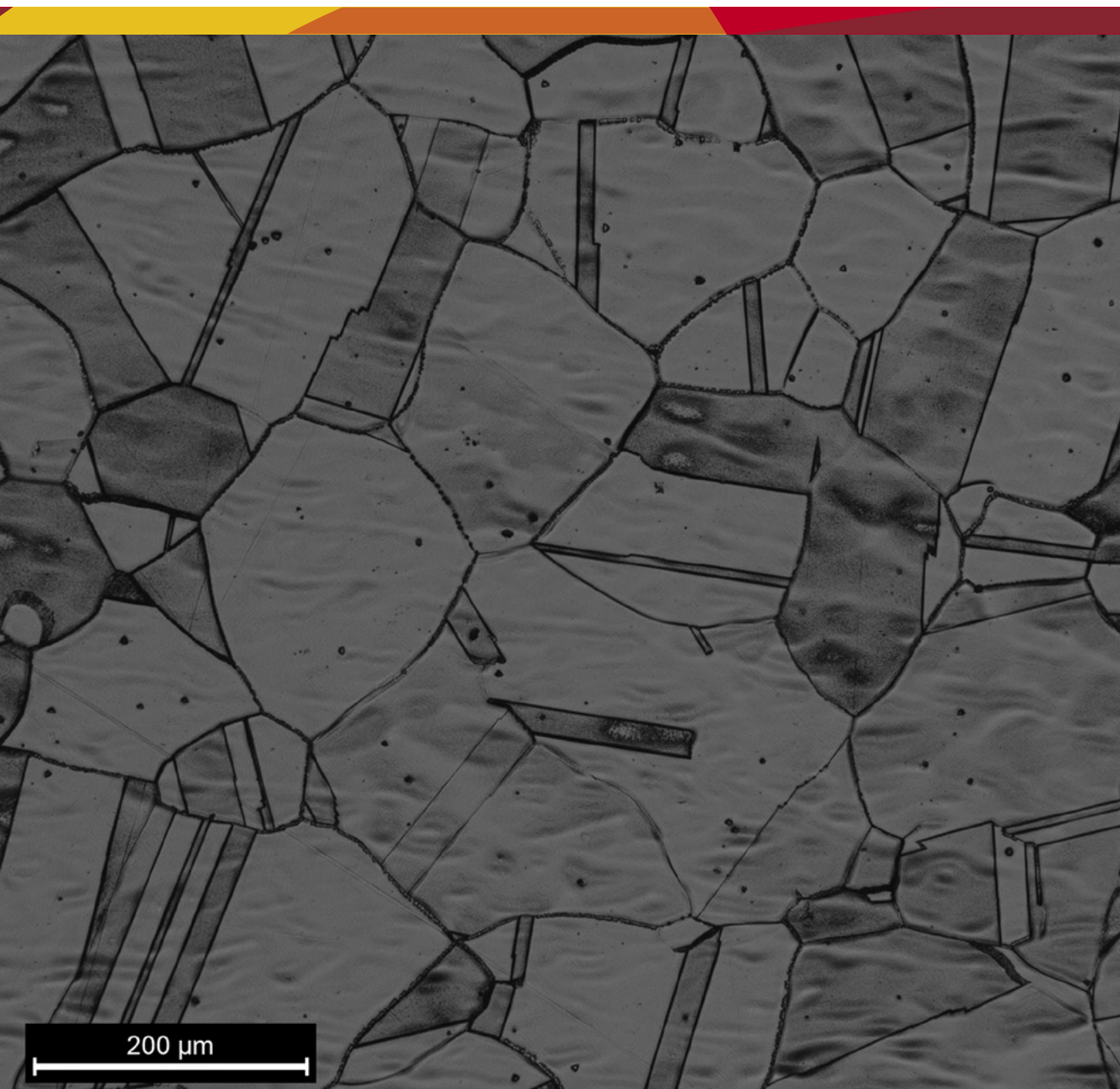


Timo Kauppi

Korkeiden lämpötilojen teräkset

Kirjallisuustutkimus



200 μm

Korkeiden lämpötilojen teräkset

Timo Kauppi

Korkeiden lämpötilojen teräkset

Kirjallisuustutkimus

Sarja B. Raportit ja selvitykset 12/2013

Kemi-Tornion ammattikorkeakoulu
Kemi 2013

© Kemi-Tornion ammattikorkeakoulu ja tekijät

ISBN 978-952-5897-70-8 (nid.)
ISSN 1799-2834 (painettu)
ISBN 978-952-5897-71-5 (pdf)
ISSN 1799-831X (verkkajulkaisu)
ISSN-L 1799-2834

Kemi-Tornion ammattikorkeakoulun julkaisuja
Sarja B. Raportit ja selvitykset 12/2013

Rahoittajat: Euroopan Unioni Euroopan
aluekehitysrahasto, Vipuvoimaa EU:lta 2007-2013

Kirjoittaja: Timo Kauppi

Kannen kuva: Timo Kauppi
Taitto: Pia Kuha

Juvenes Print, Oulu 2013

Kemi-Tornion ammattikorkeakoulu
Tietokatu 1
94600 Kemi
Puh. 010 353 50

www.tokem.fi/julkaisut

Lapin korkeakoulukonserni



LUC

Lapin korkeakoulukonserni LUC on
yliopiston ja kahden ammattikorkea-
koulun strateginen yhteenliittymä.
Konserniin kuuluvat Lapin yliopisto,
Kemi-Tornion ammattikorkeakoulu ja
Rovaniemen ammattikorkeakoulu.

www.luc.fi

Sisällys

1	JOHDANTO	7
2	PERUSTEITA	9
	2.1 Korkea lämpötila	9
	2.2 Korkean lämpötilan materiaalien luokittelu	10
3	KORKEAN LÄMPÖTILAN KORROOSIO	13
	3.1 Reaktion tasapainovakio ja vapaan energian muutokset	13
	3.2 Termodynaamisen tasapainotilan graafiset esitystavat	15
	3.3 Isotermiset diagrammit, stabiiliteettialuekaaviot	16
	3.4 Tasapainolaskujen tulosten tulkinta	19
	3.5 Oksidikerroksen virheet ja aineensiirto	20
4	VIRUMINEN	21
	4.1 Virumisraja	22
	4.2 Suunnittelukäyrästöt	23
	4.3 Korkeissa lämpötiloissa tapahtuvia rakennemuutoksia	24
	4.4 Virumisen vaikutukset mikrorakenteeseen	28
	4.5 Virumisvaurioiden luokittelu TW507e mukaan	30
5	KORKEISSA LÄMPÖTILOISSA KÄYTETTÄVIÄ TERÄKSIÄ	33
	5.1 Standardit	33
	5.2 Hitsattavuus	35
	5.3 16Mo3 –teräs (EN 1.5415, DIN 15Mo3)	36
	5.4 14MoV6-3 –teräs (EN 1.7715)	40
	5.5 13CrMo4-5 –teräs (EN 1.7335, DIN 13CrMo44)	44
	5.6 10CrMo9-10 –teräs (EN 1.7380, DIN 10CrMo910)	49
	5.7 X20CrMoV11-1 –teräs (EN 1.4922)	51
	5.8 X10CrMoVNb91 (EN 1.4903, P-91)	54
6	LÄHTEET	59

1 Johdanto

Tässä kirjallisuustutkimuksessa tarkastellaan korkeissa lämpötiloissa ($T > 500^{\circ}\text{C}$) käytettäviä teräksiä ja niihin liittyviä metallurgisia ilmiöitä. Selvitys on tehty TEKES/EAKR -rahoitteisessa MineSteel -projektissa vuoden 2012 - 2013 aikana. Kirjallisuustutkimuksen lisäksi dokumentti sisältää useita käytännön esimerkkejä, joita on syntynyt MineSteel -projektissa tehdyissä yritysten tapaustutkimuksissa.

Tutkimuksen tavoitteena on palvella projektin osallistujayritysten tarpeita korkeissa lämpötiloissa käytettäviin teräksiin liittyvän tiedon kokoajana ja aihealueen suppeana käsikirjana.

2 Perusteita

2.1 Korkea lämpötila

Korkean lämpötilan käsite on epämääräinen. Useasti käytetyn määritelmän mukaan se on 2/3 materiaalin sulamispisteestä. Tämä merkitsee terästen kyseessä ollessa karkeasti ottaen yli 900°C:een lämpötiloja. Leo Brewerin mukaan ne ovat lämpötiloja, joissa materiaalin ominaisuudet, reaktioiden kinetiikka ja kemiallinen käyttäytyminen poikkeavat olennaisesti huoneenlämpötilasta. Käytännössä tämä merkitsee huomattavasti matalampia lämpötiloja. Korkeissa lämpötiloissa termodynamiikka vaikuttaa merkittävästi metalliin syntyvään rakenteeseen. /1/

Yli 550°C lämpötiloissa teräksen pinta ja kaasuatmosfääri reagoivat keskenään muodostaen oksidikerroksen eli hilseen. Vaikka reaktio-osapuolien keskinäisellä affiniteetilla onkin alkuvaiheessa ratkaiseva merkitys oksidikerroksen muodostumiselle, vaikuttaa myöhemmässä vaiheessa kuitenkin diffuusio ratkaisevasti oksidikerroksen kasvuun, mikäli syntyvä oksidikerros on riittävän tiheä ja kiinnipysyvä. Tulen- ja hilseilynkestävien terästen koostumuksen ansiosta niiden pinnalle syntyvä hilse hidastaa seosaineiden diffuusiota oksidikerroksessa ja suojaa siten terästä enemmältä hapettumiselta. Tämän saa aikaan seosaineena olevan kromin muodostama oksidi. Myös pii ja alumiini parantavat hilseilynkestävyyttä. /2/

Metallien pinnalle kasvavien passiivikalvojen kasvumekanismeille on esitetty erilaisia malleja, joista merkittävimmät ovat olleet pitkään ohuille kalvoille toimiva Cabrera-Mott malli ja paksummille oksidikerroksille toimiva Wagnerin malli. /3/

Wagnerin mallin mukainen oksidikerroksen kasvun kinetiikka on parabolista:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\kappa_p}{2X'}$$

missä κ_p on parabolinen nopeusvakio.

Oksidikerroksen kasvussa on huomioitava, että lämpötilan muutos voi muuttaa kasvumekanismia, ja esimerkiksi seosaineiden diffuusio riippuu voimakkaasti lämpötilasta:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

missä D on aineen diffuusiovakio, D_0 materiaalista ja diffuntoituvasta aineesta riippuva nk. taajuustekijä ja Q on diffuusion aktivaatioenergia. /3/

2.2 Korkean lämpötilan materiaalien luokittelu

Korkeissa lämpötiloissa vaaditaan teräksiltä:

- kuumalujuutta, joka tarkoittaa hyvää kestävyyttä virumista vastaan
- hilseilynkestävyyttä (tulenkestävyyttä), joka tarkoittaa hyvää kestävyyttä hapettumista vastaan

Sen mukaan kumpi mainituista vaatimuksista on tärkeämpi, puhutaan *kuumalujista* teräksistä (engl.: creep resistant steel) tai *tulenkestävistä* teräksistä (engl.: heat resistant steel).

Kuumalujien terästen käyttölämpötilat ovat noin 300 - 650°C, jolloin hapettuminen ei ole vielä kuumissa kaasuissa erityisen voimakas. Hilseilynkestävyyttä edellytetään ennen kaikkea uuneihin ja muihin kuumennuslaitteisiin käytettäviltä teräksiltä, jotka ovat alttiina käytössä kuumille kaasuille ja erilaisille palamistuotteille.

Tulenkestävät teräkset ovat harvoin lujuudeltaan, esim. korkea sisäpuolinen paine, kovin rasitetuissa kohteissa. Käyttölämpötilat voivat kohota kuitenkin jopa noin 1200°C:een saakka. /4/

Kansallisessa standardissa SFS-EN 10028-2 on määritelty 16 kuumalujaa terästä, näitä ovat mm.: 1.0345, 1.0473, 1.5415, 1.7335, 1.7380 ja 1.7767. Terästen toimitustila on +N, +NT tai +QT (normalisoitu, normalisoitu ja päästetty, nuorrutettu). /5/

Kansallinen standardi SFS-EN 10095 määrittelee tulenkestävät teräkset ja nikkeli-seokset (25 kpl), näitä ovat mm.:

- ferriittiset tulenkestävät: 1.4724, 1.4742, 1.4762, jne.
- Austeniittiset tulenkestävät; 1.4878, 1.4828, 1.4845, jne.
- Austeniittis-ferriittiset: 1.4821
- Austeniittiset nikkeli-seokset: 2.4816, 2.4951, 2.4856, 2.4851 ja 2.4889

Standardin mukaan myös standardeissa SFS-EN 10088-1 ja 10028-7 olevia teräksiä: 1.4512, 1.4000, 1.4016, 1.4509, 1.4510, 1.4590, 1.4006, 1.4301, 1.4541, 1.4941, 1.4950, 1.4951 ja 1.4362 voidaan käyttää tulenkestävinä teräksinä. /6/

Tulen- ja hilseilynkestävien terästen koostumuksen ansiosta niiden pinnalle syntyvä hilse hidastaa seosaineiden diffuusiota oksidikerroksessa ja suojaa siten terästä enemmän hapettumiselta. Tämän saa aikaan seosaineena olevan kromin muodostama oksidi. Myös pii ja alumiini parantavat hilseilynkestävyyttä. Tulenkestävät teräokset jaetaan ferriittisiin, ferriittis-austeniittisiin ja austeniittisiin teräksiin. Ferriittiset ja ferriittis-austeniittiset teräokset ovat ferromagneettisia, austeniittiset eivät ole. /2/

Ferriittiset teräokset

Suuren kromipitoisuuden vuoksi näiden terästen mikrorakenne on kaikissa lämpötiloissa ferriittinen. Hilseilynkestävyyttä voidaan vielä parantaa seostamalla teräsoseen piitä ja alumiinia, jotka myös lisäävät ferriitin pysyvyyttä. Ferriittiset teräokset kestävätkin hyvin rikkipitoisia kaasuja, mutta niiden virumiskestävyys korkeissa lämpötiloissa on huonompi kuin austeniittisilla tulenkestävillä teräsoksillä. Tietyillä lämpötila-alueilla näillä teräsoksillä esiintyy haurausilmiöitä, joiden vaikutuksesta teräs tulee kylmähauraaksi. Lämpötiloissa yli 900°C tapahtuu rakeenkasvua, joka osaltaan haurastuttaa rakennetta. Tämän vuoksi tulee esim. korjausten yhteydessä välttää iskumaisia rasituksia. /2, 7/

Ferriittis-austeniittiset teräokset

Näillä teräsoksillä on erikoisasema, koska niillä on nikkelseostuksesta johtuvan, osittain austeniittisen rakenteensa ansiosta sekä ferriittisten että austeniittisten terästen ominaisuuksia. Niillä on parempi sitkeys, kylmämuovattavuus, hitsattavuus ja suurempi kuumalujuus kuin puhtaasti ferriittisillä teräsoksillä. Austeniittisten terästen kuumalujuutta ne eivät kuitenkaan saavuta. Sen lisäksi siirtyy rakeenkasvun aiheuttama hauraus korkeampiin lämpötiloihin. Ferriittis-austeniittisillä teräsoksillä on myös austeniittisiä laatuja parempi kestävyys rikkipitoisia kaasuja vastaan. /2/

Austeniittiset teräokset

Näillä teräsoksillä on korotetun nikkelpitoisuutensa ansiosta pysyvästi austeniittinen mikrorakenne ja niille on ominaista hyvä kuumalujuus ja sitkeys. Niiden haurastumistaipumus on oleellisesti vähäisempi kuin ferriittisten terästen. Haurastumista esiintyy vasta pitkällä pitoajoilla eikä lainkaan tietyn lämpötilan yläpuolella. Hilseilynkestävyys hapettavassa atmosfäärissä on erittäin hyvä, mutta nämä teräokset ovat herkkiä pelkistäville, rikkipitoisille kaasuille. Niillä on hyvä kylmämuovattavuus ja ne ovat hitsattavissa käytännöllisesti katsoen kaikilla menetelmillä. /2/

3 Korkean lämpötilan korroosio

Useimmat metallit reagoivat ilman hapen kanssa ja muodostavat oksidikerroksen. Sanotaan, että metallit hapettuvat eli korrodoituvat. Muodostunut metallioksidi vaikeuttaa metallin ja hapen välisiä reaktioita, jolloin hapettuminen eli korroosio vähenee. Korroosionopeus tulee riippuvaiseksi siitä, miten helposti metalli tai happi voivat kulkea oksidikerroksen läpi. /8/

Lämpötilan kohotessa reaktionopeus kasvaa ja erityyppisiä oksidiyhdisteitä voi muodostua, mutta itse perusilmiöt ovat pääosiltaan samoja. /8/

Metallin tai metalliseoksen kestävyys tietyssä ympäristössä on riippuvainen metallin tai tietyn seoskomponentin reaktioista kyseisen ympäristön yhdisteiden kanssa. Metallin tai seoskomponentin kemialliset ominaisuudet ratkaisevat, tapahtuuko korroosiota vai ei. Tietyn yhdisteen muodostumisenergia paljastaa, kuinka helposti metalli reagoi. Tutkimalla erilaisten mahdollisten yhdisteiden muodostumisenergia-arvoja voidaan metallin tai vastaavasti metalliseosten kestävydestä kyseisessä ympäristössä esittää arvioita. /8/

Ympäristön, jonka muodostavat metalli, happi ja muut aktiiviset aineet, voidaan ajatella muodostavan seuraavanlaisen systeemin:

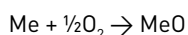
- Lähtöaineet: Me, O₂, S₂, (CO₂, H₂O, alkalimetallit)
- Tuotteet: MeO, MeS, SO₂, (SO₃, alkalimetallisulfaatit jne.)

Oksidikerros useimmiten parantaa korroosiosuojaa, kun taasen sulfidikerros on vahingollinen johtuen sulfidikiteiden korkeasta ionijohtavuudesta ja runsaista kidevirheistä.

3.1 Reaktion tasapainovakio ja vapaan energian muutokset

Metallioksidin muodostuminen

Metallioksidin muodostuminen voidaan esittää reaktioyhtälöllä:



Hapen tasapaino-osapaineelle saadaan tällöin seuraava lauseke:

$$\sqrt{p_{O_2}} = a_{MeO}/a_{Me} \times e^{\Delta G^\circ_{MeO}/RT}$$

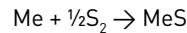
Lausekkeessa ΔG°_{MeO} on metallioksidin, MeO vapaan energian muutos, R yleinen kaasuvakio, T lämpötila, a_i aktiiviteetti ja p_i kaasun osapaine. Asettamalla aktiiviteettien arvo $a_i = 1$ saadaan seuraava yhtälö hapen osapaineen p_{O_2} ja metallioksidin muodostumisenergian välillä:

$$\log p_{O_2} = 2\Delta G^\circ_{MeO} / (2.303 \times RT)$$

Osapainetta p_{O_2} sanotaan usein metallioksidin hajaantumisosapaineeksi. /8/

Metallisulfidin muodostuminen

Vastaavalla tavalla voidaan esittää metallisulfidin muodostuminen:

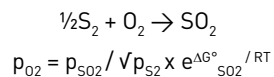


Rikin tasapaino-osapaineelle saadaan tällöin vastaavasti seuraava lauseke:

$$\sqrt{p_{S_2}} = a_{MeS}/a_{Me} \times e^{\Delta G^\circ_{MeS}/RT}$$

Hapen ja rikin reaktio

Hapetta, rikkiä ja rikkidioksidia sisältävässä kaasusysteemissä (O_2 , S_2 ja SO_2) rikkidioksidin syntymis- ja hajoamisreaktio pitää ottaa myös huomioon:



Hapen ja rikin osapaineet ovat tämän reaktion kautta toisistaan riippuvaisia. Yhtälö tarkoittaa sitä, että hapen osapaineen ollessa suurempi kuin sen hajaantumispaine puhtaan metallin pinnalla muodostuu puhdasta metallioksidia. Yhtälöstä seuraa myös se, että puhtaan metallioksidin muodostuminen metalliseoksen pinnalle vaatii hapen osapaineen, joka on hajaantumispainetta suurempi. Jos taas muodostunut oksidi ei ole puhdas vaan kiinteä liuos jonkun muun oksidin tai sulfidin kanssa.

