



WETENSWAARDIGHEDEN OVER AUSTENITISCH ROESTVAST STAAL

Een vraag die regelmatig vanuit de praktijk wordt gesteld is of AISI 304L beter is dan 304 of omgekeerd. Hier is niet zomaar een snel antwoord op te geven omdat meerdere factoren een rol spelen die uiteindelijk het antwoord zullen bepalen en dat ook in afhankelijkheid van de uiteindelijke toepassing.

N.W. Buijs, Van Leeuwen Stainless b.v.

Vlinderklepafsluiters t.b.v. zuivel. Foto: Van Leeuwen Stainless.

De invloed van koolstof

Koolstof heeft zowel een positieve als een negatieve invloed op roestvast staal. De positieve kant is dat koolstof de austenietvorming bevordert en de mechanische sterkte verhoogt. Het nadeel is dat de kans op verbrossing toeneemt en dat de corrosiebestendigheid afneemt vanwege allerlei carbiden die gevormd kunnen worden bij hoge temperatuur.

In de austenietstructuur is slechts 0,02% koolstof oplosbaar en dat houdt in dat bij AISI 304 nogal wat koolstof overblijft die ongewenste bijeffecten kan hebben indien de temperatuur en de tijd daar aanleiding toe geven. Bij hoge

De analyses van de twee zusterlegeringen luidt als volgt:

Tabel 1 De chemische analyses van AISI 304 en 304L.

AISI	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %
304	≤ 0,080	≤ 0,75	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,030	18,0-20,0	8,0-11,0
304L	≤ 0,035	≤ 0,75	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,030	18,0-20,0	8,0-13,0

Het verschil tussen AISI 304 en 304L

De wezenlijke verschillen tussen AISI 304 en 304L betreffen het koolstofgehalte en het nikkelgehalte (zie tabel 1). Maar voor het laatstgenoemde element moet dat onmiddellijk gerelativeerd worden omdat iedere fabrikant er naar streeft om het nikkelgehalte aan de ondergrens te houden omdat dit element qua kostprijs de grootste invloed heeft op de uiteindelijke prijs. M.a.w. het grootste verschil wordt bepaald door het koolstofgehalte en dat is de reden dat hier nader bij stil wordt gestaan.

temperatuur heeft koolstof namelijk de neiging om met het aanwezige chroom de gevreesde chroomcarbiden (Cr_2C_6) te vormen. Dit vindt plaats in het zogenaamde sensitieve gebied. Lokaal wordt er dan chroom onttrokken aan de matrix waardoor het chroomgehalte plaatselijk te laag kan worden waardoor zo'n plekje actief wordt met bijvoorbeeld lasbederf of interkristallijne corrosie tot gevolg. Het is algemeen bekend dat roestvast staal minstens 12% chroom moet bevatten om de passieve chroomoxidehuid aan de buitenkant te vormen. Uit de formule blijkt dat 6 atomen koolstof maar liefst 26 atomen chroom binden

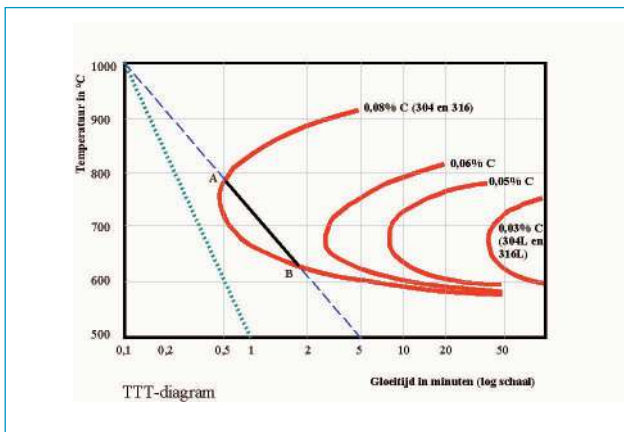
en dat duidt erop hoeveel chroom in relatief korte tijd 'geroofd' kan worden uit de matrix. Het chroom is juist nodig om met zuurstof een chromoxidehuid te vormen waardoor het materiaal passief c.q. corrosiebestendig wordt en blijft. Indien dit gehalte (plaatselijk) onder de 12% chroom komt dan is er onvoldoende vrij chroom aanwezig om deze passiviteit in tact te houden waardoor lokaal corrosie zal gaan ontstaan.

