, 1 - 14.
- [78] Kaneko K., Fukunaga T., Yamada K., Nakada N., Kikuchi M., Saghic Z., Barnard J. S., Midgley P. A., Formation of $M_{23}C_6$ -type precipitates and chromium-depleted zones in austenite stainless steel, *Scripta Materialia*, 65, 2011, 509 - 512.
- [79] Zhou R., Liu Y., Zhu L., The precipitation and coarsening behaviors of Cu-rich particles and the effect on the hardness of S30432 tube after aging and creep at elevated temperatures, *The International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 214, 2025, 105443.
- [80] Silva D. D. S., Simoes T. A., Macedo D. A., Bueno A. H. S., Torres S. M., Gomes R. M., Microstructural influence of sigma phase on pitting corrosion behaviour of duplex stainless steel/NaCl electrolyte couple, *Materials Chemistry and Physics*, 259, 2021, 124056.
- [81] Golański G., Kolan C., Zieliński A., Klimaszewska K., Merda A., Sroka M., Kłosowicz J., Microstructure and mechanical properties of HR3C austenitic steel after service, *Archives of Materials Science and Engineering*, 81, 2016, 62 - 67.

- [82] Spiegel M., Schraven P., New austenitic steels for the advanced USC power plants, *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-supercritical Power Plants*, 1, 2017, 375 - 390.
- [83] Chai G., Boström M., Olaison M., Forsberg U., Creep and LCF behaviors of newly developed advanced heat resistant austenitic stainless steel for A-USC, *Procedia Engineering*, 55, 2013, 232 - 239.
- [84] Hsieh Ch. Ch., Wu W., Overview of intermetallic sigma (σ) phase precipitation in stainless steels, *ISRN Metallurgy*, 2012, 1 - 16.
- [85] West D., Hulance J., Higginson R. L., Wilcox G.D., Sigma phase precipitation in 347HFG stainless steel for supercritical power plant operation, *Materials Science and Technology*, 29, 2013, 972 - 985.
- [86] Kander L., Korcakova L., The influence of sigma phase precipitation on mechanical properties of TP347H austenitic steels after 100.000 hours service in coal-fired power plant, *Metal*, 2015, 693 - 698.
- [87] Schwind M., Källqvist J., Nilsson J. O., Agren J., Sigma-phase precipitation in stabilized austenitic stainless steels, *Acta Materialia*, 48, 2000, 2473 - 2481.
- [88] Tseng 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, *Materials Science and Engineering*, 25A, 1994, 1147 - 1158.
- [89] Hänninen H., Klemetti K., Kivilahti J., The effect of sigma phase formation on the corrosion and mechanical properties of Nb-stabilized stainless steel cladding, *Welding Journal*, 63, 1984, 17 - 25.
- [90] Mateo A., Llanes L., Anglada M., Redjaimia A., Metauer G., Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *Journal of Materials Science*, 32, 1997, 4533 - 4540.
- [91] Ecob R.C., Lobb R.C., The formation of G-phase in 20/25 Nb stainless steel AGR fuel cladding alloy and its effect on creep properties, *Journal of Materials Science*, 22, 1987, 2867 - 2880.
- [92] 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*, 20, 2013, 113 - 121.
- [93] Roychowdhury S., Kalin V., Matcheswala A., Bhandakkar A., σ -phase induced

embrittlement in titanium containing austenitic stainless steel tie-bars in a condenser, *Engineering Failure Analysis*, 25, 2012, 123 - 132.

[94] Aghajani A., Richter F., Somsen C., Fries S.G., Steinbach I., Eggeler G., On the formation and growth of Mo-rich Laves phase particles during long-term creep of a 12% chromium tempered martensite ferritic steel, *Scripta Materialia*, 61, 2019, 1068 - 1071.

[95] Ou P., Xing H., Wang X.L., Sun J., Tensile yield behavior and precipitation strengthening mechanism in Super304H steel, *Materials Science and Engineering*, 6A, 2014, 171 - 175.

