

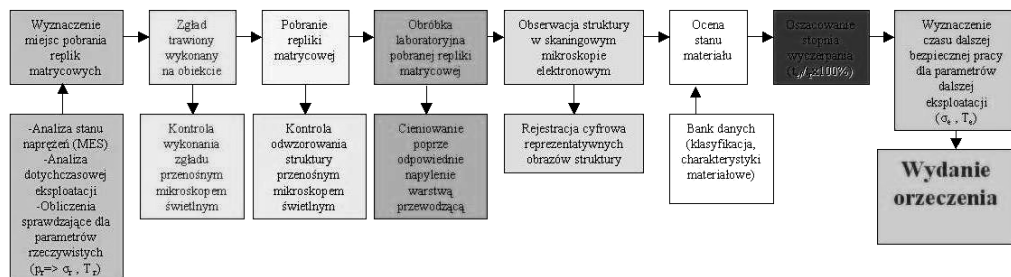
4. Zmiany strukturalne w badanych stalach podczas eksploatacji w warunkach pełzania

Zagadnienia stabilności struktury, a w konsekwencji stabilności własności badanych stali w warunkach eksploatacji są podstawą analizy procesów ich degradacji. Degradację struktury opisuje zespół czynników strukturalnych i fizykochemicznych, które ulegają zmianie pod działaniem podwyższonej temperatury i naprężenia, w relatywnie długim czasie np. podczas prób pełzania, wyżarzania izotermicznego, a przede wszystkim podczas eksploatacji. W konsekwencji prowadzi to do generowania porów, pustek i mikropęknięć, a w końcu do zniszczenia elementu konstrukcyjnego. Ogólnymi kryteriami niestabilności struktury stali są, zatem: stopień zmian podstruktury, w tym zmiany gęstości dyslokacji oraz zaawansowanie procesów zdrowienia i rekrytalizacji, przemiany węglików i wydzielanie faz międzymetalicznych np. Lavesa, Z , σ ; zmiany morfologii faz (rozkładu, kształtu, wielkości oraz odległości między cząstkami); stopień rozpadu odpowiednio: perlitu, bainitu lub odpuszczonego martenzytu; stopień zubożenia osnowy w pierwiastki stopowe – głównie w Cr, Mo lub W. Wymienione czynniki niezależnie od stężenia chromu w stali istotnie wpływają na odporność korozyjną, w tym na przyczepność warstw tlenkowych, a także na spadek umocnienia stali i jej odporność na pękanie. Stabilność tych procesów zależna od składu chemicznego stali, rodzaju osnowy i struktury w stanie wyjściowym, decyduje o zakresie stosowalności stali żarowytrzymałych w określonych warunkach temperatury, stanu naprężenia i środowiska.

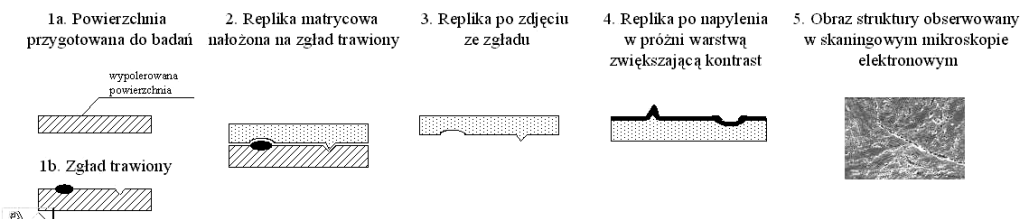
Dla oceny stanu degradacji struktury w wyniku długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania możliwe jest zastosowanie bezpośrednio na obiektach przemysłowych nieniszczących metod badawczych oceny stanu materiału, pozwalających na wyznaczenie czasu przydatności do eksploatacji i wyznaczenie czasu dalszej bezpiecznej pracy badanych elementów.

Pierwszym elementem podlegającym ocenie jest obraz struktury materiału. Jedną z autorskich metod ujawniających w sposób nieniszczący obraz struktury jest **metoda replik matrycowych**, wymagająca uzyskania obrazów struktury o odpowiednio wysokiej rozdzielczości przy powiększeniach od 500 do 5000x, dobieranych w zależności od gatunku materiału oraz rodzaju i stanu struktury, z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (rys. 74).

OCENA STANU MATERIAŁU ELEMENTU NA PODSTAWIE OBRAZU STRUKTURY (S_1 – ROZPAD GŁÓWNYCH FAZ STRUKTURY, ω – ROZWÓJ WEWNĘTRZNYCH USZKODZEŃ)



ZASADA ODWZOROWANIA OBRAZU ZA POMOCĄ REPLIKI MATRYCOWEJ



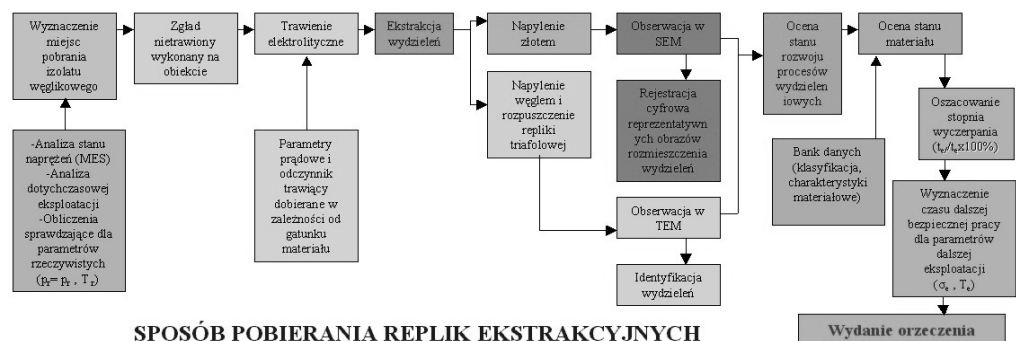
Rysunek 74. Sposób dokonywania oceny i zasada odwzorowania obrazu za pomocą repliki matrycowej

Do oceny stanu rozwoju procesów wydzieleniowych stosowane są autorskie metody zdejmowania replik ekstrakcyjnych i rentgenowskiej analizy fazowej osadu wyizolowanego elektrolitycznie. Opracowana metodyka obejmuje m.in. dobór odpowiednich odczynników do trawienia, dobór zakresu powiększeń, odczynników do polerowania elektrolitycznego, odczynników do rozpuszczania osnowy przewidzianych indywidualnie do badania wybranych gatunków stali.

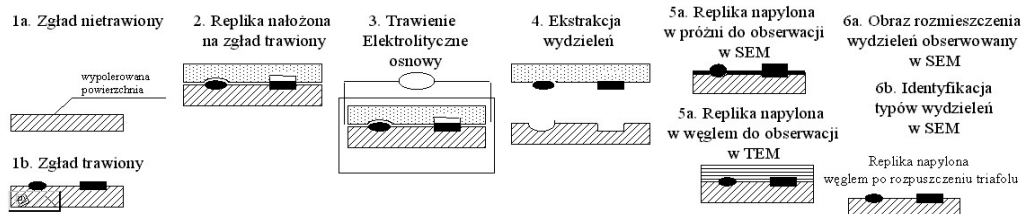
Metoda replik ekstrakcyjnych wymaga wykonania zglądu metalograficznego bezpośrednio na materiale badanego elementu, na który nakładana jest replika triafołowa. W miejscu nałożenia repliki dokonuje się rozpuszczenia osnowy za pomocą specjalnie do tego przystosowanej elektropolerki z głowicą polerująco-trawiącą (rys. 75). Identyfikację występujących wydzieleni oraz obserwację cech morfologicznych takich jak: wielkość, kształt, miejsca występowania i rozmieszczenie węglików, wykonuje się w skaningowym i/lub transmisyjnym mikroskopach elektronowych.

Metoda rentgenowskiej analizy fazowej osadu węglików wyizolowanego elektrolitycznie stosowana na obiekcie bezpośrednio na materiale badanego elementu, różni się od

ROZWÓJ PROCESÓW WYDZIELENIOWYCH (S₂)



SPOSÓB POBIERANIA REPLIK EKSTRAKCYJNYCH

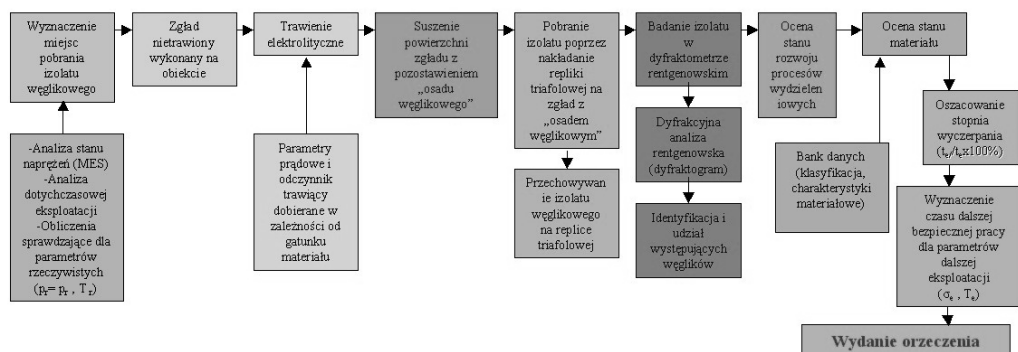


Rysunek 75. Sposób dokonywania oceny i zasada odwzorowania obrazu za pomocą repliki ekstrakcyjnej

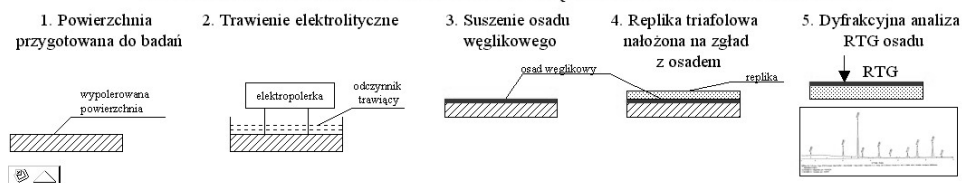
stosowanej w warunkach laboratoryjnych sposobem pobierania wyizolowanego osadu węglowego. Jest on pobierany bezpośrednio z powierzchni badanego elementu z wykorzystaniem elektropolerki wyposażonej w głowicę polerująco-trawiącą. Osad zgromadzony na folii adhezyjnej jest badany za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego w laboratorium. Wyniki dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej przedstawiane są w postaci dyfraktogramów (rys. 76). Istotną zaletą tej metody jest nie tylko identyfikacja rodzaju występujących węglików, ale również możliwość określania ich udziałów w osadzie wyizolowanym elektrolitycznie.

W celach badawczych wykorzystywane są ponadto wszystkie współczesne metody badań metaloznawczych, z tym że największe znaczenie praktyczne w celu porównywania wyników uzyskiwanych w praktyce na rzeczywiście eksploatowanych obiektach przemysłowych z wynikami eksperymentów laboratoryjnych lub niszczących badań na próbkach pobranych z wyeksploatowanych lub uszkodzonych elementów, mają badania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego, rentgenograficzna analiza fazowa oraz badania dyfrakcyjne cienkich folii w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Wybrane wyniki wymienionych badań wykonanych na przestrzeni wielu lat w sposób syntetyczny zaprezentowano w niniejszym rozdziale.

OCENA STANU MATERIAŁU ELEMENTU NA PODSTAWIE ANALIZY STANU WYDZIELEŃ WĘGLIKOWYCH



SPOSÓB POBIERANIA IZOLATÓW WĘGLIKOWYCH NA OBIEKCIE



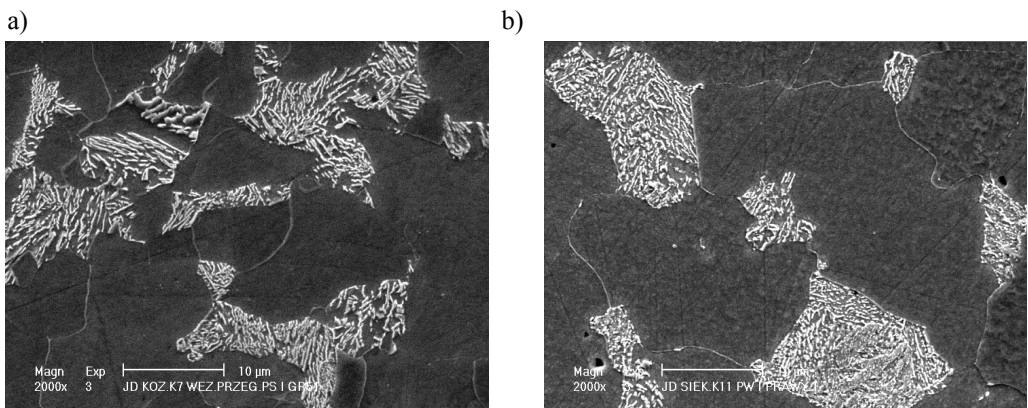
Rysunek 76. Sposób dokonywania oceny i zasada analizy wydzieleń węglkowych

Wyniki dotychczasowych obszernych badań wskazują, że struktura stanu wyjściowego koduje zespół własności istotnych z punktu widzenia długotrwałej eksploatacji. Badane stale, jako podstawowe i najczęściej stosowane gatunki do pracy w podwyższonej temperaturze, stosowane są w stanie po wyżarzaniu normalizującym lub hartowaniu i po odpuszczaniu. Zależnie od szybkości chłodzenia wynikającej z grubości ścianki elementu, mogą one wykazywać różną strukturę, podaną w tabelicy 12.

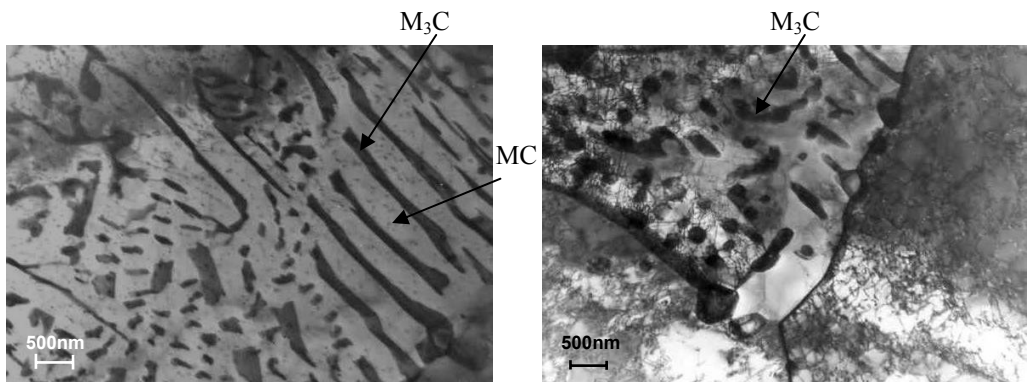
Tabela 12. Struktura badanych stali w stanie wyjściowym

Lp.	Badane stale	Typ struktury
1.	16Mo3	ferrytyczno-perlityczna
2.	13CrMo4-5	ferrytyczno-perlityczna, ferrytyczno-perlityczno-bainityczna
3.	14MoV6-3	ferrytyczno-bainityczna, ferrytyczno-bainityczno-perlityczna
4.	10CrMo9-10	ferrytyczno-bainityczna
5.	X20CrMoV11-1	martenzyt odpuszczony

Na rysunku 77a pokazano charakterystyczną strukturę ferrytyczno-perlityczną stali 16Mo3 w stanie wyjściowym z obszarami ferrytycznymi i perlitycznymi o zróżnicowanej wielkości z cementytem płytkowym. Płytki cementytu w perlicie są najczęściej ułożone względem siebie równoległe i mają kształt jak w perlacie stali węglowych. Strukturę stali 13CrMo4-5 w stanie wyjściowym stanowi również mieszanina ferrytu i perlitu, przy czym w obszarach perlitu powstają kolonie, w których płytki stopowego cementytu są względem siebie równoległe. Kolonie te w ramach jednego obszaru perlitu są ułożone względem siebie pod różnym kątem (rys. 77b). Obrazy mikrostruktury stali 13CrMo4-5 w stanie wyjściowym obserwowanej w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) przedstawiono na rysunku 78a w postaci ferrytu z perlitem, a na rysunku 78b – bainitu z ferrytem.

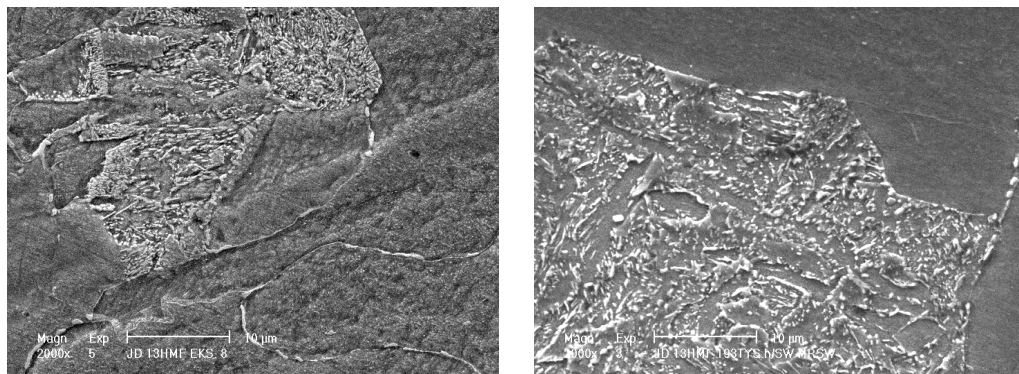


Rysunek 77. Ferrytyczno-perlityczna struktura stali 16Mo3 (a) i 13CrMo4-5 (b) w stanie wyjściowym (SEM)

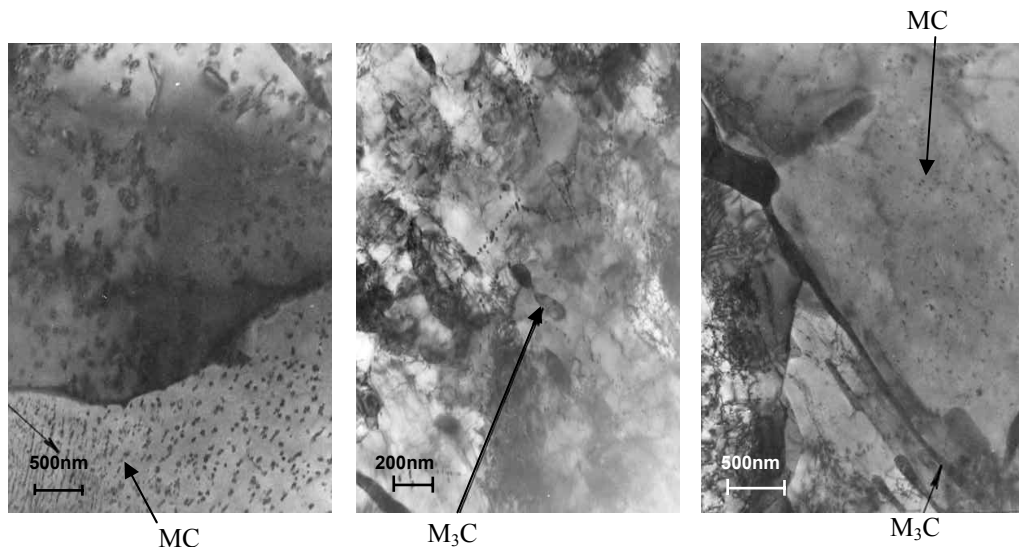


Rysunek 78. Struktura stali 13CrMo4-5 w stanie wyjściowym (TEM);
skład fazowy wydzieli: M_3C + MC

Strukturę stali 14MoV6-3 w stanie wyjściowym stanowi mieszanina bainitu z ferrytem, niekiedy z niewielkim udziałem kolonii perlitu. Ponadto w strukturze obserwuje się bardzo drobne wydzielения węglików typu MC wewnątrz ziarn ferrytu. W obszarach bainitu występują natomiast niewielkie i raczej sferoidalne wydzielения cementytu, a w koloniach perlitu płytki cementytu. Strukturę stali 14MoV6-3 w stanie wyjściowym obserwowaną w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) przedstawiono na rysunku 79, a obrazy mikrostruktury obserwowanej w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) na rysunku 80.

