

**Wysokotemperaturowa korozja materiałów w parze wodnej w sektorze energetycznym**

**High temperature performance of materials for the energy sector exposed to water steam**

Tomasz Dudziak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instytut Odlewnictwa, Centrum Badań Wysokotemperaturowych, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

<sup>1</sup>Foundry Research Institute, Center for High-Temperature Studies, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

E-mail: tomasz.dudziak@iod.krakow.pl

**Streszczenie**

W artykule opisano zagadnienia związane z polskim sektorem energetycznym, w którym decydującą rolę odgrywa technologia subkrytyczna, w której spalanie węgla odbywa się w zakresie temperatur 500–530°C i przy ciśnieniu 14–16 MPa. Ponadto przedstawiono mechanizm korozji materiałów na bazie żelaza i niklu, zawierających różne ilości chromu, przeznaczonych na budowę nowych bloków energetycznych.

Z przeprowadzonych badań w wysokich temperaturach (675°C oraz 725°C) w atmosferze czystej pary wodnej, wynika, iż stopy żelaza z dużą zawartością (18% wag.) chromu tworzą spinel Fe-Cr, który ma gorsze właściwości ochronne niż tlenek Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lecz jest bardziej ochronny niż magnetyt (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) czy też hematyt (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Stwierdzono również, że stopy żelaza charakteryzowały się powstawaniem wysepek bogatych w magnetyt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Powstawanie takich miejsc jest związane z różnym stężeniem żelaza w osnowie stopu i jego aktywnością, a także niską koncentracją chromu i brakiem możliwości stworzenia ochronnej cienkiej warstwy spinelu czy też samodzielnej warstwy Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Stop na bazie niklu IN718+ wytworzył warstewkę spinelu Ni-Cr (NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), jego zgorzelina nie przekraczała 2 μm grubości.

**Słowa kluczowe:** korozja wysokotemperaturowa, blok energetyczny, stopy żelaza z chromem, stop niklu

**Abstract**

In this work, issues regarding the energy sector in Poland are described in terms of subcritical technology which is commonly used and plays the most important role in electric power production. In such technology steam temperature reaches 500–530°C with 14–16 MPa pressure. In addition, in this study the mechanism of high temperature corrosion of Fe and Ni-based materials with a different content of Cr considered for construction of new coal power plants will be discussed.

The study clearly shows that at high temperatures (675°C and 725°C) in a pure steam atmosphere the Fe based alloy with 18 wt.% of Cr creates the formation of Fe-Cr spinel, the phase indicates poorer corrosion resistance than Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, however better than magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) or hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). It was also shown that Fe based alloys were characterised by the development of islands rich in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The formation of such islands is related to an unequal distribution of iron concentration and its activity within the matrix, and the inability to create a thin protective layer of spinel or an independent layer of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The Ni based alloy 718+ developed a layer of Ni-Cr spinel (NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) with a thickness of 2 μm.

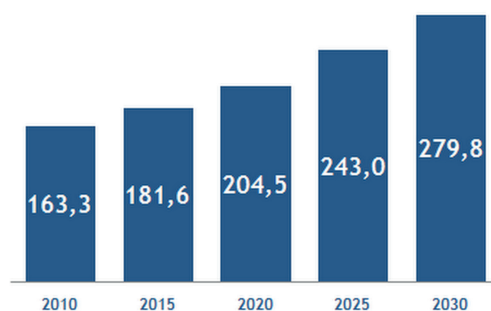
**Keywords:** high temperature corrosion, power unit, Fe based alloys with Cr content, Ni based alloy

**1. Sektor energetyczny w Polsce**

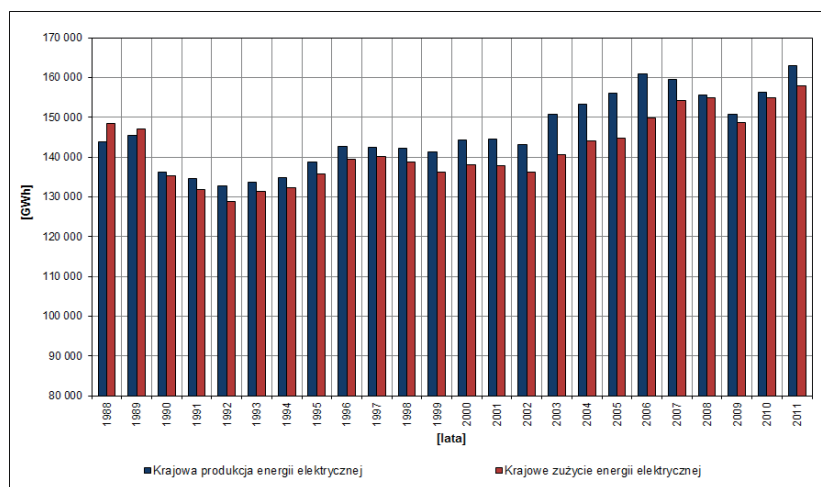
Dostęp do taniej energii, która stanowi podstawę rozwoju cywilizacyjnego, jest ważnym elementem stanowiącym o sile gospodarki każdego kraju i jego

**1. Energy sector in Poland**

Access to cheap energy, which is the basis of civil development, is an important element showing economic strength and development of each country.



Rys. 1. Prognoza zapotrzebowania na energię elektryczną w Polsce w latach 2010–2030, TWh [1]  
 Fig. 1. Forecast for energy consumption in Poland in the years 2010–2030, TWh [1]



Rys. 2. Zapotrzebowanie na energię elektryczną oraz jej zużycie w Polsce w latach 1988–2011 [2]  
 Fig. 2. Electric energy needs and consumption in Poland in 1988–2011 [2]

rozwoju. Energia elektryczna stanowi podstawę bytu społeczeństwa, jej zużycie z roku na rok rośnie. Wykres na [rysunku 1](#) pokazuje prognozę zapotrzebowania na energię elektryczną w Polsce w latach 2010–2030.

Jak widać z przedstawionego wykresu, zapotrzebowanie na energię elektryczną w Polsce stale wzrasta, podobny trend jest obserwowany globalnie. Prognozuję się, iż w 2030 r. zapotrzebowanie to wzrośnie blisko dwukrotnie w porównaniu z zapotrzebowaniem w 2010 roku. Na [rysunku 2](#) pokazano wzrost zapotrzebowania na energię i jej produkcję w Polsce w latach 1988–2011.

Powyższe wykresy jednoznacznie pokazują, że wzrost zużycia energii jest zauważalny i stale rosnący. Z wykresu na [rysunku 2](#) wynika, że zużycie energii przekraczało możliwości produkcyjne w latach 1988 i 1989, co skutkowało częstymi przerwami w dostawie prądu elektrycznego do odbiorców indywidualnych w wyniku braku dostaw surowców do produkcji energii elektrycznej w Polsce.

W dzisiejszych czasach braki w dostawie prądu będą się zdarzać, przewiduje się, że takie problemy mogą być spowodowane przez wyłączenie bardzo starych bloków energetycznych, pracujących w technologii

Electric energy is the basis of existence of society; energy consumption is growing from year to year. [Figure 1](#) shows the forecast for energy consumption in Poland for 2010–2030.

As mentioned, the energy demand is growing constantly around the world and in Poland the same trend is observed. It is forecasted that in 2030 consumption of electric energy will be doubled compared to 2010 ([Fig. 2](#)). The above figures show that energy consumption is noticeable and constantly growing. [Figure 2](#) shows that energy consumption exceeded production possibilities in 1988 and 1989 resulting intervals in energy supply for individual customers due to the lack of raw materials for electrical energy production in Poland.

