



Chroom-Molybdeen staalsoorten

Voordat er kan worden gelast, zal er enige voorkennis moeten zijn van het te lassen basis-materiaal en hoe dit tot stand is gekomen. Deze maand gaan we in op de materialen uit groep 4 en 5 volgens de groepsindeling van ISO/TR 15608. In groep 4 zijn dit de Chroom-Molybdeen (Cr-Mo) staalsoorten, met een laag gehalte aan vanadium en een beetje nikkel. In groep 5 zijn dit de Cr-Mo stalen zonder vanadium, maar met een grote variatie in het chroomgehalte.

De Cr-Mo stalen worden gemaakt volgens het principe van harden en ontlaten (Quench and Temper). Uit voorgaande afleveringen zoals over carbiden in staal (Lastetechniek nr. 3, 2008) blijkt dat de carbiden in grote verscheidenheid kunnen optreden, afhankelijk van de warmtebehandeling. De Cr-Mo stalen in groep 4 en 5 zijn hier goede voorbeelden van.

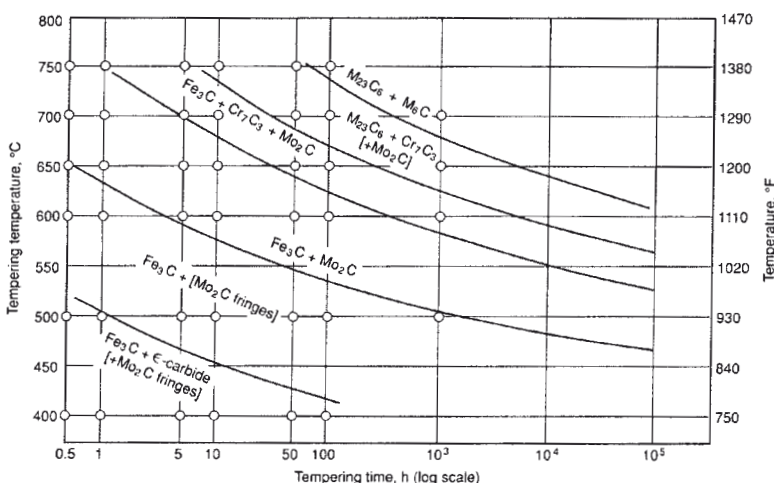
Met het harden en laag ontlaten van een Cr-Mo staal kan een hard en sterk staal worden verkregen. Door aan de lage kant van het chroomgehalte te blijven, blijft er nog voldoende rek en taatheid in het staal aanwezig. Dit kan verder worden ondersteund of verbeterd door toevoeging van een klein beetje nikkel. Het nikkel zorgt voor een grotere doorharding van het staal, waardoor een homogene verdeling van de mechanische eigenschappen wordt bereikt. Ook in dikwandige producten.

Het gebruik van hogere percentages chroom zorgt

Tabel 1 - Indeling materialen uit groep 4 volgens ISO/TR 15608, met samenstelling in gewicht %

4	Laag vanadium gelegeerd Cr-Mo-(Ni) staal met Mo ≤0,7 % en V ≤0,1 %
4.1	Staal met Cr ≤0,3 % en Ni ≤0,7 %
4.2	Staal met Cr ≤0,7 % en Ni ≤0,15 %

Figuur 1 - De verschillende typen carbiden, afhankelijk van de gekozen ontlaattemperatuur van een 2,25Cr 1Mo staal



voor een sterke verlaging van de rek. Om dit effect te minimaliseren, wordt een hogere ontlaattemperatuur gekozen. Hierdoor vindt een gunstige verdeling en samenstelling van de carbiden plaats, die behoud van de sterkte geeft met een gunstig effect op de taatheid- en rekeigenschappen. Figuur 1 toont een diagram met de verschillende typen carbiden, die afhankelijk van de gekozen ontlaattemperatuur en tijd in een 2,25Cr 1Mo staal worden gevormd.

