

Stal duplex - rozwój mikrostruktury, własności mechaniczne, odporność korozyjna

Gatunki, normy i zamienniki, obróbka cieplna
oraz podstawowe własności.

METALFORUM 2010



Politechnika Śląska w Gliwicach
Wydział Mechaniczny-Technologiczny
Instytut Materiałów Inżynierskich
i Biomedycznych

Dr inż. Zbigniew Brytan

Plan prezentacji

- Historia i rozwój stali duplex
- Rozwój mikrostruktury i obróbka cieplna
- Skład chemiczny i rola składników stopowych
- Oznaczenia, normy i zamienniki (PN-EN, AISI, UNS)
- Własności mechaniczne i fizyczne
- Odporność korozyjna
 - Środowisko kwaśne, zasadowe
 - Korozja wżerowa, naprężeniowa
- Podsumowanie

Historia stali duplex

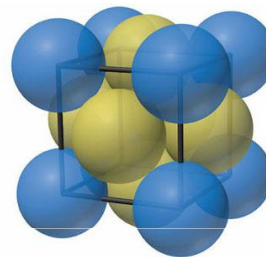
- Stale odporne na korozję wg normy PN-EN 10088-1
„Za stale odporne na korozję uważa się stale, zawierające co najmniej 10,5 % Cr i maksymalnie 1,2 % C”
- Podział ze względu na główne własności
 - Nierdzewne
 - Żaroodporne
 - Żarowytrzymałe
- Podział ze względu na strukturę krystaliczną
 - Austenityczne
 - Ferrytyczne
 - Austenityczno-ferrytyczne (Duplex)
 - Martenzytyczne
 - Utwardzane wydzieleniowo

Historia stali duplex

- Co to jest stal duplex:

Stal nierdzewna o strukturze dwufazowej ferrytyczno-austenitycznej z zawartością ferrytu w zakresie od 30 do 60%

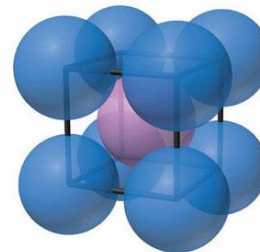
- Austenit (niemagnetyczny)



Sieć
Regularna Ściennie
Centrowana (RSC)

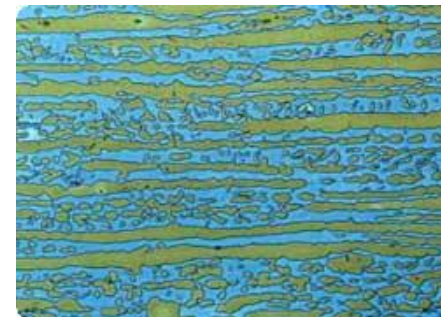
+

- Ferryt (magnetyczny)



Regularna Przestrzennie
Centrowana (RPC)

- Duplex = austenit + ferryt



Historia stali duplex

- Stal typu duplex znana jest od lat 80
- Pierwszy gatunek - 1930 rok Szwecja
 - Dla przemysłu papierniczego - papier siarczanowy.
 - Dla ograniczenia korozji międzykrystalicznej pierwszych (wysokowęglowych) austenitycznych stali nierdzewnych.
- Po II WŚ popularny staje się gatunek AISI 329 (EN 1.4460) 23Cr; 2,5Ni; 1,5Mo ;1Mn; (I generacja)
 - Szeroko stosowany na przewody rurowe wymienników ciepła w instalacjach kwasu azotowego
- Powstaje stal zaprojektowana specjalnie dla podwyższonej odporności na korozję naprężeniową 3RE60 (typu EN 1.4424 bez dodatku N)
- Kolejne lata przynoszą dynamiczny rozwój gatunków typu duplex do obróbki plastycznej oraz odlewania

Historia stali duplex

- I generacja

Dobre własności mechaniczne

Ograniczenia

Pogorszenie własności po spawaniu

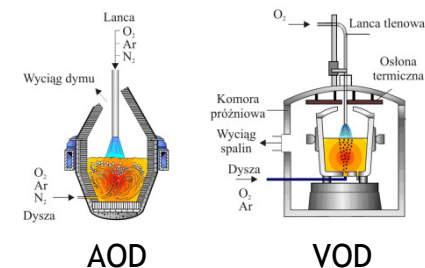
SWC

- Niska udurowność - nadmierny udział ferrytu
- Obniżona odporność korozyjna w porównaniu do materiału rodzimego

- Ograniczenia stali I generacji zawęziły ich zastosowanie, zwykle do elementów w stanie niespawanym
- Obecnie nie produkuje się stali I generacji
- Opracowanie technologii konwertorowej AOD (odwęglenie argonowo-tlenowe) umożliwiło dalszy rozwój stali duplex

Historia stali duplex

- II generacja
- Proces konwertorowy AOD oraz VOD - ograniczenie stężenia węgla oraz wprowadzenie do stali azotu
- Rozwój przemysłu wydobywczego gazu i ropy na Morzu Północnym w lata 70 XX przyczynił się do wzrostu zapotrzebowania na stal nierdzewną o wysokiej wytrzymałości i odporności na korozję w środowisku chlorków
- Powstaje gatunek 2205 (EN 1.4462) wysoka wytrzymałość umożliwia ograniczenie wagi i grubości ścianek elementów



Dodatek N

Polepszenie własności po spawaniu

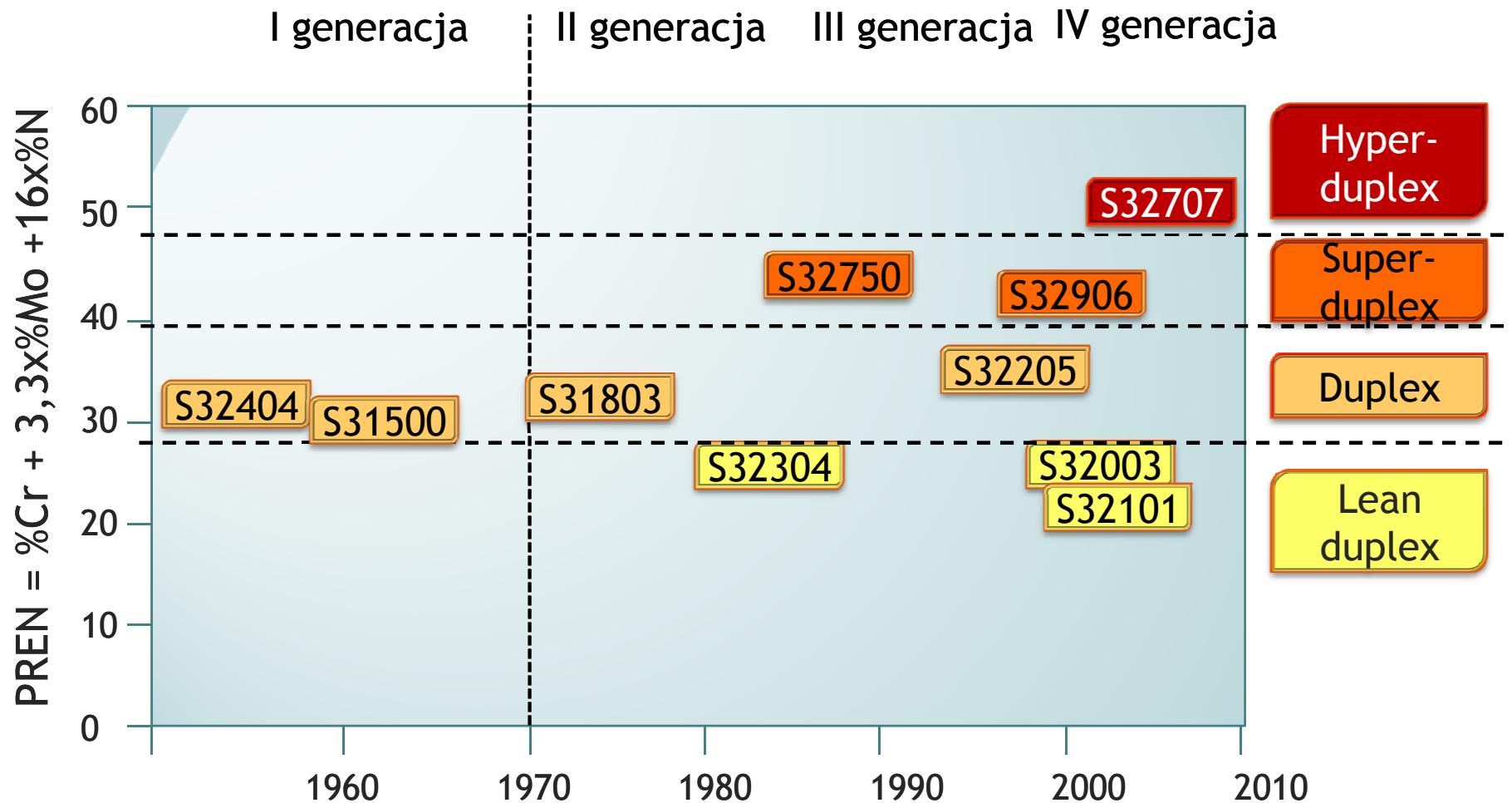
SWC

- Wysoka uderność,
- Wysoka odporność korozyjna
- Wyższa stabilność austenitu
- Obniża szybkość wydzielania niekorzystnych faz między-metalicznych

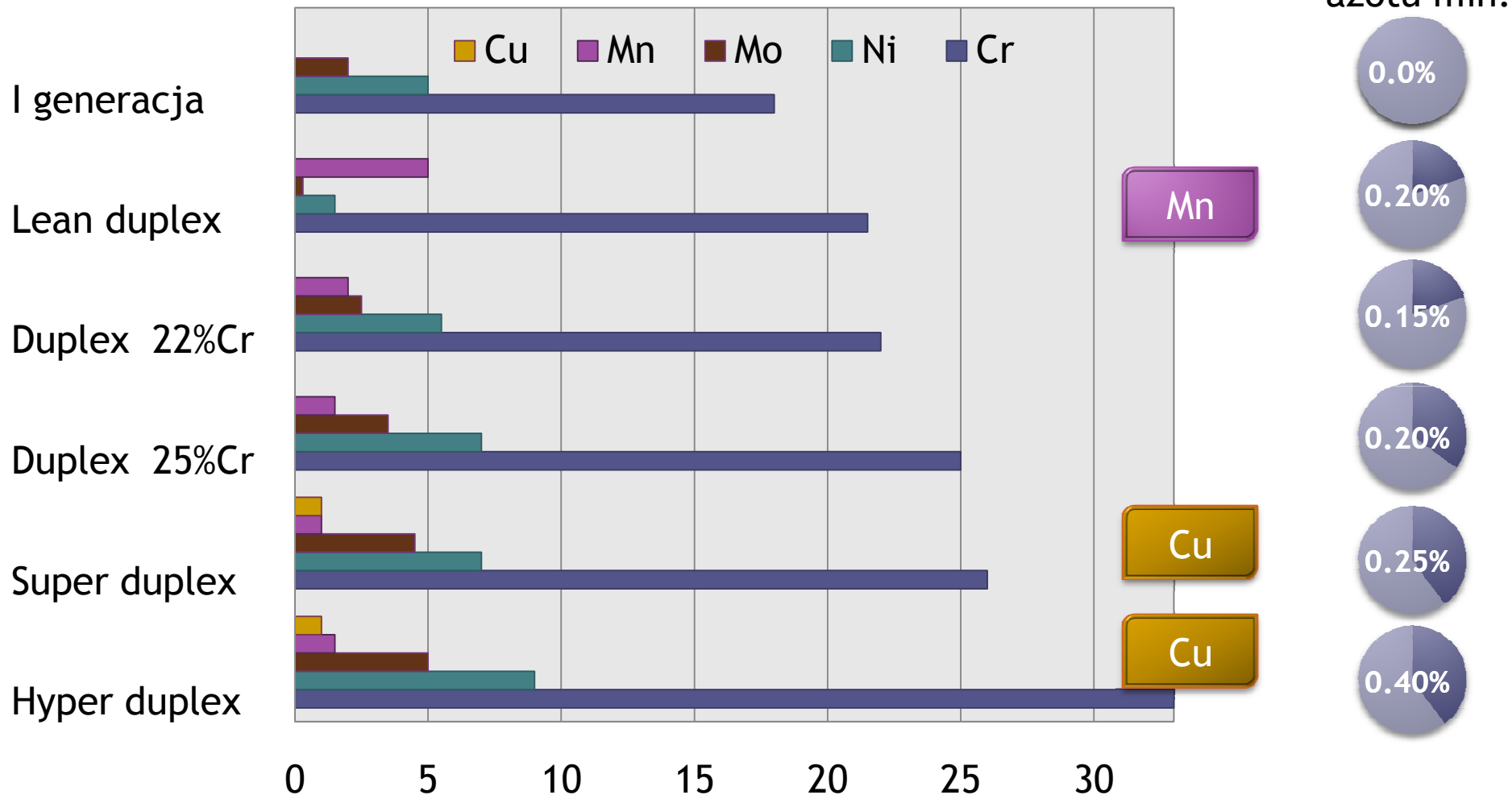
Bardzo dobre własności mechaniczne

Rozwój stali duplex

- Kolejne generacje



Skład chemiczny stali duplex



Skład chemiczny stali duplex

Typ	EN	Nazwa handlowa	UNS/ ASTM	Skład chemiczny, %						
				C	Cr	Ni	Mo	N _{max}	Mn	Inne
I generacja	1.4460	453S 329	S32900	0,08	23-28	2,5-5	1-2	-	1,0	-
Lean duplex	1.4162	LDX2101	S32101	0,03	21,5	1,5	0,3	0,20-0,25	5,0	-
	1.4362	SAF 2304 DX2304	S32304	0,03	23	4,5	0,6	0,05-0,20	2,5	Cu:0,6
Duplex 22%Cr	1.4462	UR45N	S31803	0,03	22	5,5	3,0	0,08-0,20	2,0	-
	1.4462	SAF 2205 22-05	S32205	0,03	22,5	5,5	3,3	0,14-0,20	2,0	-
Duplex 25%Cr	1.4507	Ferralium 255 UR52N+	S32550	0,03	25	7	3,5	0,10-0,25	1,5	Cu:1,5
Super- duplex	1.4410	2507	S32750	0,03	25	7	4.0	0,24-0,30	1,2	Cu:0,5
	1.4501	Zeron 100 4501	S32760	0,03	25	7	3.5	0,20-0,30	1,0	Cu:2,0 W:1,0
Hyper- duplex	-	SAF 2707 HD	S32707	0,03	27	7	5	0,30-0,50	1,5	Cu:1,0