Presently, a lack of energy distribution is possible mainly due to the closing down of older fossil fuel power plants with over 40 years of service. The old type power stations are working in subcritical conditions and the units are responsible for the emission of huge amounts of CO<sub>2</sub> and other aggressive gases such as SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> which contributes to acid rain formation. In 2016, the oldest power units in Poland will be turned off so that electric energy production will be lowered by 5000 MW.

subkrytycznej, które emitują za dużo gazu cieplarnianego CO<sub>2</sub> do atmosfery, a także są odpowiedzialne za nadmierną emisję tlenków siarki i azotu (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>), które powodują powstawanie kwaśnych deszczy. W 2016 roku, kiedy najstarsze bloki energetyczne zostaną wyłączone, wartość produkcyjna polskiego rynku energetycznego zmniejszy się o 5000 MW.

Pierwsze wyłączenia nastąpią już w 2016 roku, spowodowane jest to stanem polskiego sektora energetycznego, brakiem inwestycji w nowe bloki energetyczne brakiem planu rozwojowego na długie lata.

Budowa bloków energetycznych pracujących w technologii nadkrytycznej [3] miała zapewnić bezpieczeństwo energetyczne kraju, w tym momencie takie bezpieczeństwo jest poważnie zagrożone. W tabelach 1 i 2 przedstawiono zestawienie polskiej sieci energetycznej z uwzględnieniem roku powstania oraz wielkości wytwarzanej mocy (w MW). Tabela 1 przedstawia stan bloków energetycznych opalanych węglem kamiennym, a tabela 2 – bloków energetycznych opalanych węglem brunatnym. Skład chemiczny materiałów stosowanych w polskim przemyśle energetycznym podano w tabeli 3.

Obecne jednostki budowane 40 lat temu i więcej, przedstawione w tabeli 1 i 2, pracują ze sprawnością nieprzekraczającą 40%. Temperatura pary w przegrzewaczach pierwszego i drugiego stopnia waha się w granicach 500–530°C, a ciśnienie pary dochodzi do 14–16 MPa, bloki te pracują w technologii subkrytycznej. Materiały zużyte na budowę kotłów energetycznych, turbin, przegrzewaczy i innych elementów konstrukcyjnych odznaczają się bardzo niską lub niską zawartością dodatków stopowych, takich jak: Cr, Al czy Ni. Materiałami tymi są stale ferrytyczne, takie jak: 16Mo3, P265GH i 10CrMo9-10, których skład chemiczny przedstawiono w tabeli 3.

The first shut downs will start in 2016 due to the state of the Polish energy sector, lack of investments in new units and lack of plans for the future. Construction of new power units working under ultra critical conditions [3] would ensure the energy security of the country, however at this time such security is seriously threatened.

Tables 1 and 2 show the list of Polish power units taking into account the year of construction and power outputs (in MW). Table 1 presents the list of fossil fuel power stations whereas Table 2 the list of power plants combusting lignite. The chemical composition of the alloys currently used in the Polish energy sector is shown in Table 3.

Currently, fossil fuel power stations constructed around 40 years ago or more have 40% efficiency and are working under subcritical conditions (Table 1 and 2). Steam operating temperature of the superheater in stage 1 and 2 reaches 500–530°C and a pressure of 14–16 MPa. The materials used for boiler construction, turbines, superheaters and other elements show low or extremely low additions of alloying elements such as Cr, Al or Ni. These materials include ferritic steels such as: 16Mo3, P265GH and 10CrMo9-10. The chemical composition is shown in Table 3.

Tabela 1. Bloki energetyczne opalane węglem kamiennym w Polsce

Table 1. Power units combusting coal in Poland

<b>Bloki energetyczne opalane węglem kamiennym (56% całości rynku energetycznego w Polsce) / Fossil fuel power units in Poland (56% of total energy market in Poland)</b>		
<i>Miejsce/City</i>	<i>Rok budowy / Year of construction/start up</i>	<i>Moc, MW / Power, MW</i>
Rybnik	1972–1974	1775
Opole	1993–1997	1492
Jaworzno	1898	1245
Łaziska Górne	1917	1155
Łagisza	1960–1970	875
Siersza	1913	786
Skawina	1957	590
Kozienice	1968	2820
Połaniec	1979	1800
Dolna Odra	1970	1752
Ostrołęka	1956	720

Tabela 2. Bloki energetyczne opalane węglem brunatnym w Polsce

Table 2. Power units combusting lignite in Poland

<b>Bloki energetyczne opalane węglem brunatnym (40% całości rynku energetycznego w Polsce) / Power units combusting lignite (40% of total energy market in Poland)</b>		
<i>Miejsce/City</i>	<i>Rok budowy / Year of construction/ start up</i>	<i>Moc, MW / Power, MW</i>
Bełchatów	1975	5345
Turów	1962	2106
Pątnów	1958	1200
Adamów	1964	600
Konin	1950	198

Tabela 3. Skład chemiczny materiałów stosowanych w polskim przemyśle energetycznym

Table 3. Chemical composition of the alloys currently used in Polish energy sector

<b>Stal (w nawiasie podano stary symbol wg Polskiej Normy) / Alloy (in the bracket, old name of the alloy according to the Polish Norm)</b>	<b>Skład chemiczny, % wag. / Chemical composition, wt. %</b>							
	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P max.</b>	<b>S max.</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>
16Mo3 (16M)	0,12–0,20	0,15–0,35	0,50–0,80	0,04	0,040	0,03	0,25–0,35	0,35
P265GH (K18)	0,16–0,22	0,10–0,35	min. 0,60	0,05	0,045	0,20	—	0,35
10CrMo9-10 (10H2M, T22)	0,08–0,15	0,15–0,50	0,40–0,60	0,03	0,030	2,00–2,50	0,90–1,10	0,30

Materiały przedstawione w tabeli 3 stanowią podstawowy surowiec, z którego zbudowane są urządzenia stosowane w polskich elektrowniach węglowych. Stopy te, jak wspomniano, pracują w warunkach subkrytycznych. Stopy ferrytyczne na podstawie żelaza mają bardzo ograniczone zastosowanie z powodu ich bardzo niskiej odporności na korozję w środowisku pary wodnej, a także w środowisku agresywnym od strony paleniskowej w wyższych temperaturach.

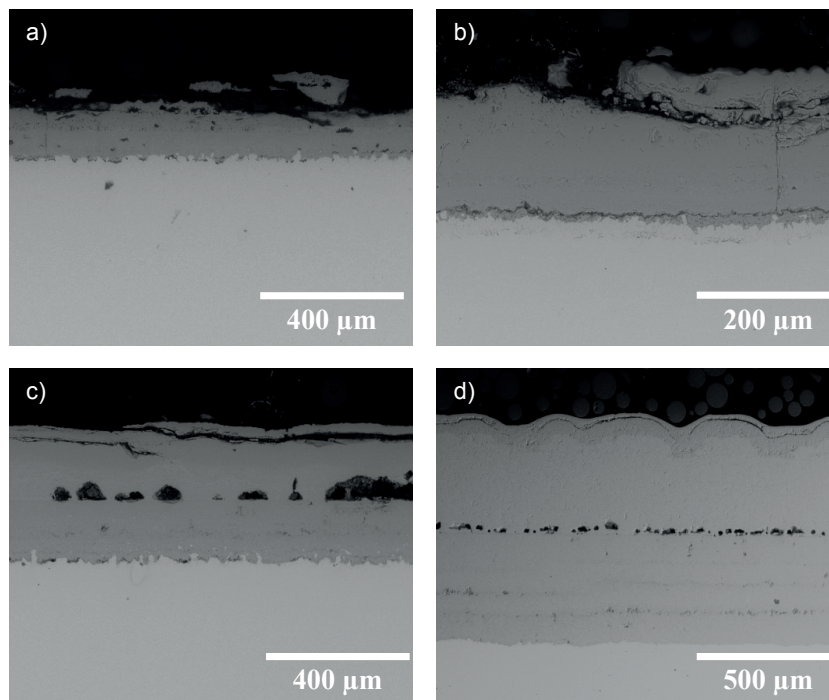
## 2. Problem korozji w parze wodnej na przykładzie stali ferrytycznej

Polskie bloki energetyczne, w których wytwarzana jest energia elektryczna pracują w warunkach subkrytycznych, to znaczy ciśnienie pary w rurach przegrzewaczy pierwszego i drugiego stopnia wynosi 14–16 MPa [4,5], a temperatura dochodzi do 530°C. Do pracy w takich warunkach najczęściej stosuje się materiały z niską zawartością chromu, takie jak: 15Mo3, 16Mo3, 10CrMo9-10 i P265GH. Materiały te bazujące na strukturze ferrytycznej są używane ze względu na niski koszt oraz dobre właściwości fizyczne, dla których współczynnik przewodności cieplnej jest wyższy, zaś współczynnik rozszerzalności cieplnej jest niższy niż w droższych stalach o strukturze austenitycznej.