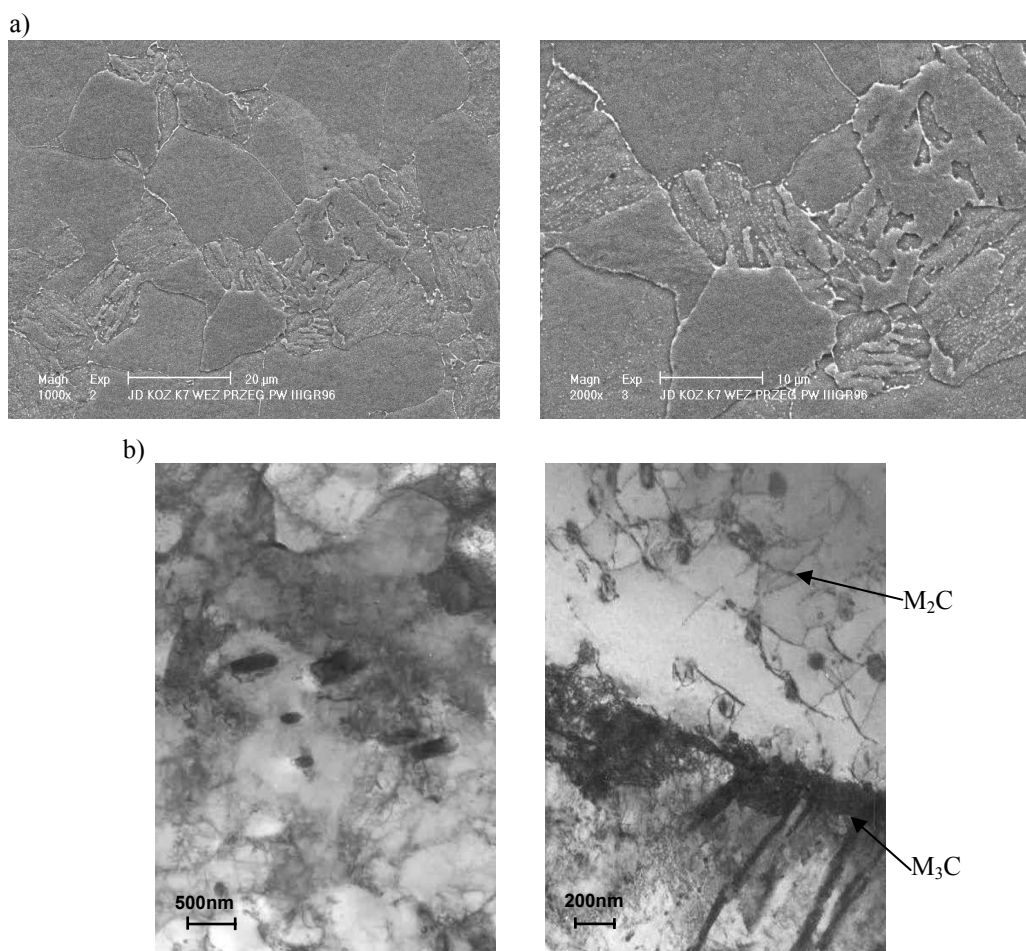


Rysunek 79. Struktura ferrytyczno-bainityczna stali 14MoV6-3 w stanie wyjściowym (SEM)



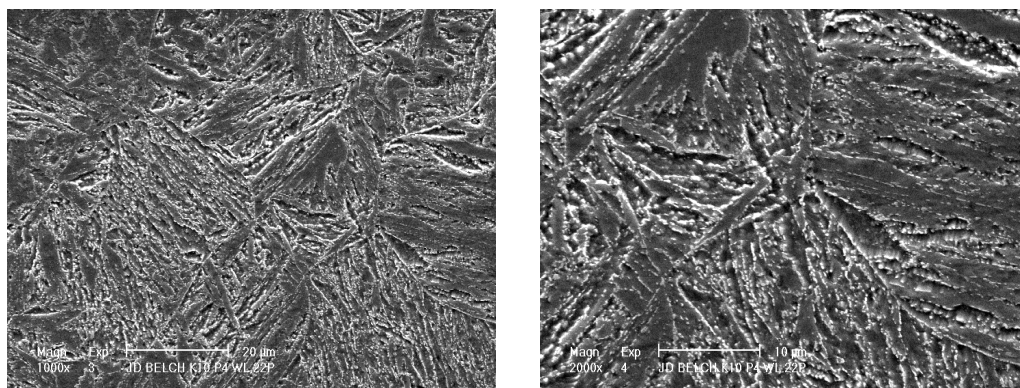
Rysunek 80. Struktura stali 14MoV6-3 w stanie wyjściowym (TEM);
skład fazowy wydzieliń: MC + M₃C

Strukturę stali 10CrMo9-10 w stanie wyjściowym stanowi mieszanina ferrytu z bainitem oraz często z drobnymi wydzieleniami węgla typu $M_{23}C_6$ występującymi na granicach ziarn ferrytu. Postać bainitu jest odmienna od występującej w stali 14MoV6-3, najczęściej obszary bainitu mają nieregularne kształty, wewnątrz z licznymi drobnymi, dość równomiernie rozmieszczonymi wydzieleniami węglików typu M_3C i M_2C . Charakterystyczną strukturę stali 10CrMo9-10 w stanie wyjściowym obserwowaną w skaningowym mikroskopie elektronowym przedstawiono na rysunku 81a, a obrazy mikrostruktury obserwowanej w transmisyjnym mikroskopie elektronowym na rysunku 81b.

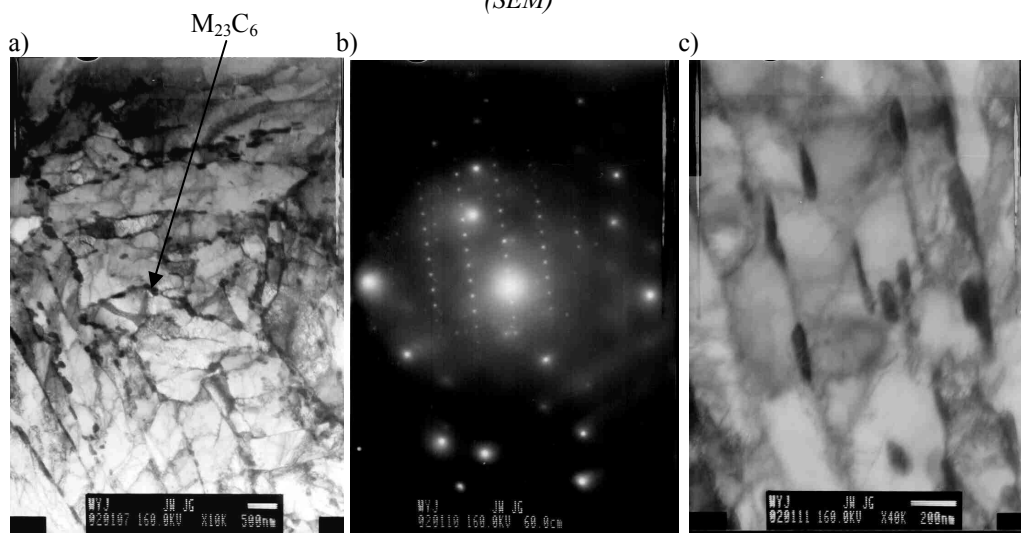


Rysunek 81. Struktura ferrytyczno-bainityczna stali 10CrMo9-10 w stanie wyjściowym:
a) obserwowana w SEM, b) obserwowana w TEM;
skład fazowy wydzieliń: $M_3C + M_2C + M_{23}C_6$

Stal X20CrMoV11-1 po chłodzeniu w powietrzu z temperatury austenitowania wykazuje jednorodną strukturę martenzytyczną, która po następnym wysokim odpuszczaniu składa się z wydłużonych ziarn fazy alfa z węglnikami typu $M_{23}C_6$ (i ewentualnie typu MC) na granicach tych ziarn (rys. 82). Strukturę stanu wyjściowego stali X20CrMoV11-1 stanowi zatem martenzyt odpuszczony z drobnymi wydzieleniami węglików typu $M_{23}C_6$, głównie na granicach listew oraz na granicach ziarn pierwotnego austenitu, obserwowaną w skaningowym mikroskopie elektronowym (rys. 82) oraz na cienkich foliach w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (rys. 83).



Rysunek 82. Struktura odpuszczonego martenzytu stali X20CrMoV11-1 w stanie wyjściowym (SEM)

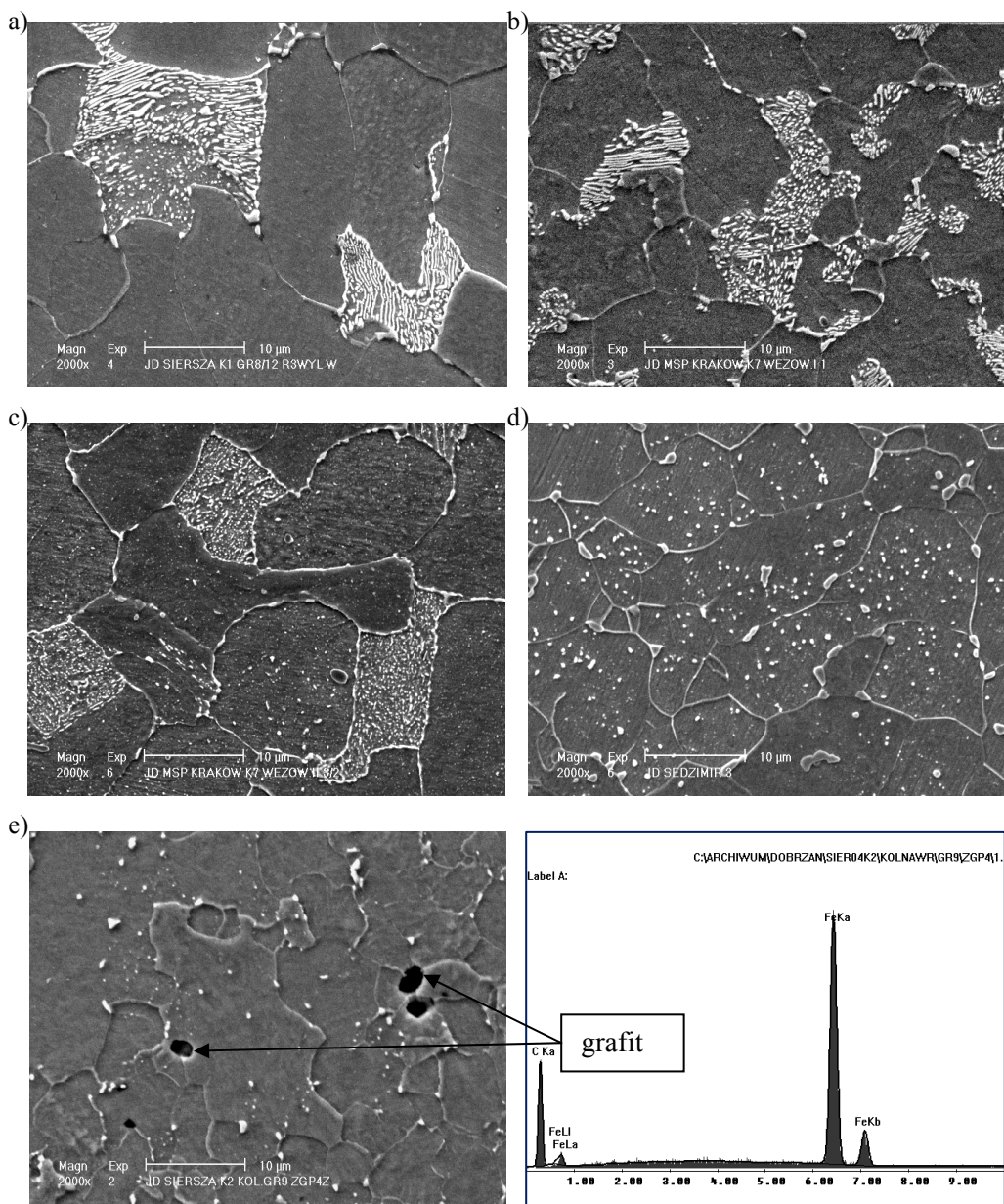


Rysunek 83. Struktura stali X20CrMoV11-1 w stanie wyjściowym (TEM):
a), c) struktura, b) dyfrakcja elektronowa z węglika $M_{23}C_6$ widocznego na rys. a

Długotrwała praca w warunkach pełzania powoduje zmiany struktury badanych stali, spowodowane przemianami w osnowie oraz rozwojem procesów wydzieleniowych węglików, odpowiednio w wyniku przemian „*in situ*” lub niezależnego wydzielania w osnowie, po uprzednim rozpuszczeniu się węglików wydzielonych podczas wcześniejszych operacji technologicznych i postępujących następnie zmian morfologii węglików wskutek koalescencji, koagulacji i wydzielania na granicach ziarn. Zjawiska te ogólnie są określane jako wyczerpanie materiału, sprzyjające procesom jego uszkodzenia poprzez generowanie pustek według mechanizmu pęknięcia kawitacyjnego lub rzadziej szczelin w wyniku przebiegu pęknięcia szczelinowego, prowadzących do rozwoju wewnętrznych uszkodzeń. Zjawiska związane z wyczerpaniem materiału różnią się nieco specyfiką dla każdej z badanych stali i dlatego zostaną omówione kolejno dla każdej z nich.

Wyniki badań struktury w mikroskopie świetlnym oraz w skaningowym i transmisyjnym mikroskopie elektronowym umożliwiły opracowanie schematów jej zmian, zachodzących podczas długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania w odniesieniu do stopnia wyczerpania oraz względnego odkształcenia w wyniku pełzania. Wykonane badania stały się podstawą autorskiej klasyfikacji struktury badanych stali zmieniającej się w wyniku długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania, ujmującej najistotniejsze procesy składowe powodujące zmiany w strukturze, a w szczególności: związane ze zmianami przebiegającymi w osnowie, w tym m.in. odpowiednio z rozpadem perlitu/bainitu lub odpuszczaniem martenzytu (S_1), związane z rozwojem procesów wydzieleniowych węglików (S_2) oraz związane z rozwojem wewnętrznych uszkodzeń (ω). W celu całościowego opracowania przedstawionego problemu kolejno przeanalizowano zmiany w badanych stalach przebiegające bez uszkodzeń wewnętrznych, a następnie z udziałem uszkodzeń wewnętrznych przebiegających w wyniku pełzania.

W osnowie stali 16Mo3 po stosunkowo krótkiej eksploatacji w warunkach pełzania następuje nieznaczna fragmentacja płytek cementytu w obszarach perlitu i występują jego pojedyncze wydzielania na granicach ziarn ferrytu (rys. 84a), które po dalszym wydłużaniu czasu eksploatacji, miejscami tworzą łańcuszki (rys. 84b). Dalsze wydłużenie czasu eksploatacji sprzyja rozpadowi perlitu i ferrytu, postępującemu procesowi koagulacji wydzieleni i całkowitej koagulacji cementytu w perlicie, ze znacznym udziałem wydzieleni o zróżnicowanej wielkości zgrupowanych w obszarach perlitycznych oraz z łańcuszkami wydzieleni na granicach ziarn ferrytu, przy wzroście węglików niektórych typów (rys. 84c). Zaawansowany rozwój procesów pełzania stali 16Mo3 prowadzi do powstania mieszaniny ferrytu z węglnikami



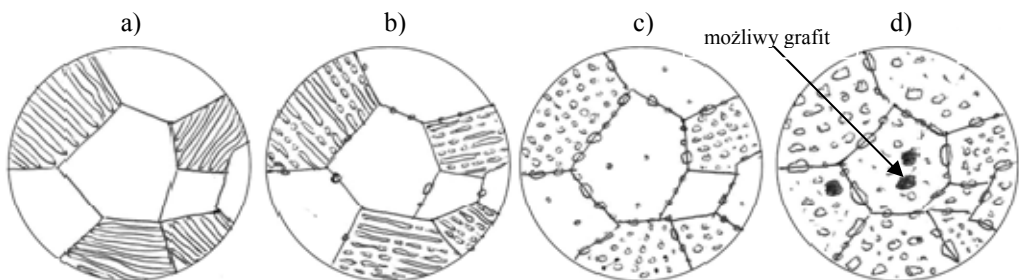
Rysunek 84. Struktura stali 16Mo3 po eksploatacji w warunkach pełzania:

- a) ferryt z nieznacznie sfragmentaryzowanymi płytkami cementytu w perlicie (SEM),
b) fragmentacja płytek cementytu w perlicie, c) skoagulowany cementyt w perlicie i łańcuszki wydzieleń na granicach ziarn ferrytu, d) skoagulowane węgliki cementytu w i na granicach ziarn ferrytu, e) skoagulowane węgliki w ferrycie z wydzielaniami grafitu

(rys. 84d). Następuje koagulacja węglików w ferrycie, dalszy znaczny wzrost niektórych typów węglików oraz występowanie łańcuszków wydzielen na granicach ziarn ferrytu. Długotrwała eksploatacja w temperaturze odpowiadającej maksymalnej dopuszczalnej i powyżej dopuszczalnej temperatury pracy dla stali 16Mo3, szczególnie o losowo niekorzystnym składzie chemicznym, to znaczy: o stężeniu molibdenu na dolnej granicy stężenia normowego przy minimalnym dopuszczalnym stężeniu chromu, manganu i siarki oraz stężenia krzemu, miedzi i aluminium na górnej dopuszczalnej granicy, sprzyja grafityzacji cementytu w perlicie (rys. 84e). Grafityzacja wskutek zmian objętości wywołuje efekt pęcznienia elementu. Pojawienie się grafitu, przy równoczesnej zmianie morfologii cementytu w obszarach perlitycznych, powoduje obniżenie granicy plastyczności i twardości do poziomu dopuszczalnego minimum a nawet poniżej, zwiększając kruchość, która może doprowadzić do utraty ciągłości materiału. Taka degradacja sprzyja ponadto procesom dyfuzyjnym i korozyjnym.

Uogólniony przebieg ewolucji struktury stali 16Mo3 w wyniku eksploatacji w warunkach pelzania przedstawiono schematycznie na rysunku 85.

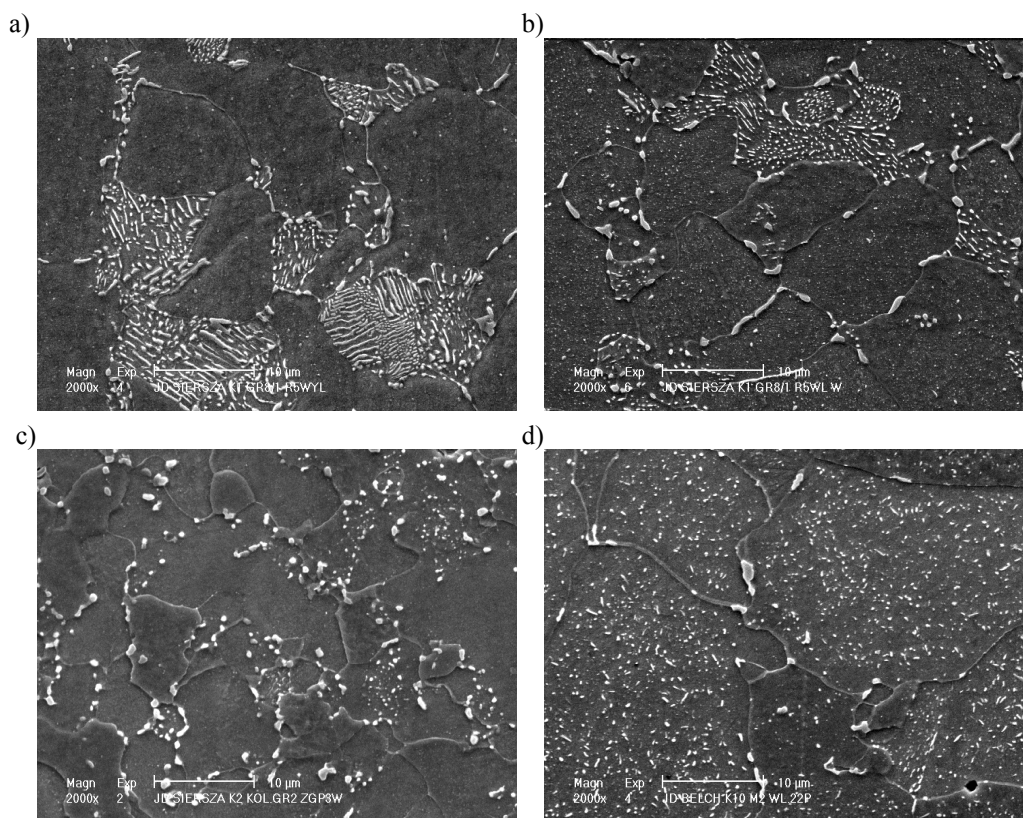
Podobna jak w stali 16Mo3 jest sekwencja zmian struktury osnowy ferrytyczno-perlitycznej stali 13CrMo4-5. W pierwszej kolejności następuje fragmentacja płytek cementytu w perlicie oraz pojawianie się wydzielen węglików na granicach ziarn ferrytu (rys. 86a). Następnie w wyniku koagulacji i koalescencji węglików, przy ich przemianie „*in situ*” oraz rozpuszczaniu i tworzeniu węglików innego typu, występuje ich dość równomierne rozmieszczenie w obszarach poperlitycznych i wydzielienia w postaci łańcuszków na granicach ziarn



Rysunek 85. Model degradacji struktury ferrytyczno-perlitycznej stali 16Mo3 w wyniku pelzania (bez uszkodzeń wewnętrznych):

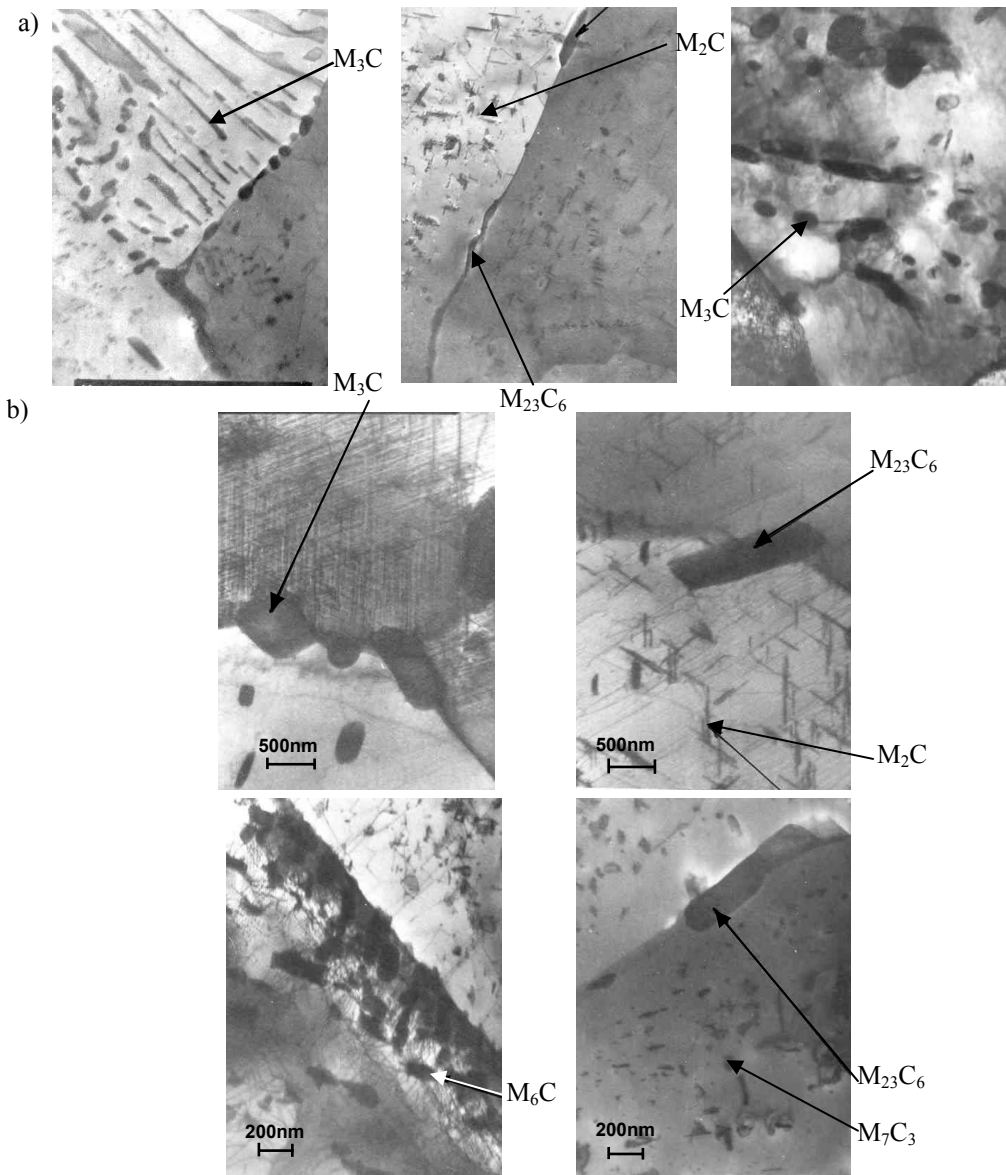
- a) płytki cementytu w perlicie, brak wydzielen na granicach i wewnątrz ziarn ferrytu,
- b) fragmentacja płytek cementytu w perlicie z częściową koagulacją węglików, wydzielienia na granicach ziarn ferrytu,
- c) całkowita koagulacja wydzielen w perlicie, łańcuszki wydzielen na granicach ziarn,
- d) ferryt z wydzieleniami zróżnicowanej wielkości, równomiernie rozmieszczonymi wewnątrz i łańcuszkami zróżnicowanej wielkości na granicach ziarn

ferrytu (rys. 86b). Zaawansowany rozwój procesów pełzania powoduje występowanie w tej stali mieszaniny ferrytu ze skoagulowanymi węglnikami w obszarach ferrytycznych, utworzonymi najczęściej z udziałem koalescencji oraz obecność łańcuszków wydzielen tych węglików na granicach ziarn ferrytu (rys. 86c). Węglik zidentyfikowane na podstawie obserwacji mikrostruktury w SEM oraz rentgenograficznie, jako przykłady degradacji struktury stali 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji, przedstawiono odpowiednio na rysunku 87 i 88, natomiast na rysunku 89 – uogólniony przebieg ewolucji struktury tej stali w wyniku eksploatacji w warunkach pełzania.



