

# ŠTRUKTÚRNA STABILITA A KORÓZNA ODOLNOSŤ AUSTENITICKEJ OCELE S NÍZKYM OBSAHOM INTERSTÍCIÍ

## STRUCTURAL STABILITY AND CORROSION RESISTANCE OF AUSTENITIC STEEL WITH LOW CONTENT OF INTERSTITIALS

**Autori:** Ing. Terézia Kuníková, PhD.<sup>1</sup>, Ing. Mária Dománková, PhD.<sup>1</sup>, Doc. Ing. Stanislav Tuleja, CSc.<sup>2</sup>, Prof. Ing. Dáša Hrivňáková, DrSc.<sup>1</sup>

**Adresa:** <sup>1</sup>Katedra materiálového inžinierstva, Materiálovotechnologická fakulta STU, Bottova 24, 917 24 Trnava, Slovensko; **tel/fax:** 033/55 21 119; **e-mail:** kunikova@mtf.stuba.sk, domanko@mtf.stuba.sk, [dhrivnak@mtf.stuba.sk](mailto:dhrivnak@mtf.stuba.sk), <sup>2</sup>Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta TU, Park Komenského 11, 042 00 Košice, Slovensko  
**tel.:** 055/602 2729; **e-mail:** stanislav.tuleja@tuke.sk

### Abstract

*Na štúdium štruktúrnej stability a odolnosti proti medzikryštálovej korózii sme použili austenitickú nehrdzavejúcu oceľ typu AISI 316LN, so zníženým obsahom uhlíka a prídavkom dusíka. Sledoval sa vplyv žihania na rozvoj scitlivenia danej ocele v intervale teplôt 600 až 900°C. Na identifikáciu scitlivenia sme použili skúšku leptaním v kyseline šťavelovej a elektrochemickú potenciokinetickú reaktivačnú (EPR) skúšku. Navrhnutá bola aj metóda kvantifikácie výsledkov po koróznej skúške leptaním. Obe skúšky potvrdili vysokú pasivitu ocele, danú predĺžením času do začiatku scitlivenia a absenciou silného scitlivenia. Pomocou TEM sme identifikovali sekundárne fázy vylúčené na hraniciach zŕn po danej teplotnej expozícii. Zistili sme, že pri tejto oceli precipitácii karbidov  $M_{23}C_6$  vždy konkurovala precipitácia intermetalických fáz.*

*The aim of this study was to investigate the structural stability and corrosion resistance of AISI 316LN austenitic stainless steel with low content of carbon and addition of nitrogen. The influence of annealing, ranging from 600 up to 900°C, on sensitisation development was investigated. Evaluation of sensitisation was based on oxalic acid etch test and electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR) test. An attempt to quantify oxalic acid etch test results was also made. Both tests confirmed high passivity of steel documented by prolonged time to sensitisation and by absence of severe sensitisation after thermal exposure. TEM was used to analyse secondary phase precipitation at grain boundaries. It was shown, that precipitation of  $M_{23}C_6$  carbides was competed by occurrence of intermetallic phases in this steel.*

### Key words

*ocel' austenitická, scitlivenie, skúšky korózne, precipitácia  
austenitic steel, sensitisation, corrosion tests, precipitation*

## Úvod

Jednou z možností ako zvýšiť štruktúrnú stabilitu a znížiť náchylnosť na scitlivenie austenitických ocelí je riadenie ich chemického zloženia. V minulosti sa osvedčilo predovšetkým znižovanie obsahu uhlíka pod hodnoty niekoľkých stotín percenta a výroba takýchto nízkouhlíkových ocelí je dnes široko rozvinutá. Okrem toho, že pri používaní takýchto ocelí sa odstráni náchylnosť na medzikryštálovú koróziu, v prípade zvarových spojov z austenitických ocelí odpadajú aj problémy s nožovou koróziou. Ocele s obsahmi uhlíka pod 0,02% je potom možné používať aj pre dlhodobé teplotné expozície pri nižších teplotách kritického intervalu, ktorý je pre austenitické ocele od 500 do 900°C [1, 2].

