



## Monitoring degradation of power plants by x-ray diffraction

## SLEDOVÁNÍ DEGRADACE ENERGETICKÝCH ZAŘÍZENÍ POMOCÍ RTG DIFRAKCE

J. Fiala<sup>1</sup>, V. Mentl<sup>2</sup>, M. Kolega<sup>1</sup>, S. Němeček<sup>1</sup>, V. Kolarik<sup>3</sup>, H. Fietzek<sup>3</sup>,  
M. Juez-Lorenzo<sup>3</sup>, L. Rol<sup>3</sup>, I. Marcelles<sup>4</sup>, J. Ascue<sup>4</sup>, S. Raza<sup>5</sup>, A. Giménez<sup>6</sup>,  
J. M. Armesto<sup>6</sup>, G. Calderón<sup>6</sup>, J. M. Jimenez<sup>7</sup>, F. Hnilica<sup>8</sup>, L. Bělovský<sup>8</sup>

<sup>1</sup>Západočeská universita v Plzni,

<sup>2</sup>ŠKODA-Výzkum s.r.o., Plzeň,

<sup>3</sup>Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfanztal, BRD,

<sup>4</sup>Tecnatom s.a., San Sebastian de los Reyes, España,

<sup>5</sup>CINAR Ltd, London, UK,

<sup>6</sup>Endesa Generación s.a., Compostilla, Ponferrada, España,

<sup>7</sup>Repsol YPF, Móstoles, España

<sup>8</sup>ÚJP Praha

### Keywords

grain-by-grain diffraction, materials degradation, power plants

### Abstrakt

Azimutální (laterální) profil rtg difrakčních linií obsahuje informace o struktuře materiálu. Díky tomu se nám podařilo zjistit proč materiál kotlových trubek po dlouhodobém provozu v elektrárnách křehne.

### Abstract

Azimuthal (lateral) profile of x-ray diffraction lines bears information on materials structure. By means of this information we managed to find out why the material of boiler tubes becomes brittle after a long-lasting service in power plants.

### 1. Úvod

Některé konstrukční díly energetických zařízení jsou za provozu vystaveny vysokým teplotám po dobu mnoha let.

V důsledku toho se jejich struktura a vlastnosti postupně mění [1]. O těchto změnách toho není příliš známo. A to není dobře, nebo změny vlastností materiálu, ke kterým dochází během provozu, mohou významně ovlivnit poruchovost a životnost zařízení. Potíž je v tom, že doba, po kterou jsou energetická zařízení provozována (dvacet a více let), je leckdy delší než trvání institucí, jež ta zařízení spravují. Proto se většinou svědečné vzorky nepoužitého materiálu z montáže energetického zařízení ztratí a stárnoucí nainstalovaný materiál pak není s čím porovnávat.

Nám se podařilo získat několik vzorků nepoužitého materiálu, který se zachoval po montáži jedné elektrárny postavené ve Španělsku před 16 lety. Prozkoumali jsme strukturu těchto vzorků a jejich mechanické vlastnosti a porovnáním se vzorky odebranými z provozovaného zařízení jsme získali informaci o změnách, ke kterým došlo ve struktuře a mechanických vlastnostech materiálu během šestnáctileté služby v elektrárně.

Tab. 1. Popis a označení analysovaných vzorků

trubka	tloušť ka stěny trubky [mm]	nepoužitá trubka	použitá trubka			
		vzorek č.	vzorek č.	dobu provozu [hod]	teplota [ °C]	
ocel					uvnitř trubky	vně trubky
austenitická (17241)	10,7	4	3	140 000	430-470	1250-1300
	10,3	8	7	140 000	380-440	1300-1350
feriticko-perlitická (15313)	13,7	6	5	56 000	430-470	1250-1300
	9,3	10	9	140 000	380-450	1300-1350

**Tab. 2.** Mechanické vlastnosti analyzovaných vzorků:  $R_{p0,2}$  = mez kluzu;  $R_m$  = pevnost v tahu; A = tažnost; KV = nárazová práce.

ocel	nepoužitá trubka					použitá trubka				
	vzorek č.	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	A [%]	KV [J]	vzorek č.	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	A [%]	KV [J]
A (17241)	4	286	647	72	288	3	328	686	55	108
	8	292	658	71	96	7	276	668	66	59
FP (15313)	6	382	524	26	93	5	202	478	34	79
	10	387	525	25	235	9	220	500	31	64

