

Janusz DOBRZAŃSKI, Adam ZIELIŃSKI, Hanna PURZYŃSKA

Instytut Metalurgii Żelaza

Leszek MIRECKI

Rafako S.A.

## CHARAKTERYSTYKI MATERIAŁOWE I METODOLOGIA OCENY STANU WYBRANYCH STALI NOWEJ GENERACJI ELEMENTÓW KOTŁÓW O NADKRYTYCZNYCH PARAMETRACH PRACY

Przedstawiono wybrane wyniki badań uzyskane w projekcie rozwojowym pt. „Ocena zachowania się i prognoza długotrwałej pracy stali nowej generacji na elementy kotłów eksploatowanych powyżej temperatury granicznej”, w zakresie oceny zachowania się pod wpływem działania temperatury i naprężenia w czasie i zaproponowania sposobu prognozowania trwałości eksploatacyjnej i stopnia wyczerpania stali nowej generacji dla energetyki. Publikacja jest pierwszą częścią opracowania, które zawiera charakterystyki materiałowe wybranych elementów krytycznych przegrzewaczy pary kotła o parametrach nadkrytycznych (ciśnienie do 28,5 MPa; temperatura do 620°C) przeznaczonych do pracy w warunkach pełzania wykonanych z wysokochromowych stali martenzytycznych o zawartości 9 i 12% Cr w gatunkach X10CrMoVNb9-1 (P91) i X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) oraz austenitycznej stali chromowo-niklowej w gatunku X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H).

Opracowane charakterystyki materiałowe oraz metodologia oceny stanu materiału i stopnia jego wyczerpania posłużyły do budowy modeli zjawiska pełzania badanych stali. Zbudowane modele zjawiska pełzania wraz z zaproponowaną analizą numeryczną posłużyły do opracowania sposobu wyznaczania trwałości eksploatacyjnej elementów o zróżnicowanej geometrii przeznaczonych do pracy w części ciśnieniowej kotłów o parametrach nadkrytycznych. Uzyskane wyniki w obszarze tych zagadnień zostały omówione w oddzielnej publikacji [1].

W przedstawionej części opracowania, na podstawie wyników skróconych i długotrwałych prób pełzania o maks. czasie do ok. 25 tys. godzin, wyznaczono trwałość. Ponadto sporządzono parametryczne krzywe Larsona-Millera wytrzymałości na pełzanie. Wyznaczono prędkość pełzania w stanie ustalonym oraz określono czas do końca drugiego okresu pełzania dla wybranych parametrów temperaturowo-naprężeniowych. Zbudowano zależności udziału drugiego okresu pełzania w czasie do zerwania oraz prędkości pełzania od naprężenia w stałej temperaturze. Zweryfikowano przydatność oceny stopnia wyczerpania metodą wykorzystującą regułę ułamków trwałości. Przeprowadzono ocenę wpływu odstawiń i uruchomień instalacji na trwałość eksploatacyjną materiału badanych elementów przegrzewacza pary na podstawie prób cyklicznego pełzania. Dokonano oceny wpływu zmian w mikrostrukturze i składzie fazowym wydzieleni na obniżanie się odporności na pełzanie.

W oparciu o opracowane charakterystyki materiałowe zaproponowano metodologię oceny stanu materiału i jego stopnia wyczerpania (zmiany obrazu mikrostruktury, zmiany składu fazowego wydzieleni, model ewolucji mikrostruktury, klasyfikacja mikrostruktury) oraz narzędzia do jego oceny.

*Słowa kluczowe:* stale dla energetyki, pełzanie, cykliczne pełzanie, reguła ułamków trwałości, stopień wyczerpania, mikrostruktura

## MATERIAL CHARACTERISTICS AND METHODOLOGY FOR CONDITION ASSESSMENT OF SELECTED NEW-GENERATION STEELS FOR ELEMENTS OF BOILERS WITH SUPERCRITICAL WORKING PARAMETERS

This paper presents selected investigation results obtained in the development project “The assessment of behaviour and forecast about long-term operation of new-generation steel for components of boilers operated above limit temperature” with regard to assessment of its behaviour under the influence of temperature and stress in time and proposal of the method for forecasting about life time and exhaustion extent of new-generation steels for the power industry. The publication is the first part of the study, which includes material characteristics for selected critical elements of steam superheaters of boiler with supercritical parameters (pressure up to 28.5 MPa; temperature up to 620°C) designed for operation under creep conditions, made from high-chromium martensitic steels containing 9 and 12% of Cr – grades X10CrMoVNb9-1 (P91) and X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC), and austenitic chromium-nickel steel – grade X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H).

*The developed material characteristics and methodology for the assessment of material condition and its exhaustion extent were used to build creep effect models for the examined steels. These models along with proposed numerical analysis were used to develop the method for determination of life time of elements with different geometry intended for operation in the pressure part of boilers with supercritical parameters. The obtained results in the area of these issues were discussed in a separate publication [1].*

*In this part of the study, the life time was determined based on the results of abridged and long-term creep tests of max 25 thousand hours. In addition, the Larson-Miller parametric creep strength curves were plotted. The steady-state creep rate and time to the end of the secondary creep were determined for selected temperature and stress parameters. The relationships of the share of secondary creep in the time to rupture and creep rate to stress at constant temperature were built. The suitability of the exhaustion extent assessment using the life-time fractures rule was verified. The assessment of the influence of shut-downs and start-ups of the plant on life time of the material of examined steam superheater elements based on cyclic creep tests was made. The assessment of the impact of changes in the microstructure and phase composition of precipitates on reduction in creep resistance was made.*

*Based on the developed material characteristics, the methodology for the assessment of material condition and exhaustion extent (changes in the image of microstructure, changes in phase composition of precipitates, microstructure evolution model, microstructure classification) and the assessment tools were proposed.*

*Key words: steels for the power industry, creep, cyclic creep, life-time fractures rule, exhaustion degree, microstructure*

## 1. WPROWADZENIE

W Europie, a szczególnie w Unii Europejskiej od lat obserwuje się silną tendencję do podwyższania temperatury i ciśnienia pary w nowo projektowanych i uruchamianych blokach energetycznych, szczególnie opalanych węglem. Podwyższanie tych parametrów ma na celu zwiększenie sprawności oraz redukcję emisji szkodliwych substancji do atmosfery, w tym przede wszystkim dwutlenku węgla. Wymaga się zatem zdolności do przenoszenia obciążeń eksploatacyjnych w czasie długotrwałej pracy w temperaturze powyżej 600°C i przy ciśnieniu min 28,5 MPa. Szczególnie dotyczy to elementów krytycznych definiowanych jako pracujące w najtrudniejszych warunkach temperaturowo-naprężeniowych. Od materiałów, z których wykonywane są te elementy, wymaga się wysokiej odporności na pełzanie powiązanej z podwyższoną długotrwałą odpornością na zmiany w strukturze oraz podwyższoną odpornością na utlenianie w parze wodnej i atmosferze spalin [2–16].

W Polsce są zaplanowane i realizowane równoległe dwa kierunki działań w energetyce. Pierwszym kierunkiem jest modernizacja pracujących jednostek, szczególnie o mocy 200 MW i większych [17, 18]. Jej celem jest, z jednej strony utrzymanie dyspozycyjności tych jednostek, a z drugiej zwiększenie sprawności i mocy przy spełnieniu wymagań ochrony środowiska. Drugim kierunkiem jest budowa nowych bloków energetycznych o parametrach znacznie wyższych od temperatury 540°C i ciśnienia 18 MPa oraz o sprawności netto wyższej od 40% [19, 20].

Wydajność cieplna kotłów parowych jest zależna od temperatury i ciśnienia w układzie parowym i zależy od zdolności do przenoszenia obciążeń eksploatacyjnych w długim czasie przez zastosowane materiały i wykonane z nich elementy przede wszystkim związane z pełzaniem. Przy rosnącym poziomie temperatury coraz większego znaczenia nabiera odporność na korozję/utlenianie, a przy przewidywanej zmianie charakteru eksploatacji również na cykliczne pełzanie i niskocykliczne zmęczenie. W ciągu ostatnich trzech pięcioletnich okresów opracowano w Europie i Japonii nowe stale stopowe [5, 6, 8–13]. Umożliwiło to podwyższenie parametrów pary od podkrytycznych 18 MPa/540°C do nadkrytycznych 28 MPa/600÷620°C. Stworzyło to w nowo budowanych jednostkach możliwość redukcji

emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery na jednostkę wytwarzanej mocy o ok. 30%. Zakłada się, że dalszy rozwój stali pozwoli podwyższyć parametry do 32,5 MPa/650°C, a możliwość zastosowania stopów na bazie niklu na dalszy wzrost parametrów do 40 MPa/700°C (projekty europejskie jak AD700 i COMTES) [21, 22].

Podwyższanie parametrów pracy bloków energetycznych wymaga opracowywania i stosowania nowych technologii wytwarzania instalacji i ich elementów. Jest to uwarunkowane rozwojem inżynierii materiałowej, a w tym: opracowywaniem charakterystyk materiałowych, metod pozwalających na określenie właściwości nowych materiałów oraz sposobów prognozowania trwałości eksploatacyjnej materiałów i wykonanych z nich elementów [23–34].

Postęp w rozwoju oraz opracowywaniu i weryfikacji właściwości materiałów objął w pierwszej kolejności wysokochromowe stale martenzytyczne o zawartości 9 i 12% Cr oraz stale austenityczne. Oczekiwana trwałość eksploatacyjna wykonanych z nich elementów krytycznych części ciśnieniowej kotła do min. 30 lat przy wysokim poziomie temperatury pracy wymaga wysokiej odporności na pełzanie, co wiąże się z odpowiednią odpornością na procesy degradacji struktury przy wysokiej odporności na utlenianie, zarówno w atmosferze pary jak i spalin [35–44]. Badania materiałowe tych stali były prowadzone w ramach europejskich programów badawczych COST 522 i COST 536 [45, 46].

## 2. CEL I ZAKRES BADAŃ

Badania zostały zrealizowane w ramach projektu rozwojowego pt.: „Ocena zachowania się i prognoza długotrwałej pracy stali nowej generacji na elementy kotłów eksploatowanych powyżej temperatury granicznej”.

Głównym jego celem była ocena zachowania się i opracowanie sposobu prognozowania trwałości eksploatacyjnej wybranych stali nowej generacji dla energetyki i wykonanych z nich elementów krytycznych kotłów o parametrach nadkrytycznych pracujących powyżej temperatury granicznej to znaczy w warunkach pełzania.

W ramach projektu opracowano charakterystyki materiałowe wybranych stali w stanie wyjściowym (do-

stawy) oraz po długotrwałej ekspozycji w warunkach pełzania. Na ich podstawie opracowano własne modele zjawiska pełzania badanych stali.

Poniższe opracowanie stanowiące część I jest omówieniem zakresu projektu obejmującego opracowane charakterystyki materiałowe i metodologię oceny stanu materiału po długotrwałej pracy w warunkach pełzania.

### 3. MATERIAŁ DO BADAŃ

Materiały do badań zostały wybrane w oparciu o dwa kryteria:

- stan struktury stanu wyjściowego materiału badanych elementów,
- charakter pracy elementów części ciśnieniowej kotła.

Zgodnie z pierwszym kryterium do badań wytypowano materiały o różnej strukturze stanu wyjściowego, a więc o odmiennym sposobie zachowania się w warunkach pełzania;

- o strukturze odpuszczonego martenzytu – stale w gatunkach X10CrMoVNb9-1 (P91) i X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC),
- o strukturze austenitycznej – stal chromowo-niklowa w gatunku Super 304H.

Natomiast zgodnie z drugim kryterium wytypowano elementy:

- węzownice przegrzewacza pary czyli elementy części ciśnieniowej kotła ogrzewane spalinami od zewnątrz wykonane ze stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) o strukturze odpuszczonego martenzytu i austenitycznej stali Super 304H,
- komory wylotowe przegrzewacza pary czyli elementy ogrzewane od wewnątrz przepływającym czynnikiem wykonane ze stali X10CrMoVNb9-1 (P91), na podstawie przeprowadzonej analizy i po uwzględnieniu możliwości pobrania materiału do badań z elemen-

tów części ciśnieniowej kotłów przeznaczonych do pracy w nadkrytycznych parametrach pracy.

Elementy te to tzw. elementy krytyczne tzn. pracujące w najtrudniejszych warunkach temperaturowo-naprężeniowych powyżej temperatury granicznej tzn. w warunkach pełzania.

