VÄRMEFORSK
STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Pulverteknisk framställning av nya 12% Cr-Stål

Samuel Fällman

MATERIALTEKNIK 431

Pulverteknisk framställning av nya 12% Cr-stål

Samuel Fällman ABB STAL AB

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6405 • 113 82 STOCKHOLM • TEL. 08/34 09 80
Maj 1992
ISSN 0282-3772

Pulverteknisk framställning av nya 12 % Cr-stål
New P/M produced 12 % Cr steels
M7-803

Dokumentnummer RT TPTU 5/90

1991-10-16

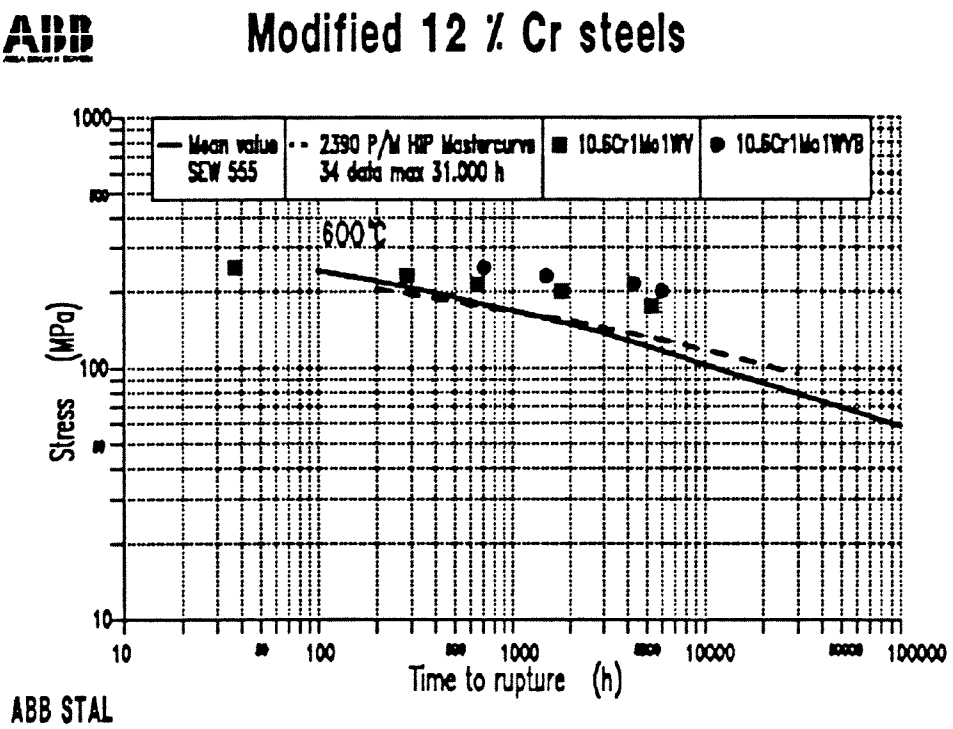
Samuel Fällman

ABB STAL AB
TPTU
612 82 Finspång

Sammanfattning

En lovande utveckling pågår med nya 12 % Cr stål avsedda för applikationer med avancerade ångdata. Materialen, som framställs med P/M HIP teknik har hög sträckgräns och bra slagseghet samt en kryphållfasthet där krypmålet 100 MPa, 10^5 h och 600 °C ser ut att kunna nås. Stålen innehåller förutom Cr ca 1% vardera av Mo och W samt tillsatser av V och Nb. En tillsats av < 50 ppm B förbättrar ytterligare materialets kryphållfasthet.

Legeringarna har identifierats efter en omfattande undersökning av 11 olika legeringsvarianter där inverkan av Mo, W och andra karbidbildare undersökts.



Abstract

A promising development is underway of new 12 % Cr steels for applications with advanced steam data. The alloys, which are procuced by P/M HIP technique has high yield strength, good toughness and a creep rupture resistance where the goal 100 MPa, 10^5 h and 600 °C is expected to be reached. The steels contain besides Cr, approx. 1 % each of Mo and W aswell as V and Nb. An addition of < 50 ppm B has proved to increase the creep rupture resistance remarkably.

These new alloys have been identified in an extensive investigation among 11 different alloys where the influence of Mo, W and other carbide formers have been studied.

Innehållsförteckning

Bakgrund 1

Material 3
Framställning 3
Legeringsval 3
Värmebehandling 6

Resultat och diskussion 7
Mekaniska egenskaper vid rumstemperatur 7
Varmdragprov 12
Krypprovning 13
Isostress provning 13
Krypbrottprovning vid 600 °C 17
Provning under fas I 17
Provning under fas II 17

Fortsatt provning 20

Slutsatser 21

Referenser 22

Bakgrund

I den rådande energisituationen i västvärlden föreligger ett allt större intresse att höja verkningsgraden på kraftanläggningar. Orsaken till detta är att man bättre vill kunna ta tillvara fossila bränslen samt minska miljöbelastningarna vid förbränning av dessa. En höjning av verkningsgraden kan åstadkommas genom bl a att

1. öka trycknivån i ångcykeln, vilket indirekt höjer temperaturnivån
2. öka färskångtemperaturen
3. införa enkel eller dubbel mellanöverhettning.

I dagsläget begränsas ångtemperaturnivån till ca 565 °C om ferritiska material skall användas.

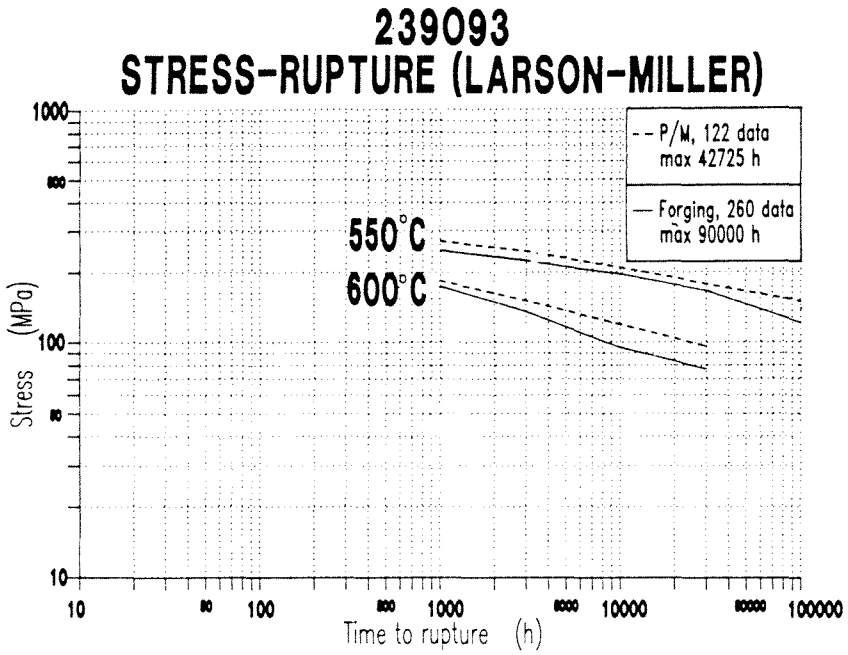
Austenitiska material kan dock användas vid högre temperaturer, och ett flertal anläggingar för 600 - 650 °C ångtemperatur byggdes också på 50-talet och 60-talet i bl a Västtyskland, England och USA (1, 2). Tillgängligheten i anläggningarna i USA och England var dock låg beroende på ett antal nackdelar hos austenitiska material, bl a spänningskorrosion, lågcykelutmattning, långa starttider mm. Erfarenheterna i Västtyskland var dock bättre i små och medelstora industrianläggningar avsedda för baslast, men energipriserna kunde inte motivera den högre kostnaden för austenitiska anläggningar. Till följd av dessa problem upphörde byggandet av högtemperaturanläggningar.

De austenitiska materialen har vid jämförelse med högkromhaltiga ferritiska material sämre motstånd mot spänningskorrosion, högre värmeutvidgningskoefficient, sämre värmeledningsförmåga och sämre dämpningsförmåga (betydelsefullt för bl a skovlar).

I och med detta har intresset för att modifiera de 12 % Cr-stålen för att erhålla bättre kryphållfasthet och oxidationsmotstånd vaknat. I västvärlden har under det senaste årtiondet en intensiv forskning pågått för att finna nya förbättrade legeringsvarianter. Japan har i detta avseende varit föregångsland, men även USA och Europa har stora multinationella program genom bl a EPRI och COST.

Målsättningen för dessa program har i allmänhet varit att man ska klara krypmålet 100 MPa vid 600 °C under 10^5 h. Ingen forskargrupp har med säkerhet visat att detta kan uppnås, men hittills erhållna resultat visar dock att det är sannolikt att man kommer göra det.