Natuurlijk is dit een vergaande simplificatie van de fabricagemethode, maar het geeft wel in algemene zin de mogelijkheden van deze staalsoorten weer. Met deze informatie is het interessant om naar de verschillende toepassingsgebieden van de Cr-Mo stalen te kijken. Deze staalsoorten vinden hun toepassing voornamelijk in de elektriciteitsindustrie en in de petrochemie. Dit is te danken aan de hoge sterkte-eigenschappen, waardoor dunner construeren mogelijk wordt. In combinatie met de aanwezigheid van stabiele carbiden zijn deze stalen toepasbaar op hoge temperatuur, waar sterkte en weerstand tegen kruip belangrijk zijn. Denk hierbij aan toepassingen in ketels (boilers) voor stoomproductie en

petrochemische toepassingen op hoge temperatuur en druk.

Naast deze gunstige mechanische eigenschappen zijn er ook andere voordelen in het toepassen van deze stalen, door de hogere weerstand tegen: oxidatie, sulfidatie (S, H₂S/H₂) en waterstofschade (methaan).

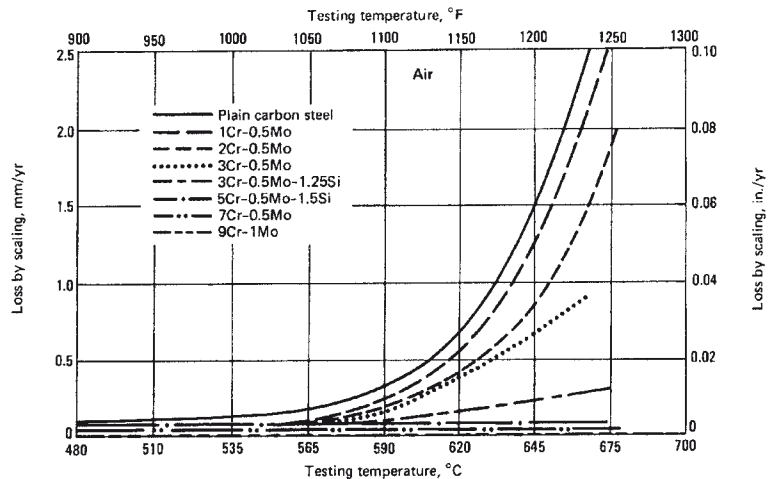
Oxidatieweerstand

De weerstand tegen hoge temperatuuroxidatie van laaggeleerde stalen wordt verbeterd door toevoeging van chroom en molybdeen. Hierdoor zijn ze erg geschikt voor vlamgestookte fornuistoepassingen. Om een indruk te krijgen van de oxidatieweerstand van de Cr-Mo stalen ten opzichte van koolstofstaal, is in figuur 2 een diagram weergegeven van het gewichtsverlies door scale vorming, onder invloed van de temperatuur. De hoger geleerde staalsoorten hebben een laag gewichtsverlies, ook bij hoge temperatuur.