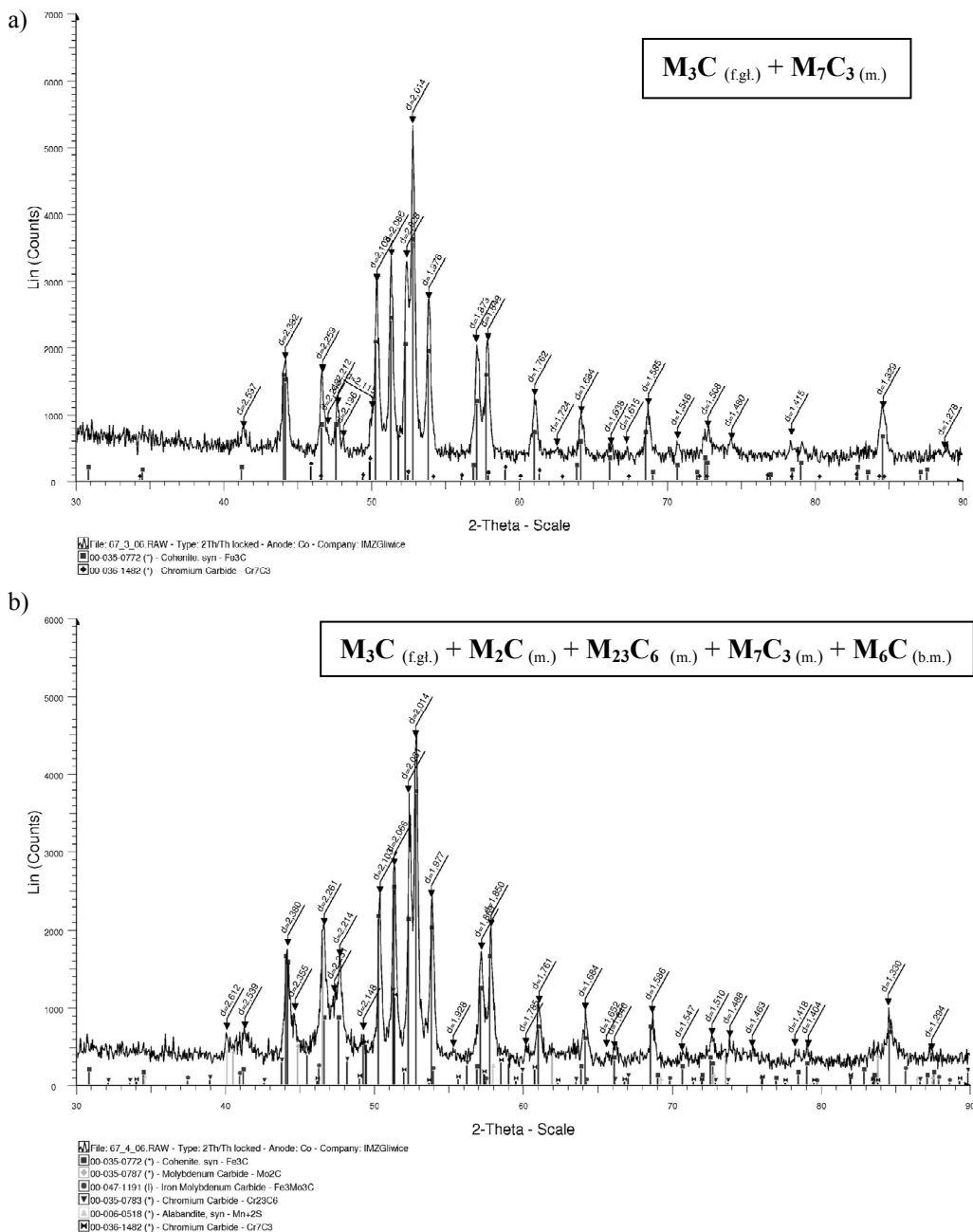
Rysunek 86. Ferrytyczno-perlityczna struktura stali 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji, pow. 2000x (SEM):

a) fragmentacja płytek cementytu w perlicie, b) po części skoagulowany cementyt w perlicie, miejscami pozostałości płytek cementytu w perlicie oraz łańcuszki wydzielen na granicach ziarn ferrytu, c) skoagulowane węgliki w ferrycie oraz łańcuszki wydzielen na granicach ziarn ferrytu, d) ferryt ze znacznej wielkości wydzieleniami węglików w postaci łańcuszków na granicach ziarn oraz licznymi drobnymi równomiernie rozmieszczonymi wewnątrz ziarn



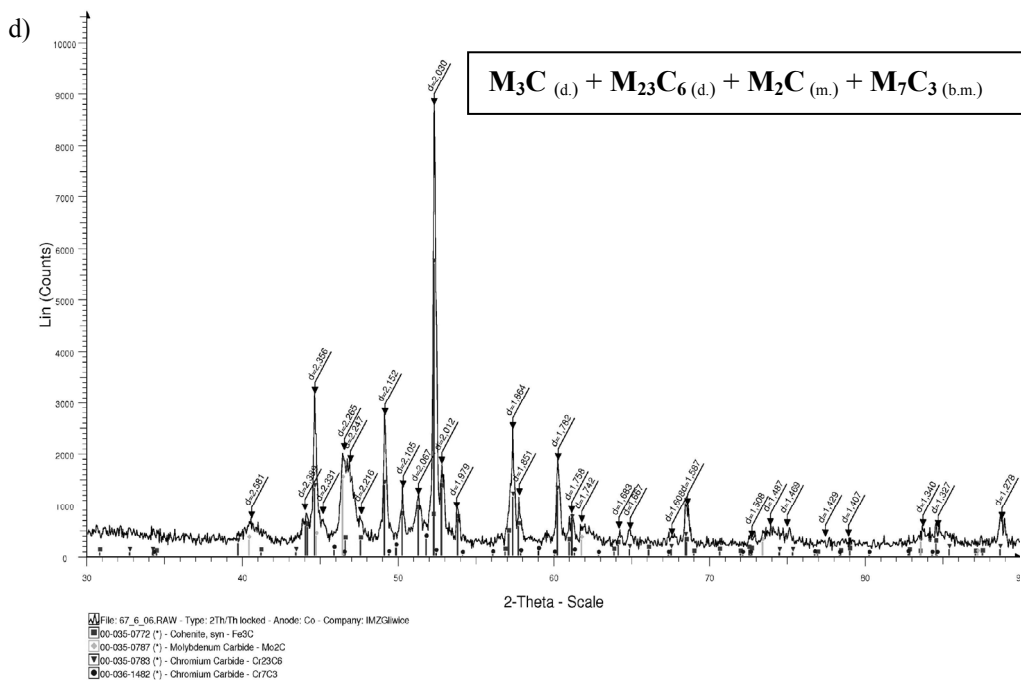
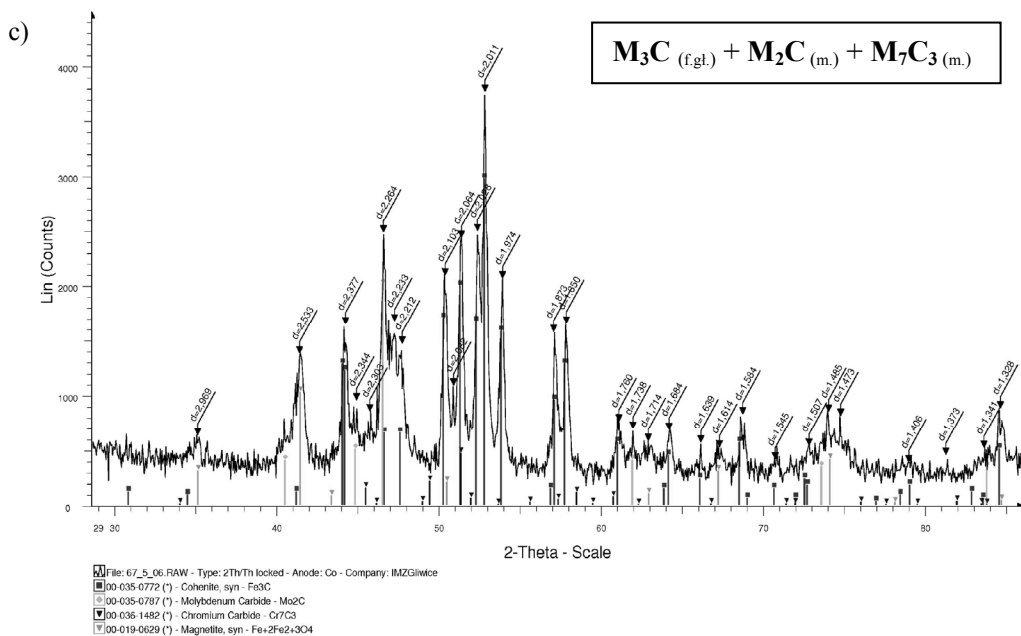
Rysunek 87. Struktura stali 14MoV6-3 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania (TEM):

- a) fragmentacja płytek cementytu w obszarach perlitu, koagulacja wydzieleni cementytu w obszarach perlitu i bainitu, wydzielienia węglików na granicach ziarn ferrytu (skład fazowy wydzieleni: $M_3C + M_2C + M_{23}C_6$)
- b) skoagulowane wydzielienia o zróżnicowanej wielkości w obszarach poperlitycznych i pobainitycznych, wydzielienia węglików na granicach ziarn tworzące łańcuszki (skład fazowy wydzieleni: $M_3C + M_{23}C_6 + M_7C_3 + M_2C$)

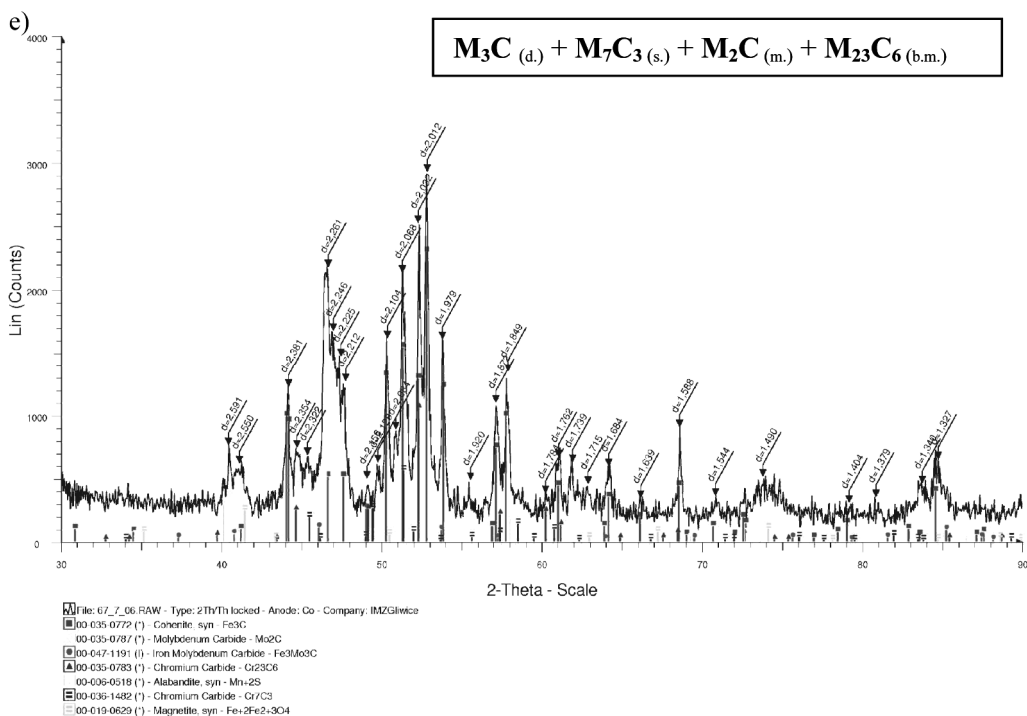


Rysunek 88. Przykłady rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej osadu węglików wyizolowanych ze stali 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania:

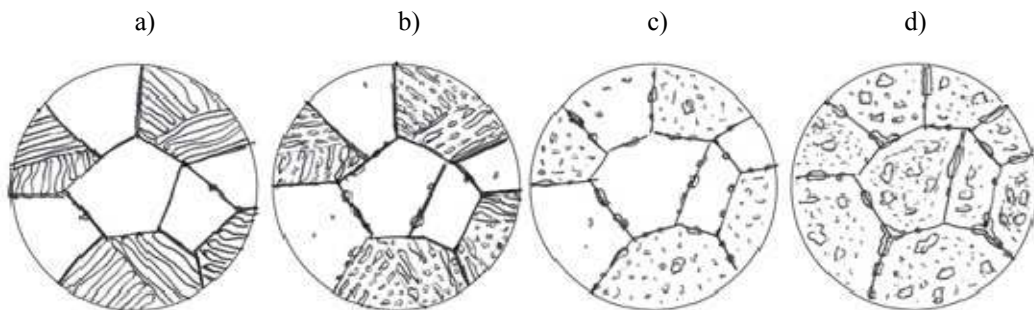
a) przez 69 618 h w temperaturze 510 °C, b) przez 91 979 h w temperaturze 511 °C
(f.gl.) – faza główna; (m.) – mało; (b.m.) – bardzo mało)



Rysunek 88. cd. Przykłady rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej osadu węglików wyizolowanych ze stali 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania: c) przez 148 054 h w temperaturze 522 °C, d) przez 148 054 h w temperaturze 536 °C (f.g.l.) – faza główna; (d.) – dużo; (s.) – średnio; (m.) – mało; (b.m.) – bardzo mało



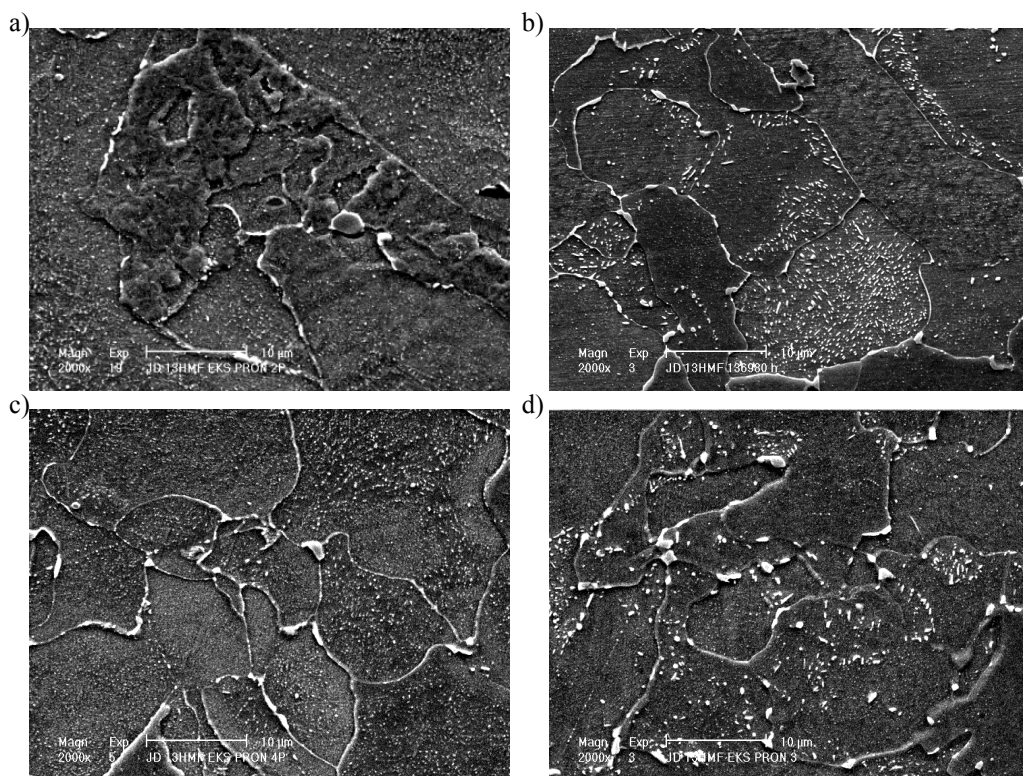
Rysunek 88. cd. Przykłady rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej osadu węglików wyizolowanych ze stali 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania: e) przez 122 621 h w temperaturze 586 °C ($_{(d)}$ – dużo; $_{(s)}$ – średnio; $_{(m)}$ – mało; $_{(b.m)}$ – bardzo mało)



Rysunek 89. Model ewolucji struktury niskostopowej stali ferrytyczno-perlitycznej 13CrMo4-5 w wyniku eksploatacji w warunkach pełzania (bez uszkodzeń wewnętrznych):

- plytki cementytu w perlicie, pojedyncze wydzielienia na granicach i wewnątrz ziarn ferrytu,
- fragmentacja płytek cementytu w perlicie z częściową koagulacją węglików, wydzielienia na granicach ziarn ferrytu miejscami tworzące łańcuszki,
- całkowita koagulacja wydzielen w perlicie, łańcuszki wydzielen na granicach ziarn, nieliczne drobne wydzielienia wewnątrz ziarn ferrytu,
- ferryt z wydzieleniami zróżnicowanej wielkości, równomiernie rozmieszczonymi wewnątrz i łańcuskami zróżnicowanej wielkości na granicach ziarn

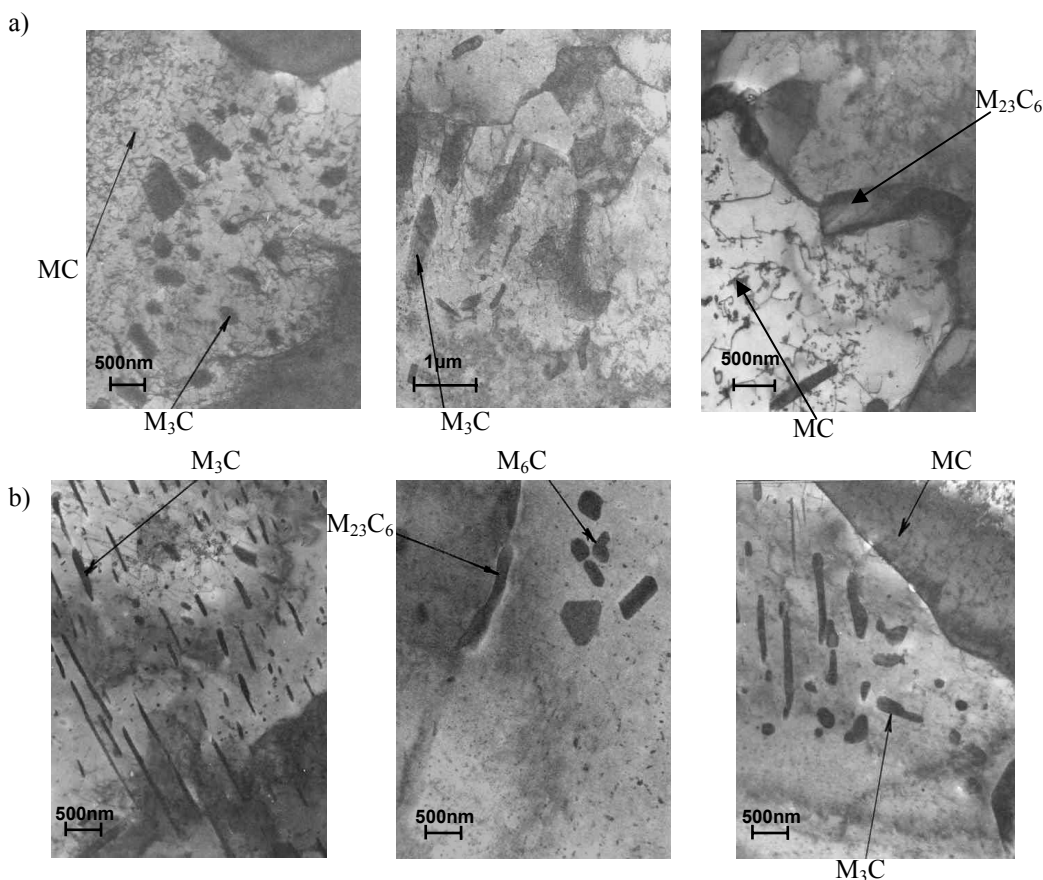
W strukturze niskostopowej stali 14MoV6-3, będącej mieszaniną ferrytu z bainitem, często z udziałem perlitu, po długotrwałej eksploatacji w podwyższonej temperaturze w pierwszym etapie zmiany polegają na nieznacznym rozpadzie bainitu/perlitu. Towarzyszy temu koagulacja wydzieli M_3C w tych obszarach oraz zapoczątkowanie wydzielania węglików typu $M_{23}C_6$ na granicach ziarn ferrytu. Równocześnie wewnątrz ziarn ferrytu następuje wzrost wielkości bardzo drobnych wydzieli węglików typu MC. Na podstawie wyników rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej oprócz węglika typu M_3C ujawniono występowanie węglików typu MC oraz $M_{23}C_6$. Przykłady obrazów struktury charakterystycznych dla pierwszego etapu rozwoju procesów wydzieleniowych w stali 14MoV6-3 obserwowanych w skaningowym mikroskopie



Rysunek 90. Struktura stali 14MoV6-3 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania (SEM): a) zapoczątkowana koagulacja wydzieli w bainicie i drobne wydzielania w ziarnach ferrytu, b) koagulacja wydzieli w bainicie, liczne, drobne wydzielania równomiernie rozmieszczone w ferrycie oraz nieliczne znacznej wielkości na granicach ziarn ferrytu, c) prawie całkowity zanik obszarów bainitycznych oraz łańcuszki znaczącej wielkości wydzieli na granicach ziarn ferrytu, d) skoagulowane węgliki w ferrycie oraz łańcuszki znaczącej wielkości wydzieli na granicach ziarn ferrytu

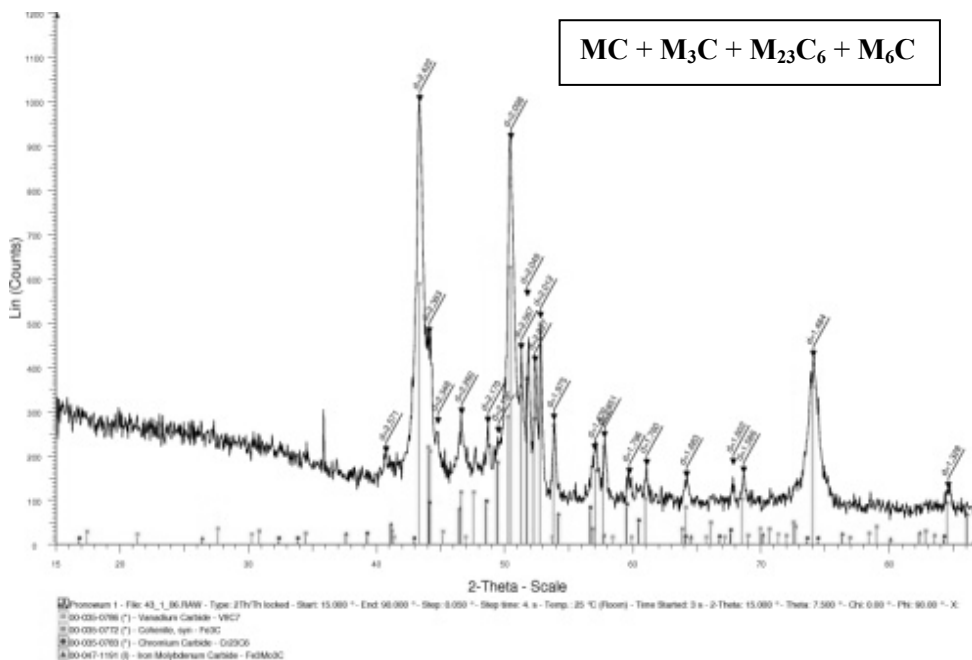
elektronowym przedstawiono na rysunku 90a, a w transmisyjnym mikroskopie elektronowym – na rysunku 90a.