[96] Yamanouchi N., Shimada T., Tamura M., Matsuo T., Kikuchi M., Effect of bcc chromium phase on high temperature creep resistance in an Fe-30Cr-50Ni-2Mo alloy, *ISIJ International*, 76, 1990, 1179 - 1186.

[97] 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*, 796A, 2020, 139944.

[98] Golański G., Zieliński A., Sroka M., Microstructure and mechanical properties of TP347HFG austenitic stainless steel after long-term service, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 188, 2020, 104160.

[99] Zieliński A., Wersta R., Sroka M., The study of the evolution of the microstructure and creep properties of Super 304H austenitic stainless steel after aging for up to 50 000 h, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 22, 2022, 89.

[100] Bai G., Lu S., Li D., Li Y., Influences of niobium and solution treatment temperature on pitting corrosion behaviour of stabilised austenitic stainless steels, *Corrosion Science*, 108, 2016, 111 - 124.

[101] Sourmail T., Bhadeshia H.K.D.H., Microstructural evolution in two variants of NF709 at 1023 and 1073 K, *Metallurgical and Materials Transactions*, 36A, 2005, 23 - 24.

[102] 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*, 130, 2017, 24 - 268.

[103] Li, P. Jian W., Fang X., Chen Ch., Han P., Li Y., Precipitation control by W addition in aged heat-resistant austenitic 22Cr-25Ni steels and its effect on mechanical properties, *Materials Characterization*, 186, 2022, 111768.

- [104] Isik M. I., Kostka A., Eggeler G., On the nucleation of Laves phase particles during high-temperature exposure and creep of tempered martensite ferritic steels, *Acta Materialia*, 81, 2014, 230 – 240.
- [105] Raghavan A., Klein C. F., Marzinsky C. N., Instabilities in stabilized austenitic stainless steels, *Transformations Published*, 23, 1992, 2455 - 2467.
- [106] Peterson A., Baker I., The formation mechanism, growth, and effect on the mechanical properties of precipitate free zone in the alumina-forming austenitic stainless steel Fe-20Cr-30Ni-2Nb-5Al during creep, *Materials Science and Engineering*, 820A, 2021, 141561.
- [107] Wen H., Zhao B., Dong X., Sun F., Zhang L., A systematic investigation of precipitates in matrix and at grain boundaries in an alumina-forming austenitic steel during creep testing at 700°C, *Metallurgical and Materials Transactions*, 51A, 2020, 4186 - 4194.
- [108] Krol T., Baither D., Nembach E., Quantification of the detrimental effects of precipitate free zones on the yield strength of a superalloy, *Scripta Materialia*, 48, 2003, 1189 - 1194.
- [109] Nguyen T. D., Sawada K., Kushima H., Tabuchi M., Kimura K., Change of precipitate free zone during long-term creep in 2.25Cr-1Mo steel, *Materials Science and Engineering*, 591A, 2014, 130 - 135.
- [110] Fedoseeva A., Tkachev E., Dudko V., Dudova N., Kaibyshev R., Effect of alloying on interfacial energy of precipitation/matrix in high-chromium martensitic steels, *Journal of Materials Science*, 52, 2017, 4197 - 4209.
- [111] Xie X., Wang G., Dong J., Wu C., Alpha chromium formation in alloy 718 and its effect on creep crack propagation, *The Minerals. Metals & Materials Society*, 2001, 399 - 410.
- [112] Bi Z., Dong J., Zhang M., Zheng L., Xie X., Mechanism of α -Cr precipitation and crystallographic relationships between α -Cr and δ phases in Inconel 718 alloy after long-time thermal exposure, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 17, 2010, 312 - 317.
- [113] Przybyłowicz K., *Materiałoznawstwo w pytaniach i odpowiedziach*, Wydawnictwo WNT, Warszawa, 2004.
- [114] Mahajan S., Pande C. S., Imam M. A., Rath B. B., Formation of annealing twins in

f.c.c. crystals, *Acta Materialia*, 45, 1997, 2633 - 2638.

