STORA KOPPARBERG
DOMNARVETS JERNVERK

Lennart Lidström

ELI-STÅLEN
DE NYA ROSTFRIA STÅLEN FÖR KLORIDHALTIGA MILJÖER

DOMNARVETS JERNVERK · 781 01 BORLÄNGE 1 · TEL 0243-700 00 · TELEX 84053

INLEDNING

Den vidareutveckling av rostfria ferritiska kromstål som under den senaste femårsperioden bedrivits av några amerikanska och europeiska stålverk, måste betraktas som något, inom det rostfria utvecklingsområdet, mycket intressant.

I det följande skall redogöras för några av de mest betydelsefulla egenskaperna hos de nyutvecklade ferritiska rostfria kromstålen, de s k ELI-stålen (ELI = Extra Low Interstitials).

För att klarlägga i vad skillnaden mellan de konventionella kromstålen och ELI-stålen ligger, skall här först ges en summarisk beskrivning av de konventionella kromstålen samt de problem som varit förknippade med dessa.

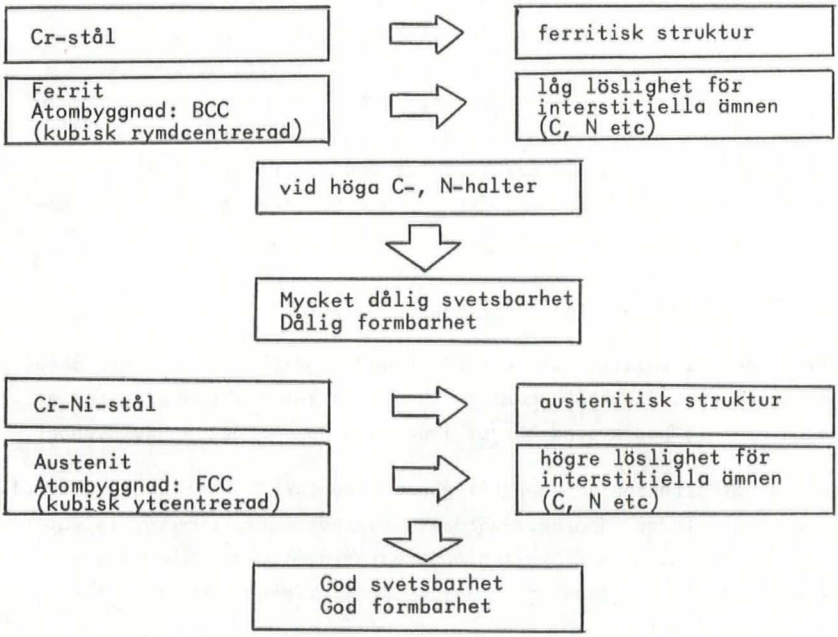
De konventionella ferritiska rostfria stål - rena Cr-stål eller Cr-Mo-stål - som sedan lång tid funnits på marknaden och även finns standardiserade i en mängd länder, erbjuder vissa betydelsefulla fördelar framför de austenitiska i många användningssammanhang. Exempel på sådana fördelar är hög hållfasthet och praktiskt taget fullständig immunitet mot spänningskorrosion. Kromstålen som för övrigt var de först utvecklade rostfria stålen, har emellertid, på grund av problem med sprödhet och nedsatt korrosionsbeständighet uppstående i samband med viss värmebehandling eller svetsning, fått stå tillbaka för de austenitiska krom-nickel-stålen.

Kromstål av den konventionella AISI-430-typen, som visas i tabell 1, alltså 17%-Cr-stål med eller utan Mo, produceras dock i ganska stor omfattning av både amerikanska och europeiska ståltillverkare. Produkterna är då i huvudsak tunnplåt och typiska användningsområden är exempelvis diskbänkar, detaljer till hushållsmaskiner samt "trimmings" för bilar, d v s applikationer som ej kräver svetsning och där inga komplicerade formningsoperationer ingår.

