

Tehnične novice

Superferitna nerjavna jekla

Nijaz Smajić,*

1. UVOD

Medtem ko proizvodnja jekla v razvitih državah že vrsto let nazaduje (1), ker razvite države zmanjšujejo proizvodnjo masovnih jekel, ki se prenaša v svet nerazvitih, proizvodnja nerjavnih jekel izredno hitro narašča (2, 3, 4). Od 1962 do 1974 je povprečna letna rast proizvodnje nerjavnih jekel znašala 9 %. Danes proizvodnja jekla v najbolj razvitih državah pada povprečno za 1,5–2 % letno, medtem ko proizvodnja nerjavnih jekel narašča za 3–5 % letno. V tem prestrukturiranju na področju črne metalurgije so najbolj uspešni Japonci. Tako so leta 1950 na Japonskem proizvedli le 4000 ton nerjavnih jekel, (3) medtem ko danes proizvajajo 2.600.000 ton na leto. ZDA, ki so leta 1959 proizvajale več kot 75 %, danes proizvajajo manj kot 30 % celotne proizvodnje (brez ZSSR in Vzhodne Evrope) nerjavnega jekla (3). Japonska ima vodilno vlogo v svetovni proizvodnji nerjavnih jekel od leta 1970, ko so ZDA bile potisnjene na drugo mesto. Nagel razvoj jeklarske tehnologije v zadnjih dvajsetih letih je omogočil izdelavo superferitnih tj. izredno čistih nerjavnih feritnih, imenovanih ELI (Extra Low Interstitials) jekel, ki so bistveno cenejša kot avstenitna jekla in vendar jih lahko uspešno nadomeščajo, saj imajo celo boljše uporabne lastnosti na številnih področjih uporabe. Superferitna nerjavna jekla z omejeno skupno vsebnostjo ogljika in dušika izdeluje le nekaj proizvajalcev v najbolj razvitih državah. Zahteve po teh jeklih v najbolj propulzivnih vejah industrije (procesna oprema v kemični, petro-kemični in živilski industriji, v elektroniki, nuklearni in termotehniki oz. energetiki, avtomobilski industriji, solarni tehnologiji, itn.) naglo naraščajo. Splošni dvig življenjskega standarda in pad cen nerjavnega jekla zaradi znižanja proizvodnih stroškov, do katerega je prišlo z uveljavitvijo novih tehnologij (AOD, VOD), sta močno razširila področje uporabnosti nerjavnih jekel. Nerjavno jeklo je vstopilo v naša stanovanja in avtomobile (kuhinska oprema, kopalnice, gospodinjski aparati, solarni kolektorji, avtomobilski okrasni deli, izpušni sistemi, odbijači, itn.). Tako je letna poraba nerjavnega jekla na prebivalca začela močno naraščati in je leta 1974 dosegla 27,94 kg na Švedskem in 9,47 kg v ZDA (2). Danes presega letna poraba nerjavnega jekla 10 kg na prebivalca v celi vrsti razvitih držav, medtem ko v Jugoslaviji znaša le 2 kg. Ekspanzija svetovnega tržišča nerjavnega jekla je stalna in očitno dolgoročnega značaja ter pojasnjuje stalno rast proizvodnje nerjavnih jekel.

2. RAZVOJ NERJAVNIH JEKEL

2.1 Nove jeklarske tehnologije

Vse bistvene inovacije v jeklarski tehnologiji so bile praviloma najprej uporabljene pri izdelavi nerjavnih jekel.

Tako je npr. prva elektroobločna peč (1911. leta) imela v svojem proizvodnem programu predvsem nerjavna jekla. Leta 1952 je plinasti kisik začel nadomeščati rudo za žilavenje zopet najprej pri proizvodnji nerjavnih jekel. Isto velja za uporabo argona za hlajenje in homogenizacijo taline, AOD konverterje, VOD naprave za oksidacijo pod vakuumom, konti Sendzimir valjanje, Steckel valjarne, konti litje, uporabo računalniškega vodenja procesa (Computer Aided Steelmaking — CAS) itn. Samo za primer hitre aplikacije najnovejših tehnoloških dosežkov F. Tsukamoto (2) navaja, da se danes praktično 100 % nerjavnega jekla, namejenega za pločevino in trakove, vlija s stroji za konti litje. Tehnološki postopki sekundarne oz. ponovne metalurgije (AOD, VOD, VAD, LF, ipd.) so omogočili izdelavo zelo čistih nerjavnih jekel z minimalno vsebnostjo takojimenovanih intersticijskih elementov, kot so ogljik, dušik in žveplo, kar je privedlo do pojava ELC (Extra Low Carbon) jekel z izredno nizko vsebnostjo ogljika (pod 0,03 %) in končno do ELI avstenitnih in feritnih jekel s skupno vsebnostjo ogljika in dušika pod 0,0250 % ali celo pod 0,0150 % (C+N), ki imajo veliko boljšo varilnost, tj. odlično obstojnost na interkristalno korozijo po varilnih šivih in veliko boljšo duktilnost. ELI feritna tj. superferitna jekla pa imajo dodatno poboljšano korozijsko obstojnost in žilavost v primerjavi s klasičnim feritnim nerjavnim jeklom.

