

# Hodnocení degradace ocelí pro tepelnou energetiku pomocí mikrostrukturních parameterů

V. Vodárek

Vítkovice-Výzkum a vývoj, spol. s r.o., Pohraniční 693/31, 706 02 Ostrava-Vítkovice

## 1. ÚVOD

Návrhová životnost některých komponent tepelně energetických zařízení činí až 250 000 hod., tj. ~35 roků. Informace o stupni degradace materiálu komponent jsou nezbytné pro posouzení jejich zbytkové životnosti a pro upřesnění termínů dalších inspekci zařízení, příp. výměny komponent. V průběhu dlouhodobé exploatace konstrukčních dílů z žárovevných ocelí v oblasti teplot 450 - 600°C je postupná degradace vlastností úzce spojena s pomalými změnami mikrostruktury směrem k termodynamicky rovnovážnému stavu. Ke změnám mikrostruktury ocelí dochází po celou dobu životnosti komponent. Mezi hlavní mechanismy degradace vlastností materiálu komponent energetických zařízení patří creep, únava, tepelné stárnutí a vysokoteplotní koroze.

Životnost součástí je silně závislá na operační teplotě. Provozní teplota komponent není v průběhu provozu tepelných zařízení konstantní a velký problém představuje skutečnost, že tepelná historie převážné většiny komponent není průběžně monitorována. V této souvislosti je velká pozornost věnována vývoji metodiky hodnocení mikrostrukturních parameterů, které by s dostatečnou přesností umožnily pro daný čas expozice stanovit tzv. **efektivní provozní teplotu** [1,2]. Jedná se o konstantní teplotu expozice, která by vedla ke stejným změnám mikrostruktury jako provozní expozice, při které zpravidla dochází k určitým fluktuacím teploty. Tento parametr představuje velmi důležitý technický údaj pro stanovení zbytkové životnosti komponent.

Mezi nejdůležitější mikrostrukturní parametry z hlediska tepelné historie materiálu náleží tvrdost, morfologické parametry mikrostruktury, precipitační sekvence, změny chemického složení minoritních fází, mezičásticová vzdálenost částic precipitátu, kavitační poškození a tloušťka oxidické vrstvy [1-3].

Studium mikrostruktury komponent energetických zařízení je možné provádět buď za použití povrchových otisků (replik), kdy nedochází k poškození integrity studovaných součástí, nebo na vzorcích materiálu, které byly odebrány ze studovaných součástí. Je logické, že v případě možnosti odběru vzorků z hodnoceného materiálu lze mikrostrukturní stav charakterizovat mnohem sofistikovaněji.

## 2. HODNOCENÉ PARAMETRY

### 2.1 Tvrdost

Vzhledem k tomu, že při tepelném zpracování na jakost jsou žárovevné oceli popouštěny při teplotě vyšší než je provozní teplota, lze předpokládat, že v průběhu provozní expozice nebude docházet k výraznějším jevům sekundárního vytvrzení a hodnoty tvrdosti budou plynule klesat, což lze obecně popsat Avramiho rovnicí [4] :

$$\xi(t) = 1 - \exp(-k_A \cdot t^n) \quad (1)$$

kde  $t$  je čas,  $k_A$  a  $n$  jsou rychlostní konstanty a  $\xi$  je dáno rovnicí:

$$\xi(t) = \frac{H_0 - H(t)}{H_0 - H_\infty} \quad (2)$$

kde  $H_0$  je počáteční tvrdost,  $H_\infty$  je tvrdost na konci životnosti a  $H(t)$  je tvrdost v čase  $t$ .

Je známo, že v případě feritických ocelí může být počáteční pozvolný pokles tvrdosti následován prudkým poklesem tvrdosti, což je charakteristické pro tzv. sigmoidální chování. Při dalším prodlužování expozice lze očekávat dosažení ustáleného stavu, který je determinován především zpevněním tuhého roztoku a pouze malý příspěvek představují zhrublé částice precipitátu. V této souvislosti je nezbytné využívat empirické závislosti změn tvrdosti pouze v oboru teplot a časů, pro které byly tyto závislosti u konkrétních značek ocelí stanoveny. Úroveň tvrdosti žárovevých ocelí po tepelném zpracování na jakost se zpravidla pohybuje v rozmezí  $H_0 = 220 \div 300$  HV. Tvrdost většiny ocelí po vyčerpání životnosti obvykle leží v intervalu  $H_\infty = 150 \div 190$  HV [4].

