

## Falen of Presteren: Het gedrag van materialen bij hoge temperatuur

*Ing. E.W. Schuring, ECN, secretaris VeMet*

Op dinsdag 17 maart organiseerden de Contactgroep Fractografie en de Kruipcommissie (KruipCie) van de Vereniging Metalen (VeMet) voor de derde keer een bijeenkomst rond het thema Falen of Presteren. Deze keer met subthema het gedrag van materialen bij hoge temperatuur. Gastheer was het NLR in Marknesse. 33 Geïnteresseerden lieten zich informeren over materiaalgedrag bij hoge temperaturen en een interessante rondleiding door de laboratoria van NLR.

Na een inleiding, 'Examples on Relaxation Cracking in Stainless steel 347H', door dhr Verstraaten van Technip over praktijkgevallen van relaxatie scheurvorming (relaxation cracking), verzorgde dhr Van Wortel van TNO-Industrie & Techniek een presentatie over dit faalmechanisme. Dhr Verstraaten toonde enkele voorbeeld van relaxatie scheurvorming in installaties bij 680-690°C ontwerptemperatuur. De relaxatie scheuren traden op, op locatie met en zonder mechanische spanningen en starten allemaal bij een lasverbinding. Binnen enkele maanden was de hele pijpwand van een hoofdpijp doorgescheurd en traden lekkages op.

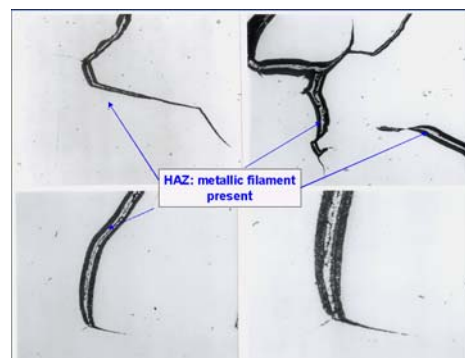


In de presentatie 'Control of relaxation cracking in austenitic high temperature components' over dit faalmechanisme van dhr Van Wortel werd gestart met een eerste keer dat dit schademechanisme in Nederland werd onderkend. Dit betrof een schadegeval uit 1991, en betrof het falen van een procesinstallatie uit A800H. Het mechanisme blijkt al meer dan 30 jaar bekend te zijn, maar onder verschillende

benamingen. Dhr Van Wortel geeft hiervan een opsomming. Enkele voorbeelden van meer bekende namen zijn: Relaxation Cracking (RC), Stress Assisted Grain Boundary Oxidation (SAGBO) en Stress Induced Cracking (SIC).

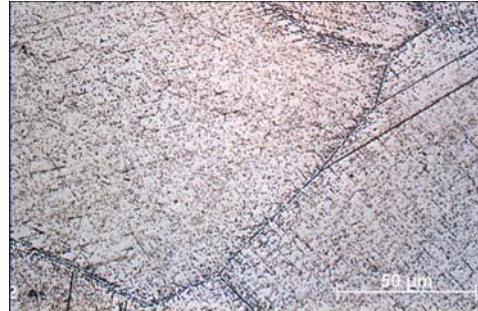
Kenmerkende karakteristieken waaraan relaxatie scheurvorming (Relaxation Cracking) te herkennen is zijn:

- Aanwezigheid van een metallisch filament in de scheuren, dit komt in 90% van de gevallen voor, en alleen van Alloy 617 is bekend dat deze legering een dergelijk filament niet vormt.
- Voids voorafgaand aan de scheuren.
- Scheurvorming treedt op naast de las met restspanningen en in de aanwezigheid van kouddeformatie.
- De hardheid van het materiaal is hoger dan 200HV5.
- De metaaltemperatuur ligt tussen 500°C en 750°C.
- De scheurvorming treedt binnen 2-3 jaar na in bedrijf name op. Daarna niet meer!



Uit onderzoek van TNO is gebleken dat relaxatie scheurvorming optreedt in precipitatiehardende (eng.: age hardening) legeringen. Enkele voorbeelden van deze legeringen zijn: A800H, AISI347, AISI304H, AISI316H en AISI321H.

