

Razvoj in problematika mikrolegiranih jekel za petrokemično industrijo

S. Ažman, Železarna Jesenice

Železarna Jesenice je pričela s proizvodnjo finoznatih mikrolegiranih jekel s povišano napetostjo tečenja že leta 1963, do večje uporabe teh jekel pri izdelavi konstrukcij pa je prišlo po letu 1967.

Do sedaj so naši kupci iz teh jekel izdelali raznovrstne konstrukcije od mostov, cevovodov, raznih proizvodnih hal v gradbeništvu, vozil, do različnih postrojenj za petrokemijo.

Dosedanje izkušnje so pokazale, da pri tovrstnih jeklih ni prisotna problematika eksploatacije v praksi, razen na področju petrokemije, kjer zaradi delovanja agresivnega medija pride do pojava napetostne korozije. Napetostna korozija se je na podobnih objektih pojavila tudi v drugih državah, kjer so za konstrukcijo uporabili jekla s povečano napetostjo tečenja.

Glede na te težave se pojavlja upravičeno vprašanje nadaljnje uporabe drobnozmatih mikrolegiranih jekel za konstrukcije v petrokemični industriji.

Večina do danes poznanih problemov na petrokemičnih objektih se je praviloma pojavila po večletnem obratovanju konstrukcije. Ta jekla so bila izdelana pred najmanj desetimi leti, po tedanji jeklarski tehnologiji, ki je dala jeklu določene karakteristike, ki so bile precej drugačne od karakteristik današnjih jekel in sicer:

- slabše čistoče jekel v pogledu nekovinskih vključkov
- slabša čistoča v pogledu prisotnosti žvepla in fosforja
- anizotropija mehanskih lastnosti v smeri valjanja, pravokotno na smer valjanja in v smeri debeline
- večja prisotnost plinov (kisik, vodik, dušik)
- višji C-ekvivalent in s tem slabša varivost

Omenjene lastnosti jekla zelo vplivajo na pojav napak posebno na petrokemičnih objektih.

Tehnologija izdelave jekla je v sedemdesetih letih bazirala na Siemens Martinovih pečeh in le v manjšem delu v elektroobločnih pečeh.

Čeprav je bilo jeklo iz elektroobločnih peči boljše v pogledu vsebnosti žvepla, pa vseeno ni bilo mogoče menjati oblike nekovinskih vključkov, ki so se pri predelavi razpotegnili in škodljivo vplivali na odpornost jekla proti napetostni koroziji. Istočasno se je zaradi vlivanja v bloke pojavila še močna anizotropija jekla v vseh treh smereh.

Bistveno je izdelavo in kvaliteto jekla spremenila moderna jeklarska tehnologija z uporabo vakumske komore in ponovne metalurgije.

Elektroobločna peč je ostala samo agregat za taljenje, vse operacije izdelave jekla pa se izvajajo v ponovci ali pod vakuumom.

Novi postopki izdelave jekla bistveno vplivajo na naslednje lastnosti:

- povečanje homogenosti strukture osnovnega jekla in prehodne cone pri varjenju
- izboljšana izotropija jekla v vseh treh smereh
- zmanjšana občutljivost jekla proti lamelnemu trganju
- povečana žilavost jekla in pomik prehodne temperature iz žilavega v krhki lom k nižjim temperaturam

Kot rezultat spremenjene tehnologije izdelave jekla je mogoče smatrati dejstvo, da je mikrolegirano jeklo v sedemdesetih letih imelo v povprečju 0.028% S, danes pa ga ima 0.003, kar je desetkrat manj. Pri tem je bila čistoča jekla v povprečju 3.7 po JK skali, danes pa je pod 2. Dolžina plastičnih vključkov je bila v povprečju 1 mm, danes je le okrog 0.2 mm.

Tehnologija izdelave jekla je bistvenega pomena, pa vendar ne rešuje celotne problematike uporabe klasičnih mikrolegiranih jekel za izdelavo npr. posod pod tlakom, v katerih so agresivni plini.

Na to jasno kažejo preiskave odpornosti različnih jekel proti napetostni koroziji.

Klasično jeklo NIOVAL 47 ima slabo odpornost proti napetostni koroziji celo, če je narejeno po najnovejši jeklarski tehnologiji in čeprav ima samo 0.002% S. To je dobro vidno iz eksperimentalnih rezultatov.

V Železarni Jesenice že nekaj let delamo na razvoju in preiskavah jekla NIOMOL 490 K, ki je prvenstveno narejeno za izdelavo tlačnih posod v petrokemični industriji, istočasno pa je uporabno tudi na vseh drugih področjih izdelave konstrukcij.

Izhodišča pri izdelavi novega jekla so bila naslednja:

- jeklo mora biti dobro varivo z nizkim C-ekvivalentom, da ne bi bilo potrebno predgrevanje pri varjenju. Temperature predgrevanja na klasičnih mikrolegiranih jeklih tipa NIOVAL 47 so tako visoke, da jih je na nekaterih objektih na terenu v praksi skoraj nemogoče zagotoviti
- jeklo mora imeti visoko žilavost pri nizkih temperaturah
- jeklo mora imeti dobro preoblikovalno sposobnost v hladnem
- jeklo in zavarjeni spoji morajo biti odporni proti napetostni koroziji
- vse prejšnje zahteve morajo biti izpolnjene pri enaki napetosti tečenja in trdnosti kot pri starem jeklu