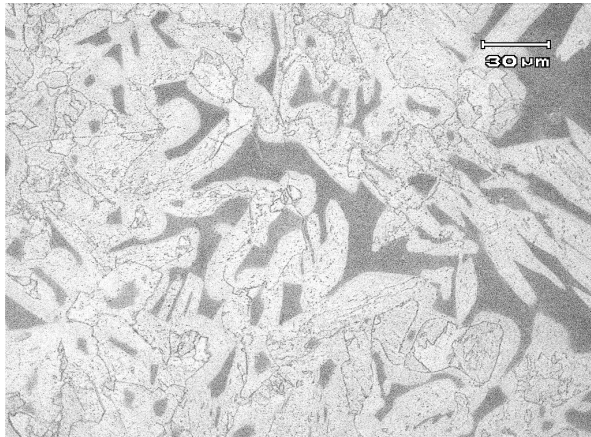
Tvrdost lze považovat pouze za orientační indikátor degradace materiálu, který nebere v úvahu creepové poškození ve formě kavitace. V této souvislosti je použití tvrdosti k monitorování degradace žárovevých ocelí oprávněné pouze před rozvojem kavitace poškození. Další komplikací představuje heterogenita tvrdosti materiálu v důsledku mikrostrukturní heterogenity, která může být významná především ve velkých odlitcích a v oblasti svarových spojů. Nicméně výsledky měření tvrdosti mohou poskytovat velmi důležité informace o degradaci kritických lokalit různých komponent tepelných elektrárn.

## 2.2 Celkové změny mikrostruktury

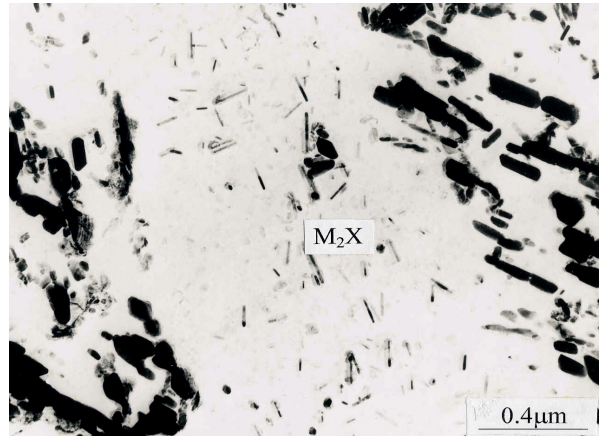
V případě nízkolegovaných ocelí byla vypracována metodika „mikrostrukturních atlasů“, kterou lze využít pro stanovení efektivní provozní teploty na základě porovnání celkového vzhledu mikrostruktury exponovaných součástí s etalonovými mikrostrukturami pro různé hodnoty Sherby-Dornova popouštěcího parametru [2]. Tato technika nachází použití především při studiu ocelí ve feriticko-perlitickém strukturním stavu. Posouzení celkového vzhledu mikrostruktury se provádí pomocí optické mikroskopie, případně za použití SEM. Pro účely hodnocení efektivní provozní teploty modifikovaných (9-12)%Cr ocelí je tato metodika nepoužitelná, poněvadž změny mikrostruktury těchto ocelí v průběhu creepové expozice jsou z pohledu optické mikroskopie velmi nevýrazné.

Klasickou experimentální techniku studia změn mikrostruktury komponent tepelných zařízení představuje optická mikroskopie. Velmi často jsou používány povrchové otisky, ale v případě studia metalografických výbrusů lze získat mnohem věrohodnější a detailnější výsledky. Např. výskyt kavit malých rozměrů nebo malé překročení teploty  $A_{C1}$  nemusí být za použití povrchových otisků prokázáno. V případě studia výbrusů lze optickou metalografií doplnit technikami elektronové mikroskopie, které umožňují nejen získat zobrazení struktury při výrazně větším zvětšení, ale zároveň i aplikovat difrakční a spektrální techniky umožňující detailní identifikaci fázového složení materiálů. Na obr. 1 je za použití optické mikroskopie dokumentována mikrostruktura nízkolegované oceli po překročení teploty  $A_{C1}$  a na snímku

z prozařovacího elektronového mikroskopu na obr.2 jsou uvedeny částice  $M_{23}C_6$  a  $M_2X$  přítomné v 12%Cr oceli po tepelném zpracování na jakost.



