

Superlegeringen op nikkel-basis

Ing. N. W. Buijs

Hoewel er vele superlegeringen bekend zijn, beperken wij ons in dit artikel tot superlegeringen op nikkel-basis. Ook zijn dergelijke legeringen bekend op cobalt-, molybdeen- en tantaal-basis.

De toepassingsgebieden van laatstgenoemde uitvoeringen zijn verhoudingsgewijs gering in vergelijking met nikkellegeringen. Het zij wel vermeld dat zowel stationaire- als vliegende turbines niet zouden kunnen functioneren zonder cobaltlegeringen.

Naast bekende nikkellegeringen die voor algemene toepassingen worden gebruikt zoals Nikkel 200, 201, 400, 600, 800, 800H en 825 die

deels op de markt worden gebracht met de gedeponeerde handelsnamen monel, incolon en incoloy, worden in dit artikel slechts de superlegeringen op nikkel-basis behandeld die veelal op de markt worden gebracht onder de naam hastelloy. Hastelloy-legeringen zijn in principe nikkel-molybdeen- of nikkel-chroom-molybdeen legeringen die vervaardigd worden door Haynes International Inc. in Kokomo (USA). Deze le-

geringen zijn ontwikkeld door specifieke toepassingen in de chemische industrie indien er agressieve media aan de metalen worden blootgesteld of voor het gebruik op hoge temperaturen waar goede mechanische eigenschappen en/of een voldoende oxidatiebestendigheid verlangd wordt. In de regel kan men stellen dat superlegeringen die milieus kunnen weerstaan waar roestvaststaalsoorten qua prestatie onvoldoende of

ongeschikt blijken te zijn. Dit is de reden dat men deze legeringen in Amerika 'high-performance alloys' noemt. Sommige hastelloys zijn structureel-hardbaar, doch indien de corrosiebestendigheid zo optimaal mogelijk moet zijn wordt de uitgangstoestand zo gekozen dat men de legeringen oplossend gloeit gevolgd door afschrikken. Hierdoor worden alle precipitaten en/of uitscheidingen opgelost in de matrix met als nadelig gevolg dat de mechanische waarden hierdoor verlaagd worden echter, tot dat niveau, dat toepassing in mechanisch hoog belaste onderdelen nog steeds mogelijk is. Bij hoge temperaturen is het wel noodzakelijk om elementen als titaan of aluminium in gering mate toe te voegen teneinde een precipitatie-hardening uit te voeren waardoor hoge mechanische sterkten zijn gewaarborgd.

Typen

In feite kunnen we de hastelloys indelen in twee hoofdgroepen, te weten:

- corrosiebestendige legeringen;
- hittebestendige legeringen.

De corrosiebestendige legeringen zijn op te delen in twee andere hoofdgroepen, te weten:

- oxiderende milieus;
- reducerende milieus.

In het algemeen kan men stellen dat door het relatief hoge nikkelgehalte hastelloys praktisch ongevoelig zijn voor spanningscorrosie in waterige oplossingen met uitzondering van Hg en afgeleide zouten en bij aanwezigheid van H_2SiF_6 (siliciumfluorwaterstof). In dergelijke milieus die nen residuele spanningen zo

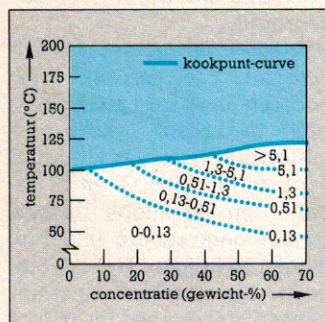
Tabel 1. De chemische samenstellingen in % van superlegeringen op nikkel-basis (hastelloy).