	Riktanalys %					Mekaniska egenskaper (riktvärden)		
	C	Cr	Mo	Ti	N	$\sigma_{0,2}$ (kp/mm^2)	σ_B (kp/mm^2)	δ_5 (%)
SIS 2320	0,07	17,5	-		0,05	28	48	20
SIS 2325	0,07	17,5	1,6		0,05	35	52	20

Tabell 1. Konventionella kvaliteter

Anledningen till att de konventionella ferritiska kromstålen uppvisar en dålig svets- och formbarhet vilket resulterat i en, jämfört med de austenitiska krom-nickel-stålen, mycket begränsad användning, kan något förenklat förklaras av följande:



Ovanstående schema visar att de ferritiska kromstålens kubiskt rymdcentrerade atombyggnad medger en mycket begränsad löslighet för interstitiella (= mellanrumslösta) ämnen som C, N, H etc. Att betrakta som höga interstitialhalter är de C- och N-halter som representeras av kvaliteterna i tabell 1. Genom de, i förhållande till lösligheten, höga C- och N-halterna erhålles i samband med

svetsning ofta besvärande sprickbildning. Sprickbildningen orsakas av de spänningstillstånd som de tvångslösta interstitialerna ger upphov till.

Ett annat problem är den begränsade duktilitet som materialtypen uppvisar (se förlängningsvärdena tabell 1). Detta resulterar i dålig formbarhet och har sin förklaring bl a i att materialet, genom de för höga interstitialhalterna, är känsligt för korngränsmartensitbildning.

Problemen med de konventionella kromstålen kan under de rostfria stålens barndom delvis sägas ha bidragit till utvecklingen av de austenitiska krom-nickel-stålen. Genom att legera kromstålen med ca 8-10 % Ni erhölls den austenitiska strukturen som i jämförelse med den ferritiska strukturen har en kubiskt ytcentrerad atombyggnad och därmed en avsevärt högre löslighet för interstitiella ämnen. De sprödhetsproblem som de aktuella kol- och kvävehalterna medförde för kromstålen eliminerades vid övergången till de austenitiska krom-nickel-stålen och god såväl svets- som formbarhet erhölls.

DE NYUTVECKLADE ROSTFRIA KROMSTÅLEN

Trots de austenitiska stålens många goda egenskaper har dock deras speciella "akilleshäl", nämligen känsligheten för spänningskorrosion, i allt högre grad börjat framträda som en betydande svaghet.

Spänningskorrosion som uppstår genom samverkan av statiska materialspänningar (dragspänningar) och ett korroderande, vanligtvis varmt medium framkallar sprickbildning i materialet. De medier som vanligen leder till spänningskorrosion är kloridhaltiga eller alkaliska lösningar.

Cr- Ni- stålens känslighet för spänningskorrosion gör att man idag från förbrukarhåll i många fall är tvingad att välja ex. titan eller Ni-baslegeringar där tillgängliga standardmaterial är otillräckliga men där en marginell förbättring av spänningskorrosionsbeständigheten kanske skulle vara tillräcklig.

Då kloridförekomster i såväl industriella processer som i vanliga vattentäkter blir allt vanligare har under de senaste åren problemet allt mer intresserat materialutvecklarna.

Det är sedan många år känt att de ferritiska kromstålen uppvisar en praktiskt taget fullständig immunitet mot spänningskorrosion. P g a deras dåliga svets- och formbarhet har de dock i mycket liten utsträckning kunnat utnyttjas.

Under den senaste femårsperioden har en ganska intensiv forskning och utveckling av de ferritiska rostfria stålen bedrivits av några av de större amerikanska stålverken samt två à tre europeiska verk, däribland Stora Kopparberg.

Utvecklingen som i första hand syftat till att sänka interstitialhalterna (C och N) till nivåer som ger materialet god svets- och formbarhet, har möjliggjorts i hög grad beroende på de senaste årens framsteg inom processmetallurgin.