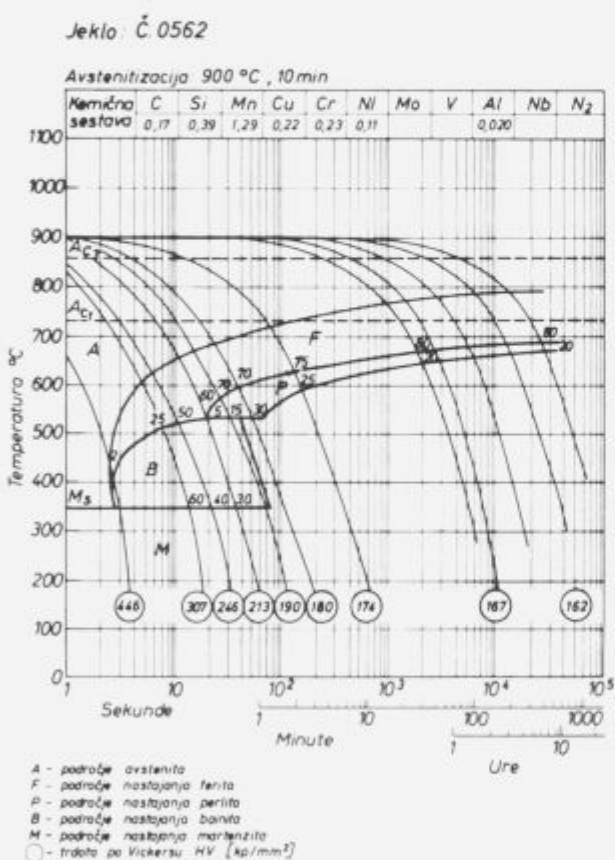
Jeklo NIOMOL 490 K ustreza vsem tem zahtevam, kar potrjujejo tudi preiskave opisane v tem prispevku. Pri tem smo se osredotočili na preiskave odpornosti jekel proti napetostni koroziji, ker je ta lastnost odločilnega pomena za uporabo v petrokemični industriji. Ostale lastnosti smo na kratko prikazali tabelarično in v obliki diagramov. Primerjali smo lastnosti treh značilnih vrst jekel:

1. Č 0562 odnosno R StE 350 kot jeklo z napetostjo tečenja $R_p = \min 350$ MPa
2. NIOVAL 47 odnosno T StE 460 kot staro mikrolegirano jeklo z napetostjo tečenja $R_p = \min 460$ MPa.
3. NIOMOL 490 K kot novo mikrolegirano jeklo z napetostjo tečenja $R_p = \min 490$ MPa.

Omenjena jekla so bila izdelana po najnovejši tehnologiji in predstavljajo trenutni maksimum kvalitete, ki jo Železarna Jesenice lahko ponudi.

Kemične sestave in mehanske lastnosti so podane v tabelah 1, 2 in 3.

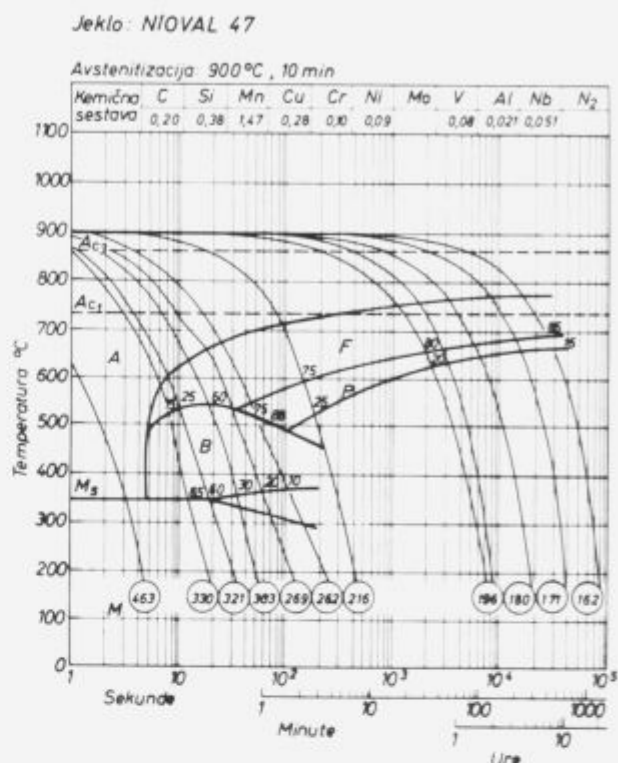
Kontinuirni TTT diagrami na slikah 1, 2 in 3 jasno kažejo, da sta jekli Č 0562 in NIOVAL 47 mnogo bolj nagnjeni k kaljenju kot jeklo NIOMOL 490 K, čeprav imata manjše napetosti tečenja. Pri jeklu NIOMOL 490 K praktično niti pri največjih hitrostih hlajenja ne pride do martenzitne mikrostrukture, zato je to jeklo mogoče variti brez predgrevanja.



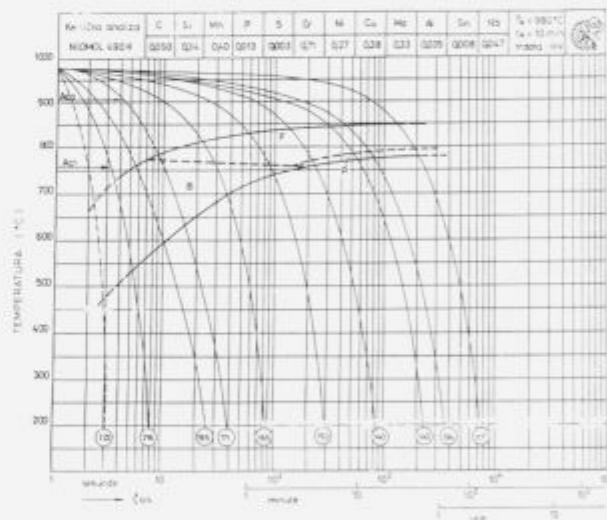
Slika 1. Kontinuirni TTT diagram za jeklo Č.0562.

