

## OCENA ZMIAN STRUKTURALNYCH STALI ŻAROODPORNEJ X10CrAl24 EKSPLOATOWANEJ W WYSOKIEJ TEMPERATURZE PIECA ENERGETYCZNEGO

### Streszczenie

*W pracy przedstawiono wyniki badań zmian mikrostruktury stali żaroodpornej chromowo-krzemowej z dodatkiem aluminium wywołanych długotrwałym oddziaływaniem temperatur w zakresie 500 ÷ 1100 °C, w czasie 140 godzin, w piecach opalanych węglem w strefach (II ciąg - 500°C, kiosk - 700°C, na grodzi - 850°C, nad sklepieniem - 1000°C) w przedsiębiorstwie energetycznym „Radpec” w Radomiu.*

*Badania przeprowadzono podczas normalnej eksploatacji, próbki umieszczono w różnych strefach kotła energetycznego dwuciągowego opalanego materiałem węglowym.*

### WSTĘP

Podstawowymi cechami charakteryzującymi materiały pracujące w wysokich temperaturach jest żaroodporność oraz żarowytrzymałość.

Przy wzroście temperatury powyżej 600°C następuje intensyfikacja procesów utleniania stopów żelaza. Tworząca się na powierzchni niespójna warstwa tlenku Fe nie jest w stanie zapobiec dyfuzji tlenu do podłoża metalowego. Takie pierwiastki stopowe jak Cr, Si i Al zmieniają charakter chemiczny i strukturę warstwy tlenkowej czyniąc ją zwartą i dobrze przylegającą do metalu. Stałe dla energetyki stanowią odrębny problem badawczo eksploatacyjny [6,8,11]. Wiąże się to ze współczesnymi tendencjami podwyższania sprawności kotłów, turbin i temperatury pary przegrzanej do 600-620°C. Na elementy oprzyrządowania piecowego stosuje się stale zawierające do 23% Cr i 18% Ni o żaroodporności do 1100°C.

Podczas długotrwałej eksploatacji w podwyższonej temperaturze, elementy bloków energetycznych podlegają zużyciu wynikającym z powstawania mieszanin soli o niskim punkcie topnienia typu chlorek-chlorek, chlorek-siarczan lub siarczan-siarczan, są głównym czynnikiem powodującym korozję powierzchni rur ekranów kotłów. Stopione sole reagują z tlenkiem powstałym na powierzchni fazy metalicznej. Produkt tej reakcji rozpuszcza się w znacznej mierze w solach. Powstała w takim środowisku warstwa tlenkowa [6,8,13,14,15] staje się zazwyczaj porowata i wtedy traci swoje ochronne właściwości względem stali, na której się utworzyła. Taki mechanizm korozji spotykany jest głównie w niższym z zakresów temperaturowych na wytornicach pary. Z kolei, korozja rur przegrzewaczy pary wodnej spowodowana jest głównie przez osady soli siarczanów i chlorków oraz lotne chlorki, które obecne są w środowisku spalin w wyższych temperaturach [9,10]. Dlatego też stale stosowane w energetyce ulegają istotnym zmianom strukturalnym i związanymi z tymi zmianami właściwości użytkowych takich jak:

- twardość;
- wytrzymałość statyczna;
- wytrzymałość zmęczeniowa;
- wytrzymałość mechaniczna;
- wytrzymałość temperaturowa;

Zmiany strukturalne dotyczą zazwyczaj zmian fazowych lub też zmian wielkości ziarna, wydzieleni węglkowych itp. Stałe o wyjściowej strukturze ferrytycznej pod długotrwałym działaniem wysokich temperatur podlegają wzrostowi ziarna ferrytu, czasami wydzieleniami węglków pierwiastków stopowych [1,5].

Stale o wyjściowej strukturze ferrytyczno-perlitycznej w wyniku działania wysokiej temperatury wykonują zmianę postaci wydzieleni cementytu perlitu oraz ich wzrost.