Oznaczenia zgodnie z EN, UNS, AISI

System oznaczeń europejskich EN

- Numer materiału: 1.4462
- Znak materiału: X2CrNiMoN22-5-3



Klasyfikacja UNS „Unified Numbering System” - Zunifikowany System

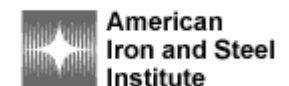
- Każdy materiał posiada odmienny numer
- Opis za pomocą 6 znaków S- stale SXXXXX
- Pierwsze trzy cyfry zaczerpnięto z poprzednich klasyfikacji
- UNS S32205

%Cr

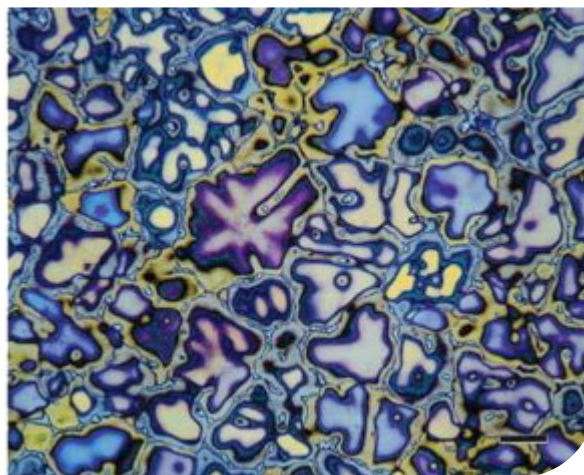
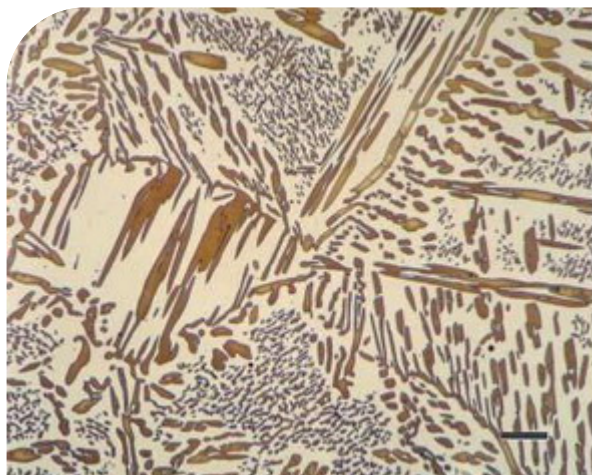
%Ni

W systemie oznaczeń AISI/SAE stale duplex w grupie ze stalami austenitycznymi - pierwsza cyfra „3” - 3xx

- Martenzytyczne i ferrytyczne - „4”
- Utwardzane wydzieleniowo - „6”
- Ze wzrostem stężenia chromu ostatnie dwie cyfry rosną



Skład chemiczny i rola składników stopowych



Skład chemiczny i rola składników stopowych

- Równowaga między austenitem i ferrytem
 - Dobre własności mechaniczne dla udziału faz w zakresie 30 do 70% ferrytu
 - Obecnie produkowane stale posiadają równy udział faz
 - Równowaga między składnikami stopowymi: Cr, Mo, N i Ni
- Wydzielenia faz wtórnych
 - Obróbka cieplna może powodować wydzielenia faz wtórnych niekorzystnie wpływających na własności mechaniczne i odporność korozyjną
 - Bogate w Cr i Mo fazy międzymetaliczne (σ , χ) wydzielają się w ferrycie
 - Dodatek N opóźnia ich powstawanie
- Węższe tolerancje składu chemicznego - optymalna odporność korozyjna

Skład chemiczny i rola składników stopowych

Chrom

Min. 10,5% - warstwa pasywna
(stale duplex >20%Cr)

Wyższa odporność korozyjna

Polepsza odporność na utleniania
w wysokiej temperaturze

Zwiększa skłonność do pasywacji

Ferrytotwórczy (RPC)

Wysokie stężeniu Cr potrzeba
więcej Ni do powstania struktury
duplex

Wysokie stężenie sprzyja
wydzielaniu faz wtórnych

Stale duplex trudniejsze w
wytrawianiu oraz usuwaniu
kolorowej warstwy tlenków po
spawaniu

Skład chemiczny i rola składników stopowych

Molibden

Zwiększa odporność na korozję wżerową w środowisku Cl⁻

Sprzyja wydzielaniu faz wtórnych

Przy %Cr ≥ 18% dodatek Mo jest 3 razy efektywniejszy od chromu pod względem zwiększenia odporności na korozję wżerową i szczelinową w środowisku Cl⁻

Stężenie w stali duplex ograniczone do ok. 4%

Ferrytotwórczy (RPC)

Skład chemiczny i rola składników stopowych

Azot

Zwiększa odporność na korozję wżerową i szczelinową

Opóźnia (nie zapobiega) wydzielanie faz międzymetalicznych

Zwiększa wytrzymałość stali - umocnienie roztworowe

Dodawany dla przesunięcia zakresu wydzielania fazy σ

Austenitotwórczy (RSC)

Dodawany w udziale 0,2-0,5%

Wyższa ciągliwość stali z N - większy udziału austenitu i niższy faz międzymetalicznych

Zmniejsza EBU i zwiększa stopień umocnienia austenitu

Tani pierwiastek stopowy

Polepsza spawalność

Skład chemiczny i rola składników stopowych

Nikiel

Zrównoważenie wpływu pierwiastków ferrytotwórczych i uzyskanie struktury dwufazowej

Stabilizuje fazę austenityczną (RSC)

Struktura austenityczna - większa ciągliwość

Zwiększa pasywność i korzystnie wpływa na odporność korozyjną

Opóźnia (dużo słabiej niż N) wydzielanie faz międzymetalicznych

Skład chemiczny i rola składników stopowych

Mangan

Zwiększa odporność na zużycie ścierne i adhezyjne oraz własności wytrzymałościowe bez pogorszenia ciągliwości

Dodawany w udziale 1-2% oraz 4-6% w stalach Lean duplex

Austenitotwórczy
(RSC)

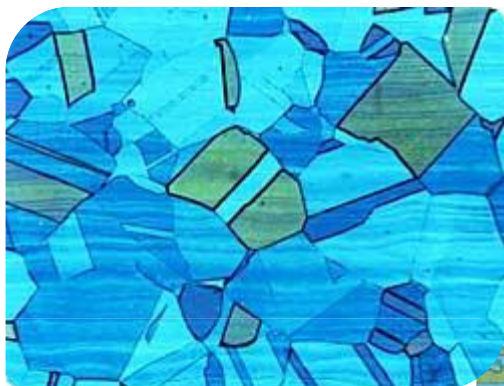
Miedź

Zwiększa odporność na korozję w środowiskach nieutleniających

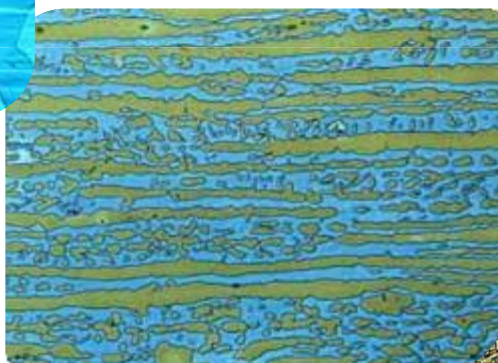
Wysokie stężenie wpływa na pogorszenie plastyczności na gorąco i spawalności - stężenie ograniczone do ok. 2%

Austenitotwórczy
(RSC)

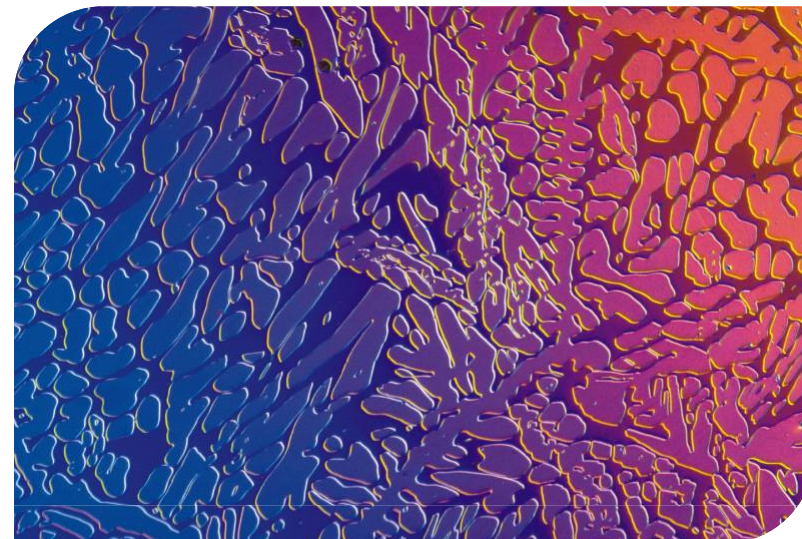
Rozwój mikrostruktury



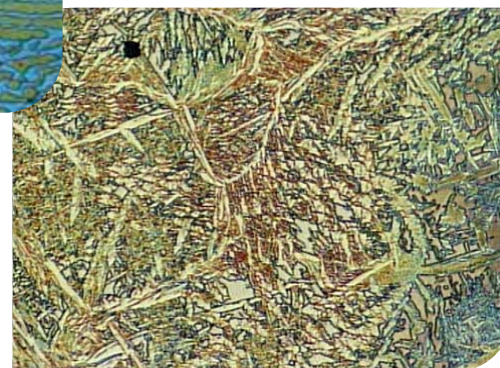
<http://www.outokumpu.com>



<http://www.outokumpu.com>



<http://www.edelstahlwerke-schmees.de>

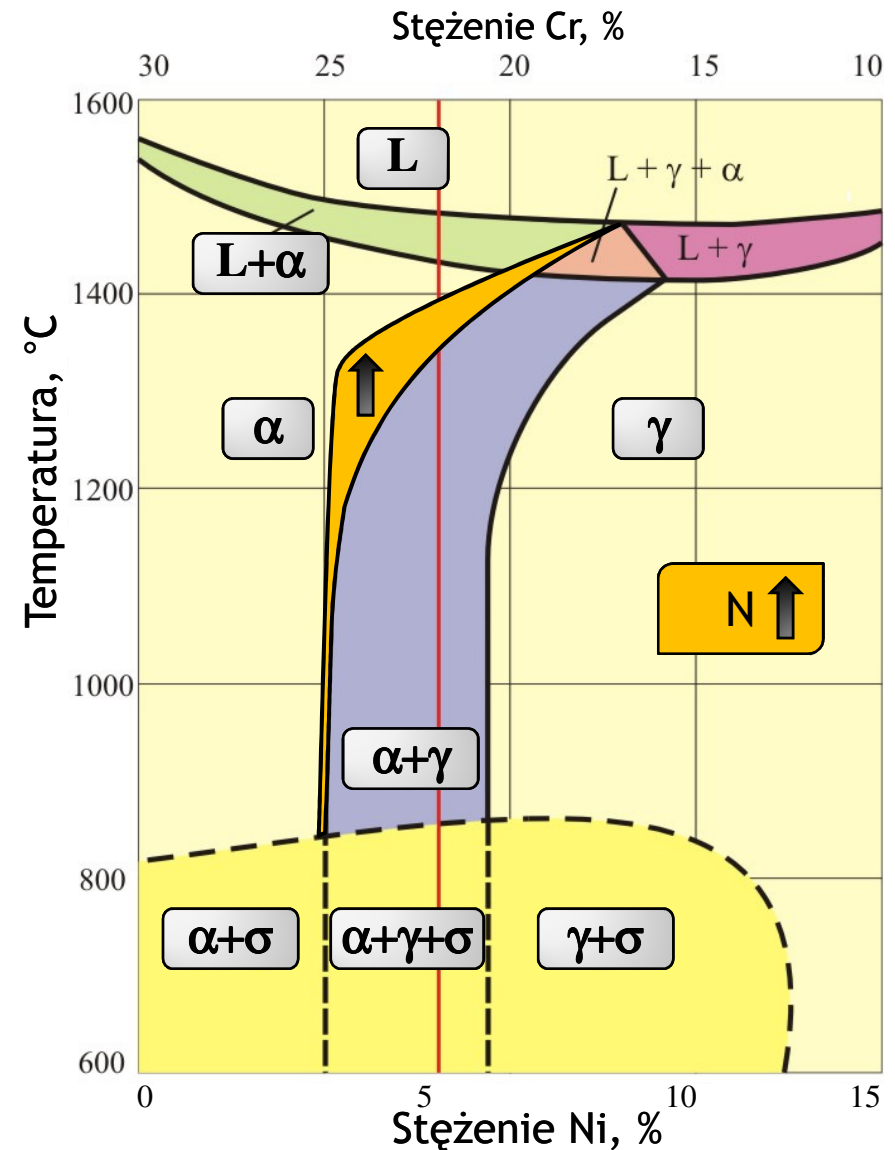


<http://www.corrosionlab.com>

Rozwój mikrostruktury

Stal 22%Cr, 5%Ni, 3%Mo

- Stal krzepnie jako roztwór stały α - ferryt
- Częściowo przemienia się w fazę γ - austenit w zakresie temperatury 1200-850°C
- mieszanina $\alpha + \gamma$
- Poniżej ok. 850°C przemienia się w mieszaninę faz $\gamma + \sigma$ (sigma)
- mieszanina $\alpha + \gamma + \sigma$