TTT diagram jekla NIOMOL 490 K je zelo podoben TTT diagramom za navadno kotlovsko pločevino tipa H11 (slika 4). S tem smo v bistvu dobili mikrolegirano jeklo s povišano mejo tečenja, ki ima pri varjenju lastnosti kotlovске pločevine, kar je fantastičen dosežek.

V tabeli 4 in sliki 5 prikazujemo žilavostne lastnosti jekla NIOMOL 490 K pri nizkih temperaturah v korelaciji z DWT testom za odrejanje temperature prehoda v krhki lom.



Slika 2. Kontinuirni TTT diagram za jeklo NIOVAL 47.



Slika 3. Kontinuirni TTT diagram za jeklo NIOMOL 490 K.

Jeklo NIOMOL 490 K je možno zanesljivo uporabiti celo do temperature blizu—100 °C.

Mikrostrukture vseh treh jekel so prikazane na sliki 6. Jeklo NIOMOL 490 K je v poboljšanjem, ostali dve jekli pa sta v normaliziranem stanju. Mikrostruktura je pri jeklu NIOMOL 490 K enakomerna in homogena, medtem ko je pri ostalih dveh trakasta. To je pomembno za odpornost proti napetostni koroziji.

Pri mehanizmu delovanja napetostne korozije vodik vstopi v jeklo, se koncentrira na mestih, kjer so napake in tam ustvarja notranje napetosti, ki se pod zunanjo obremenitvijo materiala potencirajo ter tako inicirajo mikro-

Tabela 1. Kemične sestave jekel.

Jeklo	Kemična sestava v %												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mb	V	Sn	Nb	Al-t
NIOMOL 490 K	0.08	0.34	0.36	0.011	0.004	0.54	0.17	0.35	0.27	0.01	0.017	0.030	0.04
Č.0562	0.16	0.37	1.21	0.010	0.005	0.15	0.11	0.17	0.04	0.01	0.026	0.003	0.037
NV 47	0.17	0.41	1.48	0.012	0.002	0.12	0.09	0.21	0.02	0.07	0.007	0.045	0.061

Tabela 2. Žilavost jekel.

Kvaliteta	Žilavost (J)		
	Dobavno stanje		Starano stanje
	−20°C	−60°	−20°
Č 0562	190	140	112
NV 47	80	41	34
NM 490 K	300	290	170

Tabela 3. Mehanske lastnosti jekel.

Jeklo	Napetost tečenja R_e (N/mm ²)	Trdnost R_m (N/mm ²)	Razteznost A_5 (%)	Kontrakcija Z (%)
NIOMOL 490 K izhodno stanje	516	587	26	79
NIOMOL 490 K napet. žarjen	533	590	27	80
Č.0562 izhodno stanje	379	525	31	78
Č.0562 napet. žarjen	396	529	34	77
NV 47 izhodno stanje	456	581	26	76
NV 47 napet. žarjen	455	579	34	71

Tabela 4. Korelacija med temperaturo prehoda v krhko stanje po kriteriju 54 J, 68 J ter NDT temperaturo DWT testa.

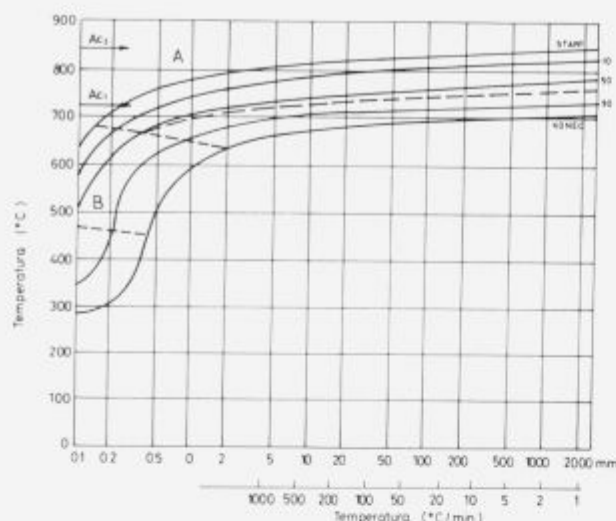
Material	Temperatura prehoda v krhko stanje		NTD temperatura iz DWT testa
	Kriterij 54 J	Kriterij 68 J	
	(°C)	(°C)	(°C)
A	−122	−115	−120
B	−112	−110	−105
C	−80	−77	−78

- A NIOMOL 490 K—osnovno, to je dobavno stanje
 B NIOMOL 490 K—starano stanje (250°C/30 minut)
 C NIOMOL 490 K—10% deformirano v hladnem in starano ((250°C/30 minut)

razpoko, ki se širi do končnega loma. Vrhovi razpoke se odpirajo po mehanizmu krhkega loma, zato imajo značilen krožni ali elipsasti izgled (pege-blisterji). Začetek mikro-razpoke je vedno na neki napaki v materialu (vključki, praznine, itd.). To so takomenovane pasti za vodik. Čim več