W zakresie temperatur około 500°C rozpoczyna się podczas sferoidyzacji wydzielenia cementytu. Należy również pamiętać o tym, że stale niskostopowe, o niskiej zawartości węgla (do 0,15% C) i drobnoziarniste podatne są na wydzielenia cementytu, podobnego do zjawiska starzenia się stopów.

Starzenie stali niskowęglowych i niskostopowych poddanych działaniu wysokich temperatur polega na wydzieleniu się drobnodispersyjnych faz z przesyconych roztworów stałych. W początkowym okresie starzenia następuje wzrost wytrzymałości i twardości stali. W przypadku koagulacji wydzieleni następuje spadek wytrzymałości materiału [7].

Wszystkie przedstawione wyżej zmiany i przemiany strukturalne z uwzględnieniem odwęglania i grafityzacji prowadzą do zmniejszenia wytrzymałości oraz obniżają odporność na korozję wysokotemperaturową.

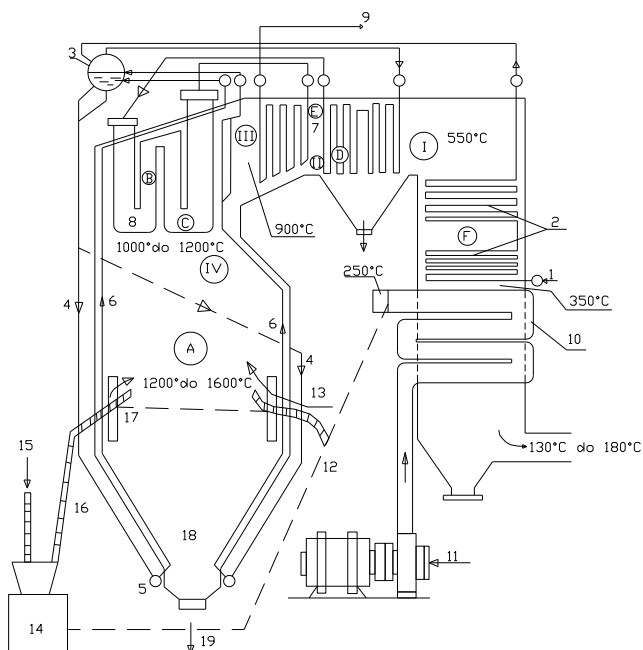
Ważnym zagadnieniem z punktu widzenia eksploatacji kotłów energetycznych jest prognozowanie trwałości ich elementów konstrukcyjnych [2,3,4,5,12]. Na rysunku 1 sposób postępowania w zakresie prognozowania trwałości elementów konstrukcyjnych kotłów energetycznych. Podstawą do prognozowania trwałości elementów konstrukcyjnych kotłów energetycznych są dane materiałowe.



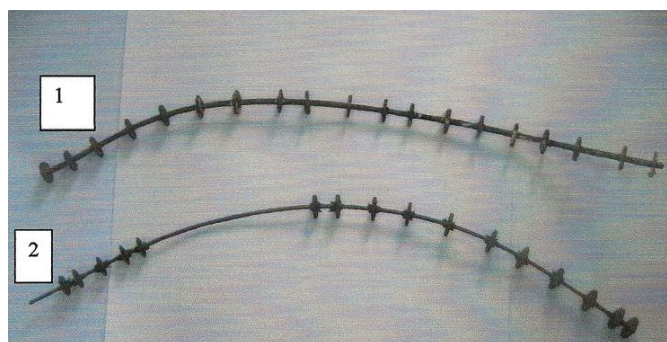
**Rys. 1.** Sposób postępowania w zakresie prognozowania trwałości elementów konstrukcyjnych kotłów energetycznych. [12]

## 1. WYBÓR MATERIAŁU I METODY BADAŃ

Badania przeprowadzono w trakcie eksploatacji w piecu energetycznym AP-1650 w przedsiębiorstwie energetycznym „Radpec” opalanego materiałem węglowym w miejscach zaznaczonych na schemacie (rys. 1); przy pomocy prętów (rys. 2). Takie rozmieszczenie próbek gwarantowało zakresy temperatur pracy przez 140 godzin w zakresach: 480±500°C, 680±700°C, 850±900°C, 1000±1100°C.