Exempel på sådana metallurgiska processer är:

AOD (argon-oxygen-decarburization)
VOD (vacuum-oxygen-decarburization)

Stora Kopparbergs forskning och utveckling av ELI-stålen som nu pågått ca fyra år har hittills resulterat i tre kvaliteter, STORAKROM 18, STORAKROM 18-2 och STORAKROM 21-3, av vilka den förstnämnda varianten är ett rent Cr-stål medan de övriga två är Cr-Mo-stål (tabell 2).

	Riktanalys %					Mekaniska egenskaper (riktvärden)		
	C	Cr	Mo	Ti	N	$\sigma_{0,2}$ (kp/mm^2)	σ_B (kp/mm^2)	δ_5 (%)
STORAKROM 18	≤0,030	18	-	0,6	0,020	34	50	40
STORAKROM 18-2	≤0,030	18	2,0	0,6	0,020	40	55	40
STORAKROM 21-3	≤0,030	21	3,0	0,6	0,020	42	60	40

Tabell 2. Nyutvecklade kvaliteter

Beroende bl a på att kol- och kvävehalterna har sänkts till max 0,030 % (i praktiken är riktvärdet C+N <0,050) har de tidigare svets- och formbarhetsproblem som kännetecknade kromstålen praktiskt taget helt försvunnit.

Titantillsatsen i materialet tjänar tre syften nämligen:

- att stabilisera materialet mot kromkarbidbildning med åtföljande risk för interkristallin korrosion
- att stabilisera den ferritiska strukturen och förhindra korngränsmartensitbildning i samband med svetsning. (Ti är en stark ferritbildare).
- att tillsammans med C och N bilda titankarbider och titankarbonitrider vilka som findispersa utskiljningar nedbringar korntillväxten i den värmepåverkade zonen i samband med svetsning.

Det rena kromstålet (STORAKROM 18) har sedan 2-3 år varit i kontinuerlig produktion i form av plåt för varmvattenberedare. Varmvattenberedartillverkningen som lyder under tryckkärlsbestämmelserna och därvid underkastas speciell övervakning har såväl vad gäller djuppressning som svetsning fungerat helt tillfredsställande.

Ur korrosionssynpunkt är ståltypens fullständiga spänningskorrosionsbeständighet det mest väsentliga då vissa vatten speciellt i kusttrakterna kan ha mycket höga kloridjonskoncentrationer. Där skulle användning av exempelvis austenitiska material medföra betydande risk för spänningskorrosion. En annan väsentlig tillverkningsmässig fördel när det gäller kromstål för denna applikation är att kärlet endast behöver tillverkas i ett material till skillnad från det traditionella sättet att kopparinfodra eller emaljera ett kärl av svart material.

De Mo-legerade varianterna STORAKROM 18-2 och STORAKROM 21-3 som inom en snar framtid beräknas bli de mest attraktiva materialen är ännu ej helt kommersiellt tillgängliga utan hittills gjorda leveranser har begränsats för tester i applikationer och miljöer som ansetts vara speciellt intressanta. De resultat som därvid erhållits har både vad beträffar svetsbarhet, pressbarhet och korrosionsbeständighet varit mycket positiva.

Allmän korrosion

De ferritiska kromstålen är ej i första hand avsedda att användas i syror, utan i kloridhaltiga miljöer där de austenitiska stålen är otillräckliga p g a känsligheten för spänningskorrosion. Syrabeständigheten är dock av visst intresse i samband med kylning av sura kloridhaltiga lösningar i exempelvis värmeväxlare. De molybdenlegerade varianterna STORAKROM 18-2 och STORAKROM 21-3 har också visat mycket god beständighet mot fosforsyra samt organiska syror ex. ättiksyra, mjölksyra och myrsyra.

Rent allmänt kan sägas att STORAKROM 18 ur allmänkorrosionssynpunkt är att jämföra med SIS 2333 medan STORAKROM 18-2 och STORAKROM 21-3 är likvärdig med resp. bättre än SIS 2343.

Korrosionsbeständigheten hos STORAKROM 21-3 i saltsyra av olika koncentrationer framgår av tabell 3. Tabellen anger medelvärdet av två dubbelprov efter provning under 24+72+72 timmar.

