

# DUŠIK, KLJUČ ZA NOVE GENERACIJE AVSTENITNIH NERJAVNIH JEKEL IN NJIHOVA KOROZIJSKA ODPORNOST

## NITROGEN: THE KEY TO THE NEW GENERATION OF STAINLESS STEELS AND THEIR CORROSION RESISTANCE

Andraž Vehovar<sup>1</sup>, Leopold Vehovar<sup>2</sup>, Marko Tandler<sup>2</sup>, Uroš Rotnik<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Bognarjeva pot 5, 1210 Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup>Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>3</sup>Termoelektrarna Šoštanj d.o.o., Cesta Lole Ribarja 18, 3325 Šoštanj, Slovenija

*Prejem rokopisa - received: 2002-04-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-08-27*

Ugotovljena je bila odpornost proti napetosti koroziji avstenitnega nerjavnega jekla, legiranega z dušikom (NTR50), ki je bila primerjana z jeklom AISI 316L. Raziskave napetostno-korozijskega pokanja so bile izdelane z uporabo korozijskih krivulj raztezanja v 50-odstotni raztopini CaCl<sub>2</sub> pri 100 °C z osno natezno obremenitvijo vzorcev pri različnih odstotkih R<sub>p0,2</sub> in anodno polarizacijo teh z gostoto toka 1,0 mA/cm<sup>2</sup>. Povečana odpornost z dušikom legiranega jekla proti napetostni koroziji temelji na pojavu ionov NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in odbojnega delovanja negativno nabitih dušikovih atomov do ionov Cl<sup>-</sup> na mejni površini med pasivno plastjo in korozivnim medijem. Dodatno pa intersticijsko raztopljeni dušik lokalno povečuje deformacijsko utrjanje v konici razpoke, zaradi tega pa je kritična napetost, ki je potrebna za pojav napetostne korozije, ali za nadaljnjo rast že nastale, večja.

Ključne besede: nerjavno jeklo, legirani dušik, napetostno korozijsko pokanje, korozijska krivulja raztezanja

The resistance to stress corrosion of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen (NTR50) was determined in comparison with AISI 316L steel. The research into stress-corrosion cracking was performed by using corrosion-elongation curves in a 50% CaCl<sub>2</sub> solution, at 100 °C, under axial tensile loadings defined as various percentages of R<sub>p0,2</sub>, and with anodic polarization at a current density of 1,0 mA/cm<sup>2</sup>. The increased resistance of the nitrogen-alloyed steel to stress corrosion is based on the occurrence of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions, and the repulsive action of the negatively charged nitrogen atoms towards the Cl<sup>-</sup> ions on the interface between the passive layer and the corrosion medium. Additionally, the interstitially dissolved nitrogen is able to accelerate the local deformation hardening of the material at the crack tip, which means that the critical stress needed for stress corrosion to occur, or for further growth of the crack if it has already occurred, is increased.

Key words: stainless steel, alloyed nitrogen, stress-corrosion cracking, corrosion-elongation curve

### 1 UVOD

Z razvojem visokih tehnologij, kjer so velike statične in dinamične obremenitve ter agresivni mediji, so postali kovinski materiali poseben problem pri premostitvi številnih težav v procesnih tehnikah. Konstruktorji so prisiljeni uporabljati visokotrdne materiale, največkrat legirana jekla ali specialne nikljeve, aluminijeve, titanove in druge zlitine. Toda z izbiro takšnih visokotrdnih konstrukcijskih materialov se je porajal problem pojava krhkosti, npr. napetostne korozije in vodikove krhkosti. Tem problemom so se težko izognili, ker ne obstajajo kovine, ki bi bile v celoti imune proti takšni vrsti krhkega pokanja. Zaradi tega je vedno obstajala želja po obvladovanju razpok in poznavanju vzrokov za njihovo nastajanje in napredovanje.

Problem nerjavnih jekel ni splošna korozija, temveč jamičasta in predvsem napetostno korozijsko pokanje, pri katerem se razpoka inicira in raste ravno iz korozijske jamice. Z razvojem dušikovih nerjavnih jekel je bil storjen nov korak k izboljšanju korozijske odpornosti in danes je dušik ključ za nove generacije visokokvalitetnih jekel<sup>1,2,3</sup>.

Katere lastnosti lahko izboljšamo z dušikom?

Žilavost je eden od uspešnih primerov vpliva dušika v avstenitnih jeklih, ki so postala izjemno obetajoč konstrukcijski material. Z naraščanjem napetosti tečenja istočasno narašča tudi žilavost, medtem ko je utrjanje avstenitnih jekel z ogljikom spremljano z upadanjem žilavosti<sup>4</sup>. Dušik znatno povečuje vpliv kristalnih mej, to pa je povezano z napetostjo tečenja, kar pomeni, da zvišuje koeficient "k" v Hall-Petchovi enačbi. V nasprotju z ogljikom dušik ugodno vpliva na lomno žilavost. Hitrost lezenja avstenitnih nerjavnih jekel se znižuje z naraščanjem dušika<sup>5</sup>. V nasprotju z avstenitnimi jekli brez dušika se pri zlitinah z dušikom ne pojavljajo podzrna pri visokotemperaturnem lezenju. Posledica substitucije ogljika z dušikom je nastajanje drobnih precipitativ Cr<sub>2</sub>N in Fe<sub>2</sub>Mo ter tudi karbidnih delcev M<sub>23</sub>C<sub>6</sub><sup>6,7</sup>. Ugotovili so tudi, da dušik uravnava hitrost lezenja, ker izrazito vpliva na utrjanje trdne raztopine. Interakcija med atomi dušika in dislokacijami v avstenitu je močnejša, kot je ta z atomi ogljika<sup>8,9</sup>. Efekt utrjanja avstenitnih jekel z dušikom pri hladni predelavi je posledica nastajanja velike gostote deformacijskih dvojčkov in delovanja dislokacij. To vpliva tudi na veliko odpornost avstenitnih jekel, legiranih z dušikom.

## 2 MATERIALI IN METODE

Raziskovalno delo je vključevalo dušikovo avstenitno nerjavno jeklo z 0,25 % N (NTR50), v primerjavi s tem pa še avstenitno nerjavno jeklo AISI 316L. Kemična sestava obeh jekel je v **tabeli 1**.

Jekli NTR50 in 316L sta bili dobavljeni v obliki palic  $\Phi$  22 oz.  $\Phi$  16 mm. Zaradi zmanjšanja preseka pri vlečenju palic in močne hladne učvrstitve so bili vsi preiskovani vzorci žarjeni, za dokazovanje vpliva Cr-nitridov pa je bilo opravljeno še dodatno senzitivacijsko žarjenje. Razlogi za različno toplotno obdelavo so bili naslednji:

- Žarjenje za odpravo notranjih napetosti (AISI 316L)
- Topilno žarjenje, po katerem je bil dušik intersticijsko raztopljen v avstenitu (NTR50 1150 °C/gašeno)
- Žarjenje za izločanje kromovih nitridov po mejah zrn (NTR50 900 °C/gašeno)

Po različnem žarjenju so bili vzorci gašeni v vodi, v takšnem stanju pa so bili uporabljeni za različne raziskave. Mehanske lastnosti v različnih stanjih so prikazane v **tabeli 2**.

Raziskave napetostnokorozijskega pokanja so bile izvršene na napravah, ki omogočajo preizkušanje s konstantno obremenitvijo. Te naprave omogočajo obremenitev do 300 kN pri napaki 0,003 %. Osnova merilnega sistema je indukcijski merilnik tipa LVDT (merilno območje  $\pm 10$  mm, ponovljivost  $< 0,15 \mu\text{m}$ ), ki je v neposrednem stiku z epruveto, ki je delovna elektroda v elektrokemičnem procesu.

Elektrokemijske korozijske raziskave so bile izdelane s potenciostatom 273 EG&G-PAR in programsko opremo "Softcorr 352". Potenciali so bili merjeni proti nasičeni kalomelovi elektrodi (SCE), hitrost dviga potenciala pri potenciodinamičnih materialih pa je bila med 0,5 in 3 mV/s.

Analiza pasivnih plasti je bila narejena z analizatorjem Microlab 310F, VG-Scientific, ki omogoča rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS).

Pri opredelitvi vpliva dušika na iniciacijo razpoke in njeno rast je bil uporabljen še stroj Cracktronic 70/160 Nm - RUMUL, ki omogoča določanje faktorja intenzitete napetosti  $K_{IC}$  in mejnega faktorja intenzitete napetosti  $K_{th}$ .