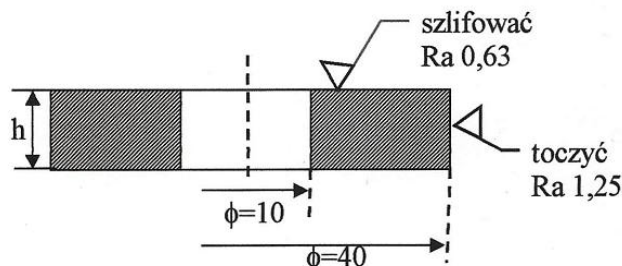


**Rys. 2.** Schemat kotła dwuciągowego AP-1650: A – komora paleniskowa, B – komora grodziowa, C – feston, D – przewal kotła, E – strop, F – drugi ciąg (kanał); 1 - doprowadzenie wody zasilającej, 2 - podgrzewacz wody, 3 - walczak, 4 - rury opadowe, 5 - komory zbiorcze, 6 - rury ekranowe, przegrzewacz, 9- przegrzewacz, 10 - doprowadzenie do turbiny, 11- podgrzewacz powietrza, 12 - doprowadzenie powietrza do wentylatora, 13 - powietrze pierwotne, 14 - powietrze wtórne, 15 - młyny, 16 - doprowadzenie węgla, 17 - doprowadzenie mieszanki pyłowo-powietrznej, 18 - palniki, 19 - lej żużlowy. (Strefy umieszczenia próbek: I - drugi ciąg - 500°C, II - kiosk - 700°C, III - na grodzi - 850°C, IV - nad sklepieniem - 1000°C)



**Rys. 3.** Próbki stali po ekspozycji na działanie wysokich temperatur

Powyższe zakresy temperatur były zgodne z analityczną oceną przeprowadzoną w pracy. Próbki do badań miały kształt określony zgodnie z rys.4



**Rys. 4.** Przygotowanie próbek do badań.

W wyniku przeprowadzonego wcześniej eksperymentu wybrano stal X10CrAl24 o najwyższej zawartości chromu z dodatkiem krzemu i aluminium. Charakteryzuje się najwyższą żaroodpornością w powietrzu do temp 1200°C, należy do grupy stali ferrytycznych, a po obróbce cieplnej ma strukturę sorbitu. Ponadto, z niej wytwarza się części kotłów energetycznych, aparatów, podpory dla przegrzewaczy pary, części płaszcza i komór pieców energetycznych. Stal odporna jest na działanie gazów zawierających związki siarki i gazy redukcyjne [13,14]. Jest słabo odporna na działanie atmosfery nawęglającej, azotującej i węglazotującej. Zatem do badań przyjęto próbki wykonane ze stali H24JS wg PN-71/H-86022. W przypadku tej stali nie zaobserwowano znaczącego ubytku masy próbek. Jednak wykazuje ona tendencję do tworzenia grubych, porowatych struktur produktów korozji w atmosferze generatora, co może być niekorzystne z punktu widzenia dotrzymania bezpiecznych warunków jego eksploatacji.