Materiały do badań zostały pobrane, zgodnie z powyżej przyjętymi kryteriami, w postaci wycinków z wybranych elementów krytycznych będących w cyklu produkcyjnym RAFAKO S.A. wykonanych z wyżej wytypowanych gatunków stali, a w szczególności:

- z komory wylotowej przegrzewacza pary wykonanej ze stali X10CrMoVNb9-1 (P91) przeznaczonej do pracy w warunkach pełzania w temperaturze obliczeniowej  $T_o = 560^{\circ}\text{C}$  i przy ciśnieniu obliczeniowym  $p_o = 28,5$  MPa w postaci rur o wymiarach  $\phi 355,6 \times 50,0$  mm i  $\phi 177,8 \times 28,0$  mm (Rys. 1a),
- z węzownic przegrzewacza pary III<sup>o</sup> (od strony wylotu) wykonanej ze stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) przeznaczonej do pracy w warunkach pełzania w temperaturze obliczeniowej  $T_o = 590^{\circ}\text{C}$  i przy ciśnieniu obliczeniowym  $p_o = 28,5$  MPa w postaci rur o wymiarach  $\phi 44,5 \times 10,0$  mm (Rys. 1b),
- z węzownic przegrzewacza pary IV<sup>o</sup> (od strony wylotu) wykonanej ze stali X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H) przeznaczonej do pracy w warunkach pełzania w temperaturze obliczeniowej  $T_o = 620^{\circ}\text{C}$  i przy ciśnieniu obliczeniowym  $p_o = 28,5$  MPa w postaci rur o wymiarach  $\phi 42,4 \times 8,8$  mm (Rys. 1c).

### 4. CHARAKTERYSTYKI MATERIAŁOWE

W prognozowaniu trwałości eksploatacyjnej materiałów i elementów części ciśnieniowej kotłów energetycznych pracujących w warunkach pełzania niezbędnym jest posiadanie charakterystyk właściwości na pełzanie oraz znajomość zmian w strukturze zachodzących w materiale w wyniku równoczesnego oddziaływania temperatury i naprężenia w czasie. Problemem do roz-



Rys. 1. Materiał do badań w postaci wycinków: a) komór wylotowych przegrzewacza pary ze stali X10CrMoVNb9-1 (P91), b) węzownic przegrzewacza pary III<sup>o</sup> (ze stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC), c) węzownic przegrzewacza pary IV<sup>o</sup> ze stali X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H)

Fig. 1. Material for investigation as sections of: a) steam superheater outlet chambers (X10CrMoVNb9-1 (P91) steel), b) 3<sup>rd</sup> stage steam superheater coils (X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) steel), c) 4<sup>th</sup> stage steam superheater coils (X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H) steel)

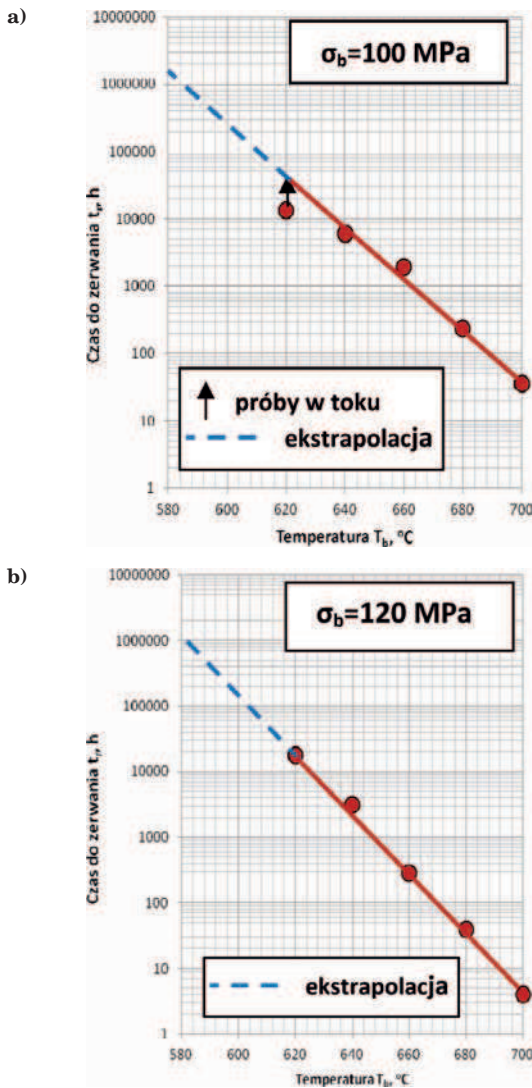
wiązania najczęściej nie jest określenie charakteru zachodzących zmian co liczbowy ich wymiar rzutujący na przydatność do dalszej eksploatacji.

Dla stworzenia charakterystyk właściwości na pełzanie przeprowadzono szereg prób pełzania z pomiarem i bez pomiaru wydłużenia w czasie trwania próby. Program prób i ich parametry temperaturowo-naprzężeniowe zostały tak dobrane aby uzyskać możliwość stworzenia charakterystyk w okresie trwania projektu.

#### 4.1. SKRÓCONE PRÓBY PEŁZANIA

Metodologię wyznaczania trwałości i trwałości resztkowej w oparciu o wyniki skróconych prób pełzania omówiono w [27, 47, 48].

Przeprowadzone skrócone próby pełzania przy stałym poziomie naprężenia odpowiadającym wymaganiu eksploatacyjnemu przyjętym dla badanych stali na dwóch różnych poziomach i w różnych poziomach temperatury badania znacznie wyższej od temperatu-



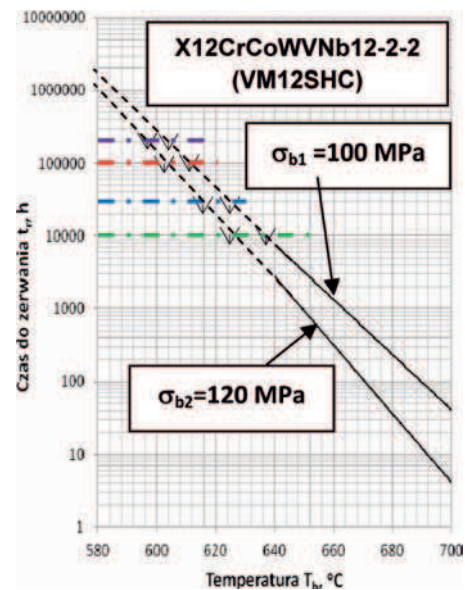
Rys. 2. Wyniki skróconych prób pełzania stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) prowadzonych w temperaturze wyższej niż przewidywana eksploatacyjna przy stałym poziomie naprężenia: a)  $\sigma_{b1} = 100$  MPa; b)  $\sigma_{b2} = 120$  MPa

Fig. 2. Results of abridged creep tests of X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) steel conducted at a temperature higher than the expected operating one and at constant stress level: a)  $\sigma_{b1} = 100$  MPa; b)  $\sigma_{b2} = 120$  MPa

ry eksploatacyjnej posłużyły, poprzez ekstrapolację, do wyznaczenia wytrzymałości na pełzanie dla poziomów temperatury odpowiadających przewidywanym eksploatacyjnym.

Przykład wyznaczonych charakterystyk skróconych prób pełzania w postaci zależności  $\log t_r = f(T_e)$  przy  $\sigma_b = \text{const}$ . dla stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) prowadzonych przy stałym poziomie naprężenia  $\sigma_b = 100$  i 120 MPa pokazano na rys. 2. Natomiast ich porównanie oraz wyznaczone poziomy temperatury odpowiadające czasom do zerwania  $t_r$ : 10 000, 30 000, 100 000 i 200 000 godzin pokazano na rys. 3.

Natomiast trwałość tej stali oszacowaną poprzez ekstrapolację w zakresie poziomu temperatury odpowiadającej przewidywanej eksploatacyjnej zestawiono w tabeli 1.



Rys. 3. Porównanie wyników skróconych prób pełzania stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) prowadzonych w temperaturze wyższej niż przewidywana eksploatacyjna przy stałym poziomie naprężenia o różnych wartościach ( $\sigma_{b1} = 100$  MPa;  $\sigma_{b2} = 120$  MPa) oraz wyznaczone poziomy temperatury dla czasów do zerwania  $t_r$ : 10 000, 30 000, 100 000 i 200 000 godzin

Fig. 3. Comparison of results of abridged creep tests of X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) steel conducted at a temperature higher than the expected operating one and at constant stress level with different values ( $\sigma_{b1} = 100$  MPa;  $\sigma_{b2} = 120$  MPa), and temperature levels determined for times to rupture  $t_r$ : 10 000, 30 000, 100 000 and 200 000 hours

Tabela 1. Trwałość w wyniku pełzania stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) w temperaturze i przy naprężeniu odpowiadającym przewidywanym eksploatacyjnym oszacowana na podstawie skróconych prób pełzania

Table 1. Life time due to creep of X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) steel at a temperature and stress corresponding to the expected operating ones, estimated based on abridged creep tests

Stal X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC)		
Temperatura badania $T_b$ , °C	Naprężenie badania $\sigma_b$ , MPa	
	100	120
	Oszacowana trwałość $t_r$ , godziny	
590	650 000	400 000
600	260 000	160 000
610	100 000	50 000
620	40 000	15 000

Ze sporządzonych charakterystyk skróconych prób pełzania wyznaczono również szacowane poziomy temperatury dla wymaganych czasów do zerwania 10, 30, 100 i 200 tys. godzin przy naprężeniu odpowiadającym eksploatacyjnemu, co zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Prognozowana temperatura dla czasu do zerwania stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) odpowiadającego 10, 30, 100 i 200 tys. godzin przy naprężeniu 100 i 120 MPa

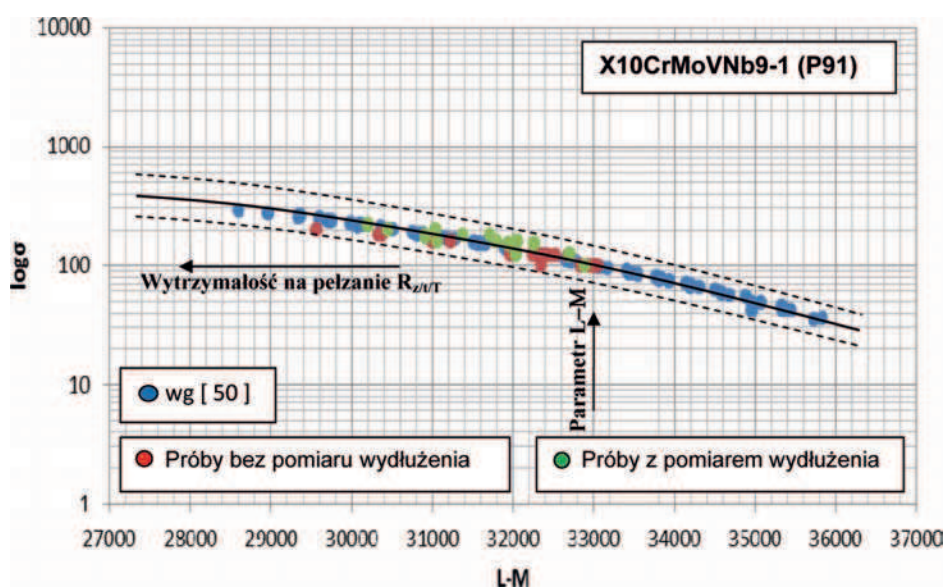
Table 2. Forecast temperature for time to rupture of X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) steel corresponding to 10, 30, 100 and 200 thousand hours at stress of 100 and 120 MPa

Stal X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC)	
Naprężenie badania $\sigma_b$ , MPa	
100	120
prognozowana temperatura dla czasu do zerwania 10 000 h $T_{10\,000}$ , °C	
636	625
prognozowana temperatura dla czasu zerwania 30 000 h $T_{30\,000}$ , °C	
623	615
prognozowana temperatura dla czasu zerwania 100 000 h $T_{100\,000}$ , °C	
610	603
prognozowana temperatura dla czasu zerwania 200 000 h $T_{200\,000}$ , °C	
603	597

Tabela 3. Czasowa wytrzymałość na pełzanie stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) wyznaczona z parametrycznej krzywej Larsona-Millera

Table 3. Temporary creep strength of X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) steel determined based on Larson-Miller parametric curve

Stal X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC)									
Temperatura, °C	580			600			620		
Czas do zniszczenia, godziny	30 000	100 000	200 000	30 000	100 000	200 000	30 000	100 000	200 000
Parametr Larsona-Millera	31 698	32 414	32 670	32 717	33 174	33 437	33 467	33 934	34 202
Wyznaczona wytrzymałość na pełzanie, MPa	$R_z$ 30 000	$R_z$ 100 000	$R_z$ 200 000	$R_z$ 30 000	$R_z$ 100 000	$R_z$ 200 000	$R_z$ 30 000	$R_z$ 100 000	$R_z$ 200 000
	150	128	110	105	95	82	81	70	62



Rys. 4. Parametryczna krzywa średniej czasowej wytrzymałości na pełzanie w postaci zależności  $\log \sigma_b = f(L-M)$  badanej martenzytycznej stali X10CrMoVNb9-1(P 91) gdzie:  $L-M$  parametr Larsona-Millera;  $L-M = T_b(C + \log t_r)$ ,  $\sigma_b$  - naprężenie badania,  $t_r$  - czas do zerwania,  $T_b$  - temperatura badania w K,  $C = 37$  stała materiałowa

Fig. 4. Parametric average temporary creep strength curve in the form of relationship  $\log \sigma_b = f(L-M)$  for examined martensitic steel X10CrMoVNb9-1 (P 91) where:  $L-M$  - Larson-Miller parameter;  $L-M = T_b(C + \log t_r)$ ,  $\sigma_b$  - test stress,  $t_r$  - time to rupture,  $T_b$  - test temperature in K,  $C = 37$  - material constant

## 4.2. PARAMETRYCZNE KRZYWE WYTRZYMAŁOŚCI NA PEŁZANIE

Uzyskane wyniki prób pełzania z pomiarem i bez pomiaru wydłużenia prowadzone przy stałych parametrach temperaturowo-naprężeniowych dla kilku poziomów temperatury badania oraz kilku poziomów naprężenia badania dla każdej z badanych stali, o czasie do zerwania; maksymalnie do kilkunastu tysięcy godzin, przeprowadzone do zerwania, zostały wykorzystane do zbudowania charakterystyk czasowej wytrzymałości na pełzanie w postaci krzywych parametrycznych [49, 50].

