

Duplex staal; Kort verleden doch een grote toekomst

Corrosievaste RVS-soorten zijn onder te verdelen in enkele grote groepen. Indien men dit doet aan de hand van de structuur, dan zijn de hoofdgroepen ferritisch Cr-staal, martensitisch Cr-staal, austenitisch Cr-Ni-staal en duplex staal. Elke hoofdgroep kan weer onderverdeeld worden in meerdere subgroepen. Bij elk van de genoemde RVS-soort is het element Cr het meest belangrijke element. Het element Cr draagt zorg voor de corrosievastheid. In bepaalde media en bij bepaalde temperaturen spelen ook de elementen Mo-Ti-Nb- en stikstof een belangrijke rol. Teneinde een austenitische structuur te verkrijgen voegt men voornamelijk het element Ni toe. De elementen stikstof en mangaan zijn ook austenietvormers. Bij de fabricage van de vier genoemde RVS-soorten streeft men bepaalde eigenschappen na, welke in onderling vergelijk voor- delen en nadelen hebben.

*Karel Bekkers, Metaalkundig en Lastechnisch Adviseur
Titan Projects B.V.*

Robert van Voorst, Algemeen Directeur Titan Projects B.V.

De ferritische en martensitische Cr-stalen, hebben afhankelijk van de chemische samenstelling, een uitstekende corrosievastheid en sterkte. Ze worden derhalve toegepast in corrosieve media, waarbij ook slijtage en erosie optreedt. Beide typen zijn echter gevoelig bij het lassen voor korrelgroei, de vorming van intermetallische verbindingen en scheuren.

De conventionele austenitische roestvaststalen worden in de praktijk het meest toegepast. Deze typen hebben, echter afhankelijk van de chemische samenstelling, een rekgrens welke zich beweegt tussen 180 en 280 N/mm. De toepassing bij verhoogde temperatuur is beperkt tot 350 á 400°C.

De 'vol-austenieten', de typen met verhoogd Cr, Mo, Ni en soms toevoegingen van Cu en/of stikstof plus een zeer laag gehalte aan verontreinigingen, zijn zeer corrosiebestendig, doch afhankelijk van het type is de rekgrens dikwijls beperkt. Bovendien is de kostprijs van deze staalsoorten relatief hoog, door de extra hoeveelheid legeringselementen.

Duplex staal

Duplex staal onderscheidt zich van de andere typen roestvast staal door een bijzondere chemische analyse, gekoppeld aan een specifieke afkoeling. Deze combinatie vormt een metallurgische structuur,

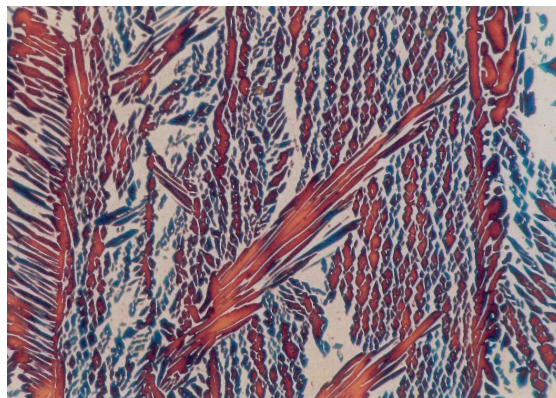


Foto 1. Duplex-structuur in lasmetaal

bestaande uit 50% ferriet en 50% austeniet, welke bijzondere mechanische eigenschappen bezit en een hoge weerstand tegen corrosie.

Duplex staal kenmerkt zich door:

- goede corrosievastheid
- hoge mechanische eigenschappen
- hoge weerstand tegen slijtage
- goede lasbaarheid

Duplex staal heeft nog niet zo'n lange geschiedenis. De oorzaak hiervan lag indertijd in de fabricage van het staal en een te geringe kennis van de verwerking van het staal. Pas eind jaren 60 en begin jaren 70, toen men gebruik kon maken van nieuwe metallurgische ingrepen bij de staalfabricage was men in staat duplex staal te vervaardigen welke in de praktijk kon worden toegepast.

