Anodické polarizační křivky austenitické oceli Super304H v roztoku kyseliny sírové

Anodic polarization curves of austenitic steel Super304H in sulphuric acid solution

Chmela T.

UJP Praha

E-mail: chmela@ujp.cz

Polarizační křivky naměřené v dostatečně agresivním prostředí (např. 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄) mohou pomoci při hodnocení korozní odolnosti korozivzdorných ocelí. V oceli dlouhodobě exponované při vysokých teplotách dochází k precipitaci nových fází a tento děj může ovlivňovat korozní odolnost. Potenciostatické polarizační křivky byly naměřeny na austenitické oceli Super304H ve stavu po rozpouštěcím žihání (od výrobce) a ve stavu stárnutém 15 000 h při teplotách 650, 675 a 700 °C. Vyšší hodnota proudové hustoty v pasivitě (horší korozní odolnost) byla pozorována po stárnutí při 650 °C.

Polarization curves measured in a sufficiently aggressive environment (e.g. 0.5 mol dm⁻³ of H₂SO₄) may help to assess corrosion resistance of stainless steels. New phases precipitate in steel exposed long-term to high temperatures, which may affect the corrosion resistance. Potentiostatic polarization curves were measured on austenitic steel Super304H in a solution annealed state (from the producer) and in a state aged for 15 000 hours at temperatures of 650, 675 and 700 °C. The higher level of current density in passivity (worse corrosion resistance) was reported after aging at 650 °C.

ÚVOD

Austenitická ocel Super304H se užívá na parní přehříváky nových bloků elektráren. Předpokládané použití je do teploty 650 °C. Při této teplotě v oceli precipituje řada koexistujících fází. Podrobnou analýzu termodynamické stability oceli metodou CALPHAD (např. [1]) provedl Sopoušek [2].

Konečným tepelným zpracováním při výrobě je rozpouštěcí žihání (1100 až 1200 °C následované rychlým ochlazením do vody). Takto zpracovaná ocel obsahuje pouze austenit (fcc) a malé množství karbonitridické fáze MX (NbN). V termodynamické rovnováze při teplotě 650 °C již není karbonitrid MX stabilní a je nahrazen Z-fází (intermetalikum bohaté na Cr, Nb a N). Dále se objevuje karbid chromu typu M₂₃C₆, fáze σ (intermetalikum bohaté na Cr a Fe), karbonitrid blízký Cr₂N typu M₂X a mědi bohatá fáze Cu (ta může precipitovat jako fcc i bcc, oba stavy jsou si velmi blízké Gibbsovou energií). Přehled fázových podílů je v Tab. 1.

Tab. 1. Podíly fází v hm.% u oceli Super304H při 650 °C podle [2] / Phase fractions in wt.% of Super304H steel at 650 °C ref. [2]

fcc	Cu _{bcc}	M ₂ X	M ₂₃ C ₆	Z-fáze
96	1,3	0,32	1,6	0,66

Tabulka nezahrnuje σ fázi, která je při této teplotě podle výpočtu na hranici stability (stabilní je při nižších teplotách).

Z tabulky je zřejmé, že podíly precipitovaných fází jsou malé. Podle [3] ovlivňuje korozní chování a tedy tvar polarizační křivky zejména chemické složení. Precipitace nové fáze ovlivňuje složení okolní matrice (např. mezikrystalová koroze austenitických ocelí bývá důsledkem ochuzení okolí hranic zrn o chrom, který precipituje ve formě karbidu M₂₃C₆). Po dostatečně dlouhé době, ve stavu rovnováhy, kdy se chemické potenciály (koncentrace) v matici vyrovnají, tento nežádoucí jev zaniká.