Type	Ni	Co	Cr	Mo	W	Ti	Fe	Si	Mn	C	overige
C4	rest	2,0*	14-18	14-17		0,7*	3,0*	0,08*	1,0*	0,01*	P-0,025* S-0,010* V-0,35*
C27	rest	2,5*	14,5-16,5	15,0-17,0	3,0-4,5		4,0-7,0	0,08*	1,0*	0,01*	P-0,025* S-0,010* V-0,35*
C22	rest	2,5*	22	13	3		3	0,08*	0,50*	0,010*	P-0,02* S-0,010* V-0,35*
B2	rest	1,0*	1,0*	26,0-30,0			2,0*	0,19*	1,0*	0,01*	P-0,025* S-0,010*
G30	rest	5,0*	28,0-31,5	4,0-6,0	1,5-4,0		13,0-17,0	0,8*	1,5*	0,03*	P-0,025* S-0,010*
X	rest	0,50-2,50	20,50-23,0	8,0-10,0	0,20-1,0	0,15*	17,0-20,0	1,0*	1,0*	0,05-0,15	Cb + Ta 0,3-1,5 Cu = 1,0-2,4 P-0,04* S-0,02* B-0,008* Al-0,50* Cu-0,50* P-0,040* S-0,030*
S	rest	2,0*	14,5-17,0	14,0-16,5			3,0*	0,20-0,75	0,30-1,0	0,02*	Al-0,10-0,50 B-0,015* La-0,01-0,10 Cu-0,35* W-1,0* P-0,020* S-0,015*

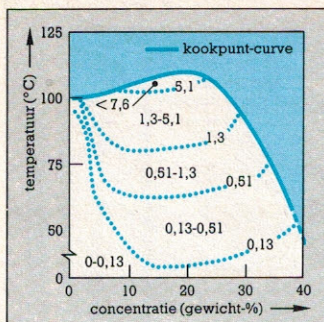
* maximum

Tabel 2. Mechanische waarden bij kamertemperatuur van corrosiebestendige legeringen.

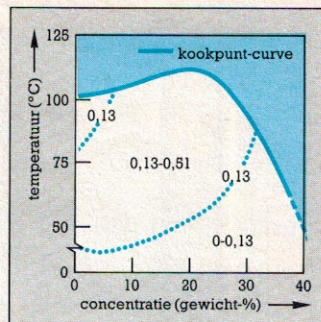
type	temp. °C oplossend gloeien	treksterkte N/mm ²	0,2 % rekgrens N/mm ²	rek in % over 2"	elasticiteit in GPa	hardheid Rb
C4	1.066	767	336	58	211	91
C276	1.121	694	290	56	205	87
C22	1.121	786	372	62	206	95
B2	1.149	894	412	61	217	75
G30	1.177	710	393	60	202	75
X	1.177	755	385	45	205	89
S	1.066	849	383	55	212	57 (R ₀)



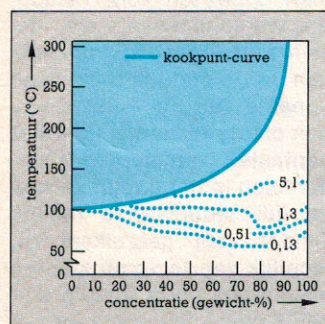
1. Corrosieweerstand tegen salpezuur (hastelloy C276)



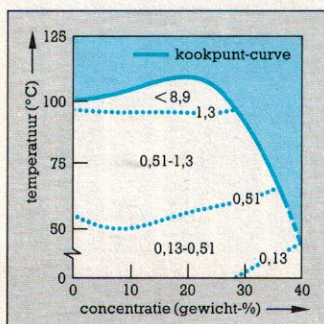
2. Corrosieweerstand tegen zoutzuur (hastelloy C4)



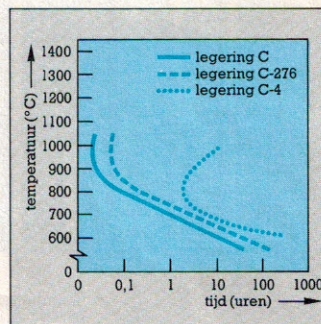
3. Corrosieweerstand tegen zoutzuur (hastelloy B2)