## 2. Měření

Měli jsme k dispozici vzorky ze dvou typů oceli běžně používaných v energetice: feriticko-perlitické (FP) oceli obsahující 0,15%C, 2%Cr a 1%Mo (ekvivalent ČSN 15313) a austenitické (A) oceli s 18%Cr, 9%Ni a 1%Mn (což odpovídá složení oceli vyráběné u nás s označením ČSN 17241). Od každé té oceli jsme získali vzorky ze dvou kotlových trubek, jimiž se vede voda a kolem nichž táhnou žhavé plyny z topeniště. Popis a označení vzorků jsou uvedeny v tab.1. U analyzovaných vzorků jsme změřili mechanické vlastnosti a dále jsme zkoumali jejich strukturu světelnou mikroskopií a rtg difrakcí. Použili jsme při tom difraktometr D8 AXS Bruker, záření  $CoK_{\alpha}$  a plošný posičně citlivý detektor GADDS.

## 3. Výsledky a diskuse

Výsledky měření mechanických vlastností jsou shrnuty v tab.2. Z uvedených hodnot je patrné, že po 140.000 hodinách expozice provozním podmínkám se podstatně snížila odolnost obou ocelí vůči křehkému porušení (vyjádřená hodnotou nárazové práce KV). Pevnost  $R_m$  se příliš nezměnila a u austenitické oceli je po provozu dokonce vyšší než před montáží.

Na snímcích mikrostruktury (obr.1-8) je dobře patrný rozdíl mezi původní strukturou austenitické oceli ve vzorcích 4 a 8, jakož i rozdíl mezi původní strukturou feriticko-perlitické oceli ve vzorcích 6 a 10. Vzorek 8 je jemnozrnnější než vzorek 4 a plasticky zdeformovaný, zatímco struktura vzorku 4 nejeví žádné stopy deformace; to odpovídá tomu, že nárazová práce vzorku 4 je mnohem větší než nárazová práce vzorku 8. Obdobně i mikrostruktura vzorku 6 má menší zrno než mikrostruktura vzorku 10. Stav plastické deformace však není na snímcích mikrostruktury vzorků 6 a 10 patrný. Proč je nárazová práce KV vzorku 6 mnohem menší než KV vzorku 10 nelze tedy z mikrostruktury těchto dvou vzorků, jak se jeví ve světelném mikroskopu, vysvětlit. Na snímcích mikrostruktury není také vidět nic, co by vysvětlovalo výrazné zhoršení odolnosti obou sledovaných ocelí vůči křehkému porušení po 140.000 hodinách provozní exploatace.

To objasňuje až rtg difrakce (obr.9-16). Na rentgenogramech jsou patrné difrakční stopy od jednotlivých krystalků (přesně vzato mosaikových bloků [2, 3]), z čehož

lze odhadnout jejich velikost. Velikost bloků má zásadní význam pro mechanické vlastnosti oceli, nebo určuje "volnou dráhu" dislokací, jež při pohybu v rámci jednoho mosaikového bloku (jedné difrakčně koherentní oblasti) překonávají pouze Peierls-Nabarrovo napětí. Porovnání obr. 9-10, 11-12 a 15-16 ukazuje, že po 140.000 hodinách provozu došlo k desintegraci mosaikových bloků. Zatímco by se dalo čekat, že dlouhodobým žháním struktura zrekrystalisuje a zhrubne, ve skutečnosti se zjemnila. To vysvětluje proč pevnost exploatací v podstatě neklesla, někdy dokonce stoupla. Ostré reflexe materiálu v panenském stavu (obr. 9 nebo 15) se po provozu stanou "rozmazané", difusní (viz obr. 10 a 16), což svědčí o elastické deformaci a tedy pnutí [4], jež způsobí zkrěhnutí po 140.000 hodinách exploatace. Pnutí mohla vzniknout za provozu tepelnou únavou v důsledku opakovaných změn teploty kotlové trubky [5] nebo hromaděním parakrystalických distorsí při rekrystalisaci [6]. Také reflexe na difraktogramu vzorku 6 jsou difusní, zatímco na difraktogramu vzorku 10 nalézáme reflexe ostře ohraničené, což dokazuje přítomnost pnutí ve vzorku 6 a vysvětluje tak, proč je tento vzorek mnohem křehčí než vzorek 10.