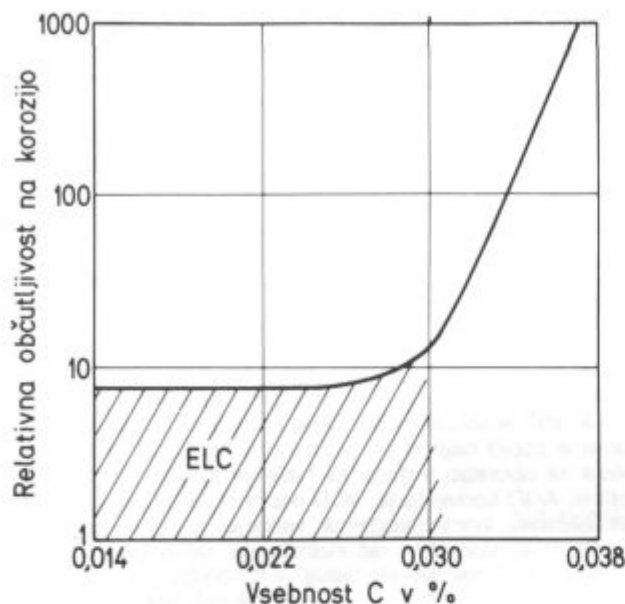
2.2 ELC nerjavna jekla

Vse do nedavnega smo lahko vsa nerjavna jekla razdelili v tri skupine, in sicer:

- a) martenzitna jekla s 13 % Cr (AISI 400—420)
- b) feritna jekla z 16—18 % Cr (AISI 430) in
- c) avstenitna jekla 18/8 in 18/10 (AISI serija 300)

Stalni napor za razširitev uporabnosti in tržišča so privedli do novih vrst nerjavnega jekla. Danes imamo martenzitna jekla, ki vsebujejo 16—18 % Cr, seveda ob povečani vsebnosti ogljika, ki se giblje med 0,20 in 1,20 % C (AISI 440). Imamo feritna jekla s 23—27 % Cr legirana z dušikom (AISI 446) ter avstenitna jekla s povečano vsebnostjo kroma (22 %—26 %) in niklja (12 %—22 %). Pojavila so se nerjavna jekla vseh treh vrst z dodatki molibdena. V avstenitnih jeklih del niklja danes nadomešča mangan in dušik (AISI serija 200). Dobili smo nerjavna jekla s precipitacijskim utrjevanjem (PH) in dvofazna (DP) feritno-avstenitna nerjavna jekla. Najbolj so se uveljavila avstenitna jekla tipa 18/8 oz. 18/10, ki so danes nepogrešljiva predvsem v kemični, procesni in nuklearni tehniki zaradi svojih odličnih lastnosti. Odlična korozijska obstojnost, posebno dobra odpornost na oksidacijo, zelo dobra trdnost in žilavost in dobra varilnost so osnovne karakteristike teh jekel. Vendar so ta jekla zelo občutljiva na lokalno korozijo, posebno na intergranularno korozijo po varilnih šivih. Ta problem je bil uspešno rešen z znižanjem vsebnosti ogljika

* Nijaz Smajić, dr. mag., dipl. inž. met., Metalurški inštitut Ljubljana



Slika 1:

Vpliv ogljika na korozijsko občutljivost avstenitnega nerjavnega jekla

Fig. 1:

Influence of carbon on corrosion resistance of austenitic stainless steel

pod 0,03 % C. Tako smo dobili ELC jekla. Na **sliki 1** vidimo področje ELC nerjavnih jekel oz. vpliv vsebnosti ogljika na korozijsko občutljivost avstenitnih nerjavnih jekel. Kot s slike vidimo, na videz nepomembno zvišanje vsebnosti ogljika z 0,030 % na 0,038 % C poveča občutljivost na korozijo teh jekel za dva reda velikosti, tj. za več kot 100 krat!

