

**VYBRANÉ FYZIKÁLNĚ METALURGICKÉ CHARAKTERISTIKY  
AUSTENITICKÝCH KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ POUŽÍVANÝCH  
V JADERNĚ ENERGETICKÉM STROJÍRENSTVÍ**

**Akademik Karel M a z a n e c,  
Fakulta hutnická, VŠB Ostrava**

**Úvod**

Aplikace austenitických korozivzdorných ocelí v jaderné energetice vytváří nové impulsy pro zvýšení úrovně jejich fyzikálně metalurgických vlastností, které musí zabezpečit spolehlivou a dlouhodobou exploataci z nich vyrobených zařízení za složitých podmínek namáhání /obvykle za superpozičního účinku vnějšího - korozního - prostředí/.

Kromě požadavků vysoké metalurgické čistoty je nutné při optimalizaci dosahovaného souboru fyzikálně metalurgických vlastností sledovat například i vzájemné interakce škodlivých příměsí a z tohoto vyplývající cesty řízeného ovládní procesů, které se mohou uplatňovat jak při zpracování předemných typů ocelí, tak i za superpozičního účinku vnějších /mechanických a fyzikálně metalurgických/ vlivů.

Z hlediska současného stavu znalostí lze uvedený záměr řešit pouze omezeně, neboť není k dispozici dostatečný soubor údajů; cílem předloženého řešení bude, mimo shrnutí současných možností při optimalizaci fyzikálně metalurgických vlastností základních typů austenitických korozivzdorných ocelí, naznačení dalších cest vědecko-technického rozvoje v dané oblasti. V návaznosti na aplikaci v jaderné energetickém strojírenství bude pozornost přednostně věnována studiu mikrosegregačních procesů v základní matici těchto ocelí a návaznostem na možný rozvoj interkrystalické koroze, příp. interkrystalického korozního praskání jako jedné z důležitých fyzikálně metalurgických charakteristik daných typů ocelí.

### Rozbor problému

Jak je všeobecně známo, interkrystalická koroze austenitických CrNi ocelí se vyvíjí /v závislosti na obsahu uhlíku v základní matici/ po žihání v teplotním intervalu okolo 500 až 800°C /i když někteří autoři připouštějí možnost jejího rozvoje i při dlouhodobém žihání na teplotě 450°C resp. i žihání za teplot isžících v intervalu 800 až 900°C/. Všeobecně přijímaná teorie je založena na lokalizovaném ochuzení chromu v okolí interkrystalicky vyloučených karbidů, i když některé údaje připouštějí i možnost aplikace tzv. segregáční teorie. Podle první teorie zdrojem je vznik karbidu typu  $M_{23}C_6$  vyloučeného na hranicích zrn a ochuzení sousedního materiálu o chrom pod kritickou hladinu /úroveň zcitlivění však může být například ovlivněna přísadou molybdénu, dusíku; molybdén zpomaluje proces zcitlivění, dusík snižuje nukleační resp. růstový potenciál karbidických částic/ [1]. Vzhledem k tomu, že oceli o extrémní čistotě jsou imunní na leptání [2] a že interkrystalická koroze je pozorována i v případě, že materiál je ve stavu po rozpouštěcím žihání bez detekovatelné precipitace karbidů, lze reálně předpokládat, že mikrosegregační procesy, společně s ochuzením chromu, mohou hrát důležitou úlohu při rozvoji interkrystalické koroze resp. interkrystalického korozního praskání.