## 4. Závěr

Dlouhodobou vysokoteplotní exploatací dochází v exponovaných konstrukčních dílech energetických zařízení k rozpadu mosaikové struktury a hromaděním pnutí, čímž materiál křehne. Tyto procesy je možno dobře sledovat rtg difrakcí, zatímco světelná mikroskopie není pro tento účel dostatečně citlivá.

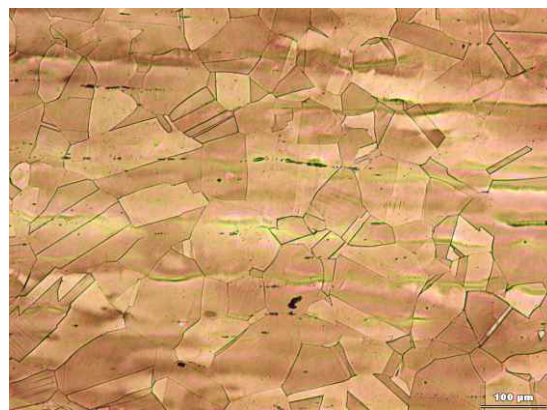
## Poděkování

*Tento článek vznikl za finančního přispění Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci projektu výzkumu a vývoje LNOOB084.*

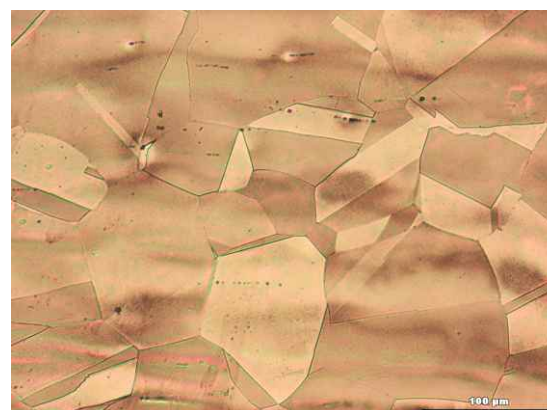
## Literatura

1. V.Mentl, F.Hnilica, S.Němeček, R.Medlín, J.Fiala, *NDT Welding Bulletin* **13** (2003) 21-30.
2. J.Fiala, I.Schindler, R.Foret, S.Němeček, *Strojnícky časopis* **53** (2002) 1-23.

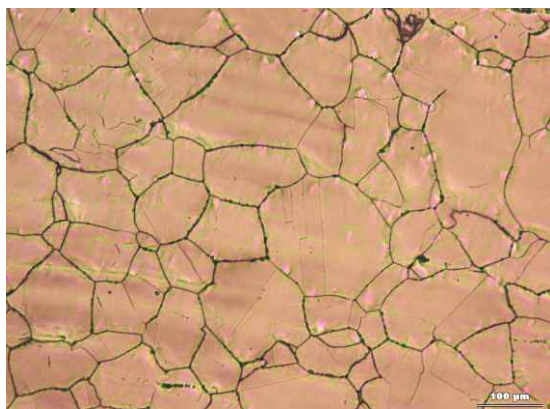
3. J. Fiala, S. Němeček, *Advances in X-ray Analysis* **44** (2001) 24-31.
4. J. Fiala, R. Medlín, S. Němeček, *NDT World Review* **19** (2003), no.1, 54-55.
5. A. Puškár, *Medzné stavy materiálův a sůčastí*, Veda, Bratislava 1989.
6. J. Kasl, J. Fiala, P. Zuna, *Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology* **9** (2002), no.2, 94-98.