4. Corrosieweerstand tegen zwavelzuur (hastelloy C22)



5. Corrosieweerstand tegen zoutzuur met 50 ppm ijzer-ionen (hastelloy B2)



6. Tijd-temperatuur-transformatiecurven die een indruk geven van de stabiliteit

laag mogelijk te zijn. Indien hastelloys worden toegepast in een oxiderend en agressief milieu, dan dient men de legering te voorzien van minimaal 15 % chroom teneinde een passieve chroomdioxidehuid te verkrijgen die het materiaal beschermt. Dergelijke legeringen zijn aangeduid met een C- of een G-type. Reducerende milieus vragen om een

B type of wel een nikkel-molybdeen legering die dus deze passieve oxidehuid niet bezit. Past men een hastelloy C- of G-type toe in een agressief reducerend milieu dan moet men er rekening mee houden dat deze huid gaat dissociëren waardoor versnelde corrosie kan ontstaan. De chemische samenstelling van de hastelloy typen zijn weergege-

geven in tabel 1.

Eigenschappen

De mechanische waarden die in tabel 2 zijn weergegevens zijn waarden bij kamertemperatuur en bepaald op monsters die genomen zijn uit plaat van 6,25 mm dik. Bovendien zijn de platen oploosend gegloeid en snel afgeschrikt tot kamertemperatuur. De mechanische waarden bij verhoogde temperatuur zijn in tabel 3 weergegeven.

De tabellen geven gemiddelde waarden weer over tientallen proeven. Ten overvloede

zij vermeld dat bepaalde waarden meer of minder zullen afwijken indien verouderingsgloeien worden toegepast. Het aantal variabelen zoals onder meer temperatuur en tijd leiden ertoe dat het in dit artikel ondoenlijk is om hier gedetailleerd op in te gaan.

Corrosiebestendigheid

Zoals reeds vermeld worden dergelijke legeringen hoofdzakelijk gebruikt in agressieve chemische milieus. In afbeelding 1 tot en met 5 staat de corrosiesnelheid als functie van de concentratie en temperatuur vermeld van enige milieus. Ook hier geldt, dat in een dergelijk artikel slechts summier op dit onderwerp ingegaan kan worden. Er bestaan uitgebreide corrosietabellen doch we beperken ons tot enige grafische weergaven waarin de uitzonderlijke weerstand blijkt van deze composities. Alle weergegeven corrosiesnelheden zijn in mm per jaar.

Uiteraard is het zaak, dat alle legeringen oploosend zijn gegloeid teneinde lasbederf in de las of 'knife-line-attack' in de 'heat-affected-zone' te voorkomen. In afbeelding 6 worden de TTT curven weergegeven. In deze tijd-temperatuur-transformatie curven krijgen we een indruk over de thermische stabiliteit van de hastelloy C-typen.

Hastelloy C wordt reeds vele jaren niet meer geproduceerd vanwege haar thermische instabiliteit omdat het relatief hoge koolstof- en siliciumgehalte bij de kritische temperatuur van 900 °C zeer snel on-

Tabel 3. Mechanische waarden bij verhoogde temperaturen van de corrosiebestendige legeringen.

type	temp. °C	trekst. N/mm ²	0,2 % rekgrens N/mm ²	rek in % over 2"
C4	204	717	295	54
	316	712	281	55
	427	683	255	60
C276	204	682	263	61
	316	650	235	66
	427	631	225	60
	538	601	225	59
C22	204	675	282	66
	316	655	248	68
	427	634	241	68
	538	606	234	67
	649	572	220	69
	760	524	213	68
B2	204	849	350	59
	316	823	328	60
	427	806	310	60
G30	204	606	248	59
	316	572	227	59
	427	552	213	60
	538	524	200	62