Onder de aanwezigheid van restspanningen, bijvoorbeeld als gevolg van lassen of kouddeformatie, maar ook in aanwezigheid van systeemspanningen, treedt een zeer fijne precipitatie van carbiden op bij gebruikstemperaturen van 500-750°C. Deze carbiden precipiteren in de matrix van het materiaal en hebben een typische grootte van ca 50 nm. Door deze fijne precipitatie wordt spanningrelaxatie in de matrix verhinderd en moeten alle spanningen zich in een smalle precipitaat vrije zone langs de korrelgrenzen relaxeren. Dit leidt uiteindelijk tot interkristallijne scheurvorming en een bros (vervormingsloos) breukgedrag.



Voorwaarden waaronder Relaxatie  
Scheurvorming daarom kan optreden zijn:

- Precipitatie hardende legering
- Aanwezigheid van (rest) spanningen, kouddeformatie
- Temperatuur, 500-750°C

De grootte van de carbiden blijkt van cruciaal belang te zijn. Als de carbiden grover worden, blijkt relaxatie scheurvorming niet meer op te treden. Deze conclusie leidde tot de ontwikkeling van een geschikte warmtebehandeling, Post Weld Heat Treatment (PWHT), waarbij gestreefd wordt de vorming van voldoende grove carbiden. Dhr Links (DOW) ging hier later op in, in zijn presentatie. Dit is ook de reden waarom relaxatie scheurvorming binnen de eerste 3 jaar optreedt. Na deze periode zijn de carbiden, bij 500-750°C, voldoende grof geworden.

De gevoeligheid van materialen voor dit faalmechanisme blijkt niet aan te tonen met standaard testmethoden als de trekproef of de kerfslagproef zoals deze in de standaarden worden voorgeschreven. Het materiaal haalt nog ruim de vereiste treksterkte en taaiheden. Daarom is bij TNO een speciale testmethode ontwikkeld om de gevoeligheid van materialen voor relaxatie scheurvorming te onderzoeken. Uit deze test zijn een aantal materialen gekomen die ongevoelig zijn, WstNr 1.4910, Alloy 803 en AC66. Echter, deze legeringen worden vaak niet toegepast omdat ze niet in de codes worden genoemd, of omdat de legeringen niet in andere landen bekend zijn.

Op basis van deze test is een nieuwe legering ontwikkeld die ongevoelig is voor relaxatie scheurvorming. Dhr Van Wortel laat van deze legering de eerste resultaten zien. Bijzonderheden over deze legering zijn nog niet te geven vanwege patent aanvragen, maar de legering is wel ca 25% goedkoper dan A800H. Bij TNO is een draft overeenkomst beschikbaar met betrekking tot deze legering.

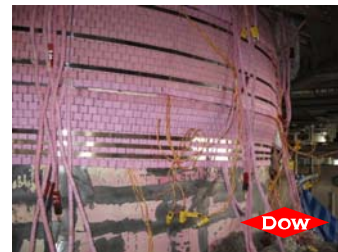
Dhr Links (DOW) merkt wel op dat de huidige ASME codes II-D en VIII waarschuwen voor de gevoeligheid van A800H en AISI347H voor relaxatie scheurvorming. Dhr Links werkt op dit moment aan een aanpassing van de codes in Nederland.

Na de presentatie van dhr Van Wortel, gaat dhr. Links (DOW) in zijn presentatie 'Reparatie en PWHT van een 800H warmtewisselaar met spanningsrelaxatiescheuren' in op de reparatiemethode en warmtebehandeling die is ontwikkeld en door DOW succesvol wordt toegepast.



De wijze van uitslijpen en controle op het voldoende wegslijpen werd door dhr Links toegelicht. Soms blijkt oplossen van de uitgeslepen stukken niet nodig omdat het materiaal nog voldoende reserve heeft. Soms moet wel een lasreparatie worden uitgevoerd en dan is een warmtebehandeling, PWHT, noodzakelijk.

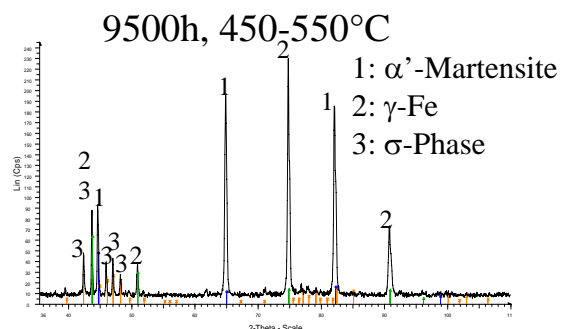
Het bijzondere aan de warmtebehandeling is dat deze wordt toegepast tijdens het opstarten van de installatie en op locatie, bijvoorbeeld na een reparatie. Lasreparaties van Relaxatie Scheuren zonder een dergelijke warmtebehandeling is niet zinvol, omdat de precipitatie en de relaxatie scheurvorming zich weer zal herhalen. De warmtebehandeling vindt plaats op een temperatuur boven de 750°C.