[115] Hu H., Xu G., Liu F., Wang L., Zhou L., Xue Z., Dynamic observation of twin evolution during austenite grain growth in an Fe-C-Mn-Si alloy, *International Journal of Materials Research*, 105, 2014, 337 - 341.

[116] Burke J.E., The formation of annealing twins, *Journal of Metals* 2, 1950, 1324 - 1328.

[117] Suo J., Peng Z., Yang H., Chai G., Yu M., Formation of Laves phase in Sanicro 25 austenitic steel during creep-rupture test at 700°C, *Metallography, Microstructure and Analysis*, 8, 2019, 281 - 286.

[118] Li Y., Wang X., Strengthening mechanisms and creep rupture behavior of advanced austenitic heat resistant steel SA-213 S31035 for A-USC power plants, *Materials Science and Engineering*, 775A, 2020, 138991.

[119] Abe F., Strengthening mechanisms in creep of advanced ferritic power plant steels based on creep deformation analysis, w: Weng Y., Dong H., Gan Y. (eds) *Advanced Steels*. Springer, Berlin, 2011, 409 - 422.

[120] Li Y., Wang X., Effect of aging temperatures on the microstructural stability and mechanical properties of Super304H steel, *Journal of Materials Research and Technology*, 34, 2025, 2651 - 2661.

[121] Tarigan I., Takata N., Takeyama M., Grain boundary precipitation strengthening mechanism by Fe₂Nb Laves phase in creep of Fe-20Cr-30Ni-2Nb austenitic heat resistant steel, *Creep and Fracture of Engineering Materials and Structure*, The Japan Institute of Metals, 2012.

[122] Merda A., Sroka M., Klimaszewska K., Golański G., Microstructure and mechanical properties of the Sanicro 25 steel after ageing, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 91, 2018, 5 - 11.

[123] Wyrzykowski J. W., Pleszakow E., Sieniawski J., *Odkształcenie i pękanie metali*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1999.

[124] Wei L., Hao W., Cheng Y., Tan S., Isothermal aging embrittlement in an Fe-22Cr-25Ni alloy, *Materials Science and Engineering*, 77A, 2018, 40 - 46.

[125] Klein S., Influence of formation and coarsening of the Laves phase on the mechanical properties of heat-resistant ferritic steels, *Steel Research International*, 85, 2013, 851 - 862.

[126] 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, Materials Science and Engineering, 616A, 2014, 183 - 188.

SPIS TABEL

1. Tabela 1. Wymagany skład chemiczny stopu na bazie niklu HR6W, % masy [42]
2. Tabela 2. Parametry obróbki cieplnej stopu HR6W [39]
3. Tabela 3. Porównanie właściwości mechanicznych stopu HR6W z innymi gatunkami stopów na osnowie austenitycznej użytkowanymi w energetyce konwencjonalnej [39]
4. Tabela 4. Porównanie wymaganej wartości umownej granicy plastyczności $R_{p0,2}$ [MPa] w podwyższonych temperaturach stopów o osnowie austenitycznej [39]
5. Tabela 5. Skład chemiczny badanego stopu HR6W, % masy
6. Tabela 6. Właściwości mechaniczne badanego stopu HR6W w stanie dostawy