Je možno předpokládat, jak plyne z celé řady prací [1,2,3], že nečistoty /škodlivé příměsi/ hrají důležitou roli u CrNi korozivzdorných austenitických ocelí /jako je např. ocel typu 304/. Tato úvaha je velmi závažná, neboť koncentrace těchto prvků není obvykle u rutinných taveb kontrolována /pod určité formálně fixované maximum/. Toto podporuje i zjištěná variabilita při zcitlivění komerčních typů austenitických korozivzdorných ocelí při stejném obsahu uhlíku a chromu. Kromě toho je nutné vzít v úvahu, že ani nízké obsahy nečistot /škodlivých příměsí/ negarantují nízkou úroveň mikrosegregace [4]. Škodlivé příměsi totiž mohou ovlivnit náchylnost k interkrystalickému po-

rušení ve dvou směrech; jednak mohou nezávisle na sobě modifikovat rychlost koroze nebo pasivace, jednak mohou ovlivňovat rovnováhu C-Cr na hranicích zrn, což vede ke změně kinetiky a termodynamických parametrů precipitace karbidů chromu.

Joshi a Stein [37], za použití Augerovy el. spektroskopie /AES/, studovali modifikaci chemického složení hranic zrn austenitických CrNi korozivzdorných ocelí a zjistili vzrůst fosforu, síry, dusíku a křemíku. Losch a Andreoni [5] analyzovali pomocí AES lomové plochy zcitlivěné oceli typu 304 /přímo po přelomení v přístroji AES/. V daném případě pozorovali vzrůst obsahu fosforu na lomové ploše, přičemž tento vzrůst byl lokalizován do tenké vrstvy o tloušťce okolo 1,5 nm.

V návaznosti na toto hodnocení lze uvést, že interkrystalické porušení je zjišťováno i při vzniku tzv. teplých trhlin ve svarovém kovu /v dané souvislosti může docházet i ke vzniku mezidendritických lomů/, majících souvislost se segregací fosforu a síry /i když například Nb a Si mohou tuto náchylnost zesilovat/ [6].

Při studiu lomových ploch zcitlivěných austenitických ocelí typu 304 a 321 bylo zjištěno, že na těchto plochách je zvýšena koncentrace fosforu /obtížně se detekuje ochuzení na chromu, neboť je maskováno vyloučenými karbidy, obsah niklu byl bez změny/. Zvýšený obsah síry byl pozorován v určité hloubce pod hranicí zrn /interkrystalickou lomovou plochou/, což ukazuje, že oba prvky se spolu účastní procesu zcitlivění a zřejmě působí do určité míry konkurenčně [6]. V dané souvislosti je však třeba dále uvést, že zvýšená koncentrace se může silně měnit zrno od zrna.

#### Segregační charakteristiky

Z uvedených důvodů byla pozornost orientována na podrobnější analýzu rozdělení mikrosegregujících prvků pod lomovou plochou. Jak již bylo výše uvedeno, fosfor je lokalizován v tenkých pásech na hranicích zrn austenitu a lze jej spojit s procesem rovnovážné segregace, zatímco zvýšený obsah síry je

detekován ve větší hloubce /pásu/ pod segregáční oblastí fosforu /paralelně byl zjištěn zvýšený obsah uhlíku na původních hranicích zrn/. Dále bylo zjištěno, že spád segregace fosforu byl prudší po delší době žihání na zcitlivění [6]. Obsah síry se také zvyšuje s dobou zcitlivění, přičemž maximální obsah je zjišťován v určité hloubce pod lomovou plochou /v daném případě bylo zjišťováno slabé ochuzení na uhlík a chrom v oblasti hranic zrn v souvislosti s precipitací karbidů typu  $M_{23}C_6$  na hranicích zrn/. Souhrnně lze konstatovat, že dochází na hranicích zrn k ochuzení o chrom, k silné mikrosegregaci fosforu /úzký pás u lomové plochy/ a síry /do větší hloubky a maxima je dosaženo pod oblastí silné mikrosegregace fosforu/.

V práci [7] se předpokládá, že škodlivé příměsi, jako fosfor příp. síra, segregují k hranicím zrn již při rozpouštěcím žihání, což vede k závěru, že za všech podmínek jsou hranice austenitických zrn do určité míry obohaceny<sup>příměsí</sup> zcitlivěním. Segregující prvky pak modifikují parametry precipitace karbidů při žihání na zcitlivění /nukleační a růstové charakteristiky/ [1]. Během růstu karbidů nastává "vytlačování" nečistot do okolí karbidů, což vede k dalšímu jejich lokálnímu "obohacení" a k zesílení procesu interkrystalické koroze příp. interkrystalického korozního praskání /rozvoje interkrystalického porušení/.

