

SVOJSTVA I PRIMJENA SUPERAUSTENITNIH I DUPLEX ČELIČNIH LJEVOVA

KLJUČNE RIJEČI: Superaustenitni čelični ljevovi, Duplex čelični ljevovi

SAŽETAK:

Čelični ljevovi s monofaznom austenitnom strukturom - 18 % Cr i 8 % Ni, odnosno 18 % Cr i 10 % Ni najčešće se rabe za odljevke koji moraju biti otporni koroziji. Za mnoge svrhe njihova korozijska otpornost i/ili mehanička otpornost ne zadovoljava, tako da je razvoj usmjeren na poboljšanje tih svojstava. Klasični nehrđajući austenitni čelici iskazuju npr. nedovoljnu otpornost na djelovanje morske vode, jako oksidirajućih kiselina što se može očitovati kroz pojavu interkristalne, točkaste ili napetosne korozije.

Danas te uvjete bolje zadovoljavaju tzv. superaustenitni i DUPLEX ljevovi (oko 50 % ferita i 50 % austenita). Ove vrste ljevova nalaze svoju primjenu u industriji nafte i plina, u "off-shore" postrojenjima, u uređajima za odsumporavanje, u postrojenjima za pročišćavanje voda itd.

U radu se navode današnje tipične vrste superaustenitnih i DUPLEX čeličnih ljevova, njihova svojstva i mogućnosti primjene.

1. UVOD

Strožiji zahtjevi na materijale u pogledu njihove otpornosti na koroziju i mehaničke otpornosti doveli su do razvoja novih visokolegiranih vrsta čeličnih ljevova. Tipična područja njihove primjene jesu masivni odljevci u industriji nafte i plina, "off-shore" postrojenjima, uređajima za odsumporavanje, postrojenjima za pročišćavanje voda itd.

Razvoj korozijski visoko otpornih čeličnih ljevova - superaustenitnih i DUPLEX potaknut je željom da se postigne što viša otpornost na one oblike korozije koje ponajprije uzrokuju kloridni ioni - točkasta, napetosna i korozija u rasporu, kao i što više granice razvlačenja i vlačne čvrstoće.

2. SUPERAUSTENITNI LJEVOVI

Superaustenitni čelični ljevovi imaju visoku "djelotvornu sumu - DS" legiranih elemenata (eng. PRE - Pitting Resistance Equivalent, njem. Wirksumme; $DS = \% Cr + 3,3\% Mo + 16\% N$) i radi toga potpuno austenitnu mikrostrukturu. Pri skrućivanju ovih ljevova postoji opasnost od pojave toplih napuklina. Uzrok je veliko primarno austenitno zrno. Zbog odnosa rastvorljivosti, elementi pratioici i nečistoće nakupljaju se po granicama zrna i tamo tvore nisko topive eutektikume ili filmove koji oslabljuju mikrostrukturu. Ova se pojava može ublažiti tako da ljev primarno skrućuje u ferit. Tada u strukturi ostaju mali, u sigma fazu pretvoreni udjeli ferita koji mogu bitno pogoršati mehanička svojstva odljevka.

Pomoću postupaka sekundarne metalurgije dobiva se kemijski sastav sa vrlo niskim sadržajima

štetnih elemenata - fosfora, sumpora, ugljika pa i silicija.

Tablica 1 sadrži podatke o nekoliko vrsta superaustenitnih ljevova visoke korozijske otpornosti koji u Europi još nisu normirane, dok se u ASTM 743-91 i ASTM 744-91 navode dvije vrste.