Yhtälöissä aktiivisuuden arvoksi sijoittaa puhtaiden faasien kyseessä ollessa $a = 1$. Jos oksidin ja sulfidin välillä esiintyy kiinteää liukoisuutta toisiinsa tai mahdollisesti muiden aineiden kanssa, on niiden aktiivisuus pienempi kuin 1. Aktiivisuuden hyvä likiarvo tällaisissa tapauksissa on kyseisen oksidin tai sulfidin mooliosuus. /8/

kaavioon lisätty akselit vapaan hapen osapaineelle, vety/vesi- ja CO/CO₂ -suhteelle. Esim. yhdistämällä piste O (akselilla kaavion vasemmassa laidassa) ja se piste linjalla $2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$, joka vastaa lämpötilaa 1000°C, voidaan p_{O₂} - akselilta lukea muodostumiseen vaadittava hapen osapaine (p_{O₂} = n · 10⁻¹¹ atm).

3.3 Isotermiset diagrammit, stabiiliteettialuekaaviot

Kun järjestelmässä on kondensoituja reaktiotuotteita, voidaan piirtää ns. stabiiliteettidiagrammeja, joissa kuvaajan logaritmisella akselilla on hapen ja rikin aktiivisuus tai osapaine. Kaavion eri alueilla vallitsee jokin tietty yhdiste, kun taas kaavion linjat osoittavat missä ympäristössä toisiinsa rajoittavien alueiden yhdisteitä on yhtä paljon, tai jos yhdisteet ovat kiinteitä, molemmat yhdisteet esiintyvät samanaikaisesti.

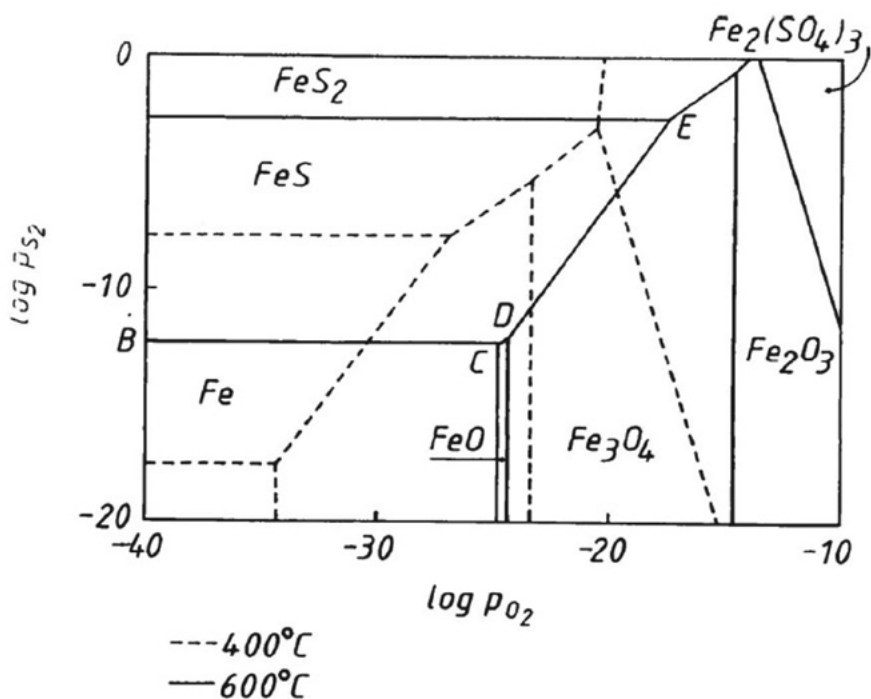
Taulukossa 3.3.1 on annettu eräiden yhdisteiden muodostumisenergia-arvoja. Näiden arvojen perusteella voidaan helposti laskea tietyn metallin tarmodynaaminen stabiiliteettidiagrammi ja siten arvioida metallin korroosiokäyttäytymistä hapen ja rikin osapaineen vaihdellessa.

Taulukko 3.3.1 Eräiden yhdisteiden muodostumisenergia-arvoja.

	400°C	600°C	800°C
Fe	-5.529	-8.187	-11.318
Cr	-4.848	-7.185	-9.861
Ni	-5.989	-8.777	-11.917
O _{2g}	-34.251	-45.469	-57.056
SO _{2g}	-112.667	-126.065	-141.116
SO _{3g}	-138.288	-153.383	-169.287
Fe _{0.947} O	-74.941	-80.123	-85.833
Fe ₃ O ₄	-297.942	-313.603	-331.773
Fe ₂ O ₃	-216.328	-226.399	-238.257
FeS	-36.73	-42.848	-49.626
FeSO ₄	-246.291	-257.801	-270.981
Fe _s (SO ₄) ₃	-679.573	-709.347	-743.514
Cr ₂ O ₃	-287.716	-296.869	-307.405
CrO _{3g}	-117.496	-134.237	-151.902
CrS	-49.639	-55.115	-61.208
Cr _s (SO ₄) ₃	-750.972	-779.36	-812.328
NiO	-65.773	-70.013	-74.85
NiS	-33.086	-38.188	-43.962
NiSO ₄	-232.32	-244.422	-258.312

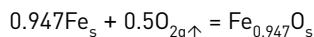
Rauta

Raudan joutuessa korkeissa lämpötiloissa sekä happea että rikkiä sisältävään ympäristöön voi eri rautaoksidien (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) ohella muodostua myös sulfideja (FeS , FeS_2) tai sulfaatteja (FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Kuvassa 3.3.1 nähdään raudan stabiilisuusdiagrammi. Kuva on laskettu HSC -ohjelmistosta saaduilla arvoilla. Yhdistelemällä muodostumisenergian arvoja on laskettu rautaoksidien ja -sulfidien muodostumisreaktioiden tasapainovakiot.



Kuva 3.3.1 Eräiden yhdisteiden muodostumisenergia-arvoja.

Esimerkiksi wüstiitin muodostumisreaktiolle saadaan seuraavat arvot lämpötilassa 600°C :



$\Delta G^\circ = -49.635 \text{ kcal/mol}$ ja reaktion tasapainovakio $\log K_p = 12.42$, kun tasapainovakio määritellään seuraavasti:

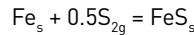
$$\log K_p = -\Delta G / 2.303RT$$

Reaktiolle saadaan edelleen seuraava tasapainoyhtälö:

$$K_p = a_{\text{Fe}_{0.9470}} / (a_{\text{Fe}}^{0.947} \times p_{\text{O}_2}^{0.5})$$

Asettamalla rautafaasin ja wüstiittifaasin aktiivisuuksien arvoksi 1, saadaan yhtälöstä () wustiitin hajaantumispaineelle arvoksi $p_{O_2} = 10^{-28.45}$ atm ja $\log p_{O_2} = -28.45$. Jälkimmäisen mukaan on piirretty kuvan 3.3.1 pystysuora rajaviiva Fe- ja FeO -alueiden väliin.

Vastaavalla tavalla voidaan laskea rautasulfidin, FeS, reaktion energian muutos ΔG° ja tasapainovakion, K_p , arvo:



$\Delta G^\circ = -23.356$ kcal/mol ja reaktion tasapainovakio:

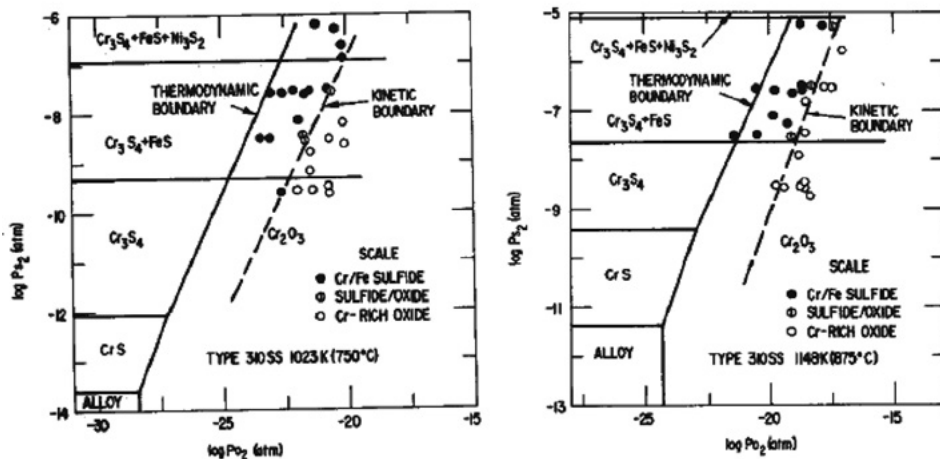
$$K_p = a_{FeS} / (a_{Fe}^{0.497} \times p_S^{0.5}) = 1.561 \times 10^6 \text{ atm}^{-0.5}$$

Ja edelleen asettamalla kiinteiden faasien aktiivisuuden arvoksi 1 saadaan

$$\log p_{S_2} = -12.39$$

Tämä vastaa kuvassa 3.3.1 vaakasuoraa viivaa Fe- ja FeS -faasin välissä. Tämän viivan alapuolella eli ympäristössä, jossa rikin osapaine on pienempi kuin $10^{-12.39}$ atm, raudan pinnalle ei muodostu sulfidia, vaan metallin pinta pysyy puhtaana. Tämä alue kuvan 3.3.1 vasemmassa alanurkassa kuvaa ympäristöä, jossa rauta ei reagoi lainkaan vaan pysyy inerttinä. /8/

Vastaavia kuvaajia on julkaistu useassa tutkimuksessa. Kuvassa 3.3.2 nähdään sulfidien stabiilisuusalue ruostumattomalla AISI310 -tyypin teräksellä. Kuvan mukaan lämpötilan laskiessa esim. nikkeli muodostaa sulfideja pienemmällä rikin osapaineella. /9/



Kuva 3.3.2 Ruostumattoman AISI310 teräksen pintaan muodostuvan hilseen tyyppi rikin hapen osapaineista riippuen lämpötiloissa $T = 750^\circ C$ tai $875^\circ C$. /9/

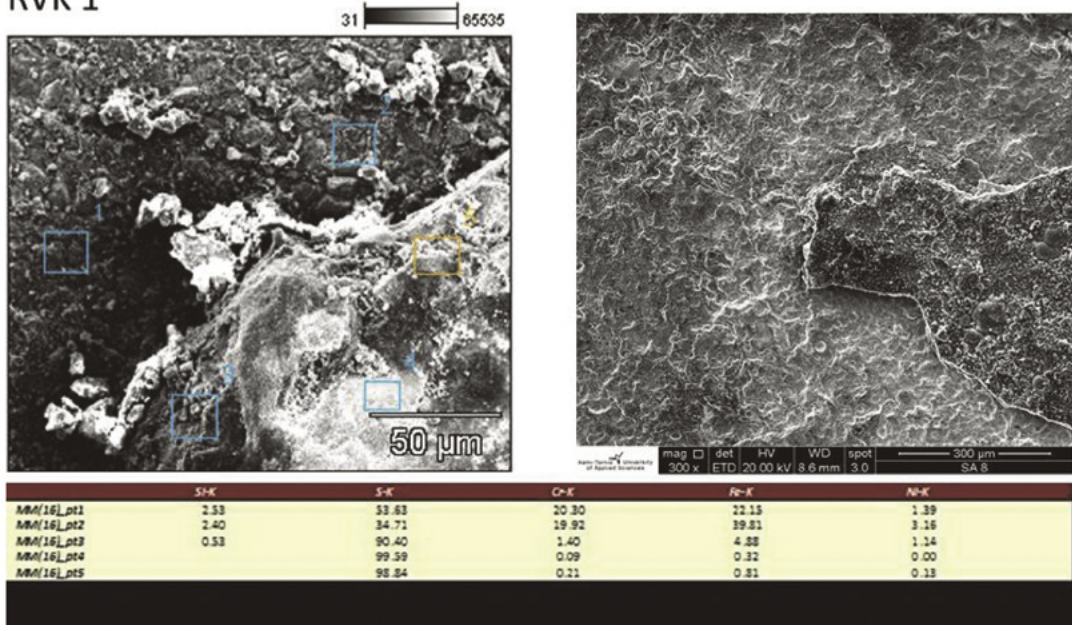
3.4 Tasapainolaskujen tulosten tulkinta

Termodynaamisilla tasapainolaskuilla voi yksinkertaisesti ja helposti laskea, voiko jokin yhdiste muodostua vai ei. Jos olosuhteet, hapen ja rikin osapaine, ovat sellaiset, että metalli laskelmien mukaan pysyy metallina, mitään oksidi- tai sulfidipintaa ei muodostu todellisuudessa. Jos taasen laskut osoittavat, että oksidin tai sulfidin muodostuminen on termodynaamisesti mahdollista, niin käytännön tulkinta ei ole yhtä selvä. Oksidipinta suojaa usein korroosiota vastaan, sulfidipinta taas antaa yleensä huonon suojan. /8/

Kromi muodostaa oksidipinnan paljon helpommin nikkeli tai rauta. Kromia käytetäänkin paljon korroosionkestävyytensä takia. Nikkelisulfidin muodostumiseen vaaditaan paljon suurempi rikin osapaine (10^{-10} atm) kuin rauta- (10^{-12} atm) tai kromisulfidin (10^{-19} atm). Sama pätee Ni-, Fe- ja Cr-oksidiin muuttumisesta vastaaviksi sulfideiksi. Tämän perusteella voisi päätellä, että nikkeli tai sen seokset kestäisi hyvin rikkiyhdisteissä ympäristössä. Käytäntö on kuitenkin toinen: nikkeli ja sen seokset ovat hyvin huonoja rikkiympäristössä ja syöpyvät nopeasti, mikä johtuu mm. eutektisen sulan muodostumisesta metallin pinnalle. /8/

Kuvassa 3.4.1 nähdään esimerkki pelkistävässä H_2S -ympäristössä AISI 310S tyyppisen austeniittisen ruostumattoman teräspotken pintaan syntyneestä, rikkiyhdisteitä sisältävästä sulfidikuoresta.

RVK 1



Kuva 3.4.1 AISI 310S tyyppisen austeniittisen ruostumattoman teräksen pintaan syntynyt sulfidikerros. (©Timo Kauppi)

3.5 Oksidikerroksen virheet ja aineensiirto

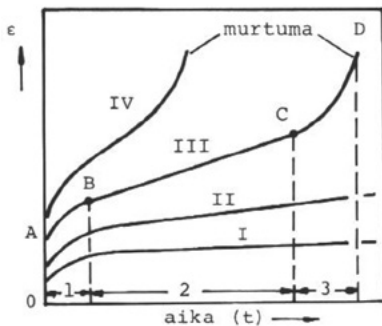
Aineensiirrolla on keskeinen osa korkean lämpötilan korroosiossa. Jos ajatellaan esim. metallista nikkeliä ympäristössä, joka vastaa nikkelioksidin stabiilisuusaluetta, on selvää että koko nikkelikappale ei käytännössä muutu nikkelioksidiksi, vaan metallipinnalle muodostuva oksidikerros estää hapettumista ja ainoastaan metallin pinta hapettuu. Toisaalta syntyvä oksikerros ei kokonaan pysäytä hapettumista, vaan reaktio ainoastaan hidastuu. Se kuinka paljon reaktio hidastuu, riippuu oksidikerroksen laadusta ja tyypistä. Tällöin ovat tärkeitä oksidikerroksen tiiveys, mikrohalkeamat ja huokoisuus sekä myös oksidikerroksen kiderakenne. Metallioksidit ovat pääasiassa epästökiometrisiä yhdisteitä, ts. niiden koostumus ei vastaa täysin kirjoitettua kemiallista kaavaa. /8/

4 Viruminen

Viruminen on jännityksestä aiheutuvaa, palautumatonta muodonmuutosta materiaaleissa. Korkeissa lämpötiloissa pienikin jännitys aiheuttaa virumista. Pahimmillaan viruminen voi saada aikaan materiaalien murtumisen tai vääntymisen käyttökelvottomaksi.

Kun metalliin kohdistuva lämpötila ja jännitys ovat tarpeeksi korkeat, metallissa alkaa esiintyä viskoplastisia ajasta riippuvia muodonmuutoksia eli virumista. Virumisen muodonmuutosmekanismeja on kolme: dislokaatioliike, diffuusio ja raerajaliukuminen. /10/

Virumisen kulkua tutkitaan tavallisesti kuormittamalla koesauvaa vakio­lämpötilassa vakio­kuormalla ja mittaamalla ajan mukana siinä tapahtuva myötyminen, joka sitten esitetään ns. virumiskäyrällä (creep curve); niin kauan kuin sauvan poikkipinnan suppeutuminen pysyy pienenä, vastaa käyrän kulku vakio­jännitystä. Esimerkkejä virumiskäyristä on esitetty kuvassa 4.1, joka tarkoittaa samassa lämpötilassa eri kuormituksilla tehtyjä kokeita, kuorman kasvaessa järjestyksessä I, II, III ja IV. Väliä 'A-B' sanotaan primaariseksi (transient) vaiheeksi, jonka aikana virumisnopeus $d\varepsilon/dt$ pienenee. Sitä seuraa sekundaarinen vaihe (steady-state) 'B-C', jossa virumisnopeus pysyy vakiona. Tertiaarisen vaiheen 'C-D' aikana virumisnopeus kiihtyy ja se päättyy lopulta kappaleen murtumiseen. /11/



Kuva 4.1 Eri kuormia vastaavia virumiskäyriä, kun kuorma kasvaa järjestyksessä I, II, III ja IV, lämpötila $T = \text{vakio}$.

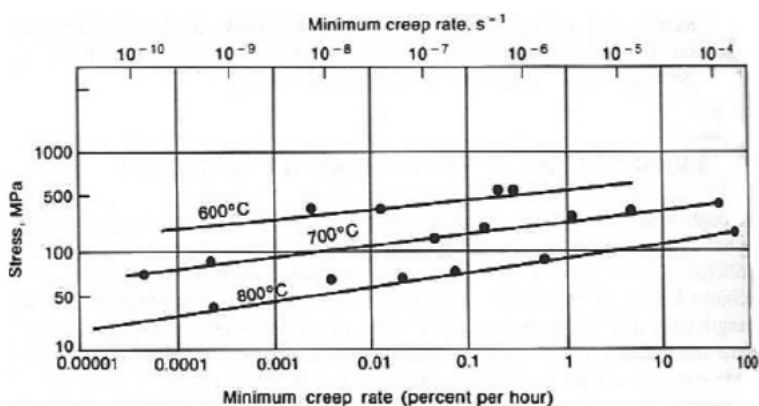
Virumisen kulku on eri metalleissa erilainen, yksilöllisten erojen ollessa hyvinkin suuria. Edelleen on huomattava, että kuvan 4.1 mukaisia säännöllisiä virumiskäyriä saadaan vain termisesti stabiileista metalleista, joiden rakenteessa ei tapahdu korkeissa lämpötiloissa virumisen kulkuun vaikuttavia muutoksia. Sellaiset muutokset, kun niitä tapahtuu, heijastuvat virumiskäyrissä mutkina, jotka osoittavat virumisen joko kiihtyvän tai hidastuvan.