Voor meer informatie over deze warmtebehandelingsprocedure kunt u contact opnemen met dhr J. Links van DOW: e-mail: [JLinks@dow.com](mailto:JLinks@dow.com)

Een dergelijke reparatie vereist een grondige voorbereiding. Dhr Fokkens (NRG) geeft hierop nog een toelichting in zijn presentatie, 'CE192-Styrene VII'. NRG (Nuclear Research Group te Petten) heeft voor DOW berekeningen en simulaties uitgevoerd om na te gaan of het mogelijk is de installatie te bedienen na alleen uitslijpen van de scheuren. En indien dit niet mogelijk is een lasreparatie nodig is, hoe de warmtebehandeling, waarbij 100 verwarmingsmatten worden gebruikt, uitgevoerd moet worden. Het ging daarbij om de individuele aansturing van de matten en de locaties voor de matten. Daarbij moest ook rekening gehouden worden met optredende thermische spanningen en koeling door het medium in de installatie.

Na deze behandeling van het Relaxatie scheur faalmechanisme en de behandeling daarvan, was het de beurt aan dhr Schuring (ECN). Zijn presentatie, 'Phase transformations in cold deformed AISI321 at 450-550°C in HCF after 9500h and >10<sup>9</sup> cycles', behandelde de vorming van  $\alpha'$ -martensiet en  $\sigma$ -fase en de invloed op de vermoeiingseigenschappen. In de behandelde test werd een gevloeidraaid

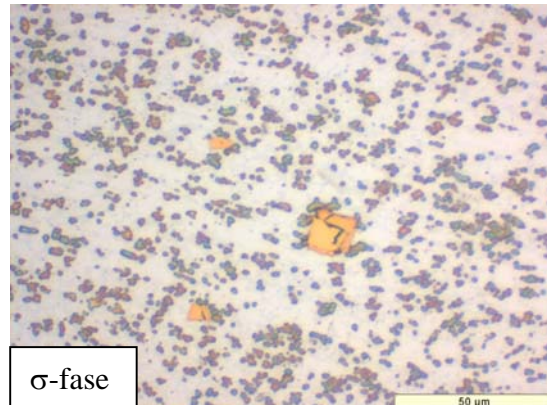


XRD spectrum van het AISI321 na falen

product van AISI321 onder HCF (High Cycle Fatigue) getest bij 450-550°C en een belasting van 70 MPa. Volgens de ontwerpgegevens zou het materiaal onder deze condities een oneindige vermoeiingslevensduur moeten hebben. Echter, na ruim  $10^9$  wisseling trad scheurvorming op. In zijn presentatie gaat dhr Schuring in op de materiaalkundige achtergronden van het faalgedrag.

Na vloedraaien, waarbij een kouddeformatie van 70% is toegepast, blijkt de structuur bijna geheel uit vervorming geïnduceerde  $\alpha'$ -martensiet te bestaan. De vorming van  $\alpha'$ -martensiet wordt al voorspeld omdat AISI321 een metastabiele structuur heeft. Aan de hand van een empirische formule kan aan de hand van de chemische samenstelling een schatting worden gemaakt. Na 9500 uur op 450-550°C is deze structuur deels omgezet in austeniet en  $\sigma$ -fase. Dit werd bevestigd met röntgendiffractie (XRD) analyse en meting van het ferromagnetisme. De aangetroffen mate van  $\sigma$ -fase vorming is extreem voor de testtemperatuur en de tijdsduur. Met

lichtmicroscopisch en breukvlak onderzoek wordt ca 25%  $\sigma$ -fase aangetoond. Uit de analyse van de resultaten wordt geconcludeerd dat door de aanwezigheid van  $\alpha'$ -martensiet de vorming van  $\sigma$ -fase wordt bevorderd. Verder is bekend dat  $\sigma$ -fase de vermoeiingseigenschappen negatief beïnvloed.