Vid ABB STAL har man observerat goda krypegenskaper i pulvermetallurgiskt (P/M) framställt 12 % Cr-stål (ABB STAL 23 90 93), se fig 1. Materialet framställs genom hetisostatpressning (HIP) av pulver innslutet i en gastät kapsel av kolstål. Denna nya process ger segringsfria och homogena ämnen, som antingen kan användas direkt efter en värmebehandling, eller genomgå plastisk formning, t ex smidning, valsning eller extrusion.



Figur 1. Krypbrotthållfasthet hos ett konventionellt 12 % Cr-stål framställt genom HIP resp. smide.

Detta projekt har haft som mål att undersöka vilka legeringstillsatser som ger förbättrad krypresistens samt att framta ett nytt modifierat 12 % Cr-stål framställdt genom pulverteknik med en väsentligt förbättrad kryphållfasthet jämfört med dagens stål. Det fastställda krypmålet har även här varit 100MPa vid 600 °C och 10^5 h att jämföras med 60 MPa vid 600 °C för konventionellt 12 % Cr-stål. En annan målsättning har varit att erhålla minst 700 MPa i sträckgräns och 49 J i slagseghet. Denna kombination ger en potential för en väsentlig höjning av hållfastheten i både rotorapplikationer och i skovelapplikationer.

Projektet har varit uppdelat i två faser. I fas I undersöktes 11 st legeringsvarianter framtagna i form av mindre göt som smiddes till stänger. Dessa göt användes för att avgöra hur variationer av mängden legeringselement påverkar egenskaperna. Av kostnadsskäl framställdes dessa legeringar endast i små göt. Dessutom undersöktes tre st pulvermetallurgiskt framställda stål.

I fas II, som fortfarande pågår, nytillverkades två pulverlegeringar med ledning av resultaten i fas I. Dessa stål genomgår nu en omfattande provning, med syfte att kvalificera minst ett nytt stål som ny materialnorm.

Material

Framställning

Gasatomiserat stålpulver tillverkades hos ABB Powdermet med kvävgas som atomiseringsgas. Pulvret fylldes sedan i plåtkapslar, vilka sedan evakuerades, förslöts och HIP-ades (1150 °C/3 h/100 MPa), så att stångämnen i dimensionen Ø 120 - 150 mm erhölls.

De legeringar som undersöktes i form av små smidda göt tillverkades av Bofors utgående från omsmältning av HIP-ade kapslar (de charger i vilka endast ytterligare legeringstillsater gjordes), samt utgående från omsmältning av skrot och masterlegeringar. Göten, med en vikt avca 25 kg, smiddes sedan ut till fyrkantstång 40 mm. Smidestemperatur 1100 - 1120 °C.

Legeringsval

De 12 % Cr-stålen innehåller kol i 0.05 - 0.2 % som gör stålet martensitiskt vid härdningen och bildar karbider tillsammans med karbidbildare som V, Nb, Mo, W och Cr. I projektet studerades inverkan av olika karbidbildare och inverkan av olika halter av kol, kväve och bor.

Från litteraturen valdes 2 st legeringar, benämda TR1100 och TR1200, som visat sig ha goda krypegenskaper (3). Dessa legeringar tillverkades direkt i pulverform och benämdes A resp L i vår undersökning, se tabell 1.

Legeringarna har lägre kolhalt jämfört med konventionella 12 % Cr-stål (X20CrMoV121, STAL 2390). Dessutom har undersökningar visat att Mo halten bör höjas. Wolfram, som tillhör samma grupp som Mo i det periodiska systemet, kan substituera Mo och Fujita har kommit fram till att molybdenekvivalenten, Mo = Mo + 0.5 W, bör vara ca 1.5 % för att erhålla bästa kryphållfasthet (4). Detta har varit vägledande vid framställning av de nya legeringarna. Legering A innehåller enbart Mo, medan legering L innhåller enbart W.

En tredje legering tillverkades också i pulverform, nämligen legering M. Denna legering innehåller 2.3 % W och 0.25 % Mo, alltså ett mellanting mellan A och L, samt dessutom 0.1 % N. Kväve kan tillsammans med kol bilda starka karbonitrider vilket i vissa fall visat sig förhöja kryphållfastheten i stål (5, 6).

De 11 olika smidda legeringarna bestod dels av smiden med samma analys som A P/M och L P/M, vilka tillverkades för att kunna se skillnader mellan pulvertillverkat och smiden. Dessutom varierades analysen i legering A så att effekten av ytterligare tillsats av

- Mo (1.5 %) studerades i legering B
- V (0.30 %) studerades i legering C
- Nb (0.11 %) studerades i legering D
- Nb (0.18 %) studerades i legering E
- B (0.0035 %) studerades i legering G

Vidare undersöktes effekten av

- att substituera Nb med Ta i legering F
- kvävelegering i två steg (0.11 resp. 0.14 %) i legeringarna H och I. Kolhalten minskades här så att summan av C + N skulle bli ca 0.2 %.
- W och Mo (1.0 % resp. 1.0 %) i legering K

Utgående från preliminära krypresultat från fas I i projektet, där legeringarna K och G gav bra kryphållfasthet, framtogs i fas II ytterligare ett antal pulvertillverkade charger, se tabell 2. Dessa charger innehöll:

- W och Mo (1.0 % resp. 1.0 %), benämd legering K P/M.
- W och Mo som ovan men med B tillsats, benämd K(B) P/M.
- W och Mo som ovan, men med N tillsats, benämd K(N) P/M. Kolhalten minskades också här så att summan av C + N skulle bli ca 0.2 %.

Tabell 1. Chargeanalyser av P/M tillverkade och smidda legeringar undersökta i fas I.

Charge	Legering	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	V
H1287	A P/M	0.14	0.11	0.48	0.019	0.013	10.5	0.48	1.50	0.04	0.19
H1342	L P/M	0.14	0.17	0.50	0.018	0.008	11.0	0.79	0.06	2.34	0.24
H1289	M P/M	0.12	0.11	0.49	0.021	0.013	11.3	0.81	0.25	2.30	0.21
3003	A Bof	0.14	0.22	0.45	0.014	0.014	10.3	0.62	1.51	0.06	0.20
3004	B Bof	0.16	0.25	0.42	0.006	0.014	10.3	0.65	2.05	0.06	0.22
3005	C Bof	0.14	0.23	0.54	0.006	0.014	10.4	0.62	1.47	0.06	0.30
3006	D Bof	0.14	0.24	0.52	0.011	0.014	10.4	0.61	1.46	0.06	0.21
3007	E Bof	0.14	0.21	0.54	0.013	0.013	10.5	0.64	1.52	0.06	0.22
3021	F Bof	0.14	0.20	0.44	0.008	0.013	9.7	0.61	1.50	0.00	0.19
3008	G Bof	0.14	0.19	0.57	0.013	0.014	10.2	0.61	1.48	0.05	0.19
3023	H Bof	0.08	0.22	1.30	0.007	0.010	9.8	0.54	1.43	0.00	0.20
3019	I Bof	0.08	0.22	1.69	0.017	0.011	10.5	0.61	1.47	0.00	0.22
3013	K Bof	0.14	0.19	0.50	0.009	0.024	10.6	0.57	0.99	0.96	0.20
3009	L Bof	0.16	0.22	0.59	0.011	0.021	11.2	0.79	0.11	2.43	0.21

Charge	Legering	Nb	Ta	N	B	Cr-ekv	Mo-ekv
H1287	A P/M	0.062		0.054		9.52	1.52
H1342	L P/M	0.070		0.050		7.50	1.23
H1289	M P/M	0.050		0.098		7.01	1.40
3003	A Bof	0.070		0.066		9.34	1.54
3004	B Bof	0.060		0.061		11.14	2.08
3005	C Bof	0.060		0.060		10.39	1.50
3006	D Bof	0.110		0.059		9.78	1.49
3007	E Bof	0.180		0.061		10.18	1.55
3021	F Bof	0.010	0.10	0.060		8.57	1.50
3008	G Bof	0.070		0.060	0.0035	8.80	1.51
3023	H Bof	0.060		0.110		8.08	1.43
3019	I Bof	0.060		0.140		7.20	1.47
3013	K Bof	0.050		0.045		9.36	1.47
3009	L Bof	0.050		0.039		7.26	1.33

Cr-ekv.= Cr + 6Si + 4Mo + 1.5W + 11V + 5Nb - 40C - 2Mn - 4Ni - 2Co - 30N

Mo-ekv.= Mo + 0.5W

Tabell 2. Chargeanalyser av P/M tillverkade legeringar undersökta i fas II.