Ferritic alloys as mentioned previously work under subcritical conditions. Ferritic steels have limited usability due to poor corrosion resistance in steam conditions and in harsh environments (flame side) at high temperatures.

## 2. Issues related to high temperature corrosion presented by steam oxidation of ferritic steel

Polish fossil fuel power station units working under subcritical conditions, means that the pressure in superheater stage 1 and 2 reaches 14–16 MPa at a temperature of 530°C [4,5]. In such conditions, ferritic alloy structure is most often used such as: 15Mo3, 16Mo3, 10CrMo9-10 and P265GH. Such alloys are used due to the low cost of fabrication, lower coefficient of thermal expansion than that observed in more expensive austenitic steels, good weldability and high coefficient of thermal conductivity.



Rys. 3. Morfologia zgorzelin powstałych na stali 10CrMo9-10 po ekspozycji w parze wodnej w czasie 500 h w temperaturze: a) 600°C, b) 650°C, c) 675°C i d) 700°C

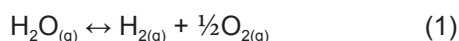
Fig. 3. Cross sectional image of 10CrMo9-10 alloy expose in steam at temperature: a) 600°C, b) 650°C, c) 675°C and d) 700°C for 500 hours

Stale ferrytyczne charakteryzują się bardzo niską odpornością na korozję w środowisku pary wodnej w temperaturze wyższej niż 600°C, a więc w temperaturze, w której pojawiają się warunki dla technologii nadkrytycznych.

Na **rysunku 3** przedstawiono zdjęcia wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego, w trybie rozpraszania wstecznego (BSE – *backscatter electron mode*), po testach wykonanych w parze wodnej w temperaturze rzędu 600–700°C, dla stali ferrytycznej 10CrMo9-10 z małą zawartością chromu.

Wynika z nich, że stal ferrytyczna z małą zawartością chromu, ze względu na swą niską odporność na korozję w parze wodnej, nie może być stosowana w warunkach nadkrytycznych, w których temperatura dochodzi do 760°C, a ciśnienie pary to 35 MPa. Materiały na bazie struktury ferrytycznej z niską zawartością Cr pokrywają się grubą warstwą tlenku żelaza (FeO), magnetytu (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) oraz hematytu (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Mechanizm powstawania warstw tlenkowych można przedstawić w następujący sposób:

1. Odrzeniowa dyfuzja jonów żelaza i równoczesna dyfuzja jonów tlenu, reakcja na granicy para wodna – stop. Tlen pochodzi z reakcji rozkładu cząsteczki wody pod wpływem wysokiej temperatury:

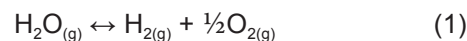


Ferritic steels show poor corrosion resistance at temperatures higher than 600°C, thus in super critical conditions.

**Figure 3** shows scanning electron microscopy (SEM) pictures performed in back scatter mode (BSE) after the tests in steam in the temperature range 600–700°C of 10CrMo9-10 alloy with low Cr content.

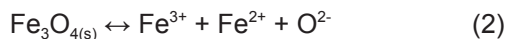
The presented results clearly indicate, that ferritic steel with a low Cr content due to poor corrosion resistance in steam cannot be used as structural materials for more advanced technology of coal combustion called ultra super critical (USC). In USC conditions steam temperature reaches 760°C whereas steam pressure can be as high as 35 MPa. Ferritic alloys with a low Cr content are covered with thick scales containing three layers of oxides: FeO (wustite), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetite) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite). The mechanism of the oxide scale formation can be formulated as follows:

1. Outward diffusion of iron ions and inward diffusion of oxygen ions, reaction to the alloy water steam interface. Oxygen is derived from decomposition of H<sub>2</sub>O at high temperatures:



2. Dissociation of water steam in the interface of the oxide scale – water steam, mutual inward diffusion of oxygen ions through defects.

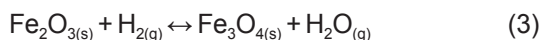
2. Dysocjacja pary wodnej na granicy tlenek – para wodna i dyfuzja dordzeniowa jonów tlenu poprzez defekty.
3. Dysocjacja pary wodnej na granicy tlenek – para wodna oraz dyfuzja dordzeniowa jonów tlenu oraz reakcja z jonami chromu dyfundującymi odrdzenio-wo. Tworzenie się wydzieleń tlenku chromu ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).
4. Transport pary wodnej przez tlenek, para wodna ulega dysocjacji na granicy tlenek – para wodna, reagując tworzy tlenek żelazowo-chromowy (spinel). Ten mechanizm jest mało prawdopodobny, chyba że stworzony tlenek odznacza się dużą porowatością zgorzeliny, w której stężenie tlenu jest wystarczająco duże do wytworzenia spinelu Fe-Cr ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ).
5. Tworzenie się magnetytu oraz jego rozkład na jony żelaza oraz tlenu według reakcji poniżej:



6. Dysocjacja magnetytu powoduje zwiększenie stężenia jonów żelaza oraz tlenu w atmosferze, co z kolei powoduje powstawanie bardziej stabilnego wustytu ( $\text{FeO}$ ). Związek ten jest bardziej stabilny w wyższych temperaturach niż magnetyt. Wustyt tworzy się pod warstwą  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , jego ilość narasta wraz ze wzrostem temperatury, gdyż wustyt jest bardziej stabilny niż  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , który ulega dysocjacji.

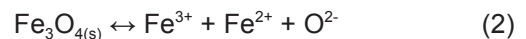
Podsumowując, kiedy temperatura pary jest znacznie wyższa niż  $570^\circ\text{C}$ , wtedy tworzenie się  $\text{FeO}$  może być zaobserwowane od początku procesu korozyjnego. Kiedy temperatura jest nieznacznie powyżej  $570^\circ\text{C}$ , wtedy magnetyt ulega rozkładowi, zgodnie z reakcją (2), na wolny tlen i żelazo, zaś kiedy temperatura nie przekracza  $570^\circ\text{C}$ , tylko warstwa magnetytu jest obserwowana jako główna warstwa zgorzeliny, gdyż  $\text{FeO}$  w temperaturze niższej niż  $570^\circ\text{C}$  jest niestabilny.

Tworzenie hematytu także jest obserwowane w czasie korozji w parze wodnej, jednakże hematyt jest mniej trwały niż magnetyt w środowisku pary wodnej pod wpływem wodoru i ulega redukcji do magnetytu w wyniku reakcji [6]:



W wyniku reakcji tworzący się magnetyt zwiększa także ilość tlenu i wodoru w układzie, co prowadzi do zwiększenia ciśnienia tych pierwiastków i kontynuowania reakcji w parze wodnej (4). Grubość warstwy tlenkowej powstającej w czasie korozji w parze wodnej zależy głównie od temperatury; im wyższa temperatura, tym grubszy tlenek tworzy się na powierzchni materiału.

