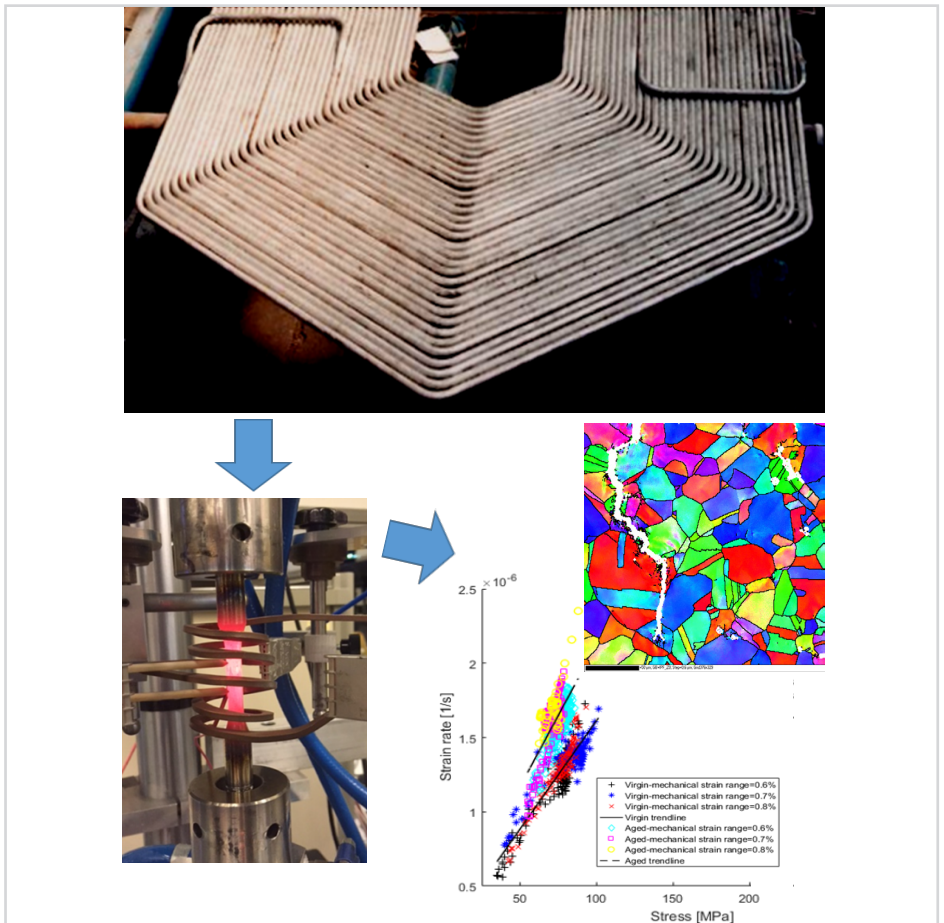
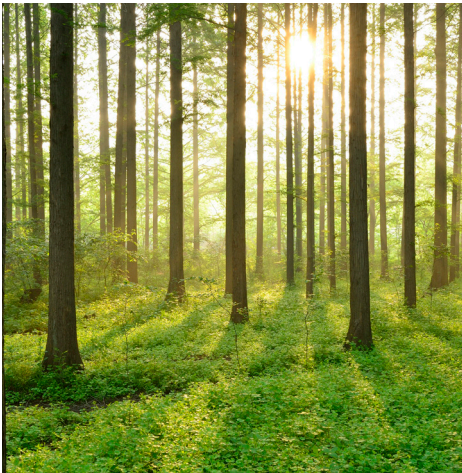


TEMPERATURPÅVERKAN PÅ EGENSKAPERNA HOS HÖGTEMPERATURTÅLIGA AUSTENITISKA ROSTFRIA STÅL

RAPPORT 2018:491



Temperaturpåverkan på egenskaperna hos högtemperaturtåliga austenitiska rostfria stål

KME 701

MATTIAS CALMUNGER

ISBN 978-91-7673-491-9 | © Energiforsk April 2018

Energiforsk AB | Phone: 08-677 25 30 | E-mail: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se

Förord

Projektet har genomförts inom ramen för sjätte etappen av materialforskningsprogrammet KME, Konsortiet materialteknik för termiska energiprocesser, som pågår 2014–2018. KME bildades 1997 och inkluderar företag över hela värdekedjan från materialtillverkare, tillverkande industriföretag och energiföretag (anläggningsägare). I den senaste etappen har åtta industriföretag och 14 energiföretag deltagit. KME leds av Energiforsk.

KME:s syfte är att genom material- och processteknisk utveckling möjliggöra kostnadseffektiva förbättringar av termiska energiprocesser så att förnybara bränslen och avfall effektivt kan användas för el- och värmeproduktion. KME har som mål att uppnå ökad elproduktion och tillgänglighet, förbättrad driftflexibilitet och förbättrad bränsleflexibilitet.

KME:s verksamhet kännetecknas av långsiktig näringslivsrelevant och efterfrågestyrd forskning och utgör en viktig del i den samlade insatsen för att främja utvecklingen av ny energiteknik i syfte att skapa ett långsiktigt hållbart energisamhälle och samtidigt stärka svensk industris konkurrenskraft på den globala marknaden.

Sten Johansson, LiU, har varit projektledare perioden september 2014 till juni 2016 och Mattias Calmunger, LiU, har varit projektledare perioden juli 2016 till april 2018. Övriga projektdeltagare har varit Guocia Chai, SMT/LiU, Jan Högberg, SMT, Magnus Olaison, SMT, Johan Moverare, LiU, och Hugo Wärner, LiU.

Sandvik Materials Technology och Kanthal (tidigare Sandvik Heating Technology) har deltagit i projektet genom egna insatser. Energimyndigheten har finansierat de akademiska utförarna på LiU. Projektet har även haft en referensgrupp bestående av Bo Jönsson, Kanthal, Rikard Norling, Swerea KIMAB, och Edgardo Coda, Sumitomo SHI FW (tidigare Amec Foster Wheeler)

Rapporten är en förkortad version av den fullständiga engelska KME-rapporten.

Författarna och Energiforsk vill tacka alla deltagare för det väl genomförda projektet.

Bertil Wahlund, Energiforsk

Här redovisas resultat och slutsatser från ett projekt inom ett forskningsprogram som drivs av Energiforsk. Det är rapportförfattaren/-författarna som ansvarar för innehållet och publiceringen innebär inte att Energiforsk har tagit ställning till innehållet.

Sammanfattning

Den globala ökningen av energianvändning och sammanhängande ökning i CO₂-utsläpp vid förbränning har skärpt kraven på energileverantörer att i större utsträckning använda hållbara biobränslen samt att höja verkningsgraden på energiomvandlingsprocesserna. Detta kan uppnås genom att höja tryck och temperatur i biomasseldade förbränningspannor. Sådana omställningar leder oftast till nya utmaningar kopplade till materialegenskaper.

I framtiden kommer behovet av reglerkraft att öka för att kompensera för väderbaserade energianläggningar, såsom sol- och vindkraft. Detta leder till att anläggningarna måste stoppas och startas betydligt oftare än nu. Det skapar ett behov av provningsmetoder som tar hänsyn till cykliska mekaniska och temperaturbaserade laster. Tillsammans med att framtidens material måste tåla högre temperaturer och tuffare miljöer, relaterat till bränsleflexibiliteten, innebär detta att befintliga austenitiska rostfria stål måste förbättras. Inte bara genom en ökning av andelen nickel och andra verksamma legeringselement utan även genom att generera ny kunskap om hur de mekaniska egenskaperna påverkas av den tuffare högtemperatursmiljön.

Syftet med detta projekt var att utvärdera mekaniska beteenden relaterade till kombinerad cyklisk och statisk belastning, långtidsåldring samt cyklisk mekanisk och temperaturbelastning vid höga temperaturer. Detta uppnåddes genom att:

1. Utvärdera kryp-utmattningsinteraktion beteendet hos pannmaterial.
2. Utvärdera den strukturella stabiliteten hos de austenitiska rostfria stålen efter långtidsåldring vid hög temperatur.
3. Utvärdera termomekaniska utmattningssegenskaper hos pannmaterial.
4. Utvärdera spänningsrelaxation sprickningsbeteenden hos pannmaterial.