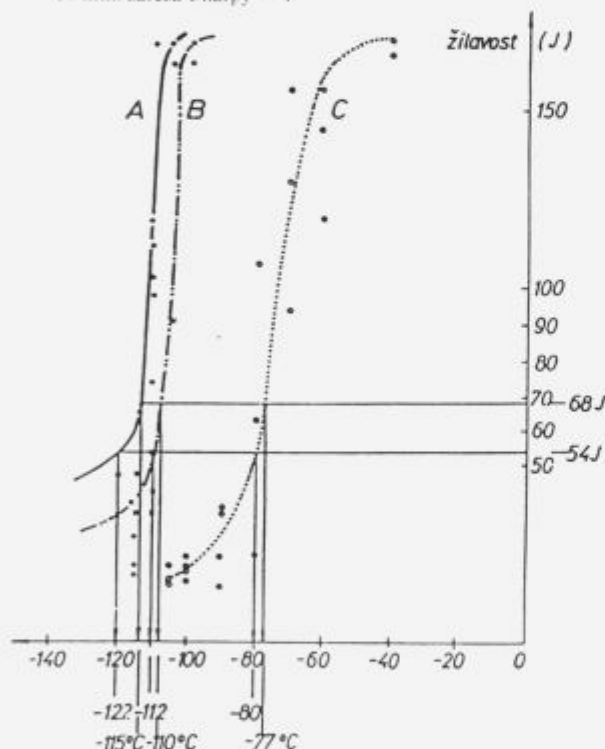
ima jeklo pasti, tembolj je neodporna proti napetostni koroziji in obratno. Shematsko ta mehanizem prikazuje slika 7.

Naše preiskave odpornosti jekel in zavarjenih spojev proti napetostni koroziji so bazirale na katodni po-



Slika 4. Kontinuirni TTT diagram za kotlovsko pločevino.

- A Niomol 490 K dobavno stanje — zarez Charpy — V
 B Niomol 490 K — 10 % hladno deformiran — zarez Charpy — V
 C Niomol 490 K — 10 % hladno deformiran — staran 250°C/30 min. zarez Charpy — V



Slika 5. Žilavost Charpy-V v odvisnosti od temperature za jeklo NIOMOL 490 K.

larizaciji v preizkušenem kislem elektrolitu ($1\text{NH}_2\text{SO}_4 + 10\text{ mg As}_2\text{O}_3/\text{l}$ raztopine), ki je bil odzračen s prepihanjem z dušikom 30 minut. Temperatura medija je bila 20°C , obremenitev vzorca pa 60% napetosti tečenja za posamezno jeklo. Gostota toka polarizacije v začetni fazi 2.7 mA/cm^2 , kasneje pa 3.7 mA/cm^2 .

Gostota toka je odločujoč faktor, ki da dobro selektivnost rezultatov pri eksperimentu. Po določenem času se proba pretрга in na njej izmeri kontrakcija odnosno padeček kontrakcije preseka zaradi dejstva vodika, kar je zelo dober kriterij za določanje odpornosti jekla proti napetostni ko-

roziji. Odpornosti jekla in zavarjenih spojev v dobavnem in napetostno žarjenem stanju kažejo diagrami na slikah 8, 9 in 10.

Na sliki 8 (zgornji diagram) se jasno vidi, da je padeček kontrakcije pri jeklu NIOMOL 490 K znatno manjši kot pri ostalih dveh. Po dveh urah vodičenja proba NIOMOL-a preide v stacionarno stanje, ki se ne menja več niti po 10 urah. Kontrakcija preseka pade z 79% na 68% in taka tudi ostane.

Pri ostalih dveh jeklih pa pade kontrakcija preseka na 20% in v posameznih primerih celo pod to vrednost. Pri tem je jeklo NIOVAL 47 nekaj slabše kot jeklo Č 0562. Primerjave fraktur pred vodičenjem in po vodičenju kažeta sliki 11 in 12.

Po eksperimentu lahko ugotovimo:

- popolno krhkost materialov Č 0562 in NIOVAL 47, medtem ko je prelom jekla NIOMOL 490 K še vedno žilav s posameznimi krhkimi conami okrog pasti za vodik
- če jekla napetostno odžarimo, se kontrakcija preseka pri NIOMOL-u ne spremeni, medtem ko se kontrakcija pri Č 0562 in NIOVAL-u nekoliko izboljša, vendar ostanejo vrednosti pod 50% kar je še vedno precej slabše kot pri NIOMOL-u (slika 8—spodnji diagram)

Podobna je tudi situacija na zavarjenem spoju. Najboljši je zavarjeni spoj jekla NIOMOL 490 K, medtem ko sta zavarjena spoja ostalih dveh jekel precej slabša (sliki 9 in 10).

Napetostno žarjenje ima pri zavarjenih spojih jekel Č 0562 in NIOVAL 47 pozitiven efekt, medtem ko so vrednosti kontrakcij preseka napetostno žarjenih spojev jekla NIOMOL 490 K celo rahlo slabše.

Vsi spoji so bili zavarjeni po tehnologiji varjenja, ki jo Železarna Jesenice priporoča kot najustreznejšo za varjenje omenjenih jekel. Isto velja tudi za dodatne materiale za varjenje. Uporabili smo REL postopek in naslednje dodatne materiale:

- za jeklo NIOMOL 490 K elektrodo EVB NiMo
- za jeklo Č 0562 (R StE 350) elektrodo EVB 50
- za jeklo NIOVAL 47 (T StE 460) elektrodo EVB Ni

Trdote preko zavarjenega spoja so nizke za vse spoje. Največje so pri jeklu NIOVAL 47, pa še tu so pod 300 HV, kar je za tovrstno jeklo običajno. Diagramsko razporeditev trdot preko spoja prikazujejo diagrami na slikah 13, 14 in 15.