HCl (%)	temp. (°C)	avfrätning (g/m^2h)	HCl (%)	temp. (°C)	avfrätning (g/m^2h)
0,05	100	0,000	1,0	100	0,534
0,1	70	0,000	1,5	30	0,000
0,2	50	0,000		50	0,000
	100	0,000		65	0,007
0,3	40	0,000		80	22,5
	80	0,000	2,0	40	0,000
0,5	30	0,000		50	0,005
	60	0,000		60	17,1
	100	0,000	2,5	30	0,000
0,75	100	3,020		50	0,000
1,0	40	0,000	3,0	30	0,003
	70	0,000		40	3,47
	85	0,005	3,5	30	167

Tabell 3

Resultaten finns redovisade även i form av isokorrosionsdiagram (fig. 1) i vilket som jämförelse även SIS 2343 är medtaget.

Kurvorna anger avfrätningen 0,1 g/m^2h vilket normalt betraktas som övre avfrätningsgräns för att korrosionsbeständighet skall anses föreligga.

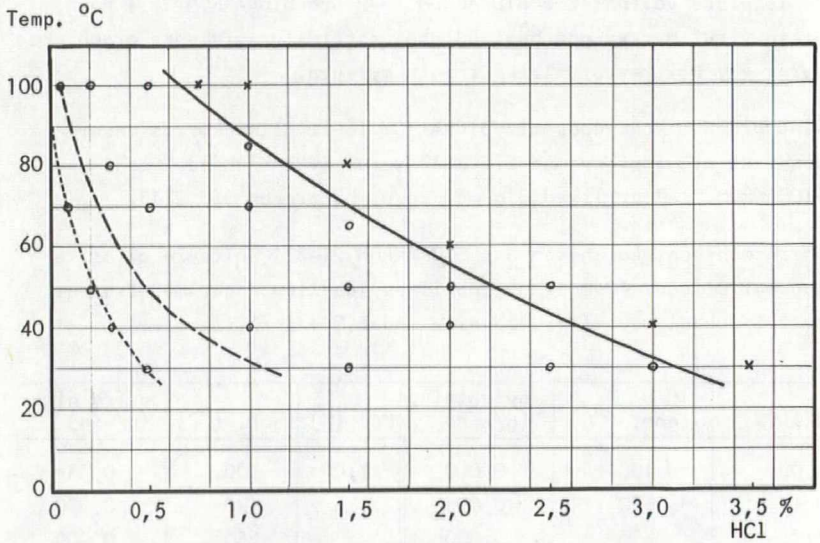


Fig. 1 ——— STORAKROM 21-3 gräns för 0,1 g/m^2h
— — — SIS 2343 " " " "
------ SIS 2333 " " " "

I tabell 4 redovisas en sammanställning av mätdata, som erhållits vid upptagning av polarisationskurvor (fig. 2) i 1N H_2SO_4-lösning för STORAKROM 18-2 samt SIS 2333 och SIS 2343.

Polarisationssmältningar av denna typ, som ger en mängd värdefulla upplysningar, används alltmer inom korrosionsforskningen och speciellt då vid utveckling av nya material.

Polarisationsmätningarna i svavelsyra visar att avfrätningshastigheten för STORAKROM 18-2 är densamma som för SIS 2343 men däremot betydligt lägre än för SIS 2333.

Jämförelsen med SIS 2333 och SIS 2343 visar vidare att förutsättningen för passivering är lika för de tre ståltyperna. STORAKROM 18-2 har visserligen högre I_{krit} men detta kompenseras av ett lägre Epp.

	E_{korr} (mV/SCE)	I_{korr} ($\mu A/cm^2$)	Epp (mV/SCE)	I_{krit} ($\mu A/cm^2$)	Passive omr. utsträckning (mV/SCE)	Avfrätning mm/år
STORAKROM 18-2	-500	470	-440	1100	1430	5,5
SIS 2333	-390	990	-355	270	1315	11,5
SIS 2343	-340	470	-280	80	1240	5,5

I_{korr} = Den strömtäthet som för materialet i aktivt tillstånd ger maximal avfrätning.