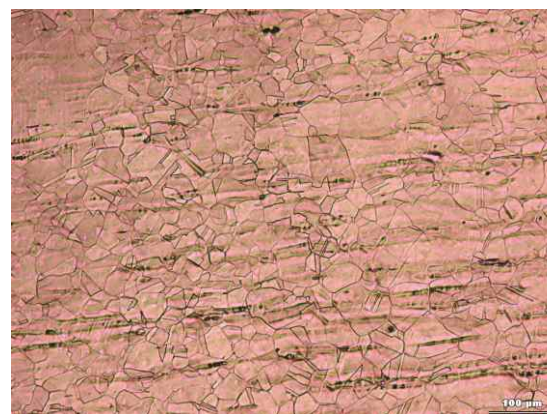
Zvětšení 100x



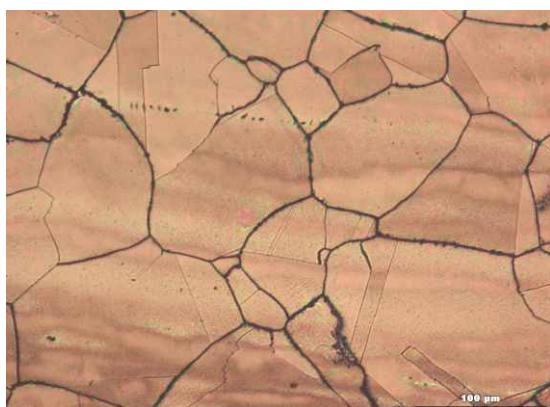
Zvětšení 200x

**Obr. 1.** Mikrostruktura vzorku 4.

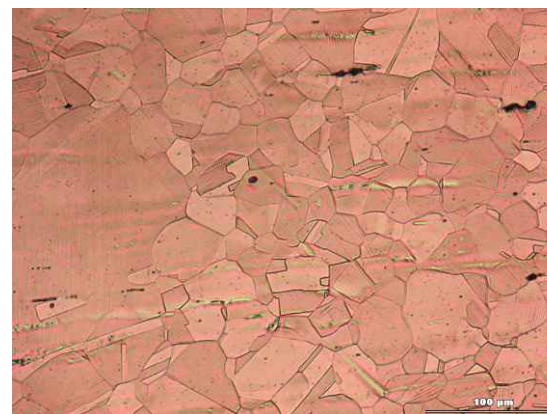
Zvětšení 100x



Zvětšení 100x

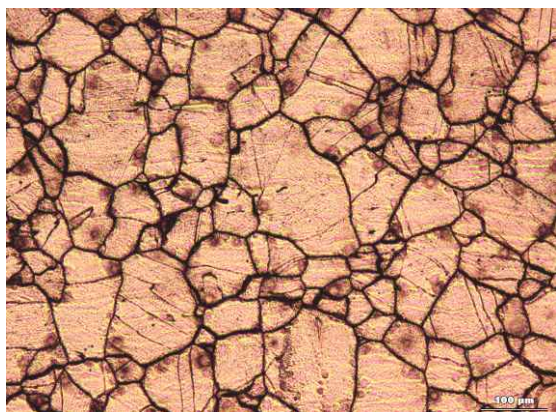


Zvětšení 200x

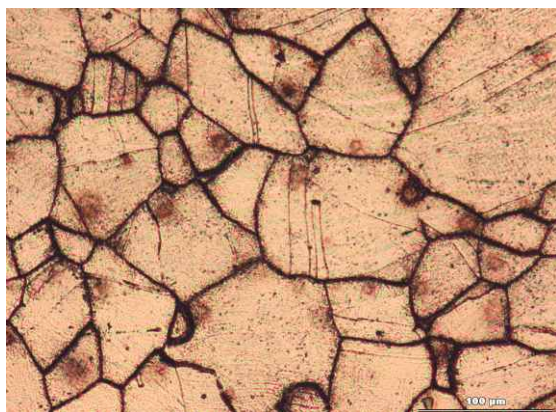
**Obr. 2.** Mikrostruktura vzorku 3.

Zvětšení 200x

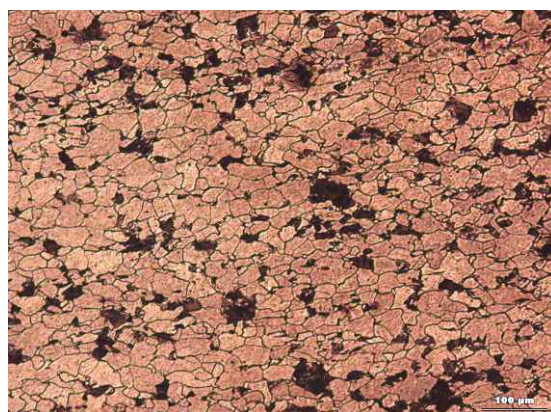
**Obr. 3.** Mikrostruktura vzorku 8.