Tablica 1. Prosječni sastav nekoliko vrsta **superaustenitnih** čeličnih ljevova /3/

Oznaka lijeva	%Cr	%Ni	%Mo	%N	%Cu	DS	Proizvođač
254 SMO (UNS S31 1254)	20	18	6,1	0,2	0,7	43	Avesta
Cor 50 (IN 822)	21	24	5,1			38	+GF+
Uranus SB 8	25	25	5,5	0,2		46	Manoir Ind.
Maresist K 133	25	24	6,5	0,2		45	Schmidt & Clemens
A 27 MKN	20	25	6,1	0,2		43	Junker
CN-3 NM	21	24	6,5	0,22		45	ASTM A-743
CK-33MCuN	20	18,5	6,5	0,22	0,7	44	ASTM A-743

Superaustenitni ljevovi imaju, zbog povišenog sadržaja molibdena i ugljika, te dodatka dušika, znatno višu granicu razvlačenja (do 300 N/mm²) kod dovoljne žilavosti, od klasičnih austenitnih čelika.

Razvojem odgovarajućih dodatnih materijala danas su riješeni problemi zavarivanja. Da bi se razgradile segregacije u zoni taljenja nakon zavarivanja je uobičajena toplinska obradba odljevaka. Na taj se način povisuje i otpornost koroziji osnovnog materijala i zavara. Zbog izbjegavanja korozije zavara često se odabire dodatni materijal na bazi nikla.

Iako je sadržaj ugljika vrlo nizak, ipak u temperaturnom području od 700 do 950 °C može doći do senzibilizacije austenita i to zbog stvaranja različitih faza. To može dovesti do interkristalne ili točkaste korozije u zoni utjecaja topline oko zavara.

3. DUPLEX LJEVOVI

DUPLEX čelični ljevovi dobili su ime po mikrostrukturi koja se sastoji od osnove od približno 50 % ferita u kojoj se nalazi oko 50 % austenita u obliku otoka.

Zahvaljujući takvoj strukturi ovi ljevovi imaju bolja mehanička svojstva i otpornost koroziji od nehrđajućih feritnih ili austenitnih čeličnih ljevova. Tako npr. granica razvlačenja iznosi od 420 do 480 N/mm², a kod austenitnih vrsta samo 190 N/mm².

"Djelotvorna suma" legirnih elemenata, koja govori o otpornosti na točkastu koroziju (pitting) u kloridnim medijima, iznosi između 28 (W.Nr. 1.4347) i 41 (W.Nr. 1.4469), a kod klasičnih austenitnih vrsta do 26 (W.Nr. 1.4408 G-X 6 CrNiMo 18 10).

Razvoj DUPLEX ljevova

Iako su DUPLEX čelici poznati već 50-tak godina, poticaj sadašnjem razvoju ovih čelika i ljevova dali su zahtjevi iz primjene u morskoj tehnologiji (off-shore) i opremi u procesnoj industriji.

Osnova razvoja svih DUPLEX ljevova je valjani čelik X 2 CrNiMoN 22 5 (W.Nr. 1.4462) koji se često rabi za cjevovode u različitim postrojenjima. Današnje vrste ljevova imaju, radi metalurških razloga i uvjeta više otpornosti koroziji, viši stupanj legiranosti od navedenog čelika. Cilj razvoja je ponajprije viša otpornost na napetosnu, točkastu koroziju, koroziju u rasporu, i to sve inducirano kloridnim ionima.

U tablici 2 navode se najvažnije varijante današnjih vrsta DUPLEX ljevova koje su svrstane u skupine prema sadržaju bakra, dušika i molibdena. Nove preporuke SEW 410-88 (tablica 3) proširuju paletu čelika s pet novih vrsta.

Tablica 2: Temeljne varijante DUPLEX ljevova /2/

Grupa	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu	%N	Primjeri oznaka
Bez Cu i N	< 0,07	24-26	5-8	2-3	-	-	1.4463 AF 27 NMN (Junker)
Bez Cu, sa N	< 0,04	22-25	6-7	2,5-3	-	0,15-0,25	1.4468 4462.3 (Böhler) COR 27 (+GF+) AF 21 NMN (Junker)
Sa Cu, bez N	< 0,07	25-26	5-6	2-3	2-3	-	1.4591 AF 25 NMK (Junker) MA 25/6 (Thyssen)
Sa Cu i N	< 0,04	21-27	5-8,5	2-3,5	1-3	0,1-0,25	1.4515, 1.4517 4463.8, 4499.0 (Böhler) 9.4462 (Pleissner) Uranus 50 M, 55 M (Creusot-Loire) GS 25 7 Cu (Dörrenberg) COR 29 (+GF+) Noridur 9.4460 (KSB) HA 28 5 (Rheinhütte) Märker G-4460 Cu (Schmidt & Clemens)
Povišen Mo	< 0,04	24-25	5,5-7	4,5-5,5	< 2,5	0,15-0,25	1.4469 Noricor Nc 24 G (KSB) COR 25 (+GF+)