SPIS RYSUNKÓW

1. Rys. 1. Filary Polityki energetycznej Polski do 2040 r [3]
2. Rys. 2. Cele szczegółowe PEP2040 [3]
3. Rys. 3. Wskaźniki realizacji PEP2040 [3]
4. Rys. 4. Struktura produkcji energii elektrycznej w Polsce (sierpień 2025) [2]
5. Rys. 5. Wymiary Krajowego Planu w dziedzinie Energii i Klimatu [10]
6. Rys. 6. Porównanie rozwój sprawności bloków energetycznych i emisji CO₂ w elektrowniach węglowych [13]
7. Rys. 7. Rozwój żarowytrzymałych stali austenitycznych [33]
8. Rys. 8. Wpływ wolframu na odporność na pełzanie w stopu 0,08C-23Cr-42/45Ni [41]
9. Rys. 9. Wpływ wolframu na ciągliwość w stopu 0,08C-23Cr-42/45Ni po 30 000 godzinach starzenia [41]
10. Rys. 10. Wpływ zawartości wolframu na odporność na pełzanie [41]
11. Rys. 11. Wpływ składu chemicznego na energię międzyfazową i współczynnik wzrostu cząstek Kp wydzielen MX [47]
12. Rys. 12. Obliczony udział fazowy dla stopu HR6W [48]
13. Rys. 13. Odporność na pełzanie dla rur i blach wykonanych ze stopu HR6W [41]
14. Rys. 14. Wytrzymałość na pełzanie stopu HR6W w temperaturze 700°C [48]
15. Rys. 15. Wytrzymałość na pełzanie złączy spawanych wykonanych ze stopu HR6W [48]
16. Rys. 16. Wykres czas-temperatura- wydzielanie się stopu HR6W [53]
17. Rys. 17. Zależność stopnia wyczerpania: a) od wydłużenia w próbie pełzania; b) współczynnika obsadzenia granic ziaren [59]
18. Rys. 18. Wpływ czasu wygrzewania na szybkość korozji stopu HR6W [55]
19. Rys. 19. Sekwencja wydzielania się węglików M₂₃C₆ w stali 316L [72]

20. Rys. 20. Zmiana udziału molowego faz w czasie procesu krystalizacji stali Sanicro 25 [73]
21. Rys. 21. Zmiana średniej średnicy ziarna wydzieleni MX w stali typu TP347H w zależności od temperatury starzenia [75]
22. Rys. 22. Schemat przemiany wydzieleni MX w fazę Z [76]
23. Rys. 23. Zmiana wielkości naprężenia kotwiczenia wydzieleni wtórnych: $M_{23}C_6$, ϵ -Cu i NbCrN (faza Z) z czasem starzenia w stali Super 304H [78]
24. Rys. 24. Wpływ procesu pełzania w danej temperaturze na wielkość cząstek ϵ -Cu [79]
25. Rys. 25. Schemat wydzielania się fazy sigma w stali 316L po pełzaniu w temperaturze 550 i 600°C [95]
26. Rys. 26. Schemat przemiany fazy χ w fazę sigma [14]
27. Rys. 27. Wpływ zawartości chromu w stali austenitycznej na szybkość wydzielania się fazy sigma [14]
28. Rys. 28. Wpływ fazy sigma na właściwości mechaniczne stali TP347 [89]
29. Rys. 29. Wpływ ilości wydzieleni fazy Lavesa na granicach ziaren na czas do zerwania w czasie próby pełzania [14]
30. Rys. 30. Schemat wydzielania się fazy G w stali TP310HCBN (HR3C) [91]
31. Rys. 31. Wpływ ilości fazy γ' na naprężenie pękania w stopach niklu [34]
32. Rys. 32. Wpływ wielkości fazy γ' i współczynnika niedopasowania δ na pełzanie nadstopu niklu [90]
33. Rys. 33. Zmiana wielkości węglików $M_{23}C_6$ w stali 11Cr-1Mo-1W-VNbNB w zależności od czasu starzenia w temperaturze 600°C [94]; KP – 0,0009% masy B; KB – 0,004% masy B
34. Rys. 34. Krzywe pełzania dla stopu: a) ZD3, b) Fe-30Cr-50Ni-2Mo po przesycaniu, c) Fe-30Cr-50Ni-2Mo po starzeniu w temperaturze 973 K i czasie 1000 godzin, parametry pełzania: temperatura 923 K i naprężenie 294 MPa [96]
35. Rys. 35. Schemat zakresu przeprowadzonych badań