Virumisen aikana muodonmuutos voi tapahtua olosuhteista (lämpötila, kuormituksen suuruus, useimmiten jännitys pysyy vakiona, esim. paine putkessa) riippuen useilla eri tavoilla. /11/

4.1 Virumisraja

Tärkeimmät tiedot korkeissa lämpötiloissa käytettävien laitteiden suunnitteluun saadaan ns. virumisrajan (limiting creep stress) määrittämiseen tähtäävällä aineenkokeuksella, virumisrajan tarkoittaessa tietyn virumisnopeuden aikaansaavaa jännitystä. Virumisrajan määrittäminen perustuu eri jännityksillä saatuihin virumiskäyriin, joiden sekundaarisista vaiheista saadaan eri jännityksiä vastaavat virumisnopeudet.

Kun eri jännitysten ja niiden aikaansaamien virumisnopeuksien yhdistelmät merkitään logaritmiseen kaavioon, saadaan kullekin lämpötilalle riippuvuudeksi likipitäen suora viiva (kuva 4.1.1). Tämä johtuu siitä, että virumisnopeus riippuu sekundaarisen vaiheen aikana jännityksestä likipitäen funktion $d\varepsilon/dt = K_2 \sigma^m$ mukaisesti $\rightarrow \log d\varepsilon/dt = \log K_2 + m \log \sigma$. /11/

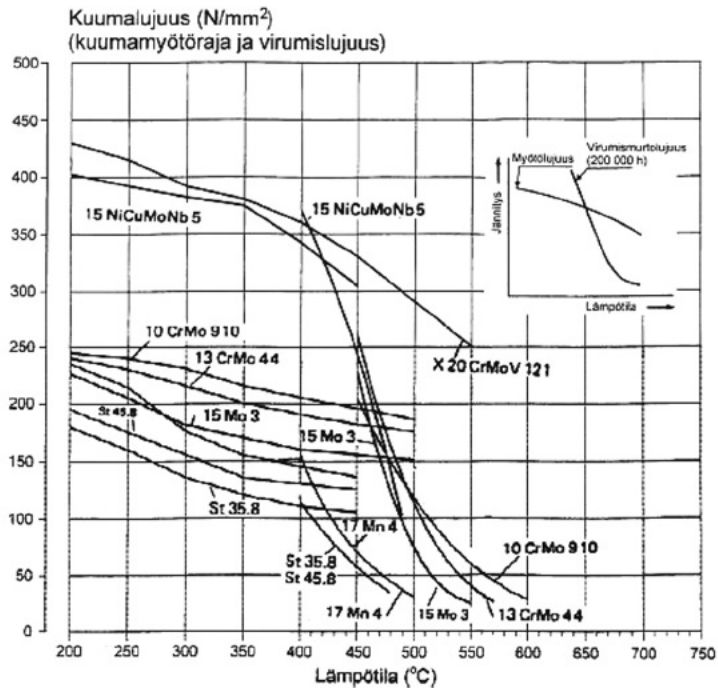


Kuva 4.1.1 Jännityksen ja virumisnopeuden välinen yhteys. /12/

4.2 Suunnittelukäyrät

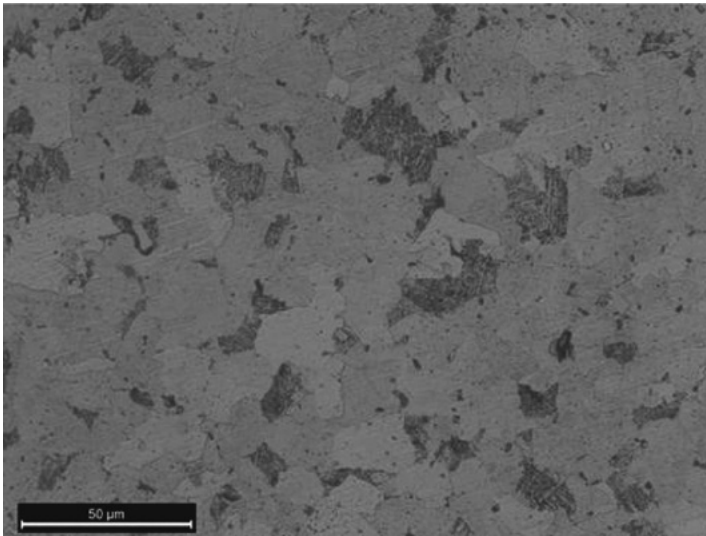
Useissa tapauksissa suunnittelu perustuu parhaiten tietoon siitä jännityksestä, joka synnyttää metalliin tietyn kokonaismyötymän, tietyssä pitkässä ajassa, lämpötilan ollessa tunnettu. Niinpä esim. tulistajan putkia mitoitettaessa voi suunnittelija parhaiten käyttää hyväkseen tietoa siitä, mikä jännitys aiheuttaa esim. 1% kokonaismyötymän 10 000 tunnissa tai 5% kokonaismyötymän 100 000 tunnissa. /11/

Kuvassa 4.2.1 on esitetty käyrästä, josta käy ilmi joidenkin kuumalujien terästen myötöraja ja virumislujuus suhteutettuna käyttölämpötilaan. /4/



Kuva 4.2.1 Käyrät vasemmalla ovat kuumamyötörajoja ja jyrkästi laskevat käyrät oikealla 200 000 tunnin virumismurtolujuuksia. /4/

Ohjeita suunnitteluun löytyy mm. standardista SFS-EN 13445-3. Standardi SFS-EN 10028-2 määrittelee kuumaalujat seostamattomat ja seostetut teräkset. Siinä on annettu myös korkean lämpötilan myötölujuudet ja 1%:n virumislujuudet eri käyttöajoille. Kuvassa 4.2.2 on annettu esimerkki standardin liitteen C datan mukaan tehdystä kaaviosta kolmelle kuumaalujalle teräkselle. /5/



Kuva 4.2.2 Kolmen kuumalujan teräksen 1% virumisrajan riippuvuus lämpötilasta 100 000 tunnin käytön jälkeen. /5/

4.3 Korkeissa lämpötiloissa tapahtuvia rakennemuutoksia

Kappaleen alussa puhuttiin termisesti stabiileista materiaaleista, joita ovat ennen kaikkea pehmeät, puhtaat metallit ja stabiilit jähmeät liuokset, joissa ei tapahdu rakennemuutoksia korkeissakaan lämpötiloissa. Lisäksi niihin kuuluvat heterogeeniset metallit, joiden rakenteessa olevat sulkeumat ovat suuria eivätkä sen vuoksi karkeudu virumisen yhteydessä. /11/

Termisesti epästabiileja ovat toisaalta rakenteet, joissa tapahtuu ylivanhenemista tai erkaumien karkenemista. Sellaisten prosessien yhteydessä virumisen aktivaatioenergia pienenee, mikä johtaa virumisnopeuden kasvuun. Kylmämuokattu rakenne on myös termisesti epästabiili, koska siinä tapahtuu korkeissa lämpötiloissa toipumista ja rekristallisaatio, joiden yhteydessä myötölujuus pienenee ja samalla virumisnopeus kasvaa. Samoin on laita bainiittisen ja martensiittisen rakenteen, molemmat ovat epästabiileja, joiden päästö tapahtuu jo suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa ja pitkäaikainen hehkus johtaa helposti ylivanhenemiseen jopa sekundääristä karkenemista aiheuttavien erkaumien kohdalla. /11/

Periaatteessa seostamattomissa ferriittis-perliittisissä teräksissä tapahtuu vain sementiitin (Fe_3C) morfologian muuttumista, kootumuksen pysyessä samana. Niukka-seosteisissa teräksissä tapahtuu jo huomattavaa karbidien koostumuksen muuttumista siten, että alkuperäisen sementiitin ja M_2C -karbidien muodostamat erkaumat muuttuvat ajan myötä monimutkaisemmiksi karbideiksi (M_7C_3 , M_{23}C_6).

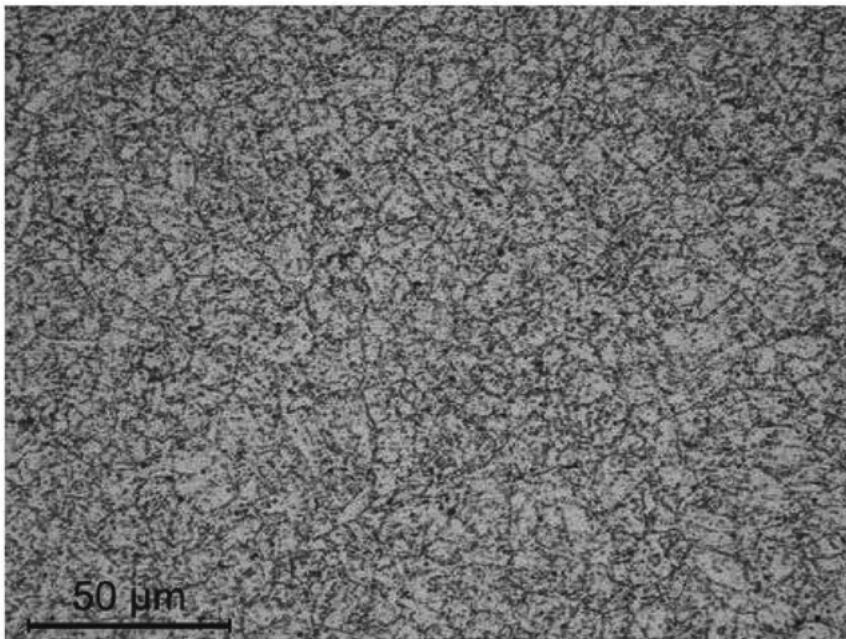
Korkeaseosteisissa 9 – 12%Cr –teräksissä esiintyy jo alkuvaiheessa M_{23}C_6 -tyypin karbideja, jotka ovat stabiileja ja ainoastaan karkenevat (= koko kasvaa) pitkäaikaisen käytön aikana korkeissa lämpötiloissa.

Tämän lisäksi on huomattava, että esim. vanadiinilla (V) seostetuissa teräksissä (esim. 14MoV63 ja X20CrMoV121) syntyy erittäin pieniä karbonitridejä V(C, N), jotka nostavat merkittävästi kuumalujuutta, mutta ovat nähtävissä vain läpivalaisuelektro-nimikroskoopilla (TEM/STEM).

Toimitustilainen tai asennuksen jälkeinen mikrorakenne voi joissakin teräksissä vaihdella huomattavasti lämpökäsittelyhistoriasta riippuen ja varsinkin niiden yhte-ydessä käytetyistä jäähtymisnopeuksista.

Mikrorakenteeseen vaikuttaa olennaisesti austeniitin hajaantuminen (perliitti, bainiitti, martensiitti), syntyvä erkaumarakenne ja jo aiemmin mainitut ilmiöt, kuten rekristallisaatio ja rakeenkasvu. Usein määrääväksi tekijäksi nousee komponentin seinämänpaksuus, koska esim. austenitointi- ja muut lämpökäsittelylämpötilat on määritelty tiukasti ao. terästen standardeissa. /13/

Kuvassa 4.3.1 nähdään Oulun Toppilan 1 lämpövoimalaan asennetun X10CrMoNbV9-1 -putken mikrorakennetta. Teräs kuuluu runsasseosteisiin 9 – 12%Cr teräksiin, jonka lämpökäsittelynä on karkaisu (austenitointi 1040 - 1080°C, sammutus öljyyn) ja sen jälkeinen päästö 750 - 770°C lämpötilassa. Sammutuksessa syntynyt marten-siitti on päästön yhteydessä hajaantunut ja rakenteeseen on muodostunut tiheä ja tasainen $M_{23}C_6$ -karbidiverkko.



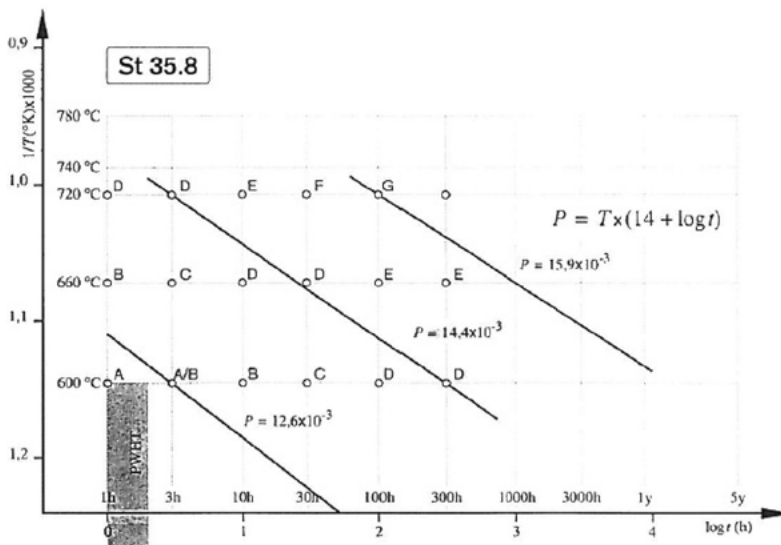
Kuva 4.3.1 10XCrMoNbV9-1 -teräksen mikrorakennetta toimitustilassa.
(©Timo Kauppi)

Lämpötilan aiheuttama mikrorakenteen muuttumisen kinetiikka, kun puhutaan yksittäisestä rakenneosasta, noudattaa yleistä Arrhenius –tyyppistä riippuvuutta lämpötilasta ja ajasta:

$$dV/dt = Ae^{-Q/kT} \quad (1)$$

missä A on teräskohtainen vakio, Q mikrorakennemuutoksen aktivaatioenergia, k on Boltzmannin vakio ja T absoluuttinen lämpötila [K].

Yhtälöstä seuraa se, että samaan tilaan johtavalla aika-lämpötila –yhdistelmällä on lineaarinen riippuvuus $1/T - \log t$ –koordinaatistossa. Tästä on annettu esimerkki kuvassa 4.3.2, jossa kirjaimet A – G merkitsevät tietyntyyppistä mikrorakennemuutosta. /13/



Kuva 4.3.2 St35.8 (EN 235GH) teräksen mikrorakenteen muuttumisen aika-lämpötila –riippuvuus. /13/

Toft et. al. /14/ ovat kehittäneet Ferriittis-perliittisten terästen mikrorakenteen muutoksien luokitteluun kuvassa 4.3.2 käytetyn asteikon, joka on taulukossa 4.3.1 kaltainen.

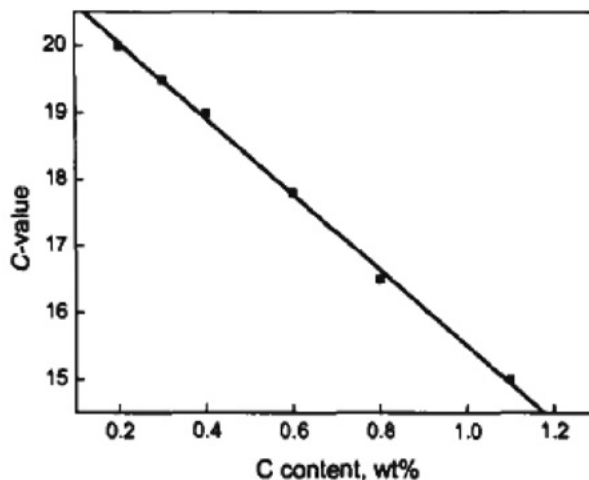
Taulukko 4.3.1 Ferriittis-perliittisen mikrorakenteen muutoksien luokittelu. /14/

- A Toimitustilainen (käyttämätön, uusi) mikrorakenne, ferriittis-perliittinen.
- B Ensimmäisiä merkkejä perliittilamellien hajaantumisesta.
- C Selvää karbidien palloutumista, kuitenkin perliittilamelletä vielä havaittavissa.
- D Karbidit palloutuneet, sijainti kuitenkin entisillä perliittialueilla.
- E Karbidit jakautuneet laajalle alueelle, kuitenkin jäänteitä entisistä perliittialueista.
- F Entisiä perliittialueita ei havaittavissa, jotkin karbidit selvästi karkeutuneet.
- G Kuten F, mutta selvää ferriitin raekoon kasvua havaittavissa.

Kuvan 4.3.2 suoriin merkitty kulmakerroin P on nk. Larsson-Miller parametri. Larsson – Miller parametriä (P) käytetään useasti kuvaamaan teräksen käyttäytymistä korkeissa lämpötiloissa ja eliniän ennustamisessa. Se lasketaan kaavasta:

$$P = T(C + \log t)$$

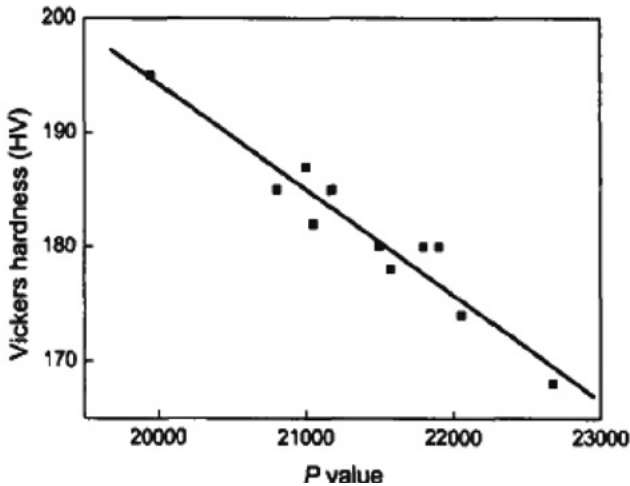
Missä T on absoluuttinen lämpötila, t on aika ja C materiaaliriippuvainen vakio. Materiaalivakion C arvon on kirjallisuudessa esitetty riippuvan eniten teräksen hiilipitoisuudesta. /14/



Kuva 4.3.3 Larsson – Miller –parametrin riippuvuus teräksen hiilipitoisuudesta. /14/

Lähteessä /14/ on määritetty parametrin C arvoksi 12CrMo1V- ja 15Mo3 –teräksille C = 20.62 ja 20.30. Tutkimuksen kokeellisessa osassa on käytetty kyseisiä vakion C arvoja teräksille tehdyissä vanhennuskokeissa (T = 650, 670, 690, 710, 730 ja 750°C ja t =

1.5 – 873h). Kuvassa 4.3.4 nähdään hehikutuskokeiden tuloksien perusteella määritetty 12CrMo1V –teräksen P:n ja Vickers –kovuuden välinen riippuvuus.



