

CORROSIEBESTENDIGE LEGERINGEN VOOR HOGE STERKTE TOEPASSINGEN

De toepassing van materialen in zeer corrosieve milieus en onder zware belastingen vereist materiaalsoorten welke een hoge (spannings-) corrosiebestendigheid verbinden met hoge mechanische eigenschappen.

Naar Ko Buijs - AluRUVS - www.electropolish.be

Verbeter Corrosiewestand van RVS met Elektropolijsten of Amorfiseren.

Dergelijke materialen zijn hoofdzakelijk vereist in chloridehoudende milieus met of zonder H₂S (zeewater, gasputten, chemische processen). In deze toepassing kan corrosie plaatsvinden op putjes of scheuren. Ook is het niet denkbeeldig dat er spanningscorrosie (SCC) op zal treden. Wat de structuur van de legering ook is, voor putcorrosie kan in het algemeen gesteld worden dat een legering een goede corrosiebestendigheid heeft, indien er voldaan wordt aan de volgende voorwaarde:

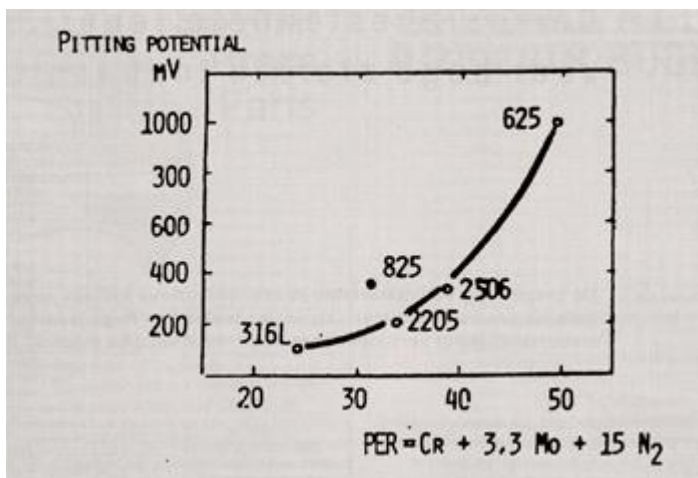
PER = Cr + 3,3Mo + 15N₂ ≥ 35 à 40
(PER = Pitting equivalent resistance)

Met deze vergelijking is het mogelijk de putcorrosiegevoeligheid van verschillende kwaliteiten te vergelijken. Wordt de kritische temperatuur voor putcorrosie uitgezet tegen bovengenoemde PERwaarde, dan verkrijgt men afbeelding 1. Ten aanzien van de SCC zal een ferritische structuur, met een samenstelling conform de bovengenoemde voorwaarde, of een austenitische structuur, met 30-65% Ni een maximale spanningscorrosiebestendigheid bezitten. ¹ Copson heeft de invloed van het nikkelgehalte bestudeerd op de tijd tot breuk van een Fe-Ni-Cr legering, welke onderworpen was aan een spanning in een kokende 42% MgCl₂-oplossing. Het minimum van de curve (afb. 2) komt overeen met de chemische samenstelling van algemeen toegepaste austenitische roestvast stalen.

Martensitische roestvast stalen (17,4 of 13,8 Mo type bijvoorbeeld) hebben zeer goede mechanische eigenschappen (tabel 1) maar de corrosiebestendigheid in verschillende milieus is beperkt. Deze staalsoorten voldoen niet aan de bovengenoemde voorwaarden voor putcorrosie. Duplex stalen bezitten ook goede mechanische eigenschappen (tabel 1), alhoewel deze lager zijn dan bij de martensitische staalsoorten. Echter hun gebruik voor zware smeedstukken kan problemen geven (b.v. de vorming van α₁ of α₂ fasen indien er gelast moet worden). Hun corrosiebestendigheid tegen chloriden is duidelijk beter dan die van martensitische staalsoorten en AISI 316 typen. De standaard austenitische typen (tabel 1) hebben een goede algemene corrosieweerstand, maar hun mechanische eigenschappen zijn inferieur ten aanzien van duplex stalen. Vergelijkbare eigenschappen t.o.v. duplex typen bezitten de legeringen welke een nikkelbasis in plaats van een Fe basis hebben (zoals 625, zie tabel 1). Om zowel goede corrosiebestendigheid als hoge mechanische eigenschappen te verkrijgen, is het noodzakelijk om alleen austenitische staalsoorten of legeringen welke verstevigd zijn d.m.v. koudvervormen of veroudering te gebruiken. Een andere mogelijkheid vormen de composieten, dit zijn constructie stalen met verhoogde treksterkte welke voorzien zijn van een cladlaag van een corrosiebestendige legering.