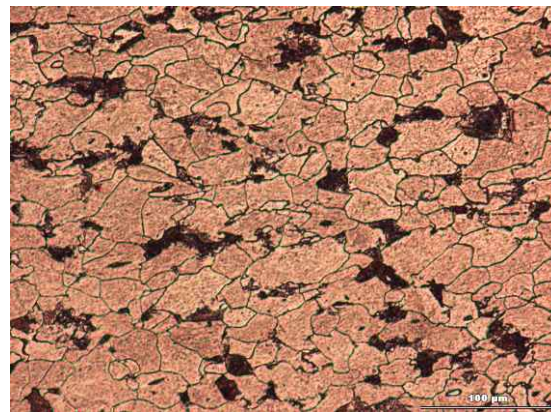
Zvětšení 100x



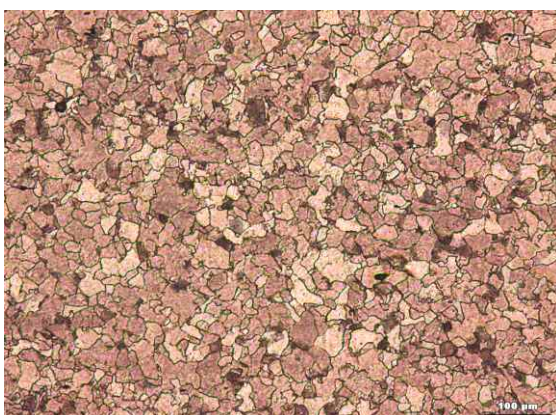
Zvětšení 200x

**Obr. 4.** Mikrostruktura vzorku 7.

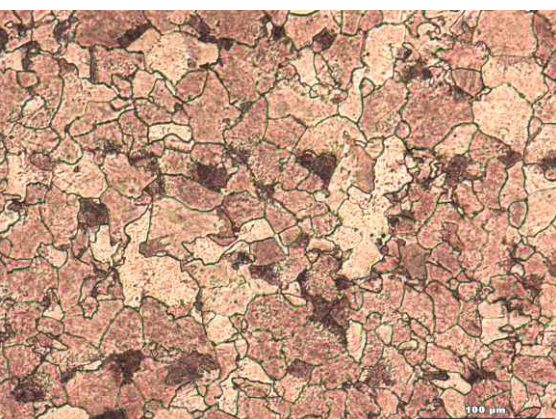
Zvětšení 100x



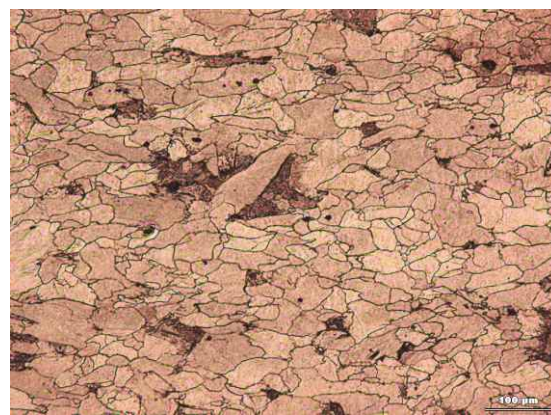
Zvětšení 200x

**Obr. 5.** Mikrostruktura vzorku 6.

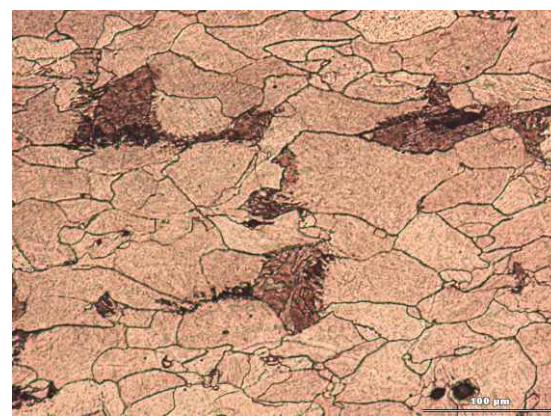
Zvětšení 100x



Zvětšení 200x

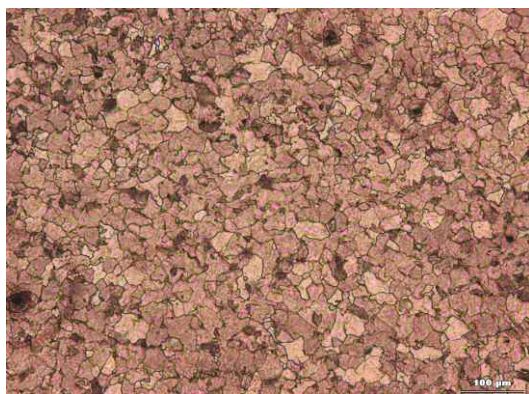
**Obr. 6.** Mikrostruktura vzorku 5.