Mikrosegregace fosforu na hranicích zrn zesiluje po žihání na zcitlivění náchylnost ke vzniku interkrystalické koroze a interkrystalického korozního praskání v mediích o vysokém oxidačním potenciálu, nebo v případě vzniku interkrystalického vodíkového zkřehnutí. Co se týče účinku síry, někdy se předpokládá, že souvisí s účinkem siričků. Avšak v řadě případů zjištěná mikrosegregace síry naznačuje nutnost korigovat tuto představu. Naopak však nelze vyloučit /vzhledem k prudkému koncentračnímu gradientu fosforu/, zda větší "žírka" obohacení sírou nebude souviset s precipitací siričků na hranicích zrn. Superpoziční účinek vodíku vede u zcitlivěných vzorků k interkrystalickému porušení, což lze reálně spojit se synergetickým účinkem vodíku a fosforu [8].

Uvedené otázky je však nutné upřesnit, neboť vlastní hodnocení mikrosegregačních /povrchových/ efektů je velmi selektivní. Pro získání bližších představ byla provedena vzájemná porovnání jejich rozvoje na volném povrchu a hranicích zrn /u komerčně vyrobené oceli typu 304/ [1].

Při ohřevu na teplotu okolo  $420^{\circ}\text{C}$  fosfor částečně segreguje k volnému povrchu. Na povrchu byly detekovány ještě jak dusík tak i síra, ale během prodloužené doby žhání nedocházelo ke změně v jejich obsahu. Za teplot žhání  $520$  a  $620^{\circ}\text{C}$  byl opět fosfor dominantním mikrosegregujícím prvkem /i v tomto případě detekovaná segregace dusíku a síry na povrchu se neměnila s dobou žhání /obr.1/ [1]. Při žhání za teplot ležicích nad  $700^{\circ}\text{C}$  pozoruje se intenzivnější mikrosegregace síry a při teplotě žhání okolo  $800^{\circ}\text{C}$  bylo zjištěno, že vrcholy odpovídající povrchové segregaci fosforu a síry jsou srovnatelné. Při teplotách žhání ležicích nad  $800^{\circ}\text{C}$  byl vrchol odpovídající segregaci síry vyšší než fosforu, přičemž síra si tuto "segregační prioritu" udržela i při žhání na teplotě  $1000^{\circ}\text{C}$ . Povrchová segregace fosforu byla však i za této teploty žhání zřetelně detekována /viz obr. 2/.

Souhrnně lze z těchto výsledků konstatovat, že za teplot žhání ležicích pod  $700^{\circ}\text{C}$  u CrNi austenitických ocelí je/při hodnocení tzv. povrchové segregace/ fosfor hlavním mikrosegregujícím prvkem. Naopak silný účinek síry je pozorován za teplot ležicích nad  $800^{\circ}\text{C}$ , i když lze konstatovat, že za teplot žhání  $800$  až  $1100^{\circ}\text{C}$  [1] je na sledovaných površích zjištěna segregace obou prvků. Uvedené podmínky žhání vlastně odpovídají rozpouštěcímu žhání, což vede k závěru, že při žhání na zcitlivění /při ovlivnění precipitace karbidů chromu/ se výše uvedené "příměsové" /škodlivé/ prvky spoluúčastní tohoto procesu.