Een ander aspect dat uit het onderzoek

naar voren komt is dat de microstructuur met austeniet en  $\alpha'$ -martensiet ongunstig is voor de vermoeiingseigenschappen. Austeniet en  $\alpha'$ -martensiet blijken namelijk sterk verschillende te reageren in met betrekking tot spanning en optredende rek. Dit zal leiden tot lokale verschillen in rek en daardoor additionele spanningen. Ook blijken de gevloedraaide producten micro-defecten te hebben waarop vermoeiingscheuren sneller kunnen initiëren.

De bevindingen verklaren het optreden van de vermoeiingscheuren en de mixed mode bros/taai breuk van de restbreuken.

De uiteindelijke oplossing die wordt gekozen is het gloeien van het gevloedraaide product op 900-1050°C. De  $\alpha'$ -martensiet structuur wordt daarbij volledig omgezet in austeniet, zodat de vorming van  $\sigma$ -fase bij 450-550°C wordt voorkomen of sterk beperkt. Ook wordt zo de ongunstige combinatie van austeniet en  $\alpha'$ -martensiet voorkomen, zodat de vermoeiingseigenschappen worden hersteld.

Voor meer informatie of dit onderwerp kunt u contact opnemen met dhr Schuring van ECN, e-mail: [schuring@ecn.nl](mailto:schuring@ecn.nl)

Na deze presentaties over het hoog temperatuur gedrag van metalen, was het de beurt aan dhr Bruggeman (Ceratec) met zijn presentatie 'Wanneer keramiek toepassen als

constructiemateriaal?'. Na een korte introductie van Ceratec, wordt een definitie gegeven van wat keramiek is en worden toepassingen en eigenschappen van keramiek behandeld gezien vanuit de functionaliteit. Daarnaast komen verschillende bewerkings- en fabricage technieken aan bod.

De toegepaste bewerkings- en fabricage technieken hebben een grote invloed op de uiteindelijke eigenschappen van het keramiek. Dit kan bij een type keramiek al leiden tot grote verschillen in eigenschappen. En dit maakt de normering van de eigenschappen zeer ingewikkeld. Deze normering is dan ook nog vol in ontwikkeling. Met keramiek is een breed scala van eigenschappen mogelijk. Zodat de keuze sterk beïnvloed wordt door de functionele eisen. Dhr Bruggeman gaat er daarbij vanuit dat keramiek een interessante optie is als minimaal twee functionele eisen typisch op keramiek van toepassing zijn, zoals bijvoorbeeld hoog temperatuur bestendigheid én slijtvastheid. Daarvan worden een voorbeeld gegeven van een hoogtemperatuur lager. Een ander voorbeeld is combinatie van hoogtemperatuur slijtvastheid én corrosiebestendigheid, zoals in sommige afsluiters noodzakelijk is.



Keramische afsluiter

Uiteraard heeft ook keramiek zijn beperkingen. Dhr Bruggeman licht toe dat niet-oxidische keramische materialen bijvoorbeeld minder bestand zijn onder sterk oxiderende hoog temperatuur condities. Maar soms kan dit ook weer een voordeel opleveren. Een andere beperking is de bestendigheid tegen zuiver water, zoals waterdamp of condens. Veel keramieken zijn hier niet of slecht tegen bestand.

Al met al is de conclusie dat keramiek zijn eigen toepassingsgebieden kent en dat voor een juiste keuze de nodige expertise noodzakelijk is.



Hierna is het de beurt aan Dhr Gommans (MCC) die in zijn presentatie 'Resultaten RBI Project' een toelichting geeft op het afgeronde RBI (Risk Based Inspection) project. In dit project zijn verschillende aspecten aan bod gekomen. In presentatie focuste dhr Gommans zich op de materiaalkundige zaken op de toepassing van de uitzonderingen van RBI, namelijk:

- Uitzondering van zogenaamde CP-materialen, dit zijn materialen die gevoelig zijn voor scheurvorming tijdens gebruik
- 14MoV63, een kruipvast materiaal dat van RBI is uitgesloten.
- Toepassingen in het kruipgebied.