Mekanisk provning enligt ovan har utförts och analyserats vid Linköpings universitet samt Sandvik Materials Technology för att få en ökad förståelse för hur mekaniska egenskaper påverkas av den tuffare högtemperatursmiljön som framtidens biomasseldade pannor utgör. Detta kan användas i materialutveckling samt vidare för att förbättra konstruktionen av framtidens biomasseldade pannor.

Resultaten visade att:

1. De undersökta pannmaterialen uppvisar kryp-utmattningsinteraktion skador och längre cykliskt liv är relaterat till högt krypmotstånd.
2. Austenitiska rostfria stål uppvisar försprödning på grund av intermetalliska utskiljningar efter långtidsåldring vid höga temperaturer.
3. De austenitiska rostfria stålen med högst högtemperaturshållfasthet uppvisade bäst termomekaniska utmattningssegenskaper.
4. Mer metodutveckling och undersökning krävs för att utvärdera spänningsrelaxation sprickningsbeteendet hos pannmaterialen.

Summary

A global increase in use of energy connected to an increase in CO₂ emission during combustion has increased the demand on energy producers to use sustainable biomass fuels and to increase efficiency by increasing temperature and pressure in energy conversion plants. This often leads to problems related to materials properties.

In the future, clear signs of increasing needs for regulating power to compensate for weather-based energy facilities, such as solar and wind power. This means that the power plants must be stopped and started significantly more often than now. It creates a need for testing methods that take into account cyclic mechanical and temperature-based loads. In addition, the future materials needs to withstand higher temperatures and tougher environments related to fuel flexibility. All this means that existing austenitic stainless steels need to be improved. Not only by increasing the nickel content and other alloying elements, but also by generating new knowledge of how the mechanical properties are affected by the tougher high-temperature environment.

The purpose of this project was to evaluate mechanical behavior related to combined cyclic and static deformation, long-term ageing and cyclic mechanical and temperature stress at high temperatures. This was achieved by:

1. Evaluate the creep-fatigue interaction behavior of boiler materials.
2. Evaluate the structural stability of the austenitic stainless steel after long-term ageing at high temperature.
3. Evaluate thermo-mechanical fatigue properties of boiler materials.
4. Evaluate stress relaxation cracking behavior of boiler materials.

Mechanical testing mentioned above have been performed and analysed at Linköping University and Sandvik Materials Technology to obtain a greater understanding of how mechanical properties are affected by the tougher high-temperature environment that the future biomass-fired boilers will require. This knowledge can be used in material development and further to improve the design of future biomass-fired boilers.

The results showed that:

1. The investigated boiler materials exhibit creep-fatigue interaction damage and longer cyclic life was related to high creep resistance.
2. Austenitic stainless steels show an embrittlement after long-term ageing at high temperatures due to intermetallic precipitates.
3. Austenitic stainless steel with higher high-temperature strength showed the best thermo-mechanical fatigue properties.
4. Further method development and investigation are required to evaluate the stress relaxation cracking behavior of the boiler materials.

List of content

1	Inledning och bakgrund	7
2	Genomförande	9
2.1	Delmoment	9
2.1.1	Del 1: Kryp-utmattningsinteraktionsprovning, dragprov med långsamma töjningshastigheter och krypprovning	9
2.1.2	Del 2: Långtidsåldring och dess påverkan på strukturell integritet samt seghet	10
2.1.3	Del 3: Termomekanisk utmattningsprovning	10
2.1.4	Del 4: Spänningsrelaxationssprickning	10
2.2.7	Mikroskopi	11
2.1.5	Material	12
3	Resultat	13
3.1	Karakterisering av Austenitiska rostfria stål Deformerade statiskt och cykliskt vid förhöjd Temperatur	13
3.2	Strukturell stabilitet efter långtidsåldring och termisk cykling	17
3.3	Termomekaniska utmattningsbeteenden	19
3.4	Spänningrelaxation sprickning	19
4	Diskussion	20
5	Publikationslista	21
5.1	Granskade journalartiklar	21
5.2	Granskade konferansartiklar	21
5.3	Konferensbidrag	21
5.4	Andra publikationer	22
6	Referenser, källor	23
7	Bilaga	25

1 Inledning och bakgrund

Biomassa är det största globala bränslet till förnybar energi och har stor potential att expandera inom produktion av värme och el [1]. Det är ett hållbart bränsle eftersom det inte ger något nettobidrag av CO₂ till atmosfären och det kan anses vara oändligt [1, 2]. Den globala ökningen av energiförbrukningen och ökningen av växthusgasutsläpp (t.ex. CO₂) vilket orsakar global uppvärmning, kräver dock en ökning av både energiproduktionen och en minskning av växthusgasutsläpp [3, 4]. Ett sätt att uppfylla båda behoven är att öka effektiviteten hos biomasseldade kraftvärmeverk, vilket kan nås genom ökad temperatur och ökat tryck i förbränningsspannan [5]. Kravet på mer energiproduktion är således uppfyllt och eftersom biomassa inte har något nettobidrag av koldioxid till atmosfären minskar utsläppen av växthusgaser.

Materialen som kommer användas i de framtida biomasseldade kraftvärmeverken med högre effektivitet kommer behöva ha förbättrade egenskaper såsom högre sträckgräns, krypmotstånd och högttemperaturs korrosionsbeständighet. Det är ännu inte helt klart lagt hur austenitiska rostfria stål beter sig vid dessa förhöjda temperaturer [6, 7].

Till exempel behövs mer förståelse av spänningsrelaxation sprickning (eng. stress relaxation cracking (SRC)) som austenitiska legeringar kan uppvisa vid förhöjda temperaturer. SRC kan leda till brott i komponenter efter relativt kort drifttid trots att godkända material används [8, 9]. Vanligvis uppkommer SRC i samband med restspänningar från antingen kallformning (t.ex. böjning) eller svetsning. SRC har påvisats inom temperaturintervallet 550-750 °C. Gemensamt för de legeringar som uppvisat SRC är låg duktilitet som också kännetecknas av låg krypduktilitet vid dessa temperaturer [8-10]. Det finns således behov av en effektiv metod för att utvärdera samt öka kunskapen om SRC. I det föregående projektet KME-501 [11] har arbetet med två olika metoder påbörjats men mer arbete krävs för att nå användbara och effektiva metoder.

Eftersom ett kraftvärmeverks livslängd förväntas vara 30 år eller mer [12] är material med bättre långtidshögttemperatursegenskaper, såsom säkerhet och strukturell integritet [13], önskvärda. Mer kunskap behövs för att verifiera att austenitiska rostfria stål är den långsiktiga lösningen för kraftvärmeverk med ökade ångtemperaturer och tuffare miljöer. Biomasseldade kraftvärmeverk ska klara många start- och stoppcykler för att upprätthålla effektiviteten i det globala energi- och elnätet. Detta förespråkar undersökningar av hur cykliska driftsförhållanden påverkar högttemperatursegenskaperna hos austenitiska rostfria stål.

Ett sätt att undersöka de cykliska högttemperaturogenskaperna hos materialkandidater som kan komma att användas i nya effektivare biomasseldade kraftvärmeverk är att studera det termomekaniska utmattningsbeteendet (eng. thermo-mechanical fatigue (TMF)) [14]. Men detta är ett ämne där inte mycket tidigare forskning har genomförts [15].

Andra föreslagna metoder för att utvärdera högtemperatursegenskaper hos värmetåliga material är dragprov med långsamma deformationshastigheter (eng. slow strain rate testing (SSRT)), vilket uppvisar likheter med kryptest vid höga spänningar [16]. Fördelen med SSRT jämfört med konventionell krypprovning är att SSRT är snabbare samt att den ger andra mekaniska egenskaper, såsom sträckgräns och duktilitet, och tidigt i materialutveckling kan detta vara en stor fördel om metoden ger tillförlitliga och relevant data. I det tidigare projektet KME-501 [11] identifierades skador och brottmekanismer för en rad legeringar och förhållanden [11, 17-20], vilket ligger till grund för fortsatta studier.

Detta projekt är en fortsättning på KME-501 [11] och KME-521 [15], vilka undersökte mekaniska egenskaper hos austenitiska legeringar vid förhöjda temperaturer.