Paralelně byly u stejného materiálu sledovány lomové plochy po izotermickém žhání na zcitlivění na teplotě  $650^{\circ}\text{C}$  [1]. Za superpozičního účinku vodíku [8] byly získány interkrystalické lomové plochy. Pro porovnání je na obr. 3 uveden příklad z interkrystalické lomové plo-

chy pomocí metody AES. V daném případě na lomové ploše byly detekovány fosfor, síra a dusík, i když jejich koncentrace /jmenovitě P a S/ je zřejmě nižší než na volném povrchu, což zřejmě souvisí s tím, že podmínky hodnocení nejsou jednoduše srovnatelné /v prvním případě se jedná o soustavu pevná fáze - vakuum, v druhém pak o soustavu pevná fáze - pevná fáze/. Přesto však lze předpokládat určitou kvalitativní shodu mezi oběma uvažovanými hodnoceními, jak již bylo například dříve uváděno v práci [9].

Na základě těchto výsledků lze reálně předpokládat, že fosfor i síra budou ovlivňovat rozvoj procesu zcitlivění, i když provedení přímého /jednoznačného/ vyhodnocení vzájemných vztahů mezi výsledky analýzy pomocí AES a náchylností k interkrystalické korozi je velmi obtížné, neboť kinetika a termodynamika segregace závisí na "chemii" /konstituci/ dané oceli. Z diskutovaných výsledků však plyne, že u komerčních ocelí daného typu dochází k segregaci fosforu a síry k hranicím zrn austenitu [1].

Technické důsledky probíhajících segregáčnických procesů.

Jak lze usoudit z výše uvedeného závěru, segregáčnická aktivita příměsí závisí na chemickém složení matrice a na probíhajících vzájemných interakčních procesech mezi koexistujícími atomy příměsí v kovové matici. Například u nízkolegovaných ocelí mangan a chrom zvyšují zkřehávající potenciál fosforu [10]. Naopak účinek přísady molybděnu u těchto ocelí lze spatřovat v jeho vlivu na snížení segregáčnického potenciálu fosforu. Logicky lze předpokládat, že obdobné účinky se budou uplatňovat i při interkrystalickém porušení /resp. interkrystalickém korozním praskání/ CrNi austenitických ocelí.

Na uvedený účinek se upozorňuje v práci [11], kde u oceli typu 316L bylo zjištěno, že dochází ke snížení jak povrchové segregace, tak i segregace na hranicích zrn u fosforu při žhání za teplot ležících pod 650-675°C. Byl vysloven předpoklad, že za nižších teplot žhání než je výše uvede-

ná hranice, dochází k vzájemné vazbě molybdénu a fosforu /například za vzniku  $Mo_xP_y$ , jež se rozkládá za teploty okolo  $670^{\circ}C$ /obdobně, jak se předpokládá i u nízkoaloyovaných ocelí [12]. Zvýšenou náchylnost k interkrystalickému koroznímu napadení při žihání za teploty  $675^{\circ}C$  lze zřejmě přednostně spojit s rovnovážnou segregací fosforu na hranicích zrn /obr. 4/.

V návaznosti na dřívější výsledky o příznivém účinku přísady molybdénu a dusíku u oceli o velmi vysoké čistotě [13] byly studovány i charakteristiky rozvoje procesu zcitlivění u austenitických CrNi ocelí komerční úrovně. V daném případě byly zjištěny obdobné směry působení jako v práci [13], ale úroveň působení jednotlivých prvků je modifikována přítomností nečistot. Jak je vidět z obr. 5 [14], fosfor a dusík segregují k hranicím zrn i u komerčních ocelí. Jak již bylo výše uvedeno, určitý obsah fosforu je zjišťován na hranicích zrn i při žihání za teploty  $1100^{\circ}C$  a tento obsah se zvyšuje při žihání na zcitlivění. Z obr. 5 lze usuzovat, že fosfor vytlačuje dusík z hranic zrn, včetně toho, že samotný fosfor zesiluje náchylnost k interkrystalické korozi. Při žihání oceli typu 304 na zcitlivění za teploty okolo  $600^{\circ}C$ , vzhledem k tomu, že na hranicích je "a priori" po rozpouštěcím žihání přítomen fosfor a že nukleace karbidů a jejich růst nastává před výraznější segregací dusíku na hranice zrn, dochází k silnějšímu rozvoji zcitlivění /kromě toho nelze vyloučit určitý "vytlačující" účinek dusíku od hranic zrn i po rozpouštěcím žihání přítomným fosforem/. Při žihání na vyšší teploty je nutno vzít v úvahu výše uváděnou přítomnost fosforu na hranicích zrn, avšak difúze dusíku k hranici zrn bude intenzivnější, což se projeví na omezení nukleačního a růstového potenciálu karbidů a zlepšením odolnosti proti interkrystalické korozi. Vzhledem k superpozičnímu účinku fosforu je tento vliv slabší než u vysoce čistých materiálů [13]. Kromě toho je však nutné vzít také v úvahu, že za vyšší teploty zcitlivění se snižuje rovnovážná segregace fosforu na hranicích zrn; toto