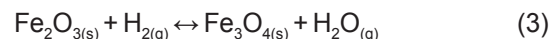
3. Dissociation of water steam at the oxide scale – water steam interface, simultaneous diffusion of chromium from the substrate and oxygen from the atmosphere to produce chromia oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).
4. Transportation of water steam through the oxide scale, water steam dissociate at the oxide scale – water steam interface, where spinel of Fe-Cr is formed. This mechanism is unlikely to proceed, unless the formed oxide scale is porous, where oxygen partial pressure is high enough to form Fe-Cr spinel ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ).
5. The formation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetite) and decomposition of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  at high temperature for iron and oxygen ions according to the reaction below:



6. Decomposition of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , release additional concentration of iron and oxygen ions in the atmosphere induced the formation of  $\text{FeO}$  (wustite). Wustite develops underneath the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  layer, amount of wustite increases with temperature, wustite is more stable than  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  which undergoes dissociation.

To summarise, when the temperature is higher than  $570^\circ\text{C}$ , then the formation of  $\text{FeO}$  is observed at the beginning of high temperature exposure. When temperatures exceed  $570^\circ\text{C}$  magnetite decomposes for free oxygen and iron (reaction 2), and when the temperature is lower than  $570^\circ\text{C}$ , only the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  layer is observed as the main phase because  $\text{FeO}$  under  $570^\circ\text{C}$  is unstable.

The formation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematite) is also observed during corrosion in steam; however  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is less stable than  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in a water steam environment. It is possible that  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  can be reduced to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  by hydrogen according to chemical reaction below [6]:



The reaction of forming magnetite increases the concentration of oxygen and hydrogen in the system leading to higher pressures of these elements and a continuation of the reaction in water steam (4). The thickness of the oxide scale formed during the corrosion process in water steam is mainly dependent on temperature – if the temperature is higher, then a thicker oxide scale is formed on the surface of the material. Time is also an important factor, because oxide scale formation is determined by the diffusion rate, however mass transport is extended when the oxide scale exceeds critical value, after which the thickness of the oxide scale grows very slowly.

Czas również jest ważnym czynnikiem, gdyż procesy powstawania zgorzelin są determinowane szybkością dyfuzji, jednakże transport masy wydłuża się znacznie, gdy zgorzelina przekracza pewne wartości krytyczne, po których grubość zgorzeliny w jednostce czasu narasta bardzo wolno.

Ciśnienie, podobnie jak czas, odpowiada w mniejszym stopniu za grubość zgorzeliny powstającej na stali ferrytycznej, ze względu na wydłużającą się drogę dyfuzji tlenu przez zgorzelinę.

Jak przedstawiono powyżej na przykładzie materiału 10CrMo9-10 z zawartością 2,25% wag. Cr, tworzenie się grubych zwartych zgorzelin jest w wysokiej temperaturze nieuniknione.

W przypadku grubych, zwartych zgorzelin zwiększa się ryzyko ich odpadnięcia, na skutek braku adhezji pomiędzy warstwą tlenkową a substratem. Odpadająca zgorzelina może powodować zatykanie się rur ekranowych, przegrzewaczy i powodować katastrofalne w skutkach awarie, a co za tym idzie braki w dostawie energii elektrycznej i kosztowne remonty. Tak więc, jest bardzo istotne, aby materiały z małą ilością Cr zostały zastąpione stalami lub stopami na bazie niklu z wysoką zawartością chromu oraz innych składników stopowych, których odporność na działanie pary wodnej w wysokiej temperaturze będzie większa.

### 3. Badania

#### 3.1 Cel badań

Celem badań było poznanie mechanizmu korozji wysokotemperaturowej oraz wpływu dodatku stopowego, jakim jest Cr na odporność korozyjną stopów dla energetyki nadkrytycznej. Dodatkowo, celem badań wysokotemperaturowych w parze wodnej była charakterystyka produktów utleniania, które powstają w czystej parze wodnej. Skład chemiczny w % wag. materiałów stosowanych w badaniach wysokotemperaturowych podano w tabeli 4.

Pressure, similar to time to a lesser extent, is responsible for the formation of thick oxide scale forming on ferritic steel due to the longer diffusion path of oxygen throughout the oxide scale. As illustrated above on 10CrMo9-10 with 2.25 wt.% of Cr, the formation of a thick oxide scale at high temperature is inevitable.

In the case of a thick, compact oxide scale, the risk of spallation is much higher due to lower adhesion between the oxide scale and the substrate. The flaking oxide scale can cause plugging of the boiler and the superheater tubes leading to catastrophic failures, a shortage of electric energy supply and costly repairs. Thus, it is important, that alloys with a low Cr content should be replaced by steels or alloys based on Ni structure with a high content of Cr and other alloying elements with higher corrosion resistance for steam oxidation at elevated temperature.

### 3. Study

#### 3.1 Materials

The aim of this study was to show how a high temperature mechanism and the role of Cr as the alloying element for corrosion resistance in alloys is used in the ultra-super critical energy sector. In addition, the aim of high temperature tests was to characterise oxidation products, formed under pure steam. Chemical composition in wt.% of the materials exposed in high temperature studies are shown in Table 4.

Tabela 4. Skład chemiczny materiałów stosowanych w badaniach wysokotemperaturowych, % wag.

Table 4. Chemical composition of the alloys used in this work, wt.%

Stop/ Alloy	Fe	Cr	C	Si	Mn	P	S	Mo	V	Nb	W	Co	B	Ni
T23	osnowa/ balance	2,5	0,06	0,20	0,46	0,014	0,0010	0,08	0,25	0,05	1,54		0,0023	0,14
347HFG	osnowa/ balance	17,0	0,08	0,75	2,00	0,040	0,0300	-	-	-	-			11,00
HR3C	osnowa/ balance	25,0	0,06	0,40	1,20	-	-	-	-	0,45	-			20,00
IN718+	9,47	17,8	0,19	0,40	0,04	0,010	<0,0003	2,65	0,02	5,50	1,01		0,0400	osnowa/ balance

Przed badaniami wysokotemperaturowymi w parze wodnej próbki były dokładnie zmierzone za pomocą cyfrowego mikrometru (Multico, błąd pomiaru:  $\pm 0,01 \mu\text{m}$ ). Próbki miały kształt prostokądnianu o wymiarach  $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ , ich powierzchnie zostały oszlifowane papierem ściernym na bazie SiC o gradacji 600 ( $R_a < 0,4 \mu\text{m}$ ), następnym krokiem przed badaniami wysokotemperaturowymi było użycie płuczki ultradźwiękowej w celu oczyszczenia powierzchni z zabrudzeń oraz tłuszczu za pomocą płynu Volasil oraz izopropanolu. Procedura oczyszczania próbek trwała 15 minut w temperaturze  $40^\circ\text{C}$ , kinetyka utleniania była mierzona co 100 godzin za pomocą wagi elektronicznej (SATORIUS CP225D,  $\pm 0,01 \text{ mg}$  dla masy próbek  $< 80 \text{ g}$ ), która była systematycznie kalibrowana.

Próbki przygotowane w ten sposób zostały umieszczone w piecu, który przed badaniami został skalibrowany w celu ich prawidłowego przeprowadzenia. Próbki w czasie badań wysokotemperaturowych zostały umieszczone w piecu w gorącej strefie, gdzie wahania temperatury były niższe niż  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Przygotowania przed testami w temperaturze  $675^\circ\text{C}$  oraz w  $725^\circ\text{C}$  zostały wykonane ten sam sposób.