Natuurlijk waren er in die tijd reeds staalsoorten met een duplex-structuur: bijvoorbeeld staal AISI 329, een staal met 24% tot 26% Cr, 4,5% Ni en 1,5% Mo. Doch haar toepassingsgebied lag in Amerika in de petrochemie, daar waar preferente aantasting kan optreden van nikkel in legeringen met een nikkelgehalte van >5%.

Het eerste type duplex staal in Nederland was afkomstig uit Zweden en werd aangeduid met 1.4417, een staal met ca. 18% Cr, 4,5% Ni en 2,7% Mo. Natuurlijk bestond er in die tijd nog geen lasmetaal voor deze legering en het eerste pijpmateriaal is toen gelast met een elektrode die qua chemische samenstelling in de buurt kwam. De chemische samenstelling van de elektrode luidde: 21% Cr, 9,5% Ni en 2,2% Mo. De gedachte erachter was dat het hogere Cr-gehalte wellicht het gemis aan Mo zou compenseren, later bleek om andere redenen dat de keuze nog niet zo slecht was.

Symbol	Materiaaln.	Hardheid HB max.	0,2% rekgrens N/mm ²	Treksterkte N/mm ²	Rek %	Kerfslag J
Austenitisch						
X2CrNi18-9	1.4307	215	175	450 tot 680	45	100
X5CrNi18-10	1.4301	215	190	500 tot 700	45	100
X2CrNiMo17-12-2	1.4404	215	200	500 tot 700	40	100
X1CrNiMoCu25-20-5	1.4539	230	230	530 tot 730	35	100
X1CrNiMoCuN20-18-7	1.4547	260	300	650 tot 850	35	100
Duplex						
X3CrNiMoN27-5-2	1.4460	260	460	620 tot 830	20	85
X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	270	450	650 tot 880	25	100
X2CrNiN23-4	1.4362	260	400	600 tot 830	25	100
X2CrNiMoCuN25-6-3	1.4507	270	500	700 tot 900	25	100
X2CrNiMoN25-7-4	1.4410	290	530	730 tot 930	25	100
X2CrNiMoCuWN25-7-4	1.4501	290	530	730 tot 930	25	100

Tabel 1. Mechanische eigenschappen van diverse RVS-soorten

Symbol	Mat.nr.	C max.	N		Cr		Cu		Mo		Ni		Andere	PREn	
			min	max	min	max	min	max	min	max	min	max			
Austenitisch															
X2CrNi18-9	1.4307	0,03		0,11	17,50	19,50					8,00	10,00		18	21
X5CrNi18-10	1.4301	0,07		0,11	17,00	19,50					8,00	10,50		17	21
X2CrNiMo17-12-2	1.4404	0,03		0,11	16,50	18,50			2,00	2,50	10,00	13,00		23	29
X1CrNiMoCu25-20-5	1.4539	0,02		0,15	19,00	21,00	1,20	2,00	4,00	5,00	24,00	26,00		32	40
X1CrNiMoCuN20-18-7	1.4547	0,02	0,18	0,25	19,50	20,50	0,50	1,00	6,00	7,00	17,50	18,50		42	48
Duplex															
X3CrNiMoN27-5-2	1.4460	0,05	0,05	0,20	25,00	28,00			1,30	2,00	4,50	6,50		30	38
X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	0,03	0,01	0,22	21,00	23,00			2,50	3,50	4,50	6,50		29	38
X2CrNiN23-4	1.4362	0,03	0,05	0,20	22,00	24,00	0,10	0,60	0,10	0,60	3,50	5,50		23	29
X2CrNiMoCuN25-6-3	1.4507	0,03	0,15	0,30	24,00	26,00	1,00	2,50	2,70	4,00	5,50	7,50		35	44
X2CrNiMoN25-7-4	1.4410	0,03	0,20	0,35	24,00	26,00			3,00	4,50	6,00	8,00		37	46
X2CrNiMoCuWN25-7-4	1.4501	0,03	0,20	0,30	24,00	26,00	0,50	1,00	3,00	4,00	6,00	8,00	W:0,5 tot 1	37	44

Tabel 2. Chemische samenstelling diverse RVS-typen

De Duitse chemische industrie stond enigszins sceptisch tegenover het 1.4417 materiaal en verlangde een roestvast staal met een hoger Cr en Mo. Legeringen werden aangeboden met 22% tot 25% Cr, 5% Ni en 2,5% tot 4% Mo en een laag C- en S-gehalte. Aanvankelijk gebruikte de markt een staal met 22% Cr, 5% Ni en 3% Mo en uiteraard een laag C- en S-gehalte.