**Tab.1.** Skład chemiczny (% masowy) badanej stali

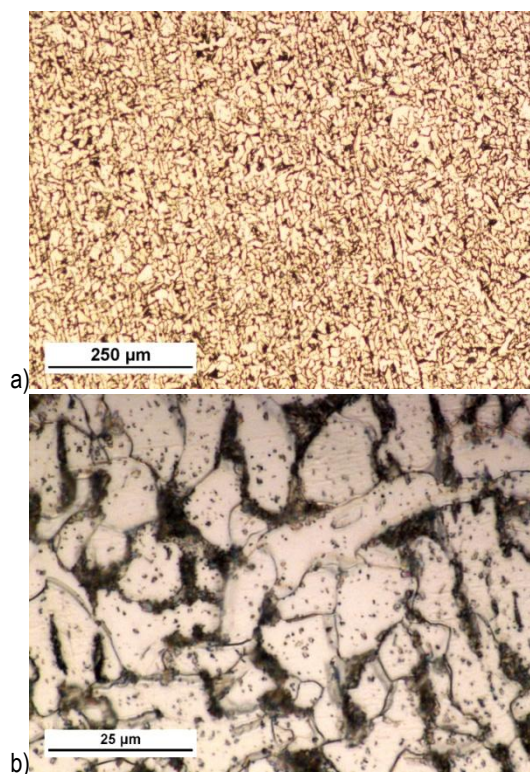
Numer normy	Znak stali	Zawartość składników, %								
		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Al	Cu
PN-72/H-84030	H24JS X10Cr Al24	0,1±	0,90±	1,50±	0,040	0,040	24,2	0,38	1,58	0,22

## 2. BADANIA MIKROSKOPOWE

W celu stwierdzenia zależności pomiędzy mikrostrukturą, a temperaturą pracy przeprowadzono badania mikroskopowe wykonano na zglądach poprzecznych trawionych nitalem o powiększeniu 100x i 1000x.

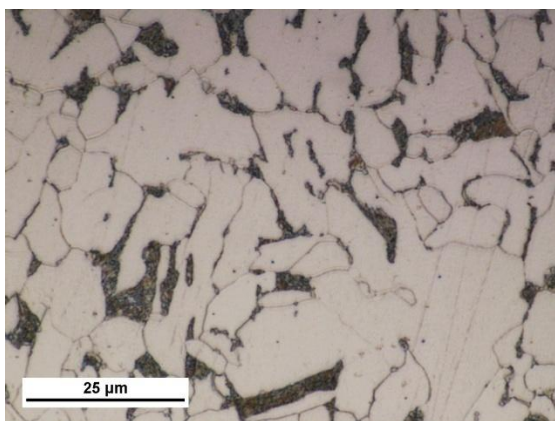
Na rysunkach 5÷9 przedstawiono otrzymane z badań mikroskopowych mikrostruktury.

Struktura wyjściowa badanej stali, drobnziarnista, bez widocznych oznak segregacji czy ukierunkowanego zniekształcenia ziaren ferrytu (rys. 5a). Przy dużych powiększeniach widoczne są duże skupiska węglików pierwiastków stopowych po granicach ziaren i drobne wydzielenia w obrębie ziaren ferrytu. Struktura prawidłowa – niemniej w warunkach przebywania w podwyższonych temperaturach istnieje skłonność do szybszej sferoidyzacji składników fazowych.



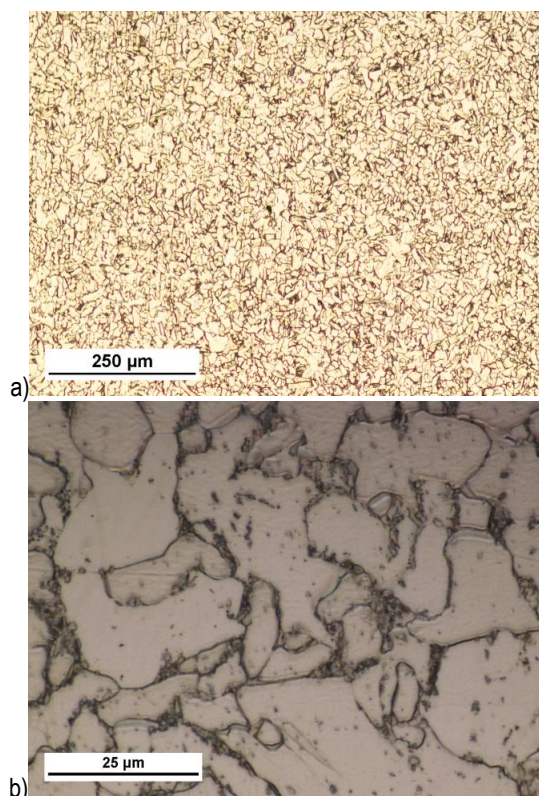
**Rys. 5.** Mikrostruktura wyjściowa stali przyjętej do badań: pow. 100x drobnoziarnista struktura ferrytyczna (ziarno 7÷8 wg ASTM); pow. 1000x struktura ferrytyczna z wydzieleniami węglkowymi po granicach ziaren ferrytu - w obrębie ziarn ferrytu widoczne wydzielenia węglkowe.