Het TTT-diagram

In het onderstaande TTT-diagram kan men zich een goed beeld vormen van het bovenstaande. De letters TTT staan voor Tijd, Temperatuur en Transformatie. De rode lijn is een verzameling van punten waar de vorming c.q. formatie van chroomcarbiden als functie van de tijd een aanvang neemt. Bij 0,08% koolstof ziet men dat bij een temperatuur van 750°C dit ongewenste vormingsproces al begint binnen 1 minuut.

Als de temperatuur daalt dan zal de benodigde tijd om chroomcarbiden te vormen toenemen omdat de beweeglijkheid van de atomen in het metaalrooster afneemt. Dit verklaart de kromming van de curve naar rechtsonder zoals in de grafiek is te zien.

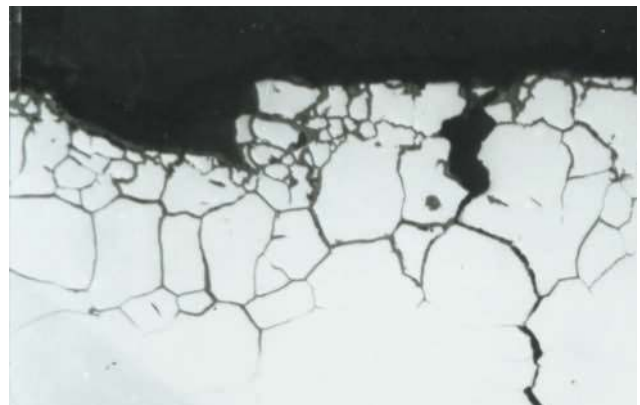
Als de temperatuur verder gaat stijgen dan beginnen de chroomcarbiden weer op te lossen waardoor uiteindelijk een neusvorm ontstaat. Bij 1065°C zullen deze chroomcarbiden zelfs helemaal opgelost zijn. Schrikt men binnen een minuut een materiaal af dat bijvoorbeeld 1000°C heet is dan zal men deze neus niet doorsnijden (zie grafiek), maar doet men er 5 minuten over dan zal de neus op de plaatsen A en B doorsneden worden waardoor er gedurende die tijd chroomcarbiden ontstaan (zie het zwarte lijnstuk in de grafiek) omdat men dan tijdelijk het sensitieve gebied doorloopt. De vormingssnelheid van deze carbiden is meestal het grootst tussen 650 tot 750°C (afhankelijk van de chemische samenstelling). In het temperatuurgebied 450-850°C verplaatsen de koolstofatomen zich vrij gemakkelijk naar de kristalgrenzen.



Afbeelding 1 Het TTT-diagram.

Chroomcarbiden

Chroomcarbiden ontstaan dus gemakkelijk bij een thermische belasting zoals tijdens het lassen, indien er voldoende koolstof en tijd beschikbaar is. Vooral in de warmtebeïnvloede zone ontstaan de meeste chroomcarbiden omdat deze zone veelal het langste in het sensitieve gebied is gebleven. M.a.w moet men zwaar en intensief lassen dan is AISI 304L te prefereren boven 304. Chroomcarbiden ontstaan graag op de korrelgrenzen omdat door roosterfouten daar de meeste ruimte is om dergelijke verbindingen te laten ontstaan. Dit laat zich als volgt verklaren. De koolstofatomen verplaatsen zich in het temperatuurgebied van 450-850°C vrij gemakkelijk naar de kristalgrenzen. De diffusiesnelheid (verplaatsingssnelheid) van chroom is echter niet groot. Op de korrelgrenzen is het rooster verre van ideaal want er ontbreken atomen tussen de kristallen. Deze ruimtes worden ook wel vacatures genoemd. Koolstof diffundeert ofwel verplaatst zich graag naar deze vacatures en bindt zich daar aan het aanwezige element chroom. Hierdoor ontstaan chroomcarbiden op en in de omgeving van de kristalgrenzen. In de nabijheid van de carbiden ontstaat een chroomarme actieve zone die dan veelal in een waterige oplossing tot interkristallijne corrosie zal leiden (zie afbeelding 2).