Przykład zbudowanej parametrycznej krzywej wytrzymałości na pełzanie w postaci zależności  $\log \sigma_b = f(L-M)$ , gdzie  $L-M$  to parametr Larsona-Millera dla stali X10CrMoVNb9-1(P 91), przedstawiono na rys. 4.

Parametr Larsona-Millera o postaci:

$$L-M = T(C + \log t_{re})$$

gdzie:

$\sigma$  - naprężenie,

$T$  - temperatura w skali bezwzględnej,

$C$  - stała materiałowa przy wartości  $1/T = 0$ ,

$t_r$  - czas do zerwania materiału

uwzględnia w jednej zmiennej temperaturę i czas do zerwania jako iloczyn tych dwóch zmiennych.

Znając temperaturę obliczeniową  $T_0$  i naprężenie obliczeniowe  $\sigma_0$  (wynikające z geometrii elementu i ci-

śnienia obliczeniowego  $p_0$ ) eksploatacji z parametrycznej krzywej Larsona-Millera można wyznaczyć czas do zerwania  $t_r$ , po upływie którego należy oczekiwać zniszczenia elementu.

Wyznaczoną z parametrycznej krzywej Larsona-Millera wytrzymałość na pełzanie  $R_{z/t,T}$  w temperaturze  $T = 580, 600$  i  $620^\circ\text{C}$  dla czasu  $t = 30\ 000, 100\ 000$  i  $200\ 000$  godzin zestawiono w tabeli 3.

#### 4.3. PRĘDKOŚĆ PEŁZANIA I KONIEC DRUGIEGO OKRESU PEŁZANIA

Wykonane próby pełzania z pomiarem wydłużenia w czasie próby prowadzone w stałej temperaturze i przy stałej wielkości obciążenia pozwoliły na sporządzenie krzywych pełzania w postaci zależności wielkości trwałego odkształcenia  $\varepsilon$  od czasu pełzania  $t$ . Wartością praktyczną wyznaczaną w tych próbach jest czas końca II etapu pełzania materiału, który to czas nazywany jest rozporządzalną trwałością  $t_b$  i jest częścią trwałości będącej czasem do zerwania  $t_r$ . Czas końca II etapu pełzania jest wartością charakterystyczną dla każdego badanego gatunku materiału zależną od temperatury i poziomu naprężenia [25, 27]. Uzyskane zbiory krzywych pełzania w postaci zależności trwałego odkształcenia od czasu trwania próby  $t\varepsilon = f(\sigma)$  dla kilku poziomów naprężenia badania w stałej temperaturze badania  $T_b$  przedstawiono w postaci graficznej. Przykład dla stali X10CrNiCuNb18-9-3 (Super304H) w stałej temperaturze  $T_b = 725^\circ\text{C}$  pokazano na rys. 5.

Wyznaczone wartości końca drugiego okresu pełzania  $t_{II}$ , czasu do zerwania  $t_r$  oraz udziału drugiego okresu pełzania w czasie trwania próby pełzania do zerwania ( $t_{II}/t_r$ ) zestawiono dla temperatury badania  $T_b = 725^\circ\text{C}$  w tabeli 4.

Uzyskane wartości udziału drugiego okresu pełzania w czasie trwania próby pełzania do zerwania ( $t_{II}/t_r$ ), będący również wartością stopnia wyczerpania definiowanego jako czas trwania próby pełzania  $t$  do czasu do zerwania  $t_r$ , dla różnych poziomów naprężenia w stałej temperaturze badania, pozwoliły na utworzenie zależności  $t_{II}/t_r$  od naprężenia badania  $\sigma_b$  w stałej temperatu-

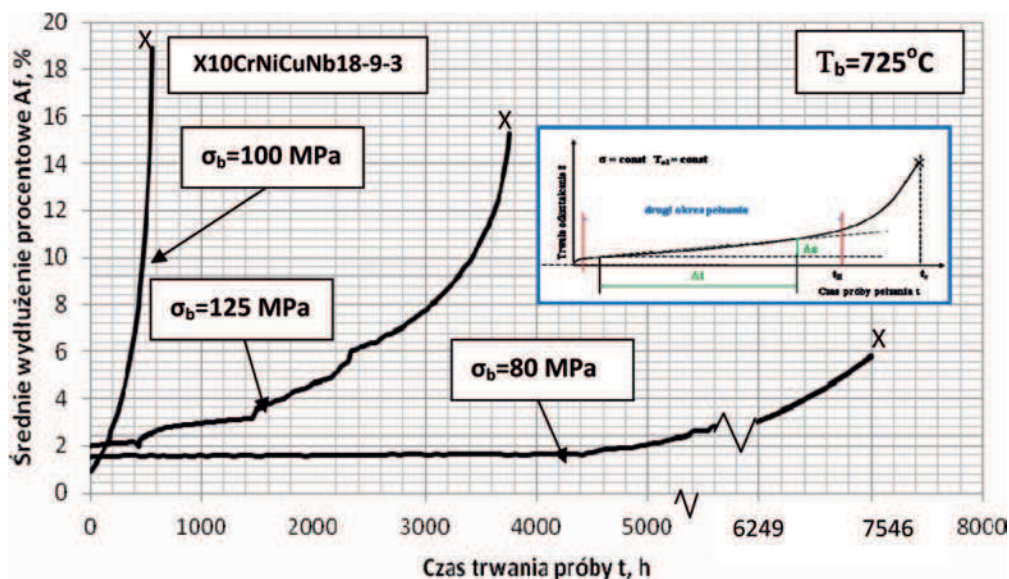
rze badania  $T_b$  ( $t_{II}/t_r = f(\sigma_b)$  dla  $T_b = \text{const.}$ ). Zależności te dla stali X10CrNiCuNb18-9-3 (Super304H) w temperaturze badania  $T_b = 725^\circ\text{C}$  pokazano na rys. 6. Ekstrapolacja wyznaczonych krzywych dla danej temperatury i wartości naprężenia odpowiadającego przewidywanemu eksploatacyjnemu pozwala na oszacowanie stopnia wyczerpania odpowiadającego końcowi drugiego okresu pełzania wyznaczając koniec czasu bezpiecznej eksploatacji.

**Tabela 4.** Czas do końca drugiego okresu pełzania  $t_{II}$ , czas do zerwania  $t_r$  oraz udział drugiego okresu pełzania w czasie do zerwania  $t_{II}/t_r$  stali X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H) w zależności od naprężenia badania w stałej temperaturze badania  $T_b = 725^\circ\text{C}$

**Table 4.** Time to end of secondary creep  $t_{II}$ , time to rupture  $t_r$  and share of secondary creep in time to rupture  $t_{II}/t_r$  for X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H) steel depending on test stress at constant test temperature  $T_b = 725^\circ\text{C}$

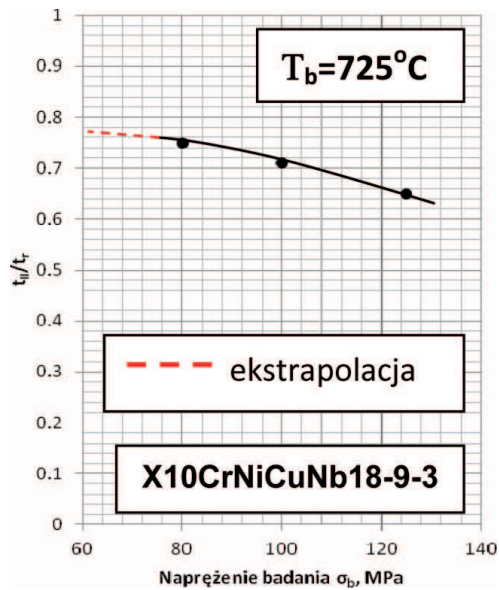
Temperatura badania $T_b = 725^\circ\text{C}$			X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H)
Naprężenie badania $\sigma_b$ , MPa			
125	100	80	
558	3755	7546	Czas do zerwania $t_r$ , h
363	2680	5680	Czas do końca drugiego okresu pełzania $t_{II}$ , h
0,65	0,71	0,75	Udział $t_{II}$ w $t_r$ , $t_{II}/t_r$

Z uzyskanych wyników prób z pomiarem wydłużenia w czasie próby dla wybranych parametrów temperaturowo-naprężeniowych badania ( $\sigma_b, T_b$ ) z zarejestrowanych krzywych pełzania w postaci zależności  $\varepsilon = f(t)$  przy stałym obciążeniu również wyznaczono szybkość pełzania. Jest ona tg kąta nachylenia wyznaczonej krzywej pełzania w stanie ustalonym. Wyznaczone szybkości pełzania umożliwiły zbudowanie zależności pomiędzy szybkością pełzania  $\varepsilon_s$  a poziomem naprężenia badania  $\sigma_b$  w stałej temperaturze badania  $T_b$  ( $\log \varepsilon_s = f(\sigma_b)$  przy  $T_b = \text{const.}$ ). Przykład zbudowanej w ten sposób charakterystyki zmian szybkości pełzania w stanie ustalonym  $\varepsilon_s$  od poziomu naprężenia w stałej temperaturze  $T_b$  w postaci graficznej dla stali



**Rys. 5.** Porównanie wyników prób pełzania z pomiarem wydłużenia w czasie próby w postaci krzywych pełzania  $\varepsilon = f(t)$  dla różnych poziomów naprężenia badania  $\sigma_b$  w stałej temperaturze badania  $T_b = 725^\circ\text{C}$  stali X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H)

**Fig. 5.** Comparison of results of creep test with elongation measurement during testing in the form of creep curves  $\varepsilon = f(t)$  for different test stress levels  $\sigma_b$  at constant test temperature  $T_b = 725^\circ\text{C}$  for X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H) steel

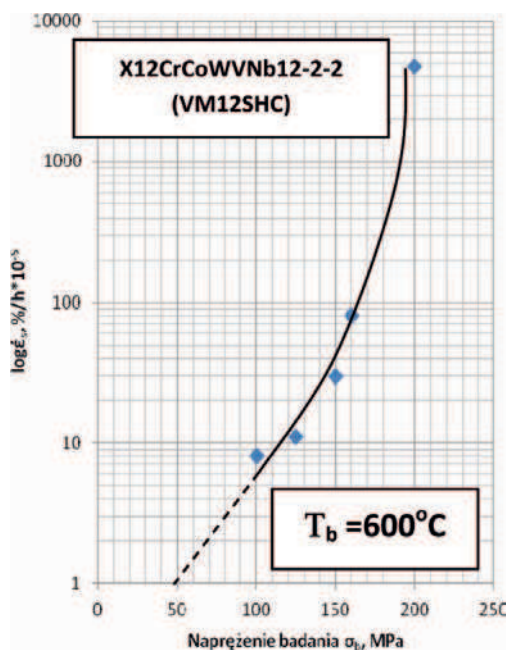


Rys. 6. Udział drugiego okresu pełzania  $t_{II}$  w trwałości  $t_r$  w zależności od poziomu naprężenia badania w stałej temperaturze badania  $T_b = 725^\circ\text{C}$  stali X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H) na podstawie prób pełzania z pomiarem wydłużenia w czasie próby

Fig. 6. Share of secondary creep  $t_{II}$  in life time  $t_r$  depending on test creep level at constant test temperature  $T_b = 725^\circ\text{C}$  for X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H) steel based on creep tests with elongation measurement during testing

X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) w temperaturze  $T_b = 600^\circ\text{C}$  przedstawiono na rys. 7.

Ze sporządzonych charakterystyk wyznaczono prognozowaną granicę pełzania 1% dla 10 000, 30 000 i 100 000 godzin dla wybranych poziomów temperatury badania  $T_b = 575, 600$  i  $625^\circ\text{C}$ , co zestawiono w tabeli 5.