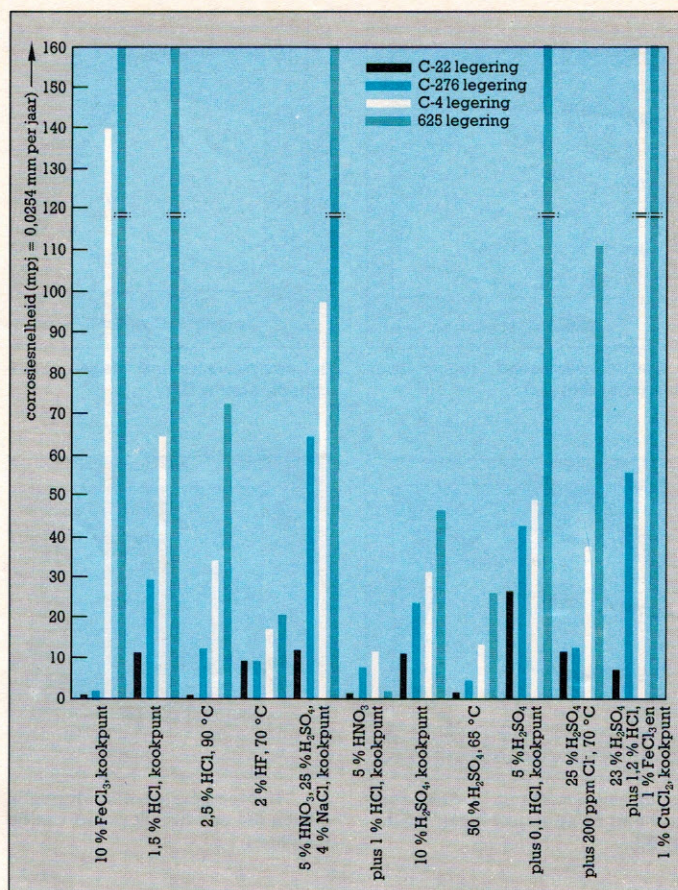
Tabel 4. Mechanische waarden bij extreem lage en hoge temperaturen van de hittebestendige legeringen.

type	temp. °C	trekst. N/mm ²	0,2 % rekgrens N/mm ²	rek in % over 2"
X	- 196	1.036	-	46
	- 78	819	-	51
	538	614	245	49
	760	463	237	53
	871	310	194	59
	982	177	91	66
	1.093	97	43	60
S	204	789	331	59
	316	756	291	63
	427	751	297	62
	538	727	283	61
	649	683	274	59
	760	547	271	69
	871	363	233	57
	982	228	135	62
	1.093	117	61	69

gewenste (complexe) chroomcarbiden vormden die het materiaal qua corrosieweerstand sterk ondermijnde. Indien er dus gelast werd moest men altijd opnieuw oplosend gloeien en snel afschrikken om voor de 'neus' van de curve te blijven. Hastelloy C276 gaf reeds een enorme verbetering door het terugbrengen van de voorgenoemde ongewenste elementen. Bij hastelloy C4 wordt deze verbetering dusdanig versterkt, dat men zonder problemen méér dan een uur op de kritische temperatuur kan opereren. Dit wordt bereikt dank zij het lage C- en Si-gehalte en de aanwezigheid van titaan die als koolstofbinder een actieve rol speelt. Hoewel C4 hier als winnaar uit de bus komt heeft C276 weer andere voordelen zoals het meer-universeel toepasbaar zijn. Beide legeringen zijn weliswaar ontwikkeld voor oxiderende milieus, doch C276 kan ook goed een reducerend milieu weerstaan vanwege de elementen wolfram en ijzer die de stabiliteit van de oxidehuid verhogen. Wel is het aan te raden in dit geval het materiaal regelmatig de kans te geven zich te passiveren door aanwezigheid van zuurstof. Hastelloy C276 is op zich dus goed toe te passen in een fluctuerend chemisch milieu. Hastelloy C4 is eigenlijk alleen aan te bevelen in uitsluitend oxidatieve milieus. Zo heeft iedere legering zijn specifieke voordelen. Door het streven om deze voordelen gecombineerd in een nieuwe legering te krijgen is hastelloy C22 ontwikkeld. Dit materiaal benaderd de thermische stabiliteit van C4 en heeft ook een universele toepasbaarheid. Zelfs de gevoeligheid voor spleetcorrosie is aanzienlijk gereduceerd door het relatief hoge chroomgehalte. Het is daarom zaak deze opmerkelijke nieuwe ontwikkeling eens nader te bezien met afbeelding 7 waarin de corrosiesnelheid van verschillende typen staat weergegeven.