Obr. 1 Mikrostruktura nízkolegované oceli po překročení teploty  $A_{c1}$ , OM



Obr. 2 Částice  $M_{23}C_6$  a  $M_2X$  v 12% oceli po tepelném zpracování, prozařovací EM

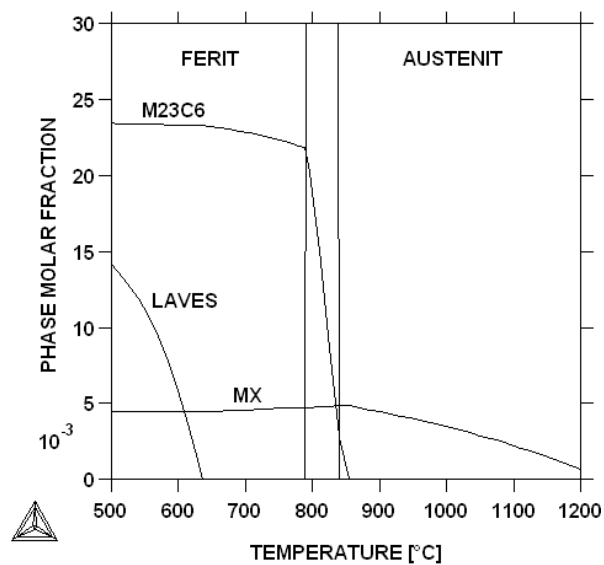
### 2.3 Mezičásticová vzdálenost precipitátů

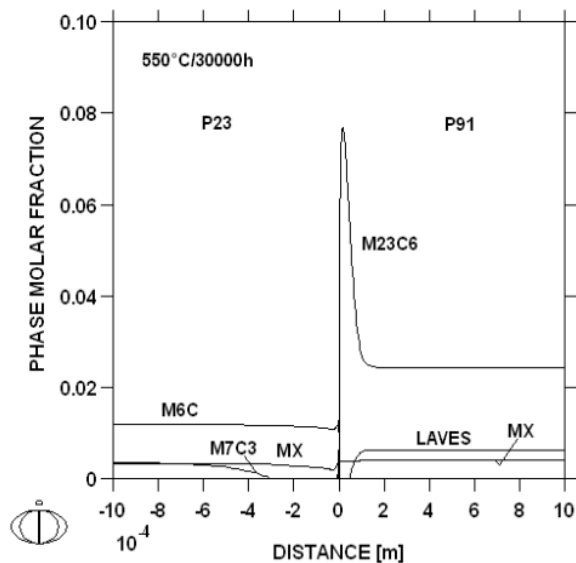
Mezi nejdůležitější kvantitativní mikrostrukturní parametry disperzně zpevněných slitin náleží střední mezičásticová vzdálenost precipitátů. Mezičásticové vzdálenosti precipitátů jsou obvykle vypočteny na základě výsledků kvantitativní elektronové metalografie [5]. Je známo, že rozptyl výsledků kvantitativní metalografie může dosáhnout až několika desítek procent. Za základní zdroje chyb lze označit techniku přípravy preparátů, volbu zorných polí, použité zvětšení, subjektivní interpretaci mikrostruktury a rozdíly v použité technice obrazové analýzy. Studovaný objem materiálu je extrémně malý, a proto je třeba věnovat velkou pozornost výběru reprezentativního experimentálního materiálu. Další komplikaci představuje skutečnost, že ve většině žárovečných ocelí koexistují částice několika minoritních fází. Na konvenčních zobrazeních ve světlém poli zpravidla není možné rozlišit částice různých minoritních fází na základě jejich velikosti a morfologie, a proto hodnoty rychlosti hrubnutí precipitátů vypočtené na základě změn střední velikosti částic představují pouze „zdánlivou rychlost hrubnutí“ a neříkají nic o skutečné rychlosti hrubnutí jednotlivých fází. Použití prozařovací elektronové mikroskopie s přídatným zařízením pro energiovou filtraci zobrazení umožňuje eliminovat tento problém. Vypočtené hodnoty střední mezičásticové vzdálenosti nezohledňují rozdíly v distribuci jednotlivých minoritních fází. Tento parametr rovněž nerespektuje skutečnost, že částice vyloučené na hranicích a uvnitř latic/subzrn hrají z hlediska zotavení dislokační substruktury v průběhu creepové expozice materiálu rozdílnou úlohu.