E_{korr} = Den potential som svarar mot strömtätheten för I_{korr}.

Epp = Primära passiveringspotentialen

I_{krit} = Kritiska strömtätheter vid primära passiveringspotentialen

Tabell 4

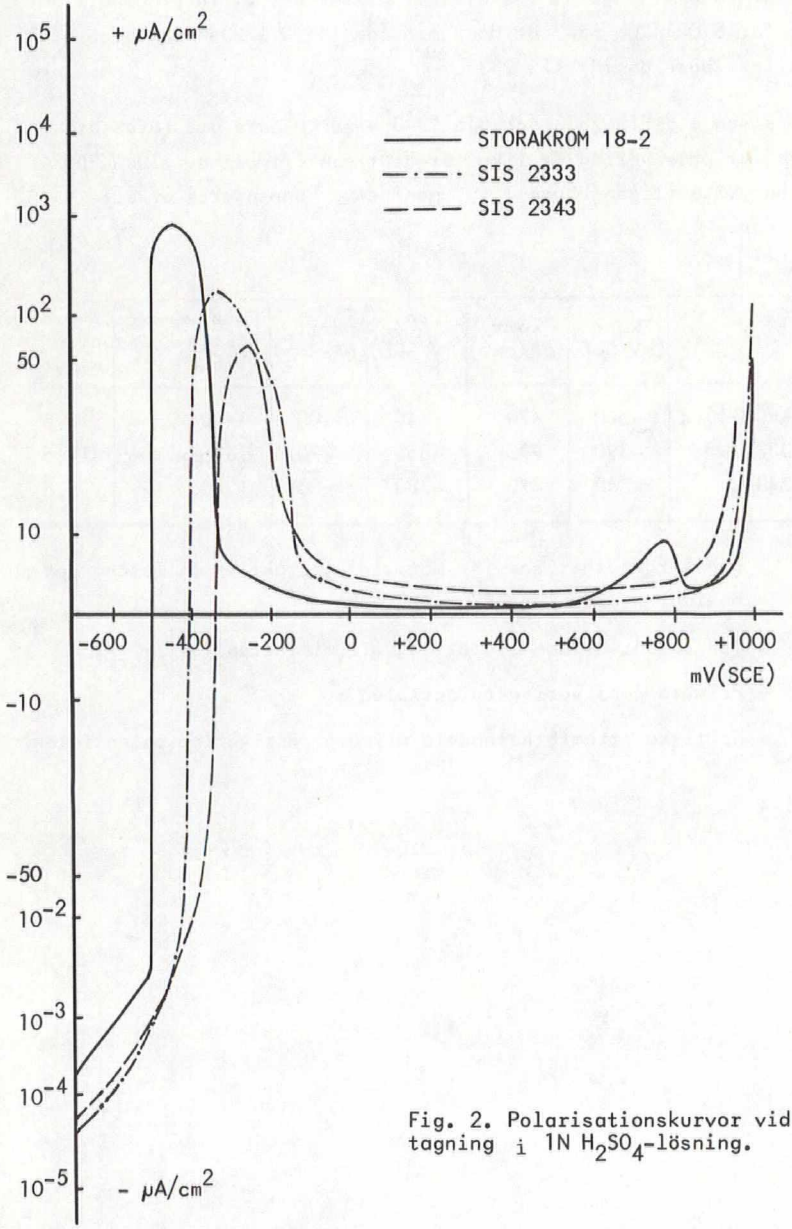


Fig. 2. Polarisationskurvor vid upptagning i 1N H_2SO_4-lösning.

I fig. 3 visas spänningskorrosionsbeständigheten för våra tre kromstålskvaliteter. Som jämförelse har följande fyra austenitiska stål medtagits

STORA 553 = SIS 2333
STORA 564 = SIS 2343
18-15 Mo = C ≤0,05 %, Cr 18 %, Ni 15 %, Mo 4,5 %
25-24 MO = C ≤0,05 %, Cr 25 %, Ni 24 %, Mo 2,3 %

Vid provningen av materialets beständighet mot spänningskorrosion har enaxligt belastade provkroppar exponerats mot 40 % $CaCl_2$-lösning vid 100°C. Provkropparna belastades till 80 % av sträckgränsen.