Afbeelding 2 duidelijk zijn de chroomcarbiden te zien en de interkristallijne aantasting.

De vorming van chroomcarbiden is dus afhankelijk van:

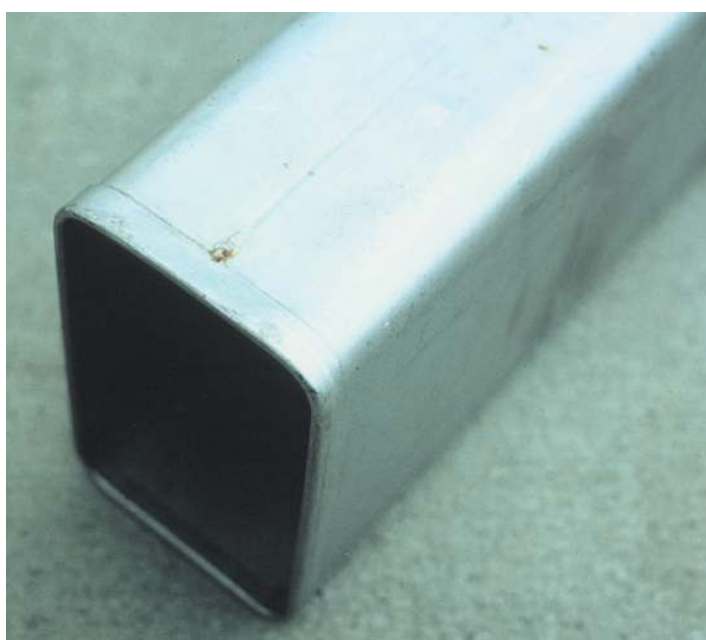
- het percentage chroom;
- het percentage koolstof;
- de temperatuur en
- de verblijftijd op die temperatuur.

Naarmate het koolstofgehalte in de legering daalt, zal ook de neusvorm sterk naar rechts opschuiven. Bij een koolstofgehalte van 0,03% ziet men dan dat het wel 50 minuten gaat duren voordat men die gevreesde chroomcarbiden zal krijgen waardoor het gevaar praktisch geweken is. M.a.w. men kan dan in feite zonder beperkingen lassen omdat de thermische belasting als functie van de tijd te gering is om de gevreesde carbiden te formeren.

Thermische spot

Afbeelding 3 toont een hamblik gemaakt van AISI 304 dat een zogenaamde thermische spot heeft gekregen en dat zich manifesteert als een roestplekje op de laskruising. Na het leggen van de langснаadlas heeft men onmiddellijk daarna de rand om het blik gelast waardoor het materiaal nog niet voldoende afgekoeld was. Dit wordt mede versterkt door het feit dat austenitisch roestvast staal zo'n slecht warmtegeleidingsvermogen heeft. Doordat men dus vrijwel direct daarna de rand ging lassen, was de thermische belasting op de kruislas te hoog waardoor men alleen op die plaats de neus van de TTT-curve doorsneet met de vorming van plaatselijke chroomcarbiden c.q. roestvorming tot gevolg. Dit probleem is simpel te voorkomen door het product eerst geheel af te laten koelen voordat men verder gaat met lassen of men moet een AISI 304L-kwaliteit kiezen.

