

**Effect of boron on the mechanical properties
of modified 12 % chromium steels**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by

Peter Ernst

Dipl. Masch.-Ing. ETH

born April 6, 1957

citizen of Würenlos (AG)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Dr. h. c. Markus O. Speidel, examiner

Prof. Dr. Eduard Freitag, co-examiner

Dr. Gernot H. Gessinger, co-examiner

Abstract

Improvement of the thermal efficiency in energy conversion systems such as steam turbines in power plants is one driving force for material developments for elevated temperature applications. One way to achieve a higher efficiency is to use higher operating temperatures and higher pressures. This requirement, however, asks for improved materials compared with materials available commercially today.

The present work deals with the development of a ferritic heat resistant 9-12% chromium steel and the question whether this type of material has the potential to withstand improved steam cycles at temperatures up to 600°C. A systematic study of the effect of boron additions in the range of 4ppm up to 650ppm on the basic mechanical properties has been carried out. All steels investigated were electroslag remelted (ESR) on a laboratory scale (ca. 40kg).

The **tensile properties** turned out to be unaffected up to boron levels of about 100ppm above which a slight increase in both yield and ultimate tensile strength could be observed, at room temperature as well as at 600°C and 700°C. Concerning the **impact properties** it is shown that the ductile-brittle transition temperature increases with increasing boron content and decreasing tempering temperature, the upper-shelf energy was reduced for B levels higher than 68ppm. Due to the high purity level of the steels the **fracture toughness** was very high and well above a commercial steel of this type, in the same heat treated condition. For B levels higher than 100ppm the fracture toughness decreased. It is shown that the boron content had no effect on the **low cycle fatigue** behaviour at 600°C. Boron strongly affected the **creep behaviour**: the higher the B content the higher the creep resistance. The longest creep tests are well in excess of 20'000 hours and the design goal of 100MPa at 600°C for 10⁵ hours will probably be achieved with a boron level of less than 100ppm which is thought to be the maximum level with respect to sufficient toughness and good weldability. **Welding tests** using the hand metal arc welding procedure showed no deterioration in weldability for B levels up to 68ppm. The available techniques for boron detection are presented and the **boron autoradiography** is described in detail. Finally a literature review is given on the mechanisms of the boron activity as they are known up to date.

Zusammenfassung

Eine wichtige Antriebskraft bei der Entwicklung von Materialien für den Einsatz bei erhöhten Temperaturen ist der Versuch den thermischen Wirkungsgrad von Energieumwandlungs-Systemen, z. B. von Dampfturbinen zu erhöhen, indem höhere Dampftemperaturen und Drücke verwendet werden.

Die vorliegende Arbeit zeigt die Entwicklung eines ferritischen, warmfesten 9-12% Chromstahles und soll die Frage klären, ob dieser Stahltyp durch geeignete Modifikationen der chemischen Zusammensetzung für Einsatztemperaturen bis 600°C geeignet ist. Der Einfluss von Borzugaben im Bereich von 4ppm bis 650ppm auf die grundlegenden mechanischen Eigenschaften wurde systematisch untersucht. Alle untersuchten Stähle waren ESU umgeschmolzen und von hoher Reinheit.

Bis zu 100ppm war die **Festigkeit** unabhängig vom B Gehalt, darüber wurde ein leichter Anstieg der Streckgrenze und der Zugfestigkeit beobachtet, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 600°C und 700°C. Die **Kerbschlagzähigkeit** zeigte eine Erhöhung des spröduktile Überganges mit zunehmendem B Gehalt und sinkender Anlasstemperatur. Für B Gehalte über 68ppm war ebenfalls die Hochlagenenergie erniedrigt. Die hohe Reinheit führte zu hohen **Bruchzähigkeiten**, die höher waren als von vergleichbaren kommerziellen Stählen nach derselben Wärmebehandlung. Für B Gehalte oberhalb 100ppm fiel die Bruchzähigkeit ab. Es wird gezeigt, dass der B Gehalt keinen Einfluss auf die **Kurzzeitermüdung** bei 600°C hatte. Ein starker Einfluss von B auf das **Kriechverhalten** wurde festgestellt: je höher der B Gehalt desto höher die Kriechfestigkeit. Daten von Kriechversuchen von über 20'000 Stunden lassen erwarten, dass das gesetzte Ziel einer 10⁵ Stunden Kriechfestigkeit von 100MPa bei 600°C erreicht werden könnte, mit einem B Gehalt von maximal 100ppm, womit noch gute Zähigkeitseigenschaften und genügende Schweissbarkeit garantiert werden können. Erste **Schweisversuche** im Lichtbogen-Handschweisverfahren haben keine Verschlechterung der Schweissbarkeit bis zu B Gehalten von 68ppm gezeigt. Abschliessend werden die heute verfügbaren Methoden der Borbestimmung aufgezeigt und die **Bor-Autoradiographie** näher erläutert, sowie eine Literaturübersicht über die heute bekannten Mechanismen der Bor-Wirk-samkeit gegeben.