Analiza dislokacij je bila narejena s presewno elektronsko mikroskopijo (TEM) na mikroskopu JEM-2010F.

## 3 RAZISKAVE NAPETOSTNEGA KOROZIJSKEGA POKANJA Z UPORABO KOROZIJSKE KRIVULJE RAZTEZANJA

Pri konstantni obremenitvi vzorca v korozivnem mediju se zaradi iniciacije razpoke in njene rasti pojavi zvezno naraščanje raztezka, kar končno vodi do porušitve. Velikost raztezanja pa je odvisna od velikosti uporabljene napetosti in agresivnosti okolja (korozivnega medija). Takšno stanje ponazarja t. i. "korozijska krivulja raztezanja" <sup>8</sup>, ki je bila uporabljena tudi za študij napetostne korozije. Oblika korozijske krivulje raztezanja je prikazan na **sliki 1** z značilnimi področji in vplivnimi parametri ( $i_{ss}$ ,  $t_{ss}$  in  $t_f$ ), ki omogočajo različna izračunavanja oziroma ocene materiala. Hitrost raztezanja v sekundarnem področju je konstantna in je odvisna od časa. Zato jo imenujemo hitrost enakomernega raztezanja  $i_{ss}$  (steady-state elongation rate), čas  $t_{ss}$  razmejuje sekundarno in terciarno področje,  $t_f$  pa je čas do zloma. Vendar če med poskusom ne pride do zloma, ostaneta le primarno in sekundarno področje, ki omogočata določanje le  $i_{ss}$ . V takšnem primeru je težko soditi o možnosti pojava zloma, še posebej če se uporablja neomejena časovna skala, ki ne nudi kriterijev za presojo.

V primarnem področju je raztezanje bolj odvisno od obremenitve in v manjši meri od korozivnega medija. Raztezanje v tem področju je v največji meri posledica lezenja. V sekundarnem področju pa raztezanje narašča linearno s časom, kadar se pojavi napetostno korozijsko

**Tabela 1:** Kemična sestava preiskovanih jekel

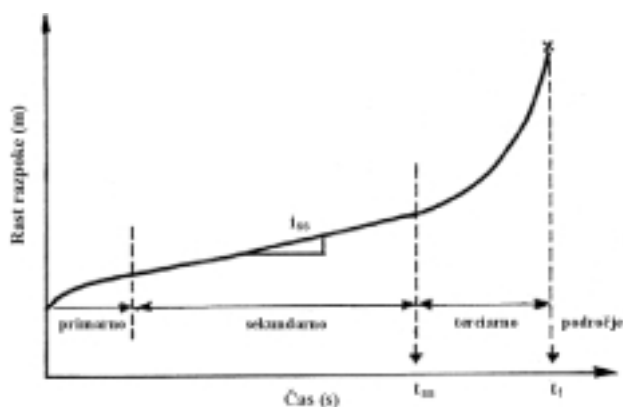
**Table 1:** Chemical composition of the investigated steels

Jeklo	Kemična sestava (mas.%)							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N	Nb
NTR50	0,030	4,60	0,29	21,15	12,72	2,22	0,247	0,170
AISI 316L	0,021	1,80	0,30	16,99	10,62	2,16	0,050	0,033

**Tabela 2:** Mehanske lastnosti jekel v dobavnem stanju in po toplotni obdelavi

**Table 2:** Mechanical properties of the investigated steels after heat treatment

Jeklo	Toplotna obdelava	Trdnost $R_m$ (N/mm <sup>2</sup> )	Napetost tečenja $R_{p0.2}$ (N/mm <sup>2</sup> )	Razteznost $A_{50}$ (%)	Kontrakcija $Z$ (%)
NTR50 1150 °C/gašeno	Topilno žarjeno 1150 °C, 2h, gašeno	686,0	320,0	56,0	79,0
NTR50 900 °C/gašeno	Žarjeno 900 °C, 3h, gašeno (tvorba nitridov)	900,0	689,0	28,0	53,0
AISI 316L	Napetostno žarjeno 900 °C, 2h, gašeno	587,0	265,0	67,0	81,0



**Slika 1:** Shematski prikaz korozijske krivulje raztezanja z različnimi področji<sup>8</sup>

**Figure 1:** A typical corrosion-elongation curve, indicating the three different regions<sup>8</sup>

pokanje. V tem primeru dobimo ravnotežno hitrost raztezanja. Prispevek lezenja je v tem primeru zelo majhen. Ravno to pa potrjuje, da je v tem področju prevladujoče delovanje korozije, raztezanje pa je povezano z dogajanjem v konici razpoke. Pri konstantni obremenitvi je torej  $i_{ss}$  hitrost enakomernega raztezanja zaradi rasti razpoke in je odvisna od vrste korozivnega medija, njegove sestave in temperature.

Pri  $t_{ss}$  se začne terciarno področje, v katerem hitro narašča raztezanje, kar pripelje do zloma. To pomeni, da prihaja do povezovanja prej nastalih razpok ali jamic v eno razpoko, ki raste vse do končnega zloma. Skokovito naraščanje raztezka v tem področju je torej posledica hitrega zmanjševanja nosilnega preseka.

V tem kontekstu je treba poudariti še vpliv uporabljene napetosti. Pri velikih obremenitvah je področje, kjer prevladuje napetost (mehanski zdrsi in ne napetostnokorozijsko pokanje), pri majhnih obremenitvah so napetosti pod pragom, ki omogoča napetostno korozijo, posledica tega je splošna korozija. Med tema dvema skrajnostima pa je področje napetostno-korozijskega pokanja.

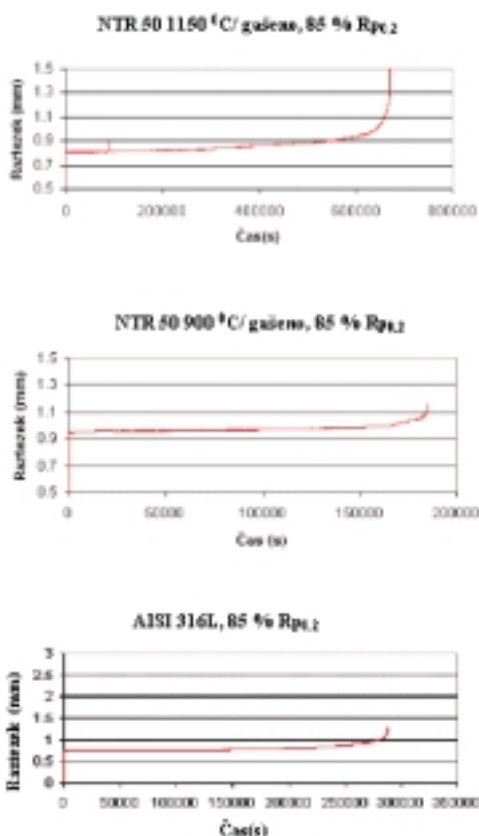
Raziskave so bile izvršene z okroglimi nateznimi preizkušanci s premerom 8 mm in z ostro zarezo globine 2 mm, kar pomeni, da je bilo raztezanje epruvete posledica odpiranja ustja ene same razpoke. To pa bistveno drugače vpliva na čas iniciacije razpoke in njeno rast, torej na korozijsko raztezanje, kot je to primer pri gladki epruveti.

Drugi moment, ki lahko vpliva na vrednost parametrov korozijske krivulje raztezanja, je izvedba korozijskega procesa. Proces napetostnokorozijskega pokanja je bil vzpostavljen z anodnim raztapljanjem (anodna polarizacija), ki lahko področje napetostne korozije dvigne k bistveno višjim napetostim, pri katerih

**Tabela 3:** Dominantni parametri korozijskih krivulj raztezanja

**Table 3:** The most important parameters of the corrosion-elongation curves

Material	Obremenitev (% $R_{p0,2}$ )	Čas do zloma $t_f$ (ure)	$t_{ss}/t_f$	$i_{ss}$ (m/s)
NTR50 1150 °C/gašeno	95	174,01	0,6	$1,35 \cdot 10^{-10}$
NTR50 1150 °C/gašeno	85	189,00	0,59	$2,59 \cdot 10^{-10}$
NTR50 1150 °C/gašeno	80	194,80	0,64	$1,17 \cdot 10^{-11}$
NTR50 1150 °C/gašeno	70	193,52	0,71	$2,85 \cdot 10^{-11}$
NTR50 1150 °C/gašeno	60	194,03	0,88	$5,9 \cdot 10^{-11}$
NTR50 900 °C/gašeno	95	45,14	0,86	$2,41 \cdot 10^{-10}$
n0 NTR50 900 °C/gašeno	85	51,34	0,74	$2,27 \cdot 10^{-10}$
NTR50 900 °C/gašeno	80	62,91	0,80	$2,10 \cdot 10^{-10}$
NTR50 900 °C/gašeno	70	65,04	0,79	$1,41 \cdot 10^{-10}$
spnumNTR50 900 °C/gašeno	60	95,24	0,80	$1,13 \cdot 10^{-10}$
NTR50 900 °C/gašeno	50	120,74	0,86	$9,2 \cdot 10^{-11}$
AISI 316L	95	58,32	0,82	$1,54 \cdot 10^{-10}$
AISI 316L	85	80,04	0,65	$1,05 \cdot 10^{-10}$
AISI 316L	75	89,50	0,62	$6,6 \cdot 10^{-11}$
AISI 316L	65	115,60	0,85	$6,71 \cdot 10^{-11}$