Ervaringen bij de verwerking waren er nog niet en één en ander leidde tot diverse problemen. Dit type staal werd op de markt gebracht onder het werkstofnummer 1.4462. De optredende problemen ontstonden voornamelijk bij de verwerking van het staal en bij het lassen. Achteraf gezien niet zo verwonderlijk als men de chemische analyse van het staal en de mechanische eigenschappen kritisch beschouwt.

Zoals uit tabel 1 blijkt heeft duplex staal in vergelijking met conventioneel austenitisch roestvaststaal een hoge rekgrens. In de praktijk blijkt dat de minimumeis aan het staal, gesteld qua vastheidseigenschappen, dikwijls aanmerkelijk worden overschreden (zie tabel 3). Er moeten grotere krachten worden ingezet, bijvoorbeeld bij het bordelen van bodems. Indien deze niet voorhanden zijn, is voorwarmen de oplossing. Een van de eerste constructies in duplex staal (type 1.4462) werd vervaardigd in Duitsland bij een

Temperatuur		Duplex 2205	AISI 316L	
		X2CrNiMoN22-5-3	X2CrNiMo17-12-3	
20°C	Rp0,2	560	290	N/mm ²
	Rm	740	610	N/mm ²
	Rek (A5)	27	40	%
100°C	Rp0,2	370	260	N/mm ²
300°C	Rp0,2	310	205	N/mm ²

Tabel 3. Mechanische waarden bij oplopende temperatuur in vergelijking met 316L

grote chemiegigant. Men bestelde 16 mm dik 1.4462 materiaal voor de vervaardiging van een reactievat. De te lassen naden werden voorzien van een X-naad en gelast met een elektrode met dezelfde chemische analyse als het plaatmateriaal.

De eerste helft van de X-naad verliep probleemloos. Doch de eerste tegenlaag scheurde spontaan. Dwarsdoorsneden vervaardigd van de lasnaad toonden een groot verschil aan tussen de laatst gelegde laag en de onderliggende laag (zie foto's 2 en 3). De onderliggende laag bestond uit ferriet en austeniet en de laatst gelegde lasrups was volledig ferritisch. De scheur verliep in de ferriet en stopte in de austeniet-ferrietstructuur.

Publicaties van prof. Hoffmeister en Dr. Mundt, over het stollingsgedrag van relatief hoog chroom- en laag nikkelhoudende legeringen gaven in feite aan welke weg gegaan moest worden, om het op-

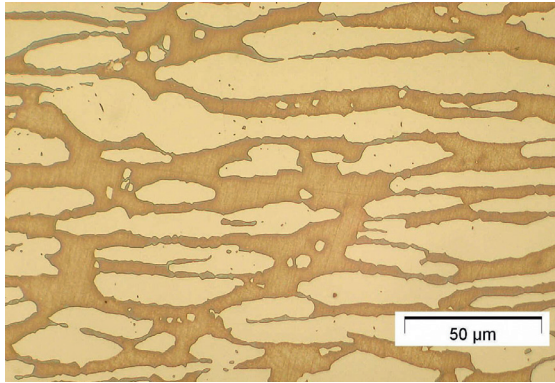


Foto 2. Scheurverloop in ferriet stopt in austeniet (foto Schielab)