Charge	Legering	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	V
H2027	K P/M	0.15	0.11	0.49	0.009	0.005	10.6	0.58	1.07	1.05	0.23
H2025	K(B) P/M	0.11	0.11	0.50	0.006	0.005	10.6	0.56	1.03	1.01	0.21
H1926	K(N) P/M	0.09	0.14	0.42	0.023	0.012	10.4	0.59	1.01	1.01	0.21

Charge	Legering	Nb	Ta	N	B	Cr-ekv	Mo-ekv
H2027	K P/M	0.050		0.064	0.0002	8.68	1.60
H2025	K(B) P/M	0.040		0.062	0.0021	9.91	1.54
H1926	K(N) P/M	0.047		0.112		9.26	1.52

Cr-ekv.= Cr + 6Si + 4Mo + 1.5W + 11V + 5Nb - 40C - 2Mn - 4Ni - 2Co - 30N

Mo-ekv.= Mo + 0.5W

Värmebehandling

Allt pulvertillverkat material avpänningsglödgades först vid 750 °C under 5 h för att minska risken för sprickbildning under lagring av ämnena. Därefter gjordes värmebehandlingarna på utkapade provstycken. Alla provstycken härdades från härdtemperaturen i ett oljebad, efter en hålltid av 1 h vid full temperatur. Likaledes anlöptes samtliga provstycken under 5 h med efterföljande luftsvalning.

Erfarenhetsmässigt vet man att en högre austenitiseringstemperatur vid härdningen oftast ger bättre kryphållfasthet. Detta på grund av att större mängd karbider då kan lösas upp i grundmassan för att senare skiljas ut som finfördelade karbider i samband med anlöpningen. Dessutom bör anlöpningstemperaturen vara så hög som möjligt för att få ett termiskt stabilt material. En god tumregel är att anlöpningstemperaturen bör vara ca 120 °C över maximala driftstemperaturen. I vårt fall bör alltså materialet anlöpas vid minst 720 °C

Målet vid värmebehandlingarna var att erhålla ett material med en sträckgräns >700 MPa och en slagseghet av minst 49 J. Detta innebar att olika anlöpningstemperaturer användes för att uppnå kraven på mekaniska egenskaper vid rumstemperatur för de olika legeringarna.

Resultat och diskussion

Mekaniska egenskaper vid rumstemperatur

Innan start av krypprovningen studerades inverkan av olika härd- och anlöpningsförfarande i syfte att försöka optimera värmebehandlingsbetingelserna. Dessa undersökningar gjordes i fas I för materialen A P/M och L P/M, samt i fas II för materialen K P/M och K(B) P/M. I fig 2 redovisas som ett exempel resultaten av sträckgräns och slagseghet som funktion av anlöpningstemperatur vid olika härdtemperaturer för legering L P/M

Figur 2 visar att en hög härdtemperatur ger högre hållfasthet, men sämre slagseghet. En hög härdtemperatur medför dock att materialet kan anlöpas vid en högre anlöpningstemperatur utan att tappa alltför mycket i hållfasthet. Figuren visar också att en dubbelhärdning ger bättre seghet, men på bekostnad av försämrad sträckgräns.

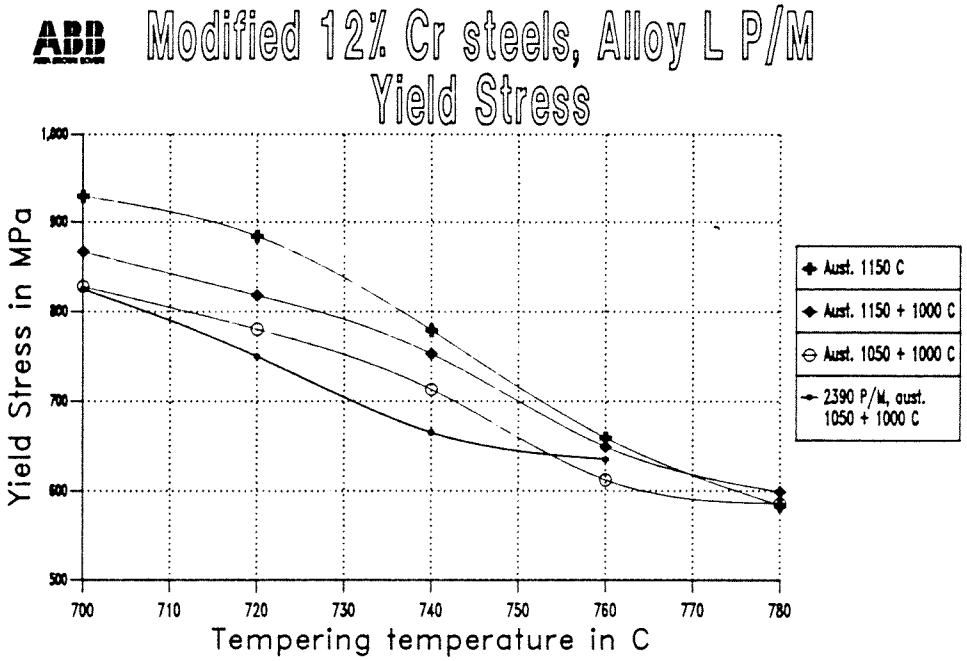
Utgående från dessa resultat valdes härdtemperaturen till 1150 °C, eftersom denna temperatur tillåter oss att använda en så hög anlöpningstemperatur som möjligt. Denna härdtemperatur användes till de flesta krypbrottförsöken under fas I av projektet. Viss krypprovning utfördes dock på andra härdtillstånd. I tabell 3 framgår mekaniska egenskaper för de material och värmebehandlingstillstånd som krypprovades.

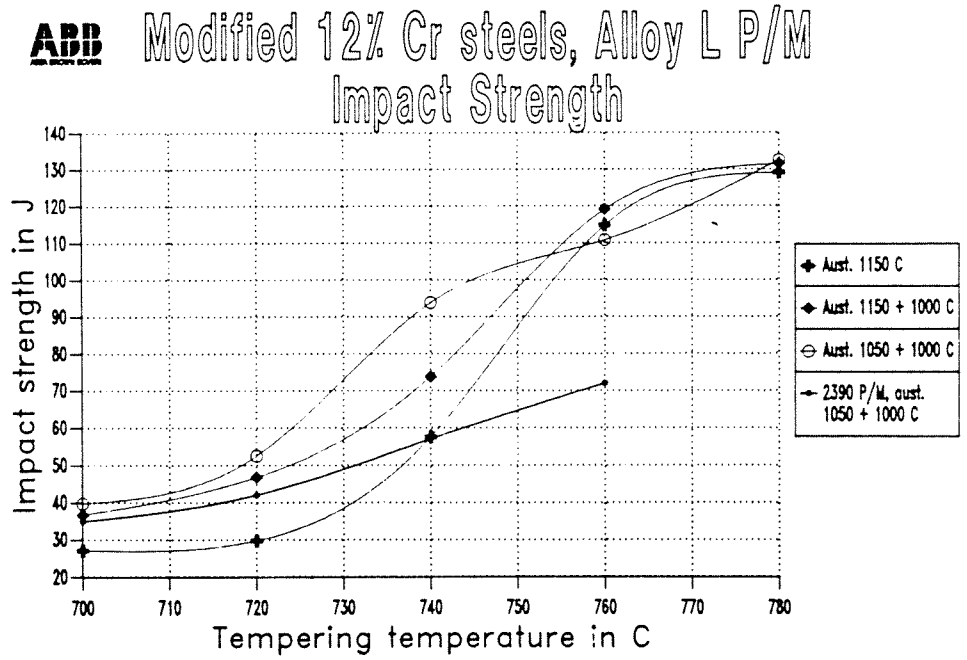
I figur 3 och 4 redovisas resultaten av värmebehandlingsundersökningarna för materialen K P/M och K(B) P/M. Av figurerna framgår att det borlegerade stålet har högre sträckgräns, men något lägre slagseghet, vid anlöpning vid samma temperatur. Vidare ser man att austenitisering vid högre temperatur än 1150 °C ej ger högre hållfasthet.

Dubbelhärdning ger i båda material mycket god seghet, men på bekostnad av låg sträckgräns. Om sträckgränser över 700 MPa skall kunna erhållas måste anlöpningen utföras under 720 °C, vilket är något för lågt med tanke på den tilltänkta driftstemperaturen.

Enkelhärdning från 1150 °C anses också här ha bäst förutsättning för att erhålla goda mekaniska egenskaper, samt bra kryphållfasthet.

Vid upprepade värmebehandlingsförsök har spridningen i värmebehandlingsparametrarna och provningen kunnat studeras. I figur 5 har plottats sträckgräns och slagseghet vid olika anlöpningstemperaturer för legeringarna K P/M och K(B) P/M härdade från 1150 °C. Spridningen vid olika försök är måttlig. Dessutom visar figuren att marginalen mot dagens olika 2390-tillstånd är betryggande.