**Slika 2:** Korozijska krivulja raztezanja za dušikovo nerjavno jeklo NTR50 1150 °C/ gašeno, NTR50 900 °C/ gašeno in AISI 316L, pri obremenitvi 85 %  $R_{p0.2}$

**Figure 2:** The corrosion-elongation curves for the nitrogen-alloyed stainless-steels NTR50 1150 °C/ quenched and NTR50 900 °C/ quenched, and the curve for the stainless-steel AISI 316L, all at a loading of 85 %  $R_{p0.2}$

se pri koroziji odprtega tokokroga (brez elektrokemijske polarizacije) pretežno pojavljajo mehanski zdrsi.

Medij in pogoji anodne polarizacije:

- Medij: 50-odstotna aerirana raztopina  $CaCl_2$  s temperaturo 100 °C
- Gostota anodnega toka polarizacije 1mA/cm<sup>2</sup>
- Ag-AgCl referenčna elektroda (elektrolit, nasičen s KCl)

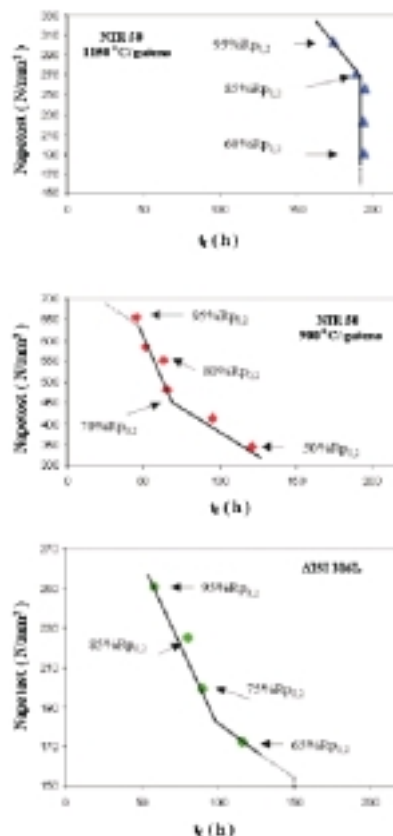
Obremenitev:

- Osno natezna pri različnih odstotkih  $R_{p0.2}$

Rezultati preiskave so prikazani v tabeli 3, nekatere karakteristične korozijske krivulje raztezanja pri obremenitvi 85 %  $R_{p0.2}$  pa so za vse tri materiale prikazane na **sliki 2**.

### 3.1 Odvisnost napetost od časa do zloma

Iz korozijskih krivulj raztezanja in rezultatov, ki so povezani s  $t_f$ ,  $i_{ss}$  in  $t_{ss}/t_f$ , je možno izpeljati pomembne sklepe, ki dovolj dobro karakterizirajo dogajanja v preiskovanih jeklih, in mehanizme, ki spremljajo takšne procese. Navsezadnje je možno ugotoviti, da te krivulje dajejo zelo selektivne rezultate, kar pomeni, da je



**Slika 3:** Vpliv toplotne obdelave, uporabljene napetosti in vrste jekla na čas do zloma v razmerah napetostne korozije

**Figure 3:** The effect of heat treatment, applied stress and type of steel on the time-to-failure under stress-corrosion cracking conditions

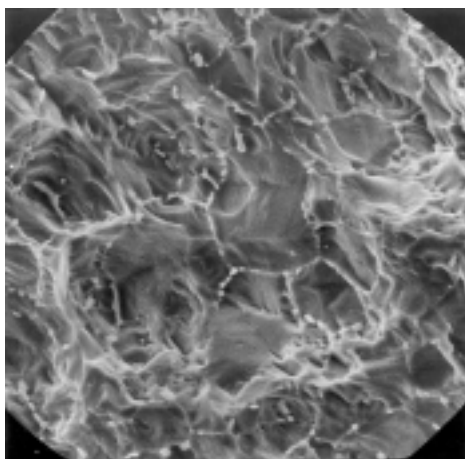
metoda primerna za medsebojno primerjavo odpornosti proti napetostni koroziji različnih materialov ali istih z različno mikrostrukturo.

Na **sliki 3** je prikazana odvisnost med uporabljeno napetostjo in časom do zloma. Jeklo NTR50 1150 °C/gašeno z intersticijsko raztopljenim dušikom daje največjo odpornost proti napetostno korozijskem pokanju, medtem ko je jeklo AISI 316L z malo intersticijami in dodatkom molibdena (velika čistost in dodatek molibdena ga uvršča v skupino avstenitnih nerjavni jekel z dobro repasivacijsko sposobnostjo in s tem boljše odpornostjo proti napetostni koroziji), neprimerno slabše. Očitno je, da je velika razlika v odpornosti posledica dodatka dušika, ki v trdni raztopini avstenita kaže pomembne prednosti. Toda dušik v obliki Cr-nitridov (NTR50 900 °C/gašeno) ne ovira propagacije napetostnokorozijske razpoke. Izločen po kristalnih mejah celo povzroča interkristalno pokanje, morfologija prelomne površine pa je mešane narave. NTR50 z izločenimi Cr-nitridi in jeklo 316L se niti pri majhnih obremenitvah ne približata tistim  $t_f$ , ki so karakteristični za NTR50 z intersticijsko raztopljenim dušikom, ko je ta visoko obremenjen (blizu  $R_{p0.2}$ ). To pa je velika konstrukcijska prednost takšnega dušikovega nerjavnega jekla. S takšnim jeklom je možno načrtovati večje dopustne napetosti in večjo varnost obratovanja.

### 3.2 Zveza med $t_{ss}$ in $t_f$

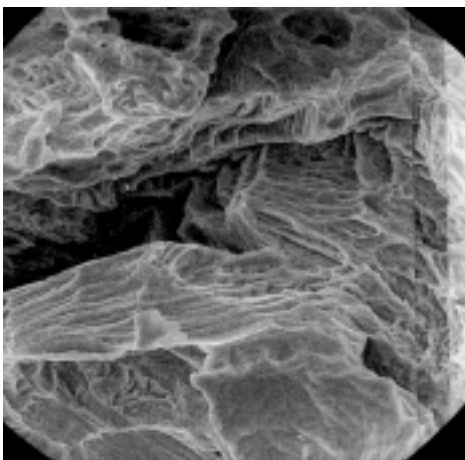
Razmerje  $t_{ss}/t_f$  (rezultati so prikazani v **tabeli 3**) omogoča pomembno razlago o dogajanju v času napetostnokorozijskega pokanja, ki ga ponazarja korozijska krivulja raztezanja. Ta kvocient jasno določa, ali je degradacija materiala potekala v napetostno-korozijskem področju, ki leži med obema skrajnostima, tj. med veliko in zelo majhno obremenitvijo, kjer v prvem primeru prevladujejo mehanski zdrsi (lezenje), v drugem pa splošna korozija.