Tiden fram till det brott uppstått på provkropparna har satts som kriterium för känsligheten mot spänningskorrosion.

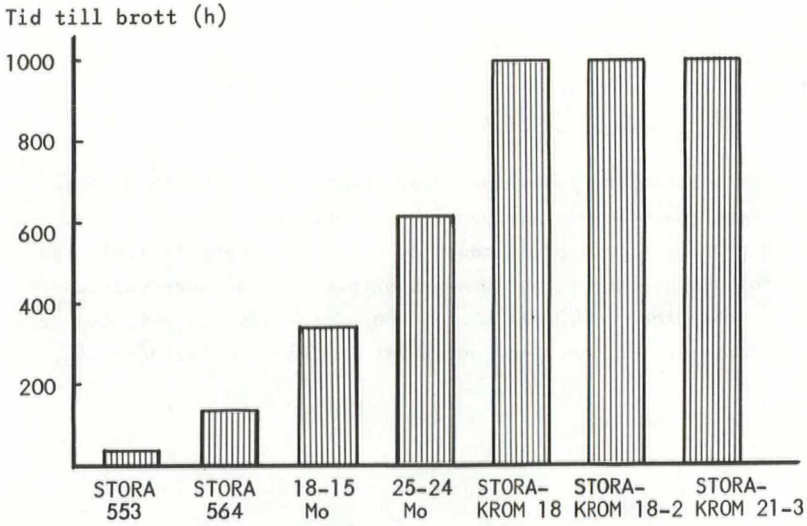


Fig. 3. Spänningskorrosion. Provning i 40 % $CaCl_2$-lösning (pH = 6) vid 100°C och vid 80 % av $\sigma_{0,2}$.

Som framgår av diagrammet har brott uppstått på

STORA 553 efter ca 25 tim
STORA 564 efter ca 175 tim
18-15 Mo efter ca 375 tim
25-24 Mo efter ca 625 tim

Försöken med de tre kromstålen avbröts efter 1000 timmar och proven uppvisade då inga som helst tecken på spänningskorrosion. För närvarande undergår kromstålen en planerad 10 000-timmarstest (ca 14 månader). Vid kontroll efter 4000 timmar fanns inga tecken på korrosionsangrepp.

Punktfrätning

I fig. 4 visas punktfrätningsbeständigheten för STORAKROM-kvaliteterna i jämförelse med fem austenitiska rostfria stål.

STORA 553 = SIS 2333
STORA 552 = SIS 2352
STORA 564 = SIS 2343
18-15 Mo = C 0,05 %, Cr 18 %, Ni 15 %, Mo 4,5 %
25-24 Mo = C 0,05 %, Cr 25 %, Ni 24 %, Mo 2,3 %

De korrosionsdata som redovisas avser punktfrätningsbeständigheten och är bestämda med potentiodynamisk korrosionsbestämningsmetod. Metoden grundar sig på bestämmande av den genomslagspotential, som krävs för att genombryta det passiva oxidskiktet på materialytan vid en strömtäthet av 10 $\mu A/cm^2$. Ju högre genomslagspotentialen är desto större beständighet mot punktfrätning kan man förvänta sig.