Proizvodnja DUPLEX ljevova

Taljenje, lijevanje, ohlađivanje i toplinska obradba kod proizvodnje odljevaka od DUPLEX ljevova mora se provoditi posebno pažljivo, jer sve to utječe na njegova konačna svojstva.

Od naročitog je značenja visok stupanj čistoće taljevine - tj. nizak sadržaj pratećih elemenata kao i što manje rasipanje vrijednosti udjela legiranih elemenata. Danas se ti uvjeti ostvaruju sekundarnom metalurgijom pretaljivanjem u elektrolučnim i indukcijskim pećima.

U drugom se postrojenju provode ostali postupci - sniženje sadržaja ugljika, otplinjavanje, dezoksidacija i odsumporavanje. Postupcima sekundarne metalurgije postižu se najniži sadržaji pratećih elemenata i to:

ugljik: 0,01 do 0,03 %

sumpor: ≤ 0,003 %

otopljen kisik: ≈ 10 ppm

vodik: ≤ 3 ppm.

Problem kod ovih ljevova je ponašanje pri transformaciji i izlučivanju pojedinih faza, što utječe na žilavost i otpornost koroziji. Tako odljevci u lijevanom stanju mogu biti izrazito krhki. Nakon rastvornog žarenja treba ohlađivati dovoljno brzo, posebno debelostjene odljevke, da bi se izbjeglo izlučivanja nepoželjnih faza u središnjim dijelovima odljevaka.

Pri toplinskoj obradbi se mora izbjeći stvaranje toplinski induciranih napuklina, a također zadržati željeni omjer udjela ferita i austenita.

Ako se gasi s previsoke temperature rastvornog žarenja može doći do stvaranja krom-nitrida po granicama zrna što dovodi do selektivne korozije zbog osiromašenja osnove na kromu. Ova se pojava izbjegava stepenastim ohlađivanjem s držanjem na temperaturi koja leži neposredno iznad temperature početka izlučivanja sigma-faze.

Izlučivanja do kojih dolazi ispod 600 °C ne djeluju tako nepovoljno na svojstva kao sigma-faza. Postoji mogućnost da se žarenjem izazove precipitacija kojom dobivamo višu tvrdoću i otpornost trošenju. Za te su uvjete ponajprije prikladne vrste ljevova s bakrom (W.Nr. 1.4515 i 1.4517).

Tablica 3: Primjeri primjene DUPLEX čeličnih ljevova (prema SEW 410-88) /2/

OZNAKA LIJEVA (DIN)	W.Nr.	PRIMJERI PRIMJENE	
G-X 8CrNiN 26 7	1.4347	Povišena svojstva čvrstoće u odnosu na austenitne vrste. Primjena do 300 °C	Poboljšana svojstva otpornosti na koroziju u morskoj vodi. Pumpe, brodski propeleri, kemijska industrija
G-X 3 CrNiMoN 26 6 3 G-X 3 CrNiMoCuN 26 6 3	1.4468 1.4515		Povećana otpornost na točkastu koroziju i koroziju u rasporu.
G-X 3 CrNiMoCuN 26 6 3 3	1.4517		Povećana otpornost na neoksidirajuće kiseline, npr. sumporna.
G-X 3 CrNiMoN 25 7 4	1.4469		Uvjeti povišenog parcijalnog tlaka H ₂ S i/ili povišene temperature u morskoj ili bočatoj vodi
G-X 40 CrNi 27 4	1.4340	U odnosu na vrste legirane kromom (1.4085 i 1.4086), posebno za odljevke složenih oblika i više žilavosti. Za velika kućišta pumpi i kola.	
G-X 40 CrNiMo 27 5	1.4464	U odnosu na 1.4340 povećana otpornost na koroziju. Odljevci izvrnuti koroziji i trošenju.	