Vzhledem k mimořádné pracnosti stanovení mezičásticové vzdálenosti a velké nepřesnosti výsledků není tento mikrostrukturní parametr zpravidla využíván pro hodnocení zbytkové životnosti žárovečných ocelí. Výsledky měření mezičásticové vzdálenosti jsou implementovány do fyzikálních creepových modelů.

## 2.4 Termodynamicky rovnovážné fáze a precipitační sekvence

Informace o termodynamicky rovnovážném stavu žárovevých ocelí významně přispívají k porozumění mikrostrukturních změn, ke kterým dochází v průběhu jejich dlouhodobé provozní expozice. Komerční software Thermocalc [6] umožňuje predikovat pro dané chemické složení ocelí a teploty expozice rovnovážný mikrostrukturní stav, obr. 3.





Obr. 3 Thermocalc, predikce rovnovážných fází v oceli P91

Obr. 4 Dictra, simulace fázového profilu přes rozhraní svar. spoje P91/P23

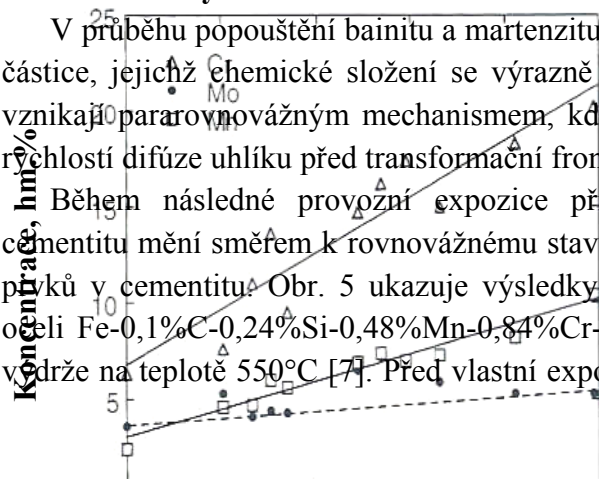
Bylo však prokázáno, že v současné době dostupné databáze neumožňují predikci změn v precipitačních reakcích vyvolaných malými změnami chemického složení ocelí. Dále je třeba zdůraznit, že komerční databáze v současné době neobsahují informace o všech minoritních fázích, které se mohou v žárovevných ocelích vyskytovat. Precipitace rovnovážných fází je obvykle doprovázena rozpouštěním jemných částic metastabilních fází, které jsou velmi důležité pro vysokou úroveň žárupevnosti ocelí v oblasti dislokačního creepu. Např. v případě (9-12)%Cr ocelí bylo zjištěno, že precipitace Z fáze je doprovázena rozpouštěním jemných částic typu MX a tento proces je spojen s výrazným poklesem hodnot meze pevnosti při tečení [1].

Kromě termodynamicky rovnovážného stavu lze v současné době simulovat i kinetické parametry mikrostrukturních změn v žárupevných ocelích a jejich spojích. Na obr. 4 jsou uvedeny výsledky simulace fázového složení přes rozhraní heterogenního svarového spoje typu P91/P23 po expozici 550°C/30 000hod.. Je však třeba zdůraznit, že výsledky simulací je vždy vhodné verifikovat pomocí experimentálního studia.

## 2.6 Změny chemického složení karbidů - karbid typu $M_3C$

V průběhu popouštění bainitu a martenzitu ocelí precipitují v kovové matici cementitické částice, jejichž chemické složení se výrazně odlišuje od rovnovážného stavu. Tyto částice vznikají pararovnovázným mechanismem, kdy rychlost vzniku nové fáze je determinována rychlostí difúze uhlíku před transformační frontou.