Pro creepovou odolnost oceli jsou důležité jemné precipitáty, zejména koherentní fáze bohatá mědí [4-6]. Na světelném mikroskopu jsou nezachytitelné, ale projevují se nárůstem tvrdosti oproti stavu po rozpouštěcím žihání.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiál

Zkoušený materiál je z trubek Ø38,0×6,3 mm určených pro kotlové parní přehříváky. Je to ocel Super304H výrobce SUMITOMO METALS. Chemické složení uvádí Tab. 2.

Tab. 2. Složení oceli Super304H v hm.% / Composition of Super304H steel in wt. %

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Nb	B	N	Al
0,08	0,25	0,81	0,03	–	3,07	18,3	9,0	0,49	0,004	0,11	0,005

Výchozím stavem před dlouhodobým stárnutím při zvýšených teplotách byl buď stav oceli od výrobce (NVS), nebo stav po rozpouštěcím žihání 1130 °C/15 min./voda (ZVS), které se provádí po svaření. Dlouhodobé stárnutí probíhalo při teplotách 650, 675 a 700 °C po dobu 15 000 h.

Měření polarizačních křivek

Polarizační křivky byly měřeny v 0,5 mol dm^{-3} roztoku H_2SO_4 (pH = 0,3), který se užívá i ve standardním ASTM testu [7]. Vzorek, který tvoří pracovní elek-

trodu, byl zalit do epoxidové pryskyřice a před měřením přebroušen smirkovými papíry do zrnitosti 800. Okraje vzorku byly maskovány izolační lepicí páskou. Aktivní plocha vzorku se měřila opticky a byla v rozmezí 0,2-0,4 cm^2 . Jako referenční elektroda sloužila nasycená kalomelová elektroda (SCE). Pomocnou elektroda byla platinová síťka (Fisherova elektroda). Měření probíhalo v termostatu při teplotě 25 ± 1 °C a začalo vždy do 10 min od přebroušení vzorku. Potenciál vzorku na počátku měření byl volen do konce oblasti vylučování vodíku (-160 až -60 mV vs. SHE). Potenciál se zvyšoval až do bodu obratu (zvolen na 1300 mV), tedy pod potenciál vylučování kyslíku (asi 1800 mV).

a) výchozí stav / initial state

b) stárnutí 15 000 h při 650 °C / aging 15 000 h at 650 °C

c) stárnutí 15 000 h při 675 °C / aging 15 000 h at 675 °C

d) stárnutí 15 000 h při 700 °C / aging 15 000 h at 700 °C

Obr. 1. Anodické polarizační křivky oceli Super304H při 25 ± 1 °C v 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 (pH = 0,3, rychlost polarizace 0,5-1 $mV s^{-1}$)

Fig. 1. Anodic polarization curves Super304H steel at 25 ± 1 °C in 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 (pH = 0,3, sweep rate 0,5-1 $mV s^{-1}$)

Měření probíhalo na laboratorně zhotoveném přístroji potenciostatickou krokovou metodou (potential step method), kdy se potenciál měří vždy na konci 30 s prodlevy při konstantním napětí mezi pracovní a pomocnou elektrodou. Změna napětí je automaticky řízena tak, aby změna potenciálu byla v intervalu 15–30 mV. Tomu odpovídá rychlost polarizace (sweep rate) 0,5–1 mV s⁻¹.

VÝSLEDKY

Anodické polarizační křivky

Výsledky měření jsou na Obr. 1, některé parametry odečtené z polarizačních křivek jsou v Tab. 3. Výsledky pocházejí z jediného (Obr. 1) měření. E_{kor} je korozní potenciál, E_p je pasivační potenciál, E_t je transpasivační potenciál, j_p je proudová hustota v pasivitě a j_{kp} je

Tab. 3. Parametry anodických polarizačních křivek po 15 000 h (15 kh) při různých teplotách stárnutí (viz Obr. 1) / *Parameters anodic polarization curves after 15 000 h (15 kh) at different aging temperature (see Fig. 1)*