Kuva 4.3.4 Vickers kovuuden ja LPM välinen riippuvuus 12Cr1MoV –teräksellä. /14/

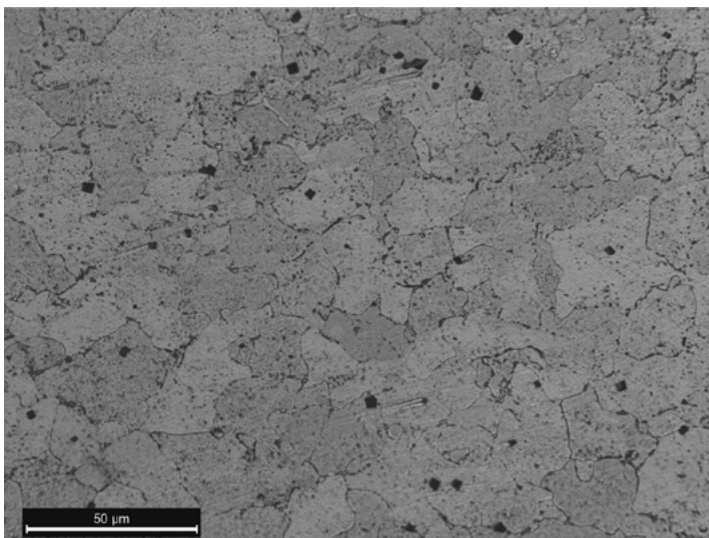
4.4 Virumisen vaikutukset mikrorakenteeseen

Pitkäaikainen korkean lämpötilan käyttö vaikuttaa luonnollisesti teräksen mikrorakenteeseen, koska se ei ole saavuttanut termodynaamisen tasapainon mukaista tilaa valmistuksen tai sitä seuranneiden käsittelyjen (mm. hitsaus) yhteydessä.

Edellisessä luvussa esitettiin luokittelu ferriittis-perliittisten terästen mikrorakennemuutoksiin liittyen (A – D). Useiden korkean lämpötilan terästen lähtörakenteessa esiintyy bainiittia ja/tai martensiittia, jotka hajaantuvat niille ominaisilla mekanismeilla.

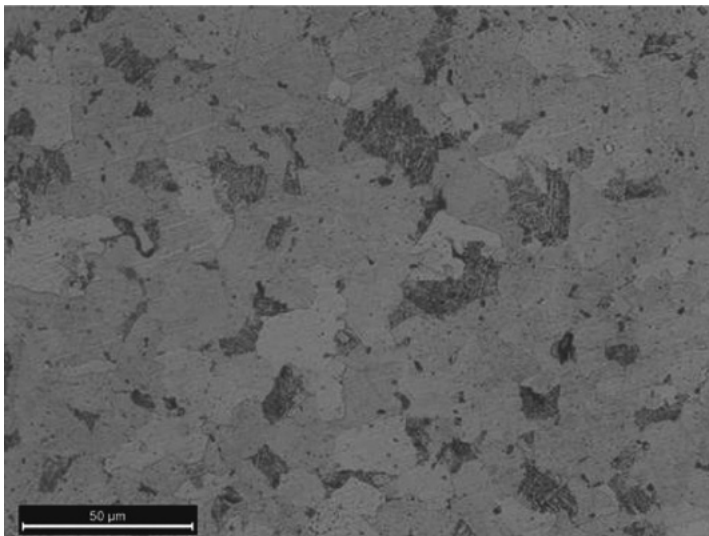
Kuvassa 4.4.1 nähdään 220 000h käytössä olleen 14MoV6-3 teräksen mikrorakennetta. Lähtötilanteessa mikrorakenne on ollut ferriittis-bainiittinen. Kuvan mukaan bainiitti on lähes täysin hajaantunut ja rakenteessa on ferriittiä, bainiitin hajaantuessa syntyneitä ja ajan mittaan kargeja (coarse) karbideja sekä raerajakoloja (cavities).

Virumisvaurioita voidaan luokitella mm. VGB PowerTech Service GmbH:n julkaiseman TW507 luokitteludokumentin avulla. /15/ Tämän lähteen mukaan kuvan 4.4.1 teräs edustaa virumisluokkaa 3a, eli siinä on tapahtunut selkeitä mikrorakennemuutoksia ja siihen on syntynyt runsaasti suuntautuneita raerajakoloja.



Kuva 4.4.1 Kuumalujan 14MoV6-3 (EN 1.7715) teräksen mikrorakennetta 220 000h käytön jälkeen. (©Timo Kauppi)

Mikrorakenne sinällään on palautettavissa lähes lähtötilanteeseen. Kuvassa 4.4.2 nähdään kuvan 4.4.1 teräksen mikrorakennetta normalisointi- ja päästöhehkutuksen ($T = 950^{\circ}\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$, ilmajähdytys) ja päästön ($T = 760^{\circ}\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$, ilmajähdytys) jälkeen. Kuvasta nähdään, että perliittialueet ovat palanneet.



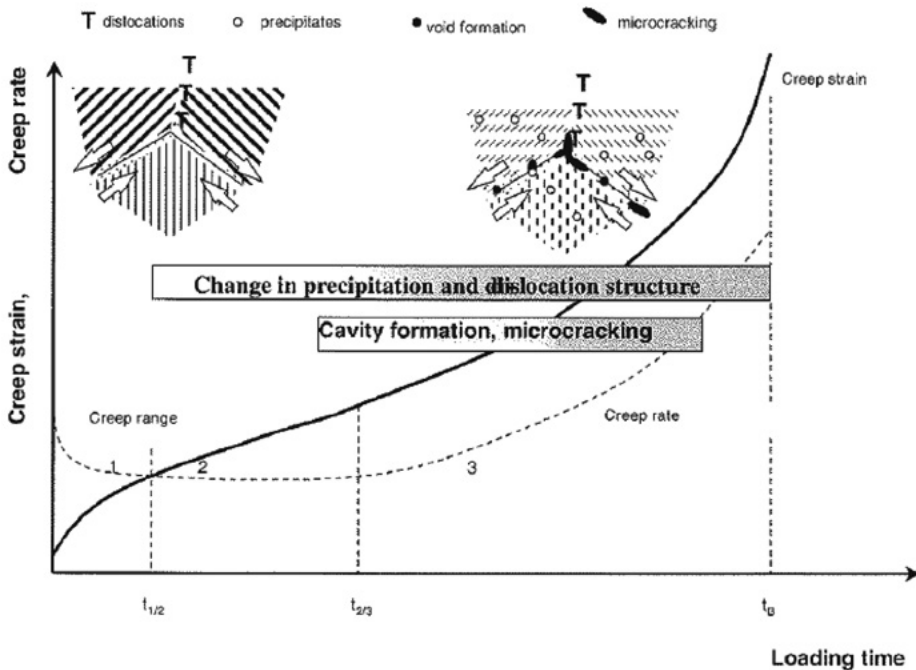
Kuva 4.4.2 Kuumalujan 14MoV6-3 (EN 1.7715) teräksen mikrorakennetta 220 000h käytön sekä sen jälkeisen normalisointi- ja päästöhehkutuksen jälkeen. (©Timo Kauppi)

4.5 Virumisvaurioiden luokittelu TW507e mukaan

VGB Powertech E. V. on lämpö- ja energia-alojen tekninen järjestö, jonka keskuspaikka on Essenissä, Saksassa. Järjestössä on mukana 466 jäsenyritystä 33 maasta. Jäsenyritykset edustavat 520 000 MW kapasiteettia. /16/ Järjestö julkaisi ensimmäisen painoksen kuormalujien terästen virumisen arviointiin käytettävästä luokitteludokumentista TW507e (Microstructure Rating Charts for Evaluating the Microstructure and Creep Damage of High-Temperature Steels for High-Pressure Piping and Boiler Components) vuonna 1992, toinen tarkistettu painos julkaistiin v. 2005. /15/

Kuvassa 4.5.1 nähdään virumisvaurion ja virumisesta aiheutuvan pysyvän muodonmuutoksen välinen yhteys. Virumisen ensimmäisessä vaiheessa (kuvan 1 alue) virumisnopeus pienenee, minkä uskotaan johtuvan dislokaatioitiheyden kasvusta. Sekundääriavaiheelle (kuvassa 2 alue) ominaista on muokkauslujittumisen ja elpymisen välinen tasapaino, minkä tuloksena virumisnopeus pysyy lähes vakioarvoisena. Tämän ohella tapahtuu muutoksia erkauma- ja faasirakenteissa, kuten perliitin/bainiitin hajaantumista, karbidien koon kasvua, jne.

On huomattava, että kaikkien mikrorakenteissa tapahtuvien muutosten oletetaan olevan käänteisiä, eli ne voidaan palauttaa lähtötilanteeseen sopivalla lämpökäsittelyllä. Palautumattomat virumisvauriot liittyvät raerajakolojen (cavities) muodostu-



Kuva 4.5.1 Virumisvaurion ja virumisesta aiheutuvan pysyvän muodonmuutoksen välinen yhteys. /15/

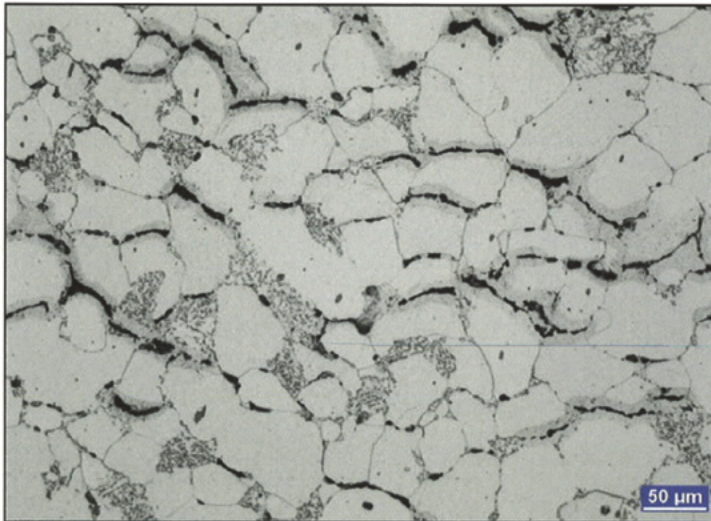
miseen, mikä taas riippuu materiaalista ja kuormituksista (jännitys, aika ja lämpötila). Tällöin ollaan tertiäärivaiheessa (kuvan 3 alue), jossa mikrorakennemuutokset yhdessä raerajakolojen ketjuuntumisen sekä mikro- ja makrosäröjen syntyminen näkyy voimakkaana virumisnopeuden kasvuna. /15/

TW507e esittää käytettäväksi taulukossa 4.5.1 esitettyä luokittelua, jossa virumisen aste on jaettu seitsemään (7) luokkaan. Taulukossa on annettu jokaiselle luokalle tyyppilliset rakennemuutokset tai vauriotyyppi. /15/

Taulukko 4.5.1 TW507e:n mukainen virumisen etenemisen luokittelu.

Rating class	Structural or damage condition	Limit criteria
1	Subject to creep loading without creep cavities	
2a	Individual creep cavities	Up to 150 voids per mm ²
2b	Numerous creep cavities, randomly oriented	More than 150 voids per mm ²
3a	Numerous creep cavities, specific orientation	See remarks
3b	Chains of creep cavities; individual grain boundary separations	At least 2 successive grain boundaries with at least 3 voids
4	Microcracks	More than one grain boundary length
5	Macrocracks	

Kuvassa 4.5.2 nähdään 16Mo3 -terästä, joka edustaa taulukon 4.5.1 virumislukkaa 4. Raerajoilla on nähtävissä lukuisia mikrosäröjä. /15/



Kuva 4.5.2 Kuumaluja 16Mo3 -teräs, TW507e virumislukkaa 4. /15/

5 Korkeissa lämpötiloissa käytettäviä teräksiä

Tässä luvussa esitellään käytössä olevia kuumalujia ja kuumankestäviä teräksiä ja niiden käyttösovelluksia. Valinta on tehty materiaalien käytettävyyden tutkimusryhmän tutkimusprojekteissa saadun tiedon ja kokemuksen perusteella.

5.1 Standardit

Terästuotteita on markkinoilla valtava määrä ja niille on asetettu lukuisia kansallisia ja kansainvälisiä standardeita. Standardit koskevat mm. teräksen ominaisuuksia, valmistusmenetelmiä, aineenkoetusta, koostumusta ja nimikkeitä jne.

Käydään tässä yhteydessä läpi muutamia teräksiä koskevia keskeisiä standardeja yleisellä tasolla. Standardit vaihtelevat alueellisesti: Yhdysvalloissa käytetään AISI-, SAE- ja ASME- standardeita, Euroopassa EN- standardeita, joihin suomalaiset SFS-standardit on yhdenmukaistettu.

Suomessakin käytössä oleva Eurooppalainen nimeämiskäytäntö SFS-EN 10027 perustuu joko nimikkeisiin ja tunnistisiin (EN 10027-1) tai numeeriseen järjestelmään (EN 10027-2). Niistä numeerista järjestelmää käytetään yleensä täydentämään EN 10027-1 mukaisia nimikkeitä, koska numeerisen järjestelmän mukaisen nimikkeen tulkitseminen on likimain mahdotonta ilman standarditaulukoita.

EN 10027-1 standardi voidaan jakaa vielä kahteen ryhmään, 1: ”Teräksen käyttö-tarkoitukseen ja mekaanisiin tai fysikaalisiin ominaisuuksiin perustuvat nimikkeet”, sekä 2: ”teräksen kemialliseen koostumukseen perustuvat nimikkeet, jotka on edelleen jaettu neljään alaryhmään”. /17/

Ryhmän 1 mukainen nimike muodostuu seuraavasti: päätunnus, kaksi ominaisuustunnusta, sekä mahdollinen soveltuvuutta kuvaava lisätunnus (esim. H = korkea käyttölämpötila). Päätunnus on kirjain, jonka perään liitetään teräksestä riippuen myötö- tai murtolujuutta kuvaava arvo, yksikkönä N/mm^2 , tai valssaustilaa määrittävä termi. Esimerkiksi päätunnus S merkitsee rakenneterästä, P paineastiaterästä, L putkiterästä ja niin edelleen. Ominaisuustunnus vaihtelee eri teräslajeilla, esim. paineastiateräksellä se voi olla T = putket, Q = nuorrutettu jne. Lisätunnuksille on luonnollisesti oma standardi, IC 10. Lisäksi esimerkiksi paineastiateräksille on omat laajat standardit, jotka määrittelevät pitkälti höyrykattiloissa käytettävät teräslaadut. /17/

Ryhmän 2 mukainen kemialliseen koostumukseen perustuva nimike koostuu seostamattomilla teräksillä joiden mangaanipitoisuus < 1.00 p-%, kirjaimesta C, ja hiilipitoisuuden prosentuaalisesta keskiarvosta kerrottuna sadalla, esim. C35. Kun mangaanipitoisuus ylittää 1 % rajan, muodostetaan nimike laittamalla peräkkäin hiilipitoisuuden keskiarvo kerrottuna sadalla, teräksen ominaisuuksiin vaikuttavien seosaineiden kemialliset tunnuksot, sekä alla olevan taulukon mukaisilla kertoimilla kerrotut seosaineiden pitoisuuksien prosentuaaliset keskiarvot. Myös niukkaseosteiset teräkset kuuluvat tähän ryhmään. /18/

Taulukko 5.1.1 Nimikekertoimet seosaineille. /18/

Seosaine	kerroin
Cr, Co, Mn, Ni, Si, W	4
Al, Be, Cu, Mo, Nb, Pb, Ta, Ti, V, Zr	10
Ce, N, P, S	100
B	1000

AISI- ja SAE standardien merkintätavat ovat miltei yhteneviä toistensa kanssa. Seostamattomilla ja seostetuilla merkintätapa perustuu neljään numeroon, joista kaksi ensimmäistä luku kertoo seostuksen numeron 1x tarkoittaessa seostamatonta terästä. Ryhmäjaottelu jakaantuu lisäksi lukemattomiin alaryhmiin. Kaksi viimeistä numeroa kertovat teräksen hiilipitoisuuden. /18/

Taulukko 5.1.2 AISI – ja SAE –standardien nimeämiskäytäntö. /18/

1XXX	hiiliteräs
2XXX	Ni-esostus
3XXX	Cr-Ni-seostus
4XXX	Mo-seostus(+Cr-Ni)
5XXX	Cr-seostus
6XXX	Cr+V-seostus
7XXX	W+Cr -seostus (vain SAE -standardi)
8XXX	Cr+Ni+Mo -seostus
9XXX	Cr+Ni+Mo -seostus

Ruostumattomille teräksille jaottelu perustuu kolminumeroiseen lukuun, jonka ensimmäinen numero kertoo kiderakenteen. 2xx ja 3xx ovat austeniittisiä (esim. 304, 304L, 309, ...), 4xx ferriittisiä (esim. 410, 430, 444, jne.) ja 5xx martensiittisiä teräksiä. /18/

5.2 Hitsattavuus

Kuumalujien terästen tärkein hitsattavuusasia on karkenemistaipumus ja siihen liittyvä vety- eli kylmähalkeilutaipumus. Yleensä teräksen hitsattavuus heikkenee, kun teräksen seostus kasvaa. heikkenee, kun teräksen seostus kasvaa. Usein seostuksen vaikutus hitsattavuuteen (vetyhalkeilutaipumukseen) kuvataan hiiliekvivalentin avulla, joka sisältää eri seosaineiden pitoisuudet. Mitä korkeampi hiiliekvivalentti on, sitä karkenevampi teräs on. Tämä merkitsee kasvavaa esikuumennus- ja jälkilämpökäsittelytarvetta. /20/

Tunnetuin hiiliekvivalentin kaava on ns. IIW:n kaava:

$$CE(IIW) = \%C + \frac{\%Mn}{6} + \frac{(\%Cr + \%Mo + \%V)}{5} + \frac{(\%Ni + \%Cu)}{15}$$

Taulukossa 5.2.1 on annettu CE:n laskennallisia arvoja muutamalle kuumalujalle teräkselle. Seosaineiden pitoisuuksina on käytetty SFS-EN 10028-2 enimmäispitoisuuksia. /5/ Tyypilliset arvot käytännössä voivat olla paljonkin alempia, joten esikuumennusta määritettäessä on syytä käyttää sulatustodistuksen arvoja, jos sellainen on käytettävissä. /20/

Taulukko 5.2.1 Hiiliekvivalentin CE -arvoja kuumalujille teräksille. /5/

Teräs	C%	Mn%	Cr%	Mo%	V%	Ni%	Cu%	CE
P355GH	0.10	1.10						0.28
	0.22	1.70	0.30	0.08	0.02	0.30	0.3	0.62
16Mo3	0.12	0.40	0.30	0.25	0.00	0.00	0.3	0.32
	0.20	0.90	0.30	0.35	0.00	0.00	0.3	0.50
10CrMo9-10	0.08	0.40	2.00	0.90				0.73
	0.14	0.80	2.50	1.10			0.3	1.01

Yhteenvetona voidaan todeta, että hyvin hitsattavia teräksiä ovat P235GH...16Mo3 ja rajoitetusti hitsattavia teräksiä 15NiCuMoNb5-6-4...10CrMo9-10. Hyvin rajoitetusti hitsattavia teräksiä ovat runsasseosteiset 10-12CrMo -teräkset, joille hiiliekvivalentti kaava ei enää sovellu, X₁₀CrMoVNb9-1 ja X₂₀CrMoV11-1, joista ”X₁₀” on selvästi parempi kuin ”X₂₀”. Useimmat seostetut teräkset ovat niin karkenevia (so. ilmassa karkenevia), että tarvitaan ennen hitsausta esikuumennus, joka on samalla hitsauksen aikaisen välipalkolämpötilan vähimmäisarvo, ja vielä hitsauksen jälkeen jälkilämpökäsittely.

Esikuumennus hidastaa hitsin jäähtymisnopeutta estäen karkenemista ja antaa vedylle enemmän aikaa poistua hitsiaineesta.