Do leta 1965 jeklarska tehnologija ni omogočala masovne izdelave nerjavnih jekel s tako nizkim ogljikom. Rešitev tega problema do pojava novih (VOD, CLU, AOD itn.) tehnologij je bila v dodatku t. im. stabilizatorjev, kot so Ti in Nb, s katerimi del raztopljenega ogljika vežemo v ustrezne karbide. Danes je izdelava ELC nerjavnih jekel povsem rutinska zadeva. Tudi pri nas v Slovenskih železarnah jih redno izdelujemo po sodobnem EP-VOD dupleks postopku.

2.3 ELI nerjavna jekla

Da bi izboljšali korozijsko obstojnost feritnih nerjavnih jekel v posebno agresivnih korozijskih okoljih (morska voda, kloridi, itn.), so bila uvedena nerjavna jekla z 21,26 in celo 29 % Cr. Z naraščanjem vsebnosti kroma pa močno pade varilnost, žilavost in duktilnost teh jekel. Že od šestdesetih let je bilo znano, da je omenjene lastnosti možno izboljšati z občutnim znižanjem vsebnosti intersticijskih elementov, tj. ogljika in dušika. Nizka vsebnost ogljika in dušika močno izboljša varilnost tudi pri avstenitnih jeklih. Takratna tehnologija pa ni omogočala izdelave nerjavnih jekel, ki bi vsebovala manj kot 500 ppm skupne vsebnosti ogljika in dušika. Razvoj VOD in AOD tehnologije pa je omogočil ekonomično in masovno izdelavo zelo čistih nerjavnih jekel. Danes je z VOD postopkom možno izdelati npr. feritno jeklo z 18–28 % Cr in manj kot 200 ppm skupne vsebnosti ogljika in dušika.

3. SUPERFERITNA NERJAVNA JEKLA

3.1 Razvoj superferitnih jekel

Feritna jekla imajo slabšo duktilnost oz. sposobnost deformacije v primerjavi z avstenitnimi jekli. Plastičnost in žilavost feritnih jekel praviloma pada z rastočo vsebnostjo kroma, vendar je to odvisno od vsebnosti intersticijsko raztopljenih elementov, kot sta ogljik in dušik. Čeprav imajo nekoliko slabše mehanske lastnosti (manjša porušna trdnost in žilavost) kot ustrezna avstenitna jekla, imajo ta jekla nekatere druge prednosti.

Predvsem je pomembno, da imajo približno 50 % večjo toplotno prevodnost, približno 30 % manjši koeficient toplotnega raztezanja in 10 % večji modul elastičnosti. Imajo tudi dobro korozijsko odpornost pri sobnih in povišanih temperaturah. Glede na časovni potek razvoja imamo tri generacije feritnih jekel.

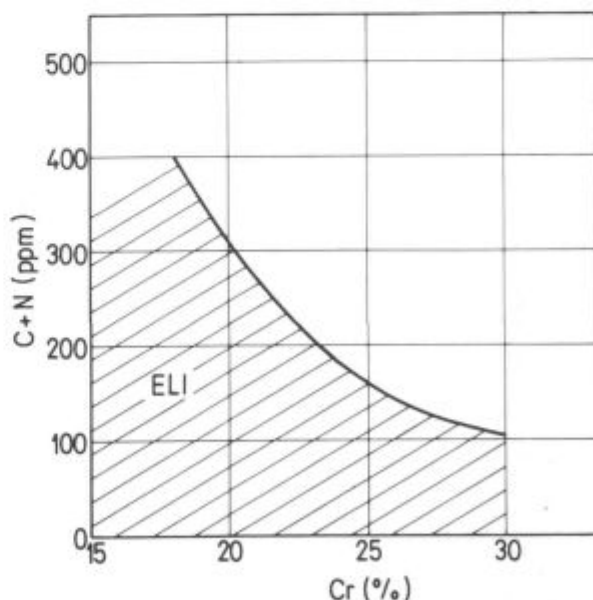
a) Feritna jekla prve generacije vsebujejo 17–27 % Cr in 0,10–0,20 % C. Večje vsebnosti kroma ustrezajo višjem ogljiku, saj je krom edini alfa-gen element v tem jeklu. Osnovni predstavnik je najbolj razširjeno feritno jeklo AISI 430 (16–18 % Cr in 0,12 oz. 0,10 % C).

b) Feritna jekla druge generacije imajo 11–14 % Cr in 0,08 % C ter dodatek alfa-genih elementov, kot so Ti in Al.