Rys. 7. Szybkość pełzania w stanie stacjonarnym  $\dot{\epsilon}_s$  w funkcji poziomu naprężenia badania  $\sigma$  w stałej temperaturze badania  $T_b$  stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12CHC) w  $T_b = 600^\circ\text{C}$

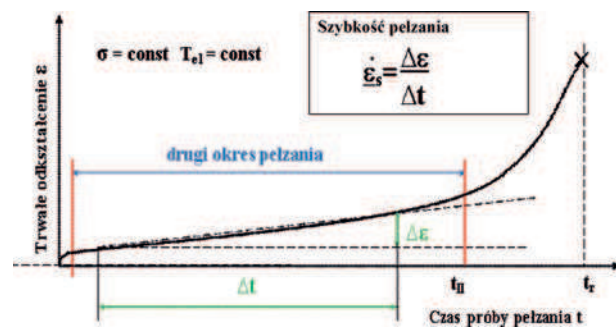
Fig. 7. Steady-state creep rate  $\dot{\epsilon}_s$  as a function of test stress level  $\sigma$  at constant test temperature of X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12CHC) steel  $T_b = 600^\circ\text{C}$

Tabela 5. Granica pełzania 1% dla 10, 30 i 100 tys. godzin stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12CHC) w zależności od temperatury badania  $T_b$

Table 5. Creep limit 1% for 10, 30 and 100 thousand hours for X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12CHC) steel depending on test temperature  $T_b$

Stal X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12)	Temperatura badania $T_b, ^\circ\text{C}$		
Granica pełzania, MPa	575	600	625
$R_{1/10\ 000}$	156 <sup>1)</sup>	115 <sup>1)</sup>	85 <sup>1)</sup>
$R_{1/30\ 000}$	112 <sup>1)</sup>	83 <sup>1)</sup>	62 <sup>1)</sup>
$R_{1/100\ 000}$	68 <sup>1)</sup>	50 <sup>1)</sup>	35 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> wartości ekstrapolowane



#### 4.4. OCENA STOPNIA WYCZERPANIA

Dla oceny przydatności i weryfikacji poprawności oceny stopnia wyczerpania metodą wykorzystującą regułę ułamków trwałości wykonano próby pełzania z pomiarem i rejestracją wydłużenia w czasie trwania próby przy zmienianym okresowo poziomie naprężenia i stałej temperaturze oraz przy zmienianym okresowo poziomie temperatury i stałym poziomie naprężenia. Próby te odwzorowują zachowanie się materiału w warunkach rzeczywistych. W trakcie eksploatacji parametry pracy zmieniają się, a zmiany te w istotny sposób wpływają na poziom i intensywność zachodzących zmian w materiale elementów kotła pracujących w warunkach pełzania w znaczący sposób obniżając rzeczywistą trwałość eksploatacyjną.

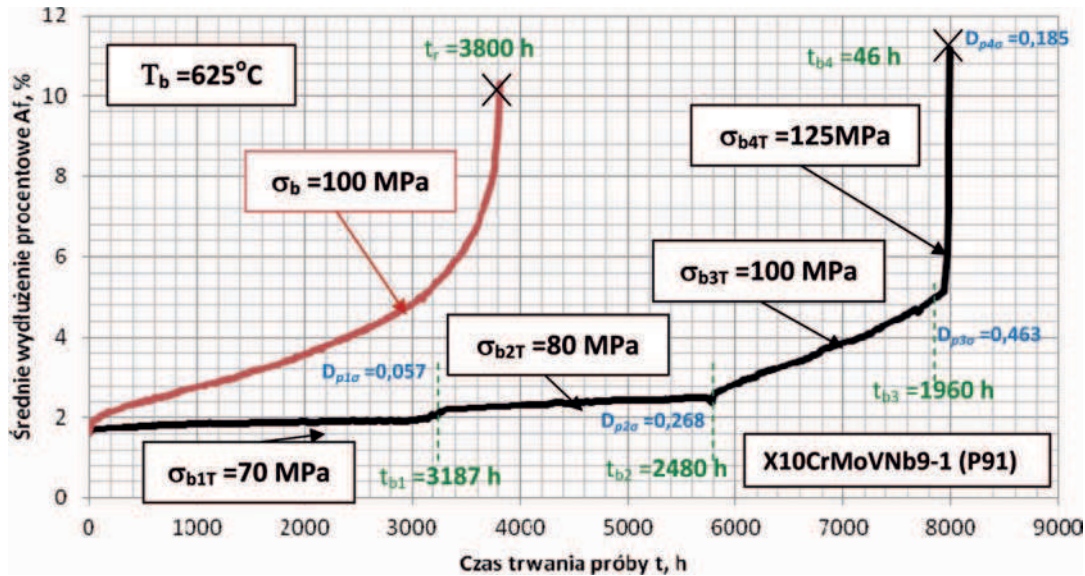
Nie istnieje jedno, ogólnie przyjęte standardowe kryterium określania czasu życia elementów pracujących w warunkach pełzania, a poddanych różnym, zmienianym wartościom naprężenia i temperatury [25, 51].

Spśród szeregu możliwych do zastosowania metod przyjęto podejście zbliżone do prawa Minera stosowanego w procesach zmęczenia, a zaproponowane przez E.L. Robinsona [52]. Jest ono najczęściej stosowanym sposobem oceny stopnia wyczerpania dla elementów pracujących w warunkach pełzania. Stanowi ono, że zniszczenie następuje, gdy suma wszystkich ułamkowych części stopnia zużycia w różnych stanach naprężenia i temperatury osiągnie wartość jeden (1):

$$D_p = \sum \left( \frac{t_1}{t_{r1}} + \frac{t_2}{t_{r2}} + \frac{t_3}{t_{r3}} + \dots \right) = \sum_i \frac{t_i}{t_{ri}} = \int \frac{1}{t_r} dt = 1 \quad (1)$$

gdzie  $t_i$  oznacza czas pełzania w określonych warunkach naprężenia i temperatury, w których czas do zniszczenia wynosi  $t_{ri}$ .

Wartość „1” we wzorze (1) jest wielkością teoretyczną oznaczającą całkowite zużycie, w praktyce stosuje się odpowiednie współczynniki bezpieczeństwa. Można przyjąć przykładowo, że element o stopniu wyczerpa-



Rys. 8. Porównanie wyników prób pełzania z pomiarem wydłużenia w czasie próby w postaci krzywych pełzania  $\varepsilon = f(t)$  dla różnych zmienianych okresowo poziomów naprężenia badania  $\sigma_b$  w stałej temperaturze badania  $T_b = 625^\circ\text{C}$  z próbą pełzania prowadzoną w stałych parametrach temperaturowo-naprężeniowych ( $\sigma_b = 100\text{ MPa}$ ;  $T_b = 625^\circ\text{C}$ ) stali X10CrMoVNb9-1 (P91)

Fig. 8. Comparison of results of creep test with elongation measurement during testing in the form of creep curves  $\varepsilon = f(t)$  for various periodically changed levels of test stress  $\sigma_b$  at constant test temperature  $T_b = 625^\circ\text{C}$  to creep test conducted at constant temperature and stress parameters ( $\sigma_b = 100\text{ MPa}$ ;  $T_b = 625^\circ\text{C}$ ) of X10CrMoVNb9-1 (P91) steel

nia 0,6 nie nadaje się do dalszej eksploatacji co wiąże się z prognozowanym zakończeniem drugiego okresu pełzania, a więc maksymalnego bezpiecznego czasu eksploatacji.

Dla oceny prawidłowości dokonywania oceny stopnia wyczerpania z zastosowaniem reguły ułamków trwałości przeprowadzono próby pełzania do zerwania z pomiarem wydłużenia dla stałych poziomów temperatury  $T_b$  i zmienianego okresowo poziomu naprężenia  $\sigma_b$  oraz przy stałym poziomie naprężenia  $\sigma_b$  i zmienianej okresowo temperaturze badania  $T_b$ . Próby takie wykonano dla materiału wybranych elementów części ciśnieniowej kotła dla każdej z trzech badanych stali.

Przykład uzyskanych wyników badań dla stali X10CrMoVNb9-1 (P91) prób pełzania w stałej temperaturze  $T_b = 625^\circ\text{C}$  i zmienianego okresowo poziomu na-

prężenia od  $\sigma_b = 70\text{ MPa}$  poprzez  $\sigma_b = 80$  i  $100\text{ MPa}$  do  $\sigma_b = 125\text{ MPa}$  przedstawiono na rys. 8. Udział ułamków trwałości Robinsona w takiej próbie pełzania tej stali zestawiono w tabeli 6.

Uzyskane dane pomiarowe pozwoliły na sprawdzenie dokładności zasady sumowania czasu dla zadanych parametrów temperaturowo-naprężeniowych materiału płaszczka komory wylotowej przegrzewacza pary z badanej stali X10CrMoVNb9-1 (P91). Wartość  $D_{p\sigma} = 0,973$  bliska jedności wskazuje w tym przypadku na wysoką dokładność tej metody.

Uzyskana suma ułamków trwałości w próbach prowadzonych dla wszystkich badanych stali zawiera się pomiędzy 0,900 a 1,000. Występujące wartości różne od 1 wynikają z przyjętych czasów do zerwania dla poszczególnych parametrów temperaturowo-napręż-

Tabela 6. Udział ułamków trwałości Robinsona w próbie pełzania stali X10CrMoVNb9-1 (P91) prowadzonej w stałej temperaturze  $T_b = 625^\circ\text{C}$  i zmienianym okresowo poziomie naprężenia  $\sigma_b$

Table 6. Share of Robinson life-time fractures in creep test for X10CrMoVNb9-1 (P91) steel conducted at constant temperature  $T_b = 625^\circ\text{C}$  and cyclically changed stress level  $\sigma_b$

Temperatura badania $T_b = 625^\circ\text{C}$				stal X10CrMoVNb9-1 (P91)	
$i$	$\sigma_{biT}$ , MPa	$t_{rbi}$ wg L-M, godziny	$t_{bi}$ , godziny	$t_b$ , godziny	$D_{p\sigma}$ ( $t_{bi}/t_{rbi}$ )
1	70	56 306	3 187	do 3187	0,057
2	80	9 255	2 480	od 3 187 do 5 667	0,268
3	100	4 234	1 960	od 5 667 do 7 627	0,463
4	125	248	46	od 7 627 do 7 673	0,185
Razem: $D_{p\sigma}$ ( $\sum D_{p\sigma}$ )					0,973

gdzie:

- $i$  – liczba stopni naprężenia  $\sigma_{biT}$  badania odpowiadających stałej temperaturze badania  $T_b$ ,
- $\sigma_{biT}$  – naprężenie badania odpowiadające  $i$ -temu stopniowi prowadzone w stałej temperaturze badania  $T_b$ ,
- $t_{bi}$  – czas badania przy  $i$ -tym poziomie naprężenia w stałej temperaturze badania  $T_b$ ,
- $t_{rbi}$  – czas do zerwania badanej stali dla  $\sigma_{biT}$  przy temperaturze badania  $T_b$  na podstawie wyznaczonej parametrycznej krzywej Larsona-Millera średniej czasowej wytrzymałości na pełzanie (zad 17),
- $t_b$  – czas badania w stałej temperaturze  $T_b$ ,
- $D_{p\sigma}$  – stosunek czasu  $t_{bi}$  przyłożonego  $i$ -tego naprężenia badania  $\sigma_{biT}$  w czasie badania  $t_{bi}$  do czasu do zerwania  $t_{rbi}$



niowych z parametrycznej krzywej średniej czasowej wytrzymałości na pełzanie dla każdego z badanych gatunków stali.

Stosowanie tej metody jest zatem przydatne, gdy dokonuje się wstępnej oceny stanu elementów krytycznych kotła pracujących w warunkach pełzania i w oparciu o zarejestrowane on-line rzeczywiste wartości podstawowych parametrów pracy. Pozostały czas eksploatacji dla zadeklarowanych parametrów dalszej pracy ze względów bezpieczeństwa powinien być jednak szacowany w stosunku do sumy ułamków trwałości wynoszącej 0,95 a nie 1.