V posledných rokoch zaznamenalo zvýšenú pozornosť legovanie dusíkom, resp. nahrádzanie uhlíka v austenitických oceliach dusíkom. Dusík je silným stabilizátorom austenitu s vyššou rozpustnosťou ako uhlík a kompenzuje pokles tvrdosti austenitickej matrice pri jeho zníženom obsahu v oceli. Považuje sa za prvok znižujúci difuzivitu uhlíka a chrómu v austenitickej matici, čím spomaľuje precipitáciu karbidov na hraniciach zŕn. Následne sa posúva TTS (time-temperature- sensitisation) krivka smerom k dlhším časom [3- 5].

Poznanie dôležitosti vplyvu riadeného chemického zloženia austenitických ocelí sa teda javí ako alternatíva, ktorou by bolo možné scitlivenie potlačiť, čím by sa zabezpečilo dosiahnutie ideálnej odolnosti proti medzikryštálovej korózii. Preto sme zamerali svoju pozornosť na objasnenie vplyvu zníženého obsahu uhlíka a prídavku dusíka na korózne správanie austenitickej ocele typu 316.

### Experimentálny materiál a metodika experimentov

Experimentálnym materiálom bola austenitická nehrdzavejúca oceľ skupiny 316 so zníženým obsahom uhlíka a prídavkom dusíka, označovaná ako AISI 316LN. Jej chemické zloženie je uvedené v tabuľke 1.

CHEMICKÉ ZLOŽENIE OCELE AISI 316LN (hmot.%) Tabuľka 1

<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>N</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>P</i>
0,02	17,39	12,27	0,03	2,13	0,82	0,47	0,001	0,024

Oceľ, dodaná vo forme za studena valcovaného plechu hrúbky 12 mm, bola najskôr žíhaná pri teplote 1050°C po dobu 1 hodiny. Z vyžíhaného plechu boli potom narezané vzorky rozmerov 12 x 8 x 20 mm. Na základe teoretických poznatkov o účinku izotermického žíhania na precipitáciu sekundárnych fáz na hraniciach zŕn a ich vplyve na rozvoj medzikryštálovej korózie v austenitických oceliach, bol pre sledovanie uvedených javov v danej oceli vybraný interval teplôt od 600°C do 900°C a časy od 1 minúty do 500 hodín.

Základnou metódou na určenie stupňa scitlivenia bola leptacia skúška v kyseline šťaveľovej (ASTM A262- A). Pri tejto skúške sa vyleštené vzorky 90 sekúnd elektrolyticky leptajú v 10%

kyseline šťaveľovej, pri prúdovej hustote  $1\text{A}/\text{cm}^2$  a teplote  $20^\circ\text{C}$ . Vyhodnocovanie bolo vykonané pomocou svetelného mikroskopu NEOPHOT 32 podľa predpísanej klasifikácie.

Navrhnutá bola aj metóda kvantifikácie výsledkov po koróznej skúške leptaním. Metóda bola aplikovaná pre vzorky s jamkovou mikroštruktúrou žíhané pri  $700$  a  $800^\circ\text{C}$  a spočívala v meraní percentuálneho podielu jamiek na pripravenej ploche výbrusu po jeho preleptaní. Analýza bola vykonaná pomocou svetelného mikroskopu Polyvar a softwaru Leica Microsystems, v počítačom vybraných 50 miestach pri 400- násobnom zväčšení.

Na upresnenie stupňa scitlivenia ocele bola použitá citlivá nedeštruktívna elektrochemická potenciokinetická reaktivačná (EPR) skúška, metóda dvojitej slučky. Meranie bolo vykonané na vzorkách s jamkovou mikroštruktúrou, pomocou počítačom riadeného systému ELECTROFLEX. Použitý bol skúšobný roztok  $0.5\text{ mol. l}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{ mol. l}^{-1}\text{ KSCN}$ .

*Identifikácia vylúčených sekundárnych fáz bola vykonaná v transmisnom elektrónovom mikroskope JEOL 200CX. Na pozorovanie boli pripravené jednostupňové uhlíkové repliky, získané naparením tenkej uhlíkovej vrstvy na elektrolyticky naleptaný výbrus. Na uvoľňovanie replík bol použitý 8% roztok kyseliny chlór vodíkovej v etylalkohole.*

## Dosiahnuté výsledky a diskusia

### ***Mikroštruktúra ocele v stave po rozpúšťacom žíhaní***

Mikroštruktúra experimentálnej ocele v stave po rozpúšťacom žíhaní bola tvorená polyedrickými zrnami austenitu s dvojčatením typickým pre kovy a zliatiny s nízkou energiou vrstevnej chyby. Stredná veľkosť zrna bola približne  $15\ \mu\text{m}$ . Na hraniciach zrn neboli pozorované žiadne precipitáty. V mikroštruktúre bolo zaznamenané malé množstvo  $\delta$ -feritu (okolo 1%).