GRADES	Ni %	Cr %	Mo %	Others	R _{0,002} (MPa)	R _m (MPa)	A (%) L = 5d	Impact Energy (Charpy V notch) J/cm ²
CY 17,4	4,0	16,5		Cu = 4,0	1230 945	1345 1030	18 21	(60) (200)
CY 13,8 Mo	8,0	12,7	2,25	Al = 1,0	1415 1220	1500 1250	12 13	(44) (100)
NY 2205	5,0	22,0	3,0	N ₂ = 0,15	≥ 450	≥ 650	≥ 20	≥ 100
NY 2506	6,0	25,0	3,0	N ₂ = 0,20	≥ 480	≥ 680	≥ 20	≥ 100
NY 904L	25,0	20,0	4,5	Cu = 1,5	≥ 245	≥ 550	≥ 35	(≥ 120)
NY 928	31,0	27,0	3,5	Cu = 1,0	≥ 220	≥ 500	≥ 35	(≥ 120)
NY 825	40,0	22,0	2,7	Cu = 2, Ti = 1	≥ 240	≥ 580	≥ 30	(≥ 150)
NY 625	62,0	21,0	9,0	Nb = 3,5	≥ 414	≥ 830	≥ 30	(≥ 150)

Tabel 1. Analyses en mechanische eigenschappen van standaard legeringen gebruikt in een chloridehoudend milieu.



Afb. 1. Pittingpotentiaal van standaard corrosiebestendige legeringen (NaG/ 5% op/ bij 80°C).

VERHOGING VAN MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN DOOR STIKSTOFVEROUDERING EN KOUDVERVORMEN

Bij strip, buizen en draden is koudvervorming niet moeilijk te realiseren. Voor smeedstukken en stafmateriaal is dit veel lastiger. Het is dus belangrijk om legeringen te hebben welke sterk versterkt en bij koudvervormen om de mate van koudvervorming, nodig om de vereiste mechanische eigenschappen te verkrijgen, te beperken. Voor deze toepassing worden typen gebruikt welke met N gelegeerd zijn. Stikstof verhoogt de mechanische eigenschappen in oplosgegloeide toestand, de versterkingsgraad en de corrosiebestendigheid tegen chloriden (2-3). Dit is verduidelijkt aan de hand van twee typen NY 2216 (een afleiding van AISI 316) en NY 921 (een afleiding van het standaard type 928). Na het oplosgloeien bezitten deze typen mechanische eigenschappen zoals aangegeven in tabel 2. Deze eigenschappen kunnen worden verbeterd met een speciaal thermodynamisch proces. Voor het type NY 2216 kan men de volgende waarden verkrijgen:

- R_p 0,002 = 800 MPa
- R_m = 1000 MPa
- A = 20%
- Impact Energy (Charpy V-notch) = 15 J/cm²

Met betrekking tot de corrosiebestendigheid is de stikstoftoevoeging bijzonder zinvol, speciaal in chloridehoudende milieus. In een natriumchloride-oplossing (b.v. 30 g/l bij 21 °C) is de pittingpotentiaal meer dan 900 mV, terwijl de actieve pH lager dan 1 is. Deze waarden zijn onafhankelijk van het niveau van de mechanische eigenschappen. In zowel stilstaand als in stromend zeewater is geen pitting na 5000 uur expositie van de legering 921 waargenomen. Legering 921 heeft een goede SCC bestendigheid en wordt gebruikt voor o.a. gasputten.