Tipična predstavnika sta AISI 405, ki vsebuje 0,1–0,3 % Al, in AISI 409 z dodatkom do 0,75 % Ti.

c) Feritna jekla tretje generacije so t. im. superferitna jekla. Vsebujejo 16 %–36 % Cr, manj kot 0,025 % C, 1–4 % Mo, v nekaterih primerih 0,5 %–4 % Ni ter podkritično vsebnost (C+N). Kritična vsebnost (C+N) pa naglo pada z rastočo vsebnostjo Cr, kot kaže **sl. 2** (6).

Bistvena karakteristika teh jekel je izredna čistota oz. močno omejena skupna vsebnost ogljika in dušika in s tem v zvezi izjemna korozijska obstojnost, dobra varil-

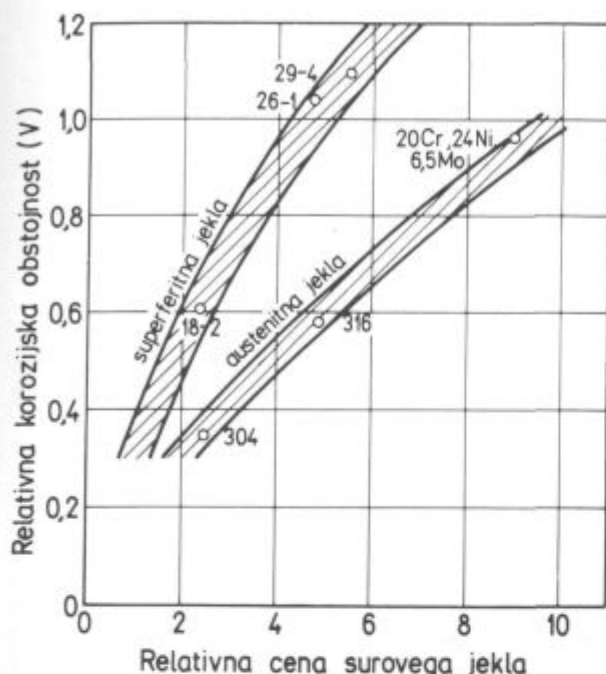


Slika 2:

Zgornja dopustna skupna vsebnost ogljika in dušika v superferitnih jeklih

Fig. 2:

Upper limit of C and N content of superferritic steel



Slika 3:

Odnos med korozijsko obstojnostjo in proizvodno ceno surovega jekla za avstenitna in superferitna jekla

Fig. 3:

Corrosion resistance Vs. production costs for austenitic and superferritic ingot steel

nost in veliko boljša žilavost v primerjavi z navadnimi feritnimi jekli.

Superferitna jekla lahko delimo (2, 6—8) v 4 skupine:

A) jekla za splošne namene (16—18 % Cr in 2 % Mo)
B) jekla s poboljšano korozijsko obstojnostjo (26 % Cr in 1 % Mo)

C) jekla odporna v morski vodi (26 Cr-3 Mo-2,5 Ni) in

D) jekla, (29 Cr-4 Mo), ki se po svoji izredni korozijski obstojnosti lahko merijo z bistveno dražjim titanom in superzlitinami. Superferitna jekla so bistveno cenejša od ustreznih avstenitnih jekel, pri tem jih celo prekašajo po svoji korozijski obstojnosti, kot kaže sl. 3 (9). S slike jasno vidimo, da je uporaba superferitnih jekel veliko bolj smotrna povsod tam, kjer je primarni kriterij za izbiro jekla njegova korozijska obstojnost. Tako ima npr. superferitno jeklo 18-2 nekoliko boljšo korozijsko obstojnost kot avstenitno jeklo AISI 316, pri tem pa je lastna cena superferitnega jekla dvakrat nižja.