Během následné provozní expozice při zvýšených teplotách se chemické složení cementitu mění směrem k rovnovážnému stavu, tj. zvyšují se obsahy některých substitučních prvků v cementitu. Obr. 5 ukazuje výsledky experimentálního měření složení cementitu v oceli Fe-0,1%C-0,24%Si-0,48%Mn-0,84%Cr-0,48%Mo jako funkci druhé odmocniny doby vdrže na teplotě 550°C [7]. Před vlastní expozicí na této teplotě byla ocel podrobena žihání



Obr. 5 Změny chemického složení karbidů  $M_3C$  během žihání při 550°C, podle [7]

na odstranění prvků, a proto byl cementit již na počátku měření mírně obohacen o substituční prvky. Z obr. 5 vyplývá, že obohacování cementitu substitučními prvky v průběhu expozice na teplotě 550°C může být s dobrou přesností popsáno parabolickým zákonem, tj.  $t^{1/2}$  [7]. Je zřejmé, že největší změny jsou pozorovány v případě chromu, což souvisí se skutečností, že rozpustnost chromu v cementitu je větší než rozpustnost manganu nebo molybdenu v dané fázi. V této souvislosti lze chrom považovat za nejvhodnější prvek pro monitorování tepelné historie materiálu [7]. Parabolický zákon je dobrá aproximace pro počáteční stádia expozice, ale v průběhu dlouhodobé expozice dochází k překrytí a interferenci difúzních polí jednotlivých částic („soft impingement“), což má za následek odchylku od parabolického zákona a nakonec dochází k zastavení obohacování karbidů substitučními prvky.

### **2.5 Změny chemického složení karbidů - karbid typu $M_{23}C_6$**

Na rozdíl od precipitace cementitu dochází při precipitaci speciálních karbidů k významnému přerozdělení substitučních prvků. Chemické složení karbidů  $M_{23}C_6$  je po tepelném zpracování na jakost blízké jejich rovnovážnému složení pro danou teplotu popouštění. Výsledky experimentálního studia složení karbidů  $M_{23}C_6$  v (9-12)% Cr ocelích ukazují, že v případě chromu existuje dobrá shoda mezi naměřenými obsahy a hodnotami predikovanými pomocí programu Thermocalc. Termodynamické výpočty svědčí o tom, že rovnovážný obsah chromu ve fázi  $M_{23}C_6$  se zvyšuje s poklesem teploty, a proto při provozní teplotě, která je obvykle o 100÷200°C nižší než teplota popouštění, bude probíhat pozvolné obohacování karbidů o chrom. To vytváří potenciální možnost monitorovat časově-teplotní historii modifikovaných (9-12)%Cr ocelí na základě změn chemického složení karbidů  $M_{23}C_6$ . Obohacování částic  $M_{23}C_6$  chromem při provozní teplotě probíhá tak dlouho, až částice  $M_{23}C_6$  dosáhnou rovnovážného složení pro danou teplotu. Experimentálně bylo prokázáno, že obohacování částic  $M_{23}C_6$  o chrom v 12%Cr ocelích probíhá po dobu delší než 100 000hod. [8]. Aby bylo možné využít tuto skutečnost ke stanovení průměrné teploty expozice součástí energetických zařízení za danou dobu expozice je třeba znát korelační vztah mezi obohacením o chrom a časem/teplotou.