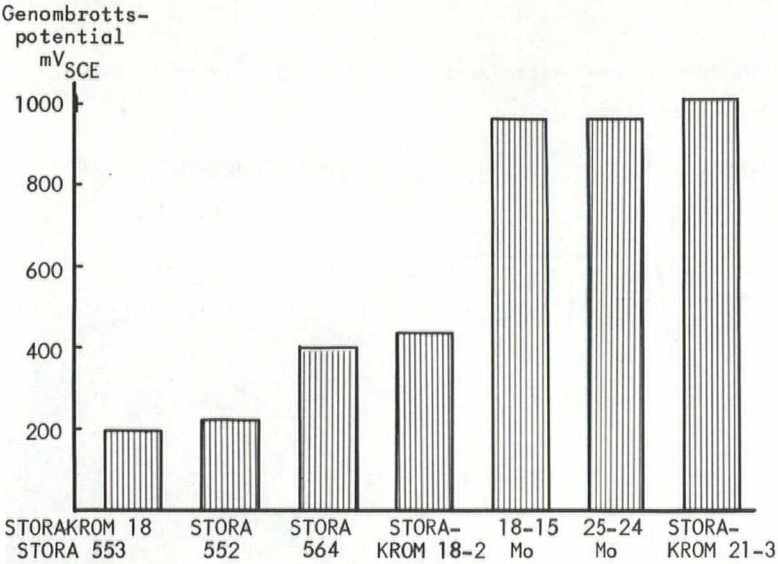


Fig. 4. Punktfrätning. Provning i 1M NaCl-lösning (pH = 5) vid 30°C.

Som synes har STORAKROM 21-3 en bättre punktfrätningspotential (ca 1025 mV) än de höglegerade austenitiska stålen 25-24 Mo och 18-15 Mo (ca 975 mV). I övrigt har följande ungefärliga genomslagspotentialer erhållits:

STORAKROM 18-2	440 mV
STORA 564	400 mV
STORA 552	225 mV
STORAKROM 18	200 mV
STORA 553	200 mV

Interkristallin korrosion

Mekanismen för interkristallin korrosion är i korthet den att kol och krom vid uppvärmning, i samband med ex. svetsning, förenar sig till kromkarbid som utskiljs i ferritens korngränser. Korngränskarbidbildningen sker i temperaturintervallet 500-900°C.

Genom karbidbildningen utarmas en smal zon i anslutning till korngränsen på krom (fig. 5) varvid materialet i denna zon ej längre

är rostbeständigt utan korroderar när det kommer i kontakt med en aggressiv miljö (fig. 6).

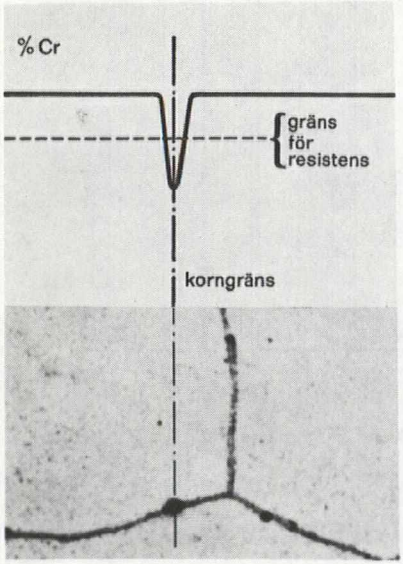


Fig. 5. Kromutarmning i anslutning till korngränskarbid.

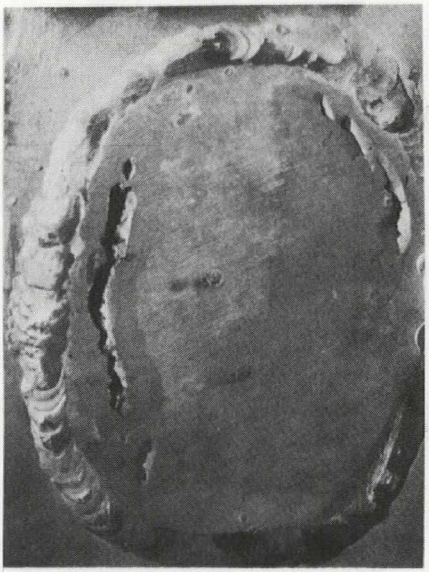


Fig. 6. Interkristallin korrosion på svetsad plåt.