snížení obsahu fosforu jednak samotné působí příznivě, jednak umožňuje dosažení vyšší koncentrace dusíku na hranicích zrn.

Po žihání na teplotě 650°C je komerčně vyrobená ocel typu 316L náchylnější ke zcitlivění než vysoce čisté bezdusíkové varianty. Toto lze spojit s účinkem fosforu. Avšak za teploty žihání 700°C lze pozorovat příznivý vliv dusíku, který částečně eliminuje účinek nečistot a v řadě případů byly zaznamenány velmi nadějně výsledky u komerčních variant typu 316LN resp. 316H. Přesný mechanismus působení fosforu na snížení odolnosti proti vzniku interkrystalické koroze není přesně znám; bylo však ukázáno, že fosfor neovlivňuje ochuzení na chrom a že fosfor působí velmi nepříznivě při exploitaci příslušných materiálů v silně oxidačním prostředí [1].

Dále bylo zjištěno, že při daném tepelném zpracování a obsahu dusíku je distribuce karbidů chromu na hranicích zrn oceli 316LN a 304LN stejná. Stanovené rozdílné úrovně odolnosti proti interkrystalické korozi však podporují původní představu o příznivém účinku přísady molybdénu a jeho "zastupující" účinek za chrom. U oceli typu 304L přísada dusíku zlepšuje korozní charakteristiky při žihání za teploty 650 a 700°C; u oceli typu 316L pak při žihání za teploty 700°C [14]. Na základě dosud získaných výsledků však nelze blíže určit dostatečně přesné kvantitativní vztahy z hlediska obsahu dusíku v základní matici.

Pomocí lokální energetické disperzní analýzy bylo ukázáno, že obsah chromu v okolí vyloučených karbidů na hranicích zrn při zcitlivění oceli 304L byl 11,4 až 13,2 % hm %. U oceli 316L byl tento obsah 10,4 až 12,7 % hm %, z čehož plyne, že přísada molybdénu přispívá k tomu, že kritický obsah chromu, nutný k zabezpečení pasivace, může být nižší.



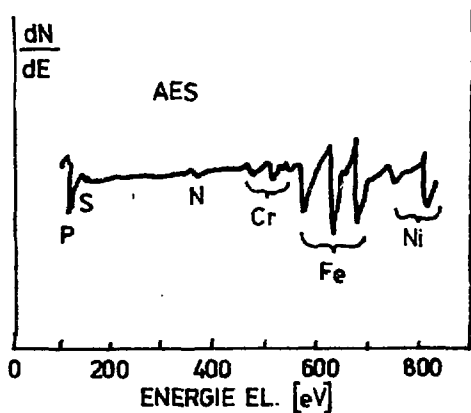
### Závěry

V předložené práci byly naznačeny další cesty pro hodnocení náchylnosti k rozvoji interkrystalické koroze /interkrystalického korozního praskání/ u CrNi austenitických ocelí založené na aplikaci doplňujících představ o superpozičním účinku segregace různých příměsí. Současně byly naznačeny cesty, jak řízeným způsobem lze mikrosegregační procesy ovládat a tak částečně eliminovat v dané souvislosti vliv některých metalurgických parametrů u daného typu korozivzdorných ocelí.