### 3.2 Badania wysokotemperaturowe

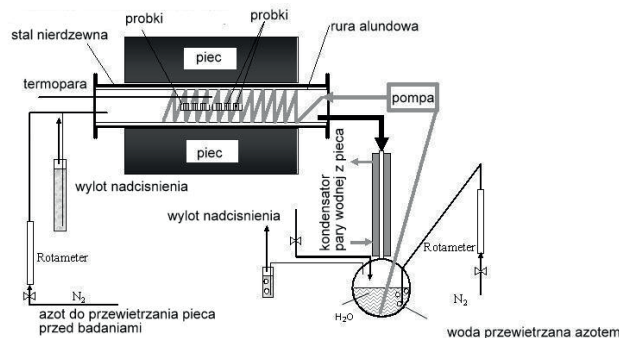
Badania korozji w parze wodnej zostały przeprowadzone w układzie zamkniętym, w którym woda destylowana była podawana do pieca bezpośrednio ze zbiornika za pomocą pompy perystaltycznej. Próbki z materiałów o różnej zawartości chromu (tab. 4) znajdowały się w gorącej strefie pieca po wcześniejszej kalibracji. Zarówno woda, jak i piec z próbkami przed badaniami były przewietrzane azotem w celu usunięcia wilgoci oraz powietrza, proces ten był przeprowadzany w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ . Temperatura badań została ustalona na  $675^\circ\text{C}$  oraz  $725^\circ\text{C}$ , co odpowiada temperaturom w elektrowniach pracujących w warunkach nadkrytycznych. Czas trwania testu ustalono na 500 godzin. Poniżej, na rysunku 4 przedstawiono układ, na którym przeprowadzono badania w parze wodnej w wysokiej temperaturze.

Prior to steam oxidation tests at high temperatures, the samples were accurately measured using a digital micrometer (Multico with  $\pm 0,01 \mu\text{m}$  error). The samples of rectangular shape with dimensions of  $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}$  were used in this study. All the surfaces were finished with SiC 600 grit paper ( $R_a < 0,4 \mu\text{m}$ ). Further, prior to high temperature, the samples were cleaned in an ultrasonic bath in Volasil followed by rinsing in isopropyl alcohol (IPA). The cleaning procedure took 15 minutes at  $40^\circ\text{C}$ , oxidation kinetics of the exposed samples were recorded each 100 hours using high accuracy electronic balance (SATORIUS CP225D,  $\pm 0,01 \text{ mg}$  for the sample  $< 80 \text{ g}$ ), the balance was frequently calibrated.

The samples prepared in the followed way were introduced into the calibrated furnace. During high temperature tests the samples were placed in the hot zone of the furnace where temperature variations reached  $\pm 5^\circ\text{C}$ . The second test at  $725^\circ\text{C}$  was conducted using the same procedure as the  $675^\circ\text{C}$  test.

### 3.2 High temperature exposures

Corrosion tests in steam were carried out in a close loop system where distilled water was introduced to the furnace directly from the reservoir using a peristaltic pump. The samples with different Cr content (Table 4) were placed in the hot zone, the furnace was calibrated. Moreover, water and the furnace prior to the tests were purged by nitrogen in order to remove moisture and air, the process was carried out at  $100^\circ\text{C}$ . Test temperature was set up for  $675^\circ\text{C}$  and  $725^\circ\text{C}$ , which represents temperature used in power plants working under ultra super critical conditions. Test exposure was set up for 500 hours. Figure 4 shows the experimental set up used in this research.



Rys. 4. Układ badawczy do przeprowadzenia badań w parze wodnej w układzie zamkniętym

Fig. 4. Test rig equipped with closed loop steam system

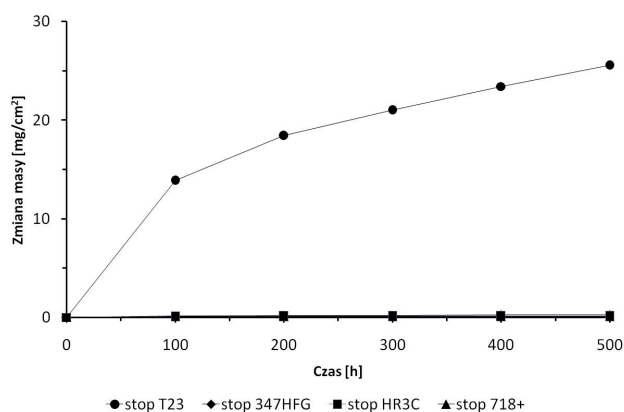


Następnie skorodowane próbki po wykonanych testach wysokotemperaturowych zostały przygotowane do badań metalograficznych. Próbki do badań struktury zostały zatopione w żywicy na zimno. W tym celu wymieszano w stosunku 5 : 1 żywicę epoksydową oraz utwardzacz, czas trwania procesu wiązania żywicy i utwardzacza to 24 godziny. Kolejnym krokiem było przecięcie w połowie próbek zatopionych w żywicy, które następnie zostały szlifowane za pomocą papierów ściernych o różnej gradacji, zaczynając od papieru 240  $\mu\text{m}$ , 600  $\mu\text{m}$ , a kończąc na papierze z gradacją 1200  $\mu\text{m}$ . Wyszlifowane zglądy metalograficzne były następnie polerowane za pomocą pasty z zawiesiną diamentową o gradacji 6  $\mu\text{m}$  oraz 1  $\mu\text{m}$ .

### 3.3 Wyniki i dyskusja

#### 3.3.1 Kinetyka

Rysunek 5 przedstawia wykres wzrostu masy w czasie.



Rys. 5. Kinetyka wzrostu zgorzelin tlenkowych w czystej parze wodnej na przykładzie różnych stali oraz stopu na bazie niklu w temperaturze 675°C dla czasu 500 godzin

Fig. 5. The oxide scale kinetics in pure water steam conditions for different Fe alloys and Ni alloy at 675°C for 500 hours

Jak widać, stop na bazie struktury ferrytycznej z małą zawartością chromu, wykazał bardzo szybki wzrost zgorzeli tlenkowej w porównaniu z materiałami na bazie struktury austenitycznej czy też na bazie niklu. Rysunek 6 przedstawia kinetykę wzrostu zgorzeli na stopach austenitycznych oraz stopu na bazie niklu, które uzyskały znacznie niższy przyrost masy niż stal ferrytyczna T23.

Mimo wysokiej zawartości chromu w porównaniu z materiałem o strukturze ferrytycznej, stal z zawartością 17% wag. Cr wykazała najwyższy przyrost masy spośród wszystkich materiałów. Stal z wysoką zawartością chromu na poziomie 25% wag. wykazała bardzo dobre właściwości ochronne w wysokiej temperaturze, gdyż nie odnotowano spadku masy próbki podczas badań wysokotemperaturowych, tak jak w przypadku stopu na bazie niklu. Stop z wyższą zawartością chromu wykazał ponadto większą stabilność niż stop z zawartością

The exposed specimens were metallographically prepared. The samples were mounted using a cold mounting process. The specimens were placed in moulds which were filled with epoxy resin mixed ratio: 5 parts of resin and 1 part of hardener). The resin needed around 24 hours to harden then the samples were sliced close to the middle of the sample. Finally, the samples were grounded on 240  $\mu\text{m}$ , 600  $\mu\text{m}$  and 1200  $\mu\text{m}$  paper. Polishing procedure used 6  $\mu\text{m}$  and 1  $\mu\text{m}$  diamond paste.