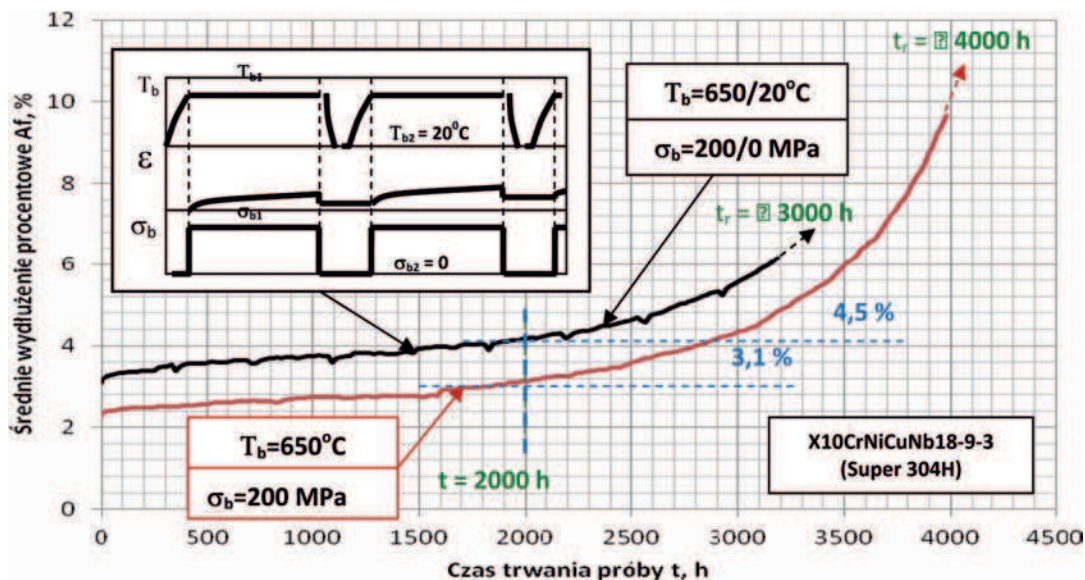
#### 4.5. CYKLICZNE PEŁZANIE

Długotrwała eksploatacja elementów pracujących w warunkach pełzania nie jest prowadzona w sposób ciągły. Odstawianie kotła wynika z konieczności przeprowadzania planowanych remontów, braku zapotrzebowania na energię elektryczną czy też z powodów występujących awarii. Kolejne uruchomienie kotła powoduje pojawienie się w materiale ponownie pierwszego okresu pełzania. Okres ten charakteryzuje się znac-

nym przyrostem trwałego odkształcenia w krótkim czasie. Aby zbadać wpływ odstawień i kolejnych uruchomień na trwałość eksploatacyjną materiału elementów pracujących w warunkach pełzania przeprowadzono próby pełzania w zmienianej cyklicznie temperaturze i przy stałej wielkości obciążenia odpowiadającego występującym w rzeczywistych warunkach pracy [54].

Każdą z prób cyklicznego pełzania przeprowadzono przy poziomie temperatury i naprężeniu odpowiadającym eksploatacyjnym każdorazowo przez 336 godzin z odstawieniem temperatury i naprężenia przez 24 godziny. Wyznaczony czas do zerwania  $t_r$  oraz wielkość trwałego odkształcenia w tak prowadzonej cyklicznej próbie pełzania porównano z wynikami standardowych prób pełzania prowadzonych w tej samej stałej temperaturze i przy tym samym poziomie naprężenia.

Przykład uzyskanych wyników cyklicznego pełzania stali X10CrNiCuNb18-9-3 (Super304H) dla przyjętej temperatury eksploatacyjnej  $T_e = 650^\circ\text{C}$  oraz naprężenia  $\sigma_e = 200\text{ MPa}$  przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Porównanie wyników prób pełzania prowadzonych w zmienianej cyklicznie temperaturze badania  $T_b = 650/20^\circ\text{C}$  i przy stałym naprężeniu badania  $\sigma_b = 200\text{ MPa}$  w porównaniu ze standardową próbą pełzania ( $T_b = 650^\circ\text{C}$ ;  $\sigma_b = 200\text{ MPa}$ ) stali X10CrNiCuNb18-9-3(Super 304H)

Fig. 9. Comparison of results of creep tests conducted at cyclically changed test temperature  $T_b = 650/20^\circ\text{C}$  and constant test stress  $\sigma_b = 200\text{ MPa}$  compared to standard creep test ( $T_b = 650^\circ\text{C}$ ;  $\sigma_b = 200\text{ MPa}$ ) of steel X10CrNiCuNb18-9-3(Super 304H)

Tabela 7. Porównanie czasu do zerwania  $t_r$  oraz wielkości trwałego odkształcenia  $\epsilon_t$ , po tym samym czasie trwania  $t = 2000$  godzin, standardowej próby pełzania ( $T_b = 650^\circ\text{C}$ ;  $\sigma_b = 200\text{ MPa}$ ) i próby cyklicznego pełzania ( $T_b = 650/20^\circ\text{C}$ ;  $\sigma_b = 200/0\text{ MPa}$ ) stali X10CrNiCuNb18-9-3(Super 304H)

Table 7. Comparison of time to rupture  $t_r$  and plastic strain  $\epsilon_t$  after the same duration of standard creep test  $t = 2000$  hours ( $T_b = 650^\circ\text{C}$ ;  $\sigma_b = 200\text{ MPa}$ ) and cyclic creep test ( $T_b = 650/20^\circ\text{C}$ ;  $\sigma_b = 200/0\text{ MPa}$ ) of X10CrNiCuNb18-9-3(Super 304H) steel

Stal X10CrNiCuNb18-9-3 (Super304H)									
Lp.	Rodzaj próby	Parametry próby				Czas trwania elementów cyklu, godziny		Czas do zerwania $t_r$ , godziny	Trwale odkształcenie po czasie $t$ $\epsilon_t$ , % (dla $t = 2000\text{ h}$ )
		Temperatura badania		$t_{r,bi}$ wg L-M, godziny		dla $T_{b1}$	dla $T_{b2}$		
		$T_{b1}$ , $^\circ\text{C}$	$T_{b2}$ , $^\circ\text{C}$	$\sigma_{b1}$ , MPa	$\sigma_{b2}$ , MPa	-	-		
1	Standardowa próba pełzania	650	-	200	-	-	-	( 4 000 ) <sup>1)</sup>	3,1
2	Próba cyklicznego pełzania	650	20	200	0	336	24	( 3 000 ) <sup>1)</sup>	4,5

<sup>1)</sup> ( ) - w nawiasach próby nie zakończone

Uzyskane wartości trwałego odkształcenia  $\epsilon_t$  po czasie  $t$  i czasy do zerwania  $t_r$  po cyklicznej i standardowej próbie pełzania zestawiono w tabeli 7.

Wielkość trwałego odkształcenia  $\epsilon_t$  w próbach cyklicznego pełzania po tym samym łącznym czasie trwania próby może być większa nawet o ponad 100% w stosunku do uzyskiwanego w standardowej próbie pełzania prowadzonej w tej samej temperaturze i przy tym samym poziomie naprężenia. Natomiast czas do zerwania  $t_r$ , a więc trwałość, może być dla prób cyklicznego pełzania nawet kilkakrotnie mniejsza. Różnice tych wielkości są zależne od gatunku stali, a więc i jej mikrostruktury oraz parametrów temperaturowo-naprężeniowych prób.

#### 4.5. WPŁYW ZMIAN W MIKROSTRUKTURZE I SKŁADZIE FAZOWYM WYDZIELEŃ NA OBNIŻENIE ODPORNOŚCI NA PEŁZANIE

Równoczesne oddziaływanie temperatury i obciążenia materiału w długim czasie, podobnie jak długotrwałe wyżarzanie, jest kontrolowane przez procesy aktywowane cieplnie. Procesy te ze wzrostem temperatury, przy równoczesnym oddziaływaniu naprężenia, ulegają przyspieszeniu obniżając odporność na pełzanie. Powoduje to obniżenie trwałości eksploatacyjnej skutkujące skróceniem czasu bezpiecznej eksploatacji materiału i wykonanego z niego elementu. Równoczesne oddziaływanie temperatury i naprężenia w długim czasie powoduje zmiany w mikrostrukturze obniżając zdolność materiału do przenoszenia wymaganych obciążeń [24–31]. Ocenę tych zmian w badanych stalach w wyniku pełzania dokonano na podstawie przeprowadzonych badań mikrostruktury. Badania te wykonano w skaningowym mikroskopie elektronowym Inspect F i wysokorozdzielczym prześwietleniowym mikroskopie elektronowym Titan 80-300 Firmy FEI. Celem tych badań było ujawnienie obrazu występującej mikrostruktury oraz identyfikacja występujących wydzielen. Badania występujących wydzielen w badanych stalach przeprowadzono na cienkich foliach Ponadto do identyfikacji występujących wydzielen i ich udziałów wykorzystano rentgenowską analizę fazową osadów izolatów wydzielen wykonaną w dyfraktometrze Empréan. Badania te wykonano dla materiału w stanie wyjściowym po próbach długotrwałego wyżarzania do ok. 30 000 godzin oraz po próbach pełzania do ok. 25 000 godzin. Wyniki tych badań przedstawiono w postaci obrazów mikrostruktury i ilości występujących wydzielen w stanie wyjściowym po długotrwałym wyżarzaniu i badaniach pełzania.

##### Stal X10CrMoVNb9-1(P91)

Stal X10CrMoVNb9-1 (P91) w stanie wyjściowym charakteryzuje się strukturą odpuszczonego martenzytu z drobnodispersyjnymi wydzieleniami typu MX, głównie wanadu oraz węglnikami  $M_{23}C_6$  bogatymi w wanad i niob. Wydzielenia te występują zarówno na granicach byłych ziarn austenitu jak i na granicach listew martenzytu. Utwardzenie wydzieleniowe będące wynikiem obecności licznych drobnych wydzielen węglikoazotków wpływa na zwiększenie odporności na pełzanie. Natomiast występujące węgliki  $M_{23}C_6$  stabilizują listwową strukturę martenzytu. W strukturze stali X10CrMoVNb9-1 w pierwszym etapie zmian struktury w wyniku pełzania zaobserwowano efekty postępujących procesów zaniku odpuszczonego martenzytu.

Skutkiem są większe i gęściej rozmieszczone wydzielienia węglików  $M_{23}C_6$  po granicach ziarn byłego austenitu oraz wewnątrz ziarn ferrytu. Pierwszym etapem zachodzących zmian powodujących degradację mikrostruktury jest zatem częściowy rozpad odpuszczonego martenzytu oraz pojawianie się łańcuszków wydzielen na granicach ziarn pierwotnego austenitu i na granicach listew. Kolejnym etapem w zmianie w obrazie mikrostruktury wskutek postępującego procesu pełzania jest znaczny zanik odpuszczonego martenzytu przy dalszym wzroście wydzielen jako skutek ich koagulacji i koalescencji. Etap ten charakteryzuje się zatem powstawaniem podziarn i wzrostem wielkości wydzielen z pojawieniem się znacznej ilości faz międzymetalicznych. Ostatnim etapem zmian w mikrostrukturze jest całkowity zanik odpuszczonego martenzytu. Powstaje subziarnista mikrostruktura ferrytu z wydzieleniami węglików i faz międzymetalicznych znacznej wielkości.

##### Stal X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12CHC)

Charakter zmian zachodzących w mikrostrukturze stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12) w wyniku długotrwałego pełzania jest podobny do zachodzących w stali X10CrMoVNb9-1 (P91). W pierwszym etapie zmiany w strukturze tej stali w wyniku pełzania polegają na zapoczątkowaniu procesu zaniku odpuszczonego martenzytu. Pojawiają się większe i gęściej rozmieszczone wydzielienia węglików  $M_{23}C_6$  występujące na granicach ziarn byłego austenitu oraz wewnątrz ziarn ferrytu. Miejscami po granicach ziarn można zaobserwować łańcuszki węglików  $M_{23}C_6$ . W kolejnym etapie wskutek postępującego procesu pełzania w obrazie mikrostruktury obserwuje się znaczny zanik listew odpuszczonego martenzytu, któremu towarzyszy koagulacja i koalescencja wydzielen. W mikrostrukturze powstają podziarna na granicach, których pojawiają się wydzielienia węglików, a wewnątrz znacznej wielkości faza międzymetaliczna (faza Lavesa) (Rys. 11a). Końcowym etapem zmian w mikrostrukturze jest występowanie subziarnistej mikrostruktury ferrytu z wydzieleniami węglików i fazy międzymetalicznej znacznej wielkości.