Kolejnym etapem zmian struktury jest znaczny rozpad bainitu i/lub perlitu. W tych obszarach występują skoagulowane wydzielения M_3C o zróżnicowanej wielkości, niektóre dość znacznej. Na granicach ziarn ferrytu występują wydzielения węgla typu $M_{23}C_6$ tworzące łańcuszki. Równocześnie wewnątrz ziarn ferrytu w dalszym ciągu występują wydzielения węgla typu MC. Przykłady charakterystycznych obrazów struktury dla tego etapu zmian w tej stali, obserwowanych w SEM przedstawiono na rysunku 90b oraz w TEM na rysunku 91b. Rentgenowska analiza dyfrakcyjna osadu węglików wyizolowanych elektrolitycznie potwierdza

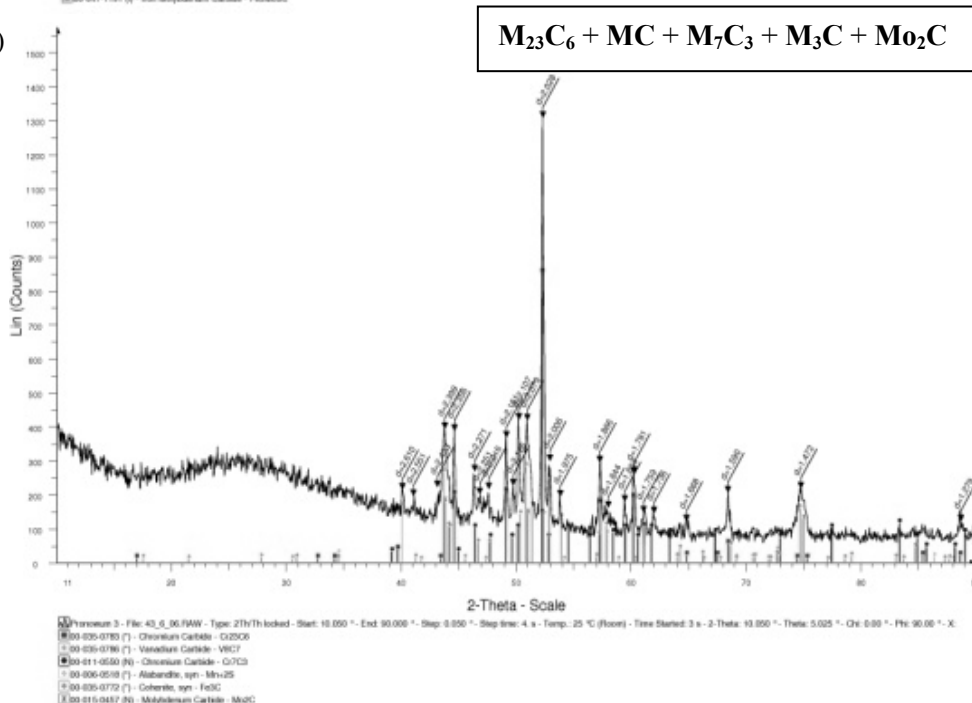


Rysunek 91. Struktura stali 14MoV6-3 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania (TEM);
a) koagulacja wydzielen w obszarach bainitycznych, wydzielения na granicach ziarn ferrytu (skład fazowy wydzielen: $M_3C + MC + M_{23}C_6$), b) skoagulowane wydzielения zróżnicowanej wielkości w obszarach pobainitycznych, wydzielения węglików na granicach ziarn tworzące łańcuszki (skład fazowy wydzielen: $M_{23}C_6 + M_3C + MC + M_6C$)

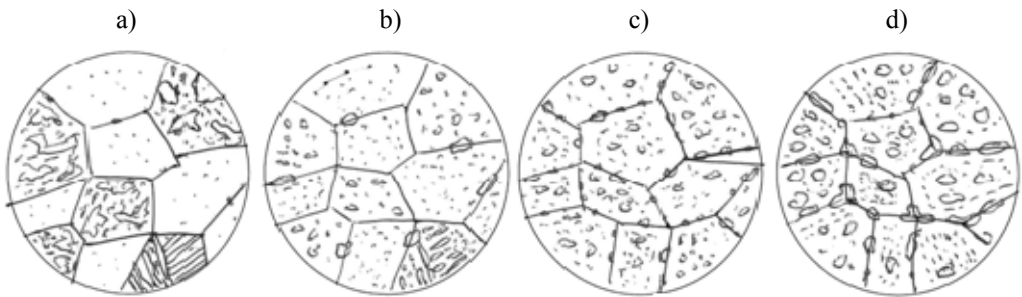
c)



d)



Rysunek 92. cd. Przykłady rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej osadu węglików wyizolowanych ze stali 14MoV6-3 po długotrwałej eksploatacji warunkach pełzania: c) przez 148 000 h w temperaturze 540 °C, d) przez 164 000 h w temperaturze 540 °C

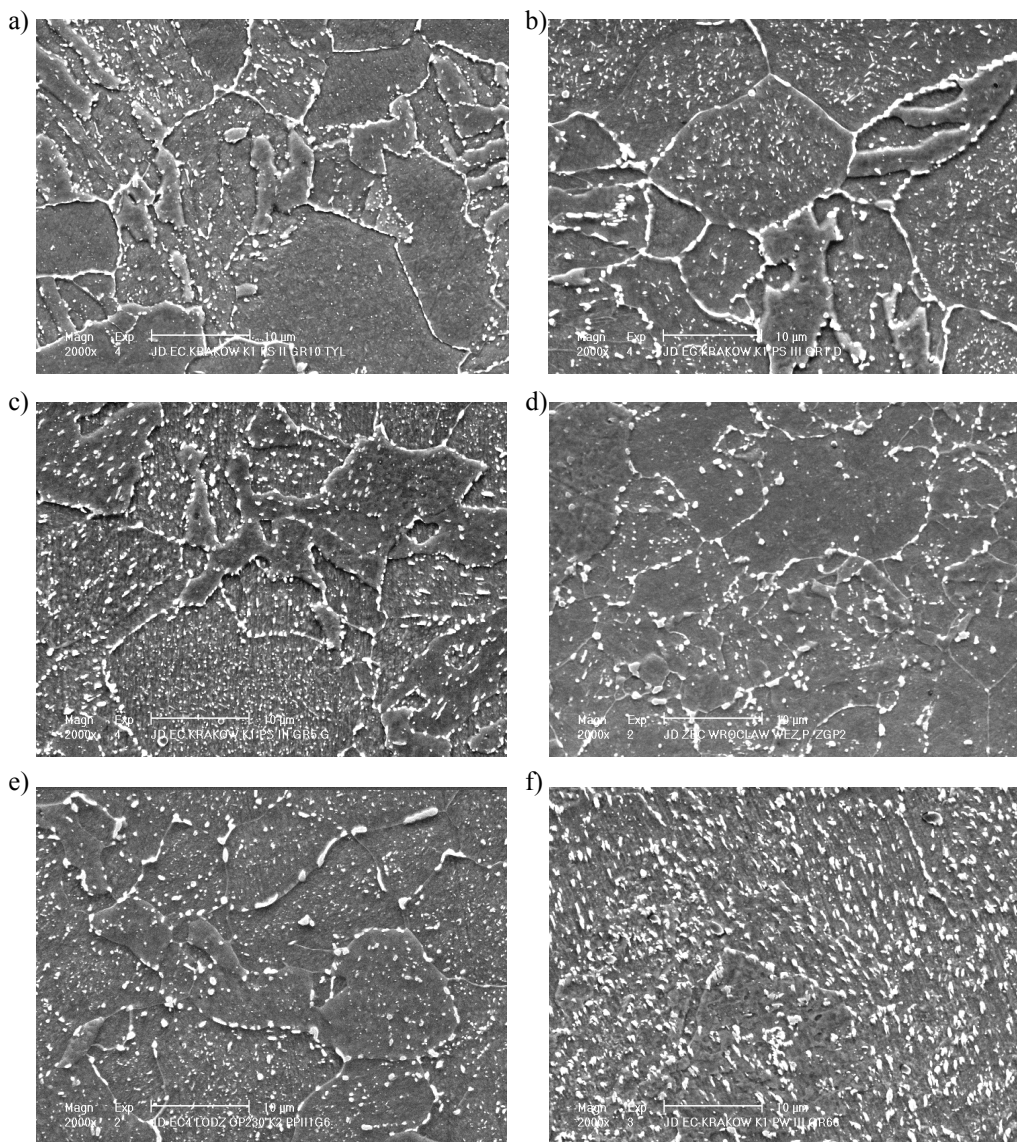


Rysunek 93. Model ewolucji struktury niskostopowej stali bainityczno-ferrytycznej 14MoV6-3 w wyniku eksploatacji w warunkach pełzania (bez uszkodzeń wewnętrznych):

a) mieszanina ferrytu z bainitem z udziałem perlitu, b) koagulacja wydzielen w bainicie, liczne, drobne wydzielania równomiernie rozmieszczone w ferrycie oraz nieliczne znacznej wielkości na granicach ziarn ferrytu, c) prawie całkowity zanik obszarów bainitycznych oraz łańcuszki znacznej wielkości wydzielen na granicach ziarn ferrytu, d) skoagulowane węgliki w ferrycie oraz łańcuszki znacznej wielkości wydzielen na granicach ziarn ferrytu

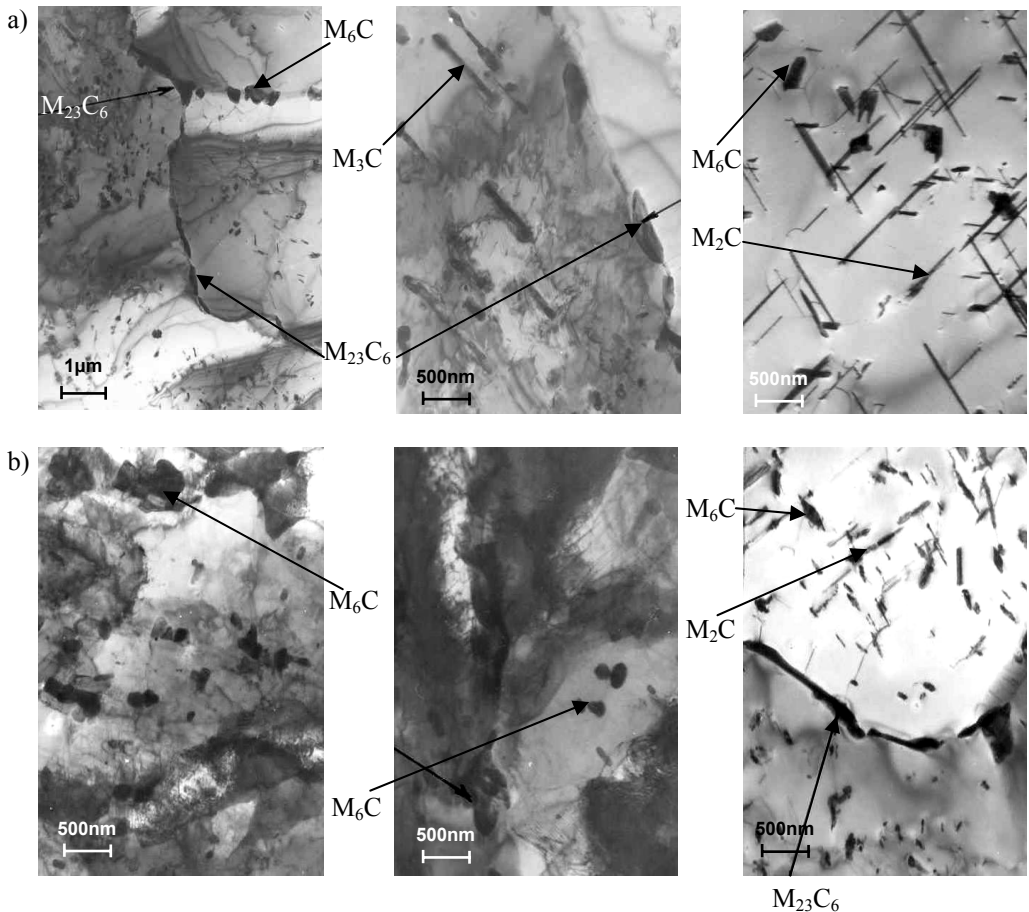
występowanie węgliku typu $M_{23}C_6$ jako fazy głównej oraz pojawianie się węgliku typu M_6C , oprócz węglików typu MC oraz typu M_3C , którego udział jest już nieznaczny. Końcowym obrazem struktury jest ferryt z dość równomiernie rozmieszczonymi wydzieleniami węglików typu MC i M_6C wewnątrz ziarn oraz łańcuszkami znacznych wydzielen głównie typu $M_{23}C_6$ na ich granicach. Głównym składnikiem fazowym wydzielen w takim stanie są węgliki typu M_6C występujące wraz z węglkami typu $M_{23}C_6$, przy nieznacznym udziale węglików innych typów, jak: MC, M_7C_3 i M_3C , które występują w zależności od warunków eksploatacji. Potwierdzają to wyniki badań rentgenograficznych osadu węglików wyizolowanego elektrolitycznie, których przykłady przedstawiono na rysunku 92. Obraz takiej struktury obserwowanej w SEM przedstawiono na rysunku 90c i d. Na rysunku 93 przedstawiono natomiast uogólniony model ewolucji struktury tej stali w wyniku eksploatacji w warunkach pełzania.

Pierwszy etap zmian w strukturze bainityczno-ferrytycznej niskostopowej stali 10CrMo9-10 w wyniku eksploatacji w warunkach pełzania charakteryzuje się nieznacznym rozpadem bainitu, czemu towarzyszy koagulacja wydzielen węglkowych w tych obszarach i równoczesne wydzielanie się węglików na granicach ziarn ferrytu. Obraz struktury charakterystyczny dla tego etapu zmian w badanej stali cechuje się ponadto segregacją występujących wydzielen węglkowych. Kolejnym etapem zmian struktury jest intensyfikacja rozpadu bainitu. Wewnątrz obszarów pobainitycznych występują skoagulowane wydzielania o zróżnicowanej wielkości, niektóre dość znaczne. Na granicach ziarn ferrytu występują wydzielania tworzące łańcuszki.



Rysunek 94. Struktura stali 10CrMo9-10 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pelzania (SEM):

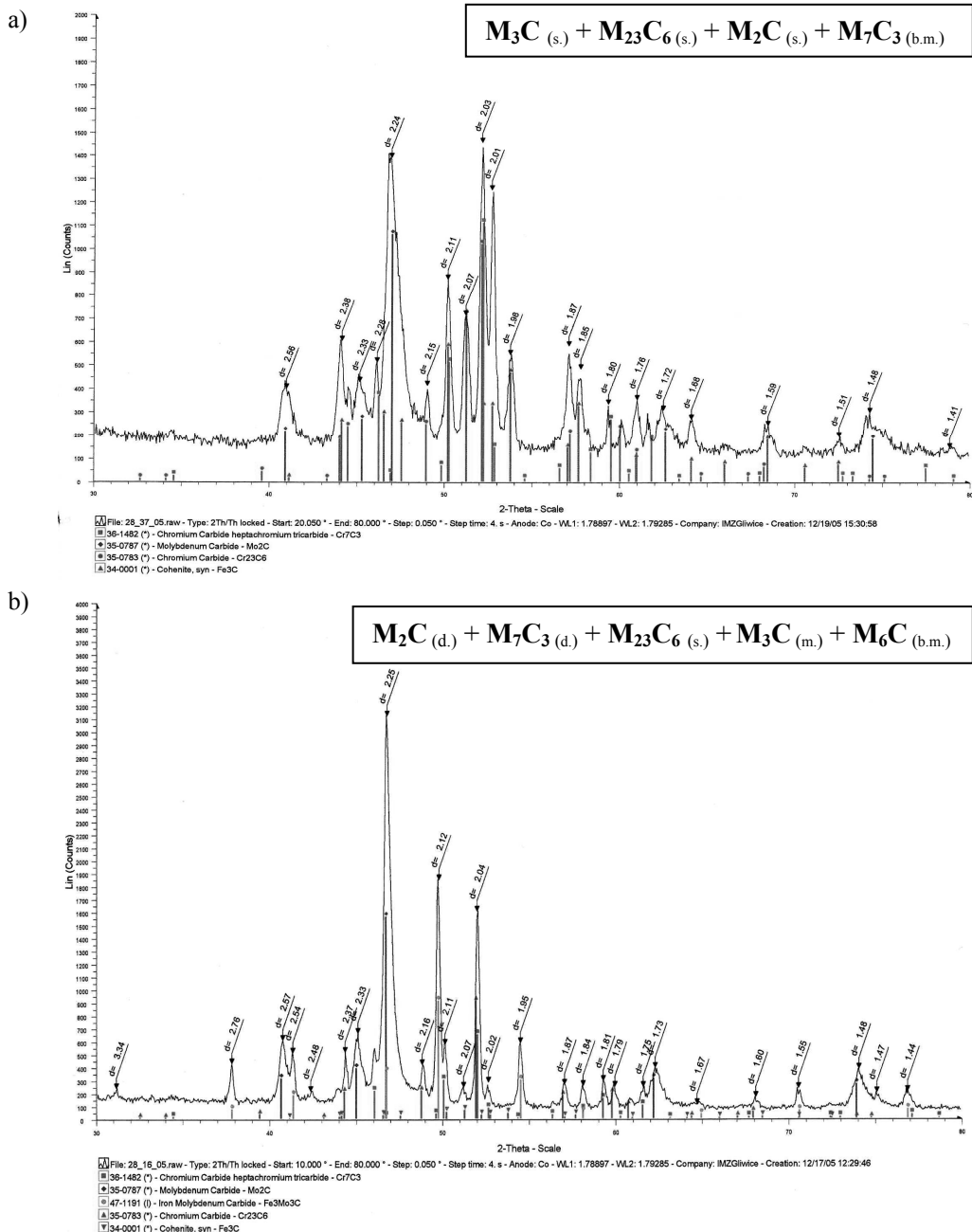
a) zapoczątkowana koagulacja wydzieliń w bainicie, b) dalsza koagulacja wydzieliń w bainicie, liczne, drobne wydzielienia równomiernie rozmieszczone w ferrycie oraz na granicach ziarn miejscami tworzące łańcuszki, c) dalszy rozwój procesów wydzieleniowych jak w b), d) częściowy zanik obszarów bainitycznych oraz łańcuszki wydzieliń na granicach ziarn ferrytu, e) skoagulowane węgliki w ferrycie oraz łańcuszki znaczącej wielkości wydzieliń na granicach ziarn ferrytu, f) ferryt znacznej wielkości z wydzieleniami węglików wewnątrz i w postaci łańcuszków na granicach ziarn



Rysunek 95. Struktura stali 10CrMo9-10 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania (TEM):