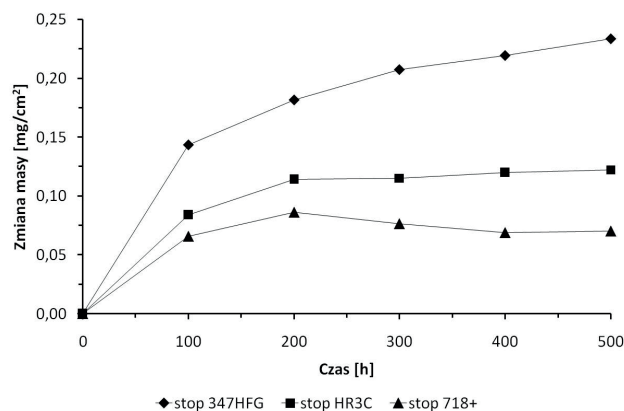
### 3.3 Results and discussion

#### 3.3.1 Kinetics

Figure 5 shows kinetic data of mass change vs. time.

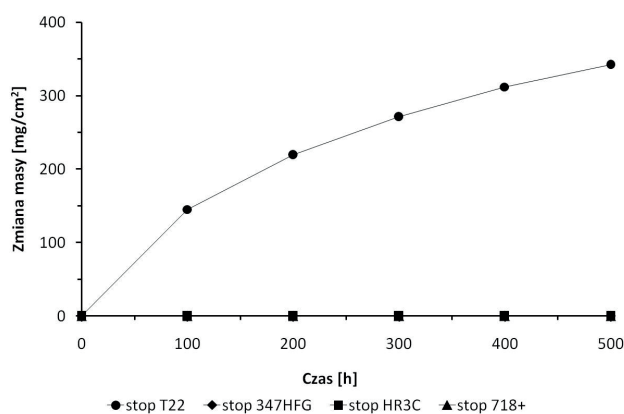
As shown in Figure 5, the alloy with a ferritic structure low in Cr content indicated a high rate of oxide scale growth in comparison with the materials based on austenitic structure or the Ni based alloy. Figure 6 shows steam oxidation kinetics of austenitic alloys and a Ni based alloy. These alloys presented a much lower steam oxidation rate than that observed in ferritic steel T23.

In spite of the high content of Cr in comparison with ferritic steel, the alloy with 17 wt.% of Cr showed higher mass gain austenitic steel than the Ni-based alloy with 25% of Cr. The Fe based alloy with 25 wt.% presented very good corrosion resistance at high temperature, lack of mass decrease was observed, and similar observations were found in the Ni-based alloy. The alloy with the highest Cr content presented a higher thermal stability than the alloy with 17 wt.% of Cr, where constant mass gain was observed up to 500 hours. In



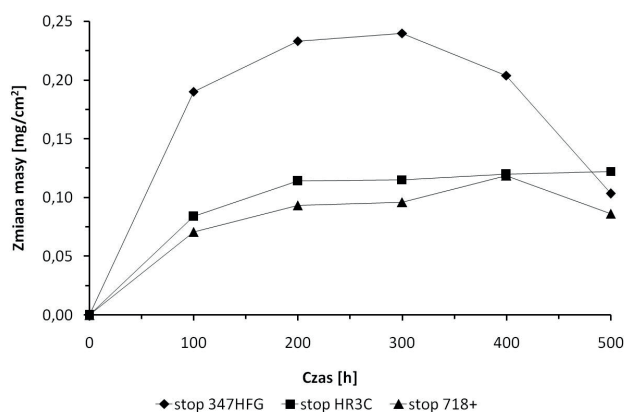
Rys. 6. Kinetyka wzrostu zgorzelin tlenkowych w czystej parze wodnej na przykładzie stali austenitycznych i stopu na bazie niklu w temperaturze 675°C dla czasu 500 godzin

Fig. 6. The oxide scale kinetics of austenitic steels and Ni based alloy exposed in steam conditions at 675°C for 500 hours



Rys. 7. Kinetyka wzrostu zgorzelin tlenkowych w czystej parze wodnej na przykładzie różnych stali oraz stopu na bazie niklu w temperaturze 725°C dla czasu 500 godzin

Fig. 7. The oxide scale kinetics in pure water steam in case of different steels and Ni based alloy at 725°C for 500 hours



Rys. 8. Kinetyka wzrostu zgorzelin tlenkowych w czystej parze wodnej na przykładzie stali austenitycznych oraz stopu na bazie niklu w temperaturze 725°C dla czasu 500 godzin

Fig. 8. The oxide scale kinetics in pure water steam of austenitic steels and Ni based alloy exposed at 725°C for 500 hours

17% wag. Cr w osnowie, gdzie przyrost masy jest ciągły aż do czasu 500 godzin. W przypadku stopu z 25% wag. Cr, ten przyrost nastąpił w pierwszych 200 godzinach, po czym w wyniku wytworzenia się ochronnej zgorzeliny tlenkowej, wzrost masy próbki nie jest tak widoczny.

Podobnie jak w temperaturze 675°C, tak i w temperaturze 725°C, stal ferrytyczna wykazała znaczny przyrost masy w porównaniu do materiałów o strukturze austenitycznej oraz do stopu na bazie niklu (rys. 7).

W porównaniu do wyników uzyskanych w niższej temperaturze (675°C), w temperaturze 725°C stal z 17% wag. Cr wykazała zmienne zachowanie, w pierwszych 300 godzinach przyrost masy osiągnął 0,2 mg/cm<sup>2</sup>, dalsze wygrzewanie spowodowało spadek masy ze względu na parowanie związków chromu ze struktury tlenkowej lub przez odpadanie drobin zgorzeliny od podłoża metalicznego (rys. 8).

Dla porównania, materiał na bazie niklu wykazał ciągły wzrost masy, choć z charakterystyką schodkową, po czym po okresie 400 godzin, spadek masy został odnotowany w wyniku parowania związków chromu, w tym przypadku nie zauważono odpadania zgorzeliny z metalicznego podłoża. Podobnie jak w niższej temperaturze (675°C), tak i w temperaturze 725°C, stop z 25% wag. Cr wykazał najlepsze właściwości ochronne w wysokiej temperaturze, brak odpadania zgorzeliny oraz stabilność termiczna tlenków wytworzonych na powierzchni stopu spowodowały, iż materiał ten wykazał bardzo dobrą stabilność w wysokiej temperaturze.

Stale austenityczne z wysoką zawartością chromu są w stanie wytworzyć cienką warstwę zgorzeliny bogatą w chrom, a wytworzona zgorzelina charakteryzuje się lepszymi właściwościami ochronnymi niż ta powstała na stalach o strukturze ferrytycznej, co w konsekwencji powoduje podwyższenie odporności na korozję – wykazały to badania przedstawione w tej pracy. Materiał z niską zawartością Cr służył głównie jako materiał referencyjny i zdjęcia przełamów nie zostały tutaj pokazane. Na rysunku 9 przedstawiono zdjęcia przekrojów poprzecznych tylko tych materiałów, które wykazały zadowalające zachowanie w wysokiej temperaturze.

Materiały pokazane na rysunku 9 odznaczają się wyższą odpornością na korozję w parze wodnej niż stale ferrytyczne z brakiem lub niską zawartością Cr (15Mo3, 16Mo3, 10CrMo9-10 i P265GH). Stopy austenityczne z wysoką zawartością chromu oraz niklu pokryte były cienką zgorzeliną bogatą w chrom, nikiel i inne pierwiastki tworzące strukturę materiału. Wyniki te zostały uzyskane za pomocą analizy EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) i przedstawione w tabelach 5 i 6.

W przypadku stopu z 25% wag. Cr przyrost masy był obserwowany do 200 godzin, później ze względu na wytworzenie się ochronnej zgorzeliny tlenkowej, przyrost masy pozostał niezmieniony do końca testu.