	E (mV/SHE)			j (mA/cm ²)	
	E_{kor}	E_p	E_t	j_p	j_{kp}
NVS	20	110	1130	0,005	0,04
N650C/15kh	-154	–	1260	0,28	–
N675C/15kh	16	140	1170	0,006	0,025
N700C/15kh	16	(90)	1170	0,004	(0,008)
ZVS	16	90	1160	0,008	0,02
Z650C/15kh	16	90	1190	0,04	0,02
Z675C/15kh	16	110	1160	0,004	0,009
Z700C/15kh	-44	75	1170	0,013	0,02

a)

b)

c)

d)

Obr. 2. Struktury oceli Super304H s různou teplotní historií: N650°C/15000 h (a,c) a N700°C/15000 h (b,d). Leptáno v glycerině (a,b) (3d glycerinu, 2d HCl a 1d HNO₃) a anodicky (selektivně na σ fázi) v 10 hm.% KOH (c,d)

Fig. 2. Microstructure of Super304H steel with difference temperature history: N650°C/15000 h (a,c) and N700°C/15000 h (b,d). Etched with glycerine (a,b) (3p glycerine, 2p HCl and 1p HNO₃) and anodic (selective for σ phase) in 10 wt.% KOH (c,d)

kritická pasivační proudová hustota (proudová hustota při pasivačním potenciálu). Hodnota E_p byla odečítána z grafu jako lokální maximum na polarizační křivce vpravo od korozního potenciálu, např. stav N650C/15kh (Obr. 1b) lokální maximum nemá. Hodnota E_i byla odhadnuta graficky jako průsečík směrnic vedených v oblasti pasivity a transpasivity.

Píky kritické pasivační proudové hustoty jsou nevýrazné, někde téměř chybí. Transpasivační potenciál je okolo 1160 mV, kromě stavu stárnutého při 650 °C, kde je 1260 mV. Křivky, naměřené na oceli stárnuté při 650 °C se odlišují od ostatních. Mají významně vyšší proudovou hustotu v pasivitě a při reverzním chodu potenciostatu (při snižování potenciálu) mají reversibilní chování. V ostatních případech při reverzním chodu proudová hustota rychle klesá.

Mikrostruktura a tvrdost

Mikrostrukturu oceli tvoří austenitická (fcc) mřížka. Po 15000 h při 650 až 700 °C jsou na optickém mikroskopu vidět karbidy $M_{23}C_6$, které na hranicích zrn řetízují [5] viz (a,b) na Obr. 2. Anodické leptání v roztoku KOH (selektivní leptání na σ fázi) ukazuje při 650 °C zárodky σ fáze (c). Při 700 °C (d) je plošný podíl σ fáze (stanovený obrazovou analýzou v programu LUCIA) již asi 2,2 %.

Ve výchozím stavu po rozpouštěcím žihání je tvrdost 188 HV10, po stárnutí při 650 °C se tvrdost zvýšila na 210 HV10, při 675 °C na 216 HV10 a při 700 °C na 202 HV10. Žiháním dochází v důsledku precipitace jemných fází (zejména Cu) ke zvýšení tvrdosti, při teplotě 700 °C ale tvrdost opět mírně klesá, zřejmě hrubnutím jemných precipitátů [6].

DISKUZE

Příčina posunu proudových hustot po 15000 h při 650 °C směrem k vyšším hodnotám (snížení korozní odolnosti) není jasná. Vliv ochuzení matrice o slitinové prvky (zejména chromu) v okolí precipitátů vzniklých fází není pravděpodobný. Pro posouzení tohoto vlivu byl proveden odhad koncentračního profilu chromu v znu numerickým řešením difúzní rovnice. Při výpočtu byla užitá řada předpokladů: Rychlost tvorby karbidu je řízena difúzí chromu v znu, které má tvar koule o poloměru 10 μm . Uvažuje se jen precipitace karbidu $M_{23}C_6$ na povrchu zrna a předpokládá se platnost Fickových zákonů. Odhad objemového difúzního koeficientu chromu v austenitické matici je převzat z [8] ($D_{Cr} = 5,6 \cdot 10^{-4} \mu m^2 d^{-1}$ při 650 °C a $D_{Cr} = 2,7 \cdot 10^{-3} \mu m^2 d^{-1}$ při 700 °C). Precipitaci a stárnutí lze rozdělit do dvou dějů, které se odlišují okrajovou podmínkou. V první fázi roste precipitát karbidu, tedy chrom na povrchu zrna ihned zreaguje na karbid a jeho koncentrace na povrchu zrna je nulová (první okrajová podmínka). Od okamžiku,