W zakresie temperatur 480÷500°C nie stwierdza się w badanej stali zjawiska sferoidyzacji a jedynie dyfuzyjne przemieszczenie się węglków i prawdopodobnie węglikoazotków (stosunkowo wysoka zawartość Al w stali) z pól ziaren ferrytu na ich granice (rys. 6b). Nie stwierdzono rozrostu ziaren ferrytu.



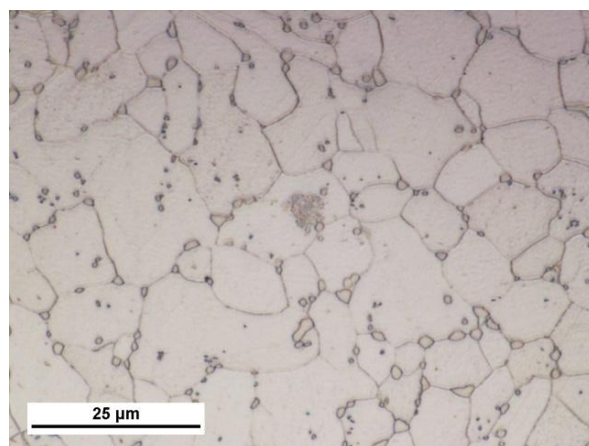
**Rys. 6.** Mikrostruktura stali po ekspozycji w temperaturze 480÷500°C w czasie 140 godzin. pow. 100x pow. 1000x początki przebudowy sieci krystalicznej z migracją węglków do granic ziarn.

W zakresie temperatur 680÷700°C stwierdzono początek sferoidyzacji węglków i węglikoazotków zarówno w obrębie granic ziaren ferrytu jak i w obrębie ziaren ferrytu (rys. 7b), co może sugerować migrację granic ziaren, a więc i zmianę in minus właściwości mechanicznych.



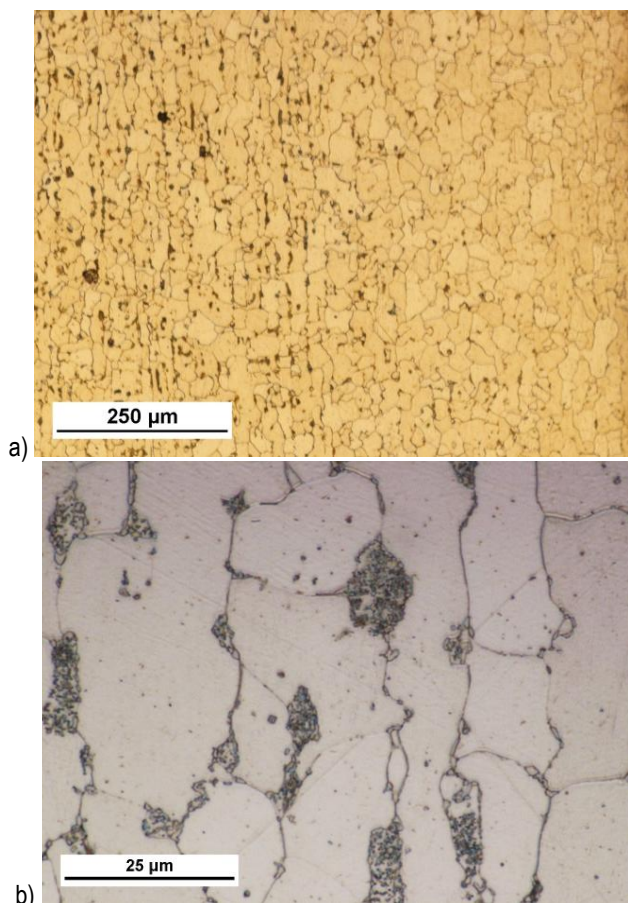
**Rys. 7.** Mikrostruktura stali po ekspozycji w temperaturze 680÷700°C w czasie 140 godzin. pow. 100x widoczny początek wzrostu ziarn, pow. 1000x widoczna migracja węglków pierwiastków stopowych do granic ziarn.