P265GH...16Mo3 esikuumennustarve alkaa aineenpaksuudesta n. 20 - 30 mm määritettynä SFS-EN 1011-2 mukaan olettaen hieman konservatiivisesti, että hiiliekviva-

lentti on standardin enimmäisarvo, vetypitoisuus C-asteikko (5-10 ml/100 ml) ja lämmöntuonti 1 kJ/mm. /20/

Hitsin jälkilämpökäsittely PWHT (Post-Weld Heat Treatment) kuuluu tärkeänä osana kuumalujien terästen hitsaustyöhön. Lämpökäsittelyn tarkoitus on mm. poistaa hitsausjännityksiä ja pehmentää mikrorakennetta. Lämpökäsittely voidaan tehdä koko tuotteelle tai ns. vyöhykelämpökäsittelyä kehähitseille. /20/

5.3 16Mo3 –teräs (EN 1.5415, DIN 15Mo3)

Teräs luetaan niukkaseosteisiin kuumalujiin teräksiin, jossa kuumalujuutta parantaa Mo –seostus (0.25 – 0.35 p-%). /5/ Se on perinteinen höyrykattila- ja painelaiteteräs ja se kuuluu materiaaliryhmään 1.1 (SFS-EN 288-3, CEN/TR ISO 15608). /4/ Korkein sallittu käyttölämpötila on 500°C. /19/

Standardin mukainen koostumus ja mekaaniset ominaisuudet on annettu taulukoissa 5.3.1 ja 5.3.2. /19/ Taulukon 5.2.1 mukaan laskettuna hiilikvivalentin arvo vaihtelee välillä 0.32 – 0.50. /20/

Toimitustilalle +N tehdään normalisointihekutus 890 – 950°C lämpötilassa, jota seuraa jäähdytys ilmassa. /19/

Taulukko 5.3.1 16Mo3 –teräksen kemiallinen koostumus. /22/

Teräs	EN	%C	%Si	%Mn	%S	%P	%Cr	%Mo	%Ni	Al _{tot}	%Cu
16Mo3	1.5415	0.12 - 0.20	<0.35	0.40 - 0.90	0.025	0.020	<0.30	0.25 - 0.35	<0.30	<0.040	<0.30

Taulukko 5.3.2 16Mo3 –teräksen mekaaniset ominaisuudet. /19/

Teräs	EN	Ylempi myötöraja tai venymisraja ReH tai RP0.2 seinämänpaksuudella T, min.				Murtolujuus Rm Mpa	Murtovenymä A min. %	
		T < 16	16 < T < 40	40 < T < 60	60 < T < 100		l	t
		Mpa	Mpa	Mpa	Mpa			
16Mo3	1.5415	280	270	260	-	450 - 600	22	20

Molybdeeniseostus lisää karkenevuutta. Edellisen kappaleen perusteella esikuumennustarve hitsauksessa alkaa ainespaksuuden ylittäessä 20 – 30 mm. Taulukossa 5.3.3 on annettu suositeltavia esikuumennuslämpötiloja paksuusalueittain. /20/

Taulukko 5.3.3 Esikuumennus- ja välipalkkolämpötilasuositukset 16Mo3 –teräkselle. /20/

Terästyyppi	Aineenpaksuus [mm]	Vähimmäiskuuminen- ja välipalkkolämpötila [°C] Hitsiaineen vetypitoisuus			Enimmäisvälipalkkolämpötila [°C]
		Vetyasteikko D ≤5ml/100g	Vetyasteikko C 5 - 10 ml/100g	Vetyasteikko B >15ml/100g	
	≤15	20	20	100	250
	>15 - 30	75	75	100	
	>30	75	100	ei sovellu	

Taulukko 5.3.4 16Mo3 –teräksen mekaaniset ominaisuudet. /20/

Materiaali-ryhmä	Teräs	Paksuus [mm]	Pitoaika [min]	Pito-lämpötila [°C]
1.2	16Mo3	≤35	30	
		>35 ≤90	e-5	550 - 620
		>90	40+0,5e	

Seuraava tarkastelu perustuu Salosen tekemään tutkimukseen. Tutkittava teräs oli vanhan merkinnän 15Mo3 mukainen ja sen koostumus on annettu taulukossa 5.3.5. /21/

Taulukko 5.3.5 Koeteräksen kemiallinen koostumus. /21/

Teräs	%C	%Si	%Mn	%Mo
15Mo3	0.17	0.24	0.70	0.27

Mekaaniset ominaisuudet olivat taulukon 5.3.6 mukaiset.

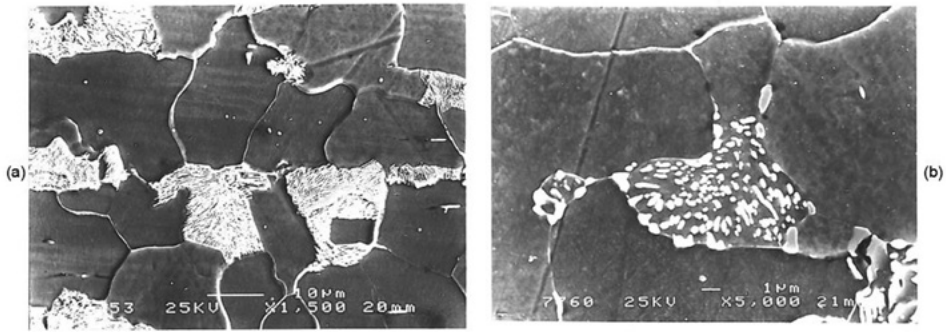
Taulukko 5.3.6 15Mo3 –teräksen mekaaniset ominaisuudet. /21/

Teräs	mitat [mm]	Rm [Mpa]	ReL [Mpa]	A5 [%]
15Mo3	φ 57,0 x 5	476 - 522	322 - 361	27,5 - 32,4

Ainestodistuksen mukaiset arvot

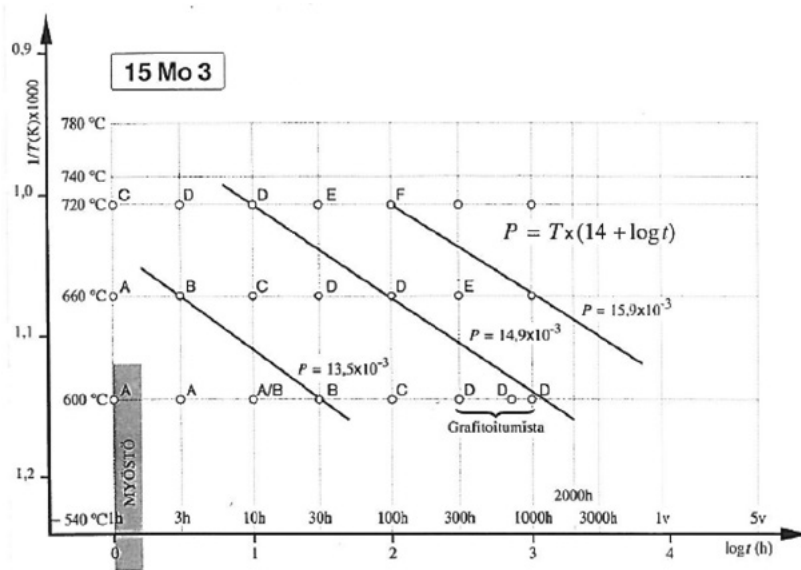
Tutkimuksen tulosten mukaan toimitustilaisen teräksen mikrorakenne on ferriittis-perliittinen. Mikrorakenteen muutokset alkavat näkyä perliitin karbidilamellien katkeamisena ja vähittäisenä palloutumisena, jota seuraa karbidien karkeutuminen. /21/

Kuvassa 5.3.1 on annettu kaksi esimerkkiä mikrorakenteista (a = toimitustilainen teräs, b = hehkutettu 100h lämpötilassa 600°C). Toimitustilaisen teräksen mikrorakenteessa on ferriittiä (harmaa) ja perliittiä, jossa lamellimaista Fe₃C –karbidia (sementiittiä, valkoinen alue) ja ferriittiä. /21/



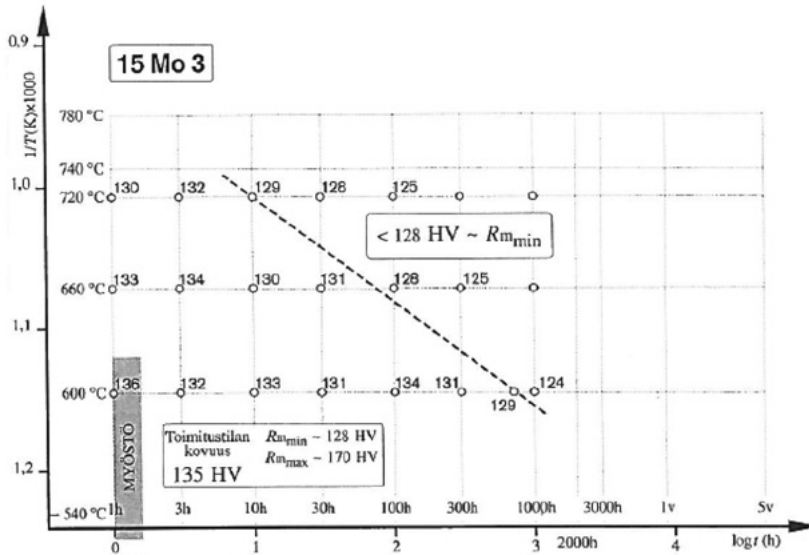
Kuva 5.3.1 15Mo3 –teräksen mikrorakennetta SEM:llä kuvattuna. /21/

Mikrorakennetutkimusten perusteella teräs noudattaa hyvin Larsson – Miller –parametrin mukaista riippuvuutta vakion C arvolla 14. Kuvassa on käytetty kappaleessa 4.3 esitettyä luokittelua. /14/



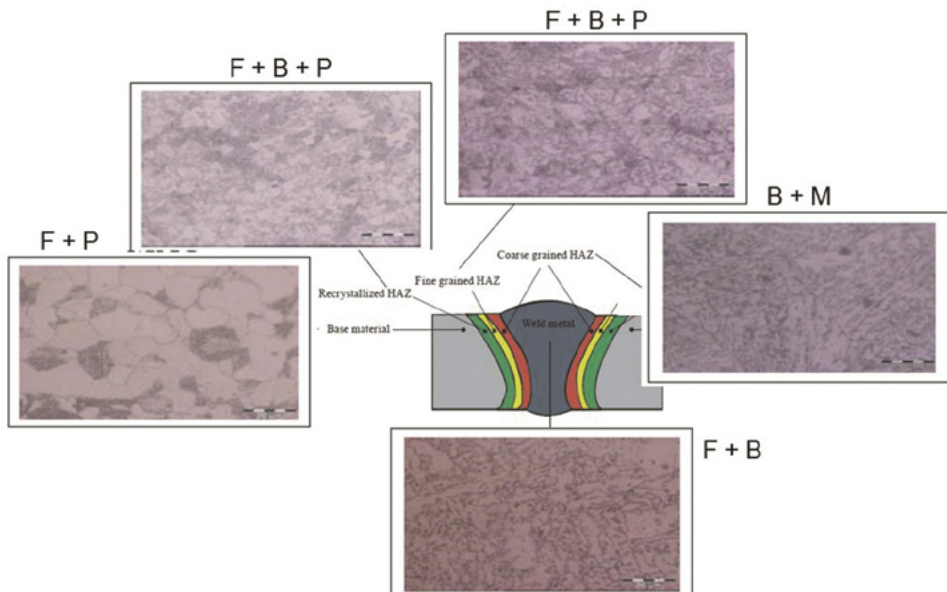
Kuva 5.3.2 Teräksen 15Mo3 mikrorakennemuutosten aika-lämpötilariippuvuus. /21/

Kovuudet noudattavat myös samankaltaista $1/T - \log t$ -riippuvuutta. Kuvan 5.3.3 mukaan suorien kulmakerroin on likipitään sama kuin samoihin mikrorakennemuutoksiin johtavia aika-lämpötilayhdistelmiä kuvaavat suorat kuvassa 5.3.2. /21/



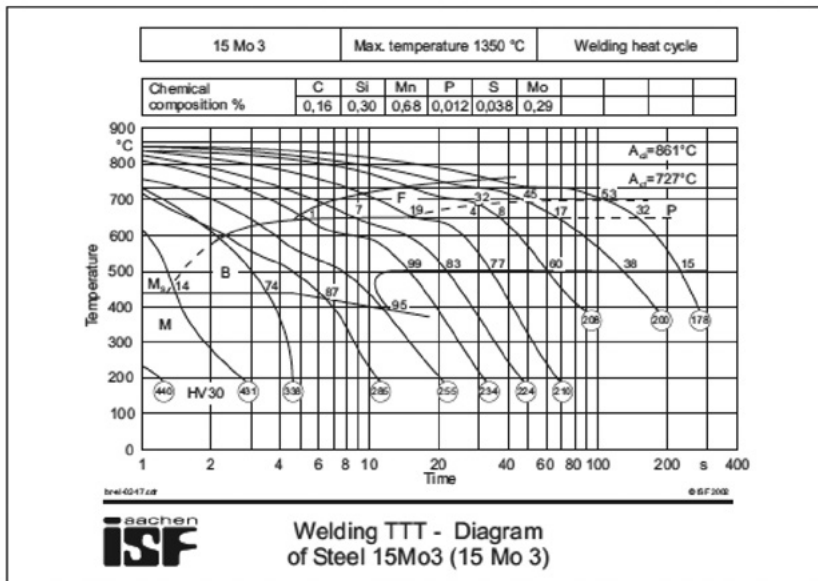
Kuva 5.3.3 Teräksen 15Mo3 kovuuden aika-lämpötilariippuvuus. /21/

Fakić et. al. ovat tutkineet 16Mo₃ –teräksen hitsin ominaisuuksia MAG –hitsauksessa. /22/ Mikrorakenne vaihteli perusaineen ferriittis – perliittisestä karkearakeisen lämpövyöhykkeen bainiittis – martensiittiseen rakenteeseen. Tämä nähdään kuvassa 5.3.4, jossa on esitetty hitsin periaatteellinen rakenne (F = ferriitti, P = perliitti, B = bainiitti ja M = martensiitti). /22/



Kuva 5.3.4 16Mo₃ –teräksen hitsi ja lämpövyöhyke. /22/

Teräkseen esim. hitsauksen yhteydessä syntyviä mikrorakenteita voidaan arvioida kuvassa 5.3.5 esitetyn TTT –diagrammin avulla. /23/



Kuva 5.3.4 15Mo3 teräksen TTT –diagrammi. /23/

5.4 14MoV6-3 –teräs (EN 1.7715)

Teräs on ensimmäisiä tulenkestäviä niukkaseosteisia materiaaleja, jonka pitkän käyttöajan mikrorakennetutkimuksia on tehty jo ennen toista maailmansotaa. /24/ Teräksen standardin mukainen koostumus on annettu taulukossa 5.4.1 ja mekaaniset ominaisuudet taulukossa 5.4.2. Korkein sallittu käyttölämpötila on 550°C. /19/

Hiiliekvivalentin arvo standardin mukaisen koostumuksen mukaan vaihtelee välillä $CE = 0.39 - 0.60$. /20/ Teräs kuuluu materiaaliryhmään 6.1. /32/

Toimitustilalle +NT tehdään normalisointihehkkutus 930 – 990°C lämpötilassa (jäähdytys ilmassa) ja päästö 680 – 730°C lämpötilassa (jäähdytys ilmassa). /19/

Taulukko 5.4.1 14MoV6-3 –teräksen kemiallinen koostumus. /19/

Teräs	EN	%C	%Si	%Mn	%S	%P	%Cr	%Mo	%Ni	Al_{tot}	%V
14MoV63	1.7715	0.10 - 0.15	0.15 - 0.35	0.40 - 0.70	0.020	0.025	0.30 - 0.60	0.50 - 0.70	<0.30	<0.040	0.22 - 0.28

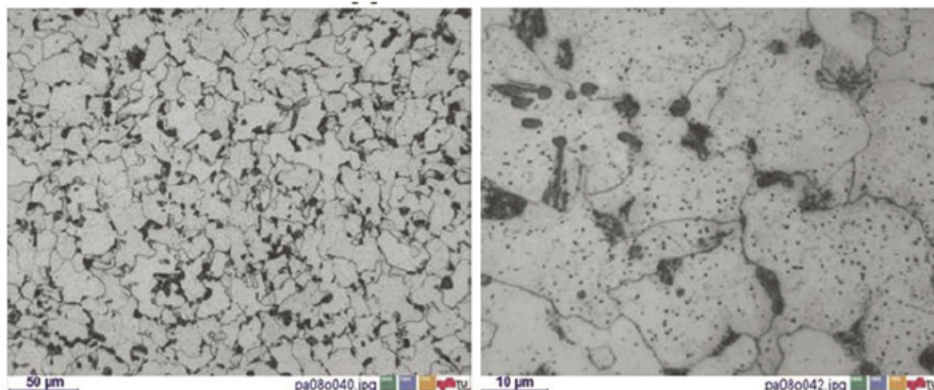
Taulukko 5.4.2 14MoV6-3 –teräksen mekaaniset ominaisuudet. /19/

Teräs	EN	Ylempi myötöraja tai venymisraja				Murtolujuus Rm	Murtovenymä	
		T < 16	16 < T < 40	40 < T < 60	60 < T < 100		l	t
		Mpa	Mpa	Mpa	Mpa			
14MoV63	1.7715	320	320	310	-	460 - 610	20	18

Hitsauksessa käytetään esilämmitystä 100 – 200°C ainespaksuudesta ja vetypitoisuudesta riippuen. /30/

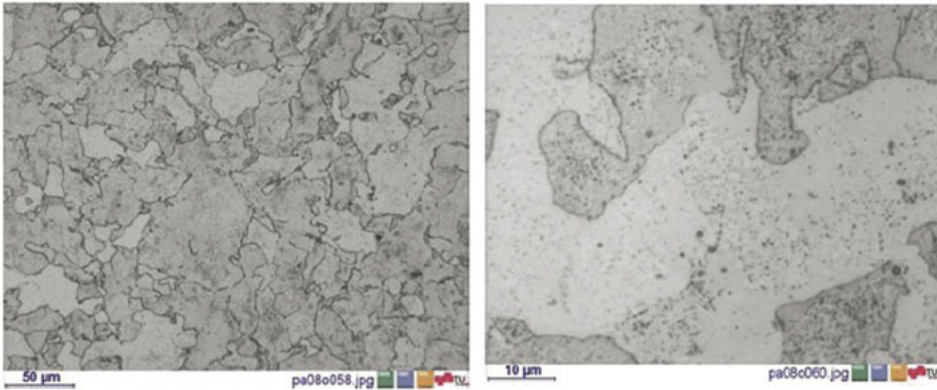
Hitseille tehdään aina myös myöstöhehkutus 680 – 730°C lämpötilassa. /33, 34/

Hodžićin ja Hajron tekemässä tutkimuksessa vertailtiin toimitustilaisen ja n. 200 000h käytössä olleen putken ($\phi = 245$ mm, T = 28 mm) mikrorakenteita. Toimitustilaisena materiaalin mikrorakenne on ferriittis – bainiittinen, jossa voi olla pieniä määriä perliittiä. Kuvassa 5.4.1 nähdään toimitustilaisen materiaalin mikrorakennetta. /24/