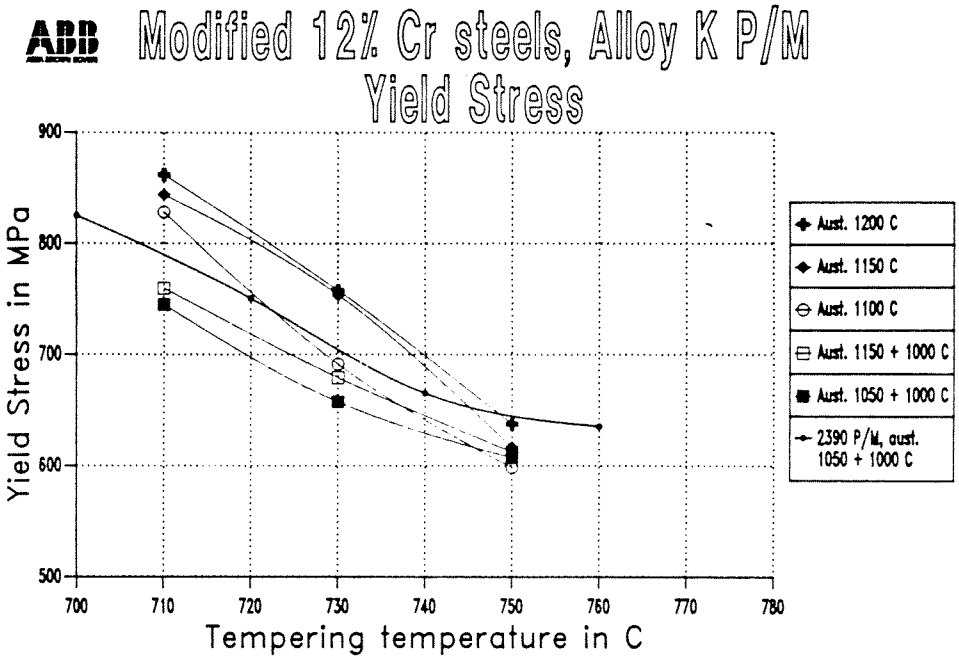


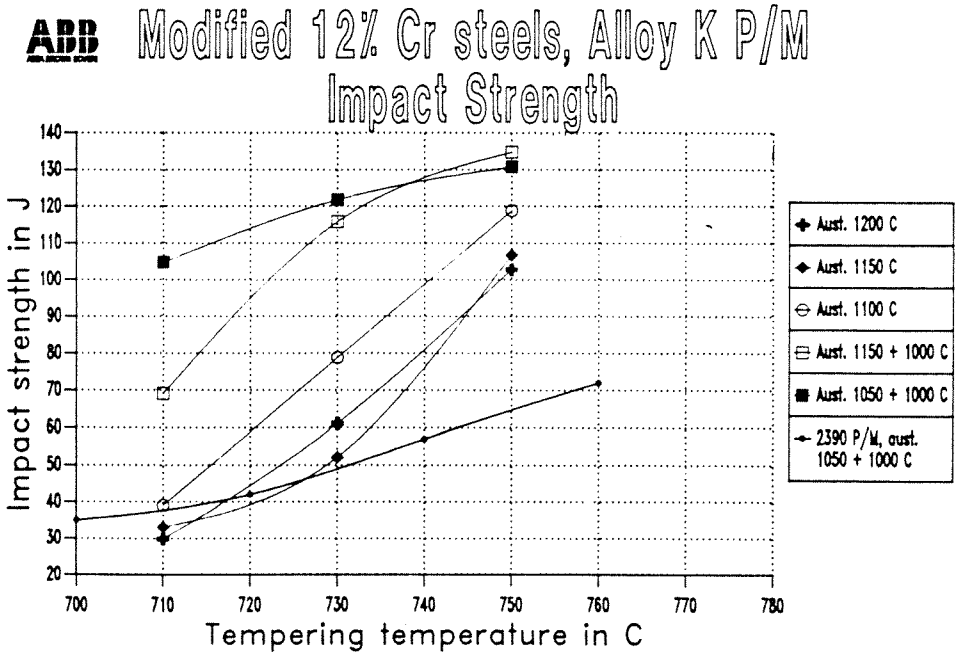


Figur 2. Sträckgräns och slagseghet vid olika härd- och anlöpningsförfarande för legering L P/M.

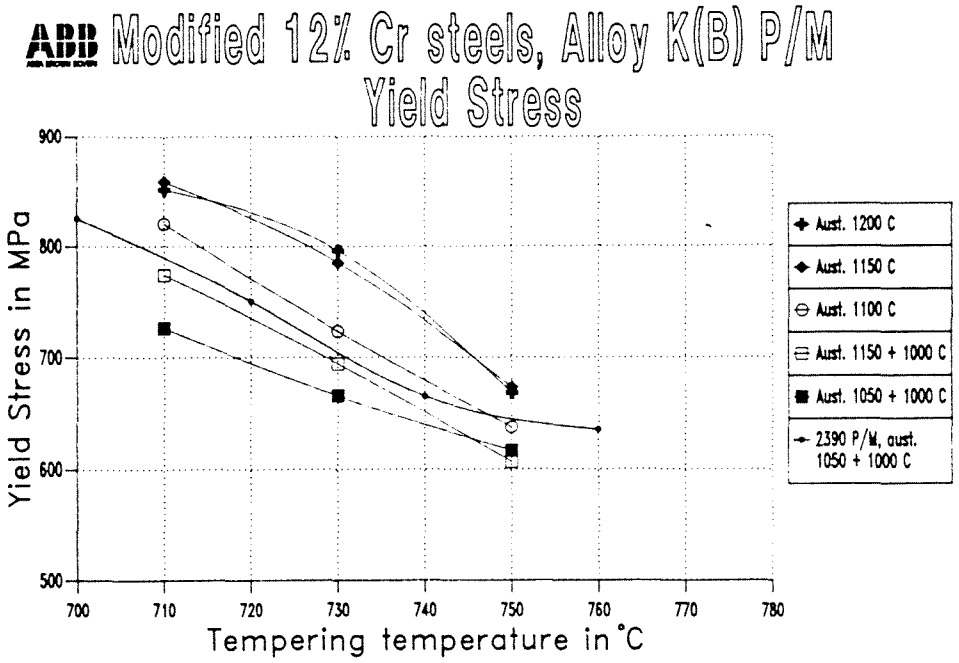
Tabell 3. Mekaniska egenskaper för krypprovat material.