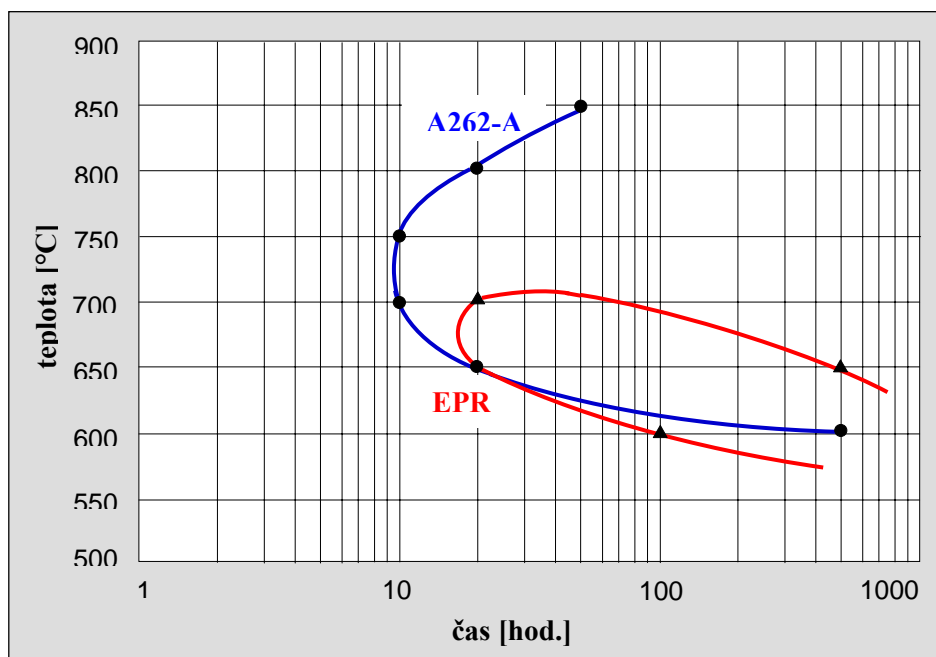
### ***Korózna odolnosť ocele***

#### *ASTM A262- metóda A*

Podľa normou predpísanej klasifikácie napadnutie po leptacej skúške definujeme ako [2, 6]:

- *stupňovité*- v prípade absencie na chróm bohatých karbidov na hraniciach zrn, keď rozdielne rýchlosti rozpúšťania rôzne orientovaných zrn materiálu vyústili len do vytvorenia stupňov medzi jednotlivými zrnami;
- *prechodové*- s niekoľkými jamkami na hraniciach zrn, bez jamiek obklopujúcich celé zrno, svedčiace o čiastočnej precipitácii na hraniciach;
- *jamkové*- keď hranice zrn obsahujú také množstvo karbidov chrómu, že jamky po skúške úplne obklopujú najmenej jedno zrno.
- Vzorky s mikroštruktúrou klasifikovanou ako jamková sa považujú za scitlivené, pričom scitlivenie vyúsťujúce z jednotlivých izotermických expozícií sa potom zaznamenáva vo forme tzv. TTS diagramu [7].

Vzorka experimentálnej ocele v stave po rozpúšťacom žíhaní mala po leptacom teste mikroštruktúru klasifikovanú ako stupňovitú. To bolo v súlade s predošlým pozorovaním austenitických hraníc zŕn s absenciou precipitátov. Na základe hodnotenia leptacích mikroštruktúr podľa predpísanej klasifikácie sa získal výsledný tvar TTS diagramu ukázaný na obr. 1.



**Obr. 1.** Porovnanie tvaru TTS diagramu experimentálnej ocele po leptacej skúške a EPR skúške

V intervale teplôt 600- 850°C sa vyskytovali všetky tri typy leptacích mikroštruktúr. Pri izoterme 900°C nebola zaznamenaná prítomnosť jamkovej mikroštruktúry a tieto stavy ocele boli klasifikované ako nescitlivené. Podľa obr. 1 sa nos TTS krivky pre danú ocel nachádzal v intervale teplôt 700- 750°C, pri oboch po približne 10 hodinovej výdrži. V porovnaní s ostatnými ocelami skupiny 316 (napr. výsledky v [1] a [8]) sa ukázalo, že daná kombinácia intersticiálnych prvkov v oceli vedie predovšetkým k predĺženiu času do začiatku scitlivenia a pokrýva celú oblasť, v ktorej podľa leptacej skúšky dochádza k scitliveniu, k nižším teplotám.