Przy wyższych temperaturach (850÷900°C) – rysunek 8b – widoczne jest zjawisko sferoidyzacji i koagulacji wydzielań węglkowych oraz początek znacznego rozrostu ziaren ferrytu (w warunkach przyłożonego naprężenia rozpocząłby się prawdopodobnie proces płynięcia materiału – początek procesu pełzania). Ze względu na brak obciążeń zewnętrznych mechanicznych zjawisko powyższe w tych warunkach trudne jest do jednoznacznego stwierdzenia.



**Rys. 8.** Mikrostruktura stali po ekspozycji w temperaturze 850÷900°C w czasie 140 godzin. pow. 100x, pow. 1000x widoczne początki koagulacji wydzielań węglków szczególnie po granicach ziarn.

W wysokich temperaturach badań (1000÷1100°C, rys. 9) widoczna koagulacja wydzielań węglkowych po granicach ziaren, rozrost ziaren ferrytu – istotne pogorszenie właściwości mechanicznych stali. Przy wyższych zawartościach węgla rozpocząłby się proces grafityzacji z dyfuzją składników stopowych do ziaren ferrytu.



**Rys. 9.** Mikrostruktura stali po ekspozycji w temperaturze 1000÷1100°C w czasie 140 godzin. pow. 100x widoczne skupiska skoagulowanych węglików pierwiastków stopowych, pow. 1000x koagulacja węglików pierwiastków stopowych szczególnie po granicach ziarn ferrytu, wyraźne zaznaczenie granic ziarn.

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań mikroskopowych struktury stali H24JS po procesie długotrwałego wygrzewania w zakresie temperatur 480÷1100 °C stwierdzono co następuje:

- zaobserwowano wzrost ziarna stali w porównaniu ze strukturą pierwotną od 7÷8 do 6 wg skali ASTM, szczególnie znaczący wzrost ziarna nastąpił w temperaturze od 800÷1100°C;
- sferoidyzacja i związana z nią migracja składników stopowych pod postacią węglików nastąpiła w dwóch analizowanych zakresach temperatur 480÷500°C oraz 680÷700°C;
- właściwa sferoidyzacja składników fazowych (węgliki pierwiastków stopowych) rozpoczęła się w temperaturze 850÷900°C;
- koagulacja wydzieliń sferoidyspersyjnych widoczna jest w temperaturze 1000÷1100°C;
- nie stwierdzono w zakresie temperatur 480÷1100°C zjawiska grafityzacji;
- rozrost ziarna nie był zbyt duży, co w zasadniczy sposób powinno sprzyjać utrzymywaniu wysokiej wytrzymałości analizowanej stali w badanym zakresie temperatur.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że badana stal X10CrAl24 w sposób dostateczny spełnia właściwości mechaniczne dla analizowanego czasokresu oddziaływania wysokich temperatur w zakresie do 700 °C. W Wyższych temperaturach rozpoczynają się zmiany w mikrostrukturze prowadzące do obniżenia właściwości mechanicznych.