Eventueel gevormde chroomcarbiden zijn te verwijderen door het materiaal te gloeien op 1065°C waardoor alle carbiden weer oplossen in het moedermateriaal. Vervolgens dient men dit metaal af te schrikken in water of bij dunnere producten m.b.v. geforceerde lucht waardoor men de opgeloste situatie invriest en dan zijn er in principe geen problemen meer op dit gebied te verwachten. Deze warmtebehandeling noemt men oplossend gloeien of ook wel zachtgloeien. Het materiaal krijgt een homogene zachte austenietstructuur die zeer ductiel is. Vooral als men producten moet dieptrekken of buizen moet buigen dan is deze gegloeide conditie een zeer gewenste toestand. In de praktijk echter blijkt dit echter niet zo eenvoudig te zijn voor gereede producten omdat dit gloeien niet altijd praktisch uitvoerbaar is. Daarom zijn er kwaliteiten roestvast staal ontwikkeld die niet of nauwelijks gevoelig zijn voor het



Afbeelding 3 In de cirkel is de roestplekje waarneembaar als gevolg van een thermische spot.



Zuivelonderdelen in AISI 304L. Foto: Van Leeuwen Stainless.

ontstaan van chroomcarbiden zoals bijvoorbeeld AISI 304L en 316L. Bij deze kwaliteiten is het koolstofgehalte zo laag geworden (< 0,03%) zodat praktisch gezien de chroomcarbiden niet of nauwelijks meer kunnen ontstaan. Het is daarom belangrijk dat koolstofhoudende producten zoals vet en potloodstrepen niet op het roestvast staal aanwezig zijn tijdens bijvoorbeeld het lassen. Het koolstofgehalte is namelijk zo laag dat het materiaal een grote neiging heeft dit op te nemen bij hoge temperaturen.

De mechanische eigenschappen

Zoals al eerder is gesteld heeft koolstof een goede invloed op de mechanische eigenschappen en dat ziet men direct terug in de 0,2% rekgrens die bij 304 circa 8 tot 9% hoger is dan bij 304L en dat is vooral bij constructies een plezierige zaak waardoor het nut van een 304-kwaliteit ook duidelijk aanwezig is. Daarom zal er voor AISI 304 altijd een markt blijven en vooral als het om dunwandige gelaste producten gaat en voor toepassingen waar helemaal niet aan gelast hoeft te worden. Zo kan men in het algemeen stellen dat producten van ± 2 mm dik geen enkele last zullen hebben van deze gevreesde carbiden nadat men dit materiaal heeft gelast. De reden hiervan is dat de warmteafvoer groot genoeg is om uit het sensitieve gebied te blijven.

Prijstelling

Een ander interessant voordeel van AISI 304 t.o.v. AISI 304L is het verschil in prijs omdat men kan stellen dat eerstgenoemde zo'n 4 tot 6% goedkoper zal zijn dan de duurere L-kwaliteit. Dit feit versterkt verder de overweging om 304 toe te blijven passen.

Conclusie

Zolang er geen chroomcarbiden ontstaan, zal de corrosiebestendigheid van AISI 304 en 304L dezelfde zijn waardoor ook de toepassingen in hetzelfde gebied zijn te vinden.

Met de kwaliteiten 316 en 316L gaat in feite hetzelfde verhaal op met een nuance richting het nikkelgehalte dat wel iets lager mag zijn in het geval van een 316L (zie tabel 2).

Zoals men kan zien in tabel 3 is het nikkel- en chroomgehalte van 1.4307 respectievelijk 2% en een 0,5% lager dan in het geval van 1.4306. Dat men het chroomgehalte een weinig heeft laten dalen komt om de zogenaamde chroom/nikkelbalans op peil te houden. De verhouding tussen chroom en nikkel zorgt voor de uiteindelijke structuur en zowel bij 8 of 10% nikkel kan men zeker zijn van een austenitische grondmassa. De vraag is echter of men een stabiele of een metastabiele structuur genereert en dat kan men berekenen met de formule

$$B = \frac{Cr-16/C}{Ni}$$

Indien de waarde B kleiner is dan 1,7 dan heeft men een stabiele austenietstructuur en boven deze waarde heeft men een metastabiele austenitische structuur die bij bepaalde deformaties deltaferriet (martensiet) induceert. In het laagst

Tabel 2 De chemische analyses van 316 en 316L.