Syftet med detta projekt har varit att utvärdera mekaniska beteenden relaterade till kombinerad cyklisk och statisk belastning, långtidsåldring samt cyklisk mekanisk och temperaturbelastning vid höga temperaturer. Detta uppnåddes genom att:

1. Utvärdera kryp-utmattningsinteraktion beteendet hos pannmaterial.
2. Utvärdera den strukturella stabiliteten hos de austenitiska rostfria stålerna efter långtidsåldring vid hög temperatur.
3. Utvärdera termomekaniska utmattningsegenskaper hos pannmaterial.
4. Utvärdera spänningsrelaxation sprickningsbeteenden hos pannmaterial.

Resultaten från detta projekt kommer kunna användas i materialutveckling och i förlängningen i arbetet att förbättra konstruktioner av nya och mer avancerade komponenter inom energikonverteringssystem baserade på biobränslen. Bättre kunskap om degraderingsmekanismer hos austenitiska rostfria stål vid förhöjda temperaturer leder till möjligheter att öka säkerhet och livslängd genom materialutveckling. Resultaten kommer också kunna utgöra stöd vid materialval för komponenter verksamma i högtemperatursmiljöer.

Det totala bidraget från Energimyndigheten till Linköpings universitet (LiU) är 2 872 Mkr under perioden september 2014 till april 2018. Projektet har också finansierats med egna insatser från Sandvik Materials Technology och Sandvik Heating Technology/Kanthal. Projektet har haft en referensgrupp, som utsetts inom KME, med representanter från Sandvik Heating Technology, Swerea KIMAB och Foster Wheeler.

2 Genomförande

Projektet har genomförts inom programmet KME i starkt samarbete mellan Linköpings universitet (LiU) och Sandvik Materials Technology (SMT) tillsammans med Sandvik Heating Technology (SHT). Alla aktiviteter från projektplanering, experiment och publicering har utförts gemensamt i de flesta fallen. Projektet har utfört accelererad provning för att simulera långtidseffekter. Inom KME har projektet benämnts KME 701.

Projektgruppen har besått av Sten Johansson (LiU), projektledare perioden september 2014 till juni 2016, Mattias Calmunger (LiU), projektledare perioden juli 2016 till april 2018, Guocia Chai (SMT/LiU), Jan Högberg (SMT), Magnus Olaison (SMT), Johan Moverare (LiU) och Hugo Wärner (doktorand LiU). Referensgruppen har bestått av Bo Jönsson (SHT), Rikard Norling (Swerea KIMAB) och Edgardo Coda (Foster Wheeler).

2.1 DELMOMENT

Projektet har varit uppdelat i fyra delmoment kopplade till respektive mål med projektet. De metoder som använts inom projektet redovisas och de material som undersökts tas också upp.

2.1.1 Del 1: Kryp-utmattningsinteraktionsprovning, dragprov med långsamma töjningshastigheter och krypprovning

Kryp-utmattningsinteraktionsprovningen utfördes vid 650 °C och 700 °C enligt ASTM E2714–13 standarden och ett interaktionsdiagram har konstruerats. En MTS hydraulisk provningsmaskin utrustad med ett Instron 8800 kontrollsystem, en Instron 2632-055 extensometer och en MTS 652.01 ugn. Provningsenheten har utförts enbart töjningsstyrd och kombinerad töjningstyrd och laststyrd. Vid kombinerad töjning- och laststyrd provning användes töjningsstyrning under utmattningsdelen och laststyrningen under krypdelen.

Dragprovningen utfördes enligt standarden EN 10 002–1 med hjälp av dragprovsmaskinerna Roell-Korthaus respektive Instron 5982. Maskinerna var utrustade med en MTS 653 ugn och en Magtec PMA-12/2/VV7-1 extensometer respektive en Instron SF16 ugn och en Instron 7361C extensometer. Cylindriska provstavar med en diameter på 5 mm parallell mätlängd på 50 mm användes. Töjningshastigheter från 10^{-2}s^{-1} ner till 10^{-7}s^{-1} och temperaturerna 23 °C (rumstemperatur), 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 650 °C and 700 °C användes.

Krypprovningen utfördes i en Bofors-krypprigg utrustad med en högtemperatur ugn. Olika laster användes och temperaturer upp till 700 °C användes för att få fram krypbrottstiden för respektive spänningsnivå.

2.1.2 Del 2: Långtidsåldring och dess påverkan på strukturell integritet samt seghet

Långtidsåldring utfördes före slag- och brottseghetsprovningen. Åldringen utfördes i laboratorieluft på redan maskinbearbetade prover.

Åldringstemperaturerna 650 °C och 700 °C samt åldringstiderna 20 000 och 30 000 timmar användes innan slag- och brottseghetsprovningen.

Slagprovningen utfördes på de åldrade proverna i rumstemperatur enligt Charpy V metoden (ISO 14556) och prover med dimensionerna 10x10x55mm samt med V-brottanvisning användes.

Brottseghetsprovningen utfördes i rumstemperatur enligt standarden BS 7448:1991 del 1 på SENB (eng. single edge notched bend)-prover med dimensionerna 90x20x10 mm.

Utöver detta har också termisk cykling i vattenånga utförts i temperaturintervallet 100-650 °C i en cykliskugn. Upp till 30 cykler utvärderades och en cykel bestod av 96 timmar värme vid 650 °C följt av ca 18 minuter naturlig kylning ner till lägsta temperaturen på 100 °C. Vattenångan reglerades till ca 15 mol%.

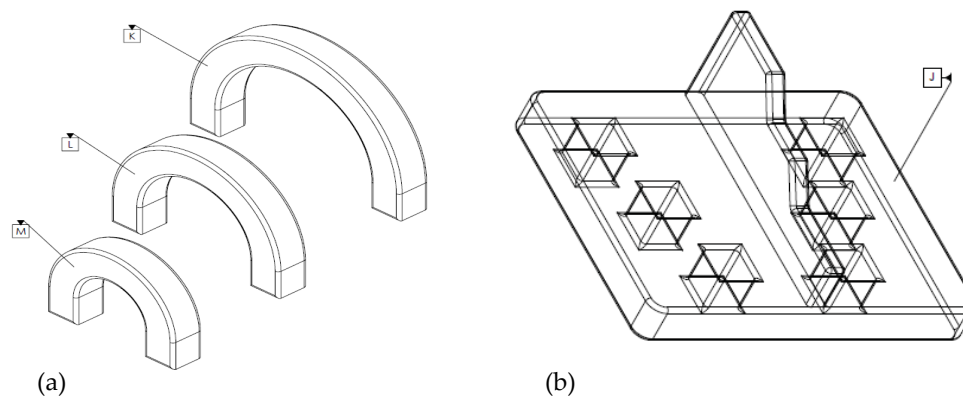
2.1.3 Del 3: Termomekanisk utmattningsprovning

Långtidsåldring utfördes innan den termomekaniska utmattningen (eng. thermo-mechanical fatigue (TMF)). Åldringstemperaturen 800 °C och åldringstiden 2 000 timmar användes. TMF provningen utfördes under töjningsstyrning i en hydraulisk TMF-maskin med induktionsspole och forcerad luftkylning för att reglera temperaturen. Provningsen utfördes enligt "the validated code of practice" [21] och med 5 minuters hålltid vid maximal töjning samt med i-fas (eng. in phase (IP)) respektive ut-ur-fas (eng. out of phase (OP)) cykler. IP innebär förenklat att både den mekaniska lasten och temperaturen ökar samtidigt och OP innebär förenklat att temperaturen är låg då den mekaniska lasten är hög. Temperaturintervallet 100-800°C användes med en upphettnings- respektive kylhastighet på 5°C/s. Som brottkriterium användes 10%-lastfall.

2.1.4 Del 4: Spänningsrelaxationssprickning

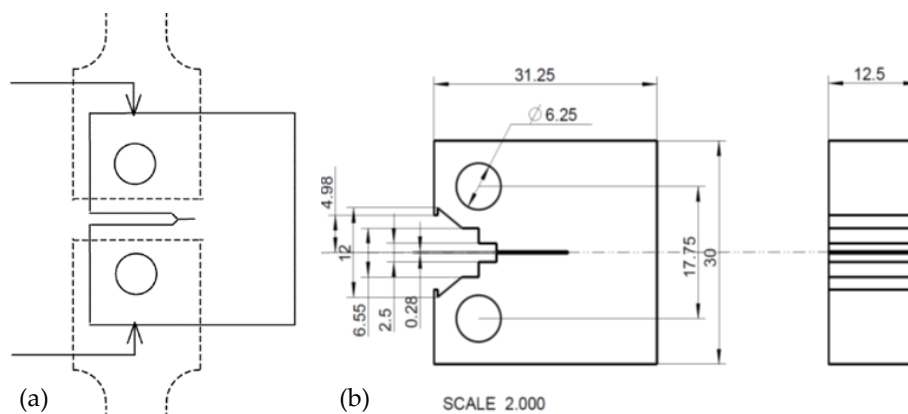
Spänningsrelaxationssprickning (eng. stress relaxation cracking (SRC)) utfördes enligt två metoder, en kontroll (eng. screening) metod och en metod för att undersöka SRC mekanismer. Dessa började utvecklas inom det tidigare projektet KME-501 [11] och har vidareutvecklats inom detta projekt.