### **2.7 Kavitační poškození**

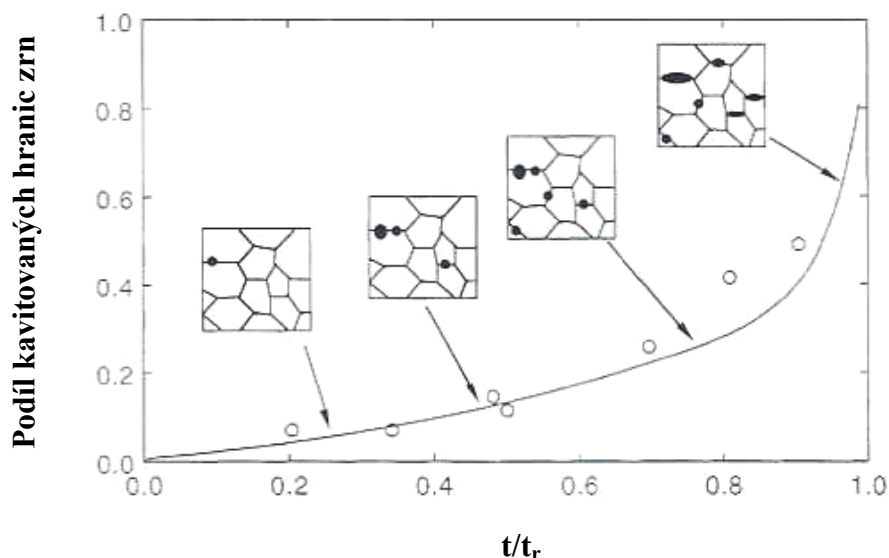
Creepová deformace není homogenní v mikrostrukturním měřítku. Jedním z důsledků tohoto jevu je tvorba dutin (kavit) na hranicích zrn mezi různě orientovanými krystaly, příp. na rozhraních precipitát/matrice. Kavítace hraje kritickou úlohu v rozvoji porušení, a proto je přímým indikátorem zbytkové životnosti. Dutiny se tvoří mechanismem nukleace a růstu přednostně na hranicích, jejichž normály jsou rovnoběžné s hlavním tahovým napětím. Rozdíly v distribuci kavit mohou mít za následek rozdíly v creepové životnosti při konstantním objemovém podílu kavit. Je známo, že v závislosti na chemickém složení ocelí, jejich tepelném zpracování a podmínkách creepové expozice mohou dutiny vznikat již v počátečních stádiích zatížení, ale v některých případech jsou kavity pozorovatelné teprve v blízkosti konce creepové životnosti [9,10]. Pokud dutiny vznikají v počátečním stádiu creepové expozice, může kvantitativní hodnocení stupně kavítace poskytnout relevantní informace o zbytkové životnosti. Naopak pokud kavity vznikají teprve na začátku terciárního stádia creepu, je detekce kavitačního poškození indikátorem bezprostředního nebezpečí porušení integrity komponent [4]. V odborné literatuře existuje velké množství údajů o

hodnocení kavitačního poškození nízkolegovaných žárupevných ocelí. Modifikované (9-12)%Cr oceli však obecně vykazují vysokou odolnost vůči kavitačnímu poškození.

Z hlediska posouzení zbytkové životnosti je nezbytné stanovit vztah mezi kavítací a parametrem  $t/t_r$ , kde  $t$  představuje dobu expozice a  $t_r$  je předpokládaná životnost, obr. 6. Neubauer [9] klasifikoval kavitační poškození stanovené pomocí povrchových otisků do pěti kategorií, přičemž pro každou kategorii poškození jsou doporučena adekvátní remediální opatření.

Exaktnější přístup, kdy je rozvoj kavitace hodnocen se zohledněním napěťového stavu a teploty expozice, byl vypracován v rámci projektu EPRI RP 2253 – 1 [2]. Výsledky hodnocení kavitace za použití povrchových otisků umožňují stanovit **parametr A**, který představuje podíl kavitovaných hranic zrn k celkovému počtu hranic zrn. Zkušenosti získané při studiu závislosti parametr A versus  $t/t_r$  u různých značek žárupevných ocelí nasvědčují, že věrohodnost výsledků analýzy je podmíněna zohledněním aktuálních metalurgických faktorů, např. tepelné zpracování, chemické složení ocelí, aplikované napětí, atd. Využití A parametru při hodnocení zbytkové životnosti ocelí je doporučeno v těch případech, kdy hodnota creepové tažnosti oceli je menší než 5% [4].

V případě všech metod hodnocení zbytkové životnosti komponent na základě výsledků replikačního studia, je třeba vzít v úvahu, že repliky poskytují informace o distribuci kavít na povrchu součástí a skutečné poškození uvnitř komponent může být významně odlišné.



Obr. 6 Schématické znázornění rozvoje kavitačního poškození v průběhu creepové expozice, podle [9]

## 2.8 Tloušťka oxidické vrstvy

K výpočtu efektivní provozní teploty mohou být rovněž využity výsledky měření tloušťky oxidické vrstvy na vnitřním povrchu kotlových trubek. K popisu kinetiky růstu oxidické vrstvy byla vyvinuta řada empirických rovnic [2]. Z hlediska využití výsledků měření tloušťky oxidické vrstvy pro účely stanovení zbytkové životnosti je důležité, aby skutečná

teplota trubek nebyla podhodnocena. V této souvislosti je nutné pro jednotlivé hodnocené typy ocelí provést experimentální ověření, který z dostupných empirických vztahů nejlépe popisuje kinetiku oxidace. Stanovení tloušťky oxidické vrstvy bylo v minulosti prováděno metalograficky na vzorcích, které byly destruktivně odebrány z exponovaných komponent. V současné době je již možné využít ke stanovení tloušťky oxidů na vnitřním povrchu trubek nedestruktivní UZ zkoušení [2].