	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %
316	≤ 0,08	≤ 0,75	≤ 2,0	≤ 0,040	≤ 0,03	16,0-18,0	11,0-14,0	2,0-3,0
316L	≤ 0,035	≤ 0,75	≤ 2,0	≤ 0,040	≤ 0,03	16,0-18,0	10,0-15,0	2,0-3,0

Het Werkstoffnummer 1.4306 versus 1.4307

In de praktijk regeert veelal de macht der gewoonte en zo kan het zijn dat men grote bedenkingen heeft tegen de roestvast staal kwaliteit 1.4307 omdat men nu altijd met 1.4306 heeft gewerkt. Daarom volgt hieronder een opsomming over deze twee zustermaterialen.

Type 1.4306 is een equivalent van AISI 304 maar dat is ook het geval met 1.4307 en dat komt omdat de Amerikaanse norm een grotere spreiding kent in de toleranties van de chemische analyse. Het voordeel van deze kwaliteit is dat men vanwege het lagere nikkelgehalte kan besparen op de aanschafprijs omdat nikkel nu eenmaal een grote invloed heeft op de uiteindelijke prijsvorming. Men vraagt zich dan terecht af of men met een dergelijke kwaliteit gaat inleveren op de uiteindelijke 'corrosion performance' van het materiaal en daarom wordt onderstaand uiteengezet dat deze goedkopere kwaliteit ook een goede optie is. Allereerst worden de verschillen in de chemische samenstelling in onderstaande tabel op een rij gezet.

gelegerde scenario zijn beiden legeringen metastabiel dus wat dat betreft is geen verschil te verwachten tussen 1.4306 en 1.4307. Deze waarde is ook van groot belang om het gedrag in het mechanisch verspanen te voorspellen.

De invloed van legeringselementen

Om meer inzicht te krijgen over de invloed van enige legeringselementen op het roestvast staal volgt onderstaand een opsomming.

Nikkel

Nikkel beïnvloedt zowel de structuur als de mechanische eigenschappen van het roestvast staal. Als het nikkelgehalte hoog genoeg is dan verkrijgt roestvast staal een austenitische structuur. Vergeleken met chroomstaal leidt dit tot significante veranderingen van de mechanische eigenschappen, betere verwerkbaarheid en taaiheid, hogere sterkte bij hoge temperatuur, verbeterde lasbaarheid en een verandering in de fysische eigenschappen zoals bijvoorbeeld het niet-magnetisch worden, hoge uitzettingscoëfficiënt en een relatief slechte warmtegeleiding. In sommige milieus wordt de algemene corrosieweerstand door de

Tabel 3 Verschil in analyse van AISI304 en 304L.

Werkstoff	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %
1.4306	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,030	18,0-20,0	10,0-12,5
1.4307	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	17,5-19,5	8,0-10,0

aanwezigheid van nikkel verhoogd. Nikkel is dus een austenietvormer.

T.a.v. de weerstand van putcorrosie heeft nikkel praktisch gezien geen enkele invloed en dat blijkt bijvoorbeeld uit de formule die gebruikt wordt om en zogenaamde 'Pitting Resistance Equivalent' (PREn) te bepalen die een aanwijzing geeft of een roestvast staal kwaliteit wel of niet gevoelig is voor deze gevreesde corrosie.

De formule luidt: $PREn = \%Cr + 3,3x\%Mo + 16x\%N$.

Zoals men kan zien ontbreekt het element nikkel in deze formule omdat door dit element geen noemenswaardige invloed wordt verkregen t.a.v. de weerstand tegen putcorrosie. M.a.w. het maakt voor dit aspect niets uit of het nikkelgehalte nu 8 of 10% is. Dit blijkt o.a. ook uit de duplex roestvast staal soorten die veelal maar 5% nikkel hebben en toch zeer goede corrosieprestaties leveren.