Leptacia skúška v kyseline šľaveľovej je len kvalitatívnou metódou hodnotenia náchylnosti austenitických ocelí na medzikryštálovú koróziu. Preto boli nedávno uskutočnené pokusy kvantifikovať tieto výsledky (napr. v práci [1]). My sme sa taktiež pokúsili kvantifikovať výsledky po leptacej skúške, a to meraním podielu jamiek (grain boundary grooving) na ploche výbrusu scitlivených vzoriek. Výsledky z merania sú sumarizované v tabuľke 2.

Ako je zrejmé z tabuľky 2, pri teplote 700°C narastal podiel jamiek na ploche výbrusu postupne s rastúcim časom výdrže. Naproti tomu, pri teplote 800°C zostávalo množstvo jamiek od času výdrže 50 hodín takmer konštantné. Je teda zrejmé, že pri vyšších teplotách kritického intervalu dochádza k potlačeniu rozsahu precipitačných dejov na hraniciach zŕn, čo možno pravdepodobne pripísať priaznivému vplyvu dusíka.

PLOŠNÝ PODIEL JAMIEK NAMERANÝ VO VZORKÁCH  
S JAMKOVOU MIKROŠTRUKTÚROU

Tabuľka 2

<i>Výdrž na teplote 700°C</i>	<i>Plošný podiel jamiek (%)</i>	<i>Výdrž na teplote 800°C</i>	<i>Plošný podiel jamiek (%)</i>
10 h	3,83	-	-
20 h	6,07	20 h	7,07
50 h	10,30	50 h	10,23
100 h	12,19	100 h	10,63

*EPR skúška*

Princíp EPR skúšky spočíva v sledovaní zmeny prúdu, ktorý prechádza medzi vzorkou a platinovou elektródou, pri riadenej zmene potenciálu vzorky v danom koróznom prostredí. Potenciál vzorky sa mení tak, aby dochádzalo k reaktivácii predtým pasívnej ocele. Po skúške sa vzorky podľa rozsahu scitlivenia rozdeľujú do 4 skupín, navrhnutých Číhalom [2]:

- pod 2% - vzorka sa klasifikuje ako nescitlivená;
- od 2 do 8% - stopy scitlivenia;
- od 8 do 30% - slabo a stredne scitlivená;
- nad 30% - silné scitlivenie vzorky.

Referenčnou hodnotou pri vyhodnocovaní výsledkov bol maximálny pomer prúdových hustôt v reaktivačnej a aktivačnej slučke  $I_R/I_A$ . Vo všeobecnosti platí, že čím je tento pomer vyšší, tým vyšší je stupeň scitlivenia ocele. Výsledky EPR skúšky pre experimentálnu oceľ sú súhrne uvedené v tabuľke 3.

Vzorka v stave po rozpúšťacom žíhaní bola nescitlivená, čo korešponduje s predošlým pozorovaním stupňovitej mikroštruktúry.

Žiadna zo vzoriek s jamkovou mikroštruktúrou nebola EPR metódou klasifikovaná ako silne scitlivená. To potvrdzuje skutočnosť, že experimentálna oceľ je skutočne vzhľadom na svoj obsah intersticiálnych prvkov vysoko pasívna.

Absencia jamkovej mikroštruktúry u vzoriek žíhaných pri 900°C bola predpokladom, že tieto boli klasifikované ako nescitlivené.

Aj keď sa leptacou skúškou ukázala prítomnosť sekundárnych fáz vyvolávajúcich v intervale teplôt 850- 600°C prítomnosť jamkovej mikroštruktúry, podľa EPR skúšky ich výskyt v teplotnom rozmedzí 850- 750°C nespôsobil dostatočnú, resp. žiadnu depletáciu chrómu a všetky vzorky z tohto intervalu boli klasifikované ako nescitlivené (nie sú preto ani uvedené v tabuľke 3). Prvý krát boli zaznamenané stopy scitlivenia pri stave 700°C/20 hodín. Maximálny pomer  $I_R/I_A$  bol zaznamenaný pre vzorku žíhanú pri 650°C/100 hodín, tento stav bol následne označený ako stredne scitlivený. Zvyšujúci sa pomer  $I_R/I_A$  bol zaznamenaný aj pri izoterme 600°C. Maximálna hodnota  $I_R/I_A$  tu bola zistená po čase 300 hodín a tento stav bol následne zaradený do druhej skupiny podľa danej klasifikácie- stav obsahujúci stopy scitlivenia.