3.2 Tehnologija izdelave superferitnih jekel

Nove jeklarske tehnologije indukcijskega taljenja pod vakuumom (Vacuum Induction Melting — VIM), vakuumskega pretaljevanja pod žilindrom tim. VAR (Vacuum Arc Remelting) in vakuumskega taljenja z elektronskim curkom (Electron Beam — EB) danes omogočajo izdelavo superferitnih ELI jekel z vsebnostjo kroma do 36 %! Za nas je predvsem zanimivo, da duplex postopek elektro

peč — vakuumska oksidacija (EP-VOD) omogoča izdelavo superferitnih nerjavnih jekel. O tehnologiji izdelave superferitnih jekel po EP-VOD postopku v strokovni literaturi praviloma ni podatkov. Literatura o tehnologiji izdelave superferitnih jekel ni le zelo redka in pomanjkljiva (10—16), temveč gre praviloma bodisi za poročila s slabo prikritim komercialnim namenom, tj. za preprosto obveščanje morebitnih naročnikov, da določena jeklarna izdeluje superferitna jekla, ali za poročila znanstvenega pomena, v katerih ni nobenih bistvenih podatkov o tehnologiji. Tako npr. iz literature (10) vidimo, da z duplex postopkom EP-VOD, kot ga imamo tudi v Slovenskih železarnah, v Zah. Nemčiji izdelujejo superferitno jeklo 26 Cr—1 Mo in X1CrNiMoNb 28 4 2 (Remanit 4575) pri vsebnosti (C+N) ≤ 450 ppm. Zadnja kvaliteta je stabilizirana z dodatkom Nb. V Slovenskih železarnah (Ž. Jese-nice) smo osvojili tehnologijo izdelave superferitnega jekla 18—2 (16—18 % Cr, 2 % Mo in manj kot 0,016 % skupne vsebnosti ogljika in dušika).

3.3 Uporabnost superferitnih nerjavnih jekel

Superferitna jekla uporabljamo:

a) namesto navadnega feritnega jekla zaradi veliko boljše duktilnosti in varilnosti, tj. za dekorativne namene, v industriji eksploziva, za posode za dušično kislino, za opremo kopalnic, kuhinj, restavracij, za različne toplotne izmenjevalce, zgorevalne komore, boilerje, pralne in pomivalne stroje, avtomobilске izpušne sisteme, itn.

b) namesto veliko dražjih avstenitnih jekel 304 in 316 za procesno opremo in različne cisterne in kontejnerje v kemični, petrokemični in predvsem živilski industriji, (npr. za cestni, železniški in pomorski prevoz mesa, vina, piva, sadnih sokov, različnih sirupov, itn.).

c) za komunalne sisteme za oskrbo z vodo velikih mest, tovarne za odsoljevanje morske vode, kondenzatorje termoelektrarn ob morju, za povsem nove izdelke kot so solarni kolektorji, elektronski deli v avtomobilski industriji, elektromagnetne ventile v posebno agresivnih okoljih, itn.

Literatura

1. H. Kutscher, Ironmaking and Steelmaking, 1987, 2, 76/78.
2. Fujio Tsukamoto, Transactions ISIJ, (26) 1986, 273/81.
3. N. N., Metall Bull., 1977, 6233.
4. N.N., Ibid., 1980, 6351.
5. W. Crafts in H. P. Rossbach, Journal of Metals, 1952, 1.
6. Itikava Kadzuo et al., Kasaku Keidzai, (24) 1977, 29/37
7. Ralph M. Davidson in R. F. Steigerwald, Metal Progress, Junij 1979.
8. P. M. Strocchi et al., La Metallurgia Italiana, 1976, 12.
9. R. A. Lula, Metal Progress, Oktober 1979.
10. Meyer, H. et al., Stahl und Eisen, 1979, 23, 1315/18.
11. Hiroyuki Katayama et al., Transactions of ISIJ, (18) 1978, 761/67.
12. Kaoru Shimne et al., Proceedings of 100th ISIJ Meetins, October 1980, str. 834.
13. Kaoru Shimne et al., Proceedings of 100th ISIJ Meeting, October 1980, str. 835.
14. Osuchi Yukio et al., Kawasaki Steel, (12) 1980, 561/70.
15. S. Iwaoaka et al., Proceedings of Stainless Steel, London 1977, str. 139—156.
16. Pinnow, K. E., Proceedings of Stainless Steel, London 1977, str. 231/45.