Prestaties

In tabel 6 staan de kritische temperaturen waar put- en spleetcorrosie begint in een milieu van 4 % NaCl + 0,1 % $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + 0,01 % HCl. Bo-



7. Corrosiesnelheid van verschillende typen legeringen

vendien bevat dit mengsel 24.300 ppm chlorides en heeft het een zuurgraad van 2 (pH). De monsters zijn 24 uur beproefd op putcorrosie en 100 uur op spleetcorrosie. In tabel 7 staan de kritische putcorro-

sietemperaturen in een oxiderend milieu met de volgende samenstelling:
— 11 % H_2SO_4 ;
— 1,2 % HCl;
— 1 % FeCl_3 ;
— 1 % CuCl_2 .

Tabel 5. Fysische eigenschappen bij kamertemperatuur

type	soortelijke massa	smelttraject °C	elastische weerstand micro Ω·M	uitzettings-coëfficiënt × 10 ⁻⁶ m/m.K	thermische geleidbaarheid W/m.K	specifieke warmte J/kg.K
C4	8,64	1.317-1.365	1,25	10,8	10,1	406
C276	8,89	1.323-1.371	1,30	11,2	9,4	427
C22	8,69	1.357-1.399	1,14	12,4	10,1	414
B2	9,22	1.354-1.396	1,37	10,3	11,1	373
G30	8,22	1.345-1.349	1,16	10,2	12,8	—
X	8,22	1.260-1.355	1,18	13,9	9,1	486
S	8,75	1.335-1.380	1,28	11,5	14,0	—

Tabel 6. Kritische temperaturen waar put- en spleetcorrosie begint in 4 % NaCl + 0,1 % $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + 0,01 % HCl.

legering	kritische putcorrosie-temp. in °C	kritische spleetcorrosietemp. in °C
hastelloy C22	> 150	102 (kooktemperatuur)
hastelloy C276	150	80
hastelloy H	95	55
haynes alloy 625	90	50
hastelloy G3	75	40
ferrallium 255	50	35
alloy 904L	45	20
RVS 317M	35	15
RVS 317L	25	10
Haynes alloy 825	25	≤ -5
alloy 20 Cb-3	25	≤ -5
RVS 316	20	≤ -5

Tabel 7. Kritische putcorrosie temperaturen.

legering	kritische putcorrosie temp. in °C
hastelloy C22	120
hastelloy C276	110
hastelloy C4	90
haynes alloy 625	75

doch in vele gevallen toereikend waardoor ook de legering qua prijs een compromis is tussen het duurdere hastel-

De monsters werden 24 uur beproefd.

Hastelloy B2 weerstaat in principe zeer veel agressieve reducerende milieus zoals zoutzuur, zwavelzuur, azijn- en fosforzuur. Ook hier kan men dank zij het lage C- en Si-gehalte probleemloos lassen zonder ongewenste uitscheidingen te krijgen. Het zal duidelijk zijn dat men op moet passen, dat er geen Fe-, Cu- of Cl-ionen binnendringen die dergelijke milieus oxiderend kunnen maken. Ook moet men oppassen voor beluchtingsverschijnselen die dezelfde uitwerking kunnen hebben. In de praktijk blijkt vaak opname van Fe- en/of Cu-ionen plaats te vinden door het aantasten van bepaalde onderdelen in het circuit vanwege het reducerende milieu. Omdat vele gebruikers dit moeilijk van te voren kunnen inschatten wordt in zo'n dergelijk geval gekozen voor het universele hastelloy C276 waardoor de risico's afnemen.