Posebno je potrebno poudariti dejstvo, da ima zavarjeni spoj jekla NIOMOL 490 K v zavarjenem stanju pri večjih trdotah (max. celo do 255 HV) boljšo odpornost proti napetostni koroziji kot isti spoj v napetostno žarjenem stanju, ki ima precej nižje trdote (max. 210 HV).

Trdimo, da omejitev trdote zavarjenega spoja na 235 HV, kar strokovnjaki smatrajo za garancijo odpornosti proti napetostni koroziji, sploh ni pravi kriterij, saj ni garancije, da do tega pojava ob takih trdotah ne bo prišlo. Mnogo bolj kot trdota zavarjenega spoja je važna sestava, mikrostruktura in čistoča jekla.

V tem prispevku prikazane preiskave dovedejo do naslednjih zaključkov:

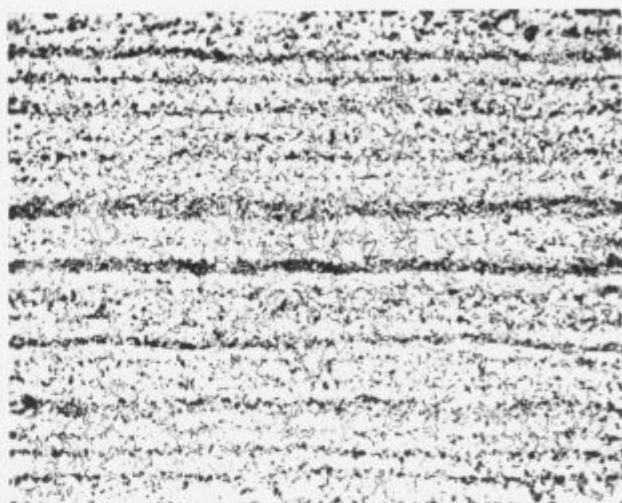
1. Jeklo NIOMOL 490 K ima kot mikrolegirano jeklo s povišano mejo tečenja v primerjavi s klasičnim

mikrolegiranim jeklom NIOVAL 47 (T StE 460) mnogo boljše žilavost, sposobnost hladne predelave in varivost. V teh lastnostih je jeklo NIOMOL 490 K celo boljše od običajnega konstrukcijskega jekla, ne glede na višjo napetost tečenja.

2. Preiskave odpornosti proti napetostni koroziji še povečajo superiornost jekla NIOMOL 490 K v odnosu na ostali dve jekli. To velja tudi v primerjavi z jeklom Č 0562, ki ima napetost tečenja samo 350 MPa.
3. Omejitev trdote v toplotno vplivani coni zavarjenega spoja na 235 HV ne garantira odpornosti spoja proti napetostni koroziji. Spoj jekla NIOMOL 490 K je odporen proti napetostni koroziji, čeprav trdote dosežejo tudi 255 HV, medtem ko spoji ostalih jekel proti napetostni koroziji niso odporni, čeprav imajo nekateri trdote tudi pod 200 HV.
4. Za odpornost proti napetostni koroziji so bistveno važne sestava, mikrostruktura in čistoča jekla.
5. Ponovna uporaba običajnih konstrukcijskih jekel za potrebe petrokemične industrije je nepotreben korak nazaj v smislu kapacitet in stroškov izgradnje objektov. Novo jeklo NIOMOL je pravi odgovor na težko situacijo, ki je nastala z neuspešno uporabo klasičnih mikrolegiranih jekel v petrokemiji.
6. Jeklo NIOMOL 490 K je edino mikrolegirano jeklo, ki ga Železarna Jesenice priporoča za izgradnjo tlačnih posod za potrebe transporta in skladiščenja tehničnih plinov.

1 Literatura

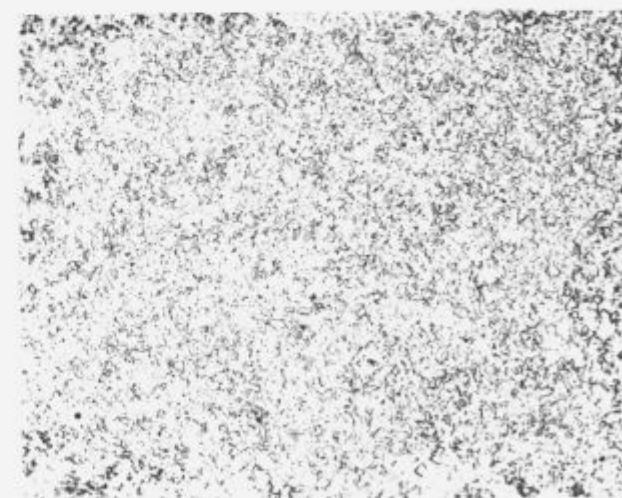
- ¹ Hans Joachim Eskstein: Mikrolegieren von Stahl, Leibzig, 1986
- ² Leopold Vehovar: Korozija kovin in korozijsko preskušanje, Ljubljana, 1991
- ³ Strokovna poročila IMT
- ⁴ Strokovna poročila SRR Železarna Jesenice
- ⁵ Vladimir Semjan, Azra Imamović, Žarko Petrović, Liljana Kantić: Teorija zavarljivosti čelika, Energoinvest Sarajevo, 1989
- ⁶ T. Duncan: Advanced physics materials and mechanics, London, 1979
- ⁷ Bradley Dodd, Yilong Bai: Ductile fracture and ductility, Velika Britanija, London, 1987
- ⁸ A.G. Buy: Introduction to materials science, Mc Graw Hill Book Company, ZDA



a)