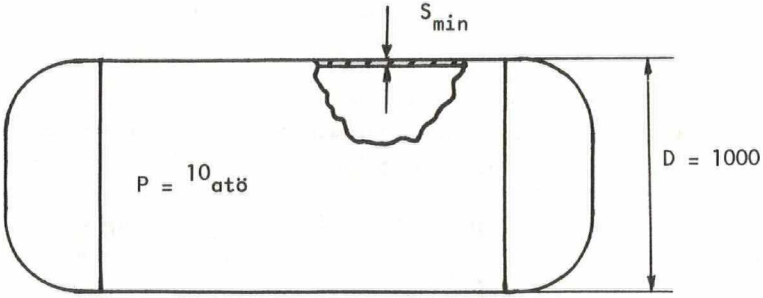
Kromkarbidbildningen kan undvikas antingen genom val av lågkolhaltiga eller stabiliserade kvaliteter. Med stabilisering menas att stålet legeras med ett ämne som lättare än krom förenar sig med kol. Exempel på sådana ämnen är titan eller niob.

Beroende på att alla tre STORAKROM-kvaliteterna är såväl lågkolhaltiga (max. 0,030 %) som titanstabiliserade är de helt okänsliga för interkristallin korrosion. Detta har verifierats genom Strausstest på såväl svetsade som sensiterade prover.

HÅLLFASTHET - MEKANISKA EGENSKAPER

En annan väsentlig egenskap hos ELI-stålen är deras jämfört med austenitiska stål mycket höga hållfasthet. De beräkningsvärden som så småningom väntas bli godkända för kromstålen kommer sannolikt

att ligga ca 75 % högre än vad som gäller för ex. de austenitiska stålen SIS 2333 och SIS 2343. Detta är naturligtvis av utomordentlig vikt speciellt för tryckkärlsapplikationer där sträckgränsen vanligen är dimensionerande med avseende på plåttjocklek. Ju högre beräkningsvärde som kan tillämpas desto tunnare plåt kan användas vilket följaktligen ger en billigare slutprodukt. Detta förhållande belyses för övrigt av det exempel som framställs i fig. 7.



$$S_{min} = \frac{D\,P}{200\,\frac{\sigma_{ber}}{S_F}\cdot Z}$$

S_{min} = minsta plåttjocklek (mm)
D = tryckkärlets inre diameter (mm)
P = beräkningstryck (atö)
σ_{ber} = tillåtet beräkningsvärde (kp/mm^2)
S_F = säkerhetsfaktor (1,5)
Z = svetsfaktor (se nedan)

STORA 553 (SIS 2333)	σ_{ber} = 21 kp/mm^2	$S_{min} \approx 4{,}0$ mm	(för Z = 0,9)
STORA 582 (SIS 2371)	σ_{ber} = 28 kp/mm^2	$S_{min} \approx 3{,}0$ mm	(för Z = 0,9)
STORAKROM 18	σ_{ber} = 29 kp/mm^2	$S_{min} \approx 3{,}2$ mm	(för Z = 0,8)
STORAKROM 18-2	σ_{ber} = 36 kp/mm^2	$S_{min} \approx 2{,}6$ mm	(för Z = 0,8)
STORAKROM 21-3	σ_{ber} = 38 kp/mm^2	$S_{min} \approx 2{,}5$ mm	(för Z = 0,8)

Fig. 7

SAMMANFATTNING

De nyutvecklade rostfria ferritiska kromstålen (ELI-stålen) har genom bl a sänkta interstialhalter erhållit en mängd mycket värdefulla egenskaper i jämförelse med de konventionella kromstålen. Exempel på sådana egenskaper är:

1. God svetsbarhet
2. God formbarhet
3. God korrosionsbeständighet. Speciellt spänningskorrosionsbeständighet.
4. Hög hållfasthet

Det bedöms helt seriöst att de nya ELI-stålen inom några år kommer att övertaga ca 40-50 % av de användningsområden som idag är förbehållna de austenitiska rostfria stålen.

Exempel på användningsområden där ELI-stålen kan förväntas få stor aktualitet är:

STORAKROM 18

Varmvattenberedare
Värmeväxlare

STORAKROM 18-2 och STORAKROM 21-3

Kemisk industri
Petrokemisk industri
Atomkraftverk
Vattenreningsverk
Luftreningsanläggningar
Pappers- och cellulosaindustri
Livsmedelsindustri
Marina utrustningar