##### Stal X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H)

W stanie wyjściowym stal X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H) charakteryzuje się strukturą austenitu z nielicznymi wydzieleniami węglikoazotków niobu Nb(C,N) oraz drobnodispersyjnymi wydzieleniami wzbogaconymi w miedź, występującymi głównie wewnątrz ziarn austenitu. Drobnodispersyjne wydzielenia tego typu stanowią skuteczną przeszkodę dla ruchu dyslokacji, zapewniając tym samym wysoką odporność na pełzanie tej stali. Pierwszym etapem zmian mikrostruktury stali X10CrNiCuNb18-9-3 (Super 304H) wskutek równoczesnego oddziaływania temperatury i naprężenia w czasie jest proces wydzieleniowy, głównie po granicach ziarn austenitu oraz wzrost fazy NbCrN [54]. Dalsza eskpozycja w warunkach pełzania nie powoduje zaniku drobnodispersyjnych wydzielen występujących wewnątrz ziarn. Powoduje jednak pojawienie się siatki wydzielen na granicach ziarn austenitu, których tworzenie się oraz wzrost skutkuje zubożeniem osnowy, głównie w chrom, obniżając odporność na pełzanie oraz utlenianie [54, 55]. Ostatnim stadium zmian jest powstanie mikrostruktury austenitycznej o zróżnicowanej wielkości z wydzieleniami wewnątrz ziarn auste-

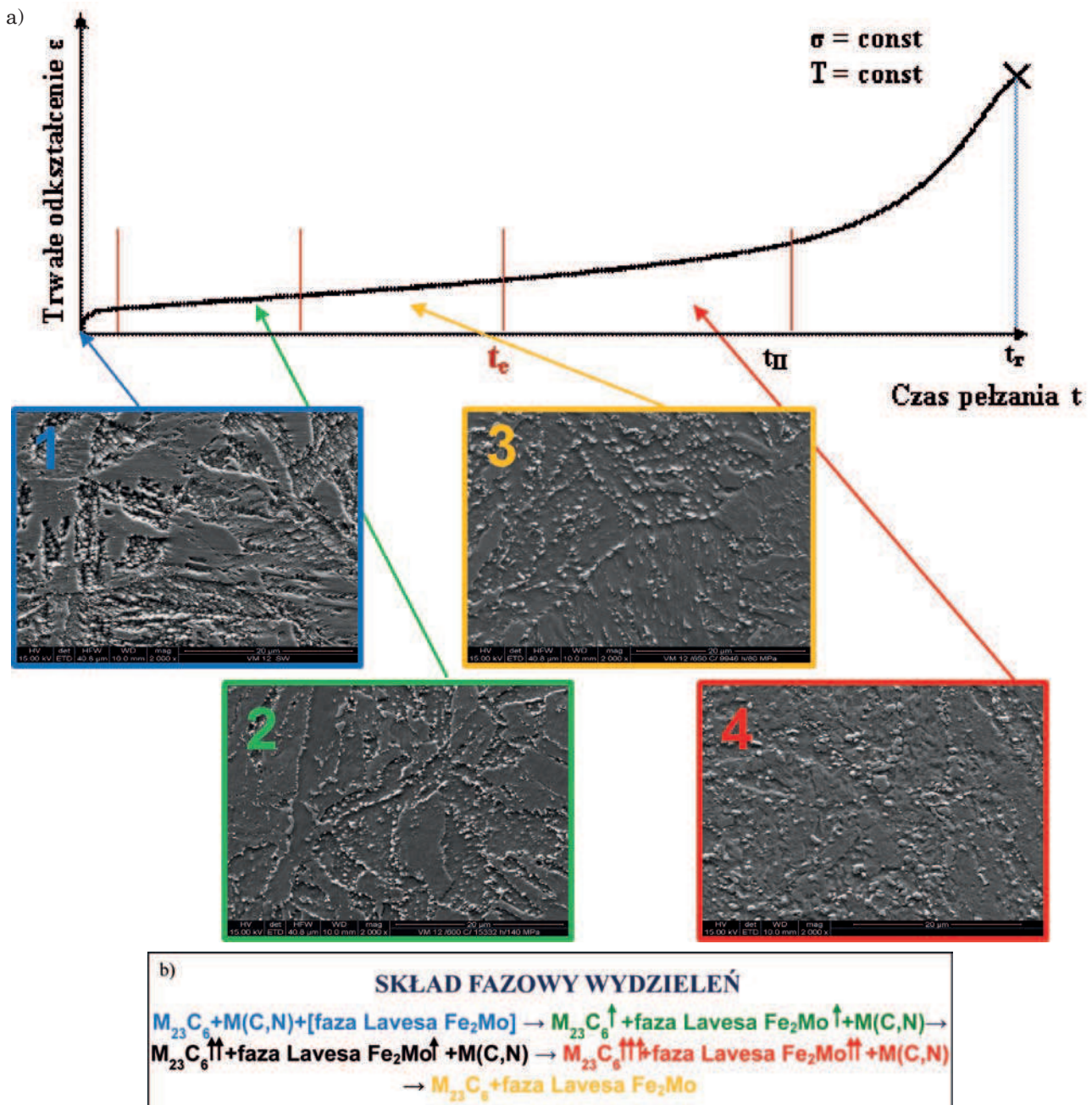
nitru i ze znacznej wielkości skoagulowanymi wydzieleniami na granicach ziarn.

Na podstawie przeprowadzonych badań, ujawnionych obrazów mikrostruktury i identyfikacji występujących wydzielen zaproponowano proces ewolucji mikrostruktury oraz sekwencję zmian składu fazowego wydzielen w wyniku pełzania. Ponadto zaprezentowano w postaci graficznej klasy struktury w zależności od stanu jej podstawowych składników i stopnia rozwoju procesów wydzieleniowych w powiązaniu ze stopniem wyczerpania i względnym odkształceniem po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania każdej z badanych stali. Przykłady ilustracji procesu ewolucji struktury w wyniku pełzania oraz jej klasyfikację w zależności od stopnia wyczerpania pokazano w rozdziale 5.

## 5. PROPONOWANA METODOLOGIA OCENY STOPNIA WYCZERPANIA NA PODSTAWIE ZMIAN W MIKROSTRUKTURZE

Przeprowadzone próby długotrwałego wyżarzania oraz pełzania, choć ograniczone tylko do czasu trwania projektu, pozwoliły na zaproponowanie sekwencji zmian w obrazie mikrostruktury i procesach wydzieleniowych w wyniku oddziaływania temperatury i naprężenia w czasie na badane stale.

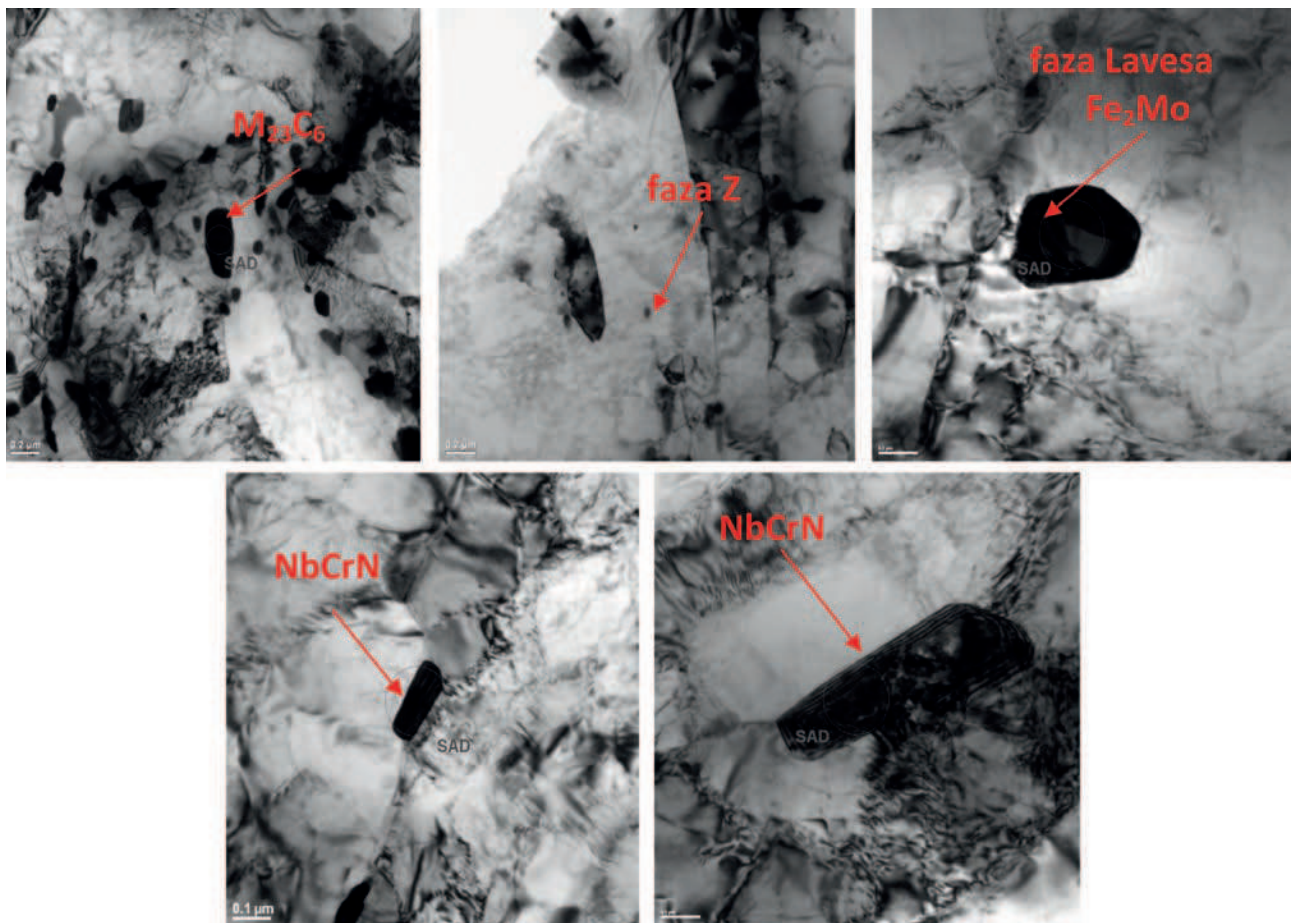
Zaproponowaną metodologię w zakresie zobrazowania zmian w mikrostrukturze z rozwojem procesu pełzania oparto o dotychczasowe dokonania autorów



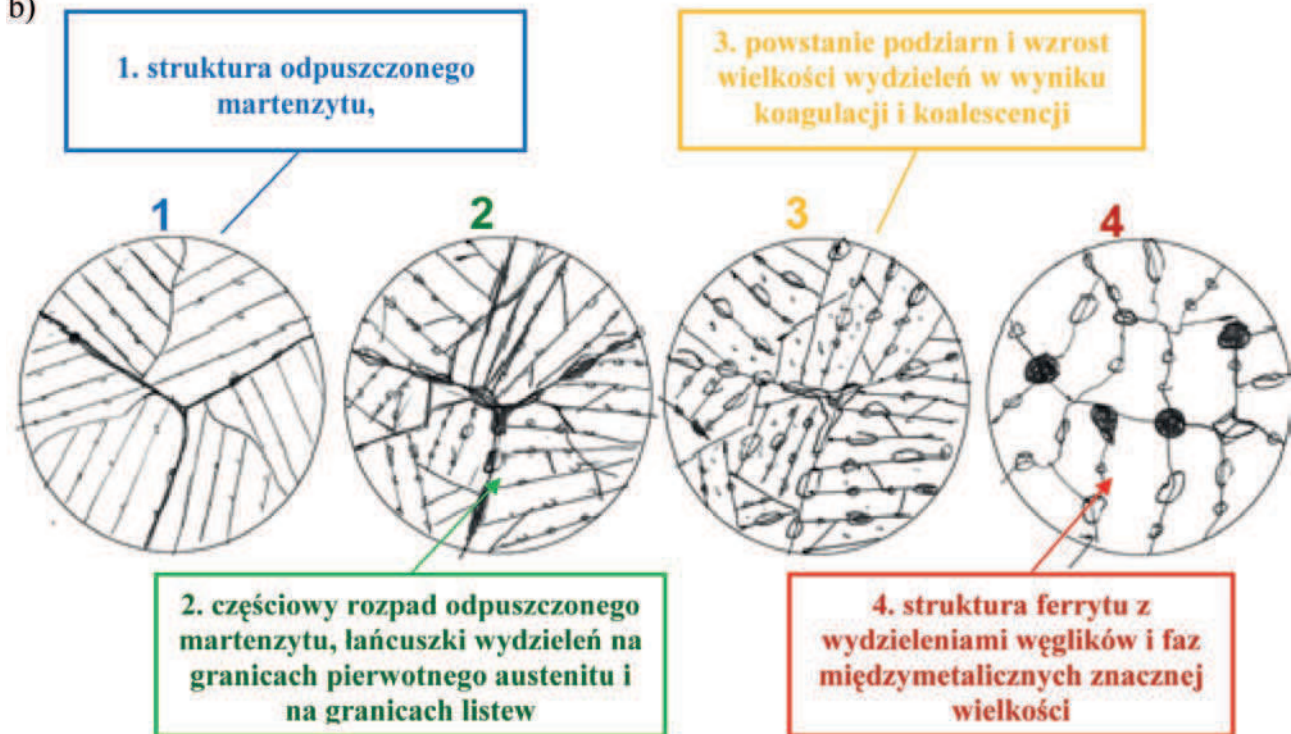
Rys. 10. Zmiany w strukturze stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) w wyniku pełzania a) obraz mikrostruktury, b) zmiany w składzie fazowym wydzielen

Fig. 10. Structural changes in X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) steel due to creep a) image of microstructure, b) changes in phase composition of precipitates

a)