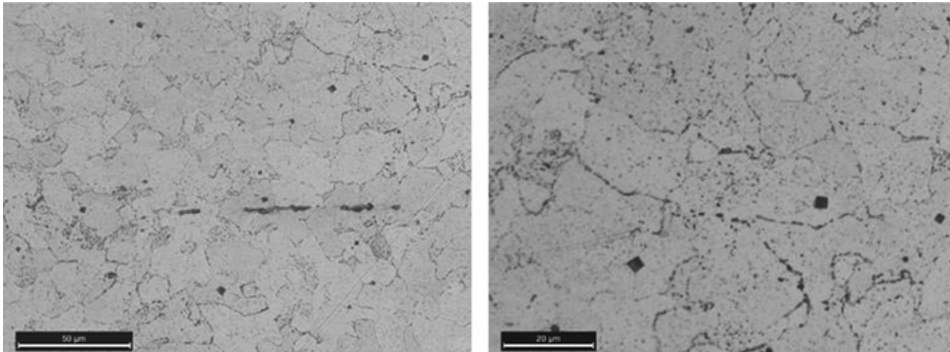
Kuva 5.4.1 Toimitustilassa olevan 14MoV6-3 putken ($\phi = 245$ mm, T = 28 mm) mikrorakennetta. /24/

Kuvassa 5.4.2 on esitetty 194 207h käytössä olleiden putkien mikrorakennetta. Kuvien mukaan perliitti ja bainiitti on hajaantunut, mutta entiset perliitti- ja bainiittialueet on vielä osittain erotettavissa. Raerajoille on erkaantunut runsaasti karbideja. /24/



Kuva 5.4.2 Käytössä (194 207h) olleen 14MoV6-3 putken ($\phi = 245$ mm, $T = 28$ mm) mikrorakennetta. /24/

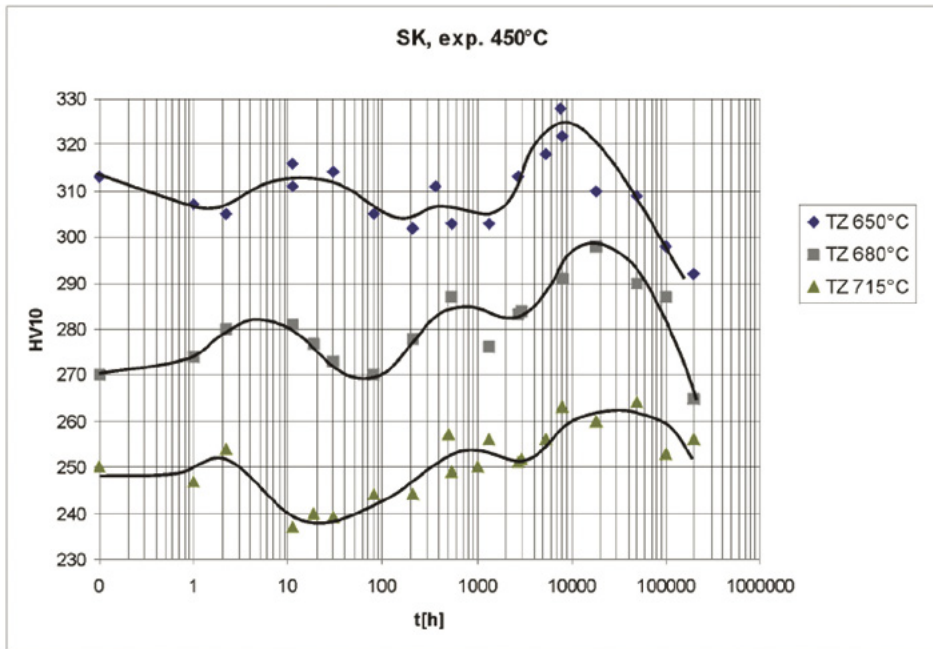
Kuvan 5.4.3 putki oli käytössä Oulun energian Toppilan lämpövoimalassa 220 000h, jonka jälkeen putkisto uusittiin ja putken mikrorakennemuutoksia tutkittiin Kemi-Tornion ammattikorkeakoulussa oppimisprojektin yhteydessä. Mikrorakenteessa ei ole enää havaittavissa merkkejä perliittialueista ja siinä on jo satunnaisesti esiintyviä raerajakoloja. /25/



Kuva 5.4.3 Käytössä (200 000h) olleen 14MoV6-3 putken ($\phi = 245$ mm, $T = 28$ mm) mikrorakennetta (©Timo Kauppi). /25/

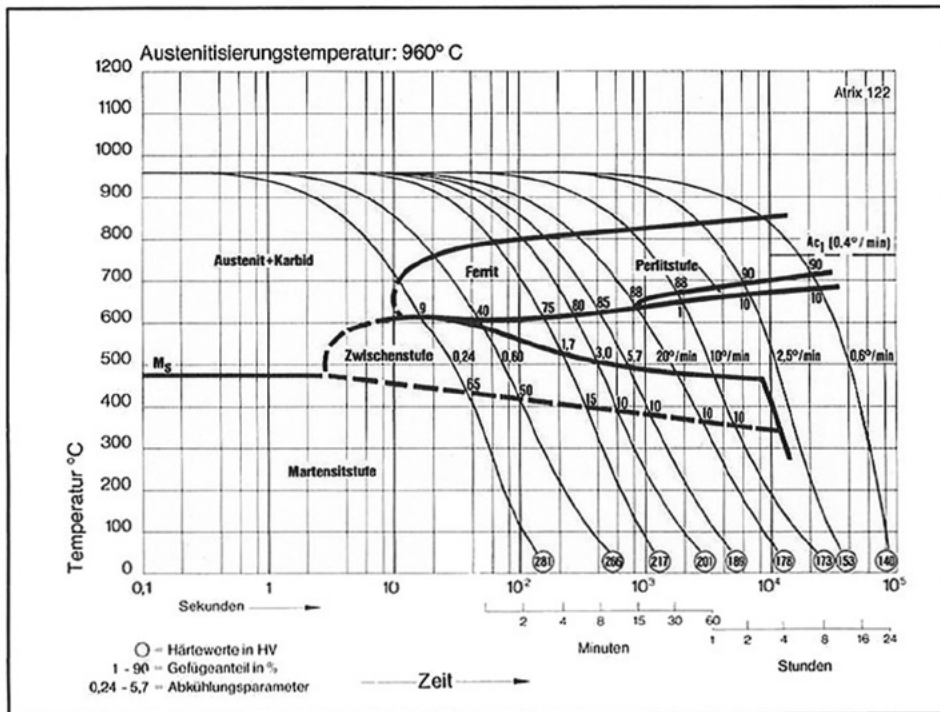
Mohyla et. al. /26/ tutkivat hitsin jälkilämpökäsittelyn (PWHT) vaikutusta 14MoV6-3 teräksen vanhenemiseen 450°C :een käyttölämpötilassa. Kuvasta 5.4.4 nähdään, että alhaisessa lämpötilassa (650°C) jälkilämpökäsittelyn hitsin kovuudet ovat n. 60HV_{10} suurempia kuin korkeimmassa lämpötilassa (715°C) jälkilämpökäsittelyn hitsin.

Kovuuden vaihtelun esitetään johtuvan erkaumarakenteen muutoksista käyttöiän kasvaessa. Kovuuden maksimiarvo korreloi pitkällä ajoilla tapahtuvan MX -tyyppisten karbidien erkautumisen kanssa. Syntyvien karbidien karkeutuminen johtaa kovuuden laskemiseen käyttöiän edelleen kasvaessa. /26/



Kuva 5.4.4 Eri lämpötilassa lämpökäsitellyjen hitsien kovuuksien riippuvuus käyttöstä (T = 450°C). /26/

Kuvassa 5.4.5 on esitetty 14MoV6-3 -teräksen CCT -käyrä. Kuvasta nähdään, että perliitin syntyminen on mahdollista vain erittäin hitailla jäätyminenopeuksilla (<20°C/min). /26/



Zwischenstufe = bainiitti, Perlitstufe = perliitti

Kuva 5.3.5 14MoV6-3 –teräksen CCT –käyrä. /27/

5.5 13CrMo4-5 –teräs (EN 1.7335, DIN 13CrMo44)

Tämä teräs (ennen 13CrMo44 /4/) kuuluu myös niukkaseosteisiin kuumalujiin ja on mikrorakenteeltaan ferriittis-bainiittinen toimitustilassa. Se kuuluu materiaaliryhmään 5.1, korkein käyttölämpötila on 500°C. /19, 31, 32/

Toimitustilalle +NT tehdään normalisointihehkus 900 – 960°C lämpötilassa. Hehkususta seuraa ilmajähdytys ja sen jälkeen päästö 660 – 730°C lämpötilassa. /19/

Teräksen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 5.5.1 ja mekaaniset ominaisuudet taulukossa 5.5.2.

Taulukko 5.5.1 13CrMo4-5 –teräksen kemiallinen koostumus. /19/

Teräs	EN	%C	%Si	%Mn	%S	%P	%Cr	%Mo	%Ni	Al _{tot}	%Cu
13CrMo4-5	1.7335	0.10 - 0.17	≤0.35	0.40 - 0.70	0.020	0.025	0.70 - 1.15	0.40 - 0.60	≤0.30	<0.040	≤0.30

Taulukko 5.5.2 13CrMo4-5 –teräksen mekaaniset ominaisuudet. /19/

Teräs	EN	Ylempi myötöraja tai venymisraja				Murtolujuus Rm Murtovenymä		
		T < 16	16 < T < 40	40 < T < 60	60 < T < 100	Mpa	l	t
		Mpa	Mpa	Mpa	Mpa			
13CrMo4-5	1.7335	290	290	280	-	440 - 590	22	20

Hitsauksessa ei tarvita esilämmitystä tiettyyn paksuuteen saakka. Taulukossa 5.5.2 on annettu rajapaksuudet vetypitoisuudesta ja lämmöntuonnista riippuen. Hitsien myöstöhekkutus tehdään taulukon 5.5.3 mukaisesti 630 - 700°C lämpötilassa. /31/

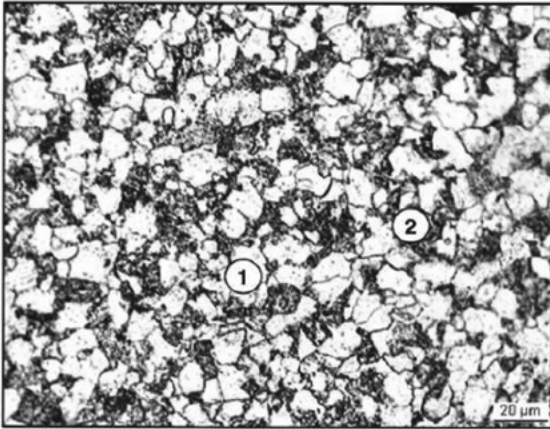
Taulukko 5.5.2 Teräksen 13CrMo4-5 ilman esikuumentusta hitsauksen rajapaksuus määritettynä SFS-EN 1011-2 tapa B mukaan. /31/

Vetypitoisuus HD [ml/100g]	Lämmöntuonti Q [kJ/mm]	Paksuus, max [mm]
5	1.5	10
4	1.5	12
3	1.5	15
5	2.0	14
4	2.0	16
3	2.0	19

Taulukko 5.5.3 Teräksen 13CrMo4-5 hitsien myöstöhekkutus (PWHT). /31/

Materiaali-ryhmä	terästyyppi	Vaikuttava aineenpaksuus w [mm]	Pitoaika [min]	Pito-lämpötila [°C]
5.1	CrMo-teräs, jossa ei ole V ja 0.75 < %Cr < 1.5 (esim. 13CrMo4-5)	<15 15 - 60 >60	2 x w, väh. 15 2 x w, väh. 60 40 + w	630 - 700

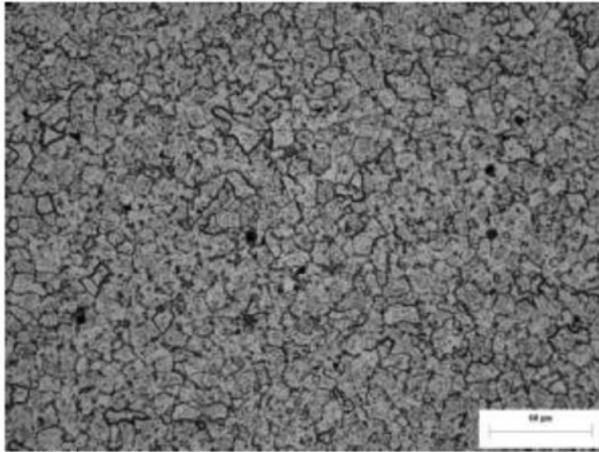
Kuvassa 5.5.1 nähdään toimitustilaisen 13CrMo4-5 –teräksen mikrorakennetta. Se on ferriittis – perliittis – bainiittinen. /15/



Gefüge: Ferrit mit Karbiden (1) + Bainit+Perlit (2)
Microstructure: ferrite with carbides (1) + bainite+perlite (2)

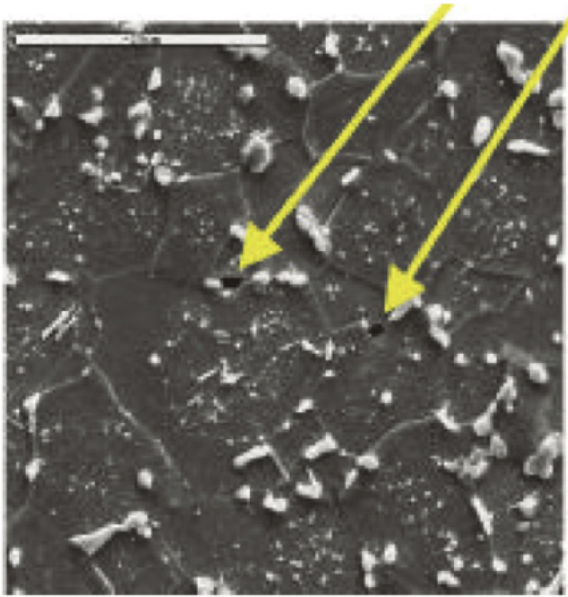
Kuva 5.5.1 13CrMo4-5 -
 teräksen mikrorakennetta
 toimitustilassa. /15/

Rigueira et. al. tutkivat 253 155h käytetyn 13CrMo4-5 tulistinputken mikrorakennetta. Putken halkaisija oli kasvanut käytössä 5% mikä kertoo siitä, että viruminen on edennyt jo pitkälle. Kuvassa 5.4.2 nähdään putken mikrorakennetta valomikroskoopilla kuvattuna. Kuvasta nähdään, että bainiitti ja perliitti alueet ovat hajaantuneet ja rakenne on ferriittia ja karbideja. /28/



Kuva 5.5.2 Pitkään käytetyn
 (t = 253 155h, T = 550°C)
 13CrMo4-5 putken mikro-
 rakennetta optisella
 mikroskoopilla (OM)
 kuvattuna. /28/

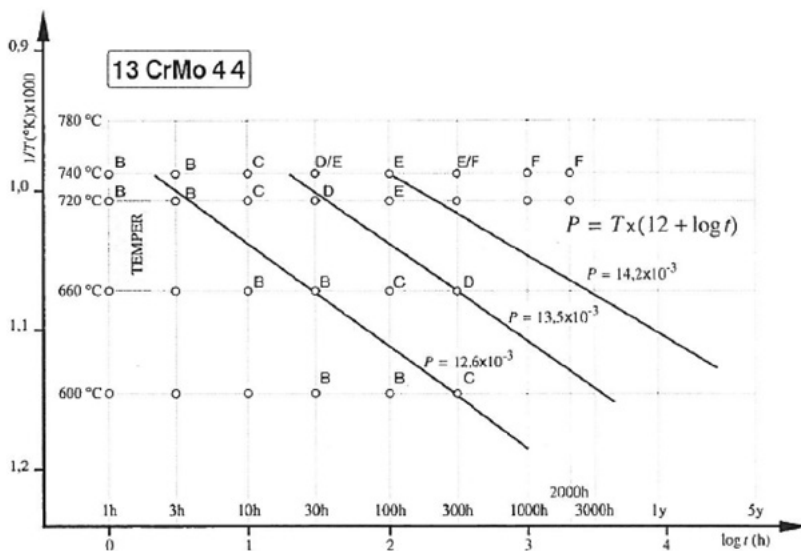
Kuvassa 5.5.3 puolestaan nähdään saman putken mikrorakennetta pyyhkäiselektronimikroskoopilla (SEM) kuvattuna. Keltaiset nuolet osoittavat raerajoilla oleviin virumis- onkaloihin. Mikrorakenteen perusteella viruminen on edennyt materiaalissa tertiääri- vaiheeseen, mikä on odotettavaa lähes 29 vuoden käyttöään jälkeen.



Kuva 5.5.3 SEM/BEI kuva 13CrMo4-5 -teräksen rae-rajoilla olevista virumis-onkaloista. /28/

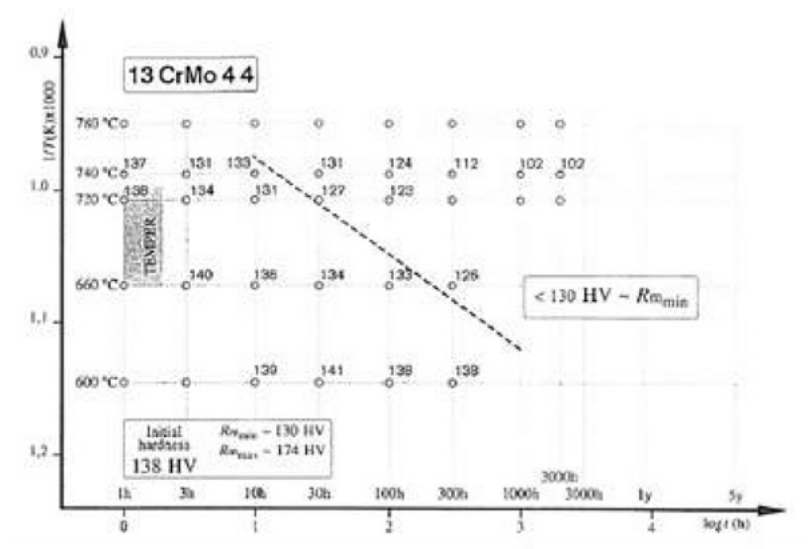
Salosen ja Auerkarin tutkimusten perusteella teräs noudattaa myös hyvin Larsen – Miller –parametrin mukaista riippuvuutta vakion C arvolla 12. /29/

Kuvassa 5.5.4 on esitetty teräksen mikrorakennemuutosten riippuvuus ajasta ja lämpötilasta. Kuvassa on käytetty kappaleessa 4.3 esitettyä luokittelua. /14/



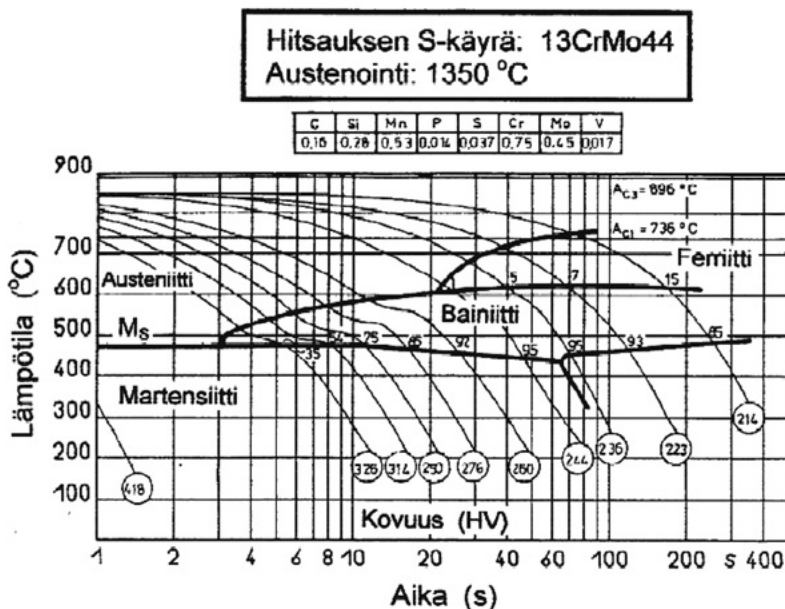
Kuva 5.5.4 Teräksen 13CrMo4-5 mikrorakennemuutosten aika-lämpötilariippuvuus. /29/

Kovuudet noudattavat myös samankaltaista $1/T - \log t$ -riippuvuutta. Kuvan 5.5.5 mukaan suorien kulmakerroin on likipitään sama kuin samoihin mikrorakennemuutoksiin johtavia aika-lämpötilayhdistelmiä kuvaavat suorat kuvassa 5.5.4.