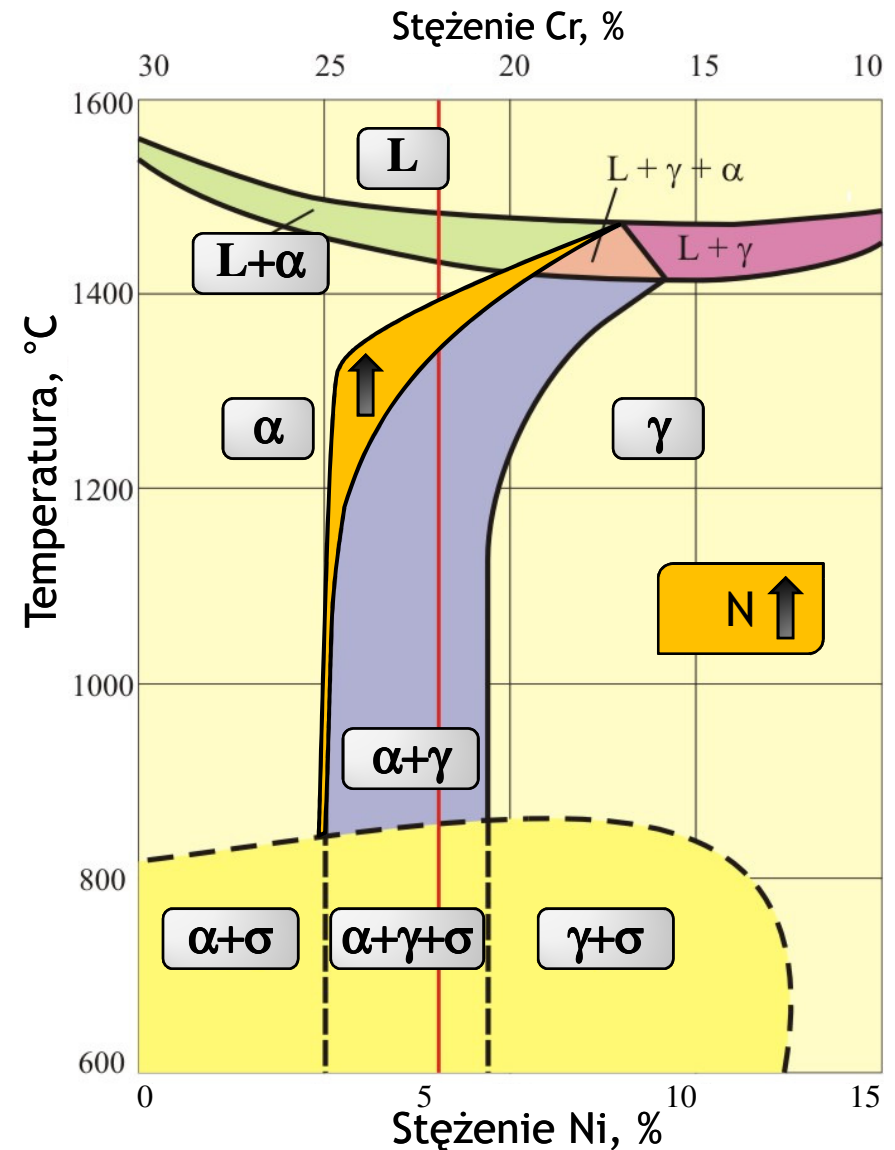


Układ równowagi fazowej Fe-Cr-Ni przy stężeniu 70%Cr

Rozwój mikrostruktury

Dodatek N

- Azot zwiększa temperaturę początku wydzielania fazy γ - zwiększa stopień przemiany $\alpha \rightarrow \gamma$
- Przy relatywnie dużej szybkości chłodzenia możliwe jest uzyskanie struktury równowagowej $\alpha + \gamma$
- W II generacji stali duplex zmniejszyło to problem nadmiernego udziału fazy α w SWC



Układ równowagi fazowej Fe-Cr-Ni przy stężeniu 70%Cr

Rozwój mikrostruktury

Udział ferrytu i austenitu w produktach ze stali duplex zależy od:

- składu chemicznego stali
- historii cieplnej materiału - obróbki cieplnej

Niewielkie zmiany w składzie chemicznym materiału mogą mieć duży wpływ na udział objętościowy obu faz.

Udział faz w strukturze stali duplex można oszacować (regresja liniowa):

- $Cr_{eq} = \%Cr + 1,73\%Si + 0,88\%Mo$
- $Ni_{eq} = \%Ni + 24,55\%C + 21,75\%N + 0,4\%Cu$

$$\text{Ferryt (\%)} = -20,93 + 4,01 Cr_{eq} - 5,6 Ni_{eq} + 0,016 T$$

T - temperatura przesycania w zakresie 1050-1150 °C

- Wykresy Scheafflera, DeLonga, WRC-92

Skład chemiczny a struktura stali

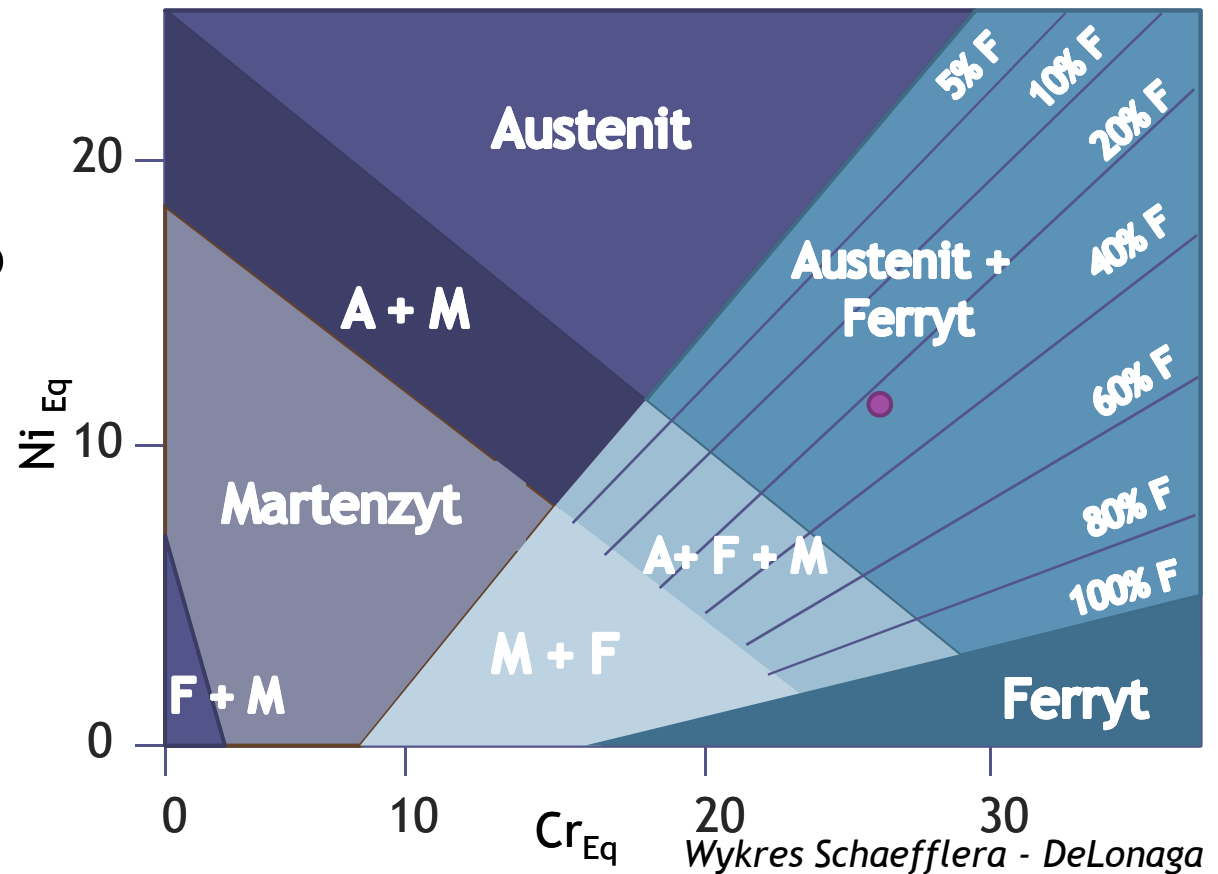
Równoważnik chromu Cr_{Eq} i niklu Ni_{Eq}

$$Cr_{Eq} = \% Cr + (\% Mo) + 0,5 (\% Nb) + 1,5 (\% Si) + 2 (\% Ti)$$

$$Ni_{Eq} = \% Ni + 30 (\% C) + 0,5 (\% Mn) + 30 (\% N) + 0,5 (Cu + Co)$$

● Duplex 2205

- DeLong - udoskonalił wykres Schaefflera uwzględniając azot jako silny pierwiastek austenitotwórczy,
- Kotecki i Siewert Dalsze modyfikacje, uwzględnienie miedzi jako składnik austenitotwórczy
Wykres WRC-1992

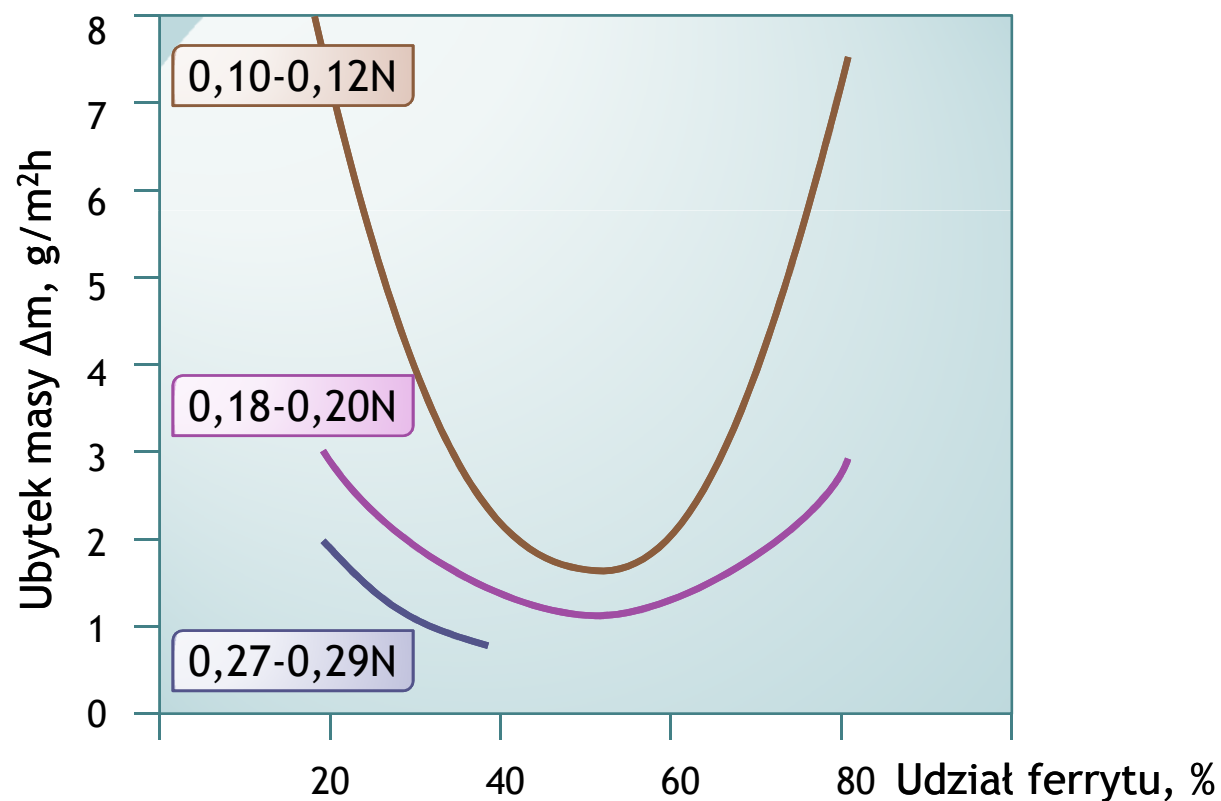


Rozwój mikrostruktury

Szybkość chłodzenia wpływa na udział faz

- szybkie chłodzenie zatrzymuje ferryt w strukturze - nadmiar ferrytu np. podczas spawania z małą ilością wprowadzonego ciepła elementów o dużym przekroju może powodować nadmierny udział α w SWC

Ubytek masy w wyniku korozji wżerowej w zależności od udziału ferrytu w stali UNS S31803

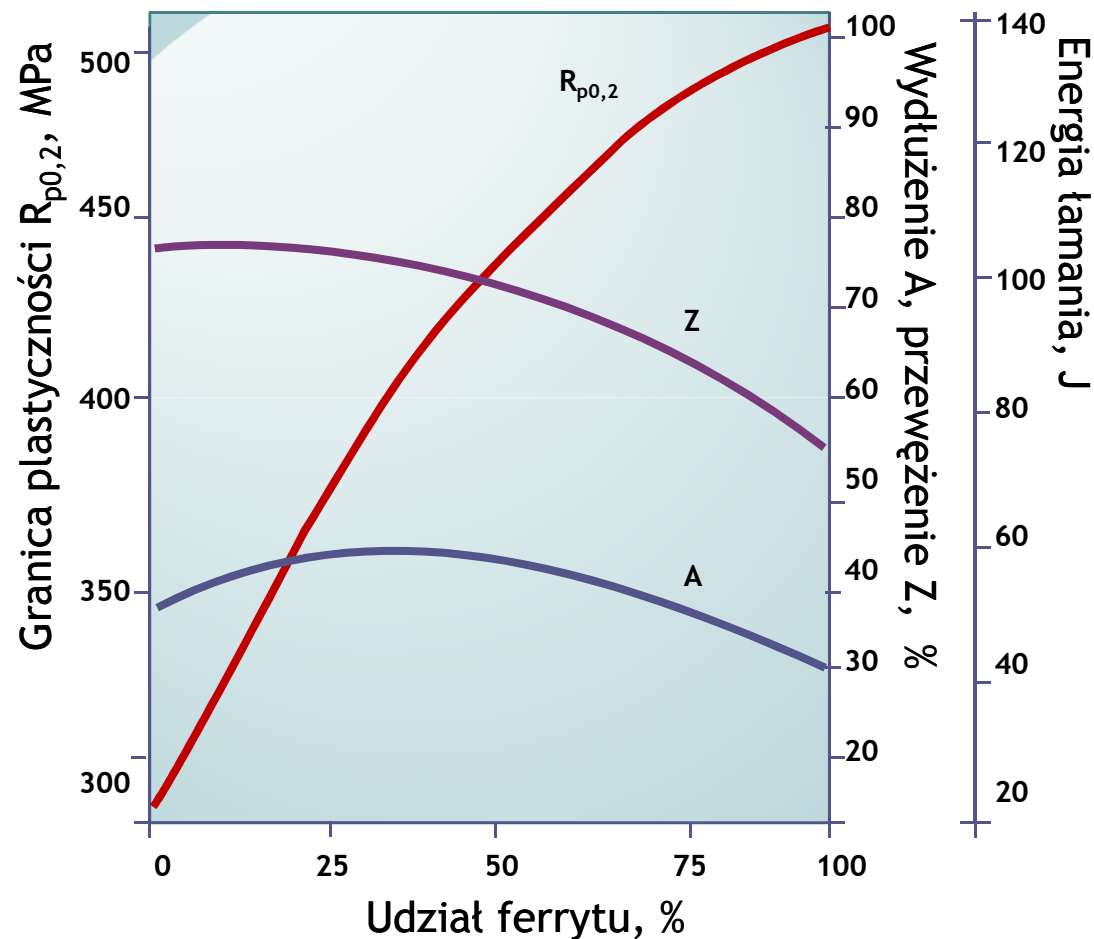


Udział faz a własności mechaniczne stali duplex

Wzrost udziału ferrytu:

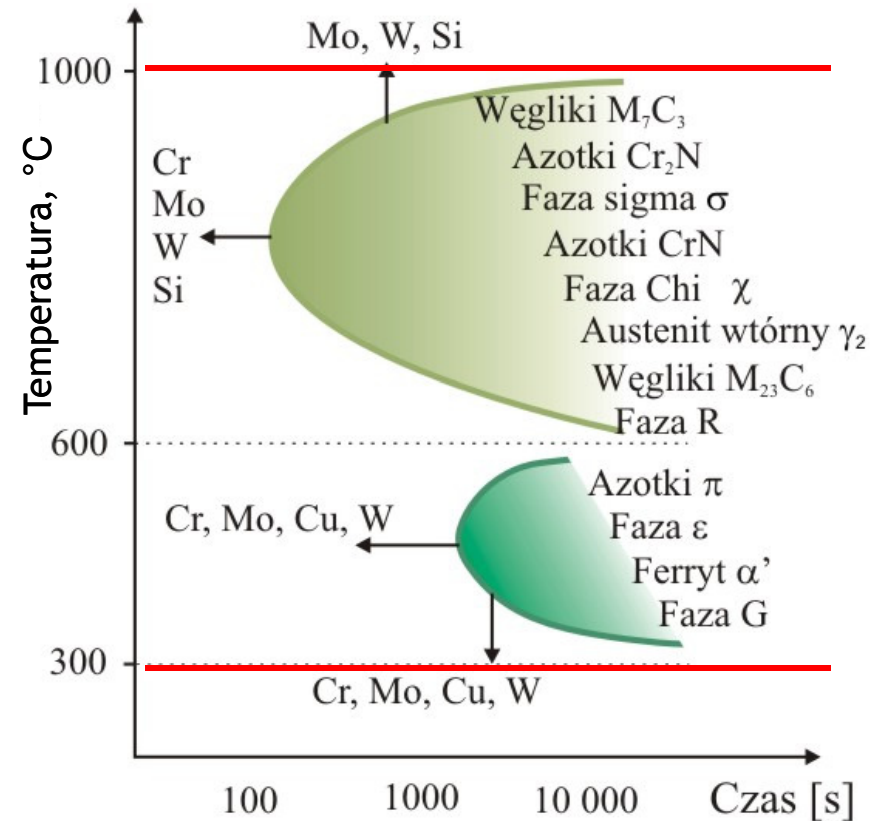
- ↑ $R_{p0,02}$, R_m
- ↓ A, Z, energia łamania

Wpływ udziału ferrytu na własności mechaniczne stali duplex 23%Cr, 3%Mo, 0,05%C



Rozwój mikrostruktury

- Szybkość procesów wydzieleniowych i przemian fazowych zachodzących w stalach duplex w dużym stopniu zależy od stężenie pierwiastków stopowych
- W zakresie od 300 do 1000°C mogą powstawać liczne fazy
- Zastosowanie prawidłowej obróbki cieplnej zapobiega wydzielaniu faz międzymetalicznych, które niekorzystnie wpływają na własności mechaniczne i odporność korozyjną stali duplex



Wpływ dodatków stopowych na krzywe CTP i procesy wydzieleniowe w stalach duplex

Rozwój mikrostruktury

Struktura bez wydzielení faz wtórnych:

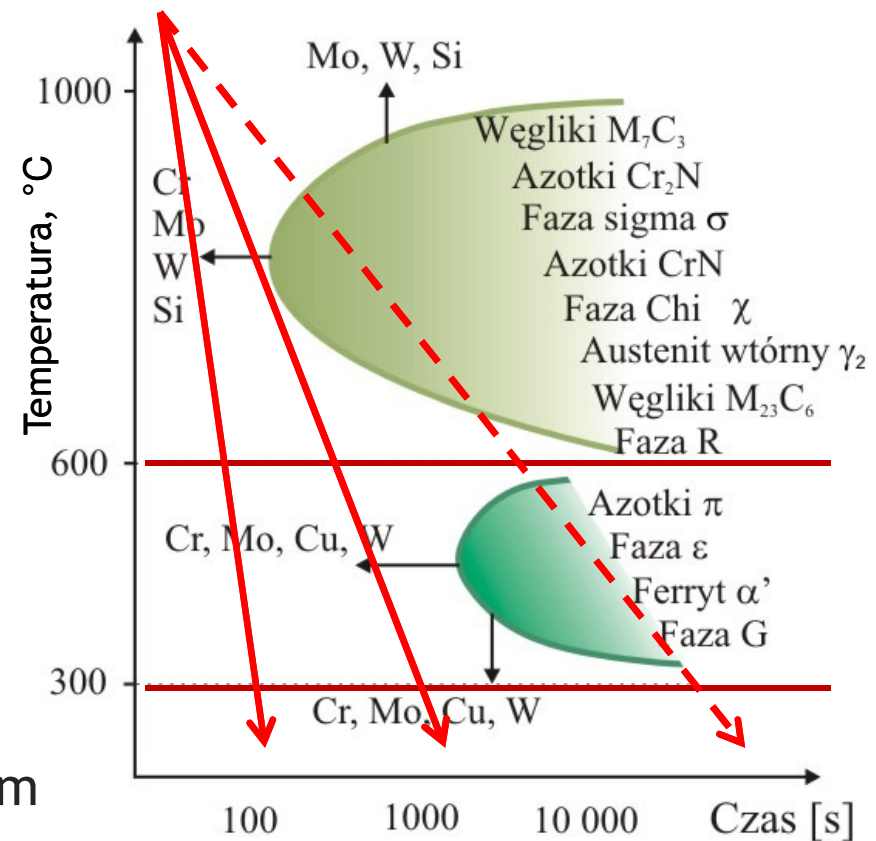
- kontrola temperatury przesycańia (1150-950°C)
- dostatecznie duża szybkość chłodzenia z temperatury przesycańia

Ośrodek chłodzący:

- woda (stałe powyżej 25% Cr i 3%Mo)
- powietrze (stałe o niższym stężeniu tych pierwiastków)

Szybkość chłodzenia:

- Duża - przewaga ferrytu z niewielkim udziałem austenitu
- Wolniejsze chłodzenie - większy udział austenitu w strukturze

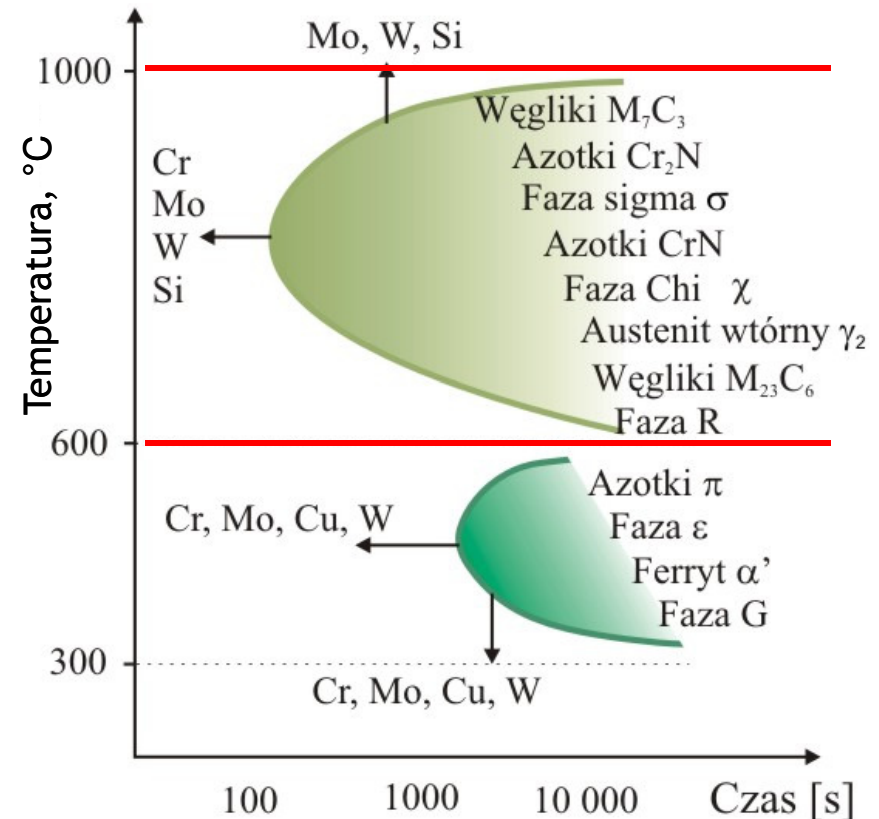


Wpływ dodatków stopowych na krzywe CTP i procesy wydzieleniowe w stalach duplex

Rozwój mikrostruktury

- Faza σ bogata w Cr i Mo tworzy się w zakresie 650-1000 °C w obszarze ziaren ferrytu lub na granicy α/γ
- Powstaje z ferrytu ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) powodując zubożenie obszarów przyległych w Cr i Mo
- Obniża odporność na korozję wżerową i międzykrystaliczną oraz powoduje wzrost kruchości
- Pierwiastki: Cr, Mo, Si i Mn oraz W sprzyjają powstawaniu fazy σ
- Faza chi χ (Mo) podobnie jak sigma σ powoduje obniżenie odporności korozyjnej i wzrost kruchości

Faz sigma σ

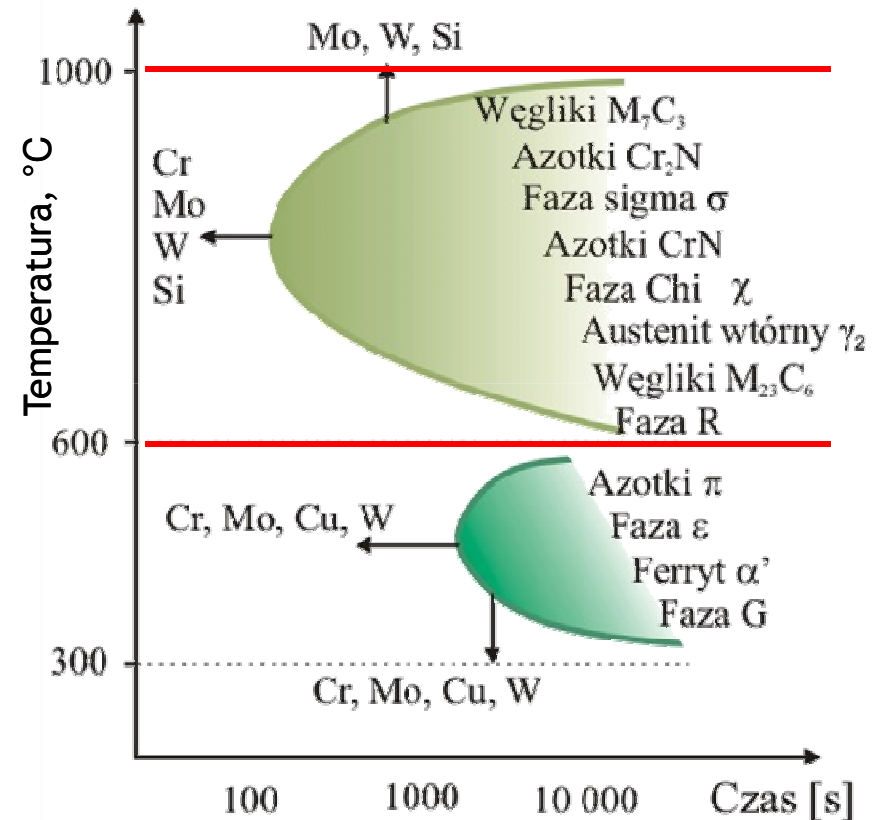


Wpływ dodatków stopowych na krzywe CTP i procesy wydzieleniowe w stalach duplex

Rozwój mikrostruktury

- Węglik M_7C_3 powstają w wyniku krótkotrwałego wygrzewania w $950-1050^\circ\text{C}$ na granicach α/γ
- Węglik $M_{23}C_6$ powstają w szerszym zakresie temperatury $600-1000^\circ\text{C}$
- Wydzielenie węglików z roztworu stałego jest związane ze zubożeniem w Cr obszarów przyległych do granic ziaren i korozją międzykrystaliczną
- W stalach duplex stężenie węgla $C < 0,03\%$ - ogranicza niebezpieczeństwo wydzielenia węglików