Zavarljivost

Razvojem odgovarajućih dodatnih materijala omogućena je dobra zavarljivost ovih ljevova. Parametre zavarivanja valja tako odabrati da ne poremete omjer ferita i austenita i ne dovedu do segregacija i precipitata, što sve može smanjiti otpornost koroziji i pogoršati mehanička svojstva. Kod veće količine unešene toplinske energije nužno je nakon zavarivanja provesti rastvorno

žarenje i gašenje.

Otpornost na koroziju

Feritno-austenitni DUPLEX ljevovi spadaju u oksidno pasivne materijale. Prekoračenjem neke kritične pH vrijednosti otapa se zaštitni oksidni sloj i materijal aktivno korodira. Odgovarajuće visoki sadržaji legiranih elemenata (Cr, Ni, Mo i Cu) mogu smanjiti brzinu korozije na tehnički zadovoljavajuću granicu. Kritične pH vrijednosti za brzinu korozije od 0,1 mm/god. za dva lijeva jesu:

W.Nr. 1.4468 (bez Cu) – pH = 2,5

W.Nr. 1.4517 (sa Cu) – pH = 2,3

Povoljno djelovanje bakra vrijedi za sve medije koji sadrže sumpor (npr. sumporovodik).

Visoke vrijednosti "djelotvorne sume DS" legiranih elemenata osiguravaju i visoku otpornost na točkastu koroziju i to pri višim temperaturama i višim koncentracijama kloridnih iona.

Zahvaljujući visokom sadržaju kroma osigurana je visoka otpornost interkristanoj koroziji i pri sadržajima ugljika do 0,05 %.

U usporedbi s odgovarajućim čelicima ovi ljevovi pokazuju nižu otpornost koroziji. Uzrok lokalne korozije su gotovo uvijek prisutne segregacije pri lijevanju, ili pri zavarivanju, kao i nejednolika raspodjela nečistoća po presjeku. [to je viši stupanj čistoće lijeva to je otpornost koroziji bliža otpornosti čelika, uz sličan sastav.

Neke upute za primjenu DUPLEX ljevova

Glavna područja primjene su centrifuge u off-shore tehnici i pumpe u postrojenjima za odsumporavanje.

Temperatura primjene je između –50 °C i +350 °C. Gornja granica se ne smije prekoračiti duže vrijeme jer postoji opasnost od pojave krhkosti.

Ako uz koroziju postoji mogućnost trošenja tada su pogodne vrste s bakrom - W.Nr. 1.4515 i 1.4517. Ako su abrazivni utjecaji jači od korozijskih tada se preporučuju vrste s višim sadržajem ugljika - W.Nr. 1.4340 i 1.4464.

U području visokih vrijednosti DS uvijek postoji konkurencija superaustenitnih i DUPLEX ljevova. Kod DUPLEX ljevova treba očekivati komplicirane transformacije strukture i teško ustanovljive greške nastale pri toplinskoj obradbi i zavarivanju.

Ljevaonice koje se odluče lijevati ove visokolegirane vrste ljevova suočavaju se s nizom problema - nedostatak iskustva i znanja, potreba za posebnim napravama za lijevanje i žarenje, uvjeravanje inženjering firmi da primjenjuju ove vrste materijala itd.

LITERATURA:

- /1/ M. Novosel, I. Juraga: Austenitno-feritni čelici otporni na djelovanje korozije (čelici DUPLEX), Zavarivanje 35 (1992)1, s. 19-35 i Zavarivanje 35(1992)2, s. 85-96.
- /2/ H. Werning: Duplex Edlestahlguß, Ingenieur Werkstoffe 3(1991)6, s. 39-43.
- /3/ ...Hochkorrosionsbeständige Stahlgü -Sorten, Ingenieur Werkstoffe 5(1993)7/8, s. 16-19.