Hastelloy G30 is vanwege zijn hoge chroomgehalte superieur ten opzichte van de meeste algemene nikkel- en ijzerlegeringen. Het is daarom zeer goed toepasbaar in commercieel fosforzuur, zoutzuur, salpeterzuur en zwavelzuur. De prestaties liggen in het algemeen beneden de prestaties van de C-typen

loy C en hoogwaardige roestvast-staalsoorten.

Hastelloy X en S beschikken over de nodige weerstand tegen chemische milieus doch het zal duidelijk zijn dat hier primair de oxidatie-vastheid bij hoge temperatuur relevant is. Daarom vindt deze legering veel meer een weg in de petro-chemische industrie alsmede de turbine-bouw, mede door de hoge sterkte bij hoge temperatuur. In het algemeen kan men stellen, dat het zeer belangrijk is dat alle hastelloy typen grondig worden ontvet voordat zij gelast worden. Ook dient men potloodstrepen en dergelijke te vermijden in verband met koolstofopname. Er is namelijk zo'n enorme diffusiedrang van koolstof om het materiaal binnen te dringen, dat zelfs gedissocieerde kool-waterstoffen en grafiet naar binnen zullen dringen teneinde carbidene te vormen. Dit moet te allen tijden vermeden worden.

Lassen

Het lassen van deze super-nikkellegeringen is redelijk te vergelijken met dat van austenitisch roestvaststaal. Als de juiste lasparameters worden gevolgd, zal dit lassen totaal geen problemen opleveren. In principe kan men met behulp van het MIG of TIG lasproces werken en ook met gecoate elektroden hoewel de hoogste kwaliteit met de eerste twee procedures wordt behaald. Lassen met acetyleen wordt sterk ontraden in verband met de gevoeligheid van koolstof opname. Ook is het aan te bevelen start- en stopplaatjes te gebruiken om de kans op geringe gasopname te vermijden.

In principe zijn alle hastelloys aan roestvaststalen, koolstofstaalsoorten en aan andere nikkellegeringen te verbinden door middel van lassen. In principe gebruikt men dan altijd dezelfde kwaliteit hastelloy lasmateriaal. Indien men dient te stuiklassen zijn onderstaande verbanden mogelijk. Bij V- en X-naden dient een iets grotere hoek aangehouden te worden dan bij koolstofstaal in verband met de grotere oppervlakte-spanning van het vloeibare metaal.

Het is ook zeer belangrijk om

verbinding I		verbinding II		verbinding III	
materiaal dikte (t) in mm	aanbevolen verbindings-type	spleet-breedte (A) in mm	hoogste parallel vlak (B) in mm	lashoek C	gewicht van de las in kg/m (bij benadering)
1,6	I	0,8±0,8	n.v.t.	n.v.t.	0,06
2,4	I	1,6±0,8	n.v.t.	n.v.t.	0,09
3,2	I	2,4±0,8	1,6±0,8	60-75	0,16
6,4	II	2,4±0,8	1,6±0,8	60-75	0,64
9,5	II	2,4±0,8	1,6±0,8	60-75	1,1
12,7	II	2,4±0,8	1,6±0,8	60-75	1,8
12,7	III	2,4±0,8	1,6±0,8	60-75	1,3
15,9	III	3,2±0,8	2,4±0,8	60-75	1,6
19,1	III	3,2±0,8	3,2±0,8	60	2,2

8. Mogelijke lasverbindingen

Tabel 8. Verband tussen elektrodediameter en stroomsterkte voor elektroden.