Węglik

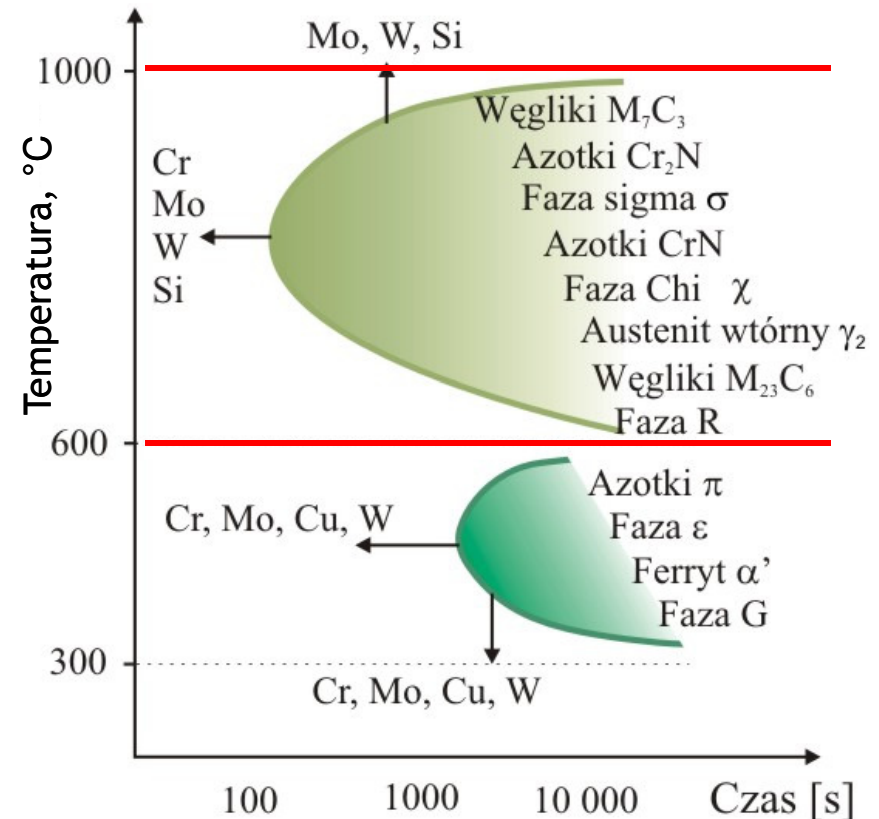


Wpływ dodatków stopowych na krzywe CTP i procesy wydzieleniowe w stalach duplex

Rozwój mikrostruktury

- Azotki chromu Cr_2N i CrN - powstają po stosunkowo długim wygrzaniu stali w $700 - 900^\circ\text{C}$ lub wskutek gwałtownego chłodzenia z wysokiej temperatury np. po spawaniu
- Wydzielają się na granicach ziaren ferrytu, co jest spowodowane niską rozpuszczalnością azotu w ferrycie
- Wydzielenia azotków chromu powodują zubożenie ferrytu w Cr, co obniża odporność korozyjną
- Wydzielenia węglików chromu i azotków rozpoczynają się po upływie ok. 1-2 min

Azotki chromu

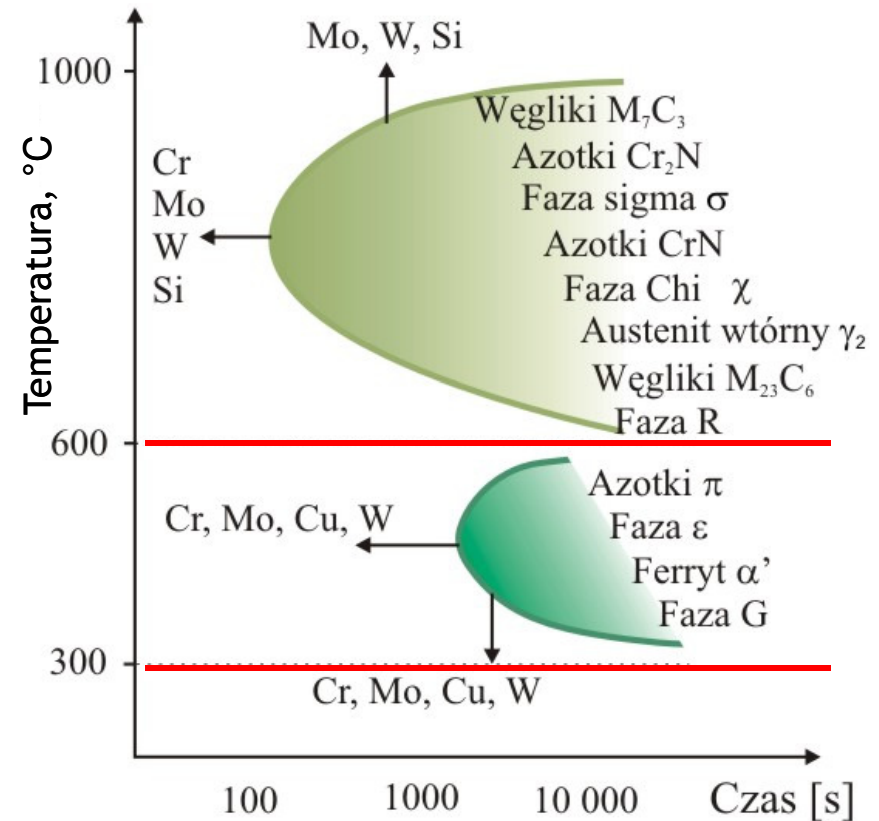


Wpływ dodatków stopowych na krzywe CTP i procesy wydzieleniowe w stalach duplex

Rozwój mikrostruktury

- Powstaje w wyniku długotrwałego wygrzewania ferrytu w temp. 300-525 °C - ulega rozsegregowaniu na obszary zubożone i wzbogacone w Cr
- Ferryt wysokochromowy jest fazą kruchą i wpływa na obniżenie ciągliwości stali, a efekt ten określa się jako tzw. „kruchość 475 °C”
- Powstaniu tej fazy często towarzyszy wydzielenie Cr_2N

Ferryt α'

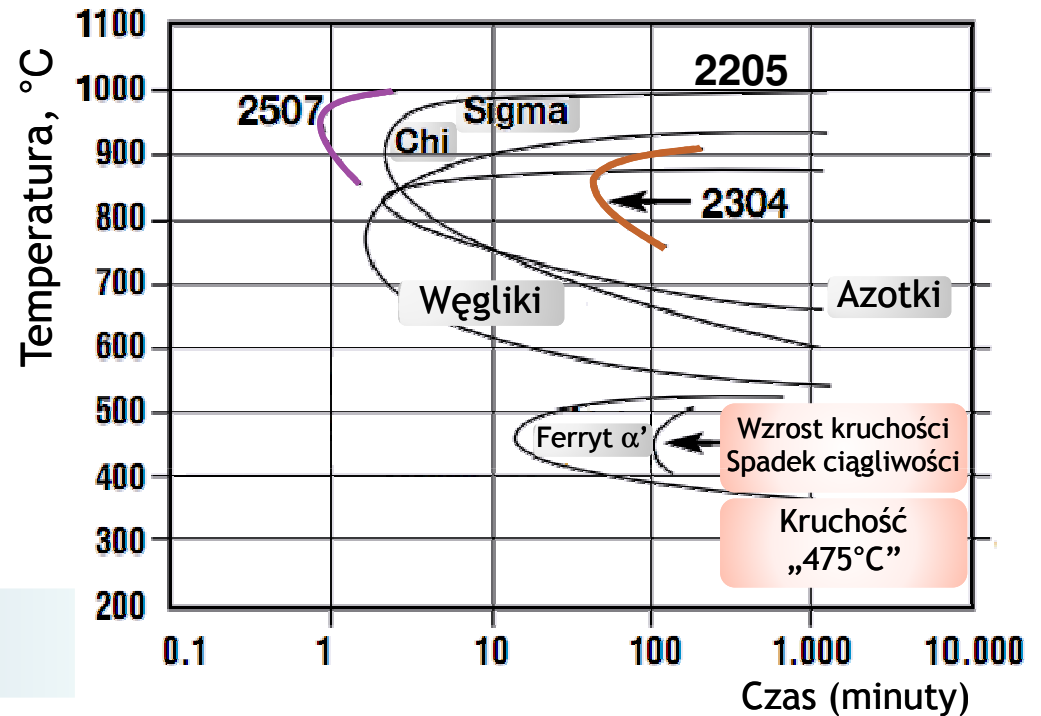


Wpływ dodatków stopowych na krzywe CTP i procesy wydzieleniowe w stalach duplex

Rozwój mikrostruktury

- W gatunkach o wyższym stężeniu Cr, Mo, Ni szybsze wydzielanie faz międzymetalicznych σ , χ
- Dolny zakres występowania ferrytu α' decyduje o maksymalnej temperaturze eksploatacji stali duplex

- Maksymalna temperatura pracy

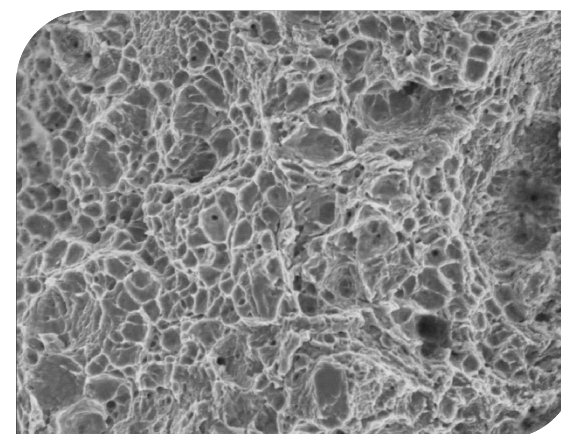
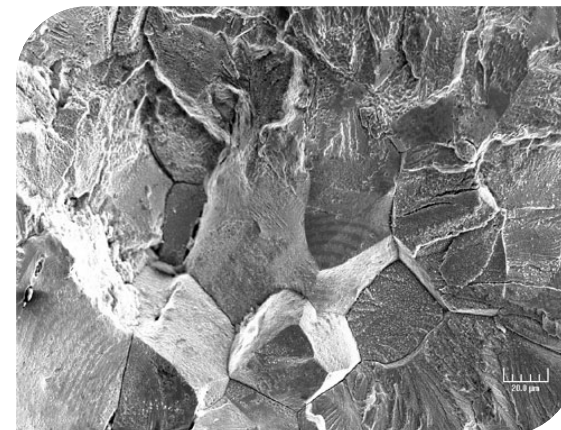


Krzywe CTPi dla różnych gatunków stali duplex

Gatunek	Temperatura, °C	
	ASME	TüV
2304	315	300
2205	315	280
2507	315	250

	UNS	EN	Cr	Ni	Mo
—	2304	1.4362	23	4,5	0,6
—	2205	1.4462	22	5,5	2,5
—	2507	1.4410	26	7	4.5

Własności mechaniczne

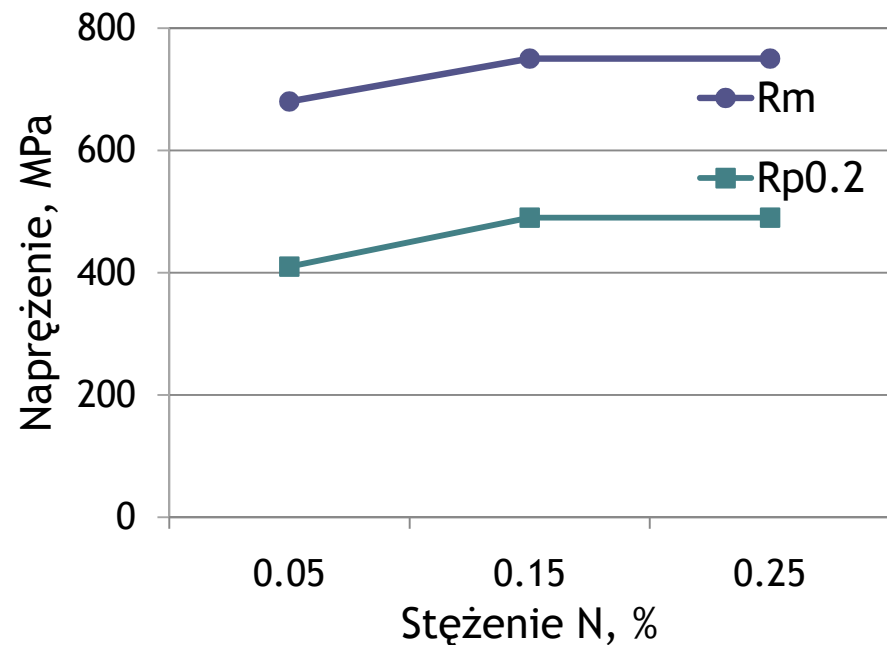


Własności mechaniczne

Wysokie własności mechaniczne R_m i $R_{p0,2}$ są wynikiem jednoczesnego oddziaływania różnych mechanizmów:

- Umocnienie przez pierwiastki międzywęzłowe - N, C
- Umocnienie roztworowe - Cr, Mo, Ni
- Rozdrobnienie ziarna spowodowane obecnością dwóch faz - α i γ
- Możliwość umocnienia przez obróbkę plastyczną na zimno

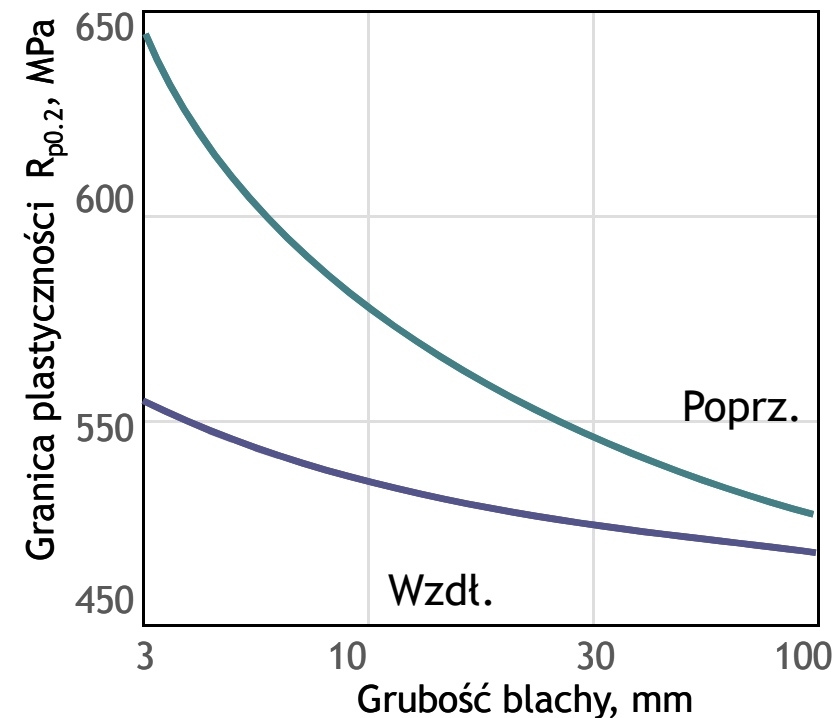
Wytrzymałość austenitu przy $N > 0,2\%$ przekracza wytrzymałość ferrytu