W celu dokładnego określenia przydatności badanej stali do pracy w temperaturach do 700°C należy przeprowadzić dodatkowe badania odporności na utlenianie (korozja gazowa).

## BIBLIOGRAFIA

1. Czupryk W. Wpływ zjawisk wtórnych na zużywanie utleniające metali w procesie spalania. Prace Naukowe nr 848 Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu. Wrocław: Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, 2000.
2. Dobrzański J. Diagnostyka uszkodzeń elementów ciśnieniowych urządzeń energetycznych w ocenie przyczyn powstawania awarii na podstawie badań materiałowych. Gliwice: Prace IMŻ 61/2 (2009): 36-45;
3. Dobrzański J., Zieliński A., Hernas A., Materiały i technologie stosowane do budowy kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów. Katowice: Wydawnictwo SITPH, 2009. 47-101.
4. Hernas A., Dobrzański J.: Trwałość i niszczenie elementów kotłów i turbin parowych. Monografia 2. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2003.
5. Kalkhof D, Grosse M., Niffenegger M., Leber H.J. Monitoring fatigue degradation in austenitic stainless steels. Fatigue Fract Eng Mater Struct (2004) 27(7):595-607.
6. Masuyama F. In: Viswanathan R. Nutting J (eds) Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation. The Institute of Materials, London, 1999: 33-48.
7. Sadowski J. Untersuchungen zur maximalen Verschleißfestigkeit fester Körper. Tribologie und Schmierungstechnik Nr 3 1990.
8. Sims C.T., Stoloff N.S., Hagel W.C. Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power. Wiley. 1987.
9. Szczerek M., Wiśniewski M. Tribologia i tribotechnika. Radom: Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji PIB, 2000.
10. Wichowski M. Starzenie fizyczne maszyn ciepłych. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1986.
11. Wright J.K., Carroll L.J., Cabot C.J., Lilio T., Benz J.K., Simpson J.A., Lloyd W.R., Chapman J.A., Wright R.N. Characterization of elevated temperature properties of heat exchanger and steam generator alloys. In: Proceedings of 11TR 2010 Prague Czech Republic, p 31. 18- 20 Oct 2010
12. Zieliński A., Dobrzański J., Wodzyński J. Ocena trwałości elementów części ciśnieniowej kotłów energetycznych w procesie dopuszczania do eksploatacji poza obliczeniowy czas pracy. Gliwice: Prace IMŻ 1(2010):42÷50.
13. Żurowski W. Structural determinants maximising wear resistance of friction joints. Journal of Vibroengineering; vol. 14, No2 (2012): 538÷545.
14. Żurowski W. Structural factors contributing to increased wear resistance of steel friction couples. Eksploatacja i Niezawodność - Maintenance and Reliability 2012; 14(1):18÷23.
15. Żurowski W., Brzózka K. Górka B. Analysis of surface layers and wear products by Mössbauer spectral analysis. Wear 297(1), 2013, 958-965. DOI: 10.1016/j.wear. 2012.10.012

## **EVALUATION OF STRUCTURAL CHANGES OF STEEL HEAT- RESISTANT OPERATED X10CrAl24 HIGH TEMPERATURE FURNACE ENERGY**

### ***Abstract***

*The paper presents the results of changes in the microstructure of steel heat-resistant chrome-silicon aluminum are caused by long-term effects of temperatures in the range of 500 ÷ 1100 ° C for 140 hours, furnaces fired power zones (the second string - 500 ° C, kiosk - 700 ° C, on the bulkhead - 850 ° C above the firmament - 1000 ° C) energy company "Radpec" in Radom.*

*The study was conducted in normal operation, the samples were placed in different zones of the steam boiler fired with a drawing of two carbonaceous material.*

Autorzy:

**dr hab. inż. Tomasz Budzynowski** - Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Wydział Mechaniczny

**mgr inż. Piotr Nowak** - Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Wydział Mechaniczny

**dr hab. inż. Wojciech Żurowski** – Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Wydział Mechaniczny; wzurow@uthrad.pl