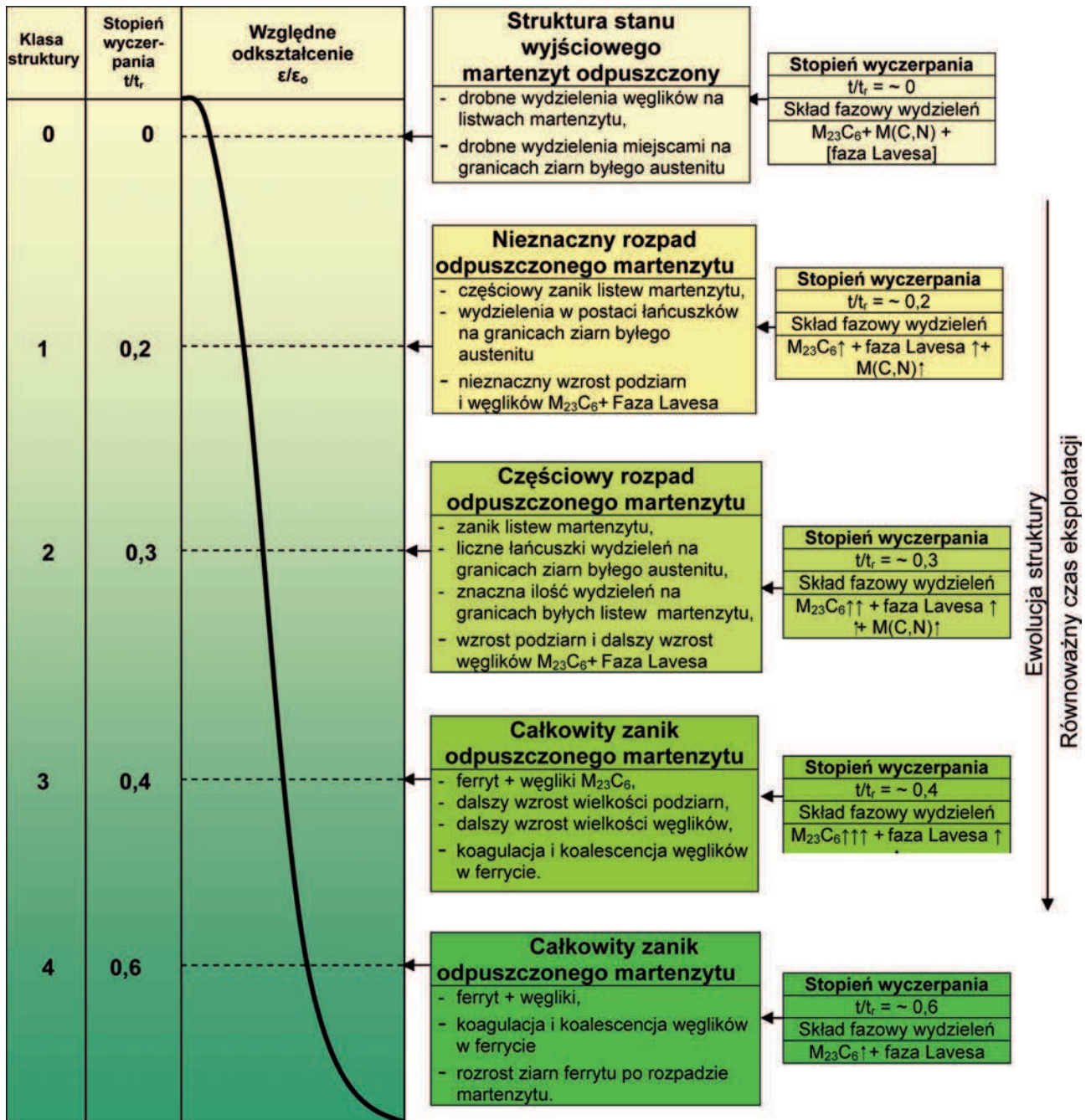


b)



Rys. 11. Zmiany w strukturze stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12CHC) w wyniku pełzania proces wydzieleniowy obserwowany w TEM, b) model ewolucji mikrostruktury

Fig. 11. Structural changes in X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12CHC) steel due to creep precipitation process observed with TEM, b) microstructure evolution model



Rys. 12. Klasy struktury stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12) w zależności od stanu jej podstawowych składników i stopnia rozwoju procesów wydzieleniowych przypisanych stopniowi wyczerpania i względnemu odkształceniu po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania

Fig. 12. Structure classes of X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12) steel depending on condition of its basic elements and development degree of precipitation processes assigned to exhaustion extent and relative strain after long-term service under creep conditions

[24–31]. Dla opracowania elementów składowych przyjętej metodologii posłużyły uzyskane wyniki badań pełzania, struktury materiału obserwowanej w skaningowym i prześwietleniowym mikroskopie elektronowym oraz wyniki badań składu fazowego wydzieliń zidentyfikowanych na podstawie rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej w pobranych elektrolitycznie ich osadach.

Zmiany w obrazie mikrostruktury obserwowanej w skaningowym mikroskopie elektronowym oraz proponowaną sekwencję zmian w składzie fazowym wydzieliń po pełzaniu przedstawiono na rys. 10 na przy-

kładzie stali o strukturze odpuszczonego martenzytu w gatunku X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC).

Natomiast na rys. 11a przedstawiono obrazy mikrostruktury obserwowanej w prześwietleniowym mikroskopie elektronowym wraz z zaznaczonymi typami zidentyfikowanych wydzieliń oraz na rys. 11b proponowany model zmian w strukturze w wyniku pełzania tej stali.

Proponowaną dla stali X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12SHC) klasyfikację struktury po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania w zależności od stanu jej podstawowych składników i stopnia rozwoju

procesów wydzieleniowych w powiązaniu ze stopniem wyczerpania i względnym odkształceniem przedstawiono na rys. 12.

Identyczną metodologię i w podobny sposób zobrażowano zmiany w strukturze spowodowane pełzaniem dla pozostałych dwóch gatunków stali będących przedmiotem badań [54].

## 6. PODSUMOWANIE

W prognozowaniu trwałości eksploatacyjnej części ciśnieniowej materiałów i elementów kotłów energetycznych pracujących w warunkach pełzania niezbędnym jest posiadanie charakterystyk właściwości na pełzanie oraz charakterystyk zmian w strukturze zachodzących w materiale w wyniku równoczesnego oddziaływania temperatury i naprężenia w czasie. Problemem do rozwiązania najczęściej jest nie tyle określenie charakteru zachodzących zmian co liczbowy ich wymiar determinujący przydatność do dalszej eksploatacji.

Dla stworzenia charakterystyk właściwości na pełzanie przeprowadzono szereg prób pełzania z pomiarem i bez pomiaru wydłużenia w czasie trwania próby, których liczba i parametry temperaturowo-naprężeniowe zostały tak dobrane aby uzyskać możliwość stworzenia charakterystyk w okresie trwania projektu. Natomiast charakter zachodzących zmian w mikrostrukturze zdefiniowano w oparciu o materiał po próbach pełzania i badaniach długotrwałego wyżarzania w temperaturze odpowiadającej przewidywanej eksploatacyjnej.

Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki:

1. skróconych prób pełzania przy stałym poziomie naprężenia odpowiadającym wymaganemu eksploatacyjnemu przyjętym dla badanych stali i w różnych poziomach temperatury badania znacznie wyższej od temperatury eksploatacyjnej posłużyły, poprzez ekstrapolację, do wyznaczenia wytrzymałości na pełzanie dla poziomów temperatury odpowiadającej przewidywanej eksploatacyjnej (Tab. 1). Sporządzone charakterystyki skróconych prób pełzania umożliwiły wyznaczenie szacowanego poziomu temperatury dla wymaganych czasów do zerwania 10, 30, 100 i 200 tys. godzin przy naprężeniu odpowiadającym eksploatacyjnemu (Tab. 2),
2. prób pełzania z pomiarem i bez pomiaru wydłużenia prowadzonych przy stałych parametrach temperaturowo-naprężeniowych dla kilku poziomów temperatury badania oraz kilku poziomów naprężenia badania dla każdej z badanych stali, o czasie do zerwania; maksymalnie do ok. dwudziestu tysięcy godzin, przeprowadzone do zerwania, wykorzystano do zbudowania charakterystyk czasowej wytrzymałości na pełzanie w postaci krzywych parametrycznych (Rys. 4). Zbudowane parametryczne krzywe Larsona-Millera wytrzymałości na pełzanie pozwalają wyznaczyć czas do zerwania  $t_r$  po upływie którego należy oczekiwać zniszczenia elementu dla znanej temperatury obliczeniowej  $T_0$  i naprężenia obliczeniowego  $\sigma_0$  (wynikających z geometrii elementu i ciśnienia obliczeniowego  $p_0$ ) (Tab. 3),
3. prób pełzania z pomiarem wydłużenia w czasie próby prowadzonych w stałej temperaturze i przy stałej wielkości obciążenia umożliwiły sporządzenie krzywych pełzania w postaci zależności wielkości trwałego odkształcenia  $\epsilon$  od czasu pełzania  $t$  (Rys. 5). Wartością praktyczną wyznaczaną w tych próbach jest czas końca II etapu pełzania materiału, który to czas nazywany jest rozporządzalną trwałością  $t_b$  i jest częścią trwałości będącej czasem do zerwania  $t_r$ . Czas końca II etapu pełzania jest wartością charakterystyczną dla każdego badanego gatunku materiału zależną od temperatury i poziomu naprężenia (Tab. 4). Uzyskane zbiory krzywych tworzą charakterystyki badanych stali w tym zakresie,
4. wartości udziału drugiego okresu pełzania w czasie trwania próby pełzania do zerwania ( $t_{II}/t_r$ ), będące również wartością stopnia wyczerpania definiowanego jako czas trwania próby pełzania  $t$  do czasu do zerwania  $t_r$ , dla różnych poziomów naprężenia w stałej temperaturze badania, pozwoliły na utworzenie zależności  $t_{II}/t_r$  od naprężenia badania  $\sigma_b$  w stałej temperaturze badania  $T_b$  ( $t_{II}/t_r = f(\sigma_b)$  dla  $T_b = \text{const.}$ ) (Rys. 6). Ekstrapolacja wyznaczonych krzywych dla danej temperatury i wartości naprężenia odpowiadającego przewidywanemu eksploatacyjnemu pozwala na oszacowanie stopnia wyczerpania odpowiadającego końcowi drugiego okresu pełzania wyznaczającego koniec czasu bezpiecznej eksploatacji.
5. prób pełzania z pomiarem i rejestracją wydłużenia w czasie trwania próby przy zmienianym okresowo poziomie naprężenia i stałej temperaturze oraz przy zmienianym okresowo poziomie temperatury i stałym poziomie naprężenia umożliwiły ocenę przydatności i weryfikację poprawności oceny stopnia wyczerpania metodą wykorzystującą regułę ułamków trwałości (Rys. 8). Tak prowadzone próby pełzania odwzorowują zachowanie się materiału w warunkach rzeczywistych. W trakcie eksploatacji parametry pracy zmieniają się, a zmiany te w istotny sposób wpływają na poziom i intensywność zachodzących zmian w materiale elementów kotła pracujących w warunkach pełzania w znaczący sposób obniżając rzeczywistą trwałość eksploatacyjną. Uzyskana suma ułamków trwałości w próbach prowadzonych dla wszystkich badanych stali zawiera się pomiędzy 0,900 a 1,000 (Tab. 6). Występujące wartości różne od 1 wynikają z przyjętych, z parametrycznej krzywej średniej czasowej wytrzymałości na pełzanie, czasów do zerwania dla poszczególnych parametrów temperaturowo-naprężeniowych dla każdego z badanych gatunków stali. Stosowanie tej metody jest zatem przydatne, gdy dokonuje się wstępnej oceny stanu elementów krytycznych kotła pracujących w warunkach pełzania i w oparciu o zarejestrowane on-line rzeczywiste wartości podstawowych parametrów pracy. Pozostały czas eksploatacji dla zadeklarowanych parametrów dalszej pracy ze względów bezpieczeństwa powinien być jednak wyznaczony w stosunku do sumy ułamków trwałości wynoszącej 0,95, a nie 1.
6. prób pełzania w zmienianej cyklicznie temperaturze i przy stałej wielkości obciążenia odpowiadającego występującym w rzeczywistych warunkach pracy umożliwiły określenie wpływu odstawień i kolejnych uruchomień na trwałość eksploatacyjną materiału elementów pracujących w warunkach pełzania (Rys. 9). Wielkość trwałego odkształcenia  $\epsilon_t$  w próbach cyklicznego pełzania po tym samym łącznym czasie trwania próby może być większa nawet o ponad 100% w stosunku do uzyskiwanego w standardowej próbie pełzania prowadzonej w tej samej temperaturze i przy tym samym poziomie naprężenia.

Natomiast czas do zerwania  $t_r$ , a więc trwałość, może być dla prób cyklicznego pełzania nawet kilkakrotnie mniejsza. Różnice tych wielkości są zależne od gatunku stali, a więc i jej mikrostruktury, oraz parametrów temperaturowo-naprężeniowych prób (Tab. 7).