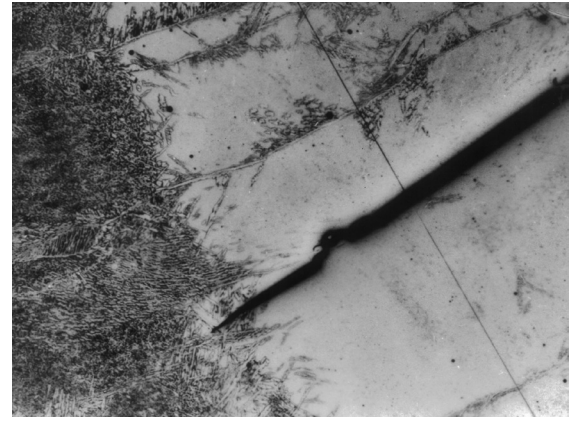


Foto 3. Scheur in ferriet omgebogen door austeniet

	Warmte-inbreng KJ/mm	Voorwarmtemp °C	Afkoeltijd		FN
			Δt 12/9	Δt 8/5	
22Cr, 7Ni, 3Mo, N	0,8	20	3,9	8,1	42
	0,9	150	4,2	10,2	45
	2,5	20	9,6	30,0	47
	2,5	150	13,8	(31)	45
22Cr, 9Ni, 3Mo, N	0,8	20	3,6	8,1	33
	0,9	150	4,2	10,7	32
	2,5	20	8,7	21	36
	2,5	150	(14)	(31)	33

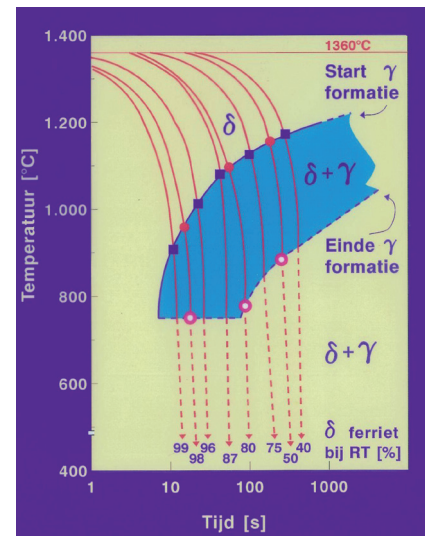
Tabel 4. Invloed warmte inbreng op lasmetaal 22-7-3LC en 22-9-3 LC

getreden probleem op te lossen (zie figuur 1). Bij een te snelle afkoeling vanaf hoge temperaturen was het mogelijk 100% ferriet te creëren. Men had dus als taak de ‘austeniet-neus’ te verschuiven, zodat onder lasomstandigheden d.w.z. na snelle tot zeer snelle afkoelingen, naast ferriet ook het benodigde taaie austeniet kon ontstaan. Om tot deze slotsom te komen, is een proefserie elektroden opgezet met een constant gehalte aan de elementen Cr, Mo en C en een variabel Ni-gehalte.

De proeven zijn gelast bij kamertemperatuur en bij een voorwarming op 250°C. Bovendien is gelast met een warmte-inbreng van ca. 1 KkJ en van 2,5 kJ/mm. Hierbij is de afkoeltijd gemeten tussen 800 en 500°C en tussen 1200 en 900°C.

Natuurlijk zijn ook ferrietmetingen gedaan (zie tabel 4). Het bleek dat voldoende austeniet ontstaat bij een nikkelgehalte dat ligt tussen de 7 en 9% om in de lasverbinding, de krimpspanningen in de lasconstructie op te vangen. Elektroden vervaardigd met ca. 9% Ni geven in de praktijk uitstekende resultaten. Met deze vaststelling was het mogelijk zich verder in het duplex staal te verdiepen.

Direct na het verschijnen op de markt van de normale duplex-soorten dienden zich de hoger gelegeerde typen aan, de z.g. super duplex-soorten. Deze superlegeringen hebben een hoger legeringsniveau (Cr, Mo, N en soms W en Cu) en dientengevolge een hogere corrosieweerstand. Daarenboven vertoonden zij hogere sterkten. Deze legeringen hebben inmiddels een bepaald marktaandeel verworven. Deze typen kun-



Figuur 1. Hoffmeister en Mundt

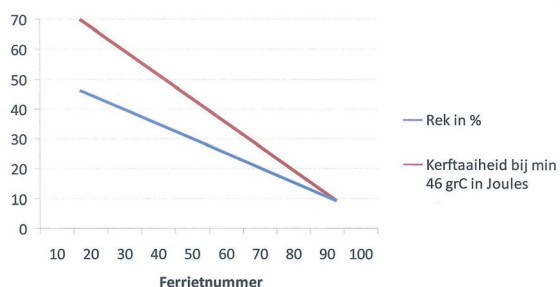
nen qua corrosieweerstand wedijveren met menige super austeniet, waarbij dient te worden vermeld dat ook de sterkte-eigenschappen veelal superieur zijn.