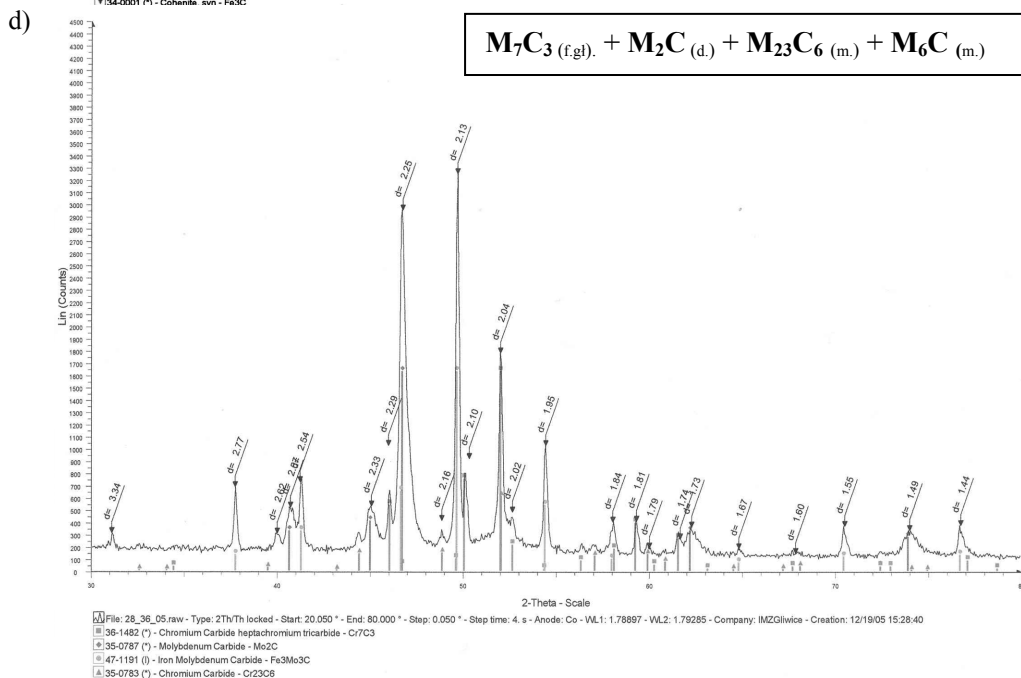
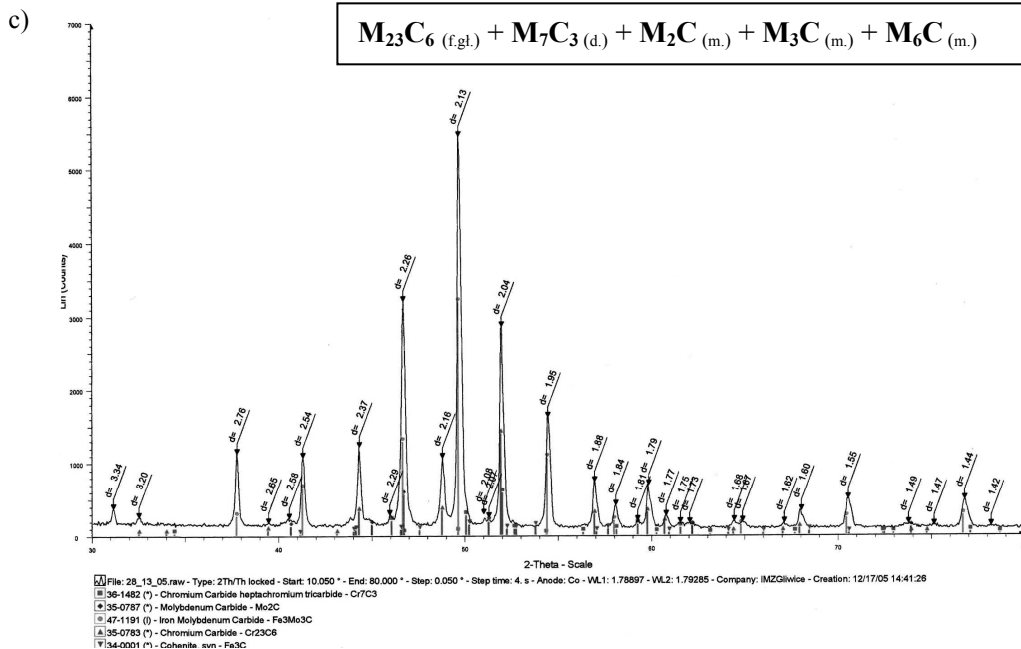
- a) koagulacja wydzieliń w obszarach bainitu, wydzielenia na granicach ziarn
(skład fazowy wydzieliń: $M_{23}C_6 + M_2C + M_6C + M_3C$)
- b) skoagulowane wydzielenia różnicowanej wielkości w obszarach pobainitycznych,
wydzielenia węglików na granicach ziarn tworzące łańcuszki
(skład fazowy wydzieliń: $M_{23}C_6 + M_6C + M_2C$)

Równocześnie w badanej stali następuje zmiana typów i udziałów występujących węglików (rys. 94). Końcowym obrazem struktury jest ferryt z dość równomiernie rozmieszczonymi wydzieleniami węglików wewnątrz ziarn oraz łańcuszki znacznych wydzieliń na ich granicach. Głównymi rodzajami wydzieliń w takim stanie są węgliki typu M_6C i $M_{23}C_6$ występujące przy nieznacznym udziale węglików innych typów: M_2C i M_7C_3 (rys. 95), co potwierdzono także wynikami badań rentgenograficznych (rys. 96).

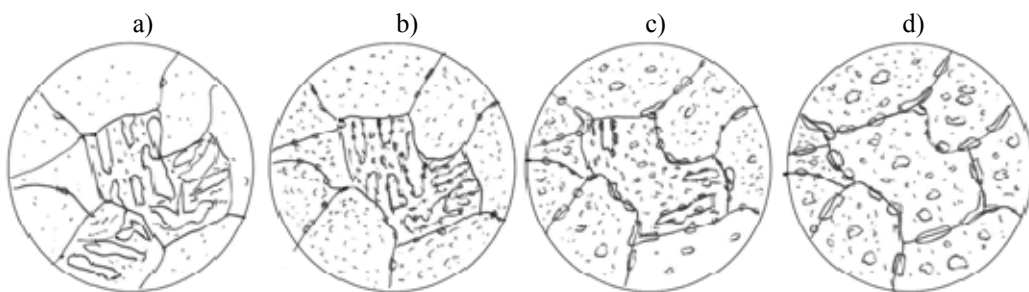


Rysunek 96. Przykłady rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej osadu węglików wyizolowanych elektrolitycznie ze stali 10CrMo9-10 po długotrwałej eksploatacji warunkach pełzania:

a) po równoważnym czasie eksploatacji $t_e^{530} = 4\,400\text{ h}$, b) po równoważnym czasie eksploatacji $t_e^{530} = 64\,700\text{ h}$ ($_{(d)}$ – dużo; $_{(s)}$ – średnio; $_{(m)}$ – mało; $_{(b.m.)}$ – bardzo mało)



Rysunek 96. cd. Przykłady rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej osadu węglików wyizolowanych elektrolitycznie ze stali 10CrMo9-10 po długotrwałej eksploatacji warunkach pełzania: c) po równoważnym czasie eksploatacji $t_e^{530} > 2,5 \times 10^5$ h, d) po równoważnym czasie eksploatacji $t_e^{530} \gg 2,5 \times 10^5$ h (f.gl.) – faza główna; (d.) – dużo; (m.) – mało)

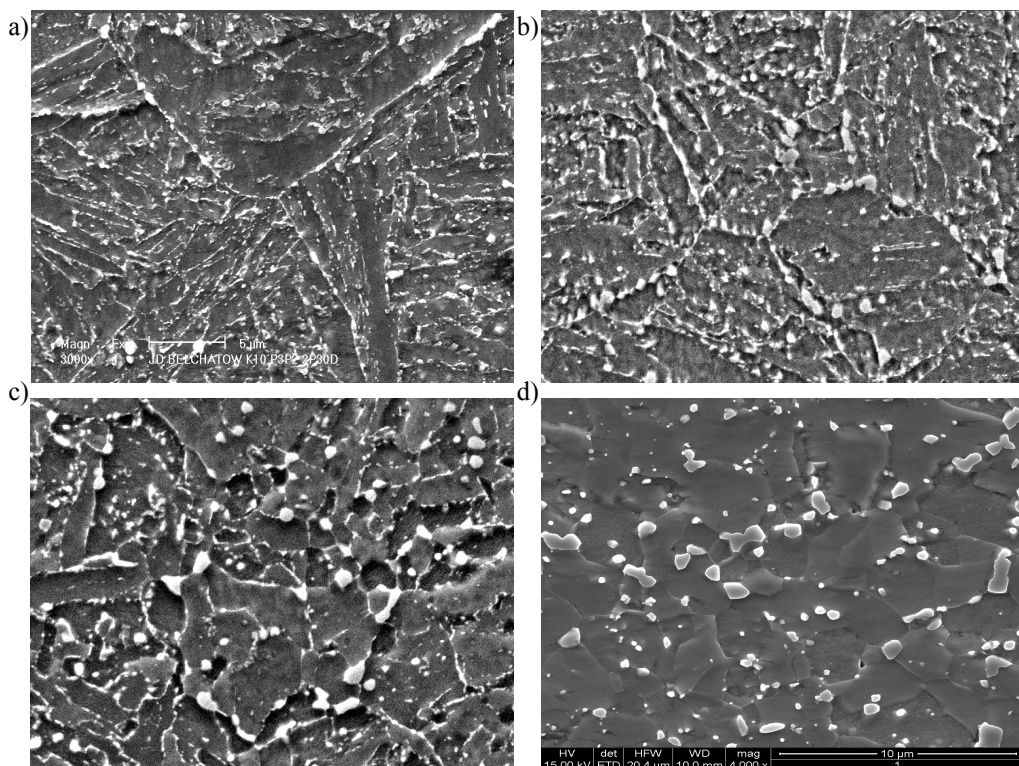


Rysunek 97. Model ewolucji struktury niskostopowej stali bainityczno-ferrytycznej 10CrMo9-10 w wyniku eksploatacji w warunkach pełzania (bez uszkodzeń wewnętrznych):
a) mieszanina ferrytu z bainitem, obszary bainitu o nieregularnych kształtach wewnątrz z licznymi drobnymi wydzieleniami węglików, b) koagulacja wydzieleni w bainicie, liczne, drobne wydzielения równomiernie rozmieszczone w ferrycie oraz na granicach ziarn, miejscami tworzące łańcuszki, c) częściowy zanik obszarów bainitycznych oraz łańcuszki wydzieleni na granicach ziarn ferrytu, d) ferryt znacznej wielkości ze skoagulowanymi wydzieleniami węglików wewnątrz i w postaci łańcuszków na granicach ziarn

Uogólniony model ewolucji struktury stali 10CrMo9-10 w wyniku eksploatacji w warunkach pełzania przedstawiono na rysunku 97.

W stali wysokostopowej X20CrMoV11-1 o wyjściowej strukturze odpuszczonego martenzytu w temperaturze od 540 do 600°C zachodzą przemiany węglikowe podobne jak w stali niskostopowej, a także wydzielanie faz międzymetalicznych typu Lavesa i Z w odpuszczonym martenzyście. Górna temperatura przydatności stali martenzytycznych do długotrwałej pracy od 100 000 do 200 000 godzin w warunkach pełzania, jest uwarunkowana wystąpieniem podczas pełzania zjawisk, wpływających na spadek umocnienia i plastyczności, w tym rozpadu martenzytu, wydzielania faz międzymetalicznych, koagulacji oraz występowania węglików i faz międzymetalicznych na granicach ziarn (rys. 98d), poligonizacji osnowy α (rys. 99) i zwiększenia wielkości podziarn.

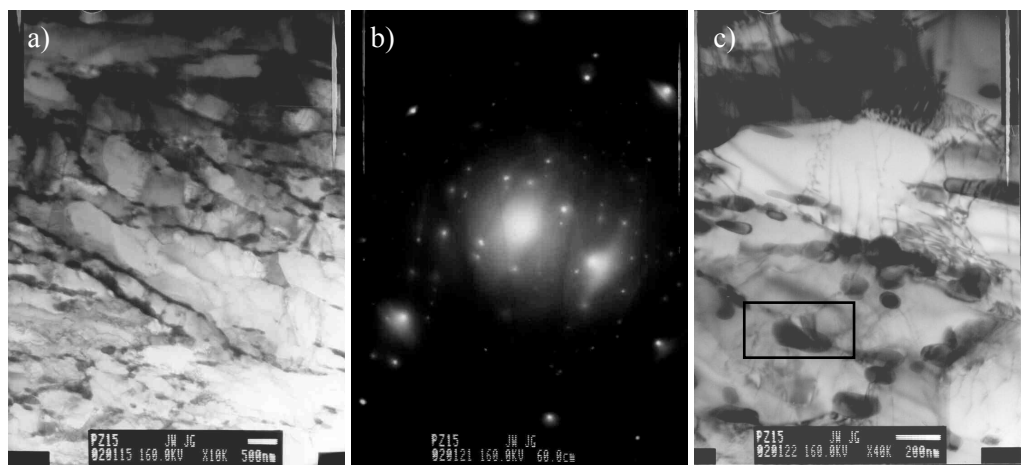
Pierwszy etap rozwoju procesów wydzieleniowych przedstawiono na rysunku 98a. Struktura w tym stanie charakteryzuje się nieznacznym rozpadem odpuszczonego martenzytu, związanym z częściowym zanikiem listew martenzytu, wydzieleniami w postaci łańcuszków na granicach ziarn pierwotnego austenitu, nieznacznym wzrostem podziarn oraz udziału i wielkości węglików typu $M_{23}C_6$. Na rysunkach 98b, c przedstawiono obrazy struktury charakteryzujące się znacznym i prawie całkowitym zanikiem odpuszczonego martenzytu, składające się z ferrytu i węglików typu $M_{23}C_6$. W obserwowanej strukturze następuje dalszy wzrost podziarn oraz wzrost wielkości węglików w wyniku ich koagulacji i koalescencji.



Rysunek 98. Struktura stali X20CrMoV11-1 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania (SEM):

- a) nieznaczny rozpad odpuszczonego martenzytu, b) częściowy rozpad odpuszczonego martenzytu, łańcuszki wydzielen na granicach pierwotnego austenitu i na granicach listew;
c) powstanie podziarn i wzrost wielkości wydzielen w wyniku koagulacji i koalescencji,
d) struktura ferrytu z wydzieleniami węglików i faz międzymetalicznych znacznej wielkości

W ostatnim stadium zmian zachodzących podczas długotrwałego pełzania powstaje struktura ferrytu z węglikami, które ulegają postępującej koagulacji i koalescencji, czemu towarzyszy równoczesny rozrost ziarn ferrytu po rozpadzie martenzytu oraz wydzielanie fazy Lavesa $(\text{Fe,Cr,Si})_2\text{Mo}$. Zmiany struktury zachodzące w stali X20CrMoV11-1 podczas długotrwałej eksploatacji zależą nie tyle od czasu, ile przede wszystkim od rzeczywistej temperatury eksploatacji, a w tym szczególnie od przekroczenia wzwyż temperatury obliczeniowej. W konsekwencji tego, w jej strukturze następuje intensyfikacja procesów wydzieleniowych na granicach ziarn pierwotnego austenitu oraz listew martenzytu, sprzyjając wydzielaniu fazy Lavesa $(\text{Fe,Cr,Si})_2\text{Mo}$, a następnie rozwój procesów poligonizacji i zanik listwowej struktury martenzytu. Przykłady struktury tej stali po długotrwałej eksploatacji przedstawiono na



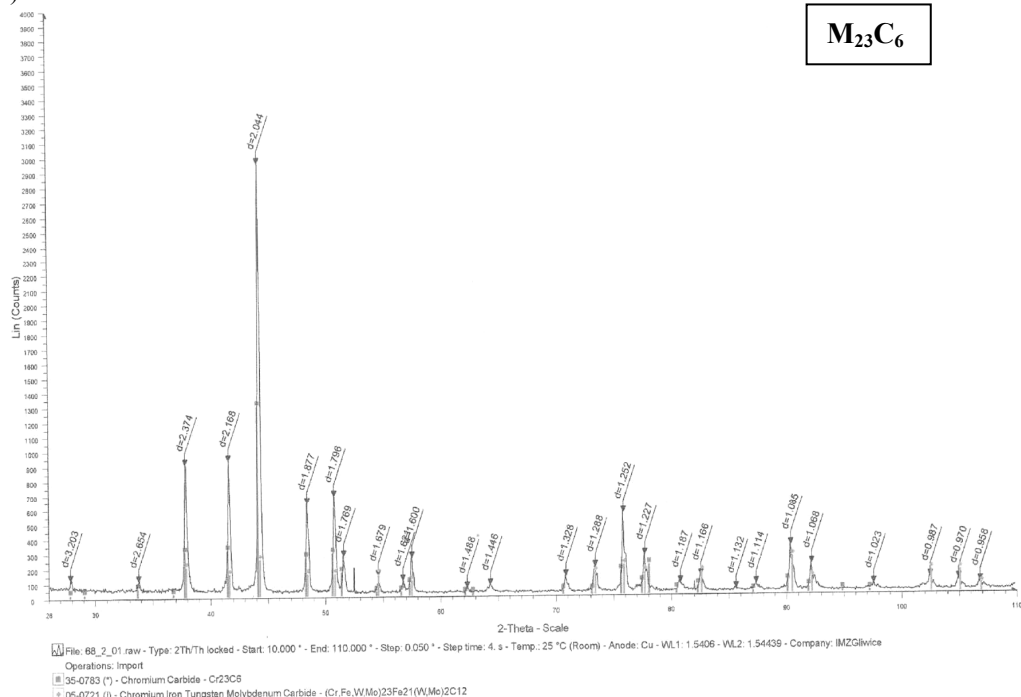
Rysunek 99. Struktura stali X20CrMoV11-1 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania przez ok. 100 000 godzin (TEM):

a, c — struktura, b — dyfrakcja elektronowa z węglika zaznaczonego na rys. c

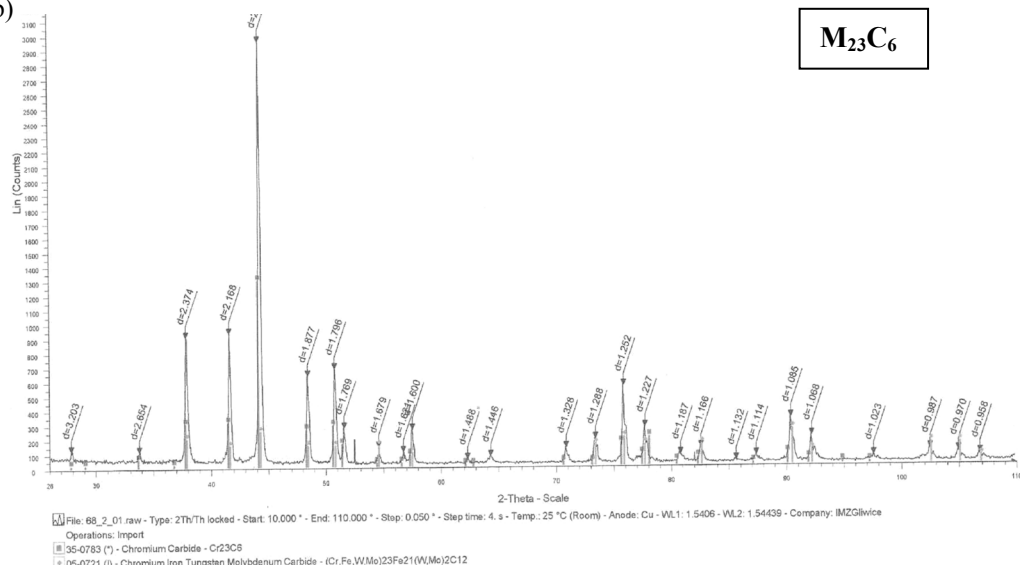
rysunku 99. Rentgenograficznie potwierdzono skład wydzieliń po zakończeniu procesów wyczerpania struktury, zawierających węgliki typu $M_{23}C_6$ i MC oraz fazę Lavesa $(Fe, Cr, Si)_2Mo$ [50]. Na rysunku 98d przykładowo przedstawiono ponadto wyniki badań struktury materiału węzownic przegrzewacza pary po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania wykonanych z tej stali. Przy całkowitym zaniku odpuszczonego martenzytu i zaniku listew martenzytu, występują subziarna. Na ich granicach i granicach ziarn pierwotnego austenitu obserwuje się łańcuszki zróżnicowanej wielkości wydzieliń, niektórych znacznej wielkości. Wydzielenia te są efektem koagulacji i rozrostu w wyniku długotrwałego działania temperatury i naprężenia w czasie. Występująca w tej stali po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania substruktura i ciągła siatka węglików, nie występujące w jej stanie wyjściowym, są przyczyną utraty ciągliwości tej stali.

Na podstawie opisanych uprzednio wyników badań metalograficznych, badań dyfrakcyjnych wykonanych na cienkich foliach w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, a szczególnie na podstawie wyników rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej osadu węglików wyizolowanego elektrolitycznie z badanych stali w stanie wyjściowym i po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania, stwierdzono różnoraki przebieg procesów wyczerpania, związany odpowiednio z przemianami węglików „*in situ*” oraz z niezależnym wydzielaniem węglików w miejsce innych, które uprzednio uległy rozpuszczeniu w osnowie. Wyniki

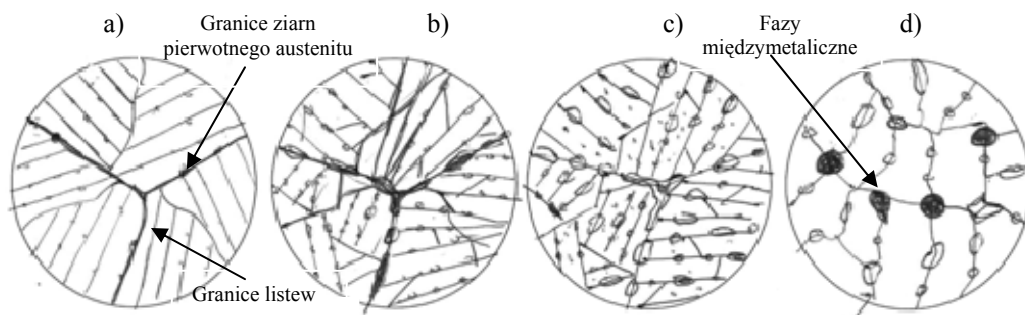
a)



b)



Rysunek 100. Przykłady rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej osadu węglików wyizolowanych elektrolitycznie ze stali X20CrMoV11-1: a) w stanie wyjściowym, b) po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania przez około 130 000 godzin



Rysunek 101. Model ewolucji struktury wysokochromowej stali martenzytycznej X20CrMoV11-1 w wyniku eksploatacji w warunkach pełzania (bez uszkodzeń wewnętrznych):
a) martenzyt odpuszczony z drobnymi wydzieleniami węglików typu $M_{23}C_6$, głównie na granicach listew oraz na granicach ziarn pierwotnego austenitu, b) częściowy zanik listew martenzytu, wydzielania w postaci łańcuszków na granicach ziarn pierwotnego austenitu, powstawanie subziarn, c) zanik odpuszczonego martenzytu, ferryt i węgliki typu $M_{23}C_6$, dalszy wzrost podziarn oraz wielkości węglików w wyniku ich koagulacji i koalescencji, d) struktura ferrytu z węglikami, które ulegają postępującej koagulacji i koalescencji czemu towarzyszy równoczesny rozrost ziarn ferrytu po rozpadzie martenzytu oraz wydzielanie fazy Lavesa

rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej osadu węglików wyizolowanych elektrolitycznie ze stali X20CrMoV11-1 w stanie wyjściowym oraz po eksploatacji w warunkach pełzania przez ponad 130 000 godzin przedstawiono na rysunku 100. Stwierdzono występowanie węglika typu $M_{23}C_6$, którego udział wzrasta wraz ze wzrostem degradacji struktury stali w wyniku długotrwałego pełzania. Wydłużenie eksploatacji w tych warunkach powoduje występowanie wydzieleni typu MX w niewielkim udziale, a w przypadku jeszcze dłuższego czasu eksploatacji – także fazy Lavesa ($Fe, Cr, Si)_2Mo$ [50]. Uogólniony model ewolucji struktury stali X20CrMoV11-1 w wyniku eksploatacji w warunkach pełzania przedstawiono na rysunku 101.