36. Rys. 36. Mikrostruktura stopu na bazie niklu HR6W w stanie dostawy, pow.: a) 500x, b) 1500x; SEM
37. Rys. 37. Wydzielenie TiN w stopie HR6W w stanie dostawy, TEM
38. Rys. 38. Mapa rozkładu pierwiastków w wydzieleniu pierwotnym w stopie HR6W w stanie dostawy, SEM
39. Rys. 39. Wydzielenie $M_{23}C_6$ w stopie HR6W w stanie dostawy – po granicach ziaren, TEM
40. Rys. 40. Wydzielenie $M_{23}C_6$ w stopie HR6W w stanie dostawy – wewnątrz ziaren, TEM
41. Rys. 41. Pasma wydzieleni w osnowie stopu HR6W w stanie dostawy, SEM
42. Rys. 42. Pasma wydzieleni w osnowie stopu HR6W w stanie dostawy, TEM
43. Rys. 43. Mikrostruktura stopu HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM
44. Rys. 44. Mikrostruktura stopu HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 800°C, pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM
45. Rys. 45. Morfologia wydzieleni w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze: a) 700°C, b) 800°C; TEM
46. Rys. 46. Wydzielenia faz wtórnych w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 700°C w pobliżu granicy ziarna, TEM
47. Rys. 47. Wydzielenia fazy Lavesa wewnątrz ziarna w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, TEM
48. Rys. 48. Wydzielenia faz wtórnych w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, a) na dyslokacjach, b) w pobliżu błędów ułożenia; TEM
49. Rys. 49. Wydzielenia faz wtórnych w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 800°C, pow.: a) na dyslokacjach, b) w pobliżu błędów ułożenia; TEM
50. Rys. 50. Węglik $M_{23}C_6$ w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 800°C: a) wydzielone wewnątrz ziarna; b) wydzielone po granicach ziarna; TEM
51. Rys. 51. Ciągła siatka wydzieleni na granicy ziaren w stopie HR6W po starzeniu, TEM

52. Rys. 50. Węglik $M_{23}C_6$ w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 800°C: a) wydzielone wewnątrz ziarna; b) wydzielone po granicach ziarna; TEM
53. Rys. 51. Ciągła siatka wydzielen na granicy ziaren w stopie HR6W po starzeniu, TEM
54. Rys. 54. Mikrostruktura stopu na bazie niklu HR6W po 1 000 godzinach starzenia w 700°C, pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM
55. Rys. 55. Mikrostruktura stopu na bazie niklu HR6W po 1 000 godzinach starzenia w 800°C, pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM
56. Rys. 56. Wydzielenia w stopie HR6W po 1 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C: a) węglik $M_{23}C_6$, b) faza Lavesa; TEM
57. Rys. 57. Wydzielenia w stopie HR6W po 1 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C: a) węglik $M_{23}C_6$, b) faza Lavesa; TEM
58. Rys. 58. Mikroanaliza rozkładu chromu w wydzieleniach po 1 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C; TEM
59. Rys. 59. Mikroanaliza rozkładu pierwiastków w fazie Lavesa po 1 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C, TEM
60. Rys. 60. Złożony kompleks - faza Lavesa zarodkująca na wydzieleniu TiX , stop po 1 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C; TEM
61. Rys. 61. Złożone wydzielenie na bazie węgliku $M_{23}C_6$
62. Rys. 62. Strefa wolna od wydzielen w pobliżu granicy ziarna, po 1 000 godzinach starzenia w temperaturze: a) 700°C; b) 800°C; TEM
63. Rys. 63. Mikrostruktura stopu na bazie niklu HR6W po 10 000 godzin starzenia w temperaturze 700°C, pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM
64. Rys. 64. Mikrostruktura stopu na bazie niklu HR6W po 10 000 godzin starzenia w temperaturze 800°C, pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM
65. Rys. 65. Wydzielenie fazy Lavesa w stopie HR6W po 10 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, TEM
66. Rys. 66. Wydzielenia w stopie HR6W po 10 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C: a) węglik $M_{23}C_6$, b) faza Lavesa; TEM