Invloed ferriet

Gewalst duplex staal, afgeschikt vanaf 1.050°C in water vertoont een structuur met 50% ferriet en 50% austeniet (zie foto 1). De aanwezigheid van het relatief hoge percentage ferriet maakt het staal sterk. De rekgrens en de sterkte nemen toe en de kerftaaiheid en de rek nemen af (zie figuur 2). Bij een te hoog ferrietgehalte kan de ductiliteit zodanig sterk worden verlaagd dat scheurvorming kan optreden. Vandaar dat er eisen worden gesteld aan het ferrietgehalte bij het lassen.

Corrosievastheid

In vergelijking tot conventioneel austenitisch RVS heeft duplex staal een hogere corrosieweerstand. Eén en ander is toe te schrijven aan een hoger legeringsniveau en de duplex-structuur. Vooral de weerstand tegen spanningscorrosie en putvormige aantasting is groter. In tabel 2 is naast de chemische analyse ook het PREn-getal vermeld van enkele austenitische, superaustenitische, duplex- en superduplex-soorten. De weerstand tegen putvormige corrosie wordt vaak



Figuur 2. Ferrietnummer vs rek en kerftaaiheid



Foto 4. Waterstof geïnitieerde scheurvorming

uitgedrukt in een z.g. PREn-nummer. Des te hoger het getal des te groter is de weerstand tegen corrosie. Het PREn –getal wordt als volgt opgebouwd: % Cr + 3,3% Mo + 16% N. Voor de superduplex-soorten met toevoegingen van W, geldt de vlg. formule: %Cr + 3,3 (% Mo+0,5W) + 16N.

Eigenschappen duplex bij verhoogde temperatuur

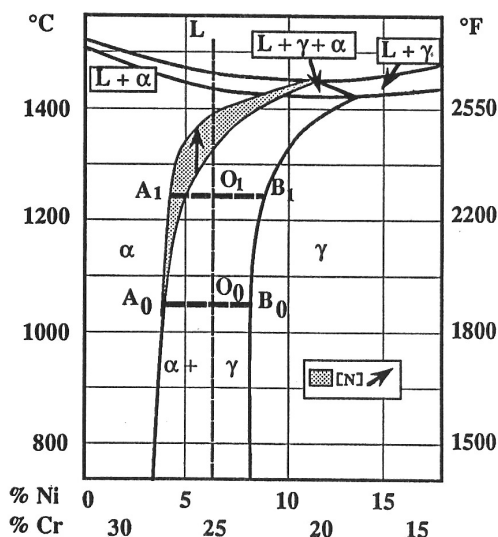
De sterkte-eigenschappen van duplex staal dalen zoals bij alle staalsoorten bij verhoging van de temperatuur (zie tabel 3). Bij de vervorming van bepaalde constructies, kan men hiervan gebruik maken, bijv. door een korte tijd het duplex staal te verhitten, op bijv. 300°C, op die temperatuur te vervormen en dan weer normaal af te koelen.

Lassen van duplex staal

Bij het lassen van duplex wordt men geconfronteerd met temperaturen die variëren vanaf de smelttemperatuur tot kamertemperatuur. De verblijftijd op een gegeven temperatuur is afhankelijk van een aantal factoren zoals:

- de te lassen dikte
- de warmte-inbreng
- de interpass-temperatuur
- evt. voorwarmtemperatuur

Als gevolg van deze verblijftijd op een gegeven temperatuur en de chemische samenstelling van het lasmetaal kunnen er in de lasconstructie een groot aantal structuren en/of uitscheidingen gevormd worden. De meeste van deze uitscheidingen hebben een negatief effect op de eigenschappen en dus op de



Figuur 3. Invloed van stikstof

verdere verwerking van het duplex. Hiermee moet men in de praktijk terdege rekening houden. Bij het lassen van een conventioneel duplex staal met een aan de plaat identiek lasmetaal, zal zoals reeds eerder is gememoreerd, een ontoelaatbaar hoog ferrietgehalte ontstaan, dat in de praktijk aanleiding kan zijn tot het ontstaan van scheuren.