elektroden diam. in mm	voltage	stroomdichtheid in ampère	
		ideaal	praktisch traject
2,4	22-24	70	60-80
3,2	22-24	95	80-110
4,0	23-24	110	105-135
4,8	24-26	145	125-165

Tabel 9. Verband tussen draaddiameter, stroomsterkte en lassnelheid.

draad diam. in mm	doorstroom hoeveelheid beschermgas liters/min	stroomdichtheid in Amp. (kortsluitboog)	voltage	lassnelheid mm/min
0,9	21,2	90-110	19-21	203-254
1,1	23,6	110-140	22-23	203-254
1,6	26	140-170	25-26	203-254
gepuleerde stroom				
1,1	14,2	120-140	21-22	254-381
1,6	14,2	125-145	21-22	254-381

Tabel 10. Richtlijnen voor snijsnelheid en voeding bij draaien.

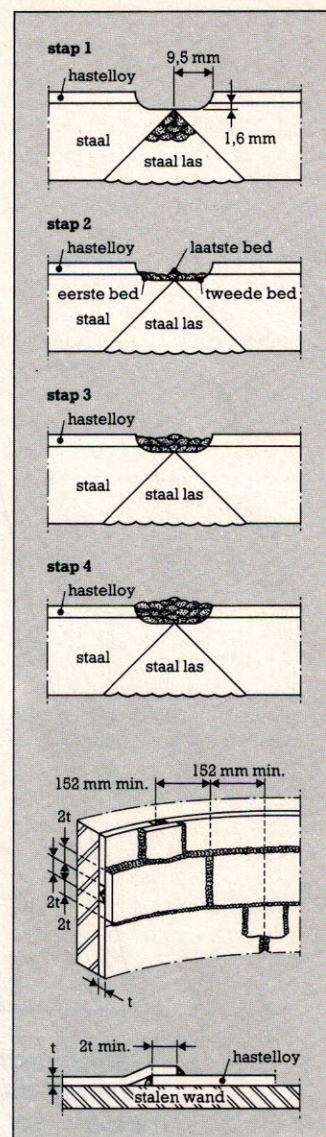
bewerking	snijnsnelheid	voeding	aanzet
ruw voordraaien	10-13 m/min	0,3 mm/omw.	1,3 mm
nadraaien	13-16 m/min	0,15 mm/omw.	0,3 mm
voor-boren	5 m/min	0,1 mm/omw.	
na-boren	10-14 m/min	0,3 mm/omw.	

geen onnodige hitte in het materiaal te brengen, en dit kan verwezenlijkt worden door een goede draad- of elektrode-diameter en een juiste stroomsterkte. In tabel 8 staan enige aanwijzingen met betrekking tot elektroden. In tabel 9 staat dit verband ook aangegeven voor draad. Het beschermgas kan 100 % Argon zijn hoewel de

Amerikaanse producent een mengsel van 75 % Argon en 25 % Helium aanbeveelt. Het lassen van hastelloy cladplaten en linings kan worden voorgesteld volgens afbeelding 9. Deze afbeelding spreekt voor zich.

Bewerken

Dit veelomvattende terrein kan summier als volgt worden



9. Lasproces van cladplaten en linings

samengevat. Hastelloy legeringen zijn alle redelijk te bewerken met conventionele methoden. Veelal worden wolframcarbideplaatjes of sneldraaistaal gebruikt. In verband met de neiging om koud te verstevigen dient men de snede nooit te onderbreken teneinde afbreken van de snijpunt te vermijden. In tabel 10 worden enige richtlijnen aangegeven. De hoeken van de draaibeitel kunnen als volgt gekozen worden:

- vrijloophoek 5°-8°;
- hellingshoek 5° neg.;
- spaanhoek 10°-13°;
- instelhoek 30°.

Voor de boor geldt in het algemeen:

- spaanhoek 10°-15°;
- tophoek 135°-145°;
- vrijloophoek 10°.

Een goede koeling met olie-emulsie is noodzakelijk.