V napetostnokorozijskem področju je za jeklo NTR50 1150 °C/gašeno z intersticijsko raztopljenim dušikom in za AISI 316L vrednost  $t_{ss}/t_f$  okoli 0,6 (**tabela 3**), kar pomeni, da  $t_{ss}$  raste proporcionalno z naraščanjem  $t_f$  (Nishimura <sup>10</sup> navaja za nerjavno jeklo AISI 304 v



**Slika 4:** SEM-posnetek prelomne površine jekla NTR50 1150 °C/ gašeno, z izločenimi Cr-nitridi po mejah in interkristalno naravo prelomne površine; pov. 1000-krat

**Figure 4:** SEM image of the cell microstructure of the NTR50 900 °C/ quenched steel, showing the precipitated Cr-nitrides along the boundaries and the intergranular nature of the fracture surface; mag. 1000x



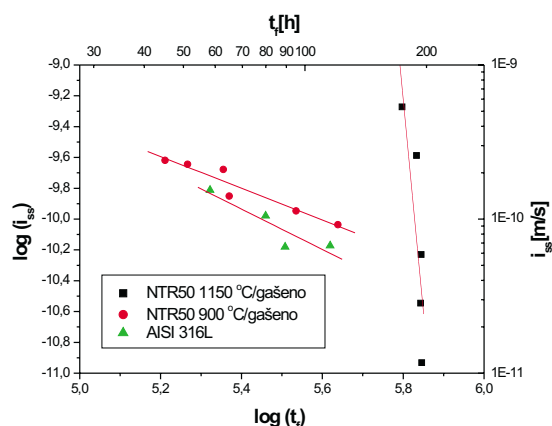
**Slika 5:** SEM-posnetek transkristalnega pokanja jekla NTR50 1150 °C/ gašeno v periferni coni v bližini manjše razpoke; pov. 1000-krat

**Figure 5:** SEM image of the transgranular cracking of the NTR50 1150 °C/ quenched steel in the peripheral zone in the vicinity of a small crack; mag. 1000x

drugačnih razmerah napetostne korozije vrednost  $t_{ss}/t_f = 0,57$ ). Takšnega odnosa pa ne najdemo pri NTR50 900 °C/gašeno, pri katerem so se po kristalnih mejah izločili Cr-nitridi, ki povzročajo dekohezijo med kristalnimi zrni in osiromašenje neposredne bližine teh mej s kromom. S tem je omogočeno interkristalno napetostno pokanje že pri kratkih eksperimentalnih časih. Prelomi so torej pretežno interkristalne narave (**slika 4**), pri materialih z intersticijsko raztopljenim dušikom pa najdemo transkristalno propagacijo napetostne korozije in dolge čase do zloma (**slika 5**).

Zanimivo je, da ima jeklo NTR50 1150 °C/gašeno tudi pri zelo velikih napetostih (95 %  $R_{p0,2}$ ) vrednost  $t_{ss}/t_f = 0,60$ . To je možno pripisati delovanju ionov  $NH_4^+$ , ki nastajajo pri korozijskem procesu z migracijo ionov  $N^{3-}$  na elektrodne površine in njihovo reakcijo z ioni  $H^+$  iz korozivnega medija. To pomeni, da je elektrolit v neposredni bližini elektrodnih površin obogaten z ioni  $NH_4^+$ , ki zvišajo vrednost pH in s tem povečajo repasivacijsko sposobnost dušikovega nerjavnega jekla. Tako je delno zavrto vzajemno delovanje napetosti in korozije - torej napetostne korozije, sekundarno področje v korozijski krivulji raztezanja pa se podaljša in s tem tudi čas, ki je potreben za prehod s tega področja v terciarno ( $t_{ss}$  raste). Posledica tega je ne le samo približevanje k vrednosti  $t_{ss}/t_f = 0,57-0,6$ , ki je značilno za napetostno korozijski proces, temveč delovanje dušika tudi izrazito podaljša čas do zloma pri velikih obremenitvah. Takšni odnosi oziroma mehanizmi pa ne veljajo za NTR50 900 °C/gašeno s Cr-nitridi po kristalnih mejah in za nerjavno jeklo AISI 316L, ki ni legirano z dušikom.

Pri nizkih obremenitvah (značilne napetosti so na primer okoli 65 %  $R_{p0,2}$ ) pa prevladuje splošna korozija, ki pri nerjavnih jeklih zmanjšuje nosilni presek zaradi delovanja jamičaste korozije, napetost pa je pod pragom, ki omogoča čisto napetostno korozijsko pokanje. Zaradi nizke obremenitve so pri teh pogojih časi do zloma pričakovano daljši, še posebej pri NTR50 1150 °C/ gašeno, kjer stopa v ospredje delovanje ionov  $NH_4^+$  v korozijskih izjedah. Pri dušikovih jeklih z izločenimi Cr-nitridi po kristalnih mejah pa ti pomenijo stabilno katodno fazo, okolica, ki korodira pa je očitno močno osiromašena z dušikom. Takšno stanje ne omogoča nastajanje ustreznega deleža ionov  $NH_4^+$  iz anodno raztopljenega materiala. Zato se v tem primeru nosilni presek zmanjšuje z delovanjem interkristalne in tudi jamičaste korozije. Material hitro počni, ko oslABLJENI nosilni presek ne zdrži uporabljene napetosti. To pomeni, da je terciarno področje korozijske krivulje raztezanja v primerjavi s sekundarnim kratko. Takšen potek korozijskih procesov pri nizkih napetostih in pogojih splošne korozije (bolj jamičasta in interkristalna korozija) pa omogoča razmerje  $t_{ss}/t_f$  z vrednostmi 0,85-0,88.



**Slika 6:** Zveza med  $\log i_{ss}$  in  $\log t_f$  za NTR50 1150 °C/gašeno ter napoved časa do zloma

**Figure 6:** Relationship  $\log i_{ss}$  versus  $\log t_f$  for all three investigated steels, and the prediction of time-to-failure

### 3.3 Napoved časa do zloma

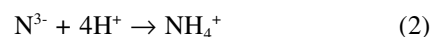
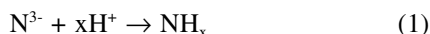
Napoved časa do zloma je naslednja pridobitev, ki izvira iz korozijske krivulje raztezanja, iz katere lahko določimo  $t_f$  in izračunamo  $i_{ss}$ . Dejstvo je, da je v laboratorijskih razmerah pri konstantni obremenitvi in temperaturi ter v konstantnem mediju (z istim pH in isto ionsko sestavo) logaritemska odvisnost med  $i_{ss}$  in  $t_f$  vedno linearna. Nishimura<sup>10</sup> je dokazal, da je ta linearna zakonitost neodvisna od pH, koncentracije ionov, temperature in materiala. To pomeni, da je v laboratorijskem območju časovne skale možno z ekstrapolacijo in nekaj laboratorijskimi poskusi napovedati čas do zloma. Na osnovi rezultatov iz **tabele 3** je na **sliki 6** prikazana linearna odvisnost med  $\log i_{ss}$  in  $\log t_f$ . Ta linearna zveza je za vse tri prikazane materiale izražena s premicami, ki jih matematično zapišemo:

- NTR50 1150 °C/gašeno  $y = -14,965x + 77,09$
- NTR50 900 °C/gašeno  $y = -1,029x - 4,2433$
- AISI 316L  $y = -1,3108x - 2,8565$

## 4 VZROKI ZA POVEČANO ODPORNOST DUŠIKOVEGA JEKLA NTR 50

### 4.1 Določanje ionov $NH_4^+$ , $NO_3^-$ in $NO_2^-$ v korozivnem mediju in proces repasivacije

Pri dokazovanju vpliva dušika na iniciacijo in rast jamice oz. napetostno korozijske razpoke smo se oprijeli navedbe iz literature<sup>11</sup>, v kateri Grabke trdi, da dušik lahko vpliva na iniciacijo jamic, če pri korozivnem procesu anodno segregira v obliki negativno nabitega iona  $N^{\delta-}$ , za katerega smatramo, da je to najverjetneje ion  $N^{3-}$ . Ta anion je sicer termodinamično zelo nestabilen, toda ni ga možno enostavno premestiti v elektrolit. Sposoben je prečkati pasivno plast in z ioni  $H^+$  iz elektrolita reagirati s tvorbo spojine  $NH_x$  (enačba 1), kot je to  $NH_3$ , ali pa se raztapljati na vmesni površini pasivne plasti in elektrolita v obliki iona  $NH_4^+$  (enačba 2).



Prisotnost  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  in  $NO_2^-$  je bila dokazana z elektrokemičnim raztapljanjem jekla NTR50 1150 °C/gašeno pri naslednjih pogojih:

- Medij: 1N  $H_2SO_4$  s pH 0,5
- Temperatura medija 30 °C
- Polarizacija delovne elektrode (valjček s premerom 16 mm in dolžine 50 mm) v transpasivnem področju pri 1050 mV
- Čas elektrokemičnega raztapljanja 24 ur
- Količina elektrolita v korozivni celici 450 ml.

Iz elektrolita 450 ml je bila določena kvantitativna sestava. Rezultati so prikazani v **tabeli 4**.