Použití této techniky je limitováno především integritou oxidické vrstvy, která může být narušována jednak procesy lokálního odlupování v průběhu dlouhodobé expozice, jednak záměrným periodickým odstraňováním vrstvy chemickými prostředky [2]. Rovněž je třeba vzít v úvahu skutečnost, že tloušťka vrstvy je funkcí teploty vnitřního povrchu trubek a zvýšení teploty přes tloušťku stěny trubek musí být vypočteno na základě informací o tepelném toku.

### 3. ZÁVĚR

V současné době žádný z výše diskutovaných parametrů neumožňuje přesný popis komplexních mikrostrukturních změn probíhajících v žárovevných ocelích, a proto se k hodnocení degradace ocelí v tepelné energetice zpravidla využívá kombinace několika z výše uvedených parametrů. Detailní znalosti o mechanismech degradace mikrostruktury ocelí používaných pro konstrukci tepelně energetických zařízení vytváří předpoklady pro kvalifikované posouzení zbytkové životnosti komponent po dlouhodobé provozní expozici.

#### Literatura

- [1] Vodárek, V.: Fyzikální metalurgie modifikovaných (9-12)%Cr ocelí, VŠB-TU Ostrava, 2003, ISBN 80-248-0329-1
- [2] Mann, S. D.: „Microstructural assessment of the thermal history of creep resistant 1Cr - 0,5Mo steels“, PhD Thesis, Monash University, 1996.
- [3] Townsend, R.D.: „Mechanisms of high temperature structural degradation and techniques of life prediction“, Proc. Microstructural and mechanical properties of aging materials, P.K. Liaw, et. al. Eds., The minerals, metals and materials society, Warrendale 1993, 16.
- [4] Bhadeshia, H.K.D.H.: „Power plant steels: remanent life assessment and the approach to equilibrium“, Proc. Advances in turbine materials, design and manufacturing, A. Strang et al. Eds. , IOM, Newcastle upon Tyne 1997, 718.
- [5] Foldyna, V.: Creep nízkolegovaných a modifikovaných chromových ocelí, doktorská disertační práce, ÚFM Brno, 1988.
- [6] Sundman, B. – Jansson, B. – Andersson, J. – O.: „The Thermocalc databank system“, Calphad, 9, 1985, 153.
- [7] Bhadeshia, H.K.D.H.: „Theoretical analysis of changes in cementite composition during tempering of bainite“, Materials Science and Technology, 5, 1989, 131.
- [8] Vodárek, V. – Strang, A.: „Compositional changes in minor phases present in 12CrMoVNb steels during thermal exposure at 550°C and 600°C“, Materials Science and Technology, 16, 2000, 1207.
- [9] Neubauer, B. – Wedel, A.: „Rest life estimation of creep components by means of replicas“, Proc. Advances in life prediction methods, America Society for Mechanical Engineers, New York 1980, 307.

- [10] Sklenička, V.: „Quantitative assessment of creep damage and creep life prediction“, Proc. Modelling of microstructural evolution in creep resistant materials, A. Strang et al. Eds., IOM, London 1998, 177.

Adresní údaje o autorech:

Plné jméno s tituly	Prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.	tel. 59-5956983
Pracoviště a jeho začlenění do instituce firmy	VÍTKOVICE-Výzkum a vývoj, spol. s r.o., Pohraniční 693/31, Ostrava	
Adresa pro korespondenci	VÍTKOVICE-Výzkum a vývoj, spol. s r.o., Pohraniční 693/31 706 02 Ostrava,	
E-mail:	<a href="mailto:Vlastimil.vodarek@vitkovice-vyzkum.cz">Vlastimil.vodarek@vitkovice-vyzkum.cz</a>	
Fax:	59-5953727	