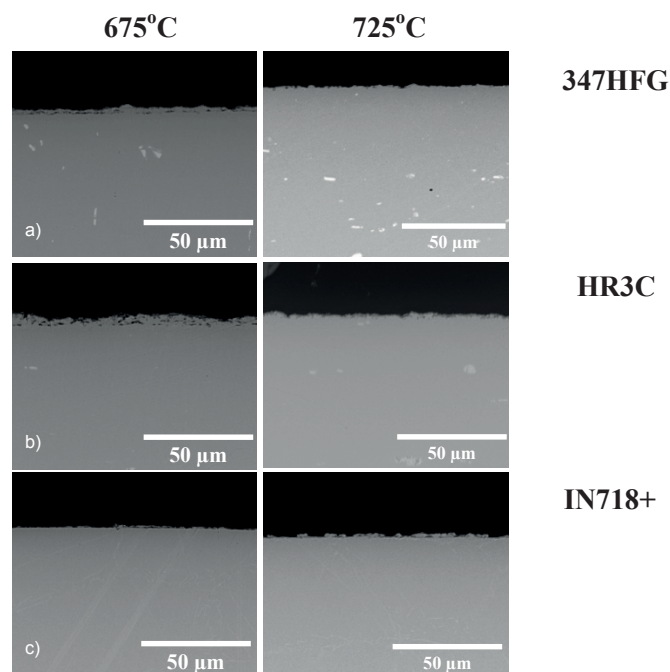
Podobnie jak w przypadku stopu z 17% wag. Cr, w wyższej temperaturze (725°C), stal ferrytyczna wykazała znaczny przyrost masy w porównaniu do austenitycznej stali lub stopu niklowego (rys. 7).

W porównaniu do wyników uzyskanych w niższej temperaturze (675°C) w 725°C, stal z 17% wag. Cr wykazała zmienne zachowanie, w pierwszych 300 godzinach przyrost masy osiągnął 0,2 mg/cm<sup>2</sup>, dalsze wygrzewanie spowodowało spadek masy ze względu na parowanie związków chromu ze struktury tlenkowej lub przez odpadanie drobin zgorzeliny od podłoża metalicznego (rys. 8).

Dla porównania, materiał na bazie niklu wykazał ciągły wzrost masy, choć z charakterystyką schodkową, po czym po okresie 400 godzin, spadek masy został odnotowany w wyniku parowania związków chromu, w tym przypadku nie zauważono odpadania zgorzeliny z metalicznego podłoża. Podobnie jak w niższej temperaturze (675°C), tak i w temperaturze 725°C, stop z 25% wag. Cr wykazał najlepsze właściwości ochronne w wysokiej temperaturze, brak odpadania zgorzeliny oraz stabilność termiczna tlenków wytworzonych na powierzchni stopu spowodowały, iż materiał ten wykazał bardzo dobrą stabilność w wysokiej temperaturze.

Stale austenityczne z wysoką zawartością chromu są w stanie wytworzyć cienką warstwę zgorzeliny bogatą w chrom, a wytworzona zgorzelina charakteryzuje się lepszymi właściwościami ochronnymi niż ta powstała na stalach o strukturze ferrytycznej, co w konsekwencji powoduje podwyższenie odporności na korozję – wykazały to badania przedstawione w tej pracy. Materiał z niską zawartością Cr służył głównie jako materiał referencyjny i zdjęcia przełamów nie zostały tutaj pokazane. Na rysunku 9 przedstawiono zdjęcia przekrojów poprzecznych tylko tych materiałów, które wykazały zadowalające zachowanie w wysokiej temperaturze.

Materiały pokazane na rysunku 9 odznaczają się wyższą odpornością na korozję w parze wodnej niż stale ferrytyczne z brakiem lub niską zawartością Cr (15Mo3, 16Mo3, 10CrMo9-10 i P265GH). Stopy austenityczne z wysoką zawartością chromu oraz niklu pokryte były cienką zgorzeliną bogatą w chrom, nikiel i inne pierwiastki tworzące strukturę materiału. Wyniki te zostały uzyskane za pomocą analizy EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) i przedstawione w tabelach 5 i 6.



Rys. 9. Morfologie zgorzelin powstałych na materiałach po ekspozycji w parze wodnej w temperaturze 675°C oraz 725°C: a) 347HFG, b) HR3C oraz c) IN718+

Fig. 9. Morphologies of the exposed materials in water steam at 675°C and 725°C for 500 hours: a) 347HFG, b) HR3C and c) IN718+

Tabela 5. Skład chemiczny materiałów po eksperymencie w temperaturze 675°C w atmosferze pary wodnej, % wag.

Table 5. Chemical composition of the exposed materials in steam at 675°C, wt.%

**Stop 347HFG (17% wag. Cr) / 347HFG alloy (17 wt.% of Cr)**

O	Cr	Mn	Fe	Ni
18,6	19,8	2,3	51,8	7,6
	17,4	1,8	70,4	10,4
	18,2	2,1	69,8	9,8
	18,4	1,7	69,9	10,1
	18,9	2,0	69,3	9,9

**Stop HR3C (25% wag. Cr) / HR3C alloy (25 wt.% of Cr)**

O	Cr	Mn	Fe	Ni
10,0	20,9	1,4	49,2	18,6
	26,7	1,5	51,9	20,0
	27,1	1,5	51,8	19,6
	26,6	1,4	52,1	19,9

**Stop IN718+ (17,8% wag. Cr) / IN718+ alloy (17,8 wt.% of Cr)**

O	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Nb	Mo	W
15,7	1,5	0,6	16,8	7,6	7,3	41,0	5,7	3,9	
	1,7	0,8	18,6	9,4	8,9	51,2	6,3	3,2	
	1,8	0,7	18,4	9,6	9,2	50,7	6,0	3,7	
	1,7	0,8	17,8	8,8	8,6	49,2	6,8	3,3	3,1
	1,9	0,9	19,3	9,9	9,5	53,3	5,3		

Tabela 6. Skład chemiczny materiałów po eksperymencie w temperaturze 725°C w atmosferze pary wodnej, % wag.

Table 6. Chemical composition of the exposed materials in steam at 725°C, wt.%

**Stop 347HFG (17% wag. Cr) / 347HFG alloy (17 wt.% of Cr)**

O	Cr	Mn	Fe	Ni
2,1	17,4	1,1	69,0	10,4
	18,9	1,9	69,2	10,0
	19,4	1,6	69,4	9,6

**Stop HR3C (25% wag. Cr) / HR3C alloy (25 wt.% of Cr)**

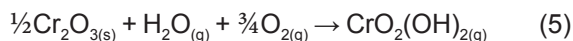
O	Cr	Mn	Fe	Ni
2,4	26,1	1,3	51,7	18,5
	26,7	1,6	52,2	19,5
	27,2	1,7	51,5	19,6

**Stop IN718+ (17,8% wag. Cr) / IN718+ alloy (17,8 wt.% of Cr)**

O	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Nb	Mo	W
5,6	1,6	1,0	18,2	9,0	8,2	44,2	4,6	3,6	4,0
	1,7	0,7	18,1	9,2	8,6	48,6	6,3	3,7	3,2
	1,5	0,9	17,9	9,3	8,7	48,8	5,9	3,5	3,7

W zależności od składu chemicznego materiału stale austenityczne tworzą w warunkach pary wodnej związki spinelowe: Fe-Cr, Mn-Cr lub związki Fe-Cr-Ni, podobnie tutaj, materiał z 17% wag. Cr, jak i stop z 25% wag. Cr, wytworzył zgorzelinę zbudowaną ze spinelu zawierającego Cr-Fe-Ni z tą różnicą, iż w stopie z zawartością 25% wag. Cr stężenie Ni jest praktycznie dwukrotnie większe niż w zgorzelinie wytworzonej na stali z 17% wag. Cr.