Chroom

Het hoofdelement van roestvast staal is chroom en de vereiste minimale hoeveelheid is 12%. Dat roestvast staal corrosie kan weerstaan komt dankzij de passivatie van het relatief hoge chroomgehalte. In het algemeen kan men stellen dat de corrosieweerstand toeneemt indien het chroomgehalte toeneemt. Chroom verbetert tevens de weerstand tegen oxidatie bij hoge temperaturen. Chroom brengt geen wijziging aan in de structuur van zuiver ijzer dat ferritisch is. De fysische eigenschappen zijn daardoor nagenoeg identiek aan die van zuiver ijzer. Indien er voldoende koolstof aanwezig is dan kunnen de chroomstalen zelfs worden gehard, zoals koolstofstaal, waardoor ook de treksterkte toeneemt. Diverse roestvaststaalsoorten hebben chroom als enig legeringselement, maar de meeste kwaliteiten bevatten ook nog significante hoeveelheden van andere legeringselementen. Het doel van deze toevoegingen is om de corrosieweerstand te laten toenemen en/of de structuur te wijzigen. Bij dit laatstgenoemde denkt men dan vooral aan het element nikkel. Incidenteel dient het toevoegen van chroom alleen om de mechanische sterkte op te voeren. Chroom is een ferrietvormer.

Molybdeen

Molybdeen heeft hetzelfde effect op de structuur als chroom en in het algemeen verhoogt het de corrosieweerstand van zowel ferritisch als austenitisch roestvast staal en dat vooral in halogeenhoudende milieus.



De halogenen zijn fluor, chloor, broom en jodium. Deze groep van vier elementen met sterk overeenkomende eigenschappen noemt men de halogenen en dat zijn per definitie zoutvormers. Deze halogenen zijn zeer reactieve elementen, zodat geen ervan vrij in de natuur voorkomt. Ze zijn uitgezonderd op waterstof-fluoride éénwaardig. Hun waterstofverbindingen zijn gasvormige, zeer sterke zuren, die buitengewoon goed oplosbaar zijn in water. Zoals blijkt uit hun groepsnaam vormen de halogenen met metalen rechtstreeks zouten. Deze heten respectievelijk fluoriden, chloriden, bromiden en jodiden. Van de halogenen is chloor verreweg het meest voorkomend en het meest agressief en daarom ook een van de grootste bedreigingen voor de prestaties van roestvast staal.

In sommige landen wordt molybdeenhoudend roestvast staal 'zuurvrij' genoemd omdat deze kwaliteiten zo'n opmerkelijke corrosieweerstand bieden tegen agressieve waterige zwavelverbindingen. Overigens dient men de term 'zuurvrij' te mijden binnen de roestvaststaalterminologie. Molybdeen verhoogt tevens de kruipvastheid. De toevoeging van molybdeen geeft dus in het algemeen een verbetering van de corrosievastheid in chloridenhoudende milieus. Daartegenover staat echter een vermindering van de corrosievastheid in sommige sterk oxiderende media zoals bijvoorbeeld in salpeterzuur. Dat is dan ook de reden dat men in dergelijke milieus beter AISI 304-typen kan toepassen.

Fosfor en zwavel

Fosfor en zwavel zijn in principe altijd ongewenste elementen en zullen door hun verontreinigende werking altijd moeten worden gemeden. Dit pleit daarom weer voor 1.4307 omdat het zwavelgehalte daarvan lager is dan bij 1.4306 (zie tabel). Soms wordt zwavel bewust toegevoegd om de verspaanbaarheid te verbeteren (kort brekende spanen). Dit beperkt zich echter meestal tot staf en machinepijp.

Ook is soms een weinig zwavel in het materiaal gewenst om de oppervlaktespanning van het vloeibare roestvast staal te verlagen wat bijvoorbeeld het doorlaseffect substantieel verbetert.

Samenvattend kan gesteld worden dat roestvast staal met het Werkstoffnummer 1.4307 in de allermeele toepassingen een prima alternatief kan zijn voor 1.4306. ◀