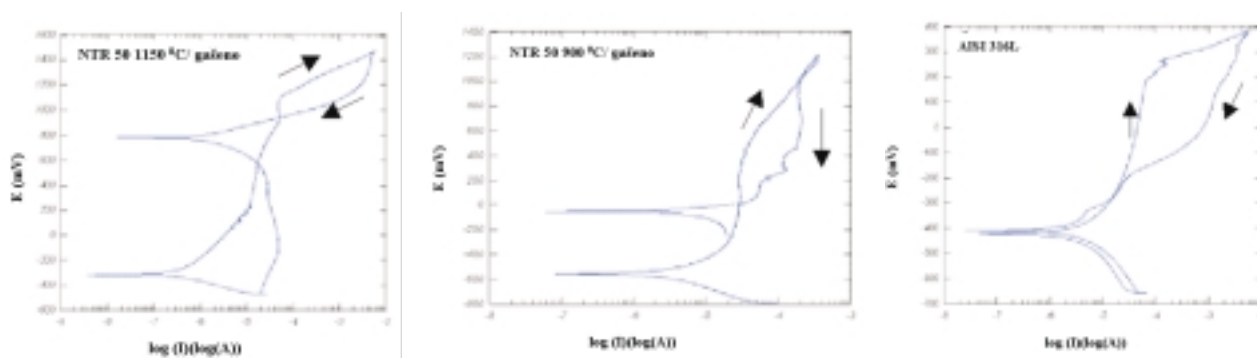
**Tabela 4:** Koncentracija različnih ionov dušika ( $\mu g/ml$ )

**Table 4:** Concentration of different nitrogen ions ( $\mu g/ml$ )

Medij	$NH_4^+$	$NO_3^-$	$NO_2^-$
1N $H_2SO_4$	4,0	3,09	<0,1

Rezultati eksperimentov potrjujejo predvidevanja, da korozijski proces sproži migracijo dušika skozi pasivno plast v obliki ionov  $N^{3-}$  (prisotnost komponent dušika v pasivni plasti je bila dokazana z vzporednimi analizami AES in XPS), ti ioni pa na mejni površini pasivna plast elektrolit generirajo ione  $NH_4^+$  pa tudi  $NO_3^-$  in le malo  $NO_2^-$ . Prikazana količina ionov  $NH_4^+$  je pomembna le za ozko področje tik ob elektrodni površini, kjer lokalno lahko povzročajo zvečanje pH, ne morejo pa spremeniti pH večjega volumna korozivnega medija. Poleg ionov  $NH_4^+$ , ki na elektrodni površini vzdržujejo visoko vrednost pH, s tem pa je omogočena hitrejša repasivacija poškodovanih mest, dodatno repasivacijsko delujejo še nitratni ioni  $NO_3^-$ , ki so močno oksidacijsko sredstvo. Vzajemno delovanje obeh komponent torej deluje ne le samo na čas iniciacije jamice oziroma napetostno-korozivne razpoke, temveč predvsem uspešno preprečuje stabilno rast jamice. Popolnoma jasno je, da ioni  $NH_4^+$  in  $NO_3^-$  podobno delujejo tudi v napetostno-korozivni razpoki; že v začetni fazi zavirajo njeno iniciacijo, kasneje pa propagacijo. V tem kontekstu pa je vendar treba omeniti, da so bili poskusi anodnega raztapljanja dušikovega nerjavnega jekla NTR50 izdelani v aerirani raztopini 1N  $H_2SO_4$ , kar pomeni, da kisik omogoča nastajanje ionov  $NO_3^-$ . V korozivni jamici, špranji ali napetostnokorozivni razpoki pa se kisik kot depolarizator na katodi v njihovi notranjosti hitro izrabljuje. Zato je dejanska gonilna sila za repasivacijo le ion  $NH_4^+$ .

Dobra repasivacijska sposobnost dušikovega nerjavnega jekla je bila še dodatno dokazana s ciklično potenciodinamično polarizacijo in določanjem zaščitnega ali tudi repasivacijskega potenciala ( $E_{pro}$ ). Čim večja je njegova vrednost (višje, ko se zaključijo zanka pri povratni polarizaciji), tem večja je repasivacijska moč kovine. To pa je povezano tudi s kvaliteto pasivne plasti. Višji  $E_{pro}$  oz. večja repasivacijska sposobnost pomeni



Slika 7: Ciklične polarizacijske krivulje za jekli NTR50 in AISI 316L

Figure 7: Cyclic polarization curves for the NTR50 and AISI 316L steels

tudi večjo sposobnost materiala, da izoblikuje v aktivnem anodnem področju dovolj homogeno pasivno plast. Ker kvaliteta pasivne plasti in predvsem hitrost repasivacije poškodovanih mest oblikujeta dogajanja v napetostnokorozijski razpoki, so te vrste merjenja pomembna za dokazovanje odpornosti jekel proti napetostni koroziji.

Preskusi so bili izvršeni kot to zahteva ASTM G-61, in sicer v slanem mediju, ki omogoča razdiralno delovanje kloridov. Preskusni pogoji so bili naslednji:

- deaeriran medij 3,5 % NaCl s temperaturo 20 °C
- hitrost dviga potenciala 3 mV/s

Rezultati ciklične potenciodinamične polarizacije so prikazani v tabeli 5, grafični zapis krivulj ciklične polarizacije pa na sliki 7.

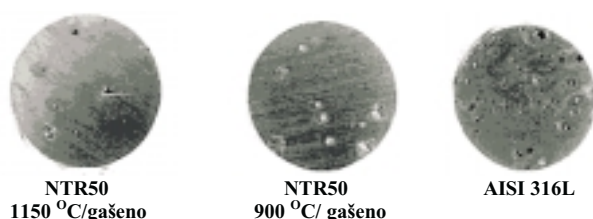
Tabela 5: Vrednosti zaščitnega potenciala

Table 5: Values of the protective potential

Material	$E_{pro}$ (mV)
NTR50 1150 °C/gašeno	944, 921, 521, 138
NTR50 900 °C/gašeno	5, -142,
AISI 316 L	-276

Trdna raztopina avstenita, v katerem je dušik intersticijsko raztopljen, omogoča nastajanje najbolj kvalitetne pasivne plasti, toda  $E_{pro}$  je nekoliko nižji kot porušitveni potencial ( $E_p$ ). Takšno stanje kaže neko rahlo tendenco za pojav jamičaste korozije, kajti nastajanje jamic je izključeno le v primeru, ko je  $E_{pro} > E_p$ .

Kromovi nitridi po mejah zrn ne omogočajo formiranja popolnoma stabilne pasivne plasti. Nehomogenost plasti se kaže z zelo nizkimi  $E_{pro}$ , ki segajo celo v negativno področje potencialov. Pri primerjalnem nerjavnem jeklu AISI 316 L, ki je zaradi dodatka molibdena poznano kot visokokvalitetno jeklo s povečano odpornostjo proti jamičasti koroziji, pa so karakteristični parametri ciklične polarizacije še bolj neugodni. To pomeni, da je kvaliteta pasivne plasti in njena sposobnost preprečevanja nastajanja jamic neprimerljiva z NTR50, še posebej če je v trdni raztopini avstenita dušik intersticijsko raztopljen - torej brez



Slika 8: Videz jamičaste korozije po  $FeCl_3$ -preskusu

Figure 8: View of pitting corrosion to the different investigated steels after the  $FeCl_3$  test

nitridov in s tem brez s kromom osiromašene cone v njihovi neposredni okolici.

Ugoden vpliv dušika pri nastajanju jamičaste korozije izraža preskus z  $FeCl_3$ . Eksperimenti so bili izvršeni v skladu z ASTM G48-92, Method A-Ferric Chloride Pitting Test, in sicer pri naslednjih pogojih:

- 6-odstotna raztopina  $FeCl_3$
- Temperatura 50 °C
- Čas izpostave 24 ur
- Material: NTR50 1150 °C/gašeno, NTR50 900 °C/gašeno in 316L

Rezultati preskušanja so prikazani na sliki 8. Nesporno je, da je nerjavno jeklo z avstenitno mikrostrukturo in dušikom, raztopljenim v trdni raztopini, neprimerljivo bolj odporno proti jamičasti koroziji kot nerjavno jeklo AISI 316L in tudi bolj odporno od dušikovega jekla z izločenimi nitridi po kristalnih mejah. Z metalografsko analizo jamic na vzorcu NTR50 1150 °C/gašeno smo ugotovili, da so te zelo plitke in da so nekatere nastale na mestih, kjer je  $\delta$ -ferrit. Pri tem je treba poudariti, da je globina jamic v jeklu 316L za več razredov večja kot pri obeh vzorcih iz jekla NTR50.