Na een definitie van wat CP materialen zijn, wordt ingegaan op het faalmechanisme van CP-materialen. Dit faalmechanisme is terug te voeren op de vorming van martensiet en de aanwezigheid van waterstof. Daarbij is vooral waterstof van belang en is de aanwezigheid van de harde structuur martensiet een voorwaarde. Nu dit mechanisme duidelijk is, kan deze beter in relatie worden gebracht de toepassing en kunnen de juiste

maatregelen worden genomen. Hiervoor wordt onder andere gewerkt aan de aanpassing van PRD2.5, dat CP-materialen niet van van RBI hoeven te worden uitgesloten.

Over 14MoV63 blijken veel misverstanden te bestaan. Het uitsluiten van dit materiaal berust onder andere op onvoldoende expertise over het gedrag van dit materiaal. In onder andere rapporten van het NIL wordt aangegeven 14MoV63 zijn eigen kenmerken heeft, maar dat dit de toepassing van dit materiaal niet in de weg hoeft te staan. VTT in Finland heeft veel onderzoek gedaan, en ook daaruit blijkt dat 14MoV63 prima is toe te passen, maar met een aangepast controle regime. Nu dit duidelijk is er geen reden meer 14Mo63 uit te blijven sluiten.

Tot slot gaat dhr Gommans in op de uitzondering van toepassingen in het kruipgebied. Dit is volgens dhr Gommans eigenlijk heel uitzonderlijk. Over het verloop van kruipschade is inmiddels veel bekend. Er zijn goede voorspellingen te doen aan de hand van de bekende classificatie in kruipschade niveaus:

- 0 (nieuw),
- 1 (gebruikt, geen schade),
- 2 (kruipschade met geïsoleerde voids),
- 3 (kruipschade met geörienteerde voids),
- 4 (microscheuren) en
- 5 (macroscheuren).

Onder andere in Finland is bij VTT (de Finse equivalent van TNO) veel onderzoek gedaan naar de relatie tussen de tijd tussen inspecties, het kruipschadeverloop en de verwachte restlevensduur van verschillende materialen. Hiervoor zijn richtlijnen opgesteld die naar de ervaring van dhr Gommans uitstekend te gebruiken zijn. In zijn presentatie geeft dhr Gommans hier voorbeelden van.

Een algemene boodschap die we uit de presentatie van dhr Gommans mogen leren is dat bestaande codes best heroverwogen mogen worden als er zich nieuwe en verbeterde inzichten voordoen. Ook is het hebben van de juiste expertise van belang zodat voorkomen wordt uit misplaatste angst onnodig dure keuzes worden gemaakt.



Aan het van de bijeenkomst verrast dhr Kolkman (NLR) ons met nog eens drie voorbeelden van fractografie die onbekend zijn, in zijn presentatie 'Hoogtemperatuur breukvlakken':

Stage I vermoeiingsbreuk in Inc617, de eerste fase van een vermoeiingscheur, maar kan in superlegeringen een significant deel van het vermoeiingsbreukvlak uitmaken. Stage I vermoeiing gaat vooraf aan de meer bekende striaties van een vermoeiingsbreuk, wat met

stage II vermoeiing wordt aangeduid. In de meeste andere metalen is dit slechts een zeer klein deel van het breukvlak. In stage I vermoeiing wordt de scheurgroei bepaald door de kristallografische oriëntatie wat resulteert in een breukvlak dat gemakkelijk verward kan worden met een spijtbreuk.

Vervolgens wordt het kruip en vermoeiingsgedrag van één-kristallen besproken. Dit is van belang omdat veel turbineschoepen tegenwoordig uit één-kristallen bestaan. Bij kruip vind initiatie plaats op onder andere carbiden, waarbij de scheuruitbreiding kristallografisch wordt gestuurd. Bij het ontstaan van vermoeiingsscheuren treedt eenzelfde invloed van de kristallografie op. Dit vooral goed herkenbaar zolang de scheur niet aan de omgeving wordt blootgesteld.



Tot slot komt zogenaamde zilvercorrosie aanbod. Een faalmechanisme dat gekenmerkt wordt door een interkristallijne breukgedrag met 'witte' eilandjes van zilver op de korrelgrenzen.

Voor meer informatie over bijeenkomsten van de Contactgroep Fractografie en de KruipCie van de VeMet kunt u terecht op de website van de Bond voor Materialenkennis, [www.materialenkennis.nl](http://www.materialenkennis.nl). Hier vindt u alle contactgegevens.

Een aantal presentaties wordt op deze website toegankelijk gemaakt op het Kennisplein.