Podmienky žihania		$I_R / I_A$ (%)	Klasifikácia	Podmienky žihania		$I_R / I_A$ (%)	Klasifikácia
teplota	čas			teplota	čas		
600°C	50 h	1,284	nescitlivená	650°C	300 h	6,02	stopy
	100 h	2,116	stopy		500 h	1,37	nescitlivená
	300 h	6,22	stopy	700°C	10 h	1,069	nescitlivená
	500 h	5,21	stopy		20 h	3,015	stopy
650°C	10 h	1,736	nescitlivená		50 h	1,087	nescitlivená
	20 h	4,321	stopy		100 h	0,249	nescitlivená
	50 h	6,133	stopy	300 h	1,15	nescitlivená	
	100 h	13,583	stredne scitl.	500 h	0,014	nescitlivená	

Pri oboch izotermách vždy došlo k rýchlemu ozdraveniu scitlivenia, ktoré bolo zdokumentované postupným poklesom pomeru polarizačných prúdových hustôt  $I_R/I_A$  (tab. 3).

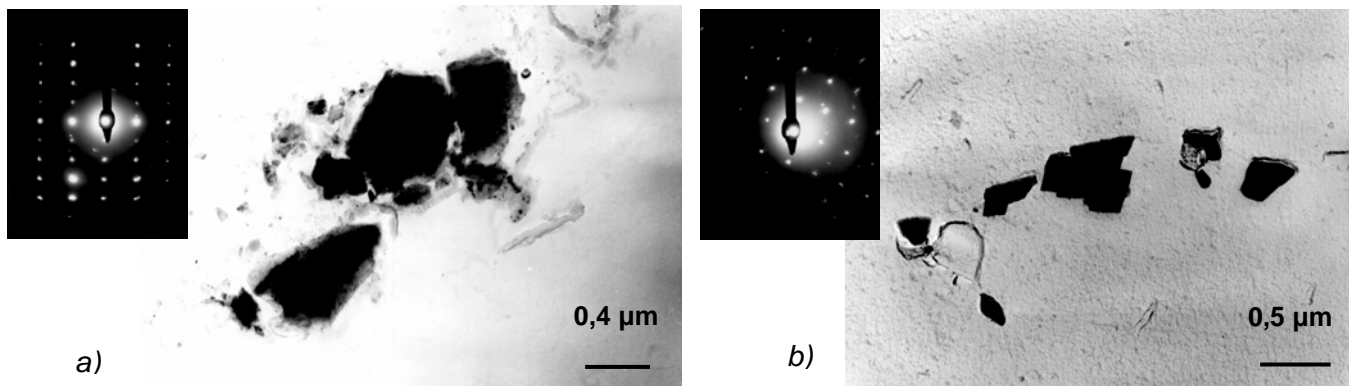
Na základe výsledkov EPR skúšky bola upresnená poloha TTS krivky experimentálnej ocele (obr. 1). Nos krivky sa v porovnaní s výsledkami leptacej skúšky posunul smerom k nižším teplotám a dlhším časom- začiatok scitlivenia spôsobený depletáciou chrómu bol v rozmedzí 650-700°C, po približne 20 hodinovej výdrži.

### Transmisná elektrónová mikroskopia

Podkladom pre fázovú analýzu boli informácie o možných typoch sekundárnych fáz vyskytujúcich sa v austenitických oceliach skupiny 316 po izotermických expozíciách (napr. v práci [1] a [9]). Na hraniciach zŕn experimentálnej ocele boli pozorované štyri typy precipitátov. Na základe analýzy difrakčných spektier boli tieto častice identifikované ako  $\chi$ -,  $\sigma$ - fáza, karbid