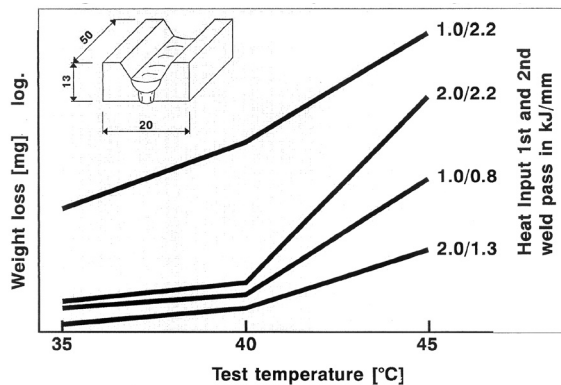
Om dit te voorkomen dient men in het lasmetaal het nikkel-gehalte te verhogen. Aangezien stikstof ook een austenische werking heeft, wordt ook dit element in het lasmetaal toegevoegd. Vooral Ni verschuift de 'neus' van het principe diagram waardoor bij afkoeling meer tijd ontstaat om austeniet te vormen (zie foto 1). De invloed van het stikstof is weergegeven in figuur 3. Hieruit blijkt, dat de temperatuurinterval bij hoge temperatuur kleiner is en dat daardoor minder tijd wordt aangeboden om ferriet te vormen. Een te hoog N-aanbod dient echter ook vermeden te worden, omdat dat in het lasmetaal tot poreusheid kan leiden.

Invloed verdunning

Afhankelijk van het lasproces, kan de verdunning met het moedermateriaal sterk variëren en wel tussen de 0 en 100%.

Een te hoge verdunning met het moedermateriaal gevolgd door een snelle afkoeling bij het lassen, veroorzaakt, zoals reeds eerder vermeldt, een te hoog ferrietgehalte in het lasmetaal, met alle negatieve gevolgen van dien (zie fig. 2 en 3). Het is dus nodig bij het lassen hieraan de nodige aandacht te besteden, waarbij volgende zaken in ogenschouw genomen dienen te worden:

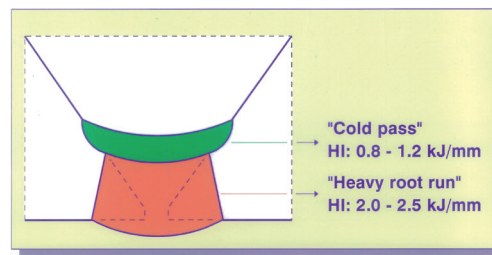
- Lastechniek
- Materiaaldikte
- Lasparameters
- Lasnaadvoorbewerking
- Chemische samenstelling lasmetaal
- Lasproces
- Type lastoevoegmateriaal



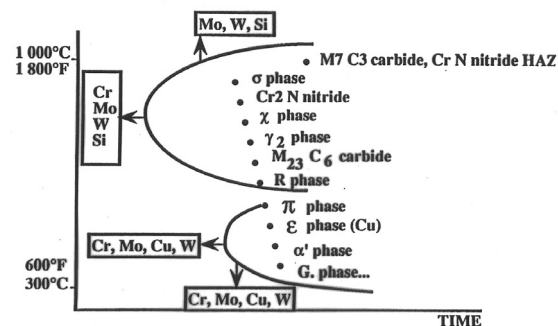
Figuur 4. T48A-test als functie van de warmte-inbreng

Bij toepassing van het GTAW-SAW- en het PAW-proces kunnen grote verdunningen met het moeder-materiaal optreden, wat bij de processen SMAW, GMAW en FCAW veel minder het geval. Een van de gevolgen kan zijn, het optreden van waterstof geïnitieerde scheurvorming (zie foto 4), indien door e.e.a. oorzaak waterstof wordt aangeboden, b.v. door te vochtig lastoevoegmateriaal en verkeerde gaskeuze bij het MIG-lassen.