Kuva 5.5.5 Teräksen 13CrMo4-5 kovuuden aika-lämpötilariippuvuus. /29/

Kuvassa 5.5.6 on 13CrMo4-5 -teräksen CCT -käyrä, josta voidaan ennustaa hitsauksessa syntyviä mikrorakenteita ja kovuutta. /14/



Kuva 5.5.6 13CrMo4-5 (kuvassa 13CrMo44) -teräksen CCT -käyrä. /14/

5.6 10CrMo9-10 -teräs (EN 1.7380, DIN 10CrMo910)

Teräs on mikrorakenteeltaan toimitustilassa ferriittis-bainiittis-martensiittinen. Tyyppisiä käyttökohteita ovat tulistimen osat ja päähöyrylinjojen kuuma pää /4, 18/

Teräs kuuluu materiaalityypin 5.2 ja sen korkein sallittu käyttölämpötila on 550°C. /19, 31, 32/

Hiilikvivalentin arvo standardin mukaisen koostumuksen (kts. taulukko 5.6.1) mukaan laskettuna vaihtelee välillä $CE = 0.73 - 1.01$. /20/ Teräs kuuluu materiaalityypin 5.2. /32/

Toimitustilalle +NT tehdään normalisointihehkus 900 – 960°C lämpötilassa (jäähdytys ilmassa) ja päästö 680 – 750°C lämpötilassa (jäähdytys ilmassa). /19/

Mekaaniset ominaisuudet on annettu taulukossa 5.6.2. /19/

Taulukko 5.6.1 10CrMo9-10 -teräksen kemiallinen koostumus. /19/

Teräs	EN	%C	%Si	%Mn	%S	%P	%Cr	%Mo	%Ni	Al _{tot}	%Cu
10CrMo9-10	1.738	0.08 - 0.14	≤0.50	0.30 - 0.70	0.020	0.025	2.0 - 2.5	0.9 - 1.10	≤0.30	<0.040	≤0.30

Taulukko 5.6.2 10CrMo9-10 teräksen mekaaniset ominaisuudet. /19/

Teräs	EN	Ylempi myötöraja tai venymisraja				Murtolujuus R _m	Murtovenymä	
		T < 16	16 < T < 40	40 < T < 60	60 < T < 100		l	t
		Mpa	Mpa	Mpa	Mpa	Mpa		
10CrMo9-10	1.7380	280	280	270	-	480 - 630	22	20

Teräs kuuluu rajoitetusti hitsattaviin teräksiin ja vaatii esikuumennuksen sekä myöstöhehkuksen. Taulukossa 5.6.3 on annettu suositeltavat esikuumennuslämpötilat. Myöstöhehkus tehdään 670 – 720°C lämpötilassa. /31/

Taulukko 5.6.3 10CrMo9-10 teräksen esikuumennuslämpötilat. /31/

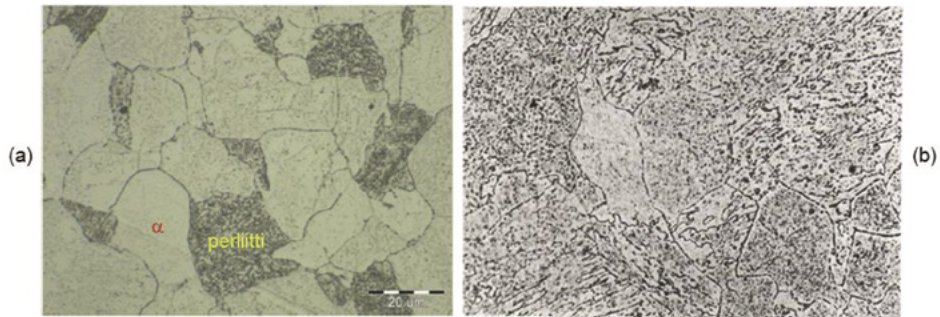
Terästyypin	Aineenpaksuus [mm]	Vähimmäisesikuumennus- ja välipalkolämpötila [°C]			Enimmäisvälipalkolämpötila [°C]
		Hitsiaineen vetypitoisuus			
		Vetyateikko D	Vetyateikko C	Vetyateikko B	
10CrMo9-10	<15	20	20	100	250
	15 - 30	75	75	100	
	>30	75	100	ei sovellu	

Michel et. al. ovat tutkineet teräksen mikrorakenteen ja mekaanisten ominaisuuksien muuttumista virumisen aikana. Kuvassa 5.6.1 nähdään toimitustilaisen (a) ja 102 000h käytössä olleen (b) teräksen mikrorakennetta. Lähtötilanteessa teräkselle on tehty normalisointi- sekä päästöhehkytys. Mikrorakenne on ferriittis-perliittinen. Lämpökäsittelyjen tarkoituksena on ollut aikaansaada teräksen mahdollisimman stabiili rakenne. /35/

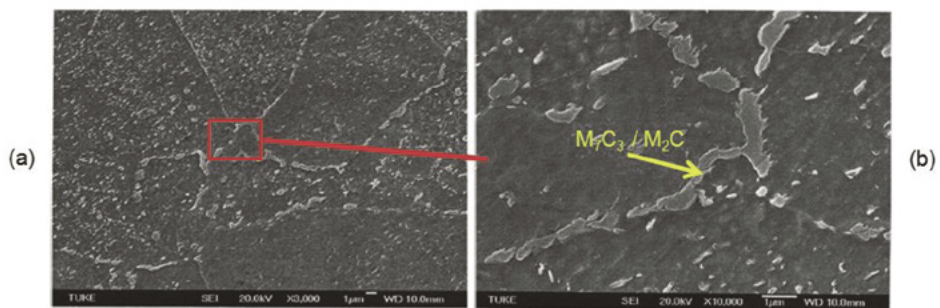
Pitkään käytössä olleessa teräksessä perliittilamellit ovat pilkkoutuneet ja karbidit alkaneet palloutua. /35/

Eliniän kasvaessa rakenteessa tapahtuu myös sekundääristä erkautumista ja rakenne muuttuu ferriitin ja karbidien seokseksi. Noin 260 000h käyttöänsä jälkeen rakennetta hallitseva piirre on karbidien karkeneminen ja karkeiden karbidien erkautuminen raerajoille (kts. kuva 5.6.2). /35/

Kuva 5.6.1 10CrMo9-10 teräksen mikrorakennetta, a) normalisoitu ja päästöhehkytetty, b) 102 000h käytön jälkeen (T = 530°C). /35/

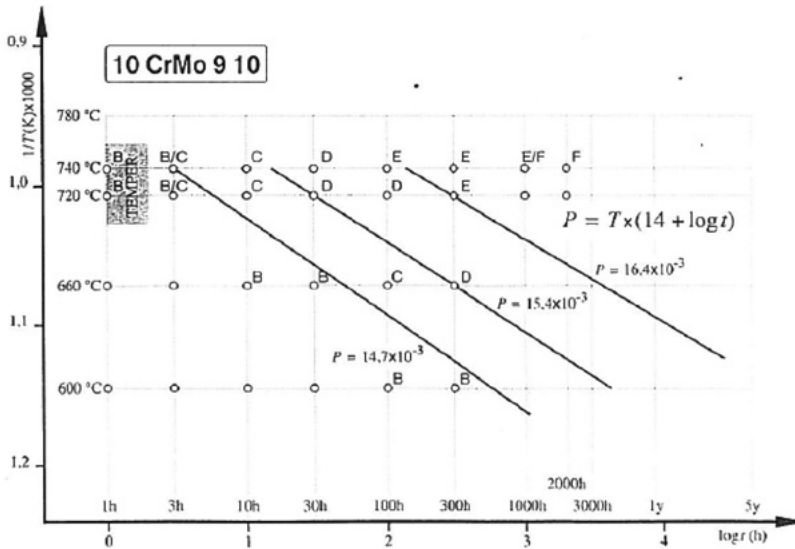


Kuva 5.6.2 Raerajoille erkautuneita M_7C_3 ja M_2C -tyyppisiä karbideja. /35/



Kuvassa 5.6.3 on esitetty teräksen mikrorakennemuutosten riippuvuus ajasta ja lämpötilasta. Kuvassa on käytetty kappaleessa 4.3 esitettyä luokittelua. /29, 14/

Teräs noudattaa myös hyvin Larsson – Miller –parametrin mukaista riippuvuutta vakion C arvolla 14. /28/



Kuva 5.6.3 Teräksen 10CrMo9-10 mikrorakennemuutosten aika-lämpötilariippuvuus. /29/

5.7 X20CrMoV11-1 -teräs (EN 1.4922)

Teräs on pähöryputkissa useasti käytössä oleva kuumaluja runsasseosteinen teräs. Se on mikrorakenteeltaan martensiittinen. Teräs on kehitetty 1950 -luvulla voimalaitoskomponenttien materiaaliksi. Virumislujuus perustuu liuoslujittumiseen ja $M_{23}C_6$ -tyyppisten karbidien erkautumiseen. Se kuuluu materiaaliryhmään 6.4 ja korkein käyttölämpötila on 550°C /4, 19, 32, 36, 37/

Toimitustilalle +NT tehdään normalisointihehkkutus 1020 – 1080°C lämpötilassa. Ilmassa tapahtuvan jäähtymisen jälkeen tehdään päästöhehkkutus 730 – 780°C lämpötilassa. /19/

Teräksen standardin mukainen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 5.7.1 ja mekaaniset ominaisuudet taulukossa 5.7.2.

Taulukko 7.1.1 X20CrMoV11-1-teräksen kemiallinen koostumus. /36/

Teräs	EN	%C	%Si	%Mn	%S	%P	%Cr	%Ni	%V
X20CrMoV11-1	1.4922	0.17 - 0.23	<0.50	<1.00	0.025	0.015	10.5 - 12.5	0.30 - 0.80	0.25 - 0.35

Taulukko 7.1.2 X20CrMoV11-1 -teräksen mekaaniset ominaisuudet. /36/

Teräs	EN	TT	Rp0.2	Rm	A%
			MPa	MPa	
			min.		
X20CrMoV11-1	1.4922	+QT	500	700 - 850	16

Hitsaus välijähdytyksineen on erittäin vaativa ja monimutkainen tehtävä, koska teräs on erittäin helposti karkeneva ja hitsattuna tavattoman hauras. Hitsaus edellyttää esikuumennuksen, välipalkolämpötilan eli palkojen välisen lämpötilan, välijähdytyksen ja jälkihehcutuksen huolellista kontrollointia. /4/

Esikuumennussuositus on seuraava:

- 200°C, kun $s < 8\text{mm}$, hitsauksen jälkeen välijäähtyminen alle 130°C:een lämpötilaan ei kuitenkaan alle 80°C.
- 250°C, kun $s > 8\text{mm}$, hitsaus martensiittialueella, esikuumennus- / välipalkolämpötila ei saa olla yli 300°C
- 400°C, hitsaus austeniittialueella, esikuumennus- / välipalkolämpötila ei saa olla yli 450°C /4/

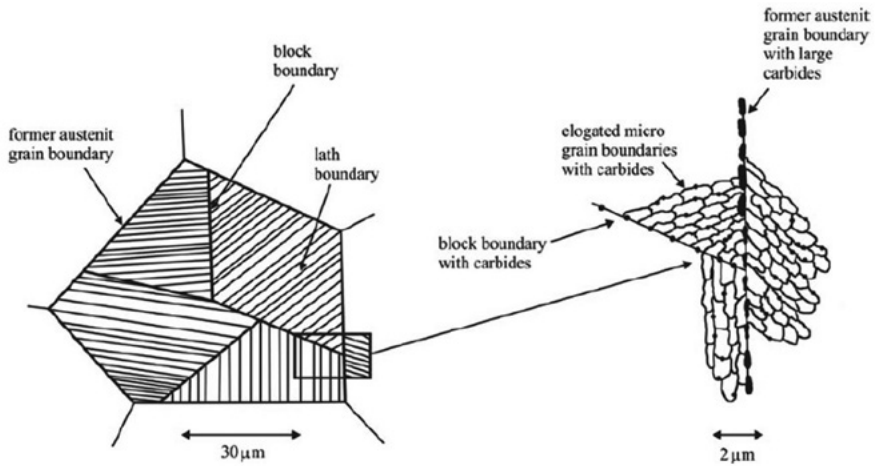
Hitsin jälkilämpökäsittely tehdään taulukon 7.1.3 suositusten mukaan.

Taulukko 7.1.3 X20CrMoV11-1 –teräksen hitsin jälkilämpökäsittely (PWHT). /20/

Materiaali-ryhmä	Teräs	Paksuus [mm]	Pitoaika [min]	Pito-lämpötila [°C]
6.4	X20CrMoV11-1	<12	30	
		12 - 60	2.5 x w	730 - 770
		>60	90+w	

Bazazi on tutkinut perusteellisesti X20CrMoV12-1 –teräksen mikrorakennetta väitöskirjatyössään. Tulosten mukaan virumisen alkuvaiheissa dislokaatiotiheys ei juurikaan muutu. Sen sijaan alirakenne (subgrain) kasvaa, mistä seuraa karbidien lujittavan vaikutuksen heikkenemistä pitkän aikavälin virumisessa. Pitkäaikaisessa käytössä (long term creep) tapahtuu erkautumista ja erkaumien karkenemista. Tutkitussa teräksessä erkaumat olivat pääasiassa $M_{23}C_6$ – ja VX –tyyppisiä karbideja, mutta myös Lavesin faasia havaittiin HAADF (high angle annular dark field –kontrasti) mikroskoopilla. /37/

Tavallisesti teräksen lämpökäsittely sisältää austenitoinnin, nopean jäädytyksen ja normalisoinnin. Nopea jäädytys aikaansaa martensiittisen mikrorakenteen, joka muuttuu normalisoinnin yhteydessä ferriittiseksi alirakenteeksi (subgrain), jossa on karbideja ja karbonitridejä erkautuneena pääasiassa entisille austeniitin raerajoille (kts. kuva 5.7.1). /37/

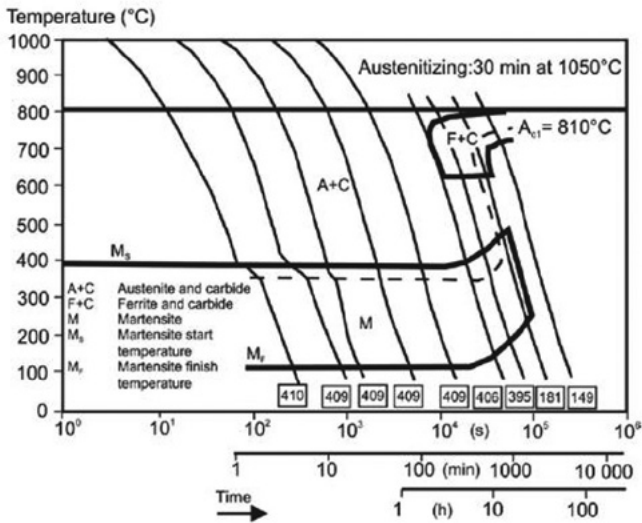


Kuva 5.7.1 Periaatekuva X12CrMoV12-1 -teräksen mikrorakenteesta. /37/

Kuvassa 5.7.2 nähdään teräkselle määritetty CCT -kuvaaja. Kuvasta nähdään teräksen olevan erittäin karkeneva. Kovuus ei juuri muutu (n. 410HV10) lähes 10 tunnin jäähtymisajalla 1050°C lämpötilasta jäädytettäessä. /37/

Tämä merkitsee sitä, että hitsauksen yhteydessä tapahtuvaa lämpövyöhykkeen karkenemista on erittäin vaikea välttää alle 400°C:een esilämmityksellä, eli M_s -lämpötilan alittuessa. /37/

Kuva 5.7.2 X20CrMoV12-1 -teräksen CCT -käyrä. /37/



5.8 X10CrMoVNb91 (EN 1.4903, P-91)

Teräs on 9%Cr seostettu ferriittinen teräs, joka on suunniteltu korkeisiin lämpötiloihin. Runsaasta seostuksesta johtuen sen lujuus ja hapettumisenkestävyys säilyvät hyvinä aina 600°C saakka. /38, 39/

Yleensä saumattomien painelaiteputkien toimitustila on +NT, mutta nuorrutus voi olla tarpeen halutun rakenteen ja materiaaliominaisuuksien saavuttamiseksi seinämänpaksuuksilla $T > 25$ mm tai suhteilla $T/D > 0,15$. Menettely on valmistajan päätettävissä, mutta siitä on ilmoitettava asiakkaalle kyselyn ja tilauksen yhteydessä. Näiden nuorrutettujen putkien nimikkeeseen lisätään tunnus ”+QT”. /19/

Normalisointi tehdään 1040 – 1090°C lämpötilassa. Ilmassa tapahtuvan jäähtytyksen jälkeen martensiittiselle rakenteelle tehdään päästöhehkus 730 – 780°C lämpötilassa. /19/

Teräksen standardin mukainen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 5.8.1 ja mekaaniset ominaisuudet taulukossa 5.8.2. Teräs kuuluu materiaaliryhmään 6.4./32/

Taulukko 5.8.1 X10CrMoVNb91 –teräksen kemiallinen koostumus. /19/

Teräs	EN	%C	%Si	%Mn	%S	%P	%Cr	%Mo	%Ni	Al _{tot}	%Cu	Nb	V
X10CrMoVNb91	1.4309	0.08 - 0.12	0.20 - 0.50	0.30 - 0.60	0.01	0.02	8.00 - 9.50	0.85-1.05	≤0.40	<0.040	≤0.30	0.06-0.10	0.18-0.25

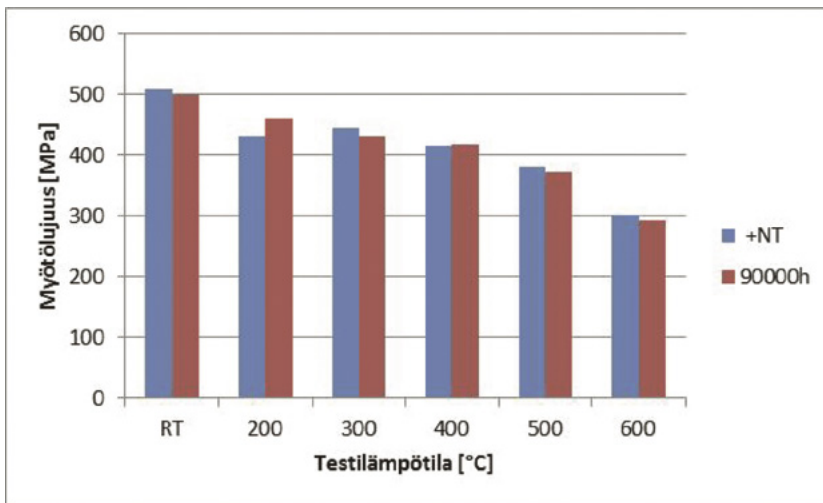
Taulukko 5.8.2 X10CrMoVNb91 –teräksen mekaaniset ominaisuudet. /19/

Teräs	EN	Ylempi myötöraja tai venymisraja				Murtolujuus R _m	Murtovenymä	
		T < 16	16 < T < 40	40 < T < 60	60 < T < 100		A min. %	
		Mpa	Mpa	Mpa	Mpa	Mpa	l	t
X10CrMoVNb91	1.4309	450	450	450	450	630 - 830	19	17

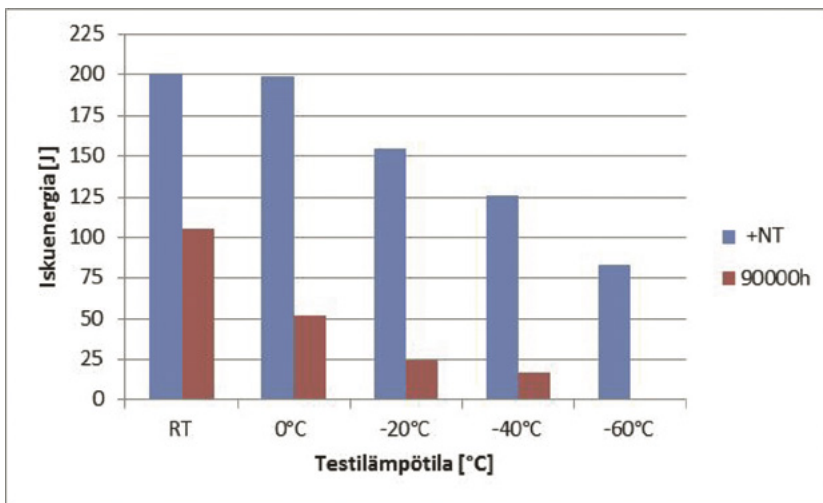
Hitsisaumat lämpökäsitellään hitsauksen jälkeen (PWHT) 730 – 780°C:een lämpötilassa. Pitoaika riippuu paksuudesta, ollen 60 min (< 30mm seinämänpaksuudella), 120 min (T = 30...60mm) tai $2 \times e_n$ (> 60 mm seinämänpaksuudet, e_n = nimellispaksuus). /34/

Kuvassa 5.8.1 on esitetty lähteestä /40/ rekonstruoitu pylväskuvaaja toimitustilaisen ja 90 000h käytössä (T = 540°C, P = 18MPa) olleen putken ($\phi = 325 \times 38$ mm) myötölujuuksista. Kuvan mukaan mekaaniset ominaisuudet eivät ole juuri muuttuneet käytön aikana.