Zvětšení 100x

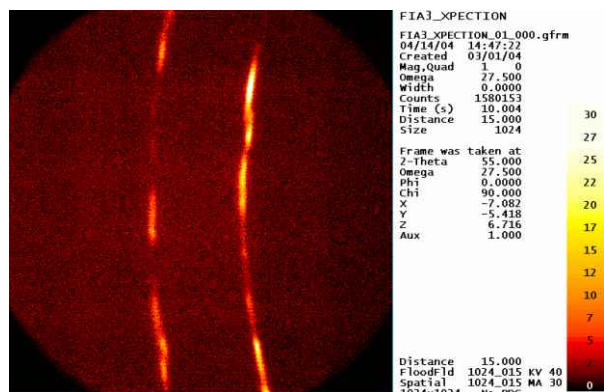


Zvětšení 200x

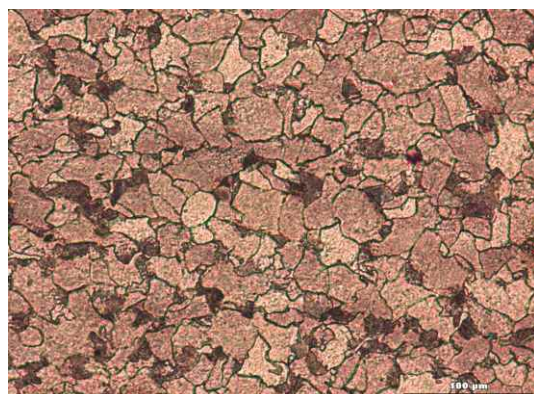
**Obr. 7.** Mikrostruktura vzorku 10.



Zvětšení 100x

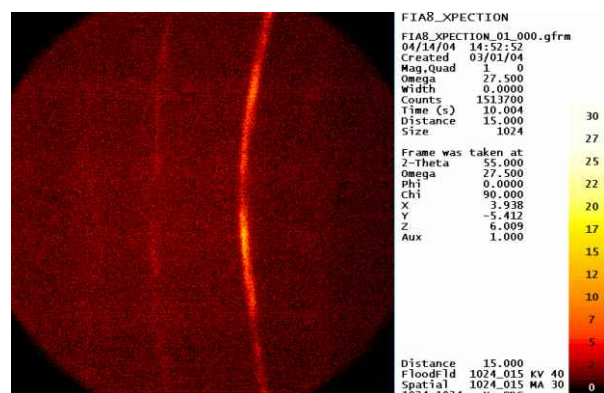


Obr. 10. Rtg difraktogram vzorku 3: reflexe (111) a (200) austenitu.

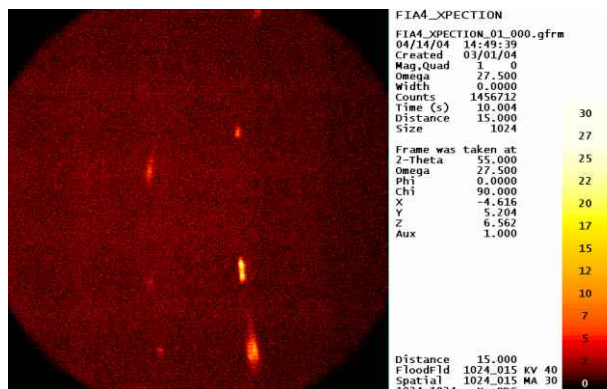


Zvětšení 200x

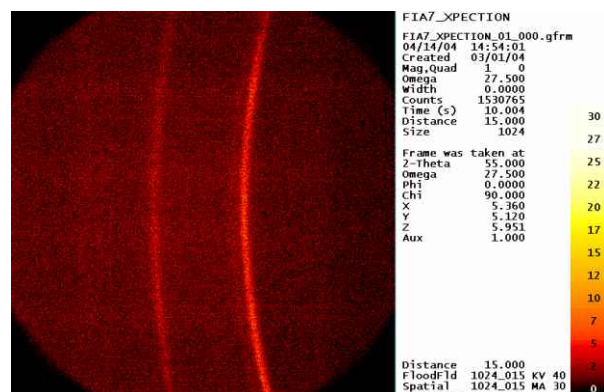
Obr. 8. Mikrostruktura vzorku 9.