Screeningmetoden är tänkt som en enkel metod för att kunna se om ett material är benäget att uppvisa SRC, t.ex. vid materialutveckling. Den är utformad så att materialet böjs till specifik deformationsgrad, i projektet användes 16, 21 respektive 30 %, för att sedan sättas i en rigg som motverkar att de böjda provstavarna relaxerar geometriskt, se figur 1. Detta hettas sedan upp till 700 °C under 500 respektive 1 000 timmar, se figur 1. Efter värmebehandlingen undersöktes ytorna och tvärsnitt av provstavarerna för att utvärdera om SRC uppstått.



Figur 1: Böjda provstavar motsvarande 16, 21 och 31 % deformation (a) och riggen (b).

Den andra metoden för att undersöka SRC-mekanismer använder CT (eng. compact tension) provstav med en förspricka och spänningsfall (eng. potential drop (PD)) mätutrustning, se figur 2, för att monitorera sprickpropageringen samt en dragprovsmaskin för att hålla ett konstant displacement och monitorera spänningsrelaxationen via en lastcell. Olika cykliska plastiska deformationszoner, 0,11, 0,21 och 0,31 mm, användes för att simulera restspänningar och dessa genererades vid framtagningen av försprickan.



Figur 2: Ritningar av CT-provstaven med PD mätposition (pilarna) (a) och mått (b).

2.2.7 Mikroskopi

I samband med de mekaniska och termiska experimenten undersöktes materialens mikrostruktur för att erhålla kunskap kring deformations-, skade- och brottmekanismer samt kemisk komposition. Till detta användes främst olika svepelektronmikroskopi metoder, såsom ECCI (eng. electron channelling contrast imaging), EBSD (eng. electron backscatter diffraction), EDS (eng. energy-dispersive spectroscopy) och WDS (eng. wave-dispersive spectroscopy). Även ljusoptiskamikroskopi (LOM) användes för att undersöka materialen.

2.1.5 Material

Sammanlagt har tio austenitiska legeringar från austenitiska rostfria stål (t.ex. AISI304) via höglegerade austenitiska rostfria stål (t.ex. Sandvik Sanicro™ 25 (Sanicro 25)) till nickelbaserade legeringar (t.ex. Alloy 617) undersökts inom detta projekt. Tabell 1 och 2 visar värmebehandling respektive kemiska komposition för respektive material. Alla material har inte undersökt i samtliga experimentserier.

Tabell 1: Värmebehandlingar.

Material	Temperatur [°C]	Tid [min]
Esshete 1250	1100	15
AISI 304	1060	15
AISI 310	1050	10
AISI 316L	1050	10
AISI 347H	1050	10
Sanicro 25	1250	10
Sanicro 28	1150	15
Alloy 617	1175	20
Sanicro 31HT	1200	15
Haynes 282	1100	120

Tabell 2: Kemisk komposition i vikt%, B = resterande.

Material	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Co	Nb	Fe
Esshete1250	0,1	6,3	15	9,5	1,0	-	-	1,0	B
AISI 304	0,02	1,2	18,3	10,3	-	0,3	-	0,01	B
AISI 310	0,05	0,84	25,43	19,21	0,11	0,08	-	-	B
AISI 316L	0,04	1,7	17,0	12,0	2,6	-	-	-	B
AISI 347H	0,06	1,7	17,5	11	-	-	-	>0,6	B
Sanicro 25	0,07	0,47	22,33	24,91	0,24	2,95	1,44	0,52	B
Sanicro 28	0,02	1,83	27,02	30,76	3,39	0,9	0,09	-	B
Alloy 617	0,06	0,02	22,53	B	9,0	Ti 0,46	12,0	Al 0,94	1,1
Sanicro 31HT	0,06	0,5	20,32	30,06	-	Ti 0,52	0,03	Al 0,47	B
Haynes 282	0,06	-	19,6	B	8,7	Ti 2,2	10,3	Al 1,5	0,5

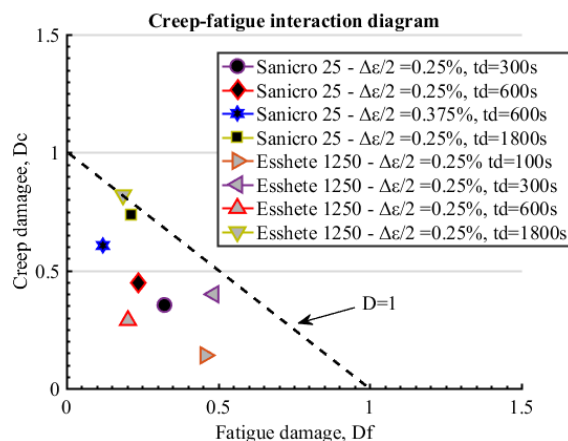
3 Resultat

Nedan presenteras valda resultat ur projektet. Mer information om respektive delkapitel 3.1 till 3.4 återfinns i en doktorsavhandling [22], två M.Sc. (Civ. Ing.) examensrapporter [23, 24] eller respektive vetenskaplig artikel [25-33] skrivna inom ramen för detta projekt.

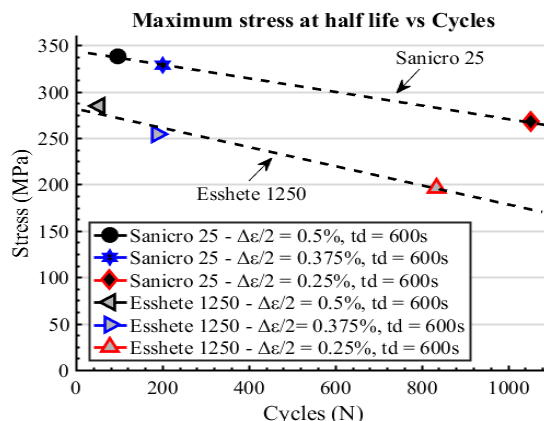
3.1 KARAKTERISERING AV AUSTENITISKA ROSTFRIA STÅL DEFORMERADE STATISTK OCH CYKLISK VID FÖRHÖJD TEMPERATUR

Inom projektet har kryp-utmattningsinteraktionsprovning utförts för att utvärdera austenitiska rostfria ståls kryp-utmattningsinteraktion beteenden. Två material har undersökts, nämligen Esshete 1250 och Sanicro 25. Provningsen består av en cyklisk på- och avlastning samt att en hålltid introduceras vid maximal pålastning. På- och avlastningen har skett till olika töjningsamplituder mellan 0,25 och 0,5% och hålltiderna har varierats mellan 5 till 30 minuter. Provningsen har utförts under både enbart töjningsstyrning och kombinerad töjnings- och laststyrning vid 700 °C. Ett kryp-utmattningsinteraktionsdiagram har konstruerats för materialen.