Ta preskus daje močno podporo tezi, da dušik v nerjavnih jeklih zavira nastajanje in rast jamic, ki so sicer potrebne za pojav napetostne korozije. Vzrok za to je sedaj jasen: prisotnost ionov  $N^{3-}$  v pasivnem filmu in ionov  $NH_4^+$  v neposredni bližini elektrodnih površin.

#### 4.2 XPS-analiza pasivne plasti

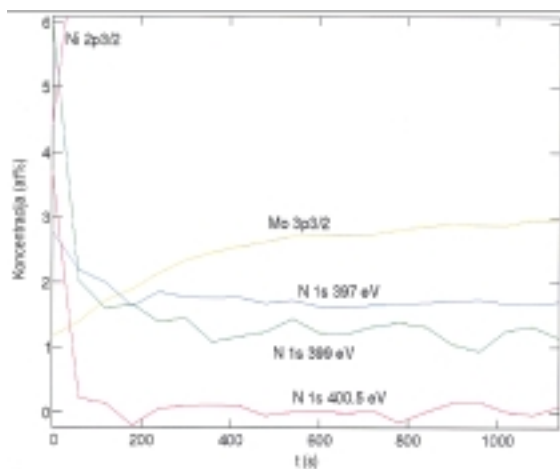
Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) je bila uporabljena predvsem za dokazovanje prisotnosti ionov  $N^{\delta-}$ , ki s površine kovine prehajajo v pasivno plast, ionov  $NH_4^+$  in drugih specij  $NH_x$ . Za nastanek pasivne plasti pa so pomembni tudi drugi legirni elementi, ki so bili tudi ugotovljeni pri tej analizi.

Pasivne plasti so bile pripravljene na dušikovem jeklu NTR50 1150 °C/gašeno z intersticijsko raztopljenim dušikom, in sicer v 1N  $H_2SO_4$  in 1M NaCl pri 30 °C in času izpostave 12 ur. Debelina pasivne plasti je bila v tej raztopini 8,5 nm. Na **sliki 9** je prikazan spodnji, povečani del koncentracijskih profilov XPS-analize pasivne plasti, na **sliki 10** pa odgovarjajoči spektri.

XPS-analiza razgrinja jasno podobo dušika v raziskovanem avstenitnem nerjavnem jeklu. V pasivni plasti je v treh oblikah: kot  $N^{\delta-}$  ( $N^{3-}$ ), vezan v  $NH_3$ , in predvsem v obliki  $NH_4^+$ -ionov. Iz krivulj profilne analize ter vezalnih energij elektronov iz dušikove orbitale 1s, je možno sklepati, da je vgradnja tega elementa v pasivno plast možna v treh energijskih stanjih. Te vezalne energije so karakteristične za naslednje dušikove komponente:

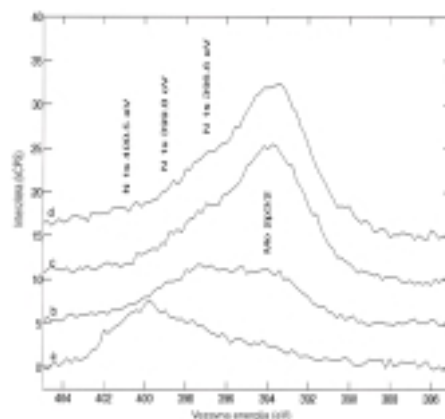
- N 1s 397 eV ustreza  $N^{\delta-}$  ( $N^{3-}$ )
- N 1s 399 eV ustreza  $NH_3$
- N 1s 400,5 eV ustreza  $NH_4^+$

Iz profilne analize tudi ugotavljamo, da je površinski sloj pasivne plasti v večini sestavljen iz kromovega oksida, njegova koncentracija na površini pasivne plasti presega 50 % (V jeklu NTR50 je delež kroma 21,15 %). Glede na delež niklja in molibdena v tem jeklu (12,7 % Ni in 2,22 % Mo) je aktivnost obeh elementov v korozijskem procesu manjša od aktivnosti kroma, to pa je vzrok za njihovo precej nižjo koncentracijo v pasivni plasti. V površinskem sloju pa so še  $N^{\delta-}$ , ki v obliki  $N^{3-}$  hitro reagira s protoni iz elektrolita v amonijev ion  $NH_4^+$ , in  $NH_3$ . Ioni  $NH_4^+$  se kopičijo v bližini elektrodnih



**Slika 9:** XPS-profilna analiza pasivne plasti pripravljene v 1N  $H_2SO_4$ , s koncentracijskimi profili

**Figure 9:** XPS profile analysis of the passive layer created in 1N  $H_2SO_4$ , with concentration profiles



**Slika 10:** XPS-spektri za N in Mo v pasivni plasti, ki je bila pripravljena v 1N  $H_2SO_4$

**Figure 10:** XPS spectra for N and Mo in the passive layer, shown in 1N  $H_2SO_4$

površin, torej na vmesni površini pasivne plasti in elektrolita, ali pa delno ostajajo skupaj z  $NH_3$  v številnih porah na površini te plasti. Delež  $NH_4^+$  in  $NH_3$  po globini hitro pada, kar pomeni, da je njihovo nastajanje v neposredni povezavi z reakcijo ionov  $H^+$  na vmesni površini pasivna plast - elektrolit. Zato je popolnoma razumljivo, da je njihova akumulacija neposredno vezana na to lokacijo.

#### 5 VPLIV DISLOKACIJ IN DEFORMACIJSKEGA UTRJEVANJA NA NAPETOSTNOKOROZIJSKO POKANJE

Predhodne naše raziskave so pokazale, da dušik izrazito zmanjša kinetiko korozijskih procesov, toda odpornost proti napetostnokorozijskemu pokanju je odvisna še od vpliva dušika na zmanjšanje energije napake zloga, na nastajanje deformacijskih dvojčkov in parcialnih dislokacij v tako imenovani reakcijski coni, ki je v konici razpoke. V nadaljevanju smo predpostavili, da intersticijsko raztopljen dušik v avstenitu nerjavnega jekla zmanjšuje energijo napake zloga<sup>12</sup>, to pa omogoča nastajanje številnih parcialnih dislokacij v konici napetostno - korozijske razpoke. Nakopičene in zaradi delovanja dušika zasidrane dislokacije lokalno zvečajo trdnost, toda to bi se moralo izraziti z zmanjšanjem termodinamične stabilnosti te cone v konici razpoke. Vendar pa je ta negativni vpliv eliminiran z delovanjem ionov  $N^{3-}$ , ki odbojno delujejo na ione  $Cl^-$  kot najbolj pomembne povzročitelje napetostne korozije, ali pa porabljajo ione  $H^+$  iz korozivnega medija (aktivnost ionov  $H^+$  kot depolarizatorjev na katodi se zmanjša, s tem pa tudi korozijska hitrost), s katerimi tvorijo ione  $NH_4^+$  in celo  $NH_3$ , kar zvišuje vrednost pH elektrolita v razpoki. S tem je omogočena hitrejša repasivacija korozijsko aktivne konice napetostnokorozijske razpoke, ali pa poškodbe pasivne plasti zaradi mehanskega zdrsa tik pred konico. V takšnih razmerah je negativno delovanje dislokacij v konici razpoke preprečeno. V

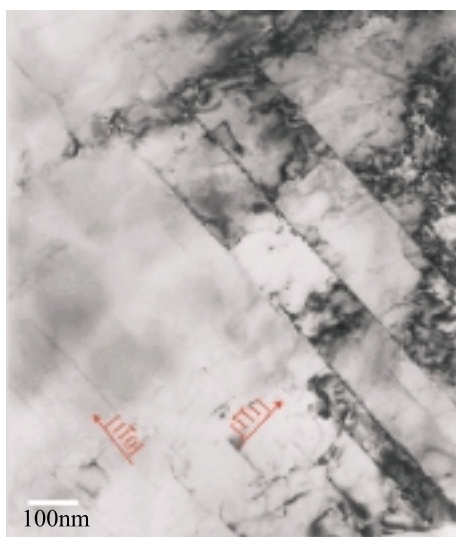


ospredje pa vstopa lokalno povečana trdnost deformacijsko utrjenega materiala ob istočasno veliki žilavosti, zaradi katere je za nadaljnjo delovanje napetostne korozije potrebna neka večja napetost, pri kateri se bo v tako utrjenem materialu neposredno pred konico razpoke ponovil mehanski zdrs in poškodba pasivne plasti. Zaradi deformacijskega utrjanja in zvečane lokalne trdnosti je torej potrebna neka nova kritična napetost, ki je višja od tiste začetne, pri kateri se je začela napetostna korozija.