Sen sijaan iskuenergiaa tarkasteltaessa havaitaan käyttöiällä olevan huomattava vaikutus siihen. Kuvassa 5.8.2 on esitetty rekonstruoitu pylväskuvaaja X10CrMoVNb –teräksen iskutitkeydestä. Sen mukaan toimitustilaisen teräksen transitiolämpötila on alle alimman testilämpötilan (eli alle -60°C) 27J:n iskuenergiaa kriteerinä käytettäessä, kun taas 90 000h käytössä olleen materiaalin transitiolämpötila on luokkaa -20°C eli se on noussut selvästi. /40/



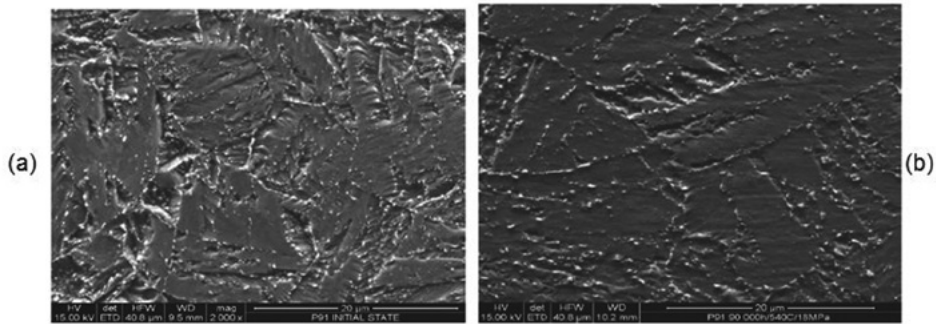
Kuva 5.8.1 X10CrMoVNb91 –teräksen myötölujuus toimitustilassa (+NT) ja 90 000h käytön jälkeen (T = 540°C, p = 18MPa). /40/



Kuva 5.8.2 X10CrMoVNb91 –teräksen Charpy-V iskuenergia toimitustilassa (+NT) ja 90 000h käytön (T = 540°C, p = 18MPa) jälkeen eri lämpötiloissa. /40/

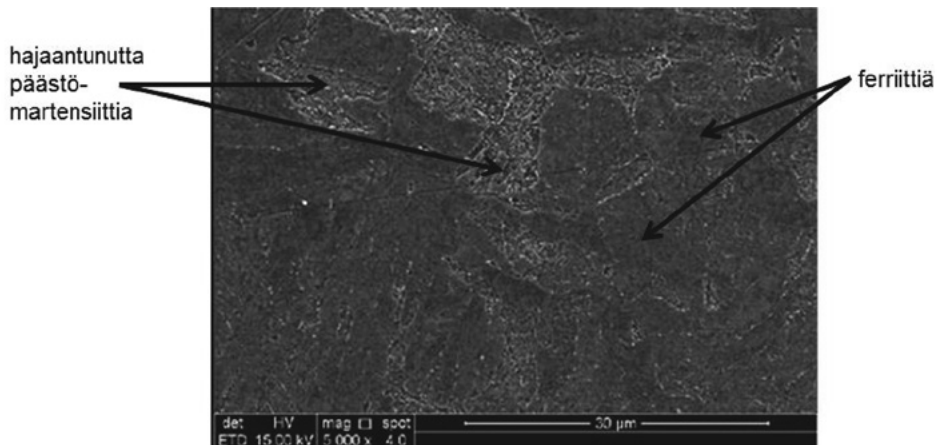
Kuvassa 5.8.3 nähdään teräksen mikrorakennetta toimitustilaisena (+NT) ja 90 000h käytön jälkeen. Toimitustilaisen materiaalin mikrorakennetta hallitsee päästömartensiitti ja hienojakoinen MX –erkaumarakenne. Erkautumista on tapahtunut sekä raerajoille, että ferriittirakeisiin. $M_{23}C_6$ –erkaumat stabiloivat sälemartensiittista rakennetta. /40/

Kuvassa 5.8.3 b) martensiitti on osittain hajaantunut ja karbidit ovat karkeutuneet, mikä on odotettavissa pitkäaikaisen lämpökäsittelyn tuloksena. /40/



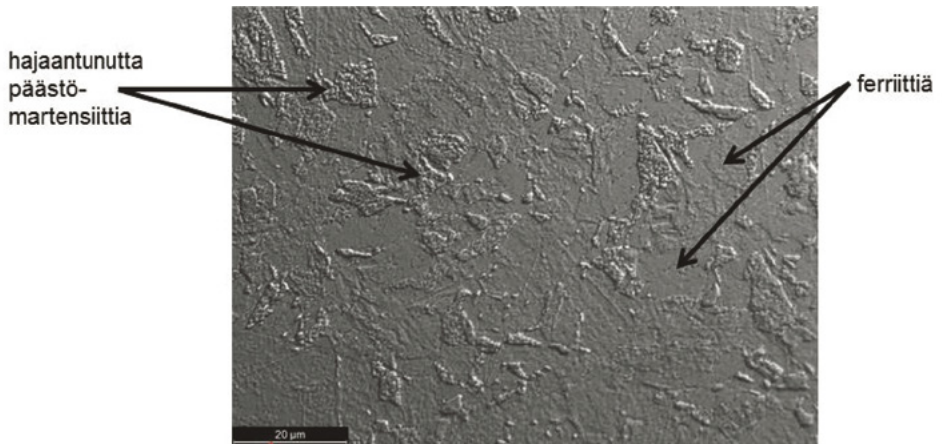
Kuva 5.8.3 X10CrMoVNb –teräksen mikrorakennetta a) toimitustilassa ja b) 90 000h tunnin käytön jälkeen. /40/

Kuvassa 5.8.4 nähdään Oulussa sijaitsevan Toppilan I lämpövoimalan sekundääritulistinputken mikrorakennetta (materiaali X10CrMoVNB91). Putki on ollut käytössä 117 000h ja FESEM mikroskoopilla tarkasteltuna mikrorakenne koostuu hajaantuneesta päästömartensiitista ja ferriittistä. Rakenne on siis samankaltainen lähteessä /40/ esitetyn kanssa.



Kuva 5.8.4 X10CrMoVNb –teräksen mikrorakennetta 117 000h käytön jälkeen. FESEM/SEI –kuva. (©Timo Kauppi).

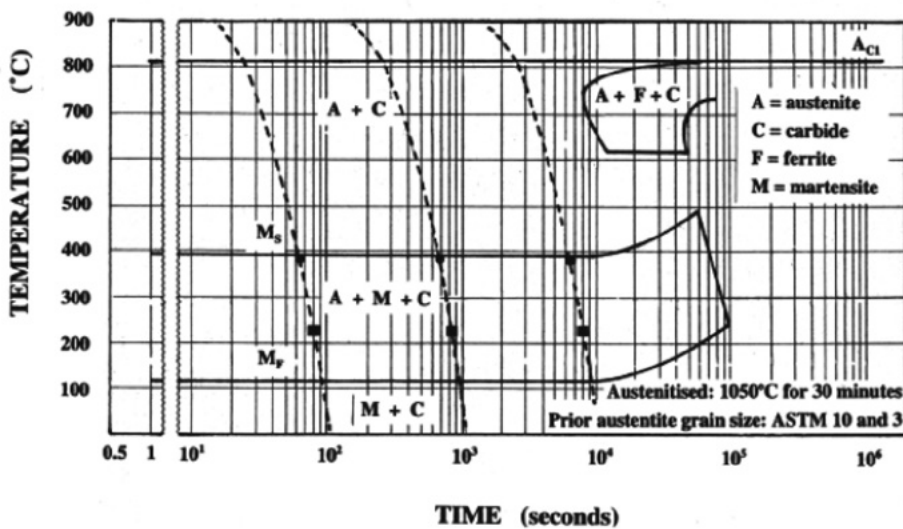
Kuvassa 5.8.5 nähdään samasta teräksestä optisella mikroskoopilla otettu DIC (Differential Interference Contrast) –kuva, jossa eri faasit erottuvat selvemmin. Samassa kuvassa nähdään putki, josta näyte on leikattu. Vaaleat pisteet kuvassa ovat MX –tyyppisiä erkaumia.



Kuva 5.8.5
 10CrMoVNb
 -teräksen
 mikrorakennetta
 117 000h käytön
 jälkeen.
 OM/DIC -kuva.
 (©Timo Kauppi).



Kuvassa 5.8.6 nähdään P91 -teräksen CCT -diagrammi. Diagrammi perustuu K. Haarmann et. al. työhön ja sitä on täydennetty Sulaimanin väitöskirjatyössä. Sen mukaan teräs on erittäin helposti karkeneva ja siinä voi esiintyä jäännösausteniittia aina n. 100°C lämpötilaan saakka. /38, 41/



Kuva 5.8.6 P91-teräksen CCT -diagrammi. /38, 41/

6 Lähteet

- /1/ Spear K. E., Visco S., Wuchina E. J., Wachsman E.D. "High Temperature Materials", Web –publication, http://www.electrochem.org/dl/interface/spr/spro6/spro6_p48-51.pdf.
- /2/ "Tulenkestävät teräkset", Böhler, web –dokumentti, <http://www.sten.fi/data/attachments/H000FIN.pdf>.
- /3/ Mäkelä J., "Molybdeenin vaikutus stabiloidun ferriittisen ruostumattoman teräksen hapettumiseen korkeissa lämpötiloissa", DI-työ, TTY, 2011, 94 s.
- /4/ Lukkari J., "Kuumalujat teräkset ja niiden hitsaus", kunnossapitokoulu n:o 49, kunnossapitolehden erikoisliite, 1998, Web-dokumentti, www.promaint.net/downloader.asp?id=74&type=1.
- /5/ "Painelaiteteräkset, levytuotteet. Osa 2: kuumalujat seostamattomat ja seostetut teräkset", kansallinen standardi, SFS-EN 10028-2, 2009, 51 s.
- /6/ "Tulenkestävät teräkset ja nikkelseokset", kansallinen standardi, SFS-EN 10095, 1999, 40 s.
- /7/ Thermax, heat resistant steels, web –dokumentti, http://www.thyssenkrupp-nirosta.de/fileadmin/media/PDF/thermax_en.pdf
- /8/ Korroosiokäsikirja
- /9/ Kelly, J., "Heat Resistant Alloys", Rolled Alloys, web-dokumentti, <http://www.rolledalloys.com/trcdocs/heatresist/handbook.pdf>
- /10/ K. Ikonen, K. Kantola, Murtumismekaniikka, Otatiето, 1986.
- /11/ Miekk-Oja H., et. al.,
- /12/ Dieter G.E., Mechanical Metallurgy, 1988, SI Metric Edition, McGraw-Hill, ISBN 0-07-100406-8).
- /13/ Salonen J., Auerkari P., "Microstructural degradation of boiler tube steels under long term exposure to high temperature", VTT manufacturing technology, VTT Publications 280, ESPOO, 1996, 69 p.
- /13/ Toft L. H., Marsden R.A., "The structure and properties of 1%Cr-0.5%Mo steels after service in GEGB power stations", Structural processes in creep, London, ISI, 1961, pp. 276 – 294, (ISI Spec. Rep. No. 70).
- /14/ Yang R. C., Chen K., Feng H. X., Wang H., ACTA METALLURGICA SINICA(ENGLISH LETTERS, Vol.17 No.4, August 2004, pp. 471 - 476.
- /15/ VGB–TW 507e – Part2 Microstructure Rating Charts, January 2005.

- /16/ VGB Powertech E.V., websivut, http://www.vgb.org/en/vgb_powertech.html
- /17/ ”Terästen nimekejärjestelmät. Osa 1: Terästen nimikkeet”, kansallinen standardi, SFS-EN 10027-1, 2005, 49 s.
- /18/ Kirssi A., ”Höyrykattiloiden kuumankestävät materiaalit”, kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Energia- ja ympäristötekniikan osasto, 2007, 38 s.
- /19/ ”Saumattomat painelaiteteräsputket. Tekniset toimitusehdot. Osa 2: Kuumalujat seostamattomat ja seostetut teräsputket”, kansallinen standardi, SFS-EN 10216-2 + A1 + A2, 2007, 82 s.
- /20/ Lukkari J., ”Kuumalujaa hitsausta”, Hitsausuutiset, nro 1, 2009, s. 4 – 10.
- /21/ Salonen J., ”Compound-putken ja 15Mo3 –teräksen mikrorakennemuutokset pitkäaikaisessa hehkutuksessa”, VTT –julkaisuja 810, Espoo, 1995, 46 s.
- /22/ Fakić B., Burić A., Muminović B., Tomasević S., 15th International Research/Expert Conference, “Trends in the Development of Machinery and Associated Technology”, TMT 2011, Prague, 12 – 18 September 2011, p. 129 – 132.
- /23/ TTA/TTT –Diagrams, web-dokumentti, <http://mercury.kau.ac.kr/welding/Welding%20Technology%20II%20-%20Welding%20Metallurgy/Chapter%202%20-TTA%20.%20TTT%20-%20Diagrams.pdf>
- /24/ Loots R., “Susceptibility of Service Exposed Creep Resistant Materials to Reheat Cracking During Repair Welding”, dissertation, University of Pretoria, 2003, p. 25
- /25/ Hodžić D., Hajro I., 15th International Research/Expert Conference, “Trends in the Development of Machinery and Associated Technology”, TMT 2012, Dubai, UAE, 10 – 12 September, p. 155 – 158.
- /26/ Honkalampi O.-P., Kujansuu T., Luukkonen R., Suomalainen T., Opintojakso 3K7314, projektityö, kevät 2013.
- /27/ Mohyla P., Tomčík P., Beneš L., Hlavaty I., Metal Science and Heat Treatment, 2011, vol. 53, no 7 – 8, p. 374 -378.
- /28/ Database of Steel Transformation Diagrams, web –julkaisu, <http://www.kaker.com/std/cct/html/1035.html>, 2011, ©Steel Data.
- /29/ Rigueira G., Furtado H.C., Lisboa M.B., de Almeida L.H., Acta Microscopica, Vol. 18, Supp. C, 2009, p. 145 - 146.
- /30/ Salonen J., Auerkari P., VTT Publications 280, Espoo, 1996, ISSN 1235-0621, p. 69.
- /31/ ”Hitsaus. Metallisten materiaalien hitsaussuosituksset. Osa 2: ferriitisten terästen kaarihitsaus.” Standardi, SFS-EN 1011-2, 117 s.
- /32/ ”Metallic Industrial Piping, Part 2: Materials”, kansallinen standardi, SFS-EN 13480-2, 2013, 82 s.
- /33/ ”Metallic Industrial Piping, Part 4: Fabrication and Installation”, kansallinen standardi, SFS-EN 13480-4, 2013, 49 s.
- /34/ ”Lämmittämättömät painesäiliöt. Osa 4: Valmistus”, kansallinen standardi, SFS-EN 13445-4, 2012, 107 s.
- /35/ Michel J., Marián B., Marek V., ”Microstructure and Mechanical Properties Degradation of MoCr Creep Resistant Steel Operating Under Creep Properties”, Materials Engineering, 18 (2011), p. 57 – 62.

- /36/ ”Virumislujat teräkset, nikkeli- ja kobolttiseokset”, kansallinen standardi, SFS-EN 10302, 2008, 50 s.
- /37/ Bazazi A., A., ”Evolution of Microstructure during Long-term Creep of a Tempered Martensite Ferritic Steel”, doctoral thesis, der Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum, 2009, 108 s.
- /38/ Sulaiman S., Ph. D. thesis, University of Wollongong, Materials Engineering, 2007, p. 4.
- /39/ Kumar A., Choudhary B. K., Laha K., Jayakumar T., Bhanu Sankara Rao K., Raj B., Trand. Indian Inst. Met., Vol 56, No. 5, October 2003, pp. 483 – 497.
- /40/ Zielinski A., Doprzanski J., Archives of Materials Science and Engineering, Vol. 60, Issue 2, April 2013, World academy of Materials and Manufacturing Engineering, pp. 72 – 81.
- /41/ Vallourec & Mannesmann Tubes, 1999, The P91/T91 Book, pp. 14 – 29.

Tässä kirjallisuusselvityksessä on tarkasteltu korkean lämpötilan teräksiä. Selvitys on tehty MineSteel –projektissa vuosina 2012 ja 2013 osallistujayritysten tarpeisiin perustuen.

Projektin tutkimusten painopiste on ollut kulutuskestävissä teräksissä, mutta kaivoksissa joudutaan käyttämään muitakin materiaaleja. Julkaisuun on pyritty kokoamaan keskeinen teoretieto kuumalujiin ja tulenkestäviin teräksiin liittyen. Lisäksi on yksityiskohtaisesti esitelty kuusi kuumalujaa terästä. Tulevaisuudessa teräskohtaisia esittelyjä voidaan lisätä tarpeen mukaan.

Julkaisua voidaan käyttää oppimateriaalina kuumalujien ja tulenkestävien terästen perusteiden opiskelussa.