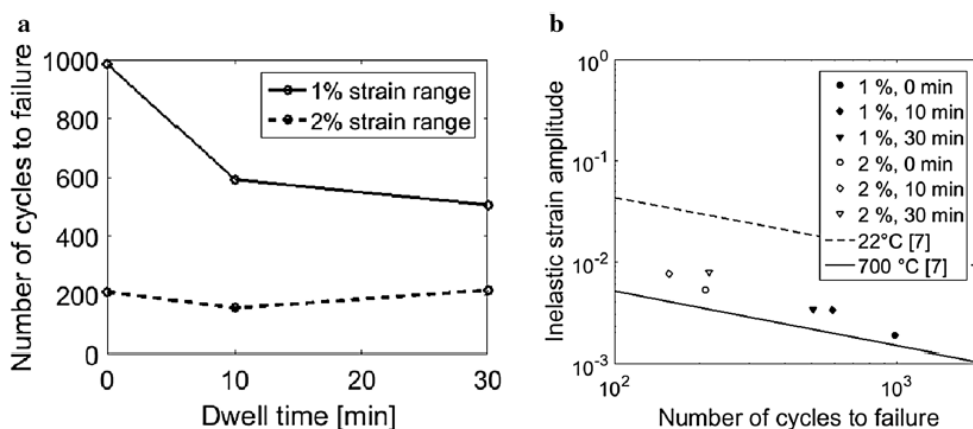
Resultaten visar att båda materialen uppvisar interaktionsskador, se figur 3 [25]. Vidare verkar ett högre krypmotstånd hos materialet, där Sanicro 25 har högre krypmotstånd jämfört med Esshete 1250, påverka kryp-utmattningsinteraktionslivet positivt, se figur 4 där Sanicro 25 har längre cykliskt liv trots högre spänningar [25]. Introduktionen av hålltid ger en reduktion av det cykliska livet jämfört med ren utmattningsproven [25, 26], detta gäller vid alla töjningsomfång vid kombinerad töjnings- och laststyrd provning [25] samt vid lägre töjningsomfång vid enbart töjningsstyrd provning, se figur 5 för Sanicro 25. [26]



Figur 3: Kryp-utmattningsinteraktionsdiagram för de två material.



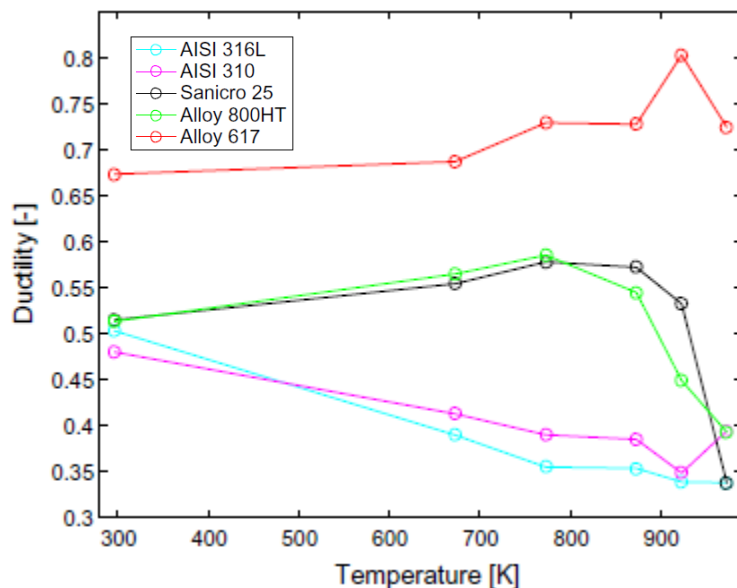
Figur 4: Maximal spänning vid halva livet och antal cykler till brott för de två materialen.



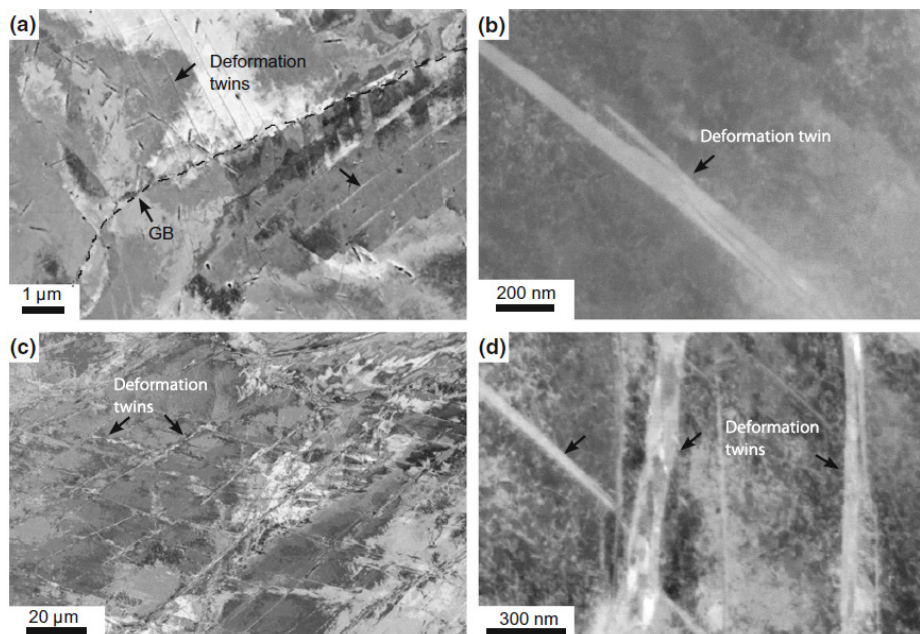
Figur 5: Påverkan av hålltid på Sanicro 25s cycliska liv i a. och inelastisk töjning och cykliskt liv i b., linjerna har tagits från Pola'k J et al., Mater Sci Eng A 2014;615:175.

Inom projektet har också deformations-, skade och brottmekanismer för olika austenitiska legeringar vid förhöjda temperaturer undersökts. Detta gjordes genom att utföra dragprov vid olika förhöjda temperaturer samt med olika töjningshastigheter följt av mikrostrukturundersökningar. Dragprov vid låga töjningshastigheter (SSRT) och förhöjd temperatur utfördes också för att undersöka likheter med konventionell krypprovning.

Resultaten från dessa undersökningar visar att de mekaniska egenskaperna varierar beroende på temperatur och legering. Genomgående sjönk de austenitiska legeringarnas sträck- och brottgränser vid ökad temperatur, även om högtemperaturshållfastheten minskade mindre för de mer höglegerade austenitiska legeringarna. Resultaten visade också att en högre nickelhalt ger högre duktilitet vid förhöjda temperaturer, se figur 6 där nickelhalten ökar från AISI 316L och upp till Alloy 617 (se tabell 2). Dessutom framkom att utöver plan dislokationsbaserad deformation är deformationstvillingar en aktiv deformationsmekanism även vid hög temperatur (uppåt 700 °C), något som inte varit helt känt tidigare för dessa material, se figur 7. [27]



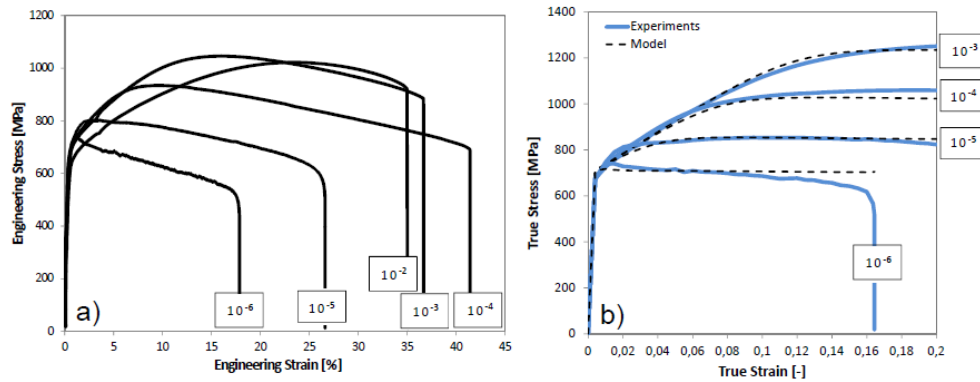
Figur 6: Temperaturlpåverkan på duktiliteten hos de olika austenitiska legeringarna.



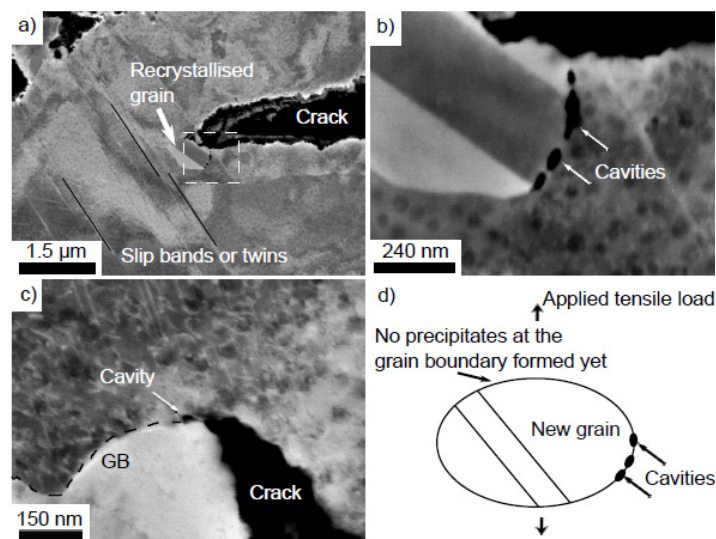
Figur 7: EBSD bilder föreställande deformationstvillingar vid 650 °C (923 K) i AISI 310 (a), i Sanicro 25 (b), multiorienterade tvillingar i Alloy 800HT (c) och multiorienterade tvillingar i Alloy 617 (d). GB betyder korngräns (eng. grain boundary).