Splet takšnih procesov: nastajanje  $N^3$ ,  $NH_4^+$ ,  $NH_3$ , povečan pH, deformacijsko utrjanje, lokalno povečana trdnost v konici razpoke, višja kritična napetost za nastajanje zdrsa itd., podaljšuje inkubacijsko dobo, ki je potrebna za iniciacijo razpok. Te ostajajo na nivoju iniciacije ali pa je njihova rast upočasnjena. Vse to povečuje odpornost dušikovih nerjavnih jekel proti napetostni koroziji in čas do zloma.

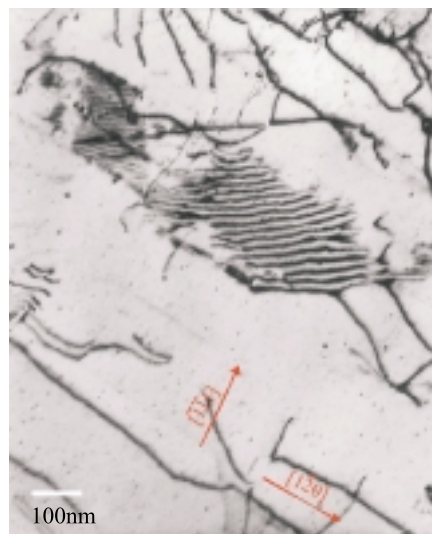
Nastajanje deformacijskih dvojčkov, ki dvigujejo trdnostni nivo v konici razpoke, je bilo dokazano s TEM-analizo tistih področij, ki so v neposredni bližini korena razpoke. Dvojčki (slika 11) nastajajo v smeri, ki jo definira Burgersov vektor  $[1\bar{1}0]$ , torej pravokotno na drsne ravnine, za katere je v kristalni mreži f.c.c. avstenita značilna ravnina drsenja  $[\bar{1}\bar{1}1]$ .

Najbolj značilno delovanje dušika v kristalni mreži f.c.c. dušikovih nerjavnih jekel pa je povezano s pojavom parcialnih dislokacij in napake zloga (slika 12). Dislokacije so v avstenitnih nerjavnih jeklih pogosto razdružene, v prisotnosti dušika, ki zmanjšuje energijo napake zloga, pa razdruževanje posameznih dislokacij v parcialne naglo naraste. To pomeni, da energija napake zloga karakterizira termodinamično stabilnost kristalne strukture in vpliva na drsenje, plezanje in striženje parcialnih dislokacij pod vplivom kritične napetosti, ki je



**Slika 11:** TEM-posnetek deformacijskih dvojčkov v korenu napetostnokorozijske razpoke jekla NTR50 1150 °C/ gašeno

**Figure 11:** TEM image of deformation twins at the root of a stress-corrosion crack in the steel NTR50 1150 °C/ quenched



**Slika 12:** TEM-posnetek parcialnih dislokacij z napako zloga v konici napetostnokorozijske razpoke, ki je nastala v jeklu NTR50 1150 °C/ gašeno

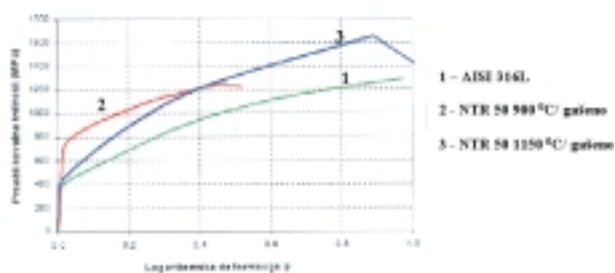
**Figure 12:** TEM image of partial dislocations with stacking faults at the tip of a stress-corrosion crack that occurred in the steel NTR50 1150 °C/ quenched

potrebna za iniciacijo in propagacijo napetostnokorozijske razpoke. Parcialne dislokacije, katerih nastanek je posledica delovanja dušika, še posebej izrazito dvigujejo trdnostni nivo materiala v korenu napetostnokorozijske razpoke, lokalno povečana trdnost pa terja večjo obremenitev, pri kateri bo možen zdrs in poškodba pasivne plasti. To pomeni, da dušik in parcialne dislokacije odločilno vplivajo na čas do zloma dušikovih nerjavnih jekel.

Toda dušik ne povečuje le števila dislokacij, temveč z interakcijo med njim in dislokacijami povzroča dodatno trenje pri njihovem gibanju. Ker ima dušik veliko afiniteto do dislokacij, se ob njih kopiči, kar pomeni, da dislokacije povečujejo topnost dušika v konici, to je v triosno napetostnem področju korozijske razpoke. Popolnoma jasno je, da se v nerjavnih jeklih brez dušika ti efekti ne morejo izraziti.

Deformacijsko utrjanje ima pomembno vlogo pri zaviranju transkristalnega napetostnega pokanja avstenitnih nerjavnih jekel po mehanizmu zdrsa in korozijskega raztapljanja. Pri obremenitvah, ki so v materialu med delovanjem napetostne korozije, je aktivnost intersticijsko raztopljenega dušika osredotočena na ravninske zdrse in nastajanje deformacijskih dvojčkov. Ker dušik zmanjšuje energijo napake zloga, potencira drsenje in nastajanje parcialnih dislokacij - torej novih pregrad v tej regiji, ki je zasedena s številnimi dislokacijami. Tako raste notranja energija sistema, s tem pa tudi odpornost proti transkristalnemu napetostnokorozijskemu pokanju.

Deformacijsko utrjanje lahko izrazimo z Ludwik-Hollomonovo enačbo, ki velja za večino kovinskih materialov. Deformacijsko utrjanje dušikovega nerjav-



**Slika 13:** Krivulje tečenja za NTR50 1150 °C/gašeno, NTR50 900 °C/gašeno in za primerjalno nerjavno jeklo AISI 316L

**Figure 13:** Yield curves for the nitrogen-alloyed stainless-steels NTR50 1150 °C/quenched and NTR50 900 °C/quenched, and for the comparative stainless-steel AISI 316L

nega jekla v primerjavi z nerjavnim AISI 316L pa je bilo določeno na osnovi odvisnosti med preoblikovalno trdnostjo  $K_f$  in logaritmsko deformacijo  $\phi$ , kar je matematična odvisnost, definirana z enačbo (3).

$$K_f = C \cdot \phi^n \quad (3)$$

Grafični prikaz krivulj tečenja je podan na **sliki 13**.

Iz diagrama na **sliki 13** lahko sklenemo, da se dušikovo jeklo z intersticijsko raztopljenim dušikom pod vplivom napetosti v materialu hladno utrjuje, s tem pa se povečuje tudi kritična velikost napetosti, ki je potrebna za iniciacijo in propagacijo napetostnokorozijske razpoke. Takšna razlaga ni primerna za elastično področje, v katerem krivulji za obe jekli potekata po isti črti, toda v konici napetostnokorozijske razpoke, kjer je triosno napetostno stanje, lokalna obremenitev materiala presega napetost tečenja. V tej reakcijski coni z veliko gostoto dislokacij je zelo velika gonilna sila, ki je potrebna za delovanje dušika. V takšnih razmerah pa se lahko opisano delovanje dušika v celoti izrazi.

Dušikovo jeklo z nitridi po kristalnih mejah (NTR50 900 °C/gašeno) ima sicer višjo napetost tečenja, toda vpliv dušika na utrjanje avstenita se le delno izraža z delovanjem Cr-nitridov, ki pa so negibljivi in manj številni, kot so lahko dušikovi atomi z veliko energijo interakcije med njimi in dislokacijami ter veliko mobilnostjo, ki omogoča učinkovito blokado dislokacij. Izločeni nitridi povzročajo veliko dekohezijo po kristalnih mejah, zato se pri tlačnem preizkusu in kratkem času utrjanja valjček hitro krhko poruši. Iz tega je možno nedvoumno skleniti, da nima dušik, vezan na krom v obliki Cr-nitrida, nobenega pozitivnega vpliva na povečanje odpornosti dušikovih avstenitnih nerjavnih jekel proti napetostni koroziji.