Materiały bogate w chrom nie są tak odporne na działanie wysokiej temperatury, jak wcześniej sądzono [7]. Z upływem czasu materiał bogaty w chrom traci swoje właściwości w wyniku tworzenia się lotnego związku chromu  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ . Związek ten tworzy się w wyniku reakcji, którą przedstawiono poniżej [7].

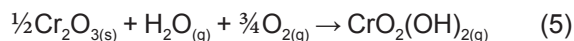


W wyniku tego procesu stężenie chromu w materiale obniża się, powodując jednocześnie zmniejszenie aktywności tego pierwiastka i gorszą odporność na korozję w warunkach podwyższonej temperatury. Materiał taki po dłuższej ekspozycji może ulec korozji katastrofalnej, która polega na gwałtownym przyroście masy z powodu braku ochronnej zgorzeliny.

Materiał na bazie niklu z 17,8% wag. Cr w mniejszym stopniu uległ takim procesom jak parowanie związków chromowych z powierzchni zgorzeliny. Wadą stopów na bazie niklu jest ich skłonność do utleniania wewnętrznego, które jest także niepokojącym zjawiskiem.

Depending on the chemical composition of the material, austenitic steels in water steam conditions can form spinels: Fe-Cr, Mn-Cr or Fe-Cr-Ni. In the present study, the alloy with 17 wt.% of Cr and the alloy with 25 wt.% of Cr developed oxide scale consisting of Fe-Cr-Ni oxide, however in the alloy with 25 wt.% of Cr the concentration of Ni within the formed oxide was doubled compared to that found in the material with 17 wt.% of Cr.

The materials rich in Cr are not as resistant as was suggested previously [7]. The alloy rich in Cr with the passage of time and an increase in temperature loses its properties due to the formation of volatile phase  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ . The phase is formed by chemical reaction shown below [7].



As a result of this process, the concentration of Cr decreases causing a simultaneous reduction of Cr activity and reducing the corrosion resistance at high temperature conditions. Such material after longer exposure can be subjected to catastrophic corrosion, where sudden mass gain is observed due to the lack of protective oxide scale.

The Ni-based alloy with 17.8 wt.% of Cr underwent much lower evaporation of Cr phases from the surface of the oxide scale. The drawback of Ni-based alloys is their tendency to form internal oxidation which is worrying concern.

Zjawisko wewnętrznego utleniania zachodzi wtedy, gdy gaz (tlen) z atmosfery zewnętrznej jest rozpuszczalny w dużej ilości wewnątrz materiału, wówczas może zajść proces utleniania pierwiastków na granicach ziaren wewnątrz jego struktury w zależności od stężenia składników tworzących stop.

Wyróżnić można dwa scenariusze mechanizmu wewnętrznego utleniania:

1. gdy strefa wewnętrznego utleniania tworzy się wraz z tworzeniem się zgorzeli z zewnętrznej,
2. gdy proces utleniania wewnętrznego zachodzi w warunkach bezpośredniego stykania atmosfery agresywnej z powierzchnią stopu.

W wyniku utleniania wewnętrznego zmianie ulegają właściwości mechaniczne, chemiczne i fizyczne materiału na granicy para wodna – substrat, co w konsekwencji wpływa na jego właściwości użytkowe.

#### 4. Wnioski

Przedstawione wyniki utleniania w parze wodnej materiałów dla energetyki pracującej w warunkach nadkrytycznych, wykazały, iż materiały z niską zawartością Cr nie mogą być stosowane w temperaturze przekraczającej 600°C. W parze wodnej grube zgorzeli tworzą się na stalach ferrytycznych w wyniku niskiej zawartości Cr, gdyż nie jest możliwe formowanie się ochronnych zgorzeli zbudowanych ze spinelu  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  lub tlenku chromu (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Dodatek chromu w ilości do 20% wag. powoduje powstawanie innej struktury tlenkowej niż ta obserwowana na stalach ferrytycznych. W przeprowadzonych badaniach stale austenityczne z wysoką zawartością Cr w temperaturze 675°C oraz 725°C pokrywają się spinelem  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (347HFG) lub spinelem Fe-Cr-Ni (HR3C) o zróżnicowanym składzie chemicznym, natomiast stop na bazie niklu IN718+ wytworzył ciągłą warstwę spinelu  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Niepokojącą właściwością stopu IN718+ jest to, że materiał uległ procesowi utleniania wewnętrznego.

#### Podziękowania

Projekt powstał przy współpracy następujących firm: Alstom Power Ltd., Doosan Babcock, E.ON, National Physical Laboratory, Praxair, Surface Technologies Ltd., QinetiQ, Rolls-Royce plc, RWE npower, Siemens Industrial Turbomachinery Ltd. and Tata, Steel. Projekt numer: GR/S86334/01, EP/F029748 finansowany przez EPSRC (*Engineering and Physical Sciences Research Council*).

The internal oxidation process proceeds when gas (oxygen) from ambient atmosphere undergoes solubility within the matrix of the exposed material. Due to this process, oxidation of the alloying elements in the grain boundaries within the structure depends on the concentration of these elements.

Two different types of internal oxidation processes can be distinguished:

1. when the internal oxidation zone develops together with the external oxide scale
2. when the internal oxidation process occurs in aggressive environments due to direct contact of the atmosphere with the surface of the alloy.

Due to internal oxidation, the mechanical and physicochemical properties of the substrate can be significantly changed in steam – which affects the overall usability of the alloy.

#### 4. Conclusions

The results of steam oxidation of materials for the energy sector working under ultra super critical conditions show that the materials with a low content of Cr cannot be used at a temperature higher than 600°C. In steam, thick oxide scales are formed on ferritic steels due to the low Cr concentration, where it is impossible to form a protective oxide scale based on  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  spinel or chromia scale  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

The addition of up to 20 wt.% of Cr causes the formation of a different oxide scale structure than that observed for ferritic steels. In this study, austenitic steels with a high Cr content at 675°C and 725°C overlap  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (347HFG) spinel or Fe-Cr-Ni (HR3C) spinel with a different chemical composition, while the Ni-based alloy IN718+ showed the formation of a thin and continuous oxide scale consisting of  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  spinel. The drawback of Ni-based alloy is the formation of internal oxidation which is a concern.

#### Acknowledgment

The Authors would like to acknowledge the support of Alstom Power Ltd., Doosan Babcock, E.ON, National Physical Laboratory, Praxair, Surface Technologies Ltd., QinetiQ, Rolls-Royce plc, RWE npower, Siemens Industrial Turbomachinery Ltd. and Tata, Steel. Project number: GR/S86334/01, EP/F029748 financed by EPSRC (*Engineering and Physical Sciences Research Council*).

## Literatura/References

1. Drożdziel A. *Raport: Za 12 lat w Polsce zabraknie prądu*, www.money.pl [dostęp: 24.04.2014].
2. Polskie Sieci Elektroenergetyczne Operator SA. *Raport Roczny 2011* [dostęp: 24.04.2014].
3. *Nadkrytyczna szansa węgla*, www.teberia.pl, [dostęp: kwiecień 2014]
4. Fry A.T., Wright I.G, Simms N.J., McGhee B., Holcomb G.R. (2013). Steam oxidation of fossil power plant materials: collaborative research to enable advanced steam power cycles. *Mater. High Temp.*, 30(4), 261–270.
5. Dooley R.B. (2007). *Program on Technology Innovation: Oxide Growth and Exfoliation on Alloys Exposed to Steam*. EPRI Report.
6. Grabke H., Viehhaus H. (1980). Surface composition of wustite. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 84(2), 152.
7. Wright I., Dooley R. (2010). *A review of the oxidation behaviour of structural alloys in steam*. Oak Ridge National Laboratory, Institute of Materials, Minerals and Mining and ASM International.