$M_{23}C_6$  a zaznamenaný bol aj zriedkavý výskyt Lavesovej fázy. Karbid  $M_{23}C_6$  bol prevládajúcim precipitátom len pri izoterme 650°C. Toto pozorovanie je vo výbornej zhode s výsledkami EPR skúšky, aj keď nemožno vylúčiť aj vplyv prítomných chrómových intermetalických fáz. Pri ostatných teplotách kritického intervalu prevládala na hraniciach precipitácia  $\chi$ - fázy, čo sa pri vyšších teplotách prejavilo tým, že k ochudobneniu o Cr nedochádzalo vôbec alebo obsah Cr neklesol pod hranicu 12%. Navyše, potvrdený bol aj vplyv intersticiálnych prvkov na rozsah precipitácie na hraniciach zŕn. Do 750°C množstvo vylúčených častíc s časom narastalo a vyskytovali sa vo forme zhlukov, pri vyšších teplotách prevládala tendencia k tvorbe individuálnych väčších precipitátov.

Morfológia vybraných precipitátov na hraniciach zŕn je uvedená na obr. 2.



**Obr. 2.** Precipitácia niektorých fáz: a)  $\sigma$ - fáza (650°C/20 hod.); b)  $\chi$ - fáza (800°C/100hod.)

### Záver

Príspevok sa zaoberal štruktúrnou stabilitou a koróznou odolnosťou austenitickej ocele AISI 316LN v kritickom intervale teplôt 600- 900°C. Dosaiahnuté výsledky možno zhrnúť nasledovne:

- pozorovaný bol priaznivý vplyv nízkeho obsahu uhlíka a prídavku dusíka na potlačenie rozvoja scitlivenia ocele. Ide predovšetkým o predĺženie času do začiatku scitlivenia a posun oblasti scitlivenia k nižším teplotám. Nos TTS krivky sa po leptacom teste nachádzal v intervale teplôt 700- 750°C, pri oboch po približne 10 hodinovej výdrži. Z podielu jamiek v mikroštruktúre pri vybraných teplotách vyplynulo, že zníženie obsahu uhlíka a prídavok dusíka malo priaznivý vplyv na potlačenie rozsahu precipitačných dejov na hraniciach zŕn.
- citlivou EPR skúškou bola ukázaná vysoká pasivita ocele. Žiadna zo skúšaných vzoriek nebola klasifikovaná ako silne scitlivená. Maximálny pomer prúdových hustôt  $I_R/I_A$ , svedčiaci o strednom scitlivení, bol zaznamenaný pre stav 650°C/100 hodín. S rastúcim časom výdrže dochádzalo k rýchlemu ozdraveniu daného stupňa scitlivenia.
- elektrónovou difrakciou v TEM bola potvrdená prítomnosť intermetalických fáz  $\chi$ ,  $\sigma$  a Lavesovej fázy, ktoré konkurovali precipitácii karbidu  $M_{23}C_6$ . To sa prejavilo najmä pri teplotách nad 750°C, kedy sa ochudobnenie okolia hraníc zŕn o chróm nevyskytlo alebo nebolo dostatočné na vyvolanie ochudobnenia.

### Pod'akovanie

Tento výskum bol realizovaný s finančnou podporou VEGA 1/9105/02.

### Zoznam bibliografických odkazov:

- [1] MATULA, M., HYSPECKÁ, L., SVOBODA, M., VODÁREK, V., DAGBERT, C., GALLAND, J., STONAWSKA, Z., TŮMA, L. In *Mat. Characterisation*, 2001,46, s. 203.

- [2] ČÍHAL, V. *Mezikrystalová koroze ocelí a slitin*. Praha: SNTL, 1984.
- [3] PETROV, J. N., GAVRILJUK, V. G., BERNS, H., ESCHER, CH. In *Scripta Mat.*, 1999, 40, 6, s. 669.
- [4] SIMMONS, J. W., ATTERIDGE, D. G., RAWERS, J. C. In *Corrosion*, 1994, 50, 7, s. 491.
- [5] PETERSON, R. F. A. In *Zeitschrift für Metallkunde*, 1998, 89, 3, s. 177.
- [6] Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steels, ASTM, 2001.
- [7] ACHARYA, G. D., BABA PAI, K. In *Transactions of Indian Institute of Metals*, 2003, 56, 1, s. 75.
- [8] MAGULA, V., LIAO, J. IKEUCHI, K., KURODA, T., KIKUCHI, Y., MATSUDA, F. In *Trans. of JWRI*, 1996, 25, s. 49.
- [9] SOURMAIL, T. In: *Mat. Science and Technology*, 2001, 17, s. 1.