Za študij vpliva dušika na iniciacijo in rast razpoke zaradi vpliva hladnega utrjevanja in dislokacij v konici razpoke je zelo primerno ciklično utrjevanje (stroj Cracktronic). Določanje hitrosti propagacije razpoke pri majhnih cikličnih napetostih omogoča, da se določi vrednost faktorja intenzitete napetosti  $K$ , ki je v utrujenostnem območju definiran kot  $\Delta K$ . Če je rast razpoke definirana s hitrostjo spremembe dolžine razpoke  $a$  in

števila ciklov  $N$ , potem lahko to zakonitost zapišemo s Parisovo enačbo:

$$\frac{da}{dN} = C (\Delta K)^n \quad (4)$$

pri čemer sta  $C$  in  $n$  konstanti (za material), ki ju določimo eksperimentalno. Krivulja je približno sigmoidalna in definirana s faktorjem intenzitete napetosti  $K_{IC}$  ter z mejnim faktorjem intenzitete napetosti  $\Delta K_{th}$ . Rezultati tovrstnih meritev so prikazani v **tabeli 6**, naklon premic, ki karakterizirajo hitrost rasti razpoke, pa je podan z enačbami 5, 6 in 7.

**Tabela 6:** Vrednosti faktorjev intenzitete napetosti

**Table 6:** Experimentally obtained values of the stress-intensity factor

Material	$K_{th}$ (Mpa $\sqrt{m}$ )	$K_{IC}$ (Mpa $\sqrt{m}$ )
NTR50 1150 °C/gašeno	17,0	*Opomba
NTR50 900 °C/gašeno	13,5	21
AISI 316L	12,0	37

\*Opomba: Pri jeklu NTR50 1150 °C/gašeno ni bil dosežen nivo, ki omogoča določitev  $K_{IC}$  (material ima visoko lomno žilavost, stroj pa ne omogoča pulziranje pri tako visokih cikličnih napetostih), zato je vrednost višja, kot jo dosega nerjavno jeklo AISI 316L, ali NTR50 900 °C/gašeno.

Iz naklona premice, ki uzakonja Parisovo enačbo, lahko zapišemo:

$$\frac{da}{dN} \text{ (nm/cikel)} = 1,6879 \cdot 10^{-8} (\Delta K \text{ MPa}\sqrt{m})^{6,712} \quad (5)$$

(NTR50 1150 °C/gašeno)

$$\frac{da}{dN} \text{ (nm/cikel)} = 5,614 \cdot 10^{-6} (\Delta K \text{ MPa}\sqrt{m})^{5,311} \quad (6)$$

(NTR50 900 °C/gašeno)

$$\frac{da}{dN} \text{ (nm/cikel)} = 5,3321 \cdot 10^{-3} (\Delta K \text{ MPa}\sqrt{m})^{3,061} \quad (7)$$

(AISI 316L)

Če apliciramo rezultate cikličnega utrjevanja na korozijsko odpornost dušikovega nerjavnega jekla, ki ga primerjamo z nerjavnim jeklom 316L, lahko ugoden vpliv dušika utemeljimo z naslednjim:

- Najpomembnejša ugotovitev je, da intersticijsko raztopljen dušik v avstenitni osnovi povečuje lomno žilavost takšnega jekla, kar je posledica blokade dislokacij z dušikom, to pa se izraža s povečanjem energije sistema in zvečanjem  $K_{th}$  oz.  $K_{IC}$ . To pomeni, da je inkubacijska doba za nastajanje razpok mnogo daljša kot pri primerjalnem nerjavnem jeklu 316L, samo razraščanje razpoke pa je močno zavrto, ker tudi  $K_{IC}$  močno presega vrednost za nerjavna jekla brez dušika.
- NTR50 jeklo z izločenimi kromovimi nitridi po mejah zrn ima sicer visoko trdnost in napetost tečenja, toda zaradi dekohezijskega delovanja Cr-nitridov tudi močno zmanjšano lomno žilavost. To omogoča hitro iniciacijo razpoke (nizek  $K_{th}$ ) pa

tudi njeno hitro rast. Ker Cr-nitridi ne blokirajo dovolj učinkovito razraščajočo napetostnokorozijsko razpoko, potem velja tudi v tem primeru sklep, da je vloga dušika v obliki nitrida popolnoma negativna. To je podkrepljeno še z dejstvom, da nastajanje Cr-nitridov delno tudi osiromaši avstenitno osnovo s kromom, kar lahko v nekaterih primerih izzove hitro iniciacijo korozijskih jamic, ki so potrebne za začetek napetostnokorozijske razpoke, ali celo interkristalno napetostno korozijo.

## 6 SKLEPI

Izrazito povečana odpornost proti napetostnokorozijskemu pokanju nerjavni avstenitnih jekel z intersticijsko raztopljenim dušikom, sloni na naslednjih dejstvih:

- Nastajanje ionov  $\text{NH}_4^+$  na mejni površini pasivna plast - elektrolit oziroma v površinski plasti pasivne plasti, skupaj z  $\text{NH}_3$ . To povzroča lokalno zvišanje pH-vrednosti elektrolita ob elektrodni površini, s tem pa je omogočena lažja pasivacija jekel oz. repasivacija poškodovanih mest. To je še posebej vidno v konici napetostno korozijske razpoke, ki sledi mehanizmu zdrs - korozijsko raztapljanje.
- Odbojno delovanje negativno nabitih dušikovih atomov  $\text{N}^{\delta-}$  (pri kemičnih reakcijah deluje kot ion  $\text{N}^{3-}$ ) do agresivnih ionov  $\text{Cl}^-$ .
- Intersticijsko raztopljen dušik zmanjšuje energijo napake zloga, potencira nastajanje parcialnih dislokacij, zavira njihovo gibanje ali jih celo sidra. Tako ni omogočeno mehčanje materiala v konici razpoke, posledica tega bi lahko bila njena propagacija.
- Dušik pospešuje lokalno deformacijsko utrjanje materiala v konici razpoke, posledica tega pa je povečana lokalna trdnost materiala, ki ima istočasno še visoko lomno žilavost ( $K_{th}$  in  $K_{IC}$  sta znatno višja kot pri drugih avstenitnih nerjavni jeklih brez legiranega dušika.). Povečana trdnost materiala dviguje kritično napetost, ki je potrebna za pojav napetostne korozije ali za nadaljnjo rast razpoke, če je ta že formirana.
- Cr-nitridi, ki sicer zvišujejo trdnostne lastnosti dušikovih nerjavni jekel, ne zavirajo napetostnokorozijskega pokanja. Zaradi njihovega izločanja po kristalnih mejah se pojavlja t. i. celična mikrostruktura, ki poleg interkristalne korozije dodatno povzroča dekohezijo med kristalnimi zrnji in s tem slabše lomnožilavostne karakteristike materiala.

## 7 LITERATURA

- <sup>1</sup> High Nitrogen Steels, Proc. of 1<sup>st</sup> Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by J. Foct and A. Hendry, Inst. Met., London, 1989
- <sup>2</sup> High Nitrogen Steels, Proc. of 2<sup>nd</sup> Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by G. Stein and H. Wutulski, Stahl&Eisen, Düsseldorf, 1990
- <sup>3</sup> High Nitrogen Steels, Proc. of 3<sup>rd</sup> Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by V. G. Gavriljuk and V. M. Nadutov, Inst. Met. Phys., 1993
- <sup>4</sup> V. G. Gavriljuk, ISIJ International, 36 (1996) 7, 738
- <sup>5</sup> M. Yu and R. Sandström: Scand. J. Metall., 17 (1988), 156
- <sup>6</sup> T. Nakazawa et al.: High Nitrogen Steels, Proc. of 1<sup>st</sup> Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by J. Foct and A. Hendry, Inst. Met., London, (1989), 218
- <sup>7</sup> T. Matsuo, N. Fujita and M. Kikuchi: High Nitrogen Steels, Proc. of 2<sup>nd</sup> Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by G. Stein and H. Wutulski, Stahl&Eisen, Düsseldorf, 1990, 182
- <sup>8</sup> V. G. Gavriljuk, V. A. Duz, S. P. Yefimenko and O. G. Kvasnewski: Phys. Met. Metallogr., 64 (1987), 1132
- <sup>9</sup> V. G. Gavriljuk, V. A. Duz, S. P. Yefimenko: High Nitrogen Steels, Proc. of 1<sup>st</sup> Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by J. Foct and A. Hendry, Inst. Met., London, 1989, 447
- <sup>10</sup> R. Nishimura, K. Kudo: Strees Corrosion Cracking of AISI 304 and AISI 316 Austenitic Stainless Steels in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions- Prediction of Time to Failure and Criterion for Assessment of SCC Susceptibility, Corrosion- April 1989, 308-316
- <sup>11</sup> H. J. Grabke: The Role of Nitrogen in the Corrosion of Iron and Steels, ISIJ International, 36 (1996) 7, 777-786
- <sup>12</sup> V. G. Gavriljuk, H. Berns: High nitrogen steels: structure, properties, manufacture, applications, Springer-Verlag 1999, 65