Wpływ azotu na $R_{p0.2}$ i R_m w stali S31803 / EN 1.4462

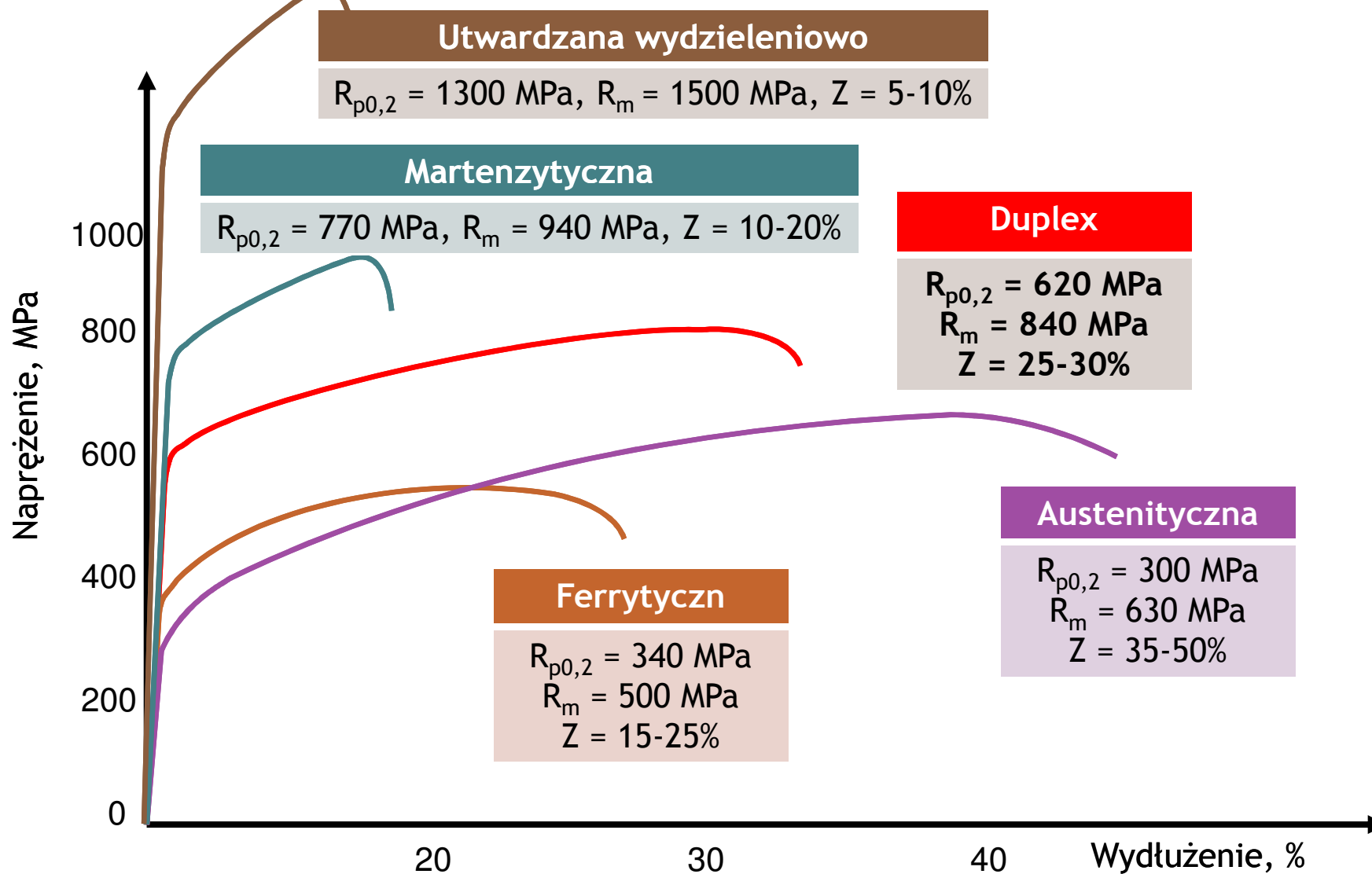
Anizotropia własności mechanicznych

- Własności mechaniczne stali duplex są anizotropowe
- Anizotropia własności mechanicznych jest spowodowana obecnością wydłużonych ziaren oraz teksturą krystalograficzną stali powstałych w wyniku walcowania na zimno lub na gorąco
- Struktura ziaren ferrytu/austenitu zostaje wydłużona równoległe do głównej osi naprężeń
- Własności stają się bardziej anizotropowe wraz z redukcją grubości
- Wytrzymałość na rozciąganie jest większa w kierunku prostopadłym do kierunku walcowania (*próbki poprzeczne*)



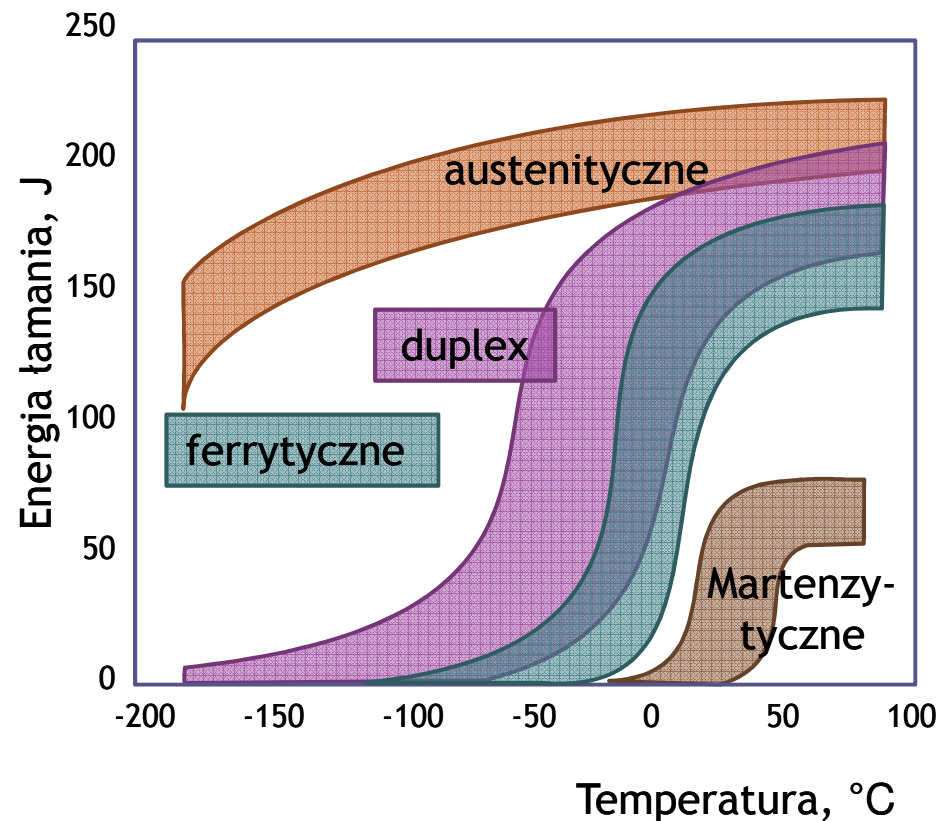
Wartość $R_{p0.2}$ w kierunku zgodnym i prostopadłym do kierunku walcowania w funkcji grubości blachy

Porównanie własności mechanicznych

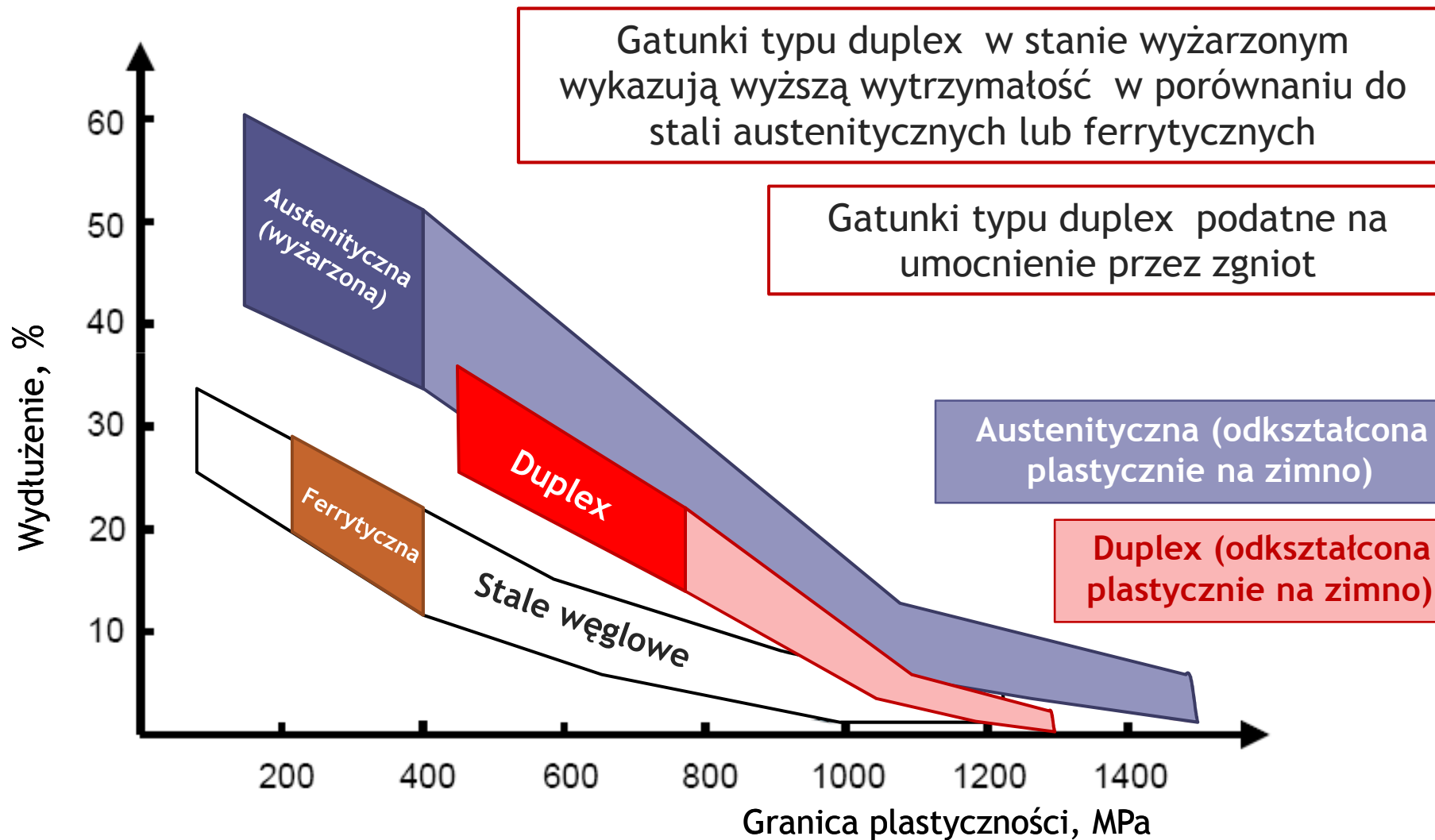


Udarność i temperatura przejścia w stan kruchy

- Udarność stali duplex w temperaturze pokojowej jest porównywalna do stali austenitycznych, jednak wraz z obniżaniem temperatury znacznie maleje
- Temperatura przejścia w stan kruchy stali duplex wynosi około -50°C
- W porównaniu do stali węglowych lub ferrytycznych stali nierdzewnych, stale duplex wykazują łagodniejsze przejście w stan kruchy
- Energia łamania próbek wzdłużnych jest większa niż dla próbek poprzecznych
- Energia łamania próbek poprzecznych ze stali duplex typowo wynosi 1/2 do 2/3 wartości próbek wzdłużnych
(np. stal 1.4462, energia łamania min. KV, wzdł. - 100J, poprz. 60J)