Afbeelding 3 geeft een vergelijking van de corrosieweerstand van deze twee legeringen (NY 2216 en 921) in een curve weer. In deze curve is de corrosiebestendigheid tegen de chlorideconcentratie uitgezet. Voor de corrosiebestendigheid is de relatie $PER = Cr + 3,3 Mo + 15 N_2$ gebruikt.

GRADES	Ni	Cr	Mo	Cu	N ₂	R _{0,002} (MPa)	R _m (MPa)	A (%) L=5d	Impact Energy (Charpy V notch) (J/cm ²)
NY 2216	16,0	23,0	3,0	–	0,4	500 (800)	800 (1000)	35 (20)	150 (130)
NY 921	31,0	27,0	3,5	1,2	0,2	320	700	35	120

Tabel 2: Analyses en mechanische eigenschappen van roestvast staal gehard in een stikstofhoudend milieu, in oplosgegloude toestand; () in koudvervormde toestand.

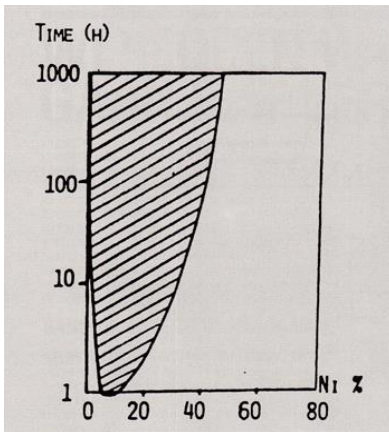
PRECIPITATIEHARDENDE LEGERINGEN

De toevoeging van titaan of niobium in austenitische Cr-Ni stalen met een hoge molybdeen toevoeging, heeft geleid tot staalsoorten met goede mechanische eigenschappen en met een goede corrosiebestendigheid. Enige van dit soort materialen zijn weergegeven in tabel 3 (3-4). De eerste drie materialen van deze tabel hebben een corrosiebestendigheid welke overeenkomt met legering 825, maar wel met hogere mechanische eigenschappen. Hierdoor zijn dit interessante materialen voor toepassing in chloridehoudende milieus met of zonder H₂S. Test met de SSRI-test in een NACE-oplossing (bij 177°C) toegepast op deze legering geeft bevredigende resultaten. De resultaten van de ASTM G28 test zijn eveneens heel goed. In een NaGI-oplossing bij 20°C ligt de pittingpotentiaal boven 900 mV; de actieve pH is lager dan 1 tot aan een temperatuur van 50°C.

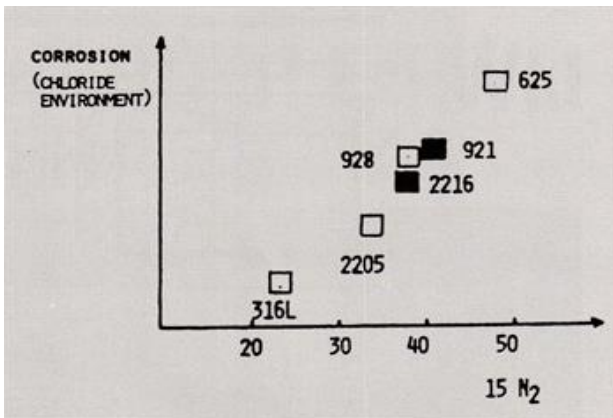
Hierdoor zijn deze materialen geschikt voor het maken van zware smeedstukken, terwijl de dunwandige producten kunnen worden gemaakt van de koudvervormbare 825 legering. De Incanel 625 titaangestabiliseerde legering heeft ongeveer dezelfde toepassing als de 625 legering en kan gebruikt worden in diverse corrosieve milieus, bijvoorbeeld smeedstukken voor olie- en gasputten, zeewater, chemische processen (fosforzuur). Ofschoon Phynox geen titaan of niobium toevoeging heeft, is de Phynox legering aan deze familie toegevoegd. In feite is dit een duplex legering (ferritisch- austenitisch). Verouderen van deze legering is alleen mogelijk na koudvervormen. Deze eigenschap beperkt afmeting en vorm van produkten gemaakt van deze legering. Echter plaat, strip, pijp en draad kan worden geleverd met zeer hoge mechanische en corrosie eigenschappen in chloridehoudende milieus met of zonder H₂S. Deze legering is bestand tegen omstandigheden welke heersen in olie- en gasputten. Een andere toepassing is vislijn voor zeevissen/ beroepsvisserij.