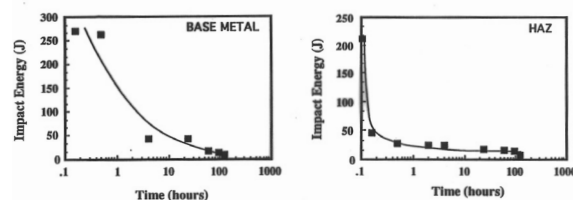
Bij het lassen moet men trachten de laatste laag aan de corrosiezijde aan te brengen. Is dit niet mogelijk, dan dient gekozen te worden voor een zware grondlaag gevolgd door relatief dunne vullagen. Bij een te dunne grondlaag gevolgd door een dikke vullaag zal de eerste laag een warmtebehandeling ondergaan over het grootste gedeelte van de grondnaad. Bij de relatief hoge temperatuur die dan in de dunne laag optreedt, zal uit het reeds aanwezige ferriet austeniet uitscheiden, welke fijn van vorm is. Dit 'gamma accent' wordt ook wel 'baby-austeniet' genoemd. Deze baby austeniet welke uit de ferriet in de vaste fase ontstaat, heeft niet dezelfde chemische samenstelling als de eerder gevormde ferriet en austeniet. Juist op de interface van deze twee structuren zal een ontmenging optreden tussen de primair gevormde structuren en de baby-austeniet, met als gevolg een zeer lokale aantasting in een hiervoor geschikt milieu. M.a.w. het is belangrijk om preferente aantasting van de grondlaag tegen te gaan door een relatief dikke grondlaag aan te brengen (ca. 2 à 2,5 kJ/mm) gevolgd door een dunne tweede c.q. derde laag (H.I. ca. 1kJ/mm) (zie figuur 4 en 5). Uit figuur 6 van Prof. Jack Charles blijkt verder, dat het spanningsarm gloeien van duplex staal niet kan worden uitgevoerd in de bekende temperatuurgebieden. Is men door een of andere omstandigheid toch verplicht een warmtebehandeling uit te voeren dan zal dit moeten gebeuren bij hoge temperaturen. Bij laag stikstofhoudend materiaal gloeit men bij 1050°C gevolgd door afschrikken in water. En bij stikstofhoudend materiaal of bij lasverbindingen, waarin lasmetaal voorkomt met een verhoogd nikkelgehalte moet men opwarmen naar 1150°C vervolgens afkoelen naar 1050°C, teneinde een evenwichtige ferriet/



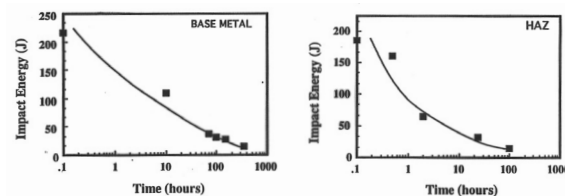
Figuur 5. Cold pass technique for SDSS welding



Figuur 6. Uitscheidingsgedrag van duplex



Figuur 7. Brosheid van 2205 op 475°C



Figuur 8. Brosheid van 2507 op 475°C

austeniet-balans te bewerkstelligen en vervolgens afschrikken in water.

Toepassingen bij verhoogde temperatuur

Een nadeel van duplex staal is dat bij verhoogde temperatuur de toepassingen beperkt zijn (zie ook figuur 6). De max. temperatuur is beperkt tot 280°C. Misschien zou 250°C nog beter zijn. Dit is een gevolg van de optredende 475°C-brosheid (zie figuur 7 en 8). In feite treedt deze verbrossing op tussen een temperatuur van 425 en 450°C. Dat houdt in, dat bij lasmetalen b.v. door segregatieverschijnselen helemaal niets gebeurt bij langdurig verblijf bij lagere temperaturen, het tegendeel is waar. Langdurige gloeiproeven hebben aangetoond, dat na 10.000 H expositie bij 350°C, 300°C en 280°C de kerftaaiheid duidelijk afneemt en bij 250°C slechts een geringe achteruitgang van de kerftaaiheid is vast te stellen. Internationaal wordt voor duplex staal een max. bedrijfstemperatuur van 250°C geaccepteerd (zie figuur 9).