kdy je dosaženo rovnovážného podílu karbidické fáze (viz Tab. 1) již nedochází k růstu karbidu a tok chromu povrchem zrna je nulový (druhá okrajová podmínka). Podle výpočtu je rovnovážného množství karbidu $M_{23}C_6$ dosaženo při 650 °C po 100 h a při 700 °C po 20 h. Vypočtené koncentrační profily po 15000 h při 650 a 700 °C jsou na Obr. 3. Je zřejmé, že ochuzení matrice chromem není po stárnutí při 650 °C tak významné, aby mohlo ovlivnit polarizační křivku.

Z porovnání mikrostruktur plyne, že ocel stárnutá při 650 °C nedosáhla termodynamické rovnováhy, protože σ fáze se zde vyskytuje jen v zárodcích. Ani u σ fáze nelze po stárnutí při 650 °C předpokládat významné ochuzení okolní matrice o chrom.

Obr. 3. Vypočtené koncentrační profily Cr ve sferickém znu (poloměr $R=10 \mu m$) po 15 000 h při 650 a 700 °C při precipitaci $M_{23}C_6$

Fig. 3. Calculated concentration profiles of Cr in spherical grain (radius $R=10 \mu m$) after 15 000 h at 650 and 700 °C at precipitation $M_{23}C_6$

ZÁVĚR

Naměřené hodnoty kritické pasivační proudové hustoty j_{kp} výrazně nepřevyšují proudovou hustotu v pasivitě j_p a proto nebude ani koroze v aktivním stavu pro ocel Super304H velkou hrozbou. Po dlouhodobém stárnutí při 650 °C dochází ke zhoršení korozní odolnosti. Po stárnutí při 675 °C a 700 °C podobné zhoršení nenastalo.

Poděkování

Príspevek vznikl v rámci programu Technologické agentury ČR - TA03010150 „Výzkum vlastností a chování tlustostěnných plátovaných trubkových ohybů v podmínkách ekonomicky významných aplikací, včetně zvládnutí jejich výroby ověřené certifikovaným orgánem s evropskou působností“.

LITERATURA

1. Saunders, N.; Miodownik, A. P. CALPHAD (calculation of phase diagram): a comprehensive guide; Pergamon: 1998.
 2. Sopoušek, J. Termodynamická stabilita fází v oceli Super 304H. Zpráva pro UJP, PF MU Brno, únor 2013.
 3. Číhal, V. Mezikrystalová koroze ocelí a slitin, SNTL: 1978.
 4. Chi, Ch.; et al. The precipitation strengthening behavior of Cu-rich phase in Nb contained advanced Fe-Cr-Ni type austenitic heat resistant steel for USC power plant application. *Progress in Natural Science: Materials International* **2012**, 22, 175-185.
 5. Ou, P.; et al. Coarsening and hardening behaviors of Curich precipitates in Super304H austenitic steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* **2015**, 46A, 3909-3916.
 6. Bai, J.W.; et al. Coherent precipitation of copper in Super304H austenite steel, *Materials Science & Engineering A* **2013**, 584, 57-62.
 7. ASTM Designation: G-94. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
 8. Mizouchi, M.; et al. Low Temperature Grain Boundary Diffusion of Chromium in SUS316 and 316L Stainless Steel, *Materials Transactions* **2004**, 45, 2945-2950
-