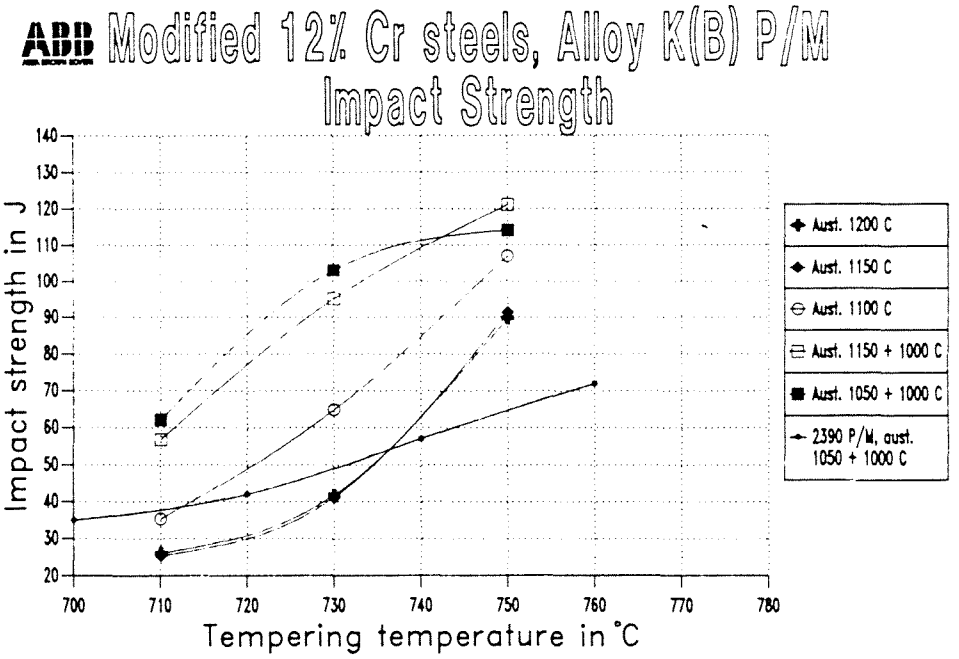
Legering	Märkn	Härdn1 C	Härdn2 C	Anl. C	Rp MPa	Rm MPa	A5 %	Z %	KV1 J	KV2 J	KV3 J	KVm J	HV
A P/M	TR11	1050	1000	760	700	792	19.2	61.6	111	111	111	111	249
	1A	1050	1000	760	626	752	21.1	65.7	129	135	143	136	268
	2A1-5	1050	1000	730	665	805	18.0	61.6	89	97	104	97	270
	2B1-5	1150	1000	730	663	797	18.0	61.0	79	86	96	87	260
	2C1-11	1150		750	723	845	17.0	57.8	62	63	64	63	270
	3C1-10	1150		730	840	906	17.6	56.4	32	34	41	36	290
L P/M	5N1-5	1150		740	780	876	19.4	56.8	54	59	60	58	281
	5N6-14	1150		740	771	878	19.1	58.3	38	39	45	41	280
	4N1-6	1150		720	839	938	16.0	56.6	28	31	32	30	306
	5M1-6	1150	1000	740	717	834	18.3	63.2	66	69	71	69	269
	LC4	1150		740	755	870	17.7	59.4	52	60	60	57	266
M P/M	MC5	1150		750	718	866	16.6	55.5	47	47	50	48	273
A BOF	A1-4	1150		750	718	837	18.4	56.4	72	78	68	73	250
B BOF	BL1-4	1050		750	703	844	18.8	60.2	83	87	89	86	265
	BC3	1150		730	821	957	15.8	50.6	32	35	38	35	312
C BOF	CC3	1150		730	769	897	15.8	53.6	40	43	46	43	291
D BOF	D1-4	1150		750	745	862	16.4	58.2	69	70	100	80	277
E BOF	E1-4	1150		750	750	866	21.0	57.8	80	80	80	80	272
F BOF	FC3	1150		730	688	832	17.0	58.5	101	106	106	104	272
G BOF	G1-4	1150		750	721	842	18.8	59.0	102	116	123	114	266
	GC3	1150		730	810	943	15.4	52.0	33	34	39	35	295
H BOF	HC3	1150		730	714	900	16.2	59.2	67	74	98	80	282
I BOF	IC3	1150		730	725	890	16.0	56.1	74	89	100	88	275
K BOF	K1-4	1150		750	735	828	17.0	59.0	59	68	74	67	271
	K51-3	1150		750	735	828	17.0	59.0	59	68	74	67	271
L BOF	L1-4	1150		750	762	887	16.0	53.7	43	48	52	48	286
K P/M	KP5	1150		750	700	data saknas			89	95	101	95	254
K(B)P/M	KB5	1150		750	733	854	17.8	59.2	61	62	62	62	267
K(N)P/M	KN5	1150		750	686	809	18.2	58.1	48	52	60	53	256



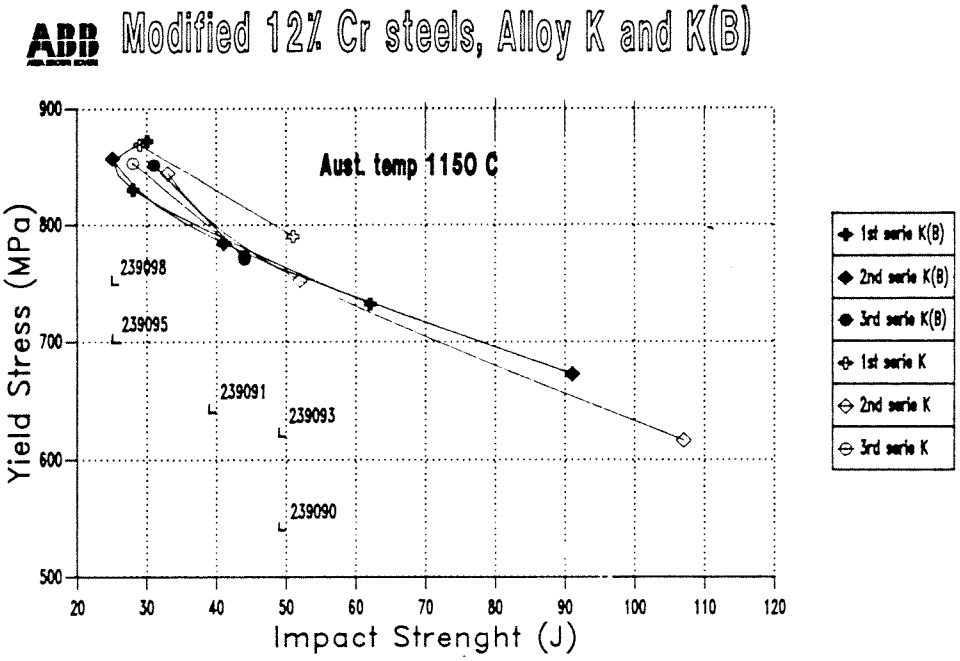


Figur 3. Sträckgräns och slagseghet vid olika härd- och anlöpningsförfarande för legering K P/M.





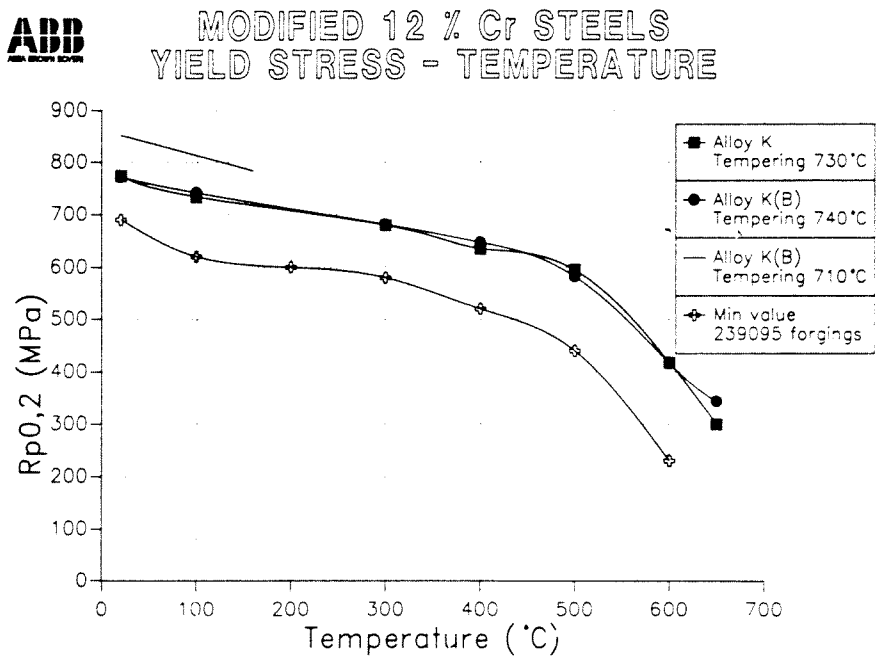
Figur 4. Sträckgräns och slagseghet vid olika härd- och anlöpningsförfarande för legering K(B) P/M.



Figur 5. Sträckgräns och slagseghet vid olika anlöpningstemperaturer för legeringarna K P/M och K(B) P/M. Resultat från tre tillfällen som anlöpningskurvor upptagits genom vilket spridningen i egenskaperna kan studeras. Anlöpningstemperaturer: 710 °C, 730 °C och 750 °C i fallande ordning (undantag tredje serien K(B): 740 °C).

Varmdragprov

Legeringarna K P/M och K(B) P/M provades vid förhöjd temperatur med resultat enligt figur 6. Sträckgränsen skiljer sig inte nämnvärt mellan de två materialen utom vid temperaturer av 650 °C då det borlegerade materialet uppvisar något högre hållfasthet. Övriga egenskaper, brottgräns förlängning och kontraktion uppvisade inga skillnader mellan stålen.



Figur 6. Stäckgräns vid varmdragprov av legeringarna K P/M och K(B) P/M.