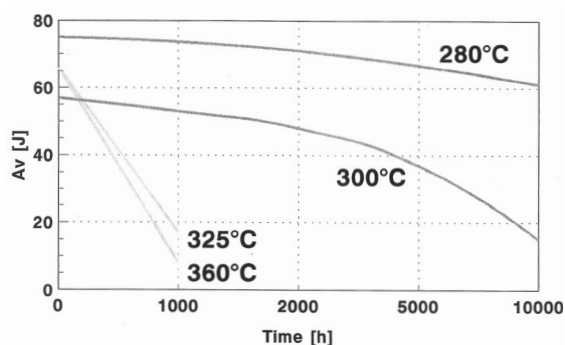
Foto 5, Separator voor aardgas



Foto 7. Duplex tank



Foto 6. Decompressie kamer



Figuur 9. Verbrossing lasmateriaal als gevolg van temperatuur en tijd

Strekken van duplex staal

Uit figuur 6 blijkt, dat men bij een kort verblijf op een verhoogde temperatuur nog niet wordt geconfronteerd met verbrossingsverschijnselen. Eén en ander houdt in, dat vervormingen van plaatvelden ten gevolge van lassen, door plaatselijke verhittingen gevolgd door snelle koeling (waardoor plaatselijke krimp ontstaat) tot de mogelijkheden behoren.

Machinale bewerkingen

De kosten voor machinale bewerkingen zijn bij duplex staal hoger. Globaal gesteld moet men uitgaan van een factor twee als men het vergelijkt met een conventioneel roestvast staal. Eenzelfde factor mag men aanhouden voor de vervormingskrachten.

Invloed kouddeformatie

De invloed van koud-deformatie van een duplex staal is aanmerkelijk. Reeds bij een geringe deformatie treedt versteviging op. Voor de praktijk betekent dit dat men rekening moet houden met terugvering na deformatie. Bij de fabricage van kerfslagstaafjes moet men uitgaan van scherpe frezen voor het aanbrengen van de kerf. Zeker onder kritische omstandigheden is het raadzaam om uit te gaan van scherpe, pasgeslepen of nieuwe frezen.

Bij het lassen van zwaar gedeformeerd duplex treedt snel scheurvorming op. De krachten benodigd om duplex te vervormen zijn relatief hoog. Zij zijn vergelijkbaar met sommige nikkellegeringen. Ook de verspaningskosten zijn hoger dan die bij conventioneel austenitisch RVS.

Toepassingen in de praktijk

De markt heeft inmiddels de voordelen van duplex erkend. Schepen bestemd voor het transport van chemicaliën worden veelal voorzien van duplex tanks. Ook in de offshore, wordt duplex staal meer en meer ingezet. De besparing op gewicht met behoud van de corrosievastheid of zelfs een verbetering is hiervan de oorzaak (zie foto 5 voorstellende een separator voor aardgas).

Een mooie toepassing toont foto 6. Bij deze decompressie kamer is gezocht naar een combinatie van relatief laag gewicht en hoge sterkte. Tenslotte voor de opslag van een zoutoplossing de buffertank op foto 7 is gemaakt van duplex. Hier is door Titan Projects gezocht naar een combinatie van corrosievastheid, sterkte en weinig onderhoud, wat een gedegen keuze is gebleken.

Literatuur

1. V. Neubert Inst. for material testing (Germany)
2. Damian Kotecki Lincoln Cleveland U.S.A.
3. H Hoffmeister en R Mundt - Arch. Eisenhüttenwesen Germany 4-v. Nassau, Hilkes, Meelker, Bekkers Lincoln-Smitweld Netherlands
5. R. Dölling Inst. for material testing Germany
6. Baeslack W.A 111 Research college Ohio U.S.A.
7. Jacques Charles, Creuzot Loire France
8. K. Bekkers Lincoln- Smitweld Netherlands.