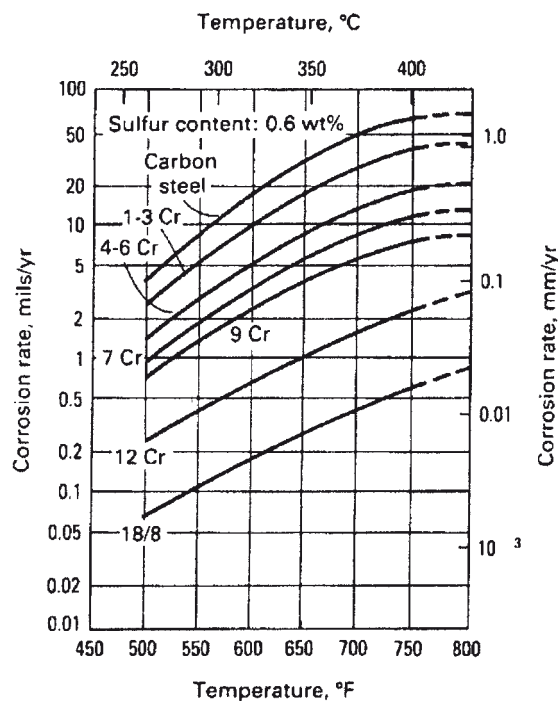
Sulfidatie

Sulfidatie (S) komt vooral voor in de petrochemie, waar zwavelhoudende ruwe olie wordt verwerkt tot brandstoffen en grondstoffen voor andere industriële toepassingen. Het zwavel corrosiemechanisme is vooral representatief voor vloeibare en dampvormige productieomstandigheden zonder aanwezigheid van waterstof. De weerstand tegen hoge temperatuur sulfidatie van laaggeleerde stalen wordt verbeterd door toevoeging van chroom. Dit effect is beschreven door McConomy en vastgelegd in het diagram dat zijn naam draagt (zie figuur 3).

Een hoger chroomgehalte resulteert in een lagere corrosiesnelheid. Om het effect van het zwavelgehalte op de corrosiesnelheid toe te voegen, kan gebruik worden gemaakt van figuur 4. Dit diagram geeft een vermenigvuldigingsfactor voor de corro-



Figuur 2 - Het gewichtsverlies als gevolg van oxidatie door middel van scale vorming onder invloed van de temperatuur, voor koolstofstaal en Cr-Mo stalen



Figuur 3 - Het effect van de sulfidatiesnelheid (S) onder invloed van de temperatuur voor koolstofstaal en Cr-Mo stalen

Tabel 2 - Indeling materialen uit groep 5 volgens ISO/TR 15608, met samenstelling in gewicht %

5	Cr-Mo stalen zonder vanadium met C ≤ 0,35 %
5.1	Staal met 0,75 % ≤ Cr ≤ 1,5 % en Mo ≤ 0,7 %
5.2	Staal met 1,5 % ≤ Cr ≤ 3,5 % en 0,7 % ≤ Mo ≤ 1,2 %
5.3	Staal met 3,5 % ≤ Cr ≤ 7,0 % en 0,4 % ≤ Mo ≤ 0,7 %
5.4	Staal met 7,0 % ≤ Cr ≤ 10,0 % en 0,7 % ≤ Mo ≤ 1,2 %

Formules

$$\text{Koolstof Equivalent CE} = \text{C} \% + \frac{\text{Mn}}{6} + \frac{\text{Cr} + \text{Mo} + \text{V}}{5} + \frac{\text{Ni} + \text{Cu}}{15}$$

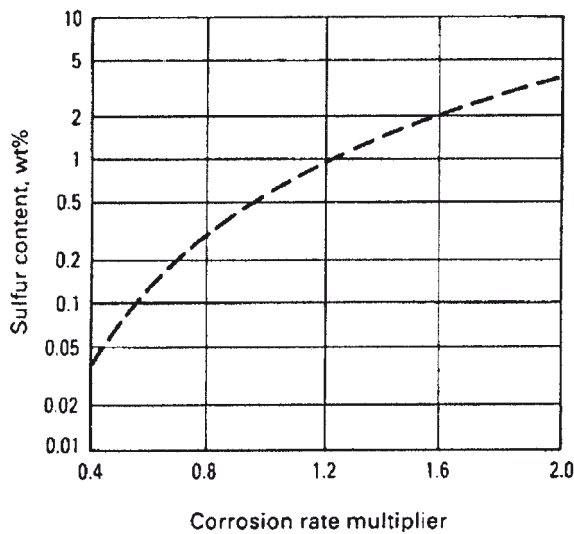
$$\text{Warmte-inbreng} = k \frac{U \times I}{v} \times 10^{-3} \text{ kJ/mm}$$

k = thermisch rendement van lasproces

U = elektrische spanning [V]

I = stroom [A]

v = voortloopsnelheid [mm/sec]