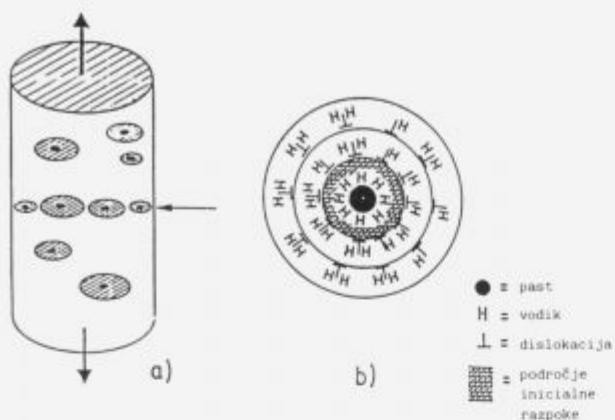


b)

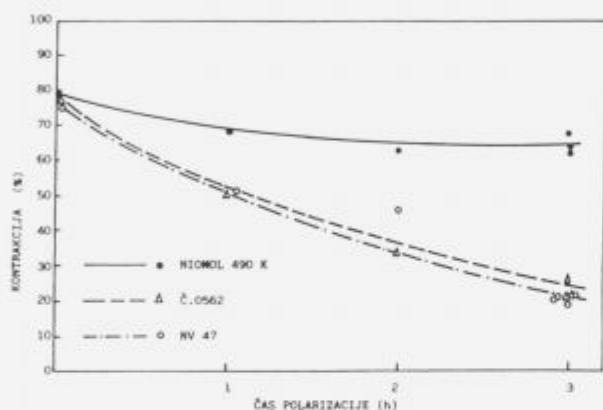


c)

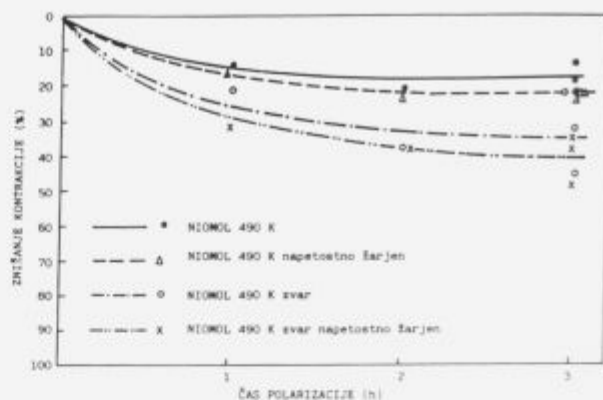
Slika 6. Mikrostrukture jekel. a) NIOVAL 47—jeklo s trakasto feritno-perlitno strukturo, pov. 100 $\times$. b) Č.0562—jeklo s trakasto strukturo in feritom ter perlitom, pov. 100 $\times$. c) NIOMOL 490 K—jeklo s feritno-bajnitno mikrostrukturno, pov. 100 $\times$.



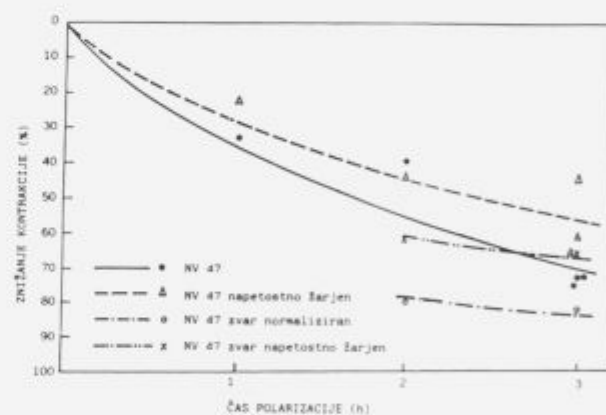
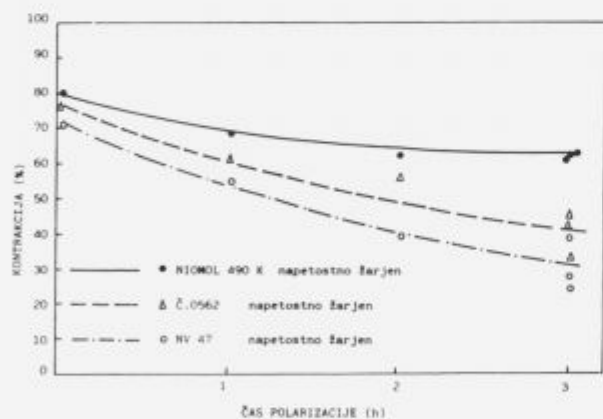
Slika 7. Shematski prikaz mehanizma, ki omogoča koncentrično razraščanje razpoke okoli središčne pasti.



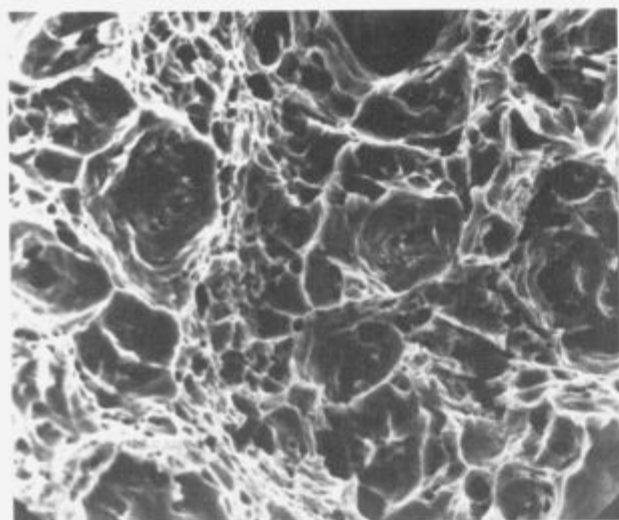
Slika 8. Vpliv vodika na padec kontrakcije preseka za posamezna jekla in zvarjene spoje.