GRADES	Ni	Cr	Mo	Co	Ti	Nb	R _{0,002} (MPa)	R _m (MPa)	A (%) L=5d
NY R40	37	20	3	7	2,8		700	1000	20
SY 718	51	20	3	–	1,0	5,0	1030	1275	12
925 ALLOY	44	21	3	–	2,1	–	725	1000	18
SY 625 Ti	62	21	8,5		1,25	3,5	800	1000	20
Phynox annealed							400	900	50
cold worked 30% + aging	17	20	6,7	40	–	–	1400	1500	4

Tabel 3. Analyses en mechanische eigenschappen van precipitatiehardende legeringen.



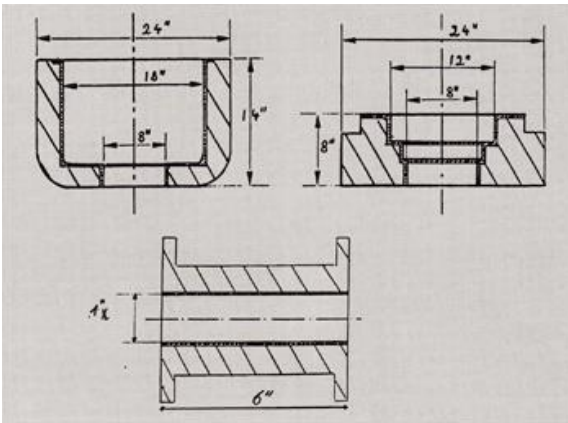
Afb. 2. Invloed van het nikkelgehalte op de tijd tot breuk van een Fe-Ni-Cr legering onderworpen aan een spanning in een kokende 42% MgCl₂ oplossing. 'Copson curve'



Afb. 3. Corrosiebestendigheid van met stikstof gelegeerde legering en in een chloridehoudend milieu.

SAMENGESTELDE ONDERDELEN

In de ketel- en drukvatenfabricage is het gebruik van 'gecladde' plaat of 'overlayed' materiaal welbekend. Hot Isostatic Pressing (HIP) (het aanbrengen van een cladlaag onder hoge temperatuur of druk) kan worden gebruikt bij cladding van materialen met gecompliceerde vormen of kleine vormtoleranties waarbij oplassen onmogelijk is. Met deze methode is het mogelijk om de binnenzijde van ventielen, tappen en pijpen met een kleine diameter (afb. 4) te cladden. Hipping kan uitgevoerd worden met poedervormige of massieve legeringen. Met deze methode kunnen b.v. pijpen van hoge sterkte staal geclad worden met b.v. een Incanel 625 legering. De HIP (Hot Isostatic Pressing) voorwaarden (temperatuur, druk) zijn zo aangepast dat het basismateriaal al zijn eigenschappen behoudt. De breedte van de mengzone is 25 tot 30 μm dik en de diffusie van koolstof in de coatinglaag is maximaal 150 μm dik. Hierdoor kan de coating in dunne lagen worden uitgevoerd.



Afb. 4, Voorbeelden van samengestelde onderdelen.

Met een HSLAstaal heeft men de volgende resultaten behaald:

	Rp 0,002	Rm (MPa)	A (%)	Impact energy (Charpy V-notch) (KJ/cm ₂)
• Staal voor HIP 1026				19,6
• Staal na HIP en 1038		1057	18	19,6
• nieuwe warmtebehandeling		1097	17,7	20,4

De mechanische eigenschappen van het coatingmetaal komen overeen met de normale mechanische waarden welke voor dit materiaal gevonden worden na oplosgloeien op de HIPtemperatuur. Wordt er voor Inconel 625 uitgegaan van massief materiaal dan zullen mechanische eigenschappen overeenkomen met de grade 2 van Inconel 625. Voor een Inconel 625 poeder zal dit een grade 1 worden.