Figuur 4 - De corrosiesnelheid is de vermenigvuldigingsfactor voor het effect van het zwavelgehalte voor koolstofstaal en Cr-Mo stalen

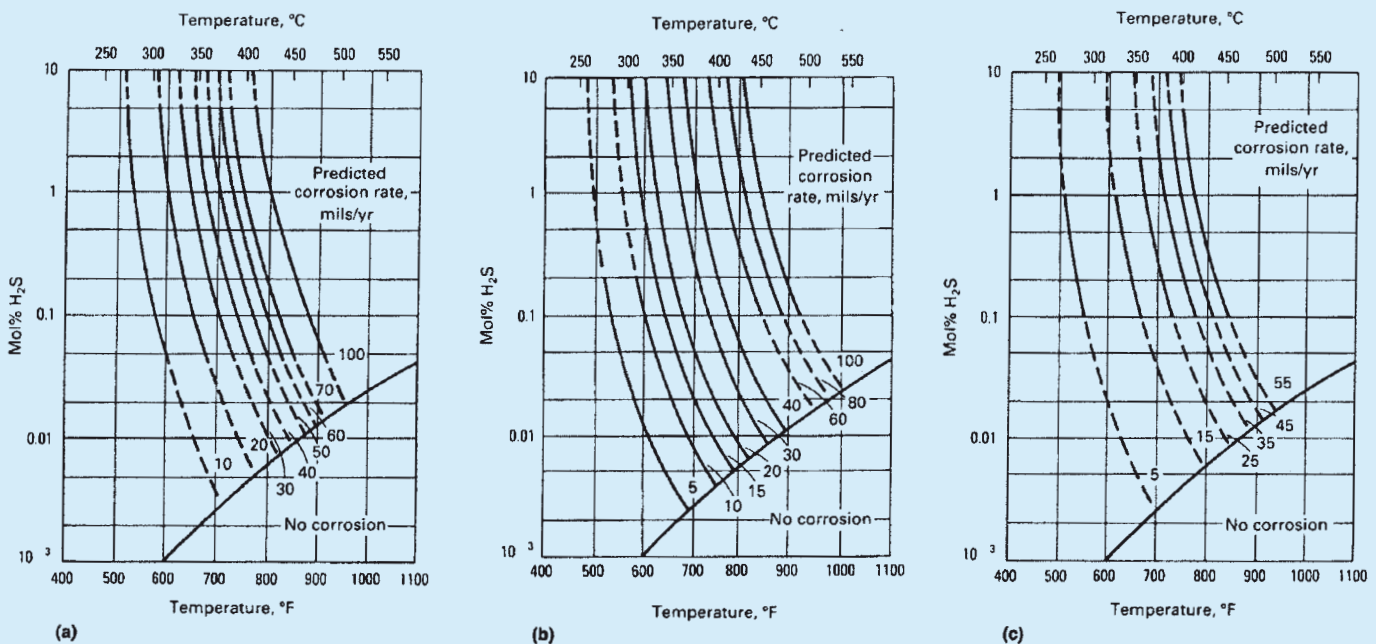
siesnelheid, waarmee de snelheid uit figuur 3 vermenigvuldigd moet worden.

Naast de normale hoge temperatuur sulfidatie door S, is er ook sulfidatie in gasvormige fase door zwavelhoudende componenten zoals H₂S. Het sulfidatie corrosiemechanisme wordt versterkt door de aanwezigheid van waterstof. Dit effect is eerder beschreven door Couper-Gorman en vastgelegd in het diagram dat ook deze naam draagt (zie figuur 5).

Waterstofschade

Ook is er een speciale toepassing voor deze staal-soorten in de waterstofindustrie. Met hun stabiele carbiden hebben ze een hoge weerstand tegen methanatie of waterstofschade. Er vindt langzaam transport van waterstofatomen plaats in koolstofstaal onder waterstofs-service en hoge temperatuur.