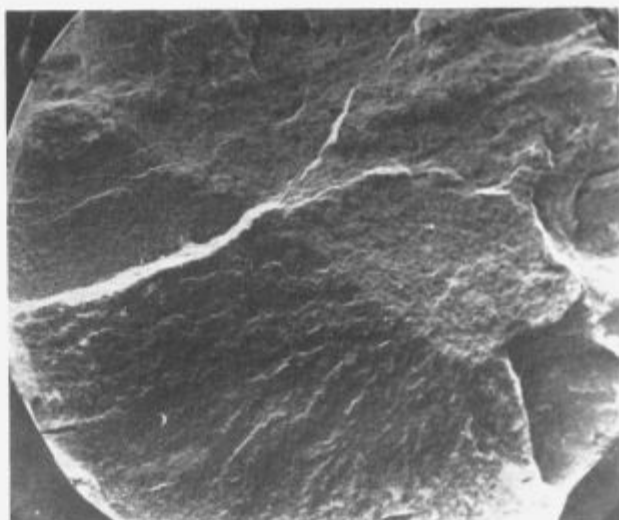
Slika 9. Vpliv vodika na padec kontrakcije preseka za posamezna jekla in zvarjene spoje.



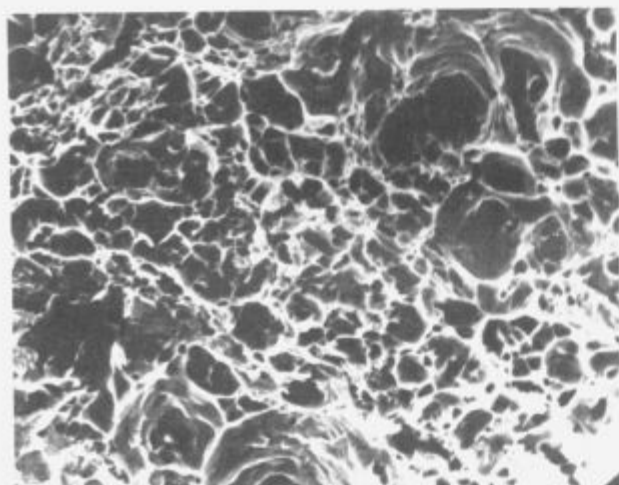
Slika 10. Vpliv vodika na padec kontrakcije za posamezna jekla in zvarjene spoje.



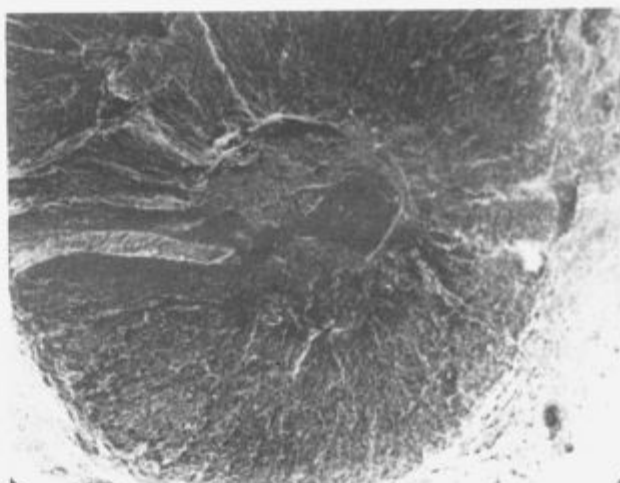
a)



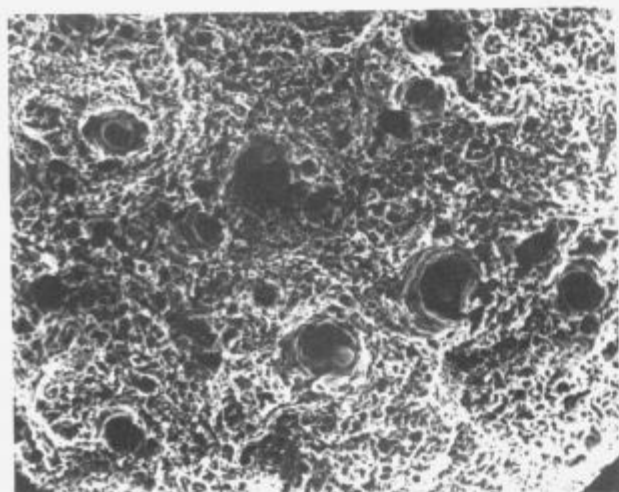
a)



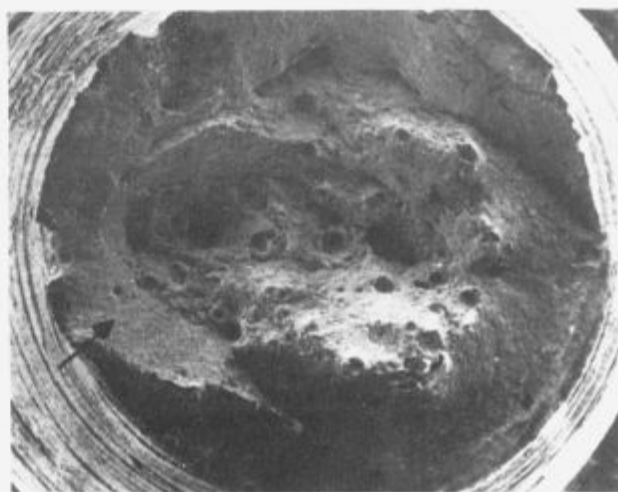
b)



b)



c)