Den vanligaste skademekanismen är töjningskoncentrationer vid korngränserna som en följd av interaktion mellan glidband och korngränser i AISI 316L och Alloy 617. Den vanligaste brottmekanismen är spruckna partiklar eller sprickor mellan partiklar och omgivningen. Detta gäller vid förhöjd temperatur (650 °C) och töjningshastigheten 10^{-3}s^{-1} . För en lägre töjningshastighet (10^{-6}s^{-1}) ändras den vanligaste brottmekanismen till sprickor i korngränserna kopplad till försprödning av korngränserna från utskiljningar. [28]

Vidare visade undersökningen av den nickelbaserade superlegeringen Haynes 282 att SSRT provning vid förhöjd temperatur (700 °C) ger upphov till en tidsberoende deformationsmekanism liknande kryp, se den mekaniska responsen i figur 8 samt den deformerade mikrostrukturen i figur 9. [22]



Figur 8: Dragprovskurvor för Haynes 282 med olika töjningshastigheter vid 700 °C, a) ingenjörsspänning-töjningskurva och b) sann-spänning-töjningskurva samt krypmodellresultat.

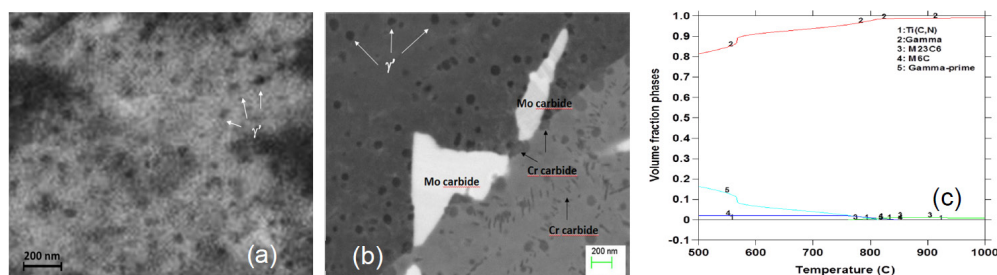


Figur 9: EBSD bilder föreställande mikrostrukturen efter en krypliknande deformation vid töjningshastigheten 10^{-6} s $^{-1}$ och 700 °C. a) Ett rekristalliserat korn format under deformationsprocessen vid hög temperatur. b) kaviteter vid det nya kornets korngränser. c) spricka som ser ut att propagera med hjälp av kaviteter i korngränsen (GB). d) en illustration av bildandet av kaviteter i korngränsen till det nya kornet.

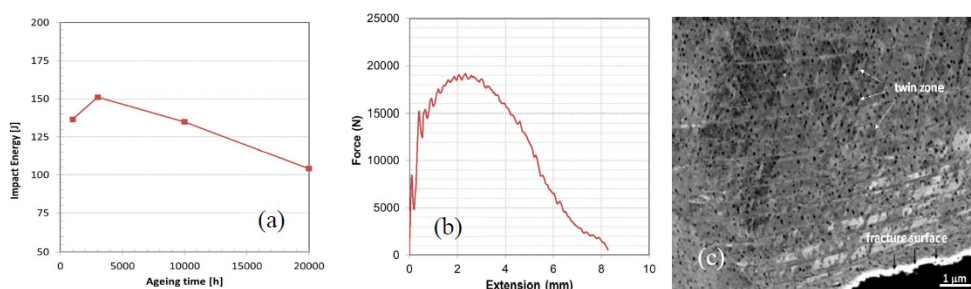
3.2 STRUKTURELL STABILITET EFTER LÅNGTIDSÅLDNING OCH TERMISK CYKLING

De austenitiska legeringarna långtidsåldrades i upp till 30 000 timmar vid 650 respektive 700 °C. Påverkan av den strukturella utvecklingen undersöktes genom slag- och brottseghetsprovning samt att mikrostrukturundersökningar genomfördes.

Resultaten visade att de austenitiska rostfria stålens försprödades på grund av utskiljningar, både i kornen och i korngränserna. Med ökad åldringstid och åldringstemperatur ökade mängden utskiljningar i materialen. I flera av de rostfria stålens återfanns den intermetalliska sigma-fasen som har en försprödande effekt vid rumstemperatur [23]. De nickelbaserade legeringarna uppvisade inte en lika försprödande effekt från utskiljningar. Alloy 617 utskiljde främst γ' , molybdenrika och kromrika karbider [31], se figur 10, och uppvisade goda slag- och brottseghetsegenskaper även efter långtidsåldring, se figur 11. Att Alloy 617 har kvar plastisk deformationsförmåga även efter långtidsåldring ses i figur 11 (c), där deformation i form av glidband och deformationstvillingar kan hittas [32].



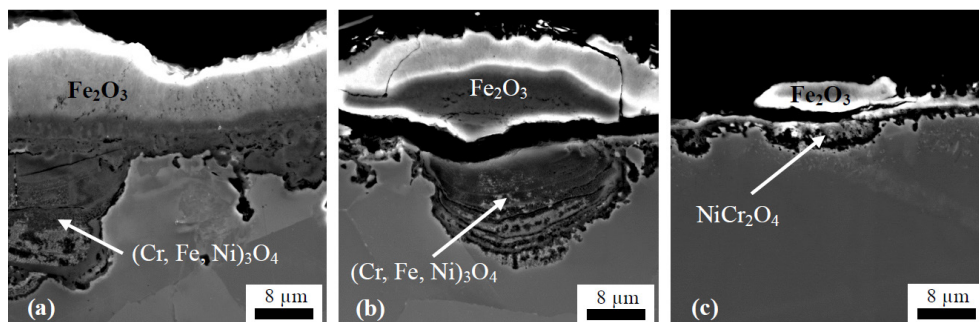
Figur 10: ECI bilder föreställande γ' (a), molybdenrika och kromrika karbider (b) i Alloy 617 efter upp till 20 000 timmars åldring vid 700 °C samt fasdiagram från ThermoCalc (c).



Figur 11: Slagseghetsenergi (a) och brottseghetsprovresultat vid 700 °C samt (b) ECI bild föreställande tvärsnittet vid brottytan efter upp till 20 000 timmar åldring av Alloy 617.

Utöver olika typer mekaniska provningsmetoder vid förhöjd temperatur har också termisk cyklisk provning, mellan 100 och 650 °C, utförts inom projektet. Detta utfördes i en miljö med förhöjd luftfuktighet, vilket åstadkoms genom att vatten sprutades in och direkt förångades i ugnen.

Resultaten visade att de austenitiska rostfria stålens reagerade olika på miljön och temperaturen. Materialet med högst kromhalt presterade bäst och uppvisade tunnast oxidskikt, se figur 12 samt tabell 3 för kemisk komposition av respektive oxid. [29]

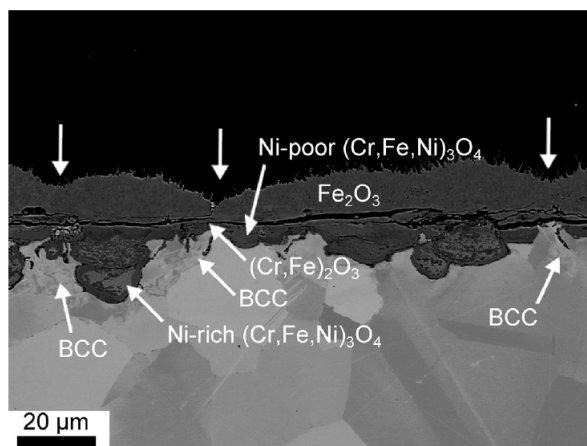


Figur 12: Tvärsnitt vid ytan efter termisk cykling och resulterande oxidskikt hos (a) AISI 304, (b) AISI 316L och (c) Sanicro 28.

Tabell 3: EDS resultat med den typiska kemiska kompositionen [wt.%] för respektive oxid i figur 8.