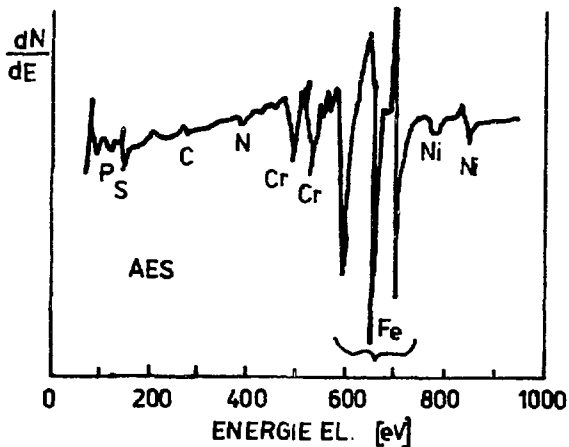
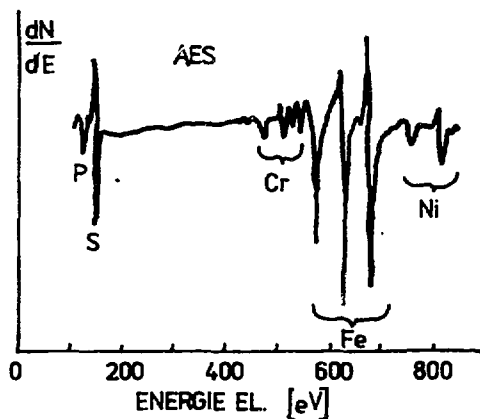
### Literatura

- [1] C.L.Briant: Corrosion, 36, /1980/, 407
- [2] K.T.Aust: Trans.AIME, 245, /1969/, 2117
- [3] A.Joshi, D.F.Stein: Corrosion, 28, /1972/, 321
- [4] C.L.Briant, S.K.Banerji: Inter.Met.Review, 24, /1978/,  
164
- [5] W.Losch, I.Andreoni: Scripta Met., 12, /1978/, 272
- [6] H.Hänninen, E.Minni: Met.Trans., 13A, /1982/, 2281
- [7] J.S.Armijo: Corrosion Sc., 7, /1967/, 143
- [8] C.L.Briant: Met.Trans., 9A, /1978/, 731
- [9] A.C.Yen, W.R.Graham, G.R.Bellon: Met. Trans., 9A, /1978/, 31
- [10] C.L.Briant: Corrosion, 38, /1982/, 230
- [11] T.M.Devine, C.L.Briant, B.J.Drummond: Scripta Met., 14, /1980/  
1175
- [12] J.Ju, C.J.McMahon: Met.Trans., 11A, /1980/, 274
- [13] C.L.Briant, R.A.Mulford, E.L.Hall: Corrosion, 38, /1982/,  
469
- [14] R.A.Mulford, E.L.Hall, C.L.Briant: Corrosion, 39, /1983/,  
132

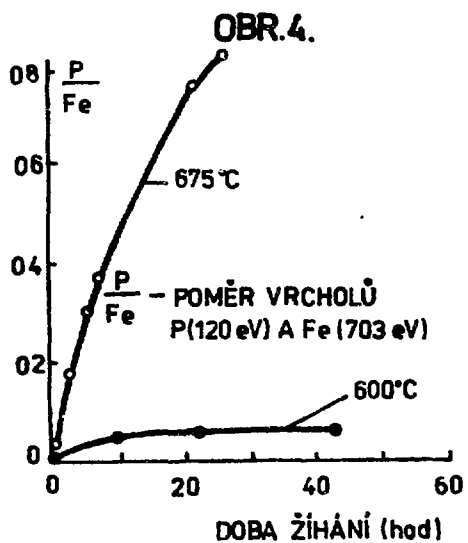
OBR.1.



OBR.2.



OBR.3.



OBR.5.