Krypprovning

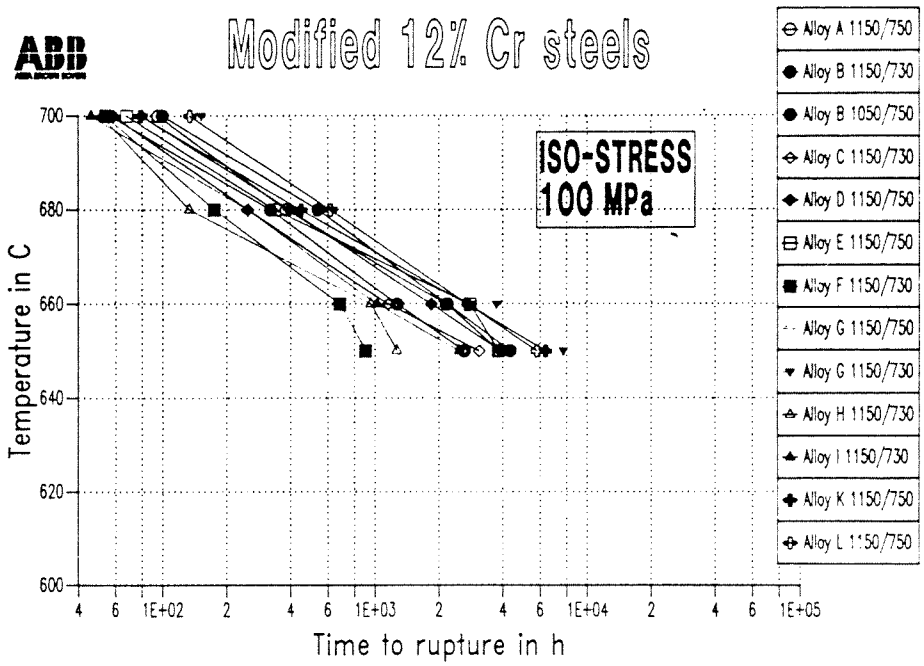
Förfarandet vid krypprovningen och detaljerade provningsresultat av dessa stål finns beskrivna i en separat rapport (7). I fas I gjordes en jämförande undersökning av inverkan av olika legeringselement på de smidda varianterna genom isostressprovning. Dessutom krypprovades de olika pulvertillverkade stålen i olika värmebehandlingstillstånd genom både isostressprovning och krypbrottprovning vid konstant temperatur.

Vid isostressprovning provas brottiden vid en konstant last vid olika temperaturer. Vid plottning av logaritmen av brottiden mot provningstemperaturen fås ofta en mycket linjär kurva. Isostressmetoden har kritiskt undersökts av Melton (8). Han fann att för ferritiska stål kan man extrapolera krypdata upp till en faktor 100 i tid med ett fel som inte överskrider en faktor 2-3 i tid. Isostressmetoden anses därför lämplig som en snabb metod att undersöka ett materials långtidsegenskaper vid krypning.

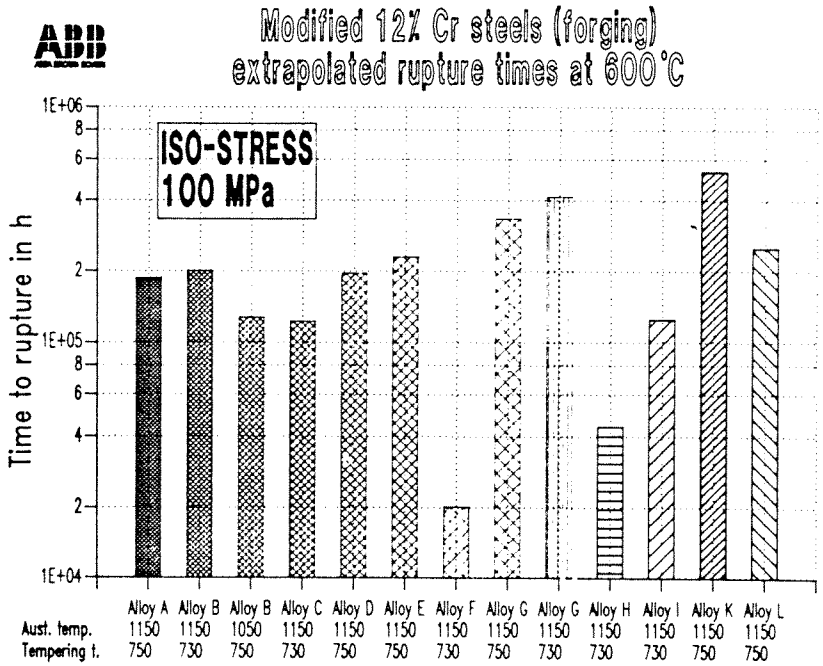
Isostress provning

I figur 7 redovisas resultaten av isostressprovning av de smidda försökslegeringarna. Längsta brottiderna uppgick till ca 8,000 h. Om brottpunkterna extrapoleras genom linjär regressionsanalys ned till temperaturen 600 °C fås extrapolerade krypbrottider enligt figur 8. Bästa resultat erhölls för legering K, G och L i fallande ordning. Legering K har en extrapolerad brottid av > 500,000 h vid 600 °C och 100 MPa (max brottid vid procning 6,365 h). Räknar man bort osäkerheten i isostressmetoden finner man att denna legering bör ha mycket goda förutsättningar att nå krypmålet 100,000 h.

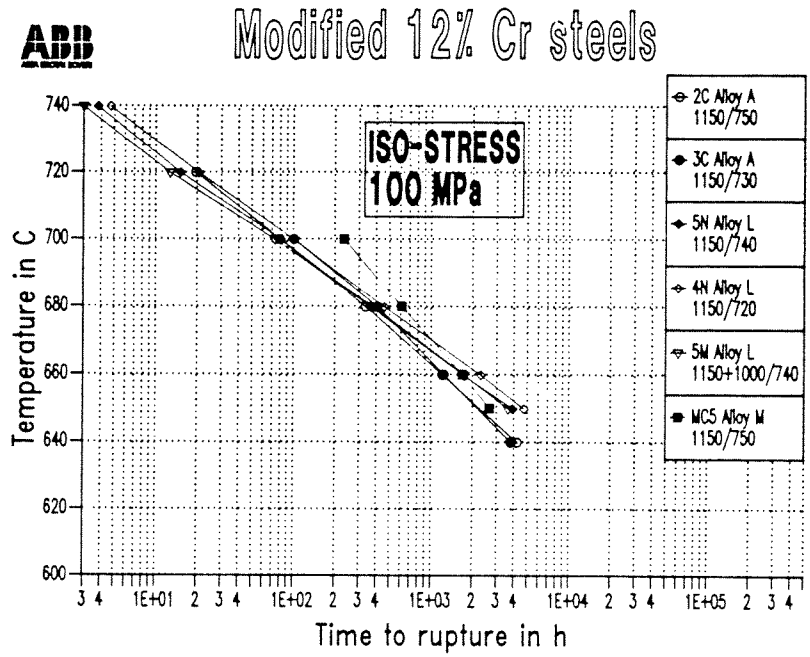
De pulvertillverkade stålen A och L undersöktes också genom isostressprovning. För dessa stål studerades inverkan av olika värmebehandlingsparametrar. I figur 9 redovisas provningsresultaten från första fasen. En grafisk jämförelse av extrapolerade krypbrottider framgår av figur 10. Även här uppvisar legering L bättre kryphållfasthet än legering A. Vid jämförelse med smidda motsvarigheter uppvisar de pulvertillverkade stålen något lägre brottider, dock inom felmarginalen.



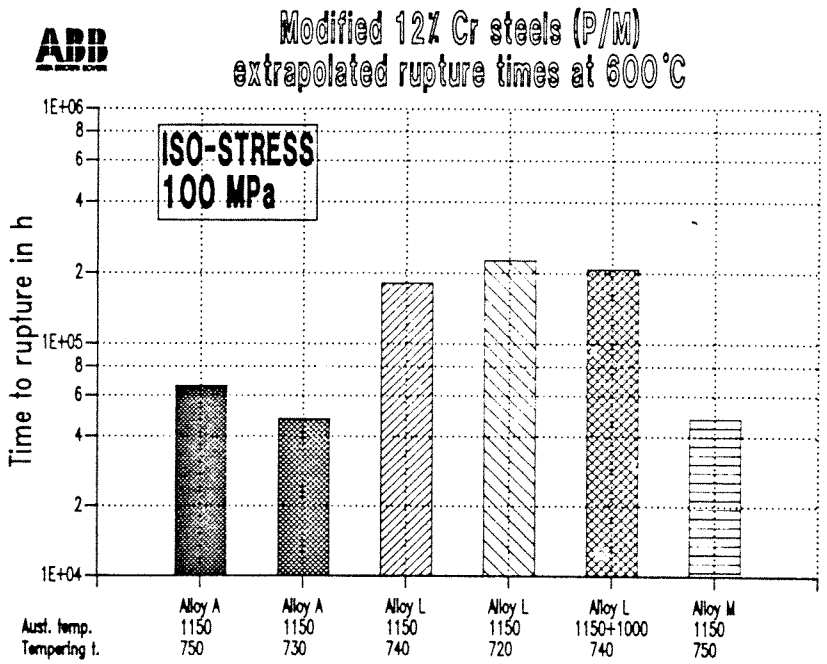
Figur 7. Krypbrottider vid isostressprovning av smidda försökslegeringar A - L. Belastning 100 MPa. Siffrorna efter benämningarna anger härdtemperatur och anlöpningstemperatur.



Figur 8. Extrapolerade krypbrottider vid temperaturen 600 °C av smidda försökslegeringar A - L.