Uitgangsmateriaal	Rp 0,002 (MPa)	Rm (MPa)	A (rek) %
Inconel® 625 massief	320	753	40
Inconel® 625 poeder	458	915	30

CONCLUSIE

Besproken zijn 3 methoden om een goede corrosiebestendigheid te koppelen aan mechanische eigenschappen.

- Verhogen van mechanische eigenschappen van roestvast staal door stikstoftoevoegingen en koudvormen. Langs deze weg is het mogelijk de mechanische eigenschappen van standaardkwaliteiten 2- tot 3- voudig te verhogen en hun corrosiebestendigheid te bewaren.
- Precipitatiehardende legeringen. De laatste jaren zijn precipitatiehardende kwaliteiten corresponderend met corrosiebestendige roestvast legeringen ontwikkeld. Bijvoorbeeld 925 correspondeert met de 825 legering en de 625 titaangestabiliseerde legering met de 625 legering. Dus het is mogelijk om materialen te verkrijgen met hoge mechanische eigenschappen zonder koudvormen.
- Samengestelde onderdelen. HIP is een succesvolle aanvulling voor 'gecladde' en 'overlay' produkten. De corrosiebestendigheid van HIP legeringen is beter dan dat van opgelaste legeringen en is ongeveer gelijk aan de uitgangslegeringen. Men heeft geverifieerd dat een HSLAstaal dezelfde mechanische eigenschappen vertoont voor en na HIP.

Referentie:

1. M. O . Speidel Metallurgical Transactions A vol 12A- N5 (may 1981)
2. F. Groix- F. Guegan and D. Joncheray XIX journées des Aciers Spéciaux - St. Entienne(1980)
3. A. Dessetret- G. Vallier- M. Rouby Aciers Spéciaux Rev. N°54 (may 1981) p 13-21 4. A new age of metals Advance materials and processes inc. metal progress N°1 (1987) p 626.

Uit Alu RVS

Verbeter uw RVS oppervlak met Packo Surface Treatment

www.electropolish.be surface@packo.com

PACKO AFWERKINGEN



- **Micro-Ondulatie:** Aanbrengen van afgeronde golfstructuur. Resulteert in "luchtlaag" tussen wand en product.
- **Amorfiseren:** Soort "verglazen" van het oppervlak. Volledig gesloten structuur. Blijft metaal zelf. Schilfert niet.
- **Elektropolijsten:** Elektrochemisch selectief ijzer oplossen om hoge Cr/Ni samenstelling aan oppervlak te bekomen.
- **Ontzwarten:** Oplossen van bepaalde oppervlakte-elementen die bepaalde voeding/farma-producten zwart laten verkleuren.
- **Beitsen / Passiveren:** Bekende techniek om lasverkleuringen en roest te verwijderen.
- **Parelstralen:** Stralen van oppervlak met "inerte" media.
- **Anti-kleef afwerking:** Combinatie van behandelingen in functie van toepassingen.
- **Bacteriewerende finish:** Combinatie van behandelingen in functie van toepassingen.
- **Micro-ontbramen:** Onzuiverheden, schuurbramen en metaalschilfers oplossen zodat deze niet in product terecht komen en er een gladder oppervlak ontstaat.
- **Ontschilferen:** Onzuiverheden en ingedrukte metaalschilfers oplossen zodat deze niet in product terecht komen en er een meer zuiver oppervlak ontstaat.
- **Afwerking lage wrijvingscoëfficiënt:** Combinatie van behandelingen in functie van toepassingen.
- **Corrosiewering:** Combinatie van behandelingen in functie van toepassingen.
- **E-polidur harden:** Herschikken van oppervlaktestructuur zodat een hardere en slijtvastere laag ontstaat.
- **Revisie, Polijstwerk, Ra:** Herstellen van gebruikt materiaal.
- **Derouging:** Verwijderen en voorkomen van een specifieke corrosievorm
- **Advies en metingen:** Studies van hygiënische, reinigings-, aankleef-, corrosie-situaties in functie van oppervlak en afwerking.
- **HOE:** De meeste behandelingen zijn dompelprocessen. Opdrachtgever dient voor goede leegloop en/of vloeistofdichtheid te zorgen. We leggen geen lagen, er blijft dus geen vreemd product op het RVS achter.

A VERDER COMPANY