W tablicy 13 przedstawiono natomiast, ustalone na podstawie wyników wymienionych badań, sekwencje przemian węglikowych, właściwe dla każdej z badanych stali w warunkach długotrwałej eksploatacji, aż do całkowitego wyczerpania struktury, czyli stanu w którym nie rejestruje się już żadnych procesów wydzieleniowych lub przemian węglikowych w badanych stalach.

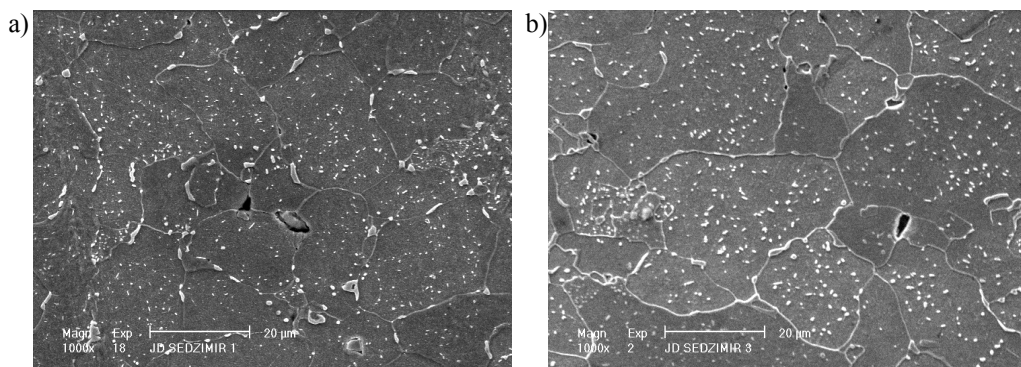
Rozpatrując skład fazowy badanych stali po eksploatacji, należy zdawać sobie sprawę, że jest on czułym indykatorem stanu zaawansowania procesów wyczerpania każdej z badanych stali i z tego względu odgrywa bardzo istotną rolę w procesach diagnozowania instalacji energetycznych wykonanych z tych stali oraz skutecznego prognozowania czasu ich dalszej bezpiecznej eksploatacji lub podejmowania decyzji o ich wyłączeniu z użytkowania.

Tablica 13. Sekwencje przemian węglkowych właściwe dla każdej z badanych stali w warunkach długotrwałej eksploatacji, ustalone na podstawie wyników badań metalograficznych, badań dyfrakcyjnych cienkich folii w transmisyjnym mikroskopie elektronowym oraz rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej

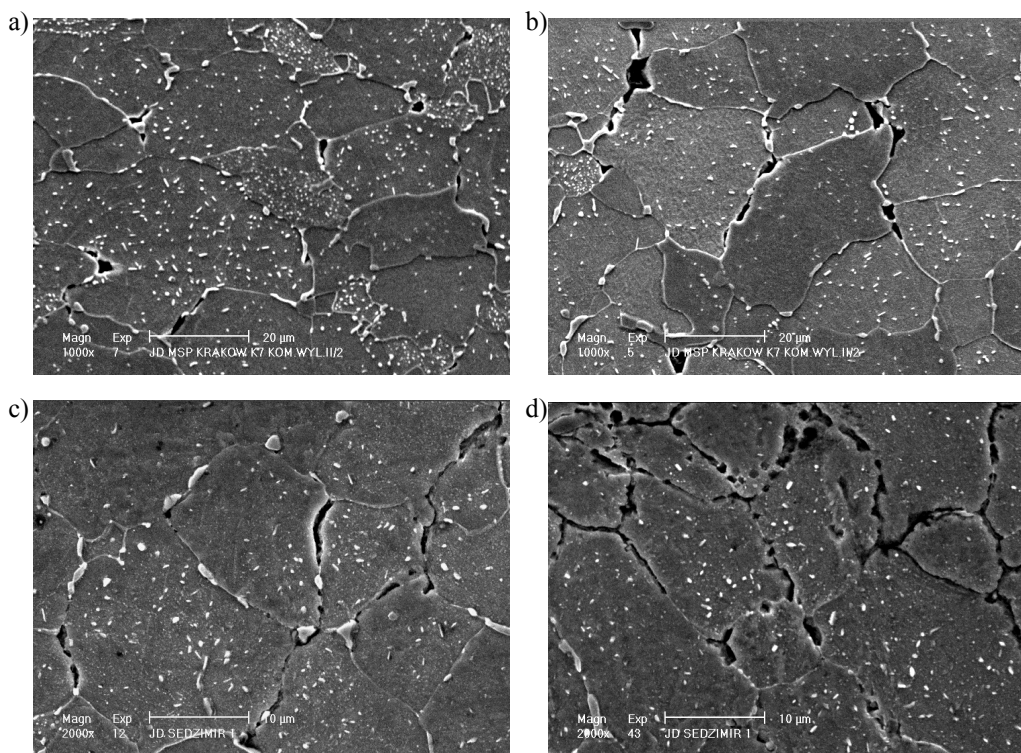
Lp.	Badane stale	Sekwencje przemian wydzielen
1.	16Mo3	$M_3C \rightarrow M_3C + M_2C \rightarrow M_3C + M_2C + (\text{grafit})$
2.	13CrMo4-5	$M_3C + (M_2C) \rightarrow M_3C + M_2C + M_{23}C_6 \rightarrow M_{23}C_6 + M_2C + M_3C \rightarrow M_{23}C_6 + M_7C_3 + M_6C \rightarrow M_6C + M_{23}C_6$
3.	14MoV6-3	$M_3C + MC \rightarrow M_3C + MC + M_{23}C_6 \rightarrow M_{23}C_6 + MC + M_3C \rightarrow \rightarrow M_{23}C_6 + MC + (M_7C_3) + M_6C \rightarrow M_6C + MC + M_{23}C_6 + (M_7C_3)$
4.	10CrMo9-10	$M_3C + M_2C + (M_{23}C_6) \rightarrow M_3C + M_2C + M_{23}C_6 \rightarrow M_{23}C_6 + M_2C + M_3C \rightarrow \rightarrow M_{23}C_6 + M_7C_3 + M_6C + M_2C \rightarrow M_6C + M_{23}C_6 + (M_2C) + (M_7C_3)$
5.	X20CrMoV11-1	$M_{23}C_6 \rightarrow M_{23}C_6 \uparrow \rightarrow M_{23}C_6 \uparrow \uparrow + MX \rightarrow \rightarrow M_{23}C_6 \uparrow \uparrow \uparrow + MX + \text{faza Lavesa } (Fe, Cr, Si)_2Mo$

Opisane zjawiska decydujące o wyczerpaniu badanych stali nieuchronnie prowadzą do rozwoju uszkodzeń wewnętrznych i poprzez mikro- i makropęknięcia do złomu materiału i całkowitej destrukcji eksploatowanego elementu konstrukcyjnego. Dominującym mechanizmem pęknięcia podczas pełzania w praktyce eksploatacyjnej elementów kotłów energetycznych wykonanych z badanych stali jest pęknięcie międzykrystaliczne kawitacyjne. Szczegółowe badania związanych z tym zjawisk wykonano porównawczo na czterech spośród badanych stali, tj. 16Mo3 i 13CrMo4-5 o strukturze ferrytyczno-perlitycznej, 14MoV6-3 o strukturze ferrytyczno-perlityczno-bainitycznej i X20CrMoV11-1 o strukturze odpuszczonego martenzytu.

Badania metalograficzne stali 16Mo3 i 13CrMo4-5 o strukturze ferrytyczno-perlitycznej w stanie wyjściowym i po różnym okresie eksploatacji w warunkach pełzania (rys. 102-113), wskazują że zapoczątkowanie procesu uszkodzenia jest związane z generowaniem pustek na granicach ziarn rozmieszczonych w większości przypadków pod kątem 45 lub 90° względem osi działającego naprężenia rozciągającego (rys. 102, 104), wobec czego należy sądzić, że przyczyną ich zarodkowania jest poślizg po granicach ziarn. Zarodkowanie pustek podczas pełzania może być związane również z oddziaływaniem uskoków na granicach ziarn lub częściej z dekohezją materiału na granicy międzyfazowej osnowy z cząstkami wydzielen węglkowych lub wtrąceń niemetalicznych (rys. 102, 105). Kolejnym etapem międzykrystalicznego pęknięcia kawitacyjnego jest wzrost pustek, chociaż ze względu na ich małe rozmiary trudno jest obserwować zarodki pustek (rys. 102, 104).

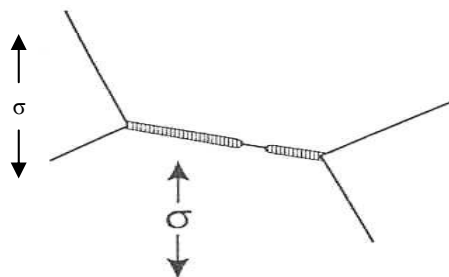
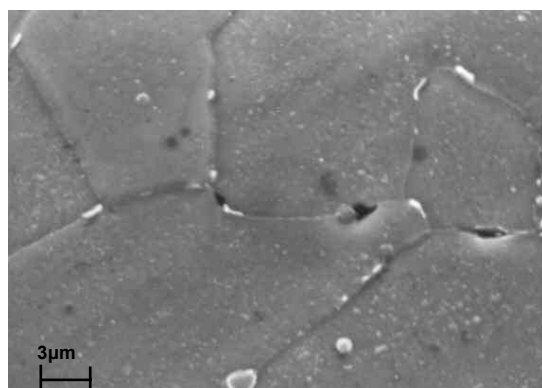


Rysunek 102. Pustki na granicach ziarn w stali 16Mo3 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania: a) pojedyncze pustki, zarodkowanie pustki na wtrąceniu międzymetalicznym, b) pustki ukierunkowane (niewiele pustek)

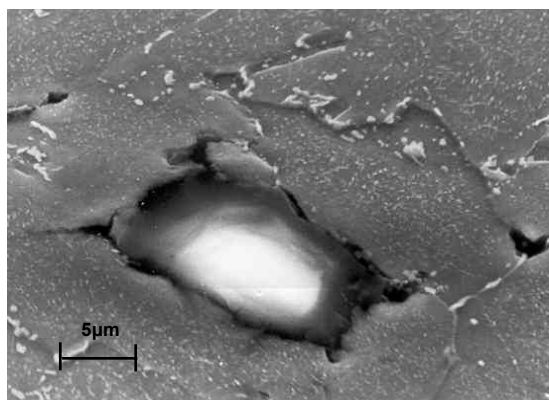


Rysunek 103. Rozwój pękania kawitacyjnego w stali 16Mo3 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania:

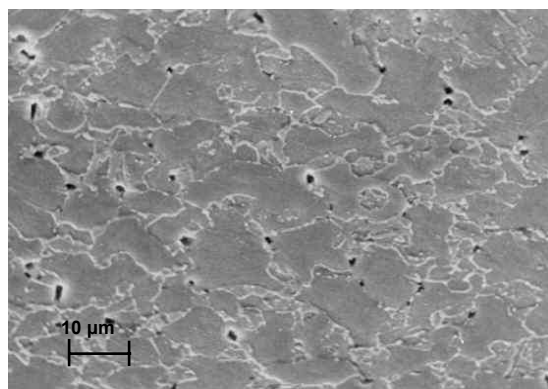
- a) pustki ukierunkowane, b) łańcuszki pustek na granicach ziarn ferrytu – koalescencja pustek, c) powierzchniowe szczeliny międzykrystaliczne obejmujące pojedyncze ziarna, d) powierzchniowe szczeliny międzykrystaliczne obejmujące co najmniej kilka ziarn



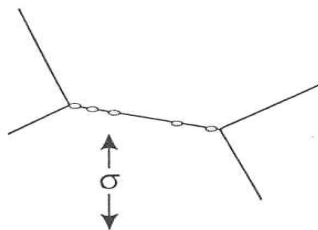
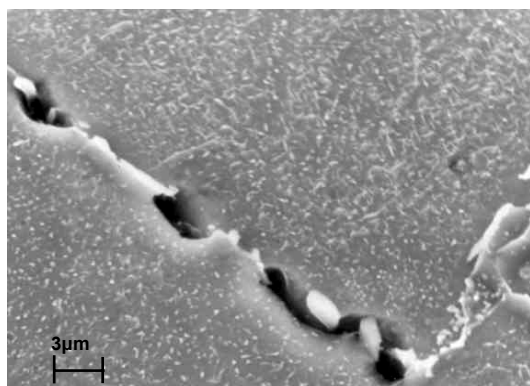
Rysunek 104. Pojedyncze pustki nieregularnie rozmieszczone na granicach ziarn ferrytu w stali 13CrMo4-5



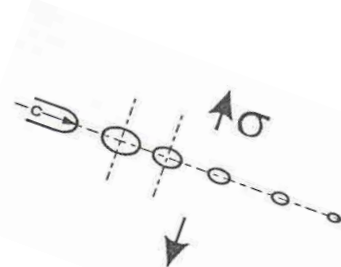
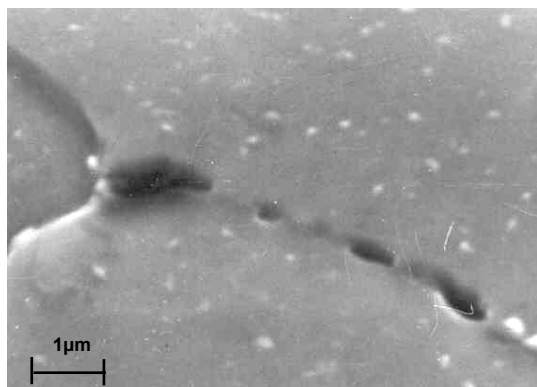
Rysunek 105. Pustki na granicy międzyfazowej osnowa–wtrącenie niemetaliczne w stali 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania



Rysunek 106. Ukierunkowane pustki na granicach ziarn w stali 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania

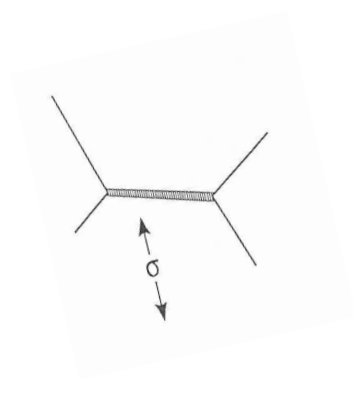
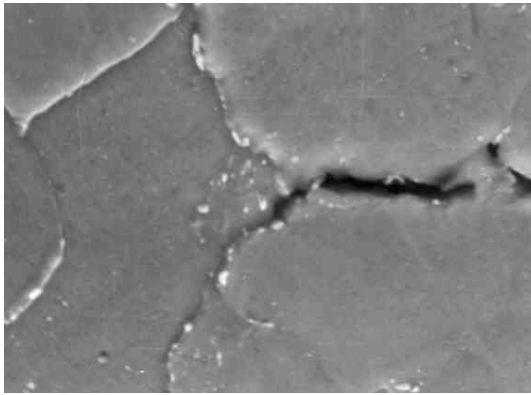


Rysunek 107. Łańcuszki pustek na granicach ziarn w stali 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania oraz schemat powstawania i rozwoju powierzchniowych szczelin międzykrystalicznych przy pełzaniu według modelu Sklenički-Saxla [485, 486]

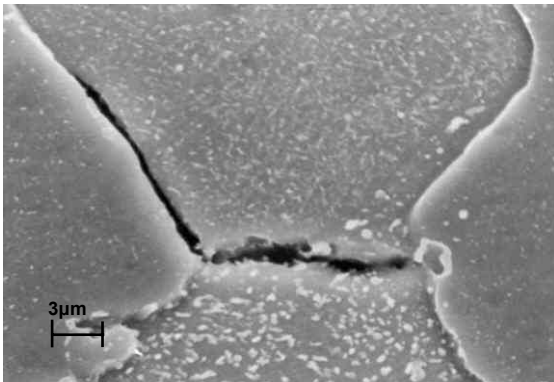


Rysunek 108. Koalescencja pustek w stali 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania

Wzrost pustek następuje w wyniku działania mechanizmów zarówno dyfuzyjnego jak i odkształceniowego, najczęściej ze sobą współdziałających. W następnym etapie pustki występują w postaci charakterystycznego układu łańcuszków na granicach ziarn (rys. 103, 107). Potwierdzono w ten sposób mechanizm styyczny koalescencji pustek zaproponowany przez Skleničkę i Saxla [485, 486] decydujący o dekohezji granic ziarn i związany z nasileniem poślizgu po granicach ziarn. W wyniku tego mechanizmu intensyfikuje się zarodkowanie nowych pustek i ich szybki wzrost, przyspieszając koalescencję pustek, które powstały wcześniej. Pustki stykając się ze sobą (rys. 103, 107) łączą się (rys. 103, 108), a faza propagacji szczeliny związana jest z zarodkowaniem i wzrostem pustek przed jej czołem oraz następnym ich łączeniem

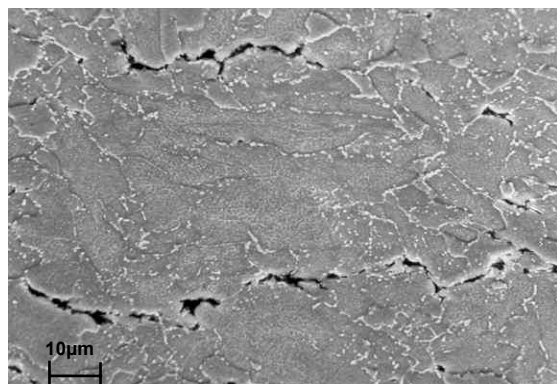


Rysunek 109. Powierzchniowe szczeliny międzykrystaliczne obejmujące jedno ziarno w stali 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania oraz schemat modelu powstawania i rozwoju powierzchniowych szczelin międzykrystalicznych przy pełzaniu według Sklenički-Saxla [485, 486]

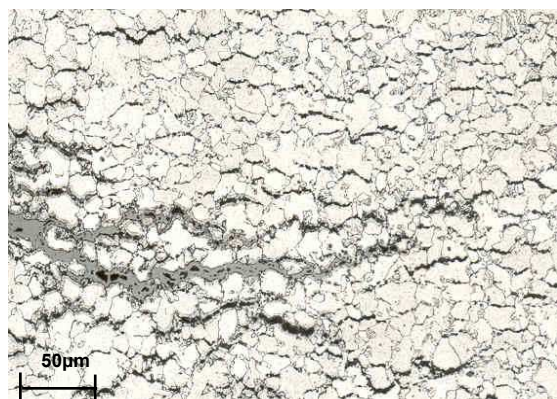


Rysunek 110. Powierzchniowe szczeliny międzykrystaliczne w stali 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania oraz schemat modelu powstawania i rozwoju powierzchniowych szczelin międzykrystalicznych przy pełzaniu według Slenički-Saxla [485, 486]

się ze szczeliną zgodnie z modelem zaproponowanym przez Wilkinsona, Raja i Baika [487, 488]. Zjawiska te są właściwe dla wzrostu i koalescencji wygenerowanych pustek (rys. 103 i 108) i inicjacji drobnych powierzchniowych pęknięć międzykrystalicznych w mikroobszarach o powierzchni nie większej niż granica jednego ziarna (rys. 103, 109 i 110), w wyniku tego że mostki materiału między pustkami ulegają intensywnemu odkształceniu plastycznemu, a w konsekwencji tracą zdolność do tego odkształcenia. Z kolei tworzą się powierzchniowe pęknięcia międzykrystaliczne, obejmujące powierzchnię kilku lub kilkunastu ziarn (rys. 103, 111), a w konsekwencji znacznie większą powierzchnię granic wielu ziarn.