Oxide	O	Si	Cr	Mn	Ni	Fe
Fe ₂ O ₃	52	0,09	1,68	0,34	0,08	45,8
Ni-rik spinel	41,3	0,93	18,61	1,95	25,35	11,86
Ni-fattig spinel	55,34	0,92	20,03	0,64	8,37	14,69
NiCr ₂ O ₄	50,4	0,8	22,12	0,49	24,18	2,02

En skillnad mellan de olika austenitiska rostfria stålerna var fasstabiliteten vid ytan, där den kemiska sammansättningen lokalt kan förändras på grund av oxidationsprocessen. AISI 304 visade en fasomvandling från austenit till α' martensit vid ytan på grund av kromutarmning från oxidationen [29, 30]. Det uppvisade inte de andra austenitiska rostfria stålerna [29]. Fasomvandlingen gav mindre α' martensitkorn vid ytan vilket resulterade i en förbättrad tillförsel av krom till ytan som minskade oxidationen lokalt vid ytan där det fanns α' martensit, se figur 13. Denna lokala förbättring av oxidationsmotståndet gav inte några märkbara förbättringar i jämförelse mot de andra materialerna som inte uppvisade α' martensit vid ytan. [30]

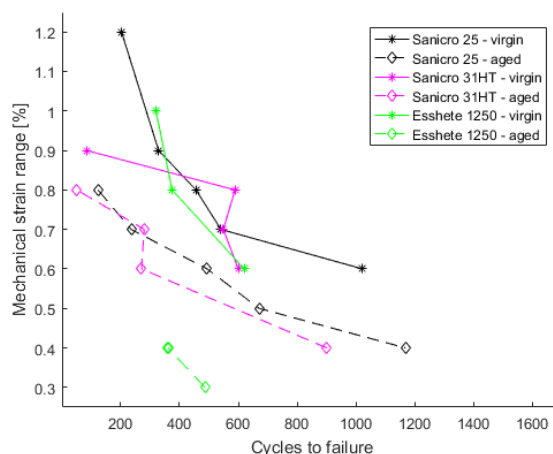


Figur 13: ECCI bild av ett tvärsnitt vid ytan hos AISI 304, de vita pilarna indikerar reducerad oxidation på grund av α' martensiten (BCC) formationen.

3.3 TERMOMEKANISKA UTMATTNINGSBETEENDEN

Termomekanisk utmattnings- (TMF) provning utfördes inom projektet på åldrade austeniska legeringar, nämligen Esshete 1250, Sanicro 25 och Sanicro 31HT. Resultaten jämfördes med resultat på oåldrade material från KME-521 [15].

Resultaten visade att åldrade material har sämre cykliskt TMF liv jämfört med oåldrade material. Vidare verkar hågtemperaturshållfasten påverka TMF livet, där högre hållfasthet ger ett längre cykliskt TMF liv. Detta sammanfattas i figur 12. [23, 33]



Figur 14: TMF resultat föreställande det mekaniska töjningsomfånget och antalet cykler till brott för oåldrade och åldrade material.

3.4 SPÄNNINGRELAXATION SPRICKNING

Två olika metoder har vidareutvecklats inom projektet baserat på KME-501 [11], en för screening och en för att undersöka SRC mekanismer. Dessa två metoder har testats på Sanicro 31HT och AISI 347H vid 700 °C eftersom de uppvisat SRC tidigare vid den temperaturen.

Resultatet från screeningmetoden visade inga tecken på SRC när ytorna och tvärsnitt undersöktes med LOM och SEM. Det enda som hände med mikrostrukturen var att utskiljningar ökade i antal och storlek mellan 500 och 1 000 timmar. Utifrån experimentet är det oklart om detta beror på att materialen inte är benägna att uppvisa SRC eller om det beror på metoden. Utifrån detta konstaterades att metoden behöver vidareutvecklas för att senare kunna utvärdera SRC i dessa material med denna metod. [24]

Resultaten från den andra metoden för att undersöka SRC mekanismer visade en viss förändring av PD värdet kopplat till sprickpropagering för Sanicro 31HT och den minsta deformationszonen (0,11 mm). Övriga prover visade inga tecken på SRC. Efterföljande mikrostrukturundersökning på Sanicro 31HT med 0,11 mm deformationszon visade dock ingen signifikant sprickförändring jämfört med de prover som inte visat någon förändring på PD värdet. Detta ledde till slutsatsen att även denna metod behöver vidareutvecklas innan SRC mekanismer kan utvärderas i dessa material med denna metod. [24]

4 Diskussion

Detta projekt har studerat hur främst de mekaniska egenskaperna hos austenitiska legeringar påverkas av förhöjd temperatur. Totalt har sju kommersiella austenitiska rostfria stål och tre kommersiella nickelbaserade legeringar undersökts. Fokus har legat på att utöver karakterisera de mekaniska egenskaperna också öka förståelsen kring materialens mekaniska beteenden genom att undersöka deras mikrostrukturer. Utifrån mikrostruktur-undersökningarna har förståelse kring materialens deformations-, skade- samt brottmekanismer erhållits. Denna kunskap kommer kunna användas som underlag för vidareutveckling av dessa temperaturtåliga material. Kunskapen kan också användas som underlag för materialval samt utveckling av förbättrad konstruktion av högtemperatursprodukter såsom biomasseldade pannor i kraftvärmeverk med ökad ångdata och mer cyklisk drift.

Projektet har karakteriserat kryp-utmattningsinteraktion beteenden, för att simulera kombinationen av statisk och cyklisk drift, hos austenitiska legeringar samt konstruerat ett interaktionsdiagram. Resultaten visade att det verkar vara fördelaktigt med högt krypmotstånd för att materialet ska erhålla högre kryp-utmattningsinteraktionsliv.

Långtidsåldring som undersöktes för att simulera långtidsservice, gav flera olika utskiljningar beroende på åldringstemperatur och kemisk komposition hos de olika materialen. Dessutom ökade antalet utskiljningar med ökad åldringstid och ökad åldringstemperatur. För de austenitiska rostfria stålen gav detta en försprödning vid seghetsprovning i rumstemperatur, vilket inte var lika markant hos de nickelbaserade legeringarna.

Karakterisering av termomekaniska utmattningsbeteenden hos långtidsåldrade austenitiska legeringar utfördes för att simulera cyklisk drift och effekten av långa driftstider. Resultaten visade att långtidsåldring ger ett kortare termomekaniskt utmattningsliv.

Projektet visade att de vidareutvecklade metoderna för karakterisering av spänningsrelaxation sprickning från KME-501 [11] behöver utvecklas ytterligare innan de kan användas för att undersöka spänningsrelaxation sprickning i pannmaterial.

Utöver detta har en doktorsavhandling samt två MSc-examensarbeten skrivits inom ramen för projektet. Dessutom förväntas en licentiatavhandling skrivas inom projektet senare under 2018.

5 Publikationslista

5.1 GRANSKADE JOURNALARTIKLAR

Mattias Calmunger, Guocai Chai, Robert Eriksson, Sten Johansson and Johan Moverare
Characterization of Austenitic Stainless Steels Deformed at Elevated Temperature
Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, (48), 4525-4538.

Mattias Calmunger, Guocai Chai, Sten Johansson and Johan Moverare
Creep and Fatigue Interaction Behavior in Sanicro 25 Heat Resistant Austenitic Stainless Steel
Transactions of the Indian Institute of Metals, 2016, (69)2, 337-342.

Mattias Calmunger, Robert Eriksson, Guocai Chai, Sten Johansson and Johan Moverare
Surface Phase Transformation in Austenitic Stainless Steel Induced by Cyclic Oxidation in Humidified Air
Corrosion Science, 2015, (100), 524-534.

Mattias Calmunger, Guocai Chai, Sten Johansson and Johan Moverare
Deformation behaviour in advanced heat resistant materials during slow strain rate testing at elevated temperature
Theoretical and Applied Mechanics Letters, 2014, (4)041004.

5.2 GRANSKADE KONFERANSARTIKLAR

Guocai Chai, Mattias Calmunger, Sten Johansson and Johan Moverare
Toughening Behavior in Alloy 617 with Long Term Ageing
MSMF8, Brno, Tjeckien, 27 juli till 29 juli 2016.
Solid State Phenomena, 2017, (258), 302-305.