Figur 9. Krypbrottider vid isostressprovning med en belastning av 100 MPa av pulvertillverkade stål A, L och M. Siffrorna efter benämningarna anger härdtemperatur och anlöpningstemperatur.



Figur 10. Extrapolerade krypbrottider vid temperaturen 600 °C av pulvertillverkade stål A , L och M.

Krypbrottprovning vid 600 °C

Provning under fas I

I figur 11 visas resultatet av krypbrottprovning av de pulvertillverkade materialen A och L från fas I av projektet. Olika värmebehandlingstillstånd undersöktes vad gäller legering A. Samtliga varianter uppvisar bättre hållfasthet än pulvertillverkat 2390. Dubbelhärdade stål har en låg lutning vid brottider < 5,000 h. Vid enkelhärdning erhålls bättre hållfasthet vid korta tider, men lutningen på kurvan är större, vilket gör att marginalen minskar med tiden. För legering A framgår också att anlöpning vid låga temperaturer ger bättre korttidskrypegenskaper. Skillnaderna minskar även här med tiden.

Legering L uppvisade vid höga belastningsnivåer mycket låg lutning på krypkurvan, men vid ca 2,000 h uppstod ett knä på kurvan, vilket allvarligt försämrade materialets möjligheter att nå det uppsatta krypmålet. Resultaten antyder alltså stabilitetsproblem vid långa tider vid hög temperatur.

Att 12 % Cr-stål kan få sådana knäbildningar vid drygt 1,000 h är känt sedan länge. Man har dock även observerat uppkomsten av ett andra knä åt motsatt håll vid ca 10,000 h som gör att lutningen minskar igen (9).

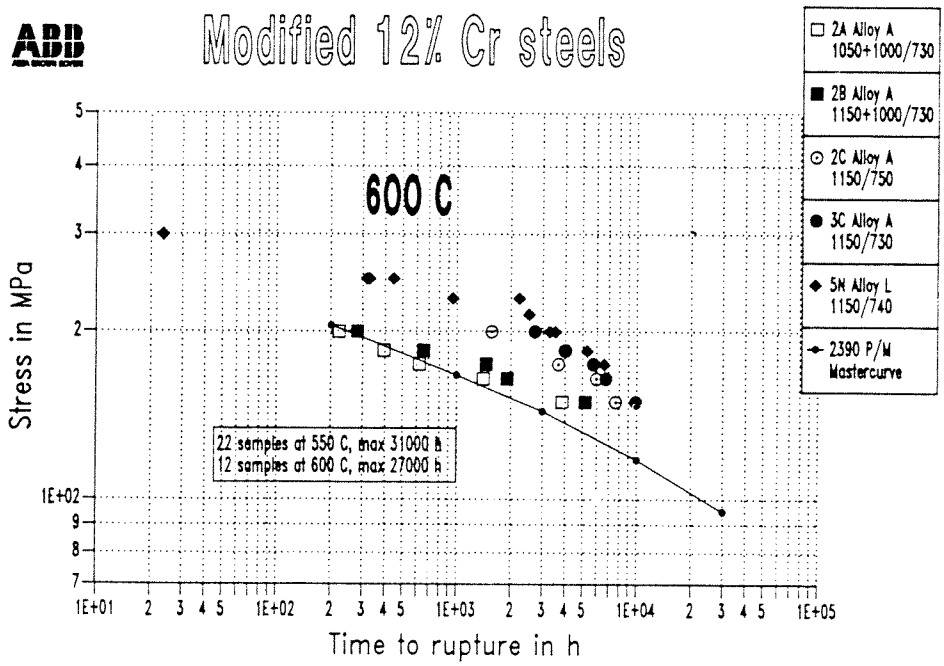
De provade stålen har en markerad duktilitetsminskning vid tider > 1000 h, se figur 12. Efter ca 5,000 h ökar dock duktiliteten igen.

Varken legering A eller legering L har dock några stora marginaler att nå det uppsatta krypmålet, varför provningarna fortsatte på nya legeringar tillverkade utgående från resultaten av isostressprovningarna av de smidda försökslegeringarna.

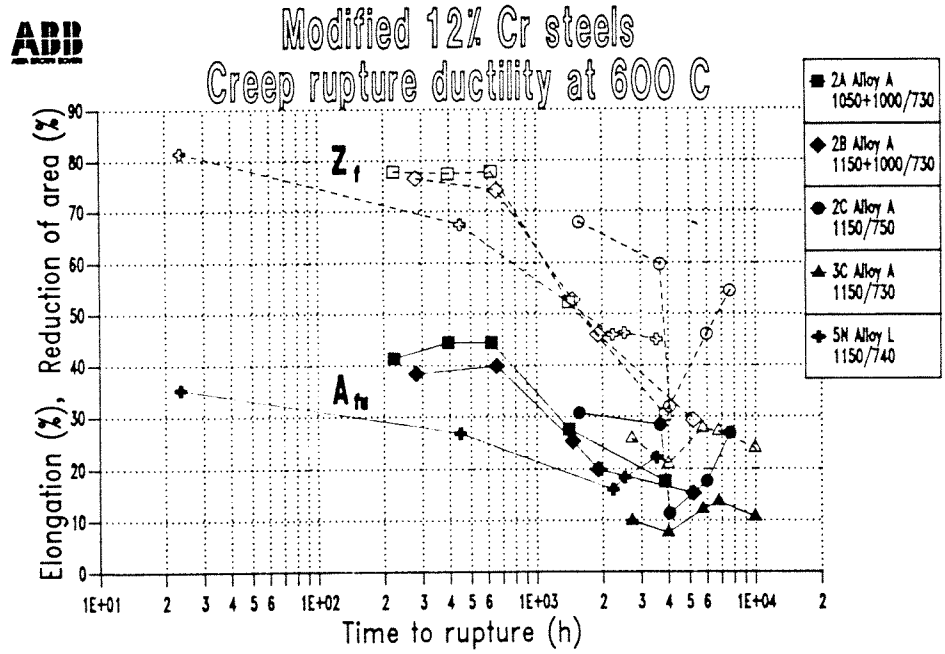
Provning under fas II

I fas II koncentreras provningarna på legering K P/M och legering K(B) P/M. I ett första försök härdades legeringarna från 1150 °C/1h/OQ samt anlöptes 750 °C/5h/AC för att få en jämförelse av krypegenskaperna. I provningen ingick även den kvävelegerade varianten av legering K: K(N) P/M. Resultaten av provningsläget i oktober 1990 framgår av figur 13. Legering K(B) P/M uppvisar den bästa kryphållfastheten och ser ut att ha goda förutsättningar att nå krypmålet.

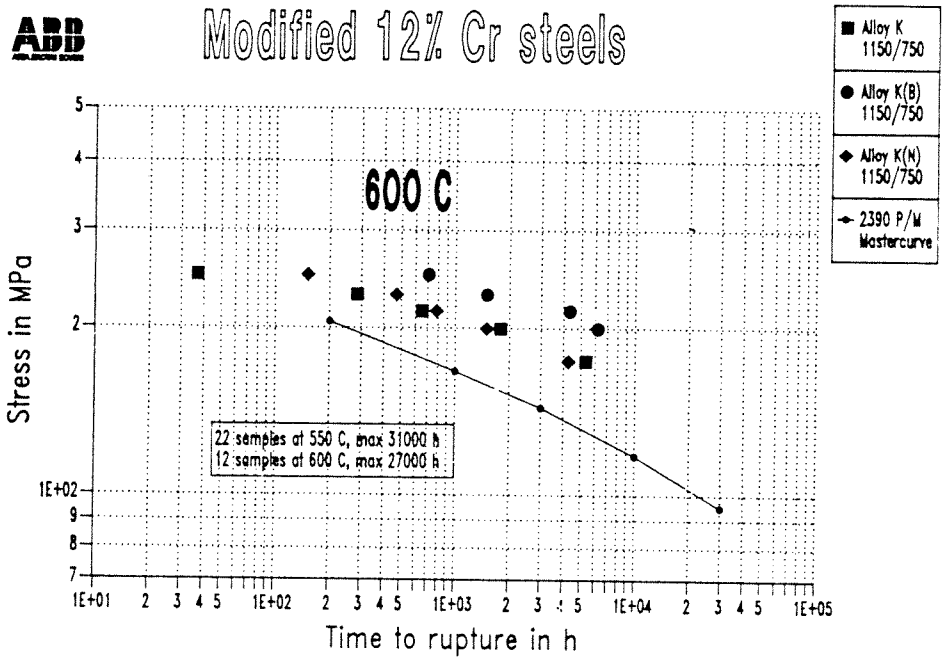
I figur 14 har brottförlängning och areakontraktion plottats som funktion av brottid. Av figuren framgår att legering K(B) P/M har mycket låga förlängningsvärden. De låga duktiletetsvärdena kan bero på den höga austenitieseringstemperaturen. Bra kryphållfasthet brukar ofta vara förknippat med lägre krypduktilitet. Inom COST programmet för utveckling av nya 12 % Cr-stål anses 5 % brottförlängning vara ett minimunkrav.