67. Rys. 67. Złożone wydzielenie $\text{TiN-M}_{23}\text{C}_6$ -faza Lavesa w stopie HR6W po 10 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C , TEM
68. Rys. 68. Mapa rozkładu pierwiastków w stopie HR6W po 10 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C , SEM
69. Rys. 69. Mapa rozkładu pierwiastków w stopie HR6W po 10 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C , SEM
70. Rys. 70. Dyspersyjne wydzielenia węgla M_{23}C_6 wewnątrz ziaren w stopie HR6W po 10 000 godzinach starzenia w 700°C
71. Rys. 71. Mikrostruktura stopu na bazie niklu HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C , pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM
72. Rys. 72. Mikrostruktura stopu na bazie niklu HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C , pow.: a) 1000x, b) 2000x; SEM
73. Rys. 73. Wydzielenia w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C : a) węgiel M_{23}C_6 , b) faza Lavesa, c) wydzielenie MX; TEM
74. Rys. 74. Wydzielenia w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C : a) węgiel M_{23}C_6 , b) faza Lavesa; TEM
75. Rys. 75. Mapa rozkładu pierwiastków w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C , SEM
76. Rys. 76. Mapa rozkładu pierwiastków w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C , SEM
77. Rys. 77. Wydzielenia w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C , TEM
78. Rys. 78. Wydzielenia w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C , TEM
79. Rys. 79. Morfologia wydzieleni w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze: a) 700°C , b) 800°C ; TEM
80. Rys. 80. Wydzielenie bogatego w chrom – fazy α' w stopie HR6W po 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C ; TEM
81. Rys. 81. Zmiana wielkości ziarna w stopie HR6W w stanie dostawy i po starzeniu w temperaturze 700°C

82. Rys. 82. Zmiana wielkości ziarna w stopie HR6W w stanie dostawy (sw) i po starzeniu w temperaturze 800°C
83. Rys. 83. Zmiana średniej średnicy ziarna w stopie HR6W w stanie dostawy (sw) i po starzeniu w temperaturze: a) 700°C, b) 800°C
84. Rys. 84. Schemat bliźniaka koherentnego (1) i niekoherentnego (2) w stopie o osnowie austenitycznej [19]
85. Rys. 85. Bliźniaki koherentne i niekoherentne w mikrostrukturze analizowanego stopu po 100 godzinach starzenia w temperaturze: a) 700°C, b) 800°C; OM
86. Rys. 86. Schemat morfologii bliźniaków w stopach o osnowie austenitycznej [20]
87. Rys. 87. Morfologia bliźniaków w mikrostrukturze analizowanego stopu po: a) 5 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, b) 5 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C, c) 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 700°C, d) 20 000 godzinach starzenia w temperaturze 800°C; OM
88. Rys. 88. Zmiana liczności bliźniaków z czasem wygrzewania w danej temperaturze starzenia
89. Rys. 89. Zmiana wartości: a) umowna granica plastyczności $R_{p0,2}$, b) wytrzymałość na rozciąganie R_m , c) wydłużenie procentowe po zerwaniu A , stop HR6W starzony w temperaturze 700 i 800°C
90. Rys. 90. Zmiana wartości twardości stopu HR6W starzonego w temperaturze 700 i 800°C
91. Rys. 91. Zmiana energii łamania stopu HR6W po starzeniu w temperaturze 700 i 800°C
92. Rys. 92. Sekwencja wydzieleni w stopie HR6W
93. Rys. 93. Schemat ewolucji mikrostruktury stopu HR6W starzonego w temperaturze 700°C
94. Rys. 94. Schemat ewolucji mikrostruktury stopu HR6W starzonego w temperaturze 800°C
95. Rys. 95. Schemat strefy wolnej od wydzieleni w stopie HR6W