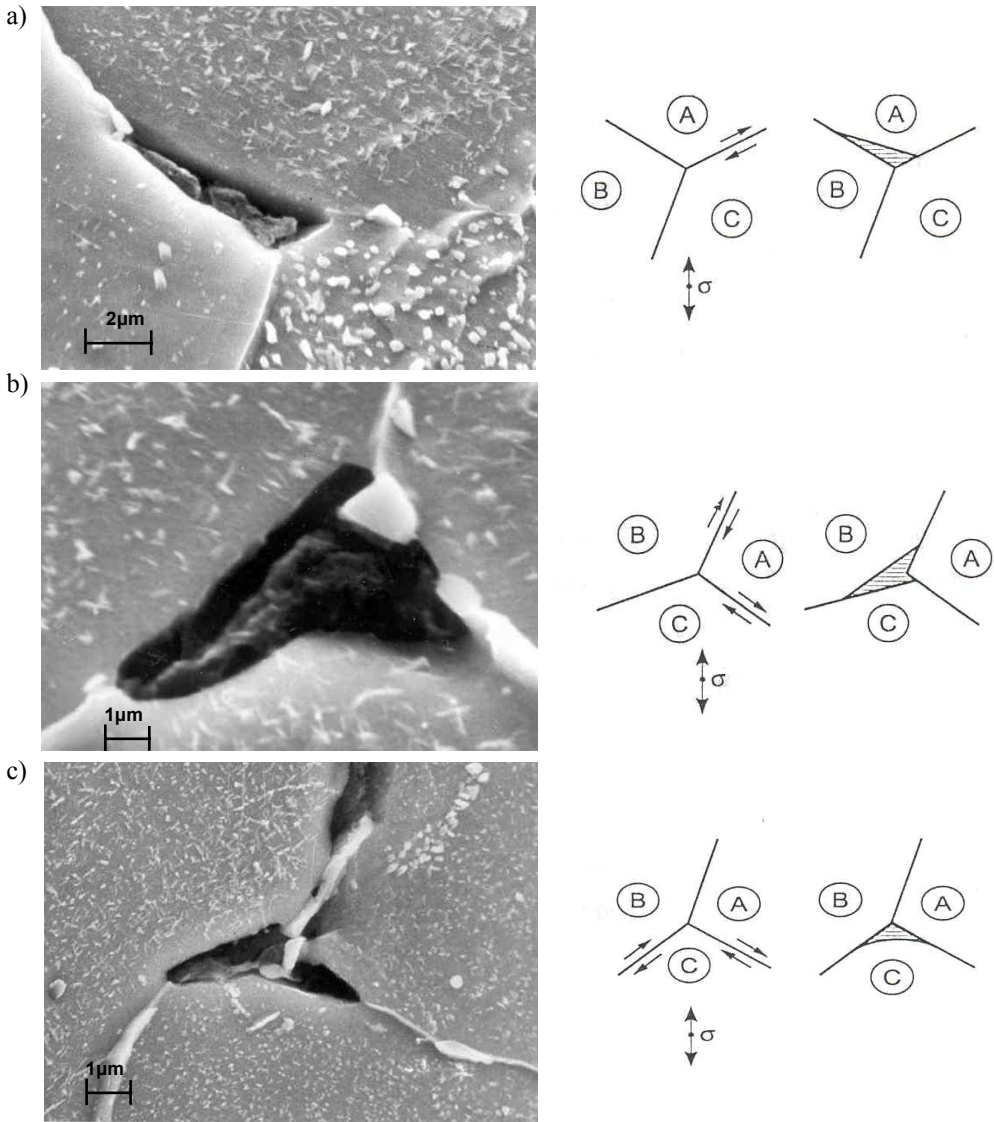


Rysunek 111. Powierzchniowe szczeliny międzykrystaliczne obejmujące co najmniej kilkanaście ziarn, występujące w stali 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania



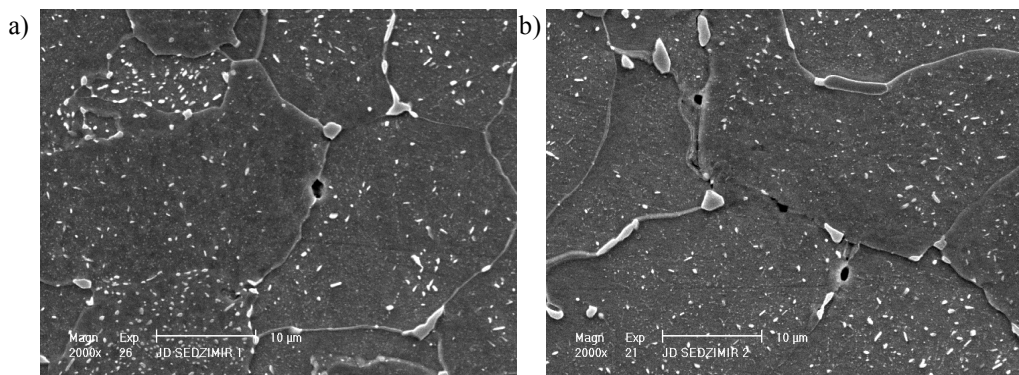
Rysunek 112. Makropęknięcia w strukturze stali 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania

Występowanie pęknięć przekraczających powierzchnię granicy jednego ziarna jest właściwe dla początków stanu pęknięcia międzykrystalicznego kawitacyjnego podczas pełzania. Stan ten związany jest z wzajemnym oddziaływaniem uszkodzeń występujących w różnych miejscach materiału pracującego w warunkach pełzania i z rozwojem pęknięć makroskopowych (rys. 103, 112). Proces inicjacji szczelin przebiega szybciej w pobliżu powierzchni zewnętrznej, niż w strefie przy powierzchni wewnętrznej materiału elementów rurociągów eksploatowanych w warunkach pełzania, natomiast w materiale komór i kolektorów inicjacja i rozwój nieciągłości rozpoczyna się od strony powierzchni wewnętrznej.



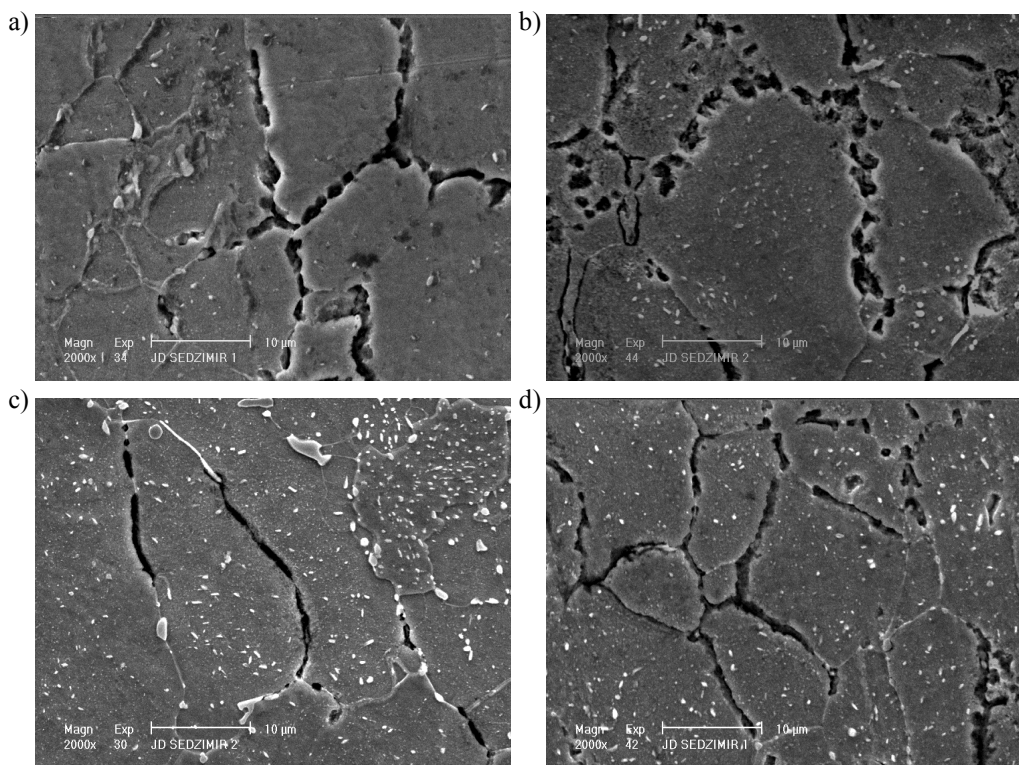
Rysunek 113. Zarodkowanie szczelin klinowych na styku trzech ziarn w stali 13CrMo4-5 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania w zależności od kierunków poślizgu po granicach ziarn wskazanych przez strzałki

Obserwacje metalograficzne i fraktograficzne przełomów uzyskiwanych w temperaturze ciekłego azotu ujawniły również przypadki międzykrystalicznego pęknięcia szczelinowego, związanego z zarodkowaniem, wzrostem i łączeniem się szczelin klinowych występujących na stykach trzech ziarn (rys. 113) według mechanizmu Changa i Granta [489] wymagającego



Rysunek 114. Pustki na granicach ziarn w stali 14MoV6-3 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania:

a) pojedyncze pustki, b) pustki ukierunkowane



Rysunek 115. Rozwój pękania kawitacyjnego w stali 14MoV6-3 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania:

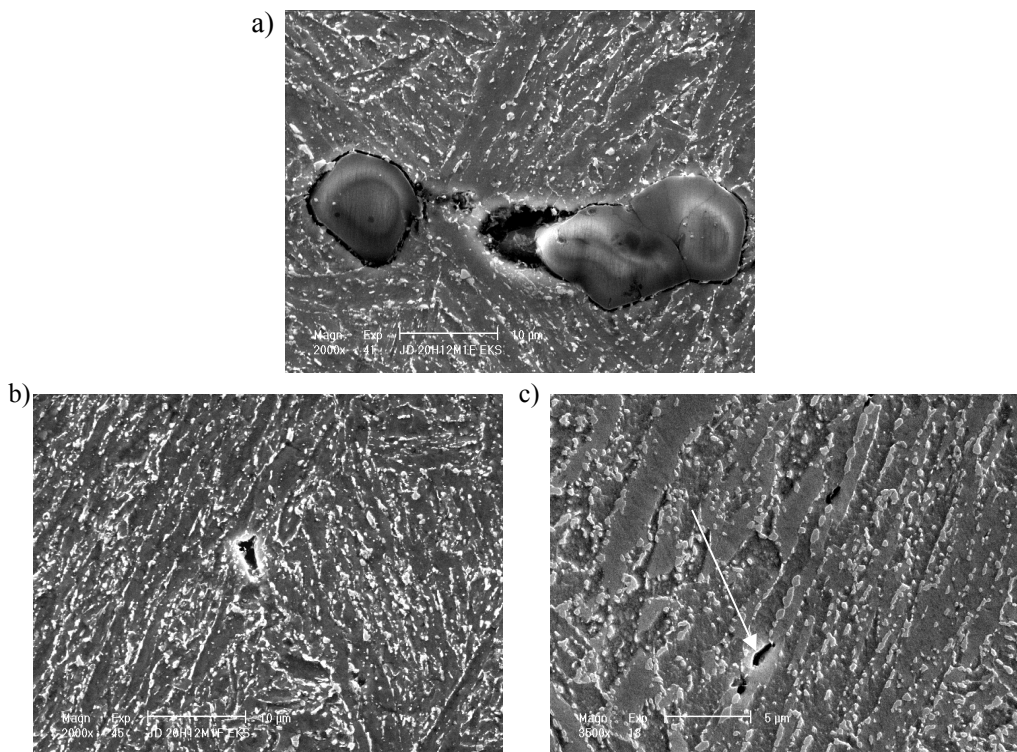
a, b) łańcuszki pustek na granicach ziarn ferrytu-koalescencja pustek, c) powierzchniowe szczeliny międzykrystaliczne obejmujące pojedyncze ziarna, d) powierzchniowe szczeliny międzykrystaliczne obejmujące co najmniej kilka ziarn

poślizgu po granicach ziarn. Uszkodzenie stali 14MoV6-3 o strukturze ferrytyczno-perlityczno-bainitycznej w stanie wyjściowym, po długotrwałej eksploatacji w różnych warunkach pełzania, jak wskazują metodycznie wykonane badania metalograficzne, postępuje według poprzednio opisanych mechanizmów pękania kawitacyjnego. Na rysunku 114 przedstawiono struktury stali 14MoV6-3 obserwowane w skaningowym mikroskopie elektronowym. Proces rozpoczyna się zarodkowaniem pojedynczych pustek, które są nierównomiernie rozmieszczone w bainityczno-ferrytycznej strukturze badanej stali (rys. 114a). Wraz z rozwojem procesu niszczenia na granicach ziarn ferrytu występuje nieznaczna koncentracja pustek (rys. 114b). Z kolei na granicach ziarn ferrytu występują pustki ukierunkowane prostopadle lub pod kątem 45° do kierunku głównego naprężenia, by utworzyć charakterystyczny układ łańcuszków pustek na granicach ziarn ferrytu (rys. 115a). Prowadzi to do koalescencji pustek na granicach ziarn ferrytu (rys. 115a, b) i tworzenia międzykrystalicznych pęknięć obejmujących początkowo jedno ziarno (rys. 115c), a następnie powstają pęknięcia międzykrystaliczne obejmujące granice kilku ziarn (rys. 115d), co jest dowodem na rozpoczęcie katastroficznego pęknięcia całego materiału w wyniku intensywnego przebiegu procesu pełzania badanej stali.

Dominującym mechanizmem pęknięcia stali X20CrMoV11-1 o strukturze martenzytycznej podczas długotrwałego pełzania jest pęknięcie międzykrystaliczne kawitacyjne związane z generowaniem pustek na granicach listew martenzytu i ziarn austenitu pierwotnego, jak również na granicy międzyfazowej osnowa–wydzielenie lub osnowa–wtrącenie, ich wzrostem i koalescencją, tworzeniem się szczelin w obszarach nie większych niż granice jednego ziarna i następnie mikropeęknięć obejmujących obszar więcej niż jednego ziarna (rys. 116-118).

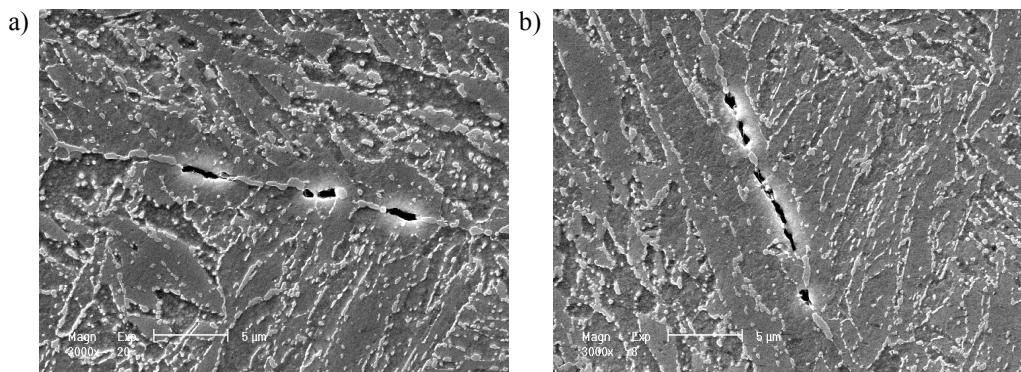
Zarodkowanie pustek podczas pełzania stali o strukturze odpuszczonego martenzytu w stanie wyjściowym może być związane z dekohezją materiału na granicy międzyfazowej osnowy z cząstkami wydzielen węglików lub wtrąceń niemetalicznych (rys. 116a). Pustki najczęściej zarodkują na granicach ziarn pierwotnego austenitu (rys. 116b) i listew martenzytu (rys. 116c) zorientowanych względem osi głównego naprężenia pod kątem 45° lub prostopadle, które w kolejnych etapach ulegają wzrostowi, by następnie łączyć się w łańcuszki na granicach ziarn pierwotnego austenitu (rys. 117a). Pustki stykając się ze sobą i łącząc podlegają koalescencji, inicjując drobne powierzchniowe pęknięcia międzykrystaliczne (rys. 117b).

Mostki materiału pozostałe pomiędzy połączonymi pustkami ulegają intensywnemu odkształceniu plastycznemu, a po utracie zdolności do tego odkształcenia tworzą powierzchniowe szczeliny międzykrystaliczne obejmujące początkowo jedno (rys. 118a), z kolei kilka,



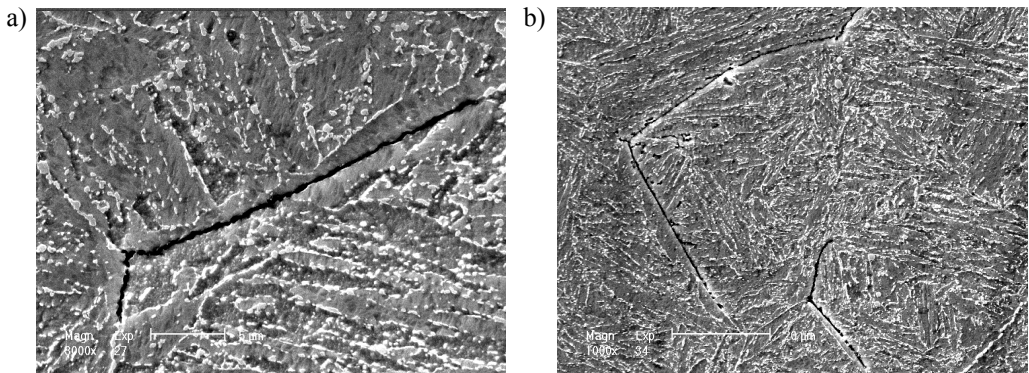
Rysunek 116. Zarodkowanie pustek w stali martenzytycznej X20CrMoV11-1 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania:

- a) na granicy międzyfazowej (faza α –wtrącenia), b) pojedyncze pustki nierównomiernie rozmieszczone na granicach ziarn pierwotnego austenitu, c) pojedyncze pustki nierównomiernie rozmieszczone na granicach listew martenzytu



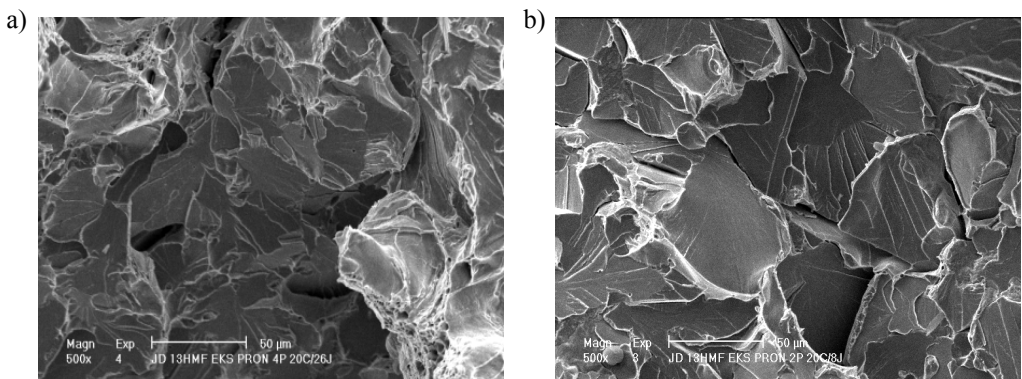
Rysunek 117. Rozwój pustek w stali X20CrMoV11-1 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania:

- a) łańcuszki pustek na granicach ziarn pierwotnego austenitu, b) koalescencja pustek na granicach listew martenzytu



Rysunek 118. Szczeliny międzykrystaliczne w stali X20CrMoV11-1 po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania:

a) obejmujące granice jednego ziarna, b) obejmujące granice co najmniej kilkunastu ziarn pierwotnego austenitu

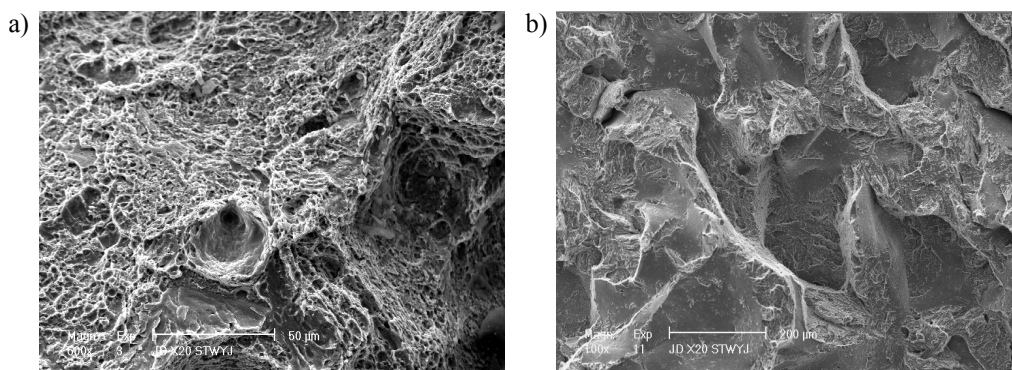


Rysunek 119. Porównanie przełomów próbek udarnościowych stali 14MoV6-3 (SEM):

a) po ok. 100 000 godzin eksploatacji (przełom transkrystaliczny kruchy), KV = 26 J,
b) po ok. 200 000 godzin eksploatacji (przełom transkrystaliczny kruchy), KV = 8 J

a następnie kilkanaście ziarn, a w konsekwencji tworząc mikropęknięcia (rys. 118b). Obecność uszkodzeń wewnętrznych niezależnie od stopnia zaawansowania zmian struktury decyduje o obniżaniu przydatności stali do dalszej eksploatacji.

Wykonane badania fraktograficzne przełomów próbek udarnościowych wykazują istotne różnice między stanem wyjściowym, gdy przełom jest ciągliwy, a na dnie widocznych jamek występują wydzielienia węglików bądź najpewniej także wtrącenia niemetaliczne, gdy przełom próbek udarnościowych pobranych ze stali po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania jest zdominowany przez przełom łupliwy. Wówczas pękanie niskostopowych stali o wyjściowej strukturze ferrytyczno-perlitycznej lub ferrytyczno-bainitycznej następuje zarówno na



Rysunek 120. Porównanie przełomów próbek udarnościowych stali X20CrMoV11-1 (SEM):
a) w stanie wyjściowym (przełom plastyczny), $KV = 117 J$,
b) po ok. 100 000 godzin eksploatacji (przełom międzykrystaliczny kruchy), $KCV = 24 J$

granicach ziarn ferrytu, jak i transkrystalicznie. Charakterystyczne przykłady takich przełomów próbek ze stali 14MoV6-3 po eksploatacji przez ok. 100 000 i ok. 200 000 godzin pokazano na rysunku 119.

Pękanie wysokochromowej stali X20CrMoV11-1 o wyjściowej strukturze odpuszczonego martenzytu, podczas eksploatacji następuje zarówno na granicach ziarn pierwotnego austenitu jak również transkrystalicznie, co pokazano na rysunku 120.