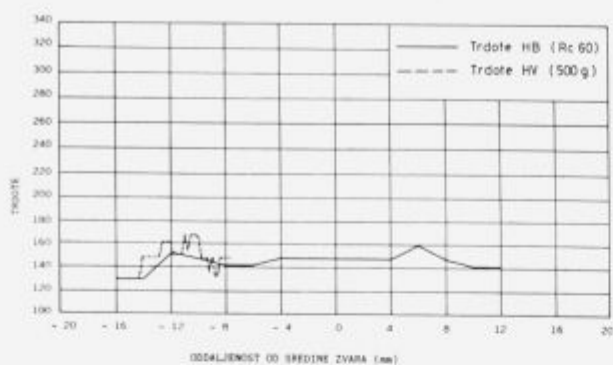


c)

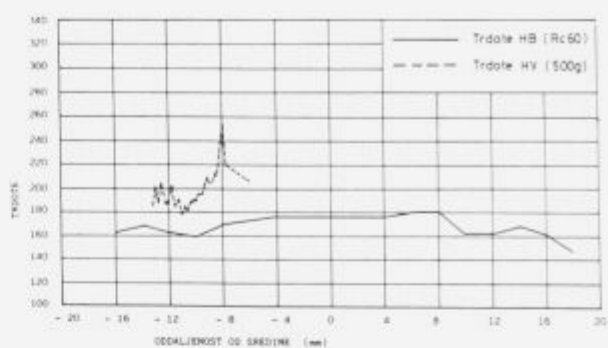
Slika 11. Primerjava prelomov jekel v izhodnem nevodičenem stanju. a) Č.0562—jeklo v osnovnem nevodičenem stanju z žilavo naravo preloma. Pov. 1500 $\times$. b) Osnovno—nevodičeno stanje prelomne površine pri NV 47 z žilavo naravo preloma. Pov. 1500 $\times$. c) NIOMOL 490 K—osnovno nevodičeno stanje. Pov. 1500 $\times$.

Slika 12. Primerjava prelomov jekel po vodičenju. a) Krhka narava preloma pri NV 47 jeklu s 13%-no kontrakcijo. Pov. 1500 $\times$. b) Č.0562 jeklo z večjo pego. Pov. 1500 $\times$. c) NIOMOL 490 K—kontrakcijski lij s strigi v prvi—zunanj tretjini prelomne površine. Pov. 1500 $\times$.

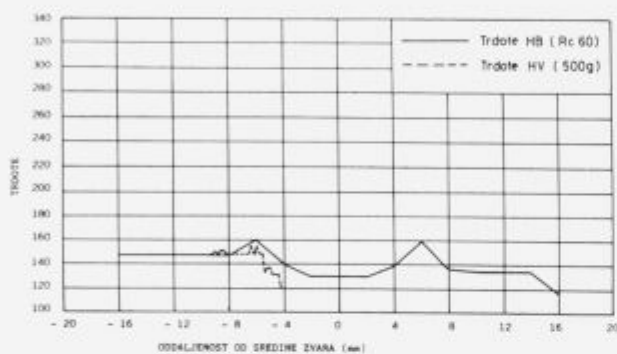
Č 0562 - normalizirano



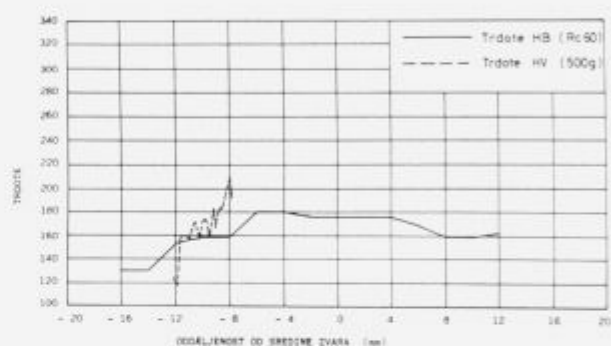
NIOMOL 490 K - poboljšano



Č 0562 - napetostno žarjeno



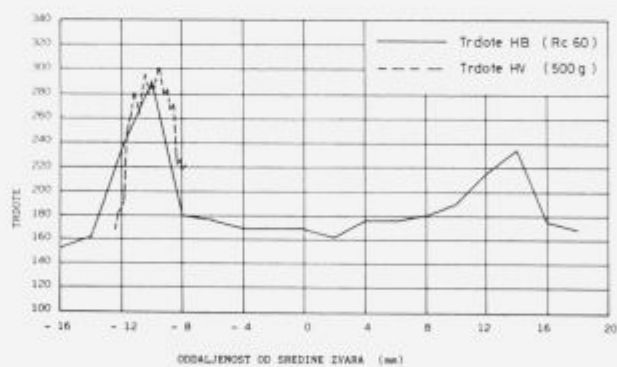
NIOMOL 490 K - napetostno žarjeno



Slika 13. Trdote preko zvarjenih spojev za jeklo Č 0562.

Slika 14. Trdote preko zvarjenih spojev za jeklo NIOMOL 490 K.

NV 47 - normalizirano



Slika 15. Trdote preko zvarjenih spojev za jeklo NIOVAL 47.