Mattias Calmunger, Robert Eriksson, Guocai Chai, Sten Johansson, Jan Högberg and Johan Moverare
Local Surface Phase Stability During Cyclic Oxidation Process
THERMEC 2016, Graz; Österrike; 29 maj till 3 juni 2016.
Materials Science Forum, 2017, (879), 855-860.

Guocai Chai, Mattias Calmunger, Sten Johansson, Johan Moverare and Joakim Odqvist.
Influence of Dynamic Strain Ageing and Long Term Ageing on Deformation and Fracture Behaviors of Alloy 617
THERMEC 2016, Graz; Österrike; 29 maj till 3 juni 2016.
Materials Science Forum, 2017, (879), 306-311.

5.3 KONFERENSBIDRAG

Hugo Wärner, Mattias Calmunger, Guocai Chai, Sten Johansson and Johan Moverare
Creep-fatigue interaction in heat resistant austenitic alloys
Accepterad för presentation. Fatigue 2018, Frankrike, 27 maj till 1 juni 2018.

Hugo Wärner, Mattias Calmunger, Guocai Chai, Sten Johansson and Johan Moverare

Thermomechanical fatigue behavior of aged heat resistant austenitic alloys

EUROMAT 2017, Thessaloniki, Grekland, 17 september till 22 september 2017.

Mattias Calmunger, Robert Eriksson, Guocai Chai, Sten Johansson and Johan Moverare

Influence of cyclic oxidation in moist air on surface oxidation-affected zones

EUROMAT 2017, Thessaloniki, Grekland, 17 september till 22 september 2017.

5.4 ANDRA PUBLIKATIONER

Sabari Raj

Development of screening method and evaluation of stress relaxation cracking in high temperature materials

M.Sc. examensarbete 2018, ISRN: LIU-IEI-TEK-A--18/03003—SE.

Hugo Wärner

Termomekanisk utmattningsbeteende för åldrade värmeståligena austenitiska legeringar

M.Sc. examensarbete 2016, ISRN: LIU-IEI-TEK-A--16/02485—SE.

Mattias Calmunger

On High-Temperature Behaviours of Heat Resistant Austenitic Alloys

Doktorsavhandling 2015, ISBN: 978-91-7685-896-7.

6 Referenser, källor

- [1] Sadrul Islam, AKM, Ahiduzzaman, M. AIP Conference Proceedings 2012;1440:23.
- [2] Pettersson, J, Asteman, H, Svensson, J, Johansson, L. Oxidation of Metals 2005;64:23.
- [3] Margolin BZ, Shvetsova VA, Karzov GP. Int.J.Pressure Vessels Piping 1997;72:73.
- [4] Trygg L, Amiri S. Appl.Energy 2007;84:1319.
- [5] YIN J, WU Z. Chin.J.Chem.Eng. 2009;17:849.
- [6] Viklund P, Hjörnhede A, Henderson P, Stålenheim A, Pettersson R. Fuel Process Technol 2013;105:106.
- [7] Reed RC. Superalloys: fundamentals and applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [8] Van Wortel, H. NACE - International Corrosion Conference Series 2007:074231.
- [9] Benac D, Olson D, Urzendowski M. Journal of Failure Analysis and Prevention 2011;11:251.
- [10] Panchal VD. World Pumps 2013;2013:28.
- [11] Johansson S. Final report (2014); KME 501.
- [12] Sourmail T. Materials Science and Technology 2001;17:1.
- [13] Calmunger M, Chai G, Johansson S, Moverare J. ICF13 2013.
- [14] Christ H-. Materials Science and Engineering A 2007;468-470:98.
- [15] Moverare J. Final report (2014); KME 521.
- [16] Oh H. J.Mater.Process.Technol. 1996;59:294.
- [17] Calmunger M, Chai G, Johansson S, Moverare J. ICF13 2013.
- [18] Calmunger M, Chai G, Johansson S, Moverare J. ECF19 2012.
- [19] Calmunger M, Chai G, Johansson S, Moverare J. Key Engineering Materials 2014;592-593:590.
- [20] Calmunger M, Peng RL, Chai G, Johansson S, Moverare J. Key Engineering Materials 2014;592-593:497.
- [21] Hähner P, Affeldt E, Beck T, Klingelhöffer H, Loveday M, Rinaldi C, Validated Code-of-Practice for Thermo-Mechanical Fatigue Testing. 2006.

- [22] Calmunger M, PhD Thesis (2015); On High-Temperature Behaviours of Heat Resistant Austenitic Alloys (ISBN 978-91-7685-896-7).
- [23] Wärner H, MSc Thesis (2016); Thermomechanical fatigue behaviour of aged heat resistant austenitic alloys (ISRN LIU-IEI-TEK-A--16/02485—SE).
- [24] Raj S, MSc Thesis (2018); Development of screening method and evaluation of stress relaxation cracking in high temperature materials (ISRN LIU-IEI-TEK-A--18/03003—SE.)
- [25] Wärner H, Calmunger M, Chai G, Johansson S, Moverare J. Fatigue 2018.
- [26] Calmunger M, Chai G, Johansson S, Moverare J. Transactions of the Indian Institute of Metals 2016;69:337.
- [27] Calmunger M, Chai G, Eriksson R, Johansson S, Moverare J. Metallurgical and Materials Transactions A 2017;48:4525.
- [28] Calmunger M, Chai G, Johansson S, Moverare J. Theoretical and Applied Mechanics Letters 2014;4:041004.
- [29] Calmunger M, Eriksson R, Chai G, Johansson S, Högberg J, Moverare J. Materials Science Forum 2017;879:855.
- [30] Calmunger M, Eriksson R, Chai G, Johansson S, Moverare J. Corrosion Science 2015;100:524.
- [31] Chai G, Calmunger M, Johansson S, Moverare J, Odqvist J. Materials Science Forum 2017;879:306.
- [32] Chai G, Calmunger M, Johansson S, Moverare J. Solid State Phenomena 2017;258:302.
- [33] Wärner H, Calmunger M, Chai G, Johansson S, Moverare J. EUROMAT 2017.

7 Bilaga

Svensk titel på projektet Temperaturpåverkan på egenskaperna hos högtemperaturtåliga austenitiska rostfria stål	
English project title Influence of high-temperature environments on the mechanical behaviours of high-temperature austenitic stainless steels	
Universitet/högskola/företag Linköpings universitet	Avdelning/institution Konstruktionsmaterial/IEI
Adress Linköpings universitet, 581 83 Linköping	
Namn på projektledare Mattias Calmunger och Sten Johansson	
Namn på ev övriga projektdeltagare Johan Moverare, Guocai Chai, Jan Högberg, Magnus Olaisson och Hugo Wärner	
Nyckelord (Keywords): Biomasseldade kraftvärmeverk, Termomekanisk utmattnings, Kryp-utmattnings interaktion, Långtidsåldring, Austenitiska rostfria stål, Deformation och Skada. Biomass-fired power plants, Thermo-mechanical fatigue, Creep-fatigue interaction, Long-term ageing, Austenitic stainless steels, Deformation and Damage.	

TEMPERATURPÅVERKAN PÅ EGENSKAPERNA HOS HÖGTEMPERATURTÅLIGA AUSTENITISKA ROSTFRIA STÅL

Behovet av reglerkraft ökar för att kompensera för väderbaserade energianläggningar som sol- och vindkraft. Pannanläggningarna måste stoppas och startas betydligt oftare vilket ökar behovet av provningsmetoder som tar hänsyn till cykliska, mekaniska och temperaturbaserade laster.

Här har man utvärderat mekaniska beteenden relaterade till kombinerad cyklisk och statisk belastning, långtidsåldring samt cyklisk mekanisk och temperaturbelastning vid höga temperaturer.

Mekanisk provning har utförts och analyserats för att få en ökad förståelse för hur mekaniska egenskaper påverkas av den tuffare högtemperatursmiljön i framtidens biomasseldade pannor. Resultaten kan användas i utvecklingen av material och för att förbättra prestandan och konstruktionen av framtidens biobränsleeldade pannor.

Ett nytt steg i energiforskningen

Energiforsk är en forsknings- och kunskapsorganisation som samlar stora delar av svensk forskning och utveckling om energi. Målet är att öka effektivitet och nyttiggörande av resultat inför framtida utmaningar inom energiområdet. Vi verkar inom ett antal forskningsområden, och tar fram kunskap om resurseffektiv energi i ett helhetsperspektiv – från källan, via omvandling och överföring till användning av energin. www.energiforsk.se