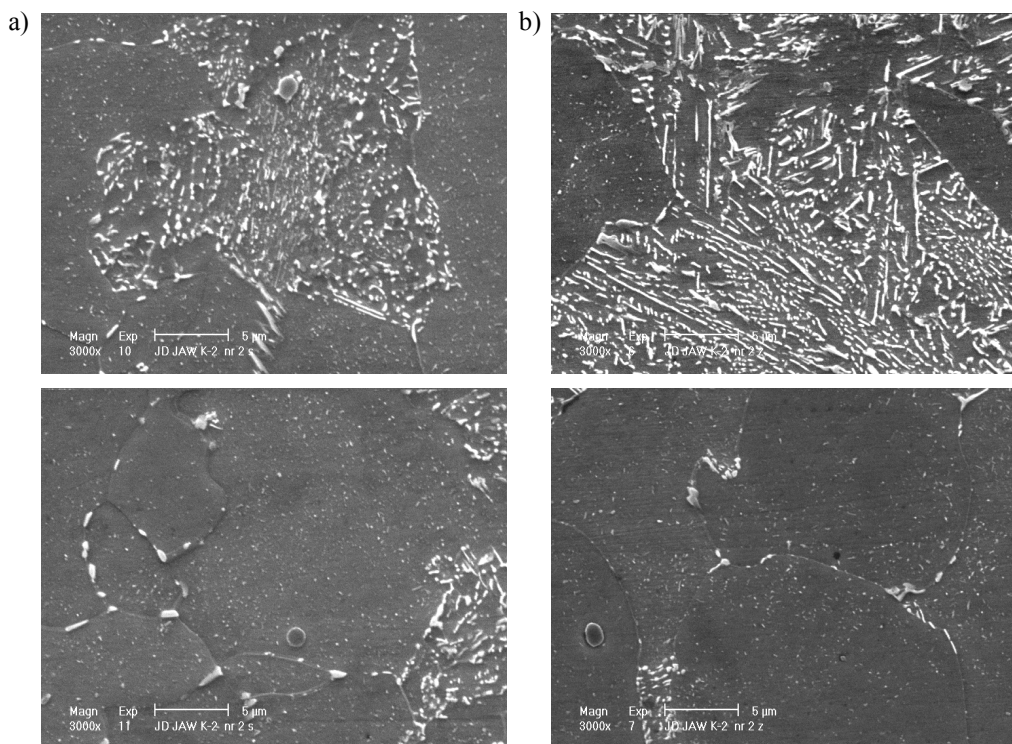
Zjawiska rozwoju uszkodzeń wewnętrznych prowadzą każdorazowo do złomu materiału i całkowitej destrukcji eksploatowanego elementu konstrukcyjnego. Zagrożenie tego typu awarią zmusza do precyzyjnych inspekcji i śledzenia rozwoju procesów pękania, a zwłaszcza do ustalenia z góry kiedy nastąpi moment krytyczny, wykluczający dalszą eksploatację, ze względu na niebezpiecznie duże ryzyko wystąpienia awarii. Analiza procesów degradacji badanych stali w warunkach eksploatacji, wśród czynników strukturalnych obejmuje zatem oddziaływanie podwyższonej temperatury i naprężenia, w relatywnie długim czasie, a zwłaszcza podczas eksploatacji, na generowanie porów, pustek i mikropęknięć, utratę ciągłości materiału, a w końcu na całkowite zniszczenie elementu konstrukcyjnego. Tożsamość stwierdzonych mechanizmów uszkodzenia we wszystkich badanych stalach o tak zróżnicowanej strukturze wyjściowej, upoważnia do uogólnień w tym zakresie, a porównawczo wykonane badania dla wszystkich pozostałych badanych stali, w celu sklasyfikowania występujących uszkodzeń w zależności od temperatury, naprężenia i czasu eksploatacji w warunkach pełzania, potwierdzające poprawność dokonanego wnioskowania, stanowią jeden z istotnych elementów

w trakcie podejmowania decyzji diagnostycznych, co do prognozowania czasu dalszej bezpiecznej eksploatacji analizowanych elementów instalacji energetycznych wykonanych z tych stali lub podejmowania decyzji o ich wyłączeniu z użytkowania.

Niezbędną informacją w ocenie stanu materiału jest znajomość zmian w strukturze badanych materiałów po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania na grubości ścianki badanych elementów. Informacja ta jest szczególnie istotna gdy ocenę stanu materiału dokonuje się na podstawie badań nieniszczących wykonywanych metodą replik pobieranych z powierzchni zewnętrznej elementu. W przypadku elementów cienkościennych, do których należy zaliczyć węzownice przegrzewaczy pary, nie zaobserwowano istotnych zmian w strukturze na grubości elementów i problem ten ich nie dotyczy. Natomiast dla materiałów elementów grubościennych, takich jak: komory, kolektory, schładzacze oraz główne i komunikacyjne rurociągi parowe, ta różnica może się pojawić. Jest ona sumarycznym skutkiem stanu wyjściowego i długotrwałej eksploatacji. Ewentualnych różnic należy oczekiwać w pierwszej kolejności w obszarach największego wyężenia tych elementów. Ze względu na charakter obciążeń w przypadku elementów grubościennych przegrzewacza pary większej degradacji należy spodziewać się po stronie wewnętrznej, a elementów rurociągów od strony zewnętrznej. W praktyce konieczna jest znajomość wielkości tych różnic. Badania różnic w strukturze materiałów tych elementów prowadzone są na litych próbkach pobieranych w dwojaki sposób. Jednym ze sposobów jest pobieranie wycinków z elementów wycofanych z eksploatacji bądź wycinków pobranych przed wymaganą naprawą elementu. Innym stosowanym sposobem jest pobieranie metodą trepanacji tzw. „korków” z pełnej grubości elementów będących w eksploatacji.

Wieloletnie badania autora prowadzone w tym zakresie na materiałach elementów z niskostopowych stali 16Mo3, 13CrMo4-5 i 10CrMo9-10, 14MoV6-3 oraz z wysokochromowej stali X20CrMoV11-1 świadczą, że degradacja ich struktury i niszczenie przebiegają w sposób bardzo zróżnicowany w zależności od rodzaju elementu i jego rzeczywistych warunków pracy.

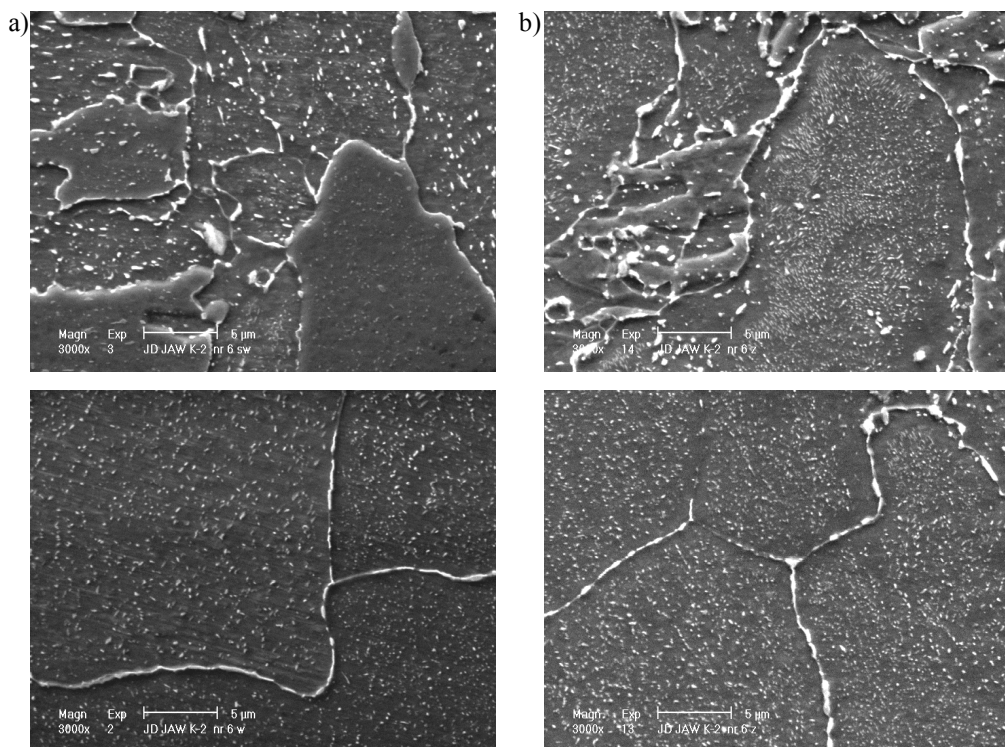
Pierwsza analizowana grupa to grubościennie elementy przegrzewaczy pary, do których należy zaliczyć komory, kolektory i schładzacze pary wykonane ze stali 16Mo3, 13CrMo4-5 i 10CrMo9-10. Nie zaobserwowano wyraźnych różnic w obrazie struktury i poziomie odpowiadającej jej twardości na grubości elementów pracujących w warunkach, w których występują stacjonarne obciążenia cieplne, a więc głównie komorach i kolektorach zbiorczych.



Rysunek 121. Struktura ferrytyczno-perlityczna materiału płaszcza komory ze stali 13CrMo4-5 po 202 000 godzin eksploatacji (SEM; $g_n = 24$ mm):
a) od wewnętrznej strony płaszcza komory, b) od zewnętrznej strony płaszcza komory

Wybrane przykłady materiału komór po eksploatacji w takich warunkach przez ponad 200 000 godzin w temperaturze znacznie wyższej od granicznej ze stali 13CrMo4-5 pokazano na rysunku 121 oraz ze stali 10CrMo9-10 na rysunku 122.

Materiał komory ze stali 13CrMo4-5 charakteryzuje się strukturą ferrytyczno-perlityczną z wydzieleniami na granicach ziarn ferrytu, tworzącymi miejscami łańcuszki. Zaobserwowano różnice w postaci cementytu w perlicie, którego płytki w badanym materiale po stronie wewnętrznej są mocniej sfragmentaryzowane i dość znacznie skoagulowane. Twardość jest niższa po stronie wewnętrznej o 25 jednostek od zmierzonej po stronie zewnętrznej i wynosi 145 HV10. Natomiast materiał komory ze stali 10CrMo9-10 charakteryzuje się strukturą ferrytyczno-bainityczną z drobnymi wydzieleniami na granicach ziarn ferrytu tworzącymi miejscami łańcuszki oraz ziarnami ferrytu z licznymi, drobnymi, równomiernie rozmieszczonymi wewnątrz wydzieleniami węglików. Nie zaobserwowano istotnych różnic w postaci częściowo lub

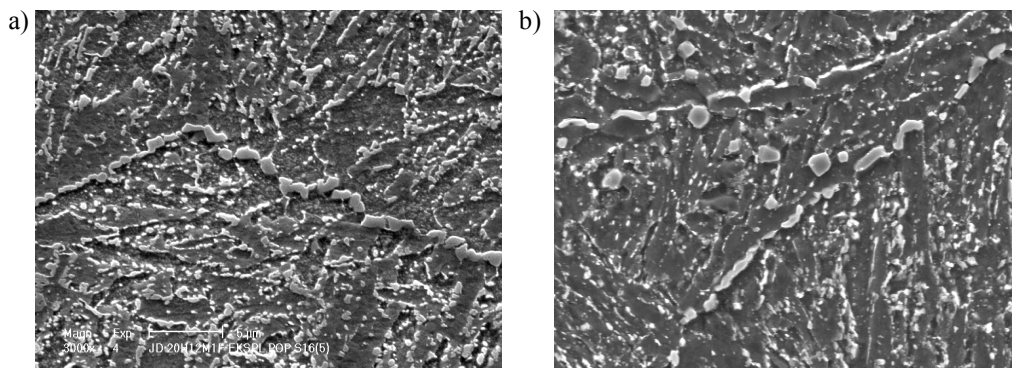


Rysunek 122. Struktura ferrytyczno-banityczna materiału płaszcza komory ze stali 10CrMo9-10 po 202 000 godzin eksploatacji (SEM; $g_n = 52 \text{ mm}$):

a) od wewnętrznej strony płaszcza komory, b) od zewnętrznej strony płaszcza komory

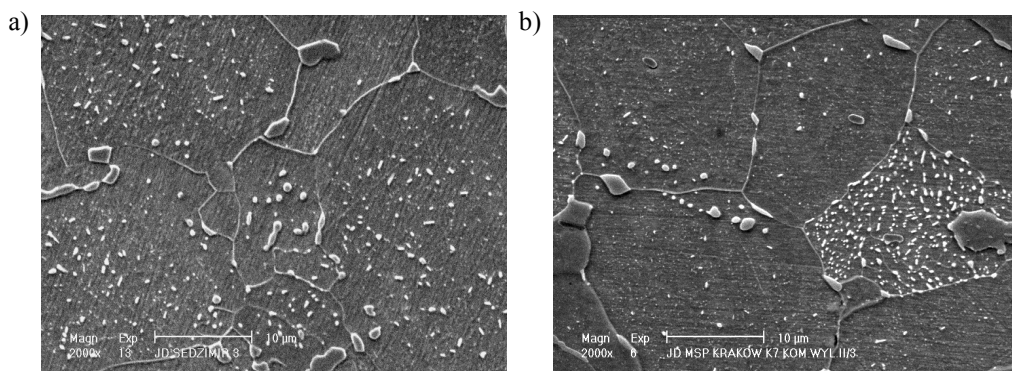
nieznacznie skoagulowanych węglików w obszarach bainitu. Twardość jest niższa po stronie wewnętrznej o 10 jednostek od zmierzonej po stronie zewnętrznej i wynosi 153 HV10. Struktura materiałów, zgodnie z opracowaną i przedstawioną w rozdziale 5 monografii klasyfikacją, na grubości nie różni się więcej niż o pół klasy dla wszystkich badanych i pracujących w takich warunkach elementów części ciśnieniowej kotła.

Podobnie zachowuje się materiał komór wykonanych ze stali X20CrMoV11-1 pracujących w podobnych warunkach. Przykład oceny stanu materiału komory z tej stali po około 108 000 godzin eksploatacji pokazano na rysunku 123. Twardość materiału na powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej badanej komory ze stali X20CrMoV11-1 jest porównywalna i wynosi od 240 do 250 HV10. Strukturę stanowi odpuszczony martenzyt z zachowanym układem listwowym (iglastym). Zauważalne różnice w mikrostrukturze badanego materiału zostały ocenione na pół klasy. Po stronie wewnętrznej występują liczniejsze i większe, niż po stronie



Rysunek 123. Struktura odpuszczonego martenzytu z zachowanym układem listwowym materiału płaszczu komory ze stali X20CrMoV11-1 po 108 000 godzin eksploatacji (SEM; $g_n = 40$ mm):

a) od wewnętrznej strony płaszczu komory, b) od zewnętrznej strony płaszczu komory

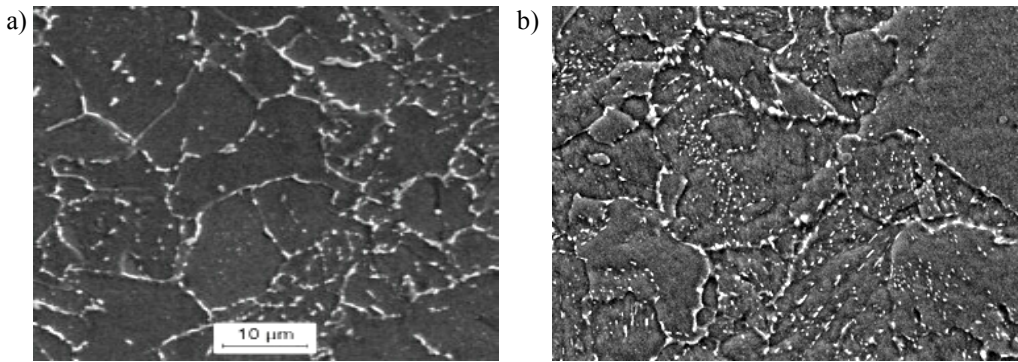


Rysunek 124. Struktura ferrytu z węglnikami materiału płaszczu komory ze stali 16Mo3 po 230 000 godzin eksploatacji (SEM; $g_n = 22,5$ mm):

a) od wewnętrznej strony płaszczu komory, b) od zewnętrznej strony płaszczu komory

zewewnętrznej, wydzielania węglików na granicach bloków martenzytu oraz na granicach ziarn pierwotnego austenitu.

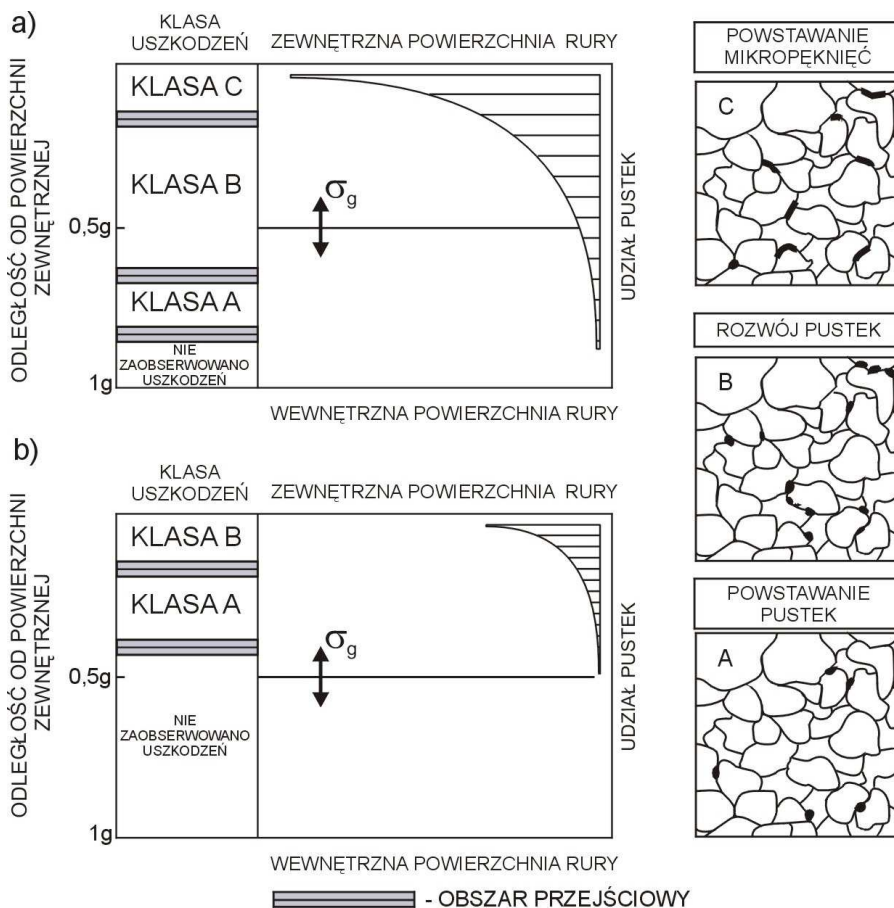
Większe różnice w poziomie degradacji struktury na grubości ścianki materiału stwierdza się w płaszczach komór i schładzaczy wykonanych ze stali 16Mo3, 13CrMo4-5 i 10CrMo9-10, w których występują niestacjonarne obciążenia cieplne, cykliczne i gradientowe po stronie wewnętrznej w stosunku do strony zewnętrznej. Przykład taki dla stali 16Mo3 pokazano na rysunku 124. Twardość strefy wewnętrznej wynosi 125 HV10 i jest mniejsza o maksymalnie 10 jednostek od twardości przy powierzchni zewnętrznej. Strukturę stanowi ferryt z węglnikami na granicach i wewnątrz ziarn. Stwierdzone różnice w mikrostrukturze badanego materiału



Rysunek 125. Struktura ferrytyczno-bainityczna materiału płaszcza komory ze stali 10CrMo9-10 po 120 000 godzin eksploatacji (SEM; $g_n = 60$ mm):
a) od wewnętrznej strony płaszcza komory, ferryt z pozostałością bainitu,
b) od zewnętrznej strony płaszcza komory, bainit po części skoagulowany + ferryt

zostały ocenione na jedną klasę. Po stronie wewnętrznej na granicach ziarn ferrytu występują wydzielania węglików w postaci łańcuszków, liczniejsze i większe niż po stronie zewnętrznej, a ponadto wewnątrz ziarn występują dość równomiernie rozmieszczone wydzielania węglików zróżnicowanej wielkości. Natomiast po stronie zewnętrznej, oprócz występujących łańcuszków na granicach ziarn oraz nielicznych, nierównomiernie rozmieszczonych w pozostałych ziarnach ferrytu, zaobserwowano w obszarach poperlitycznych liczne, niewielkie, nierównomiernie rozmieszczone wydzielania. Podobne różnice jednej klasy w strukturze ilustruje rysunek 125 dla materiału płaszcza komory wylotowej wykonanej ze stali 10CrMo9-10 po 120 000 godzin eksploatacji. Strukturą materiału po stronie wewnętrznej jest ferryt z pozostałościami bainitu i łańcuszkami wydzielen na granicach ziarn. Struktura materiału płaszcza od strony zewnętrznej różni się postacią obszarów bainitu, w którym procesy zmian są mniej zaawansowane, a twardość wynosząca 149 HV10 jest wyższa o ok. 15 jednostek od twardości materiału po stronie wewnętrznej.

Charakter obciążeń w przypadku elementów rurociągów powoduje, że większej degradacji struktury i zapoczątkowania procesów wewnętrznych uszkodzeń należy oczekiwać od strony zewnętrznej. W praktyce konieczna jest znajomość wielkości tych różnic. Wyniki takich badań oraz ich analiza z punktu widzenia miejsc występowania nieciągłości i stopnia rozwoju uszkodzeń wewnętrznych jest istotnym elementem wykorzystywanym w analizie numerycznej (MES) [539, 540]. Przykłady wyników niszczących badań metalograficznych i oceny stanu wewnętrznych uszkodzeń w kolanie rurociągu komunikacyjnego ze stali 13CrMo4-5 po



Rysunek 126. Zakres występowania klas uszkodzeń wewnętrznych w materiale na grubości elementów rurociągów pracujących w warunkach pełzania:

- a) kolana rurociągu komunikacyjnego ze stali 13CrMo4-5 po 125 000 godzin eksploatacji, wykazującego na powierzchni zewnętrznej uszkodzenia klasy C,
- b) kolana rurociągu pary świeżej ze stali 14MoV6-3 po 200 000 godzin eksploatacji, wykazującego na powierzchni zewnętrznej uszkodzenia klasy B

125 000 godz. eksploatacji oraz w kolanie głównego rurociągu pary świeżej ze stali 14MoV6-3 po 200 000 godzin eksploatacji przedstawiono na rysunku 126. Udział poszczególnych klas uszkodzeń na grubości elementu może się jednak różnić w zależności od rzeczywistego stanu naprężeń panującego w badanym elemencie. Przedstawione przykłady należy uznać za najbardziej typowe dla stanu identyfikowanej klasy uszkodzeń po stronie zewnętrznej badanego elementu, zgodnie z klasyfikacją przedstawioną w rozdziale 5 monografii.