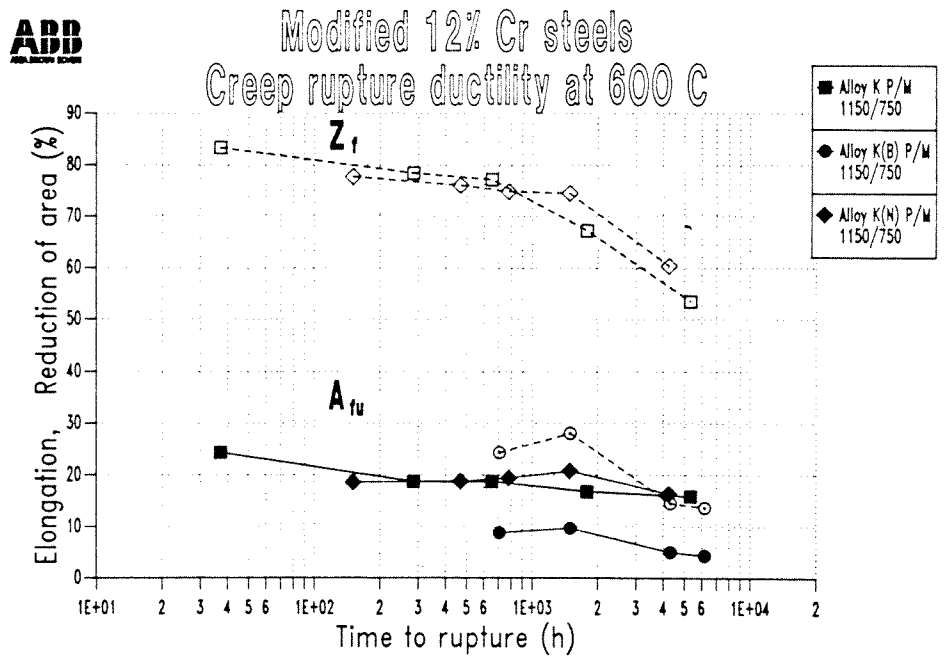
Figur 11. Krypbrottresultat för legeringarna A P/M och L P/M vid 600 °C.



Figur 12. Krypförlängning resp. areakontraktion av legeringarna A P/M, L P/M vid 600 °C. Ofyllda symboler anger kontraktionsvärden.



Figur 13. Krypbrottresultat för legeringarna K P/M, K(B) P/M och K(N) P/M vid 600 °C. Provning pågår vid 175 och 150 MPa.



Figur 14. Krypförlängning resp. areakontraktion av legeringarna K P/M, K(B) P/M och K(N) P/M vid 600 °C. Ofyllda symboler anger kontraktionsvärden.

Fortsatt provning

De positiva resultaten motiverar att de bästa varianterna, legering K P/M och legering K(B) P/M, undersöks vidare vad avser mekaniska, kemiska och fysikaliska egenskaper i syfte att kunna ta fram en ny materialnorm.

För dessa legeringar har ett provprogram planerats avseende värmebehandlingsoptimering, åldringsresistens och fortsatt krypprovning vid 550 °C, 600 °C och 650 °C. Krypprovningen ska omfatta krypbrottprovning, kryptöjningsprovning och provning av anvisningskänslighet. Vidare bör högcykel- resp. lågcykelutmattningsegenskaper undersökas samt inverkan av chargeberoende och dimensionsberoende. Dessutom bör brottseghetsegenskaper och spricktillväxtparametrar studeras. Det borlegerade stålet bör undersökas mikrostrukturellt för att förklara skillnaderna i krypegenskaperna och duktilitetsvärdena.

För att kvalificera någon av de nya legeringsvarianterna för tryckkärlsgodkännande måste även svetsegenskaperna fastställas, liksom provning av flera charger. Preliminära försök har visat att en förenklad svetsprocedur bör kunna användas med lägre förvärmningstemperatur.

Undersökning av spänningskorrosionsresistens och punktfrätningspotential har påbörjats i syfte att karaktärisera de nya stålens kemiska egenskaper.

Slutsatser

I den jämförande undersökningen av 11 smidda försökslegeringar framkom att:

1. En ökning av Mo halten medförde något förbättrad kryphållfasthet (legering A och B). Legering B ser ut att kunna ha högre sträckgräns än A vid samma slagseghetsvärde.
2. En ökning av V halten inverkade negativt på den extrapolerade kryphållfastheten (legering A och C).
3. En ökning av Nb halten medförde en ringa ökning av den extrapolerade kryphållfastheten (legering A, D och E). Däremot ökade såväl sträckgränsen som slagsegheten.
4. En bortillsats av 35 ppm var positivt med avseende på såväl kryphållfasthet som slagseghet vid samma sträckgränsvärde (legering A och G).
5. Tantal istället för niob gav både sämre sträckgräns och avsevärt sämre kryphållfasthet (legering A och F).
6. De kvävelegerade stålen, H och I, medförde sämre kryphållfasthet än legering A. För att erhålla samma sträckgränsvärde måste dessa stål anlöpas vid lägre temperatur än stål A. Den högsta kvävehalten, legering I, erhöll dock bättre värden än legering H.
7. Vid variation av Mo och W halterna (legerinarna A, K och L) erhöll legeringen K med ca 1 % vardera av Mo och W bästa kryphållfastheten. Lutningen av kurvan i isostressdiagrammet är för legering K lägre än för andra stål.

I undersökningen av tre pulvertillverkade varianter av olika stål framkom i fas I följande resultat:

1. Legering L uppvisade bättre kryphållfasthet än legering A.
2. Förhöjd kvävehalt, legering M, inverkade negativt på kryphållfastheten jämfört med A och L. Slagseghet och sträckgräns påverkades inte nämnvärt.
3. Dubbelhärdning påverkar troligen ej långtidskrypegenskaperna. Däremot ökar slagsegheten på bekostnad av hållfastheten.

Med slutledning av ovanstående resultat pulvertillverkades två nya legeringar innehållande Mo och W, 1 % vardera, och i vilken den ena legeringen en B tillsats om 21 ppm gjordes (legering K P/M resp. K(B) P/M). Resultaten hitintills från provning dessa legerinar visar att:

1. Målet Rp > 700 MPa och KV > 49 J kan erhållas.
2. Båda legeringarna kan förmodligen uppnå krypmålet 100 MPa, 10^5 h vid 600°C.
3. B har en gynnsam effekt på kryphållfastheten. Dock påverkas krypduktiliteten negativt.

Referenser

1. J. Tavast," Erfarenheter av austenitiska material i fossileldade ångpannor". Värmeforsk 356, 1989.
2. J. Lawton, "Trends in Fossil Power Generation", in Materials Development in Turbo-Machinery Design, ed by Taplin et al,The Institute of Metals, London, pp 23 - 31, 1989.
3. T. Fujita, "Advanced High-Chromium Ferritic Steels for High Temperatures". Metal Progress, pp 33 - 40, 1986.
4. T. Fujita, T. Sato, N. Takahashi, "Effect of Mo and W on Long Term Creep Rupture Strength of 12 % Cr Heat-Resistant Steel Containing V, Nb and B." Trans. ISIJ, 18, pp 115 - 124, 1978.
5. P.G. Stone, "The Effect of Carbon, Nitrogen and Boron on Elevated Temperatures Properties", in High-Temperatures Properties of Steels, Spec. Rep. 97, ISI, London, pp 505 - 511, 1967.
6. H. Berns and F Krafft, "12 % Chromium Steels Containing Nitrogen", in Materials Development in Turbo-Machinery Design, ed by Taplin et al,The Institute of Metals, London, pp 173 - 177, 1989.
7. L. Johansson, "Krypbrottprovning på 12 % Cr-stål (P/M och smide) vid 600 °C och isostressprovning vid 100 MPa". ABB STAL, RT TAP 8/90, 1990.
8. K.N. Melton, "The Isostress Extrapolation of Creep Rupture Data". Materials Science and Engineering, 59, pp 143-149, 1983.
9. J.Z. Briggs and T.D. Parker, "The Super 12 % Cr steels", in Source Book om Materials for Elevated-Temperature Applications, ed. by Bradley, American Society for Metals, Metals Park, OH, p147, 1979.

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk Forskning och utveckling. Stiftelsens forskningsprogram är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Värmeverksföreningen
- Övrig industri

Värmeforsk samarbetar med Närings- och teknikutvecklingsverket (NUTEK).

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Box 1765 · 111 87 Stockholm
Tek: 08-7900600 · Fax 08-796 00 37