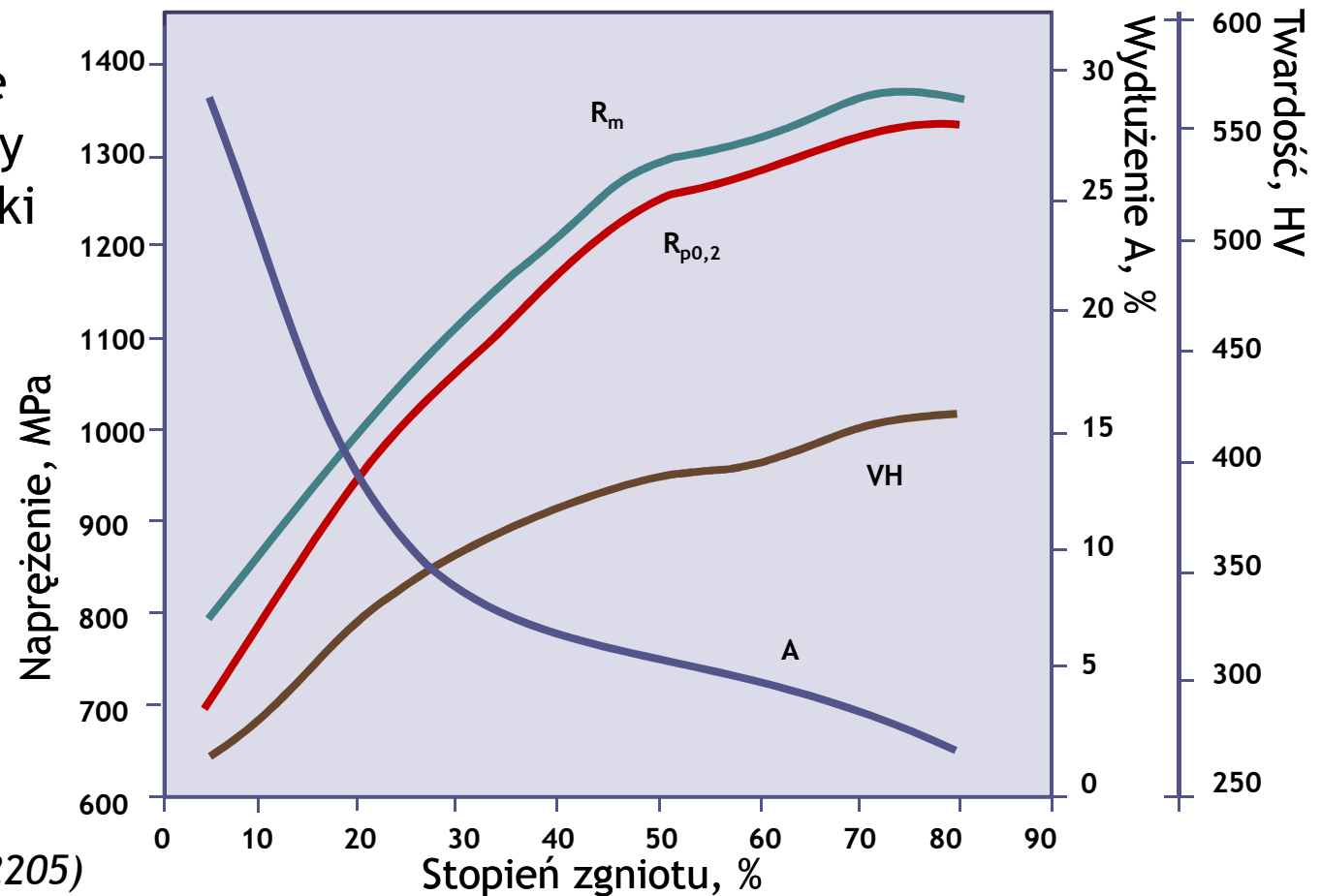
Porównanie własności mechanicznych



Wpływ umocnienia zgniotowego na własności

Wysokie umocnienie przez zgniot oraz twardość:

- Szybsze zużycie narzędzi i dłuższy czas obróbki w porównaniu do stali austenitycznych
- Czasem konieczne wyżarzanie między operacjami obróbki



Stal duplex EN 1.4462 (2205)

Własności fizyczne

Własności fizyczne stali duplex między wartościami austenitycznych stali nierdzewnych a stali węglowych

Typ stali	Gatunek AISI / EN	Śr. współczynnik rozszerzalności cieplnej 20°C - 200°C, 10 ⁻⁶ x K ⁻¹	Przewodność cieplna W/m x K	Jednostkowa pojemność ciepła J/kg x K	Elektryczny opór właściwy W x mm ² /m	Gęstość kg/cm ³	Moduł Younga GPa
Austenityczna	304/1.4301	16,5	15	500	0,73	7,9	193
Duplex	2205/1.4462	13,5	15	500	0,80	7,8	200
Ferrytyczna	430/1.4016	10,0	25	460	0,60	7,7	220
Stal węglowa	1020	13,0	52	447	0.10	7,6	207

w temp. 20°C

Odporność korozyjna



<http://sciencelinkcafe.com>



<http://sciencelinkcafe.com>



Odporność korozyjna

Wysoka odporność korozyjna w środowiskach gdzie stosuje się austenityczne stale nierdzewne

- Cr - odporność w kwasach utleniających
- Ni + Mo - lekko redukcyjne środowiska kwaśne

W wielu środowiskach stale duplex znacznie przewyższają stale austenityczne

Wysoka odporność na korozję (wywołaną przez chlorki)

- Korozja wżerowa
- Korozja szczelinowa
- Korozja naprężeniowa

Dużo większa odporność na korozję naprężeniową niż stali austenitycznych (zaleta struktury duplex)

Ferryt podatny na kruchość wodorową - wnikanie H w głąb stali

Obniżenie własności plastycznych i mechanicznych

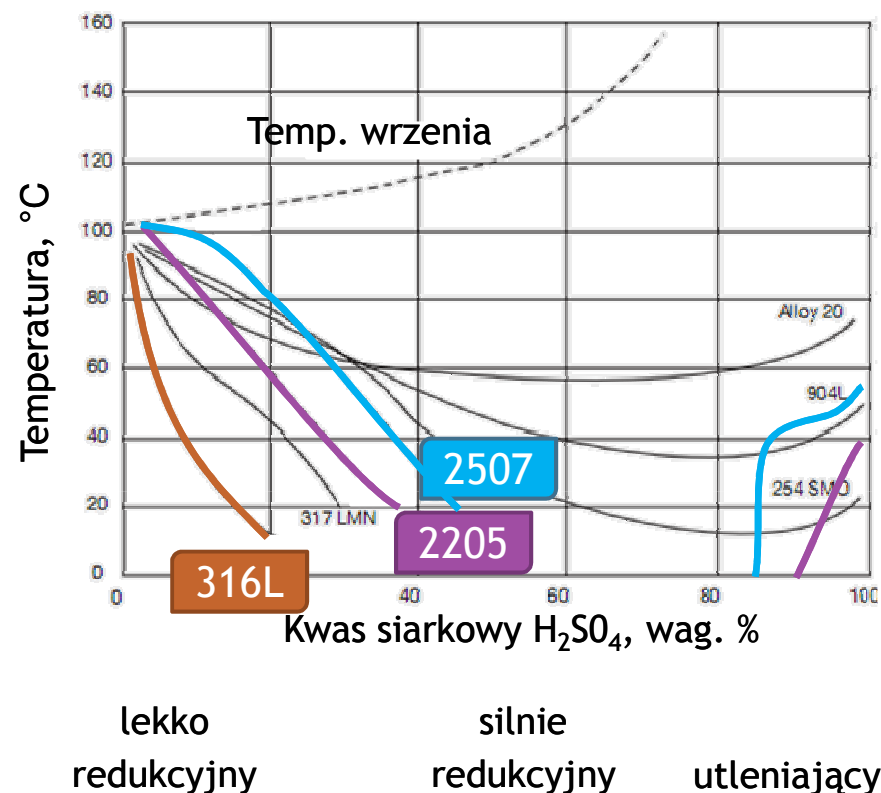
Słaba odporność w środowiskach zawierających wodór

Odporność korozyjna - odporność na kwasy

Kwas siarkowy - H_2SO_4

- Stale duplex 2205, 2507 wysoka odporność w zakresie stężenia do 40%
- Mogą być stosowane dla stężonych kwasów >85%
- Stosowane w kwasach utleniających tego typu zawierających chlorki

Wysoka odporność w warunkach utleniających.
Stale duplex stosowane w środowisku kwasu azotowego i silnych kwasów organicznych.



Korozja w H_2SO_4 , 0,1 mm/rok

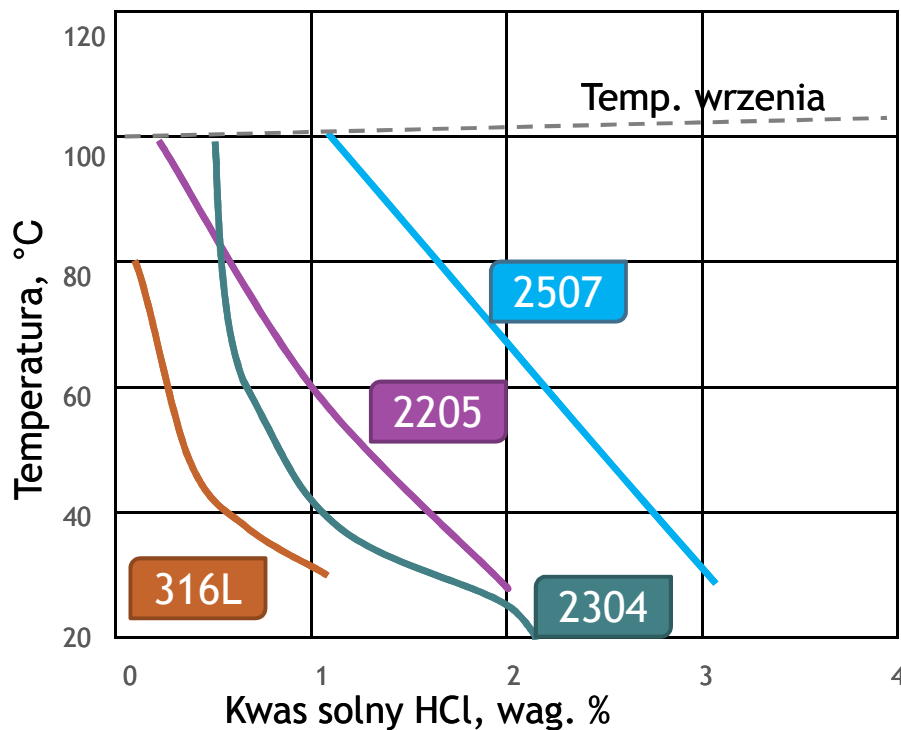
Środkowy zakres stężeń - H_2SO_4 oraz kwas HCl

- Niewystarczające stężenie Ni
- W środowiskach redukcyjnych przyspieszona korozja ferrytu

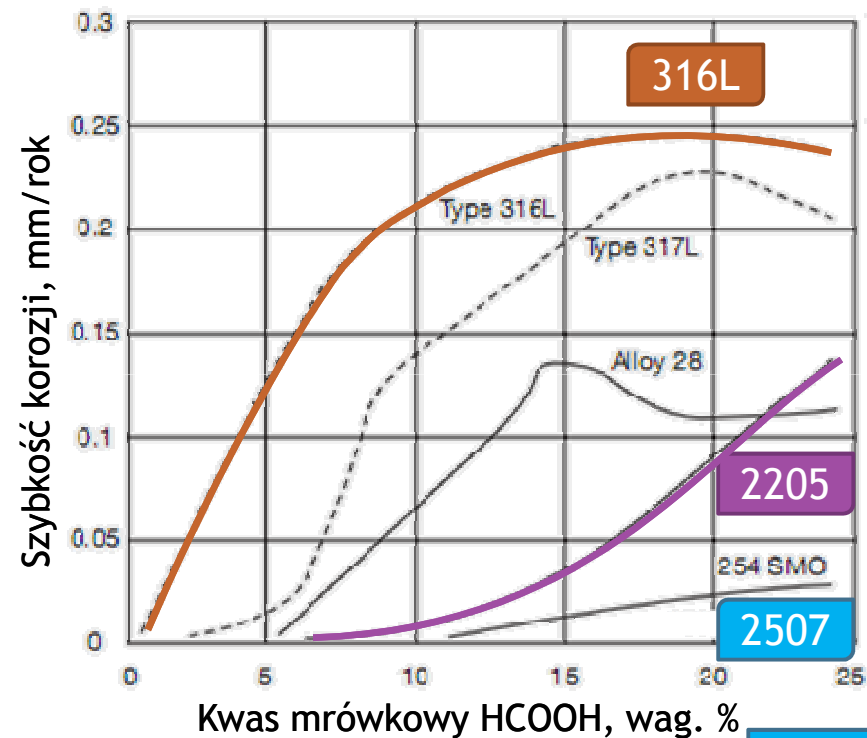
Odporność korozyjna - odporność na kwasy

Kwasy solny - HCl

Kwasy organiczne



Korozja w kwasie HCl, 0,1 mm/rok



Mieszania wrzącego 50% kwasu octowego (CH_3COOH) oraz kwasu mrówkowego

Brak korozji

Odporność korozyjna - odporność na zasady

- Wysokie stężenie Cr i obecność ferrytu - dobra odporność korozyjna
- Odporne na NaOH i KOH w temp. pokojowej i umiarkowanej (wyjątek roztwory wrzące)
- Odporne na słabe zasady np. $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$ do temp. wżenia
- Podchloryn sodu NaOCl (środek wybielający/dezynfekcyjny) - jony (Cl^-), jony (OCl^-) mogą powodować korozję wżerową

Przemysł celulozowo-papierniczy

Procesy bielenia (z udziałem chloru i dwutlenku chloru)

- Duplex 2507 (EN 1.4410) - wyposażenie do płukania
- Duplex 2205 (EN 1.4462) - etap bielenia celulozy ozonem

Procesy bielenia (z udziałem nadtlenu wodoru i ozonu)

- Gatunki LDX 2101 (EN 1.4162) i 2304 (EN 1.4362) - przewody rurowe (pH 2,5 - 3)

Bielenie miazgi drzewnej (z udziałem nadtlenu)

- Stale austenityczne 316L są zastępowane przez gatunki duplex LDX 2101 (EN 1.4162) i 2304 (EN 1.4362)

Odporność korozyjna - korozja wżerowa

Gatunki stali typu duplex można podzielić na 5 grup o różnej odporności na korozję wżerową zależną od stężenia pierwiastków stopowych.

Równoważnik odporności na korozję wżerową PRE

- $PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$

W stalach z dodatkiem wolframu PRE:

- $PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5 \%W) + 16\%N$

Wartość PRE można stosować do przybliżonych porównań różnych materiałów.