Figuur 5 - Het effect van de sulfidatie H₂S/H₂ snelheid onder invloed van de temperatuur voor (a) koolstofstaal, (b) 5Cr-0.5Mo staal en (c) 9Cr-1Mo staal



Bij contact met Fe₃C vindt ontleding plaats volgens de volgende reactie: $Fe_3C + 2H_2 \rightarrow CH_4 + 3Fe$.

Deze reactie resulteert niet alleen in een verlaging van de mechanische eigenschappen door de afname van het carbidegehalte, maar ook in de karakteristieke blaarvorming (blister) en scheurvorming. Dit is beschreven door Nelson en vastgelegd in het diagram dat zijn naam draagt. Een gedeelte hiervan is weergegeven in figuur 6, met daarin de industriële ervaring en de limieten voor het veilig toepassen van de stalen. Onder de curve is het veilig toe te passen, boven de lijn kan waterstofschade worden verwacht. Meer over dit onderwerp is te lezen in het ervaringsdocument van de industrie (API RP-941).

De Cr-Mo materialen kennen ook nadelen zoals: ontlaatschade (temper embrittlement) en scheurvorming door herhaalde opwarming (re-heat cracking). Deze aspecten komen in het volgende artikel over materiaalgroep 6 uitgebreider aan bod.

Lasbaarheid

De lasbaarheid van de Cr-Mo stalen is goed, maar alleen met de nodige voorzorgsmaatregelen. Tabel 3 en 4 tonen een overzicht van de verschillende materiaalreferenties uit de standaard ISO/TR 20172, de chemische samenstelling en mechanische eigenschappen uit de verschillende EN-standaarden. De berekende maximale koolstofequivalenten (CE) geven een redelijke indicatie van de te verwachte lasbaarheid en de te nemen voorzorgsmaatregelen voor het lassen. De lastechnische aspecten van de Cr-Mo stalen in relatie met EN-1011 kunnen als volgt worden samengevat:

Tabel 3 - Materialen uit groep 5 en hun toepassingsgebieden, volgens ISO/TR 20172

5.1	EN 10028-2 EN 10222-2 EN 10216-2 EN 10213-2	Drukvaten, reactoren, fornuizen en leidingwerk	13CrMo4-5, G17CrMo5-5, G17CrMoV5-10, 10CrMo5-5
5.2	EN 10028-2 EN 10222-2 EN 10216-2 EN 10213-2	Drukvaten, reactoren, fornuizen en leidingwerk	10CrMo9-10, 11CrMo9-10, G17CrMo9-10
5.3	EN 10222-2 EN 10216-2 EN 10213-2	Drukvaten, reactoren, fornuizen en leidingwerk	GX15CrMo5, X11CrMo5+L, X11CrMo5+NT1, X11CrMo5+NT2
5.4	EN 10216-2	Fornuizen en leidingwerk	X11CrMo9-1+L, X11CrMo9-1+NT

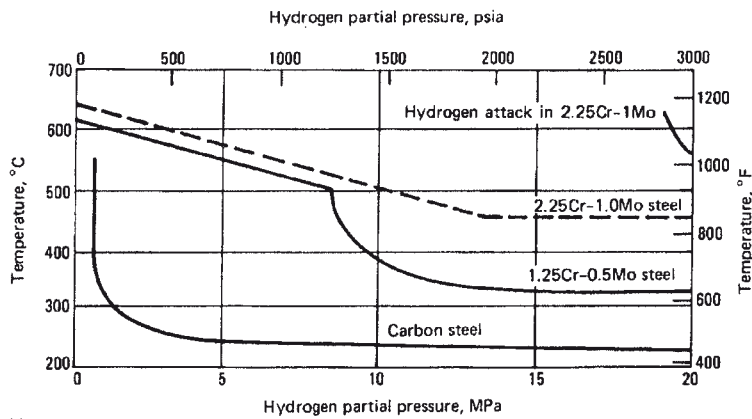


- Voorwarmen, noodzakelijk door de hardingseigenschappen van de Cr-Mo stalen (ook aan de lucht). Dit is te herkennen aan de hoge koolstofequivalenten voor deze stalen;
- Heat input, laag houden voor het behouden van goede materiaaleigenschappen van de las en warmtebeïnvloede zone (WBZ). Hierbij moet ook worden gedacht aan het minimaliseren van zwaaien;
- Waterstofgevoelig, gebruik van laag waterstof las-toevoegmaterialen. Vocht in de omgeving van laswerkzaamheden heeft een grote invloed, waardoor