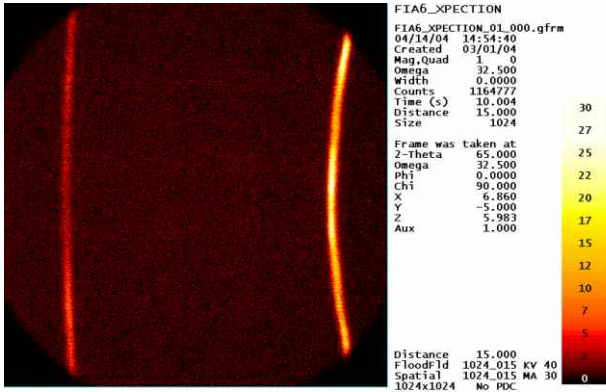
Obr. 11. Rtg difraktogram vzorku 8: reflexe (111) a (200) austenitu.



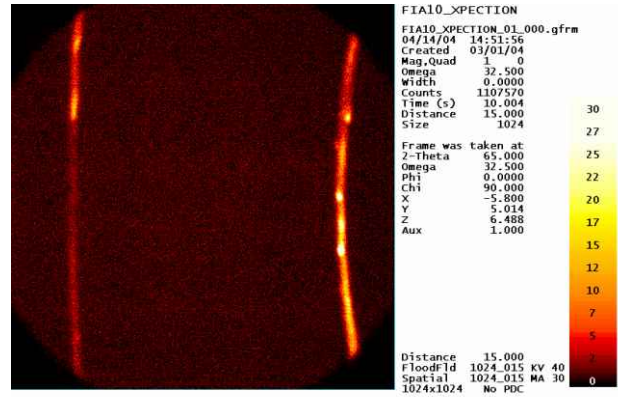
Obr. 9. Rtg difraktogram vzorku 4: reflexe (111) a (200) austenitu.



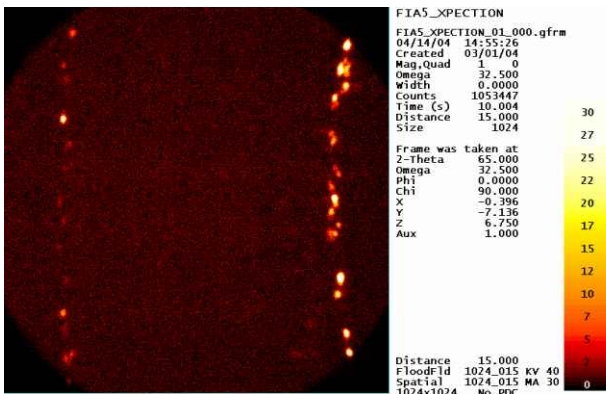
Obr. 12. Rtg difraktogram vzorku 7: reflexe (111) a (200) austenitu.



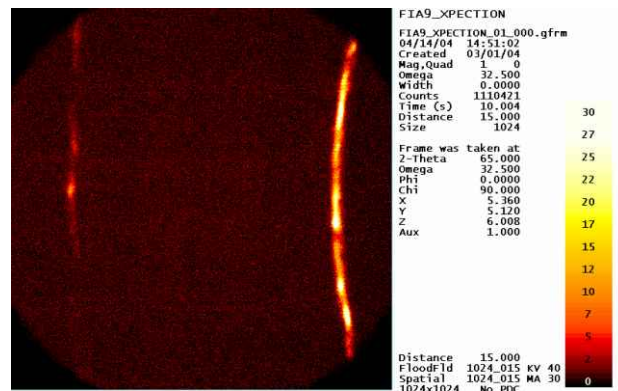
Obr. 13. Rtg difraktogram vzorku 6: reflexe (110) a (200) feritu.



Obr. 15. Rtg difraktogram vzorku 10: reflexe (110) a (200) feritu.



Obr. 14. Rtg difraktogram vzorku 5: reflexe (110) a (200) feritu.



Obr. 16. Rtg difraktogram vzorku 9: reflexe (110) a (200) feritu.