7. prób długotrwałego wyżarzania oraz pełzania, choć ograniczonych tylko do czasu trwania projektu, pozwoliły na zaproponowanie sekwencji zmian w obrazie mikrostruktury i procesach wydzieleniowych w wyniku oddziaływania temperatury i naprężenia w czasie na badane stale oraz zaproponowanie modelu zmian w strukturze w wyniku pełzania dla każdej z badanych stali (Rys. 10). Ponadto zaproponowano dla każdej z nich klasyfikację struktury po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania w zależności od stanu ich podstawowych składników i stopnia rozwoju procesów wydzieleniowych w powiązaniu ze stopniem wyczerpania i względnym odkształceniem. Sekwencja zmian w obrazie

mikrostruktury (Rys. 10a) i procesach wydzieleniowych (Rys. 10b, 11a), zaproponowane modele zmian w strukturze (Rys. 11b) oraz klasyfikacja struktury po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania (Rys. 12) są elementami zaproponowanej metodologii oceny stopnia wyczerpania i przydatności materiału do dalszej eksploatacji. Będą one podlegały weryfikacji i uzupełnieniom w miarę uzyskiwania wyników badań po dłuższych czasach trwania prób pełzania i dłuższym czasie długotrwałego wyżarzania.

**Wyniki zamieszczone w publikacji zostały użyte w ramach badań współfinansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju na podstawie umowy NR15 0060 10/2011 – Projekt: „Ocena zachowania się i prognoza długotrwałej pracy stali nowej generacji na elementy kotłów eksploatowanych powyżej temperatury granicznej”.**

## LITERATURA

- Dobrzański J., Duda P., Mirecki L.: Modelowanie zjawiska pełzania oraz symulacja pracy wybranych elementów przegrzewacza pary części ciśnieniowej kotła o nadkrytycznych parametrach pracy, Prace IMŻ, t. 66, nr 3, 2014, s. 29-41
- Viswanathan R., Bakker W.: Materials for Ultrasupercritical Coal Power Plants - Boiler Materials: Part 1. Journal of Materials Engineering and Performance 10, 2001, s. 81-95.
- ASTM A213/A213M-99A: Standard Specification for Seamless Ferritic and Austenitic Alloy – Steel Boiler, Superheater, and Heat-Exchanger Tubes.
- ASME Case 2199: Cases of ASME Boiler and Pressure Vessel Code – Seamless 2,25Cr-1,6W-V-Nb Material Section 1, June 1995.
- Dobrzański J., Zieliński A., Maciosowski A., Characteristics of changes in structure and mechanical properties of new steel for power plants (2,5÷12%Cr). Report IMŻ nr S0-0438/2003, (unpublished), 2003
- Materials from Sumitomo Metal Industries Ltd No 903F-2666, 906F-3220, 908F-3403 Development of High Strength 2,25Cr-1,6W-V-Nb Steel Tube (HCM2S) for Boiler Application. Oct.1993, May 1998.
- Deshayes F., Bendick W., Haarmann K., Vaillant J.C.: Vallourec Research Center, Manesmann Research Institute, Vallourec-Manesmann Tubes – New 2÷3%Cr Steel Grades for Waterwall Panels and Superheaters, Raport COST 501 –Liege, Oct. 1998.
- Kosman G., Rusin A., Taler J., Pawlik M.: Zagadnienia projektowania i eksploatacji kotłów i turbin do nadkrytycznych bloków węglowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2010.
- Masuyama F.: Steam Plant Material Developments in Japan. 6<sup>th</sup> Int. Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 1998, Liege, Belgium. ISBN 389336, Forschungszentrum Jülich 1998, p.1087.
- Data Package for NF616 Ferritic Steel (9Cr-0,5Mo-1,8W-Nb-V), Nippon Steel.
- NIMS Creep data sheet No 43. Data Sheets on the elevated temperature properties of 9Cr-1Mo-V-Nb steel for power boilers. (ASME SA-213/SA-213M Grade T91). NIMS, Japan 1996.
- NIMS Creep data sheet No 48. Data Sheets on the elevated temperature properties of 9Cr-0,5Mo-1,8W-V-Nb steel tube for power boilers. (ASME SA-213/SA-213M Grade T92). NIMS, Japan 2002.
- Vaillant J.C., Vandenberghe B., Zakine Z., Gabrel J., Bendick W., Deshayes F.: The T23/P23 Book, Vallourec&Manesmann Tubes 2006.
- Deshayes F., Bendick W., Haarmann K., Vaillant J.C.: Vallourec Research Center, Manesmann research Institute, Vallourec-Manesmann Tubes – New 2÷3%Cr Steel Grades for Waterwall Panels and Superheaters raport COST 501 –Liege, Oct. 1998.
- Sklenicka V., Kucharova K., Svoboda M., Kloc L., Kudrman J., Effect of nonsteady loading on creep behaviour of advanced 9-12% fossil power plant steel, 8<sup>th</sup> Int. Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 2006, Liege, Belgium. ISBN 389336-436-6, Forschungszentrum Jülich 2006, 1127-1136.
- Abe F., Horiuchi M.T., Taneike M., Sawada K., Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature, Mat. Sci. Eng. A,378, 2004, 299
- Dobrzański J., Zieliński A.: Dobór i zbadanie materiałów, opracowanie unowocześnionej konstrukcji oraz wykonanie nowych elementów przegrzewaczy pary dla kotłów w blokach 360 i 500 MW. Raport PC7 T08B 254 2000 C/5153 2003. Gliwice, niepublikowane
- Dobrzański J. i inni: Opracowanie charakterystyk użytkowych nowej generacji stali do budowy elementów ciśnieniowych kotłów nadkrytycznych /opracowanie danych dla konstruktorów, wytwórców i użytkowników urządzeń energetycznych. Sprawozdanie IMŻ Nr PZ-00003/3/BM/2001- niepublikowane.
- Hernas A. i inni, Materiały i Technologie do budowy kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów, Praca zbiorowa pod redakcją A. Hernasa, Katowice 2009,
- Hernas A. i inni, Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów o parametrach nadkrytycznych o temperaturze pary do 700°C, Praca zbiorowa pod redakcją A. Hernasa, Gliwice 2013
- European project “Advanced 700°C PF Power Plant” (AD700)
- European project “Component Test Facility for a 700 °C Power Plant installed in Scholven Power Plan” (COMTES700)
- COST 538 Forecasting of life and residual life of material and welded joints of power boiler pressure section components after long-term service at creep conditions
- Dobrzański J., Hernas A., Moskal G.: Microstructural degradation in power plant steels, Chapter No. 9 in book: J.E. Oakey (ed.), Power plant life management and performance improvement, Woodhead Publishing Limited, Sawston, UK, 2011 ISBN 978-1-84569-726-6 str. 222-271
- Dobrzański J.: Materiałoznawcza interpretacja trwałości stali dla energetyki, Wyd. Open Access Library, Volume 3, 2011
- Zieliński A., Dobrzański J., Renowicz D., Hernas A.: The estimation of residual life of low-alloy cast steel Cr-Mo-V type after long-term creep service, Fifth International Conference on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants, Marco Island, Florida USA. EPRI, 2007, 34
- Hernas A., Dobrzański J.: Trwałość i niszczenie elementów kotłów i turbin parowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2003
- Dobrzański J.: Charakterystyki materiałowe stali 14MoV63 (13HMF) po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania

- jako niezbędne składowe oceny stanu i przydatności do dalszej eksploatacji poza obliczeniowy czas pracy elementów części ciśnieniowej kotłów energetycznych, *Energetyka*; Zeszyt tematyczny nr XIX, p. 33-39. Listopad 2009
29. Dobrzański J.: Charakterystyki materiałowe stali 10CrMo910 (10H2M) po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania niezbędne w ocenie stanu i przydatności do dalszej eksploatacji materiału elementów ciśnieniowych kotłów energetycznych, *Energetyka*, Zeszyt tematyczny XIX (2009) 27-33
  30. Dobrzański J., Zieliński A., Krztoń H.: Mechanical properties and structure of the Cr-Mo-V low-alloyed steel after long-term service in creep condition, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 23/1 (2007) 39-42
  31. Dobrzański J., Krztoń H., Zieliński A.: Development of the precipitation processes in low-alloy Cr-Mo type steel for evolution of the material state after exceeding the assessed lifetime, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 23/2 (2007) 19-22
  32. Paszkowska J., Zieliński A., Paszkowska H.: Wyznaczanie trwałości resztkowej i czasu dalszej bezpiecznej pracy na przykładzie materiału rodzimego i złącza spawanego, *Prace IMŻ* 61/1 (2009) 9-25
  33. Paszkowska H., Hernas A., Zieliński A., Dobrzański J.: Microstructural and mechanical properties changes of T321H steel after long time creep service, *J. of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 58, 1 May 2012, p.16-23
  34. Dobrzański J., Cieśla M.: Wpływ długotrwałej eksploatacji na zmianę właściwości użytkowych materiału komór przegrzewaczy pary pracujących w warunkach pełzania wykonanych z martenzytycznej stali X20CrMoV11-1, *Prace IMŻ*, T 65, nr 4, 2013, s.23-38
  35. Zielińska-Lipiec A.: The Analysis of Microstructural Stability of Modified Martensitic Deformation, AGH 2005 Kraków ISSN 0867-8631, Poland
  36. Gabrel J., Bendick W., Vandenberghe B., Lefabrre B: Status of development of the VM12 steel for tubular applications in advanced power plants. 8<sup>th</sup> Int. Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 2006, Liege, Belgium. ISBN 389336-436-6, Forschungszentrum Jülich 2006, p.1065
  37. Dobrzański J.: Nowej generacji martenzytyczne stale 9-12% Cr do pracy w warunkach pełzania na elementy krytyczne części ciśnieniowej kotłów energetycznych o nadkrytycznych parametrach pracy, *Prace IMŻ* T 63, 2011, s 1-13
  38. Zielińska-Lipiec A., Koziół T., Czyrska-Filemonowicz A.: Quantitative characterisation of the microstructure high chromium steel with boron for advanced steam power plants, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 43/1, 2010, s. 200-204
  39. Dobrzański J.: Nowe niskostopowe stale na element komór parownika kotłów energetycznych o nadkrytycznych parametrach pracy, *Prace IMŻ*, T 63, nr 4, 2011, s.14-31
  40. Dobrzański J., Zieliński A.: Properties and structure of the new martensitic 12% Cr steel with tungsten and cobalt for use in ultra-supercritical coal fired power plants. *Inżynieria Materiałowa* nr 3-4 (157-158), str. 134-137, 2007
  41. Kouichi Maruyama, Kota Sawada, Junichi Koike: Strengthening Mechanisms of Creep Resistant Tempered Martensitic Steel. *ISIJ International*, Vol. 41 (2001), No. 6, p. 641-653
  42. Vaillant J.C., Vandenberghe B., Zakine Z., Gabrel J., Bendick W., Deshayes F.: *The T23/P23 Book*, Vallourec&Mannesmann Tubes 2006
  43. Dobrzański J., Zieliński A., Hernas A.: Struktura i własności nowych stali żarowytrzymałych o podstawie ferrytycznej, *Materiały i Technologie do budowy kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów*, Praca zbiorowa pod redakcją A. Hernasa, Katowice 2009, s. 48-49
  44. Golański G., Zieliński A.: "VM12 – nowa stal z kobaltem dla energetyki" *Hutnik Wiadomości Hutnicze* nr 3, str. 228-233. 2011
  45. COST 522, Power generation in the 21st century : ultra-efficient , low-emission plant
  46. COST 536, Alloy Development for Critical Components of Environmentally Friendly Steam Power Plant
  47. Dobrzański J., Zieliński A.: Ocena trwałości eksploatacyjnej stali energetycznych pracujących powyżej temperatury granicznej w oparciu o skrócone próby pełzania, *Materiały IX Seminarium naukowo-technicznego nt. Badania materiałowe na potrzeby elektrowni i przemysłu energetycznego*, Zakopane, 2002, s. 97-108
  48. Dobrzański J., Zieliński A., Paszkowska H.: Sposób oceny trwałości resztkowej na przykładzie materiału rodzimego i złącza spawanego po długotrwałej eksploatacji w warunkach pełzania znacznie poza czas obliczeniowy eksploatacji. *Prace IMŻ* 61/3 (2009) s. 34-37
  49. Larson F.R., Milller J.: *Trans ASME*, 74, 1952, 765
  50. Monkman F.C., Grant N.J.: *Proc. ASTM*, 56 1956, 593
  51. ECCO DATA SHEETS 2005, The European Creep Collaborative Committee
  52. Cane B.J.: *Mat. Forum* 9, 1986, 5
  53. Robinson L.E.: *Trans ASME*, 74, 1952, 777
  54. Dobrzański J., Duda P., Purzyńska H., Mirecki L., Zieliński A.: Projekt rozwojowy NR 15 0060 10, Ocena zachowania się i prognoza długotrwałej pracy stali nowej generacji na elementy kotłów eksploatowanych powyżej temperatury granicznej; Sprawozdanie merytoryczne z wykonanych badań przemysłowych (stosowanych) i prac rozwojowych, Gliwice 2013, niepublikowane
  55. Hernas A., Augustyniak B., Moskal G., Chmielewski W.: Degradacja austenitycznej stali 321H podczas długotrwałej eksploatacji, *Energetyka*, Zeszyt Tematyczny nr XIX, 2009, Projektowanie i Innowacje remontowe w Energetyce, 2009, s. 65-68