Tabel 4 - Chemische samenstelling (gew%) en mechanische eigenschappen van diverse staalsoorten uit groep 5

	5.1 13CrMo4-5	5.2 10 CrMo9-10	5.3 X11CrMo5+NT	5.4 X11CrMo9-1+NT
Max. %C	0.18	0.14	0.15	0.15
Max. %Si	0.35	0.50	0.50	1.00
Max. %Mn	1.0	0.80	0.60	0.60
Max. %P	0.025	0.02	0.25	0.25
Max. %S	0.010	0.01	0.20	0.20
Tot min. %Al	To be reported	To be reported	0.04	0.04
Max.%N	0.012	0.012	-	-
Max. %Nb	-	-	-	-
Max. %V	-	-	-	-
Max. %Ti	-	-	-	-
Max.%Mo	0.60	1.10	0.65	1.10
Max. %B	-	-	-	-
Max. %Cr	1.15	2.50	6.00	10.0
Max. %Ni	-	-	-	-
Max. %Cu	0.30	0.30	0.30	0.30
Max. CE	0.72	1.01	1.60	2.49
Min. Rekgrens MPa	270	290	280	390
Treksterkte MPa	440-590	480-630	480-640	590-740
Min. Rek %	19	18	18	16
Kerfslagw.	27J +20°C	31J +20°C	27J +20°C	27J +20°C

- = niet gespecificeerd
- QT = Quenched and Tempered (gehard en ontlaten)
- NT = Normalised and Tempered (normaalgegleeid en ontlaten)
- L = eis kerfslagwaarde van 27J bij -50°C
- Max CE = maximum koolstofequivalent



(b)

Figuur 6 - De ervaringscurves van Nelson, onder invloed van de temperatuur en partiële waterstofdruk voor koolstofstaal, 1,25Cr-0.5Mo staal en 2,25Cr-1Mo staal

gebruik wordt gemaakt van elektrode vacuümpacks en droogkokers voor beklede elektroden. Beheersing van het vochtgehalte in de lastoevoegmaterialen (flux) is van groot belang voor de scheurvorminggevoeligheid;

- Verontreinigingsgevoelig, afhankelijk van de zuiverheid van het materiaal kan verbrossing optreden in de gebruikersfase. Hiermee moet rekening worden gehouden bij reparatiewerkzaamheden aan oude Cr-Mo stalen. Hierover meer in het komende artikel over materiaalgroep 6;
- Spanningsarmgloeien resulteert in een hardheids-

verlaging en de vorming van gunstige carbiden voor hoge temperatureigenschappen zoals de kruipweerstand.

Kortom, voorwarmen, een lage warmte-inbreng en het vermijden van waterstofbronnen in de nabijheid van de las verminderen het gevaar op scheurvorming. ■

Literatuur

- EN-1011, aanbevelingen voor het lassen van metalen.
- ISO/TR 15608, materiaalgroepindeling voor lassen.
- ISO/TR 20172, referenties naar materiaalstandaard, materiaalindeling voor lassen.
- EN 10028-2, standaard voor plaatmaterialen.
- EN 10222-2, standaard voor smeedstukken.
- EN 10216-2, standaard voor pijpmaterialen.
- API RP-941, industrie-ervaring van Cr-Mo stalen in waterstoftoepassingen.
- ASM vol 1, materiaaleigenschappen voor ijzer, staal en legeringen voor speciale toepassingen.

Ing. Geert van den Handel is Materials & Corrosion Engineer bij Shell Global Solutions International.