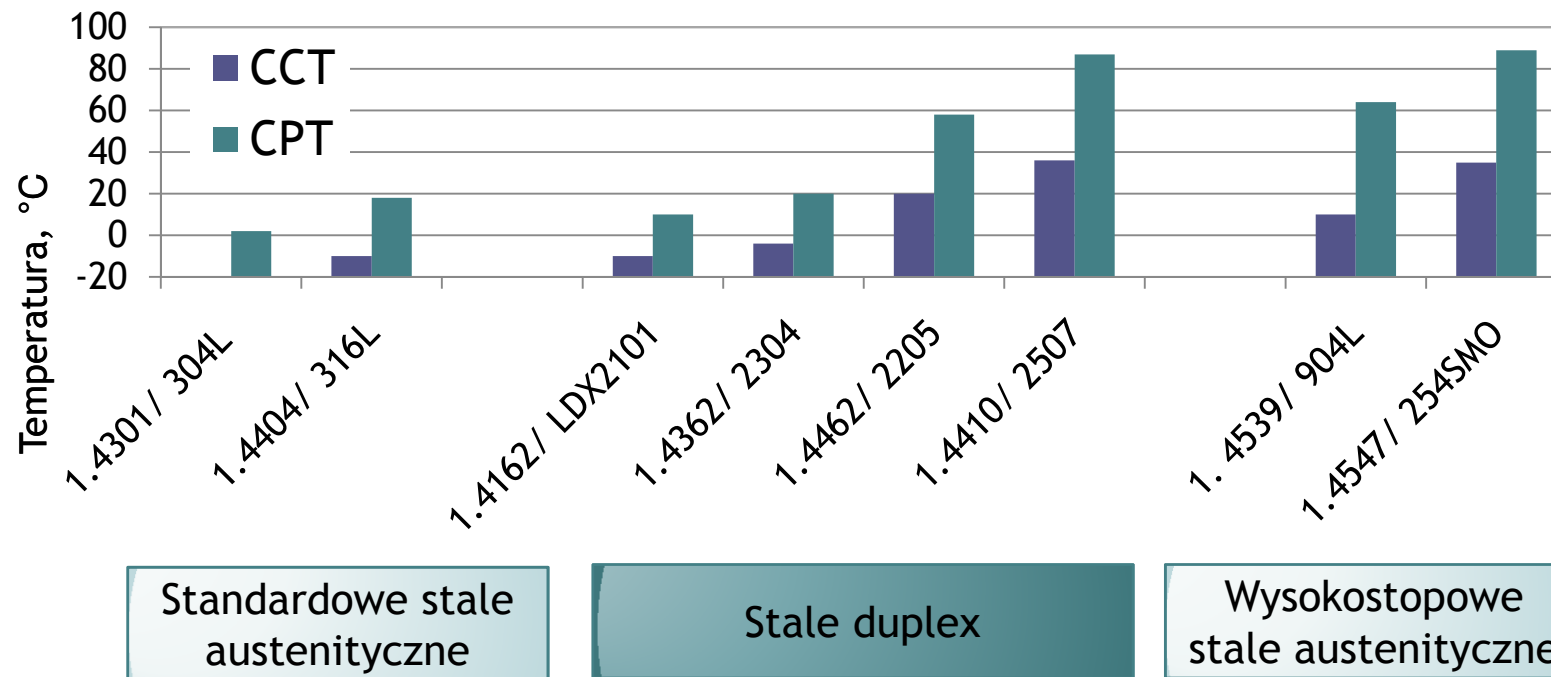
Grupa stali duplex	Przykładowy gatunek	PREN
„Lean Duplex” - (Cr-Mn-Ni)	2304 (EN 1.4362)	24
Standardowe gatunki (22%Cr)	2205 (EN 1.4462)	32-36
Wysokostopowe (25%Cr)	Alloy 255 (EN 1.4507)	< 40
Super-duplex (24-26%Cr, Mo, N, W)	2507 (EN 1.4410)	40-45
Hyper-duplex (26-33%Cr, Mo, N)	UNS S32707	> 45

Odporność korozyjna - korozja wżerowa, szczelinowa

- Krytyczna temperatura korozji wżerowej CPT (ASTM G48, ASTM G150)
Charakterystyczna dla danego gatunku i środowiska.

- Krytyczna temperatura korozji szczelinowej CCT
Zależy od geometrii szczeliny oraz środowiska i gatunku stali
Temp. CCT typowo 15-20°C stopni niższa od CPT

CPT - bardziej wiarygodny sposób klasyfikowania stali.



Odporność korozyjna - korozja wżerowa, szczelinowa

- Wartość CPT można także obliczyć bazując na PRE

$$\text{CPT} = \text{const.} + \% \text{Cr} + 3,3(\% \text{Mo} + 0,5\% \text{W}) + 16\% \text{N}$$

Przybliżona metoda
porównań różnych
materiałów

Obowiązuje dla idealnego materiału - struktura równowagowa, nie uwzględnia wpływu wydzieleni międzymetalicznych i obróbki cieplnej

Wartości CPT, CCT dla stali duplex 2205 dużo wyższe niż dla 316L

Stal duplex 2205 zastępuje stal austenityczną

- W środowiskach, gdzie chlorki koncentrują się przez odparowanie, np. wymienniki ciepła
- Może być stosowana w środowisku wody słabo zasolonej
- Elementy pracujące w środowisku odpowietrzonej wody morskiej
- przy braku osadów na powierzchni (duża szybkość przepływu medium)

Stal duplex 2707 opracowana do pracy w środowisku wody morskiej

Odporność korozyjna - korozja naprężeniowa

Korozja naprężeniowa (naprężeniowe pękanie korozyjne) występuje:

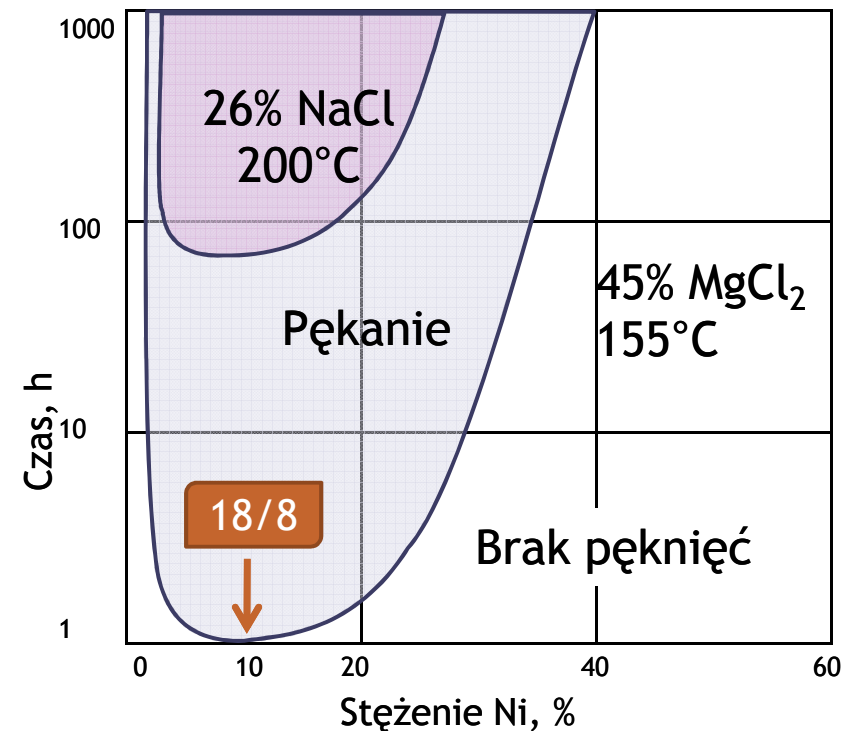
- Obecność chlorków,
- Naprężenia rozciągające,
- Powyższa temperatura,

Podatność na korozję naprężeniową zależy od:

- składu chemicznego, fazowego
- preferowanego ułożenia ziaren (tekstury)
- składu i rozmieszczenia wtrąceń

Odporność stali austenitycznych wzrasta wraz ze stężeniem Ni, Cr i Mo
Wysokostopowe stale austenityczne np: 654SMO oraz stale ferrytyczne bez niklu (444) całkowicie odporne

Wpływ Niklu na czas do pęknięcia



Zależność czasu do pęknięcia od stężenia niklu w stopie 18CrFe.

Odporność korozyjna - korozja naprężeniowa

Odporność na korozję naprężeniową gatunków austenicznych i duplex o zbliżonej CTP, CCT:

Stal duplex

>>

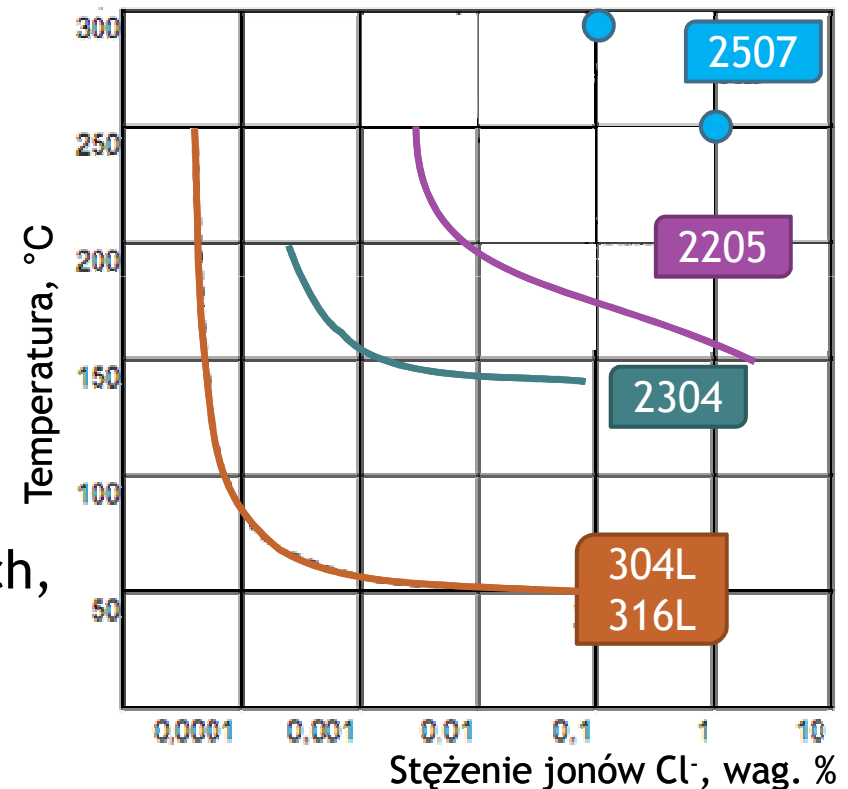
Stal austeniczna

Ziarna ferrytu w osnowie austenitu blokują rozwój pęknięć

Stale duplex zastępują stale austeniczne 304/316 w środowiskach, w których ulegają one pękaniu

Słowność do korozji naprężeniowej w funkcji temperatury i stężenia jonów Cl⁻.

Przy stałym obciążeniu $R_{p0,2}$, czas 1000h.



Odporność korozyjna - korozja naprężeniowa

Ośrodek korozyjny	42% MgCl ₂	35% MgCl ₂	Parowanie kropli 0,1M NaCl	Test Wick'a 1500ppmCl, NaCl	33% LiCl ₂	40% CaCl ₂	25-28% NaCl	26% NaCl	26% NaCl
Temperatura badania	154 °C	125 °C	120 °C	100 °C	120 °C	100 °C	106 °C	155 °C	200 °C
EN 1.4301 / 304L	+	+	+	+	+	+	+	+	+
EN 1.4404 / 316L	+	+	+	+	+	+	+	+	+
EN 1.4162 / 2101	+	+	+	-	-	-	-	+	+
EN 1.4462 / 2205	+	+	+	-	-	-	-	+/-	+
EN 1.4410 / 2507	+	+	+	-	-	-	-	-	b. d.

+ oczekiwane pękanie – brak pękania +/- możliwe pękanie

Warunki surowe,
wysoka temperatura

Warunki umiarkowane,
niska temperatura

Podsumowanie - stale duplex

- Rozwój stali duplex trwa - powstają nowoczesne gatunki zarówno oszczędne jak i do pracy w agresywnym środowisku wody morskiej
zalety: lepsze własności, wady: są nowe

- Łączą zalety stali austenitycznych i ferrytycznych
 - Kombinacja wysokiej wytrzymałości i odporności korozyjnej
 - faza austenityczna - ciągliwość, udarność, odporność korozyjna
 - faza ferrytyczna - wytrzymałość , twardość, odporność na korozję naprężeniową

Podsumowanie - stale duplex

- Zbalansowany skład chemiczny: Cr, Ni - struktura dwufazowa
 - Dodatek Mn zastępuje Ni - Stale Lean duplex
 - Dodatek azotu - umocnienie i wzrost wytrzymałości, stabilizacja γ

- Zrównoważony udział faz $\alpha + \gamma$ - optymalna odporność korozyjna i własności wytrzymałościowe

- Struktura bez wydzielení faz wtórnych: przesycanie 1150-950°C
 - Szybkie chłodzenie z temperatury przesycania zapobiega kruchości 475°C i wydzieleniu fazy sigma
 - Nie przekraczać dopuszczalnej temperatury pracy 300°C

Podsumowanie - stale duplex

- Własności mechaniczne i tym samym odporność korozyjna zależą od udziału faz w strukturze - optymalnie 30 do 60% ferrytu
Na udział faz wpływa:
 - Obróbka cieplna
 - Kształtowanie - obróbka plastyczna
 - Łączenie - spawanie

- Własności mechaniczne
 - Anizotropowe - uwzględnić podczas projektowania
 - R_m , $R_{p0,2}$ wyższe od stali jednofazowych
 - Dobre własności plastyczne
 - Temperatura przejścia w stan kruchy -50°C - minimalna temp. pracy
 - Można umacniać przez zgniot

Podsumowanie - stale duplex

- ❑ Odporność korozyjna wyższa od stali austenitycznych typu 304, 316
- ❑ Wysoka odporność na korozję
 - wżerową i szczelinową
 - Szczególnie na korozję naprężeniową
 - Mogą być stosowane w kwasach utleniających z dodatkiem chlorków oraz we wszystkich kwasach organicznych
 - Odporna na zasady z wyjątkiem gorących stężonych roztworów NaOH
- ❑ Każdy gatunek stali austenitycznej posiada odpowiednik stali duplex o zbliżonej odporności korozyjnej, lecz wyższej wytrzymałości
- ❑ Możliwość redukcji grubości elementów i w efekcie zmniejszenie wagi oraz kosztów konstrukcji

Dziękuję za uwagę

METALFORUM 2010



zbnigniew.brytan@